

**Untersuchungen zu chiralen
Aminosilanolen und deren Siloxiden**

Dissertation

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

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

vorgelegt von

Christopher Golz

Geb. 10. 03. 1988 in Dortmund

Dortmund 2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum November 2013 bis April 2017 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN am Institut für Anorganische Chemie an der TU Dortmund angefertigt

Gutachter der Dissertation:

- | | |
|---------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT |

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

- | | |
|---------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT |

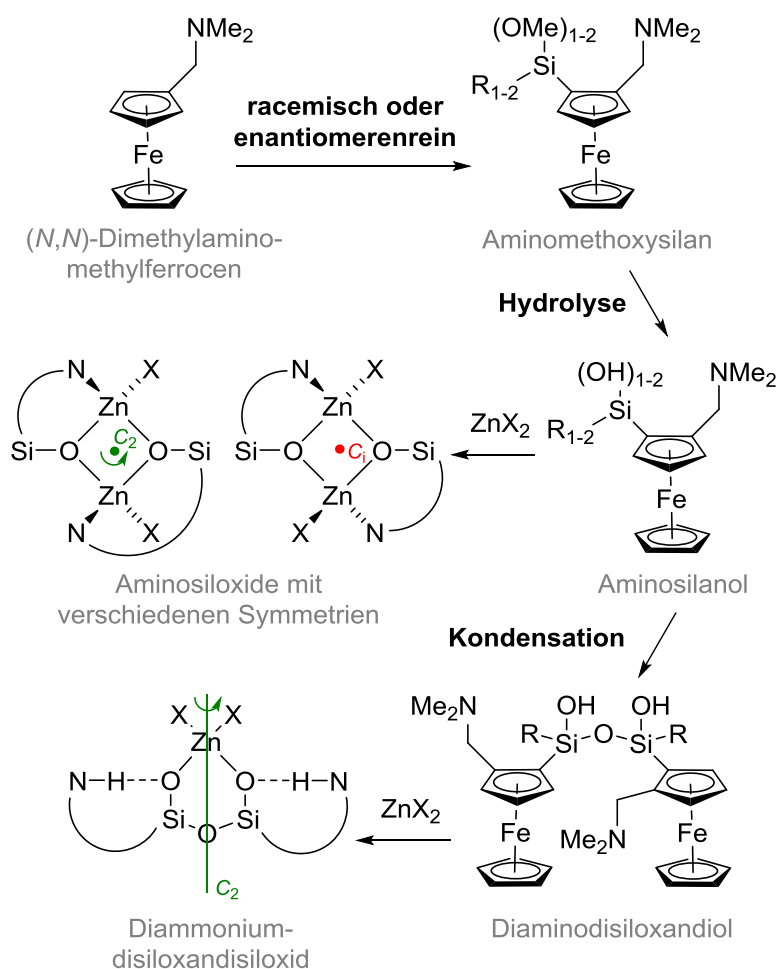
Vorsitzende der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Heinz Rehage
-------------------------------------	------------------------

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:	18.05.2017
---	------------

Kurzzusammenfassung

Siloxide (Si–O–Metall) sind von essentieller Bedeutung für alle Anwendungsbereiche silicatischer Materialien. Insbesondere als heterogene Katalysatoren und im derzeit aufkommenden Feld der Hybridmaterialien spielen Siloxide eine entscheidende Rolle. Trotz dessen klaffen noch immer Lücken im molekularen Verständnis einfacher Siloxide auf, während komplexere Systeme mit zusätzlichen Funktionalitäten oder stereogenen Zentren so gut wie unerforscht sind. In der vorliegenden Dissertation wurden Silanole und davon abgeleitete Siloxide des Zinks mit einem (*N,N*)-Dimethylaminomethylferrocenyl-Rückgrat untersucht. Damit zeichnet diese Verbindungen nicht nur die weitere funktionelle Gruppe in Form des Amins aus, sondern auch die markante planare Chiralität durch den disubstituierten Ferrocen-Grundkörper. Die Synthese der Aminomethoxysilane ist racemisch als auch enantiomerenrein möglich. Durch Hydrolyse der Methoxy-Gruppen werden abhängig von den weiteren Substituenten entweder stabile Aminosilanole bzw. –silandiole oder die partiell kondensierten Diaminodisiloxandiole erhalten.

Durch direkte Umsetzungen mit Zinksalzen sind die entsprechenden Zinksiloxide zugänglich. Insbesondere bei den dimeren Zinksiloxiden werden die Möglichkeiten zur Steuerung des zugrundeliegenden Strukturmotivs über die Stereochemie untersucht. Dabei gelang es erstmals, die stets bevorzugte Inversionssymmetrie der Siloxid-Dimere zu brechen, und C_2 -symmetrische Strukturen zu erzeugen. Darüber hinaus gelang die Aufklärung einiger ungewöhnlicher Zwischenprodukte von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, welche neue Einblicke in die Komplexität der zugrundeliegenden Prozesse liefern. Auch die Diaminodisiloxandiole sind aus stereochemischer Sicht besonders interessant, da eine Regulierung der Konfiguration auf den erzeugten stereogenen Siliciumzentren durch die Konfiguration des Aminferrocens erkennbar ist. Die Umsetzung mit Zinksalzen führt direkt zu Diammoniumdisiloxandisiloxiden, welche dank der intramolekularen Ladungskompensation durch die Ammonium-Gruppen nicht zu komplexeren Strukturmotiven aggregieren. Dadurch stellen diese vielversprechende Modellsysteme für molekulare Analoga heterogener Katalysatorsysteme auf Silicatbasis dar.

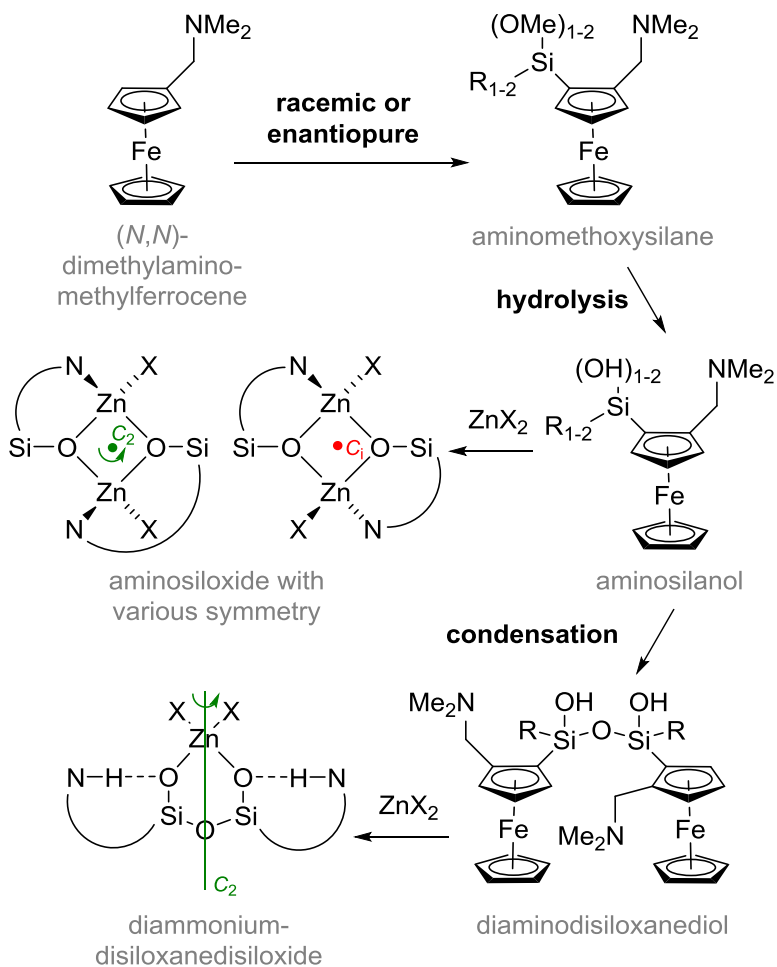


Short abstract

Siloxides (Si–O–metal) are of essential importance for all fields of silicatic materials. Siloxides play a crucial role particularly as heterogeneous catalysts and in the currently emerging field of hybrid materials. Despite this, there are gaps in the molecular understanding of simple siloxides, while more complex systems with additional functionalities or stereogenic centers are virtually unexplored. In this dissertation, silanols and derived siloxides of zinc were studied with a (*N,N*)-dimethylaminomethylferrocenyl backbone. Thus, these compounds feature not only the additional functional group in the form of the amine, but also the distinctive

planar chirality through the disubstituted ferrocene parent body. The synthesis of the aminomethoxysilanes is possible both racemically and enantiomerically pure. By hydrolysis of the methoxy groups, either stable aminosilanols or silanediols or the partially condensed diaminodisiloxanediols are obtained, depending on the other substituents. The corresponding zinc siloxides are obtainable by direct reaction with zinc salts. Particularly in the case of the dimeric zinc siloxides, the possibilities for controlling the siloxide's structure motif via stereochemistry are investigated. For the first time, it was possible to break the invariably preferred inversion symmetry of the siloxide

dimers and to generate C_2 -symmetrical structures. In addition, the elucidation of some unusual intermediates of hydrolysis and condensation reactions provided new insights into the complexity of the underlying processes. The diaminodisiloxanediols are also particularly interesting from a stereochemical point of view, since regulation of the configuration on newly generated stereogenic silicon centers by the configuration of the aminoferrocene is apparent. The reaction with zinc salts leads directly to diammoniumdisiloxanedisiloxides, which do not aggregate to more complex structures due to intramolecular charge compensation by the ammonium groups. This represents a promising model for molecular analogues of heterogeneous catalyst systems based on silicate



Danksagung

"Gratitude is best and most effective when it does not evaporate itself in empty phrases."

Dr. ISAAC ASIMOV

Es sei allen Personen gedankt, welche an der Forschung und Dissertation beteiligt waren und/oder mich bei deren Anfertigung unterstützt haben.

Prof. Dr. CARSTEN STROHMANN, für die Möglichkeit, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis zu schreiben, sowie für die umfangreich gewährten Freiheiten bei der Gestaltung der Forschung. Außerdem für die Möglichkeit, mich auf dem Feld der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu vertiefen und dabei zahlreiche Kooperationen mit anderen Gruppen einzugehen.

Prof. Dr. KLAUS JURKSCHAT für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Meinen beiden Bürokolleginnen ULRIKE KROESEN und KATHRIN LOUVEN, für die angenehme gemeinsame Zeit und den stetigen Überfluss an Naschwaren.

Meinen fleißigen Korrekturlesern LENA KNAUER, Dr. CHRISTIAN UNKELBACH, EVA BARTH und YASIN KUZU. Dank euch gibt es keine orangenen Kristalle mehr.

Allen weiteren Doktoranden und Masteranden des Arbeitskreises für die gute gemeinsame Zeit: LENA KNAUER, HELENE WALL, EVA BARTH, Dr. GEORGINA QUENTIN, FELIX OTTE, LUKAS ZIBULA, PEDRO BRAUN-STREB, YASIN KUZU und ANDREAS HERRMANN. Außerdem den Mitarbeitern, die mir immer wieder zur Seite standen: Dr. GABRIELE TRÖTSCHER-KAUS, MICHAELA SCHULTE-VIERLING, IRINA GRAF, JESSICA WEGGE und MICHAELA MARKERT. Und natürlich die Auszubildenden, welche mir im Labor aushalfen: INES KAISER, SEBASTIAN SPIEKERMANN und JACQUELINE WIENHOLT.

Meinen beiden Bachelorstudenten und späteren HiWis LUKAS ZIBULA und YASIN KUZU.

Den „Ehemaligen“: Dr. STEPHAN KOLLER für den unermüdlichen Aufbau und Erhalt des Rechenclusters. Dr. CHRISTIAN UNKELBACH und Dr. JONATHAN BAUER für die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Meinen Wahlpflichtpraktikanten, LUKAS STRATMANN, EVELYN GROCHULSKI, MICHAEL TERHORST, PHILIPP RAUSCH, CHRISTOPH MEIER und MARVIN DIETER.

JProf. Dr. SEBASTIAN HENKE, HELGA SCHULTE, MICHAELA SCHULTE-VIERLING und LOUIS FRENTZEL-BEYME für Rat und Tat im Zusammenhang mit Pulverdiffraktometrie und Thermogravimetrie.

Dr. WOLF HILLER und seiner NMR-Abteilung für die Messung sämtlicher NMR-Proben, sowie SYLVIA MARZIAN und MARKUS HÜFFNER für die ESI-MS und Elementaranalysen.

Beim FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE bedanke ich mich für das großzügiger Weise gewährte Chemiefondsstipendium.

Schließlich meinen Eltern ANNA GOLZ und PRZEMYSLAW GOLZ, auf deren Unterstützung ich die vergangenen Jahre jederzeit bauen konnte.

*„But please remember: This is only a work of fiction.
The truth, as always, will be far stranger.“*

SIR ARTHUR C. CLARKE

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ac	Acyl
AO	Atomorbital
Ar	Aromatischer Rest
BASF	<i>BAtch Scale Factor</i>
Bn	Benzyl
br	Breites Signal
BuLi	Butyllithium
bzw.	Beziehungsweise
°C	Grad Celsius
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	<i>Diffusion Ordered SpectroscopY</i>
ee	<i>enantiomeric excess</i>
<i>e.r.</i>	<i>enantiomeric ratio</i>
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Und andere
Et ₂ O	Dithylether
Et ₃ N	Triethylamin
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
FcN	2-(<i>N,N</i> -Dimethylaminomethyl)ferrocenyl

FcNTMS	2-(<i>N,N</i> -Dimethylaminomethyl)-1-trimethylsilyl-ferrocenyl
g	Gramm
h	Stunde
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
Hz	Hetz
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Kopplungskonstante
GC	Gaschromatographie
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
Kat	Katalysator
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
M	Mol pro Liter
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse zu Ladung
NA	Nicht anwendbar
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement and exchange Spectroscopy</i>
Np	Naphthyl
Ph	Phenyl
ppm	<i>Parts per Million</i>
Pr	Propyl

Py	Pyridin
R	(Alkyl-) Rest
<i>rac</i>	Racemisch
SI	<i>Système International d'unités</i>
s	Singulett
^s Bu	sec-Butyl
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TG	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMCDA	(<i>N,N,N,N</i>)-Tetramethyl-1,2-diaminocyclohexan
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSCI	Trimethylchlorsilan
TS	<i>Transition State</i> (Übergangszustand)
vgl.	Vergleiche
VB	<i>Valence Bond (theory)</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten, mit Ausnahme Ångstrom (Å), wurden nach SI-Konvention verwendet. Für die Nomenklatur chemischer Verbindungen wurden die IUPAC-Richtlinienherangezogen. In Fällen, in denen diese nicht eindeutig anwendbar waren, wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration in Klammern vorangestellt, wenn diese vollständig bekannt waren. Die Deskriptoren „*like*“ bzw. „*unlike*“ werden für gleichartige bzw. ungleichartige relative Konfigurationen verwendet ($R_p, R_p = \textit{like}$; $S_p, R_p = \textit{unlike}$). In den meisten Fällen ist *unlike* damit gleichbedeutend für *meso*. Ferner werden „*syn*“ und „*anti*“ für Kombinationen von *like* und *like* bzw. *like* und *unlike* Konfigurationen bei Disiloxandiolen verwendet ($R_p, R_p, R_p, R_p = \textit{syn}$; $R_p, R_p, S_p, S_p = \textit{syn}$; $R_p, S_p, R_p, R_p = \textit{anti}$). Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch ausgewiesen ist.

1 Inhaltsverzeichnis

2	Einleitung und Hinführung zum Thema.....	1
3	Kenntnisstand.....	4
3.1	Silanole.....	4
3.1.1	Silanole als Analoga der Carbinole.....	4
3.1.2	Synthese von Silanolen.....	6
3.1.3	Strukturelle Vielfalt der Silanole und partiell kondensierter Siloxane sowie deren Anwendungen.....	11
3.2	Siloxide.....	21
3.2.1	Grundlegende Eigenschaften des Siloxid-Liganden.....	21
3.2.2	Einblick in die Strukturchemie der Metalloxane und Siloxide.....	24
4	Zielsetzung.....	41
5	Diskussion und Ergebnisse.....	44
5.1	Planarchirale Monosilanole und deren Siloxide.....	44
5.1.1	Darstellung der Aminosilanole über die Methoxy-Vorstufe.....	44
5.1.2	Darstellung der Siloxide aus den Silanolen.....	47
5.1.3	Einflussnahme durch Modifikation des Ferrocens.....	54
5.1.4	Untersuchungen zur Möglichkeit einer Siloxanspaltung.....	63
5.1.5	Strukturaufklärung der Siloxide im Festkörper.....	71
5.1.6	Strukturaufklärung der Siloxide in Lösung.....	88
5.1.7	Exemplarische Reaktivität der Siloxide.....	94
5.2	Chirale Aminosilandiolen und Aminodisiloxandiolen.....	97
5.2.1	Ausgangssituation und erste Versuche mit Trimethoxysilan.....	97
5.2.2	Synthese der Dimethoxysilane.....	101
5.2.3	Hydrolyse der Methoxysilane.....	111
5.2.4	Umsetzung des Disiloxandiols 186 mit Silicium-Elektrophilen.....	145
5.3	Strukturaufklärung der Siloxide aus Silandiolen und Disiloxandiolen.....	149
5.3.1	Allgemeine Vorgehensweise.....	149
5.3.2	Ein nicht-aggregierendes Siloxid aus $(\text{FcN})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 185.....	150
5.3.3	Zu Dimeren aggregierende Siloxide.....	155
5.3.4	Zinkkomplexe von Diaminodisiloxandiolen.....	167
5.3.5	Ein ungewöhnliches kondensiertes Siloxid mit C_3 -Symmetrie.....	174
5.3.6	Zusammenfassende Betrachtung der Siloxide ausgehend von Aminosilandiolen	178

5.4	Neuartige Regioselektivität am disubstituierten Ferrocen	183
5.4.1	Von gescheiterten Synthesen zu unerwarteten Molekülstrukturen im Kristall	183
5.4.2	Quantenchemische Berechnungen zur Regioselektivität der Deprotonierung disubstituierter Ferrocene	188
5.4.3	Entwicklung einer Synthesevorschrift zur selektiven 1'-Lithierung	192
5.4.4	Ausblick und erste weiterführende Ergebnisse	197
6	Zusammenfassung	200
5	Summary	206
6	Experimentalteil	212
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	212
6.2	Synthesevorschriften.....	215
6.2.1	Trimethoxysilane und Vorstufen	215
6.2.2	Monomethoxysilane	223
6.2.3	Dimethoxysilane.....	226
6.2.4	Hydrolysereaktionen zu Silanolen und partiell kondensierten Siloxanen.....	237
6.2.5	Kondensationsreaktionen zu Siloxanen.....	247
6.2.6	Siloxide	253
6.2.7	1'-Derivatisierung an Aminoferrocenen	266
7	Literaturverzeichnis.....	273
8.	Anhang (Auf DVD)	

2 Einleitung und Hinführung zum Thema

Die chemischen Elemente Sauerstoff und Silicium machen mit jeweils 46.6 und 27.7 Gew.-% den überwiegenden Anteil der Erdkruste aus.^[1] Zusammen liegen diese entweder als Siliciumdioxid SiO_2 vor, welches dann als mineralisches Quarz^[2] (Abb. 1, Oben und Mitte), oder mit einem weiteren Metall als Salz der Kieselsäure, den Silicaten, auftritt. Gemeinsam machen Quarze und Silicate über 90% der Erdkruste aus. Hinzu kommen 9% Wasser, das verbleibende Prozent enthält alle anderen Elemente. Vielen Organismen ist es gelungen, dieses im Überfluss vorhandene anorganische Material für ihre Zwecke nutzbar zu machen. Unter dem Begriff der Biomineralisation versteht man im Allgemeinen den Einsatz mineralischer Substrate zum Aufbau von hochgeordneten anorganischen oder gemischt organisch-anorganischen Strukturen in Organismen.^[3] Damit ist dies bezeichnend sowohl für den Aufbau von Knochen aus Hydroxyapatit und Kollagen in höheren Lebensformen als auch für Einzeller, welche Mineralien wie Eisen- oder Manganoxide und Calciumcarbonat für sich nutzbar machen können. In diesem Zusammenhang am hervorstechendsten sind allerdings die Kieselalgen (Diatomeen), jene maritime Organismen, welche in der Lage sind, im Meerwasser gelöste Kieselsäure anzureichern und kontrolliert in hochkomplexen Strukturen zu kondensieren.^[4] Die ornamentierten Formen, welche dabei realisiert werden, haben die Menschen schon fasziniert, seitdem Methoden zur Verfügung standen, diese optisch aufzulösen (Abb. 1, Unten).^[5] Die globale Bedeutung von Kieselalgen ist beachtlich. Als Bestandteil des Phytoplanktons tragen sie einen beachtlichen Teil der Photosyntheseleistung. Gleichzeitig basiert auf Kieselalgen mit einem geschätzten Umsatz von $7 \cdot 10^9$ t Silicium pro Jahr ein Großteil des Silicatkreislaufs. Demgegenüber blieben die zugrundeliegenden Prozesse lange Zeit verborgen und erst in den letzten beiden Jahrzehnten wurden Methoden entwickelt, welche detailliertere Untersuchungen

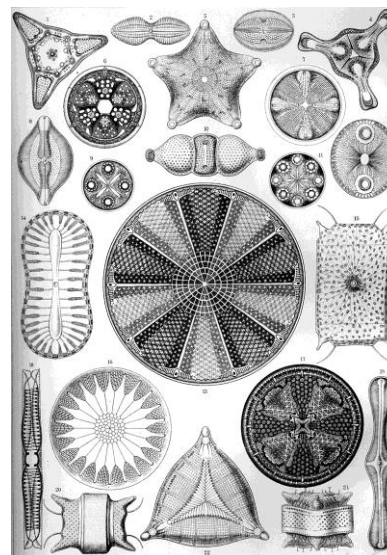
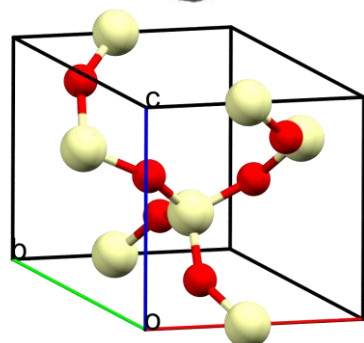
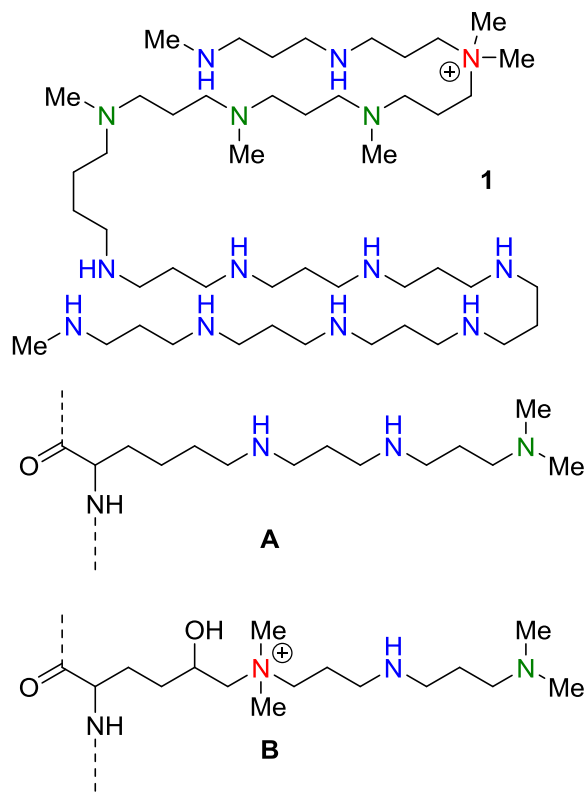


Abb. 1: Quarz als Mineral (Oben). Die Elementarzelle von α -Quarz (Mitte; Sauerstoff: rot, Silicium: gelb).^[2] Lithographien von Diatomeen aus E. HÄCKELS *Kunstformen der Natur*, deren Schalen aus Siliciumdioxid bestehen (Unten).^[5]

erlauben. Auffällig ist, dass biogene Silicate langkettige Polyamine enthalten, welche teilweise spezifisch für die jeweilige Kieselalge sind. Strukturell unterscheiden diese sich neben der Kettenlänge vor allem im Alkylierungsgrad. So liegen sekundäre und tertiäre Amine vor, aber auch wenige quartäre an definierten Positionen, wodurch dauerhafte positive Ladungen



Schema 1: Langkettiges Polyamin **1** aus der Kieselalge *C. Wailesii* (oben). Mit Aminketten modifizierte Lysin-Seitenketten **A** und **B** in Silaffinen (Mitte und Unten).

entstehen (Schema 1). Es wird angenommen, dass diese Polyaminketten wesentlich zur gebildeten Nanostruktur des biogenen Silicats beitragen. Als die bei der Biomineralisierung entscheidenden Proteine wurden die Silaffine identifiziert, eine Gruppe relativ kleiner Peptide. Ihre Besonderheit ist, dass sie posttranslational modifiziert werden, indem ihre Lysinreste durch lange, lineare Polyamine alkyliert werden. Dabei konnte *in vitro* gezeigt werden, dass nur diese derart mit Polyaminketten aktivierten Silaffine Kieselsäure umsetzen. Zudem liegen diese Ketten teilweise phosphoryliert vor, also zwitterionisch.^[6] Die molekularen Zusammenhänge sind allerdings soweit völlig unklar. Dass Amine an den entscheidenden molekularen Prozessen beteiligt sein müssen, scheint aus diesen Beobachtungen jedoch naheliegend.

Kieselalgen und Gräser sind nicht die einzigen Organismen auf diesem Planeten, welche Silicium umwandeln und so für sich nutzbar machen können. Industriell sind Polysiloxane die mit Abstand wichtigsten anorganische Polymere. Die weltweite Produktion beläuft sich schätzungsweise auf mehrere Millionen Tonnen.^[7] Unzählige Produkte des Alltags enthalten heute Polysiloxane verschiedener Kettenlänge oder kleinere, cyclische Siloxane. In langkettiger Form dienen diese als chemisch beständiges Material mit variablen mechanischen Eigenschaften für verschiedenste Anwendungen (Abb. 2). Die kurz-kettigen und cyclischen Siloxane finden unter anderem oft Anwendung als Additive in Droge-riartikeln und sogar Nahrungsmitteln. Dabei kommen derartige Verbindungen in der Natur eigentlich nicht vor und in den letzten Jahren kamen Bedenken auf, dass die Freisetzung von vielen Millionen Tonnen anthropogener Organosi-

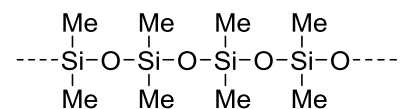


Abb. 2: Polydimethylsiloxan ist das mit Abstand wichtigste anorganische Polymer und wird im Alltag ubiquitär eingesetzt.

loxane in den letzten 60 Jahren eine ungeahnte Umweltbelastung darstellen könnte. In ihrem umfassenden Übersichtsartikel zur Umweltchemie von Organosiloxanen fassen RÜCKER und KÜMMERER den aktuellen Stand der Forschung zusammen.^[7] Die schlechte Abbaubarkeit solcher Verbindungen geht darauf zurück, dass zwar biologische Prozesse zur Spaltung von Si–O-Bindungen bekannt sind, nicht aber für Si–C-Bindungen. Obgleich keine akut toxische Wirkung für den Menschen festzustellen ist, wird die allmähliche Akkumulation von Siloxanen in der Umwelt, beispielsweise in Abwässern, beobachtet.^[8] Es fehlen Abbaumechanismen, welche aus den reaktionsträgen Siloxanen wieder verwertbare Verbindungen entstehen lassen, also eine Art Siloxan-Recycling ermöglichen. Daher gibt es ausreichend Motivation, ein besseres molekulares Verständnis der Si–O-Transformationen zu erlangen, welche über die grundsätzliche wissenschaftliche Neugier hinausgeht.

Gegenstand dieser Dissertation sind chirale Aminosilanole sowie die davon abgeleiteten Siloxide des Zinks (Abb. 3). Diese Verbindungsklassen enthalten jene Elemente, welche mutmaßlich in komplexerer Form an den biologischen Si–O-Transformationen beteiligt sind. Dazu gehören Amine in Nachbarschaft zu Silanolen, eine asymmetrische Umgebung sowie ein Metallkation, welches oftmals im Zentrum von Enzymen zu finden ist. Erstaunlicherweise sind Aminosilanole bisher relativ wenig erforscht. Für den Begriff „*amino silanol*“ liefert *SciFinder* nur 478 Treffer, davon mehr als die Hälfte Patente.¹ Dies ist verwunderlich, denn Aminosilanole stellen die schwereren Homologe der Aminoalkohole und Aminosäuren dar. Vor allem Letztere gelten als Bausteine allen organischen Lebens. Es gilt also, für Silanole viel an Grundlagenforschung aufzuholen, um an die sich abzeichnenden Probleme besser herangehen zu können sowie neue Möglichkeiten für die silicatischen Materialien zu eröffnen, welche über einfache Polydimethylsiloxane hinausgehen. Die vorliegende Dissertationsarbeit soll hierzu einen Beitrag leisten.

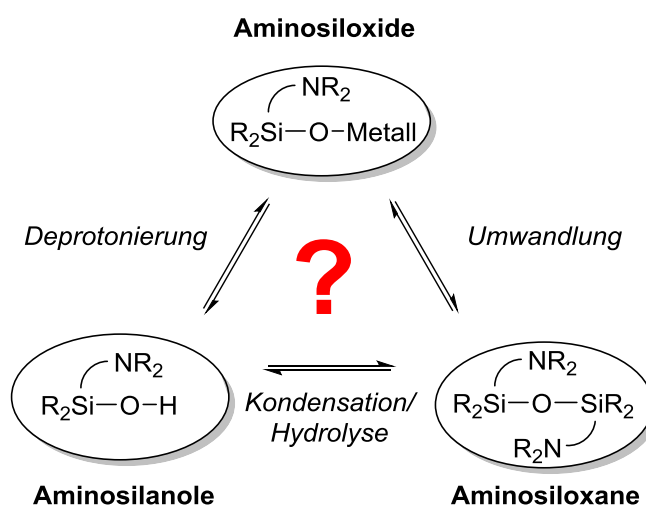


Abb. 3: Auf dem Gebiet der Silanole gibt es viele offene Fragen. Vor allem, wenn eine zusätzliche Aminogruppe vorliegt, sind die zugrundeliegenden Mechanismen und die Stabilität der beteiligten Spezies äußerst obskur.

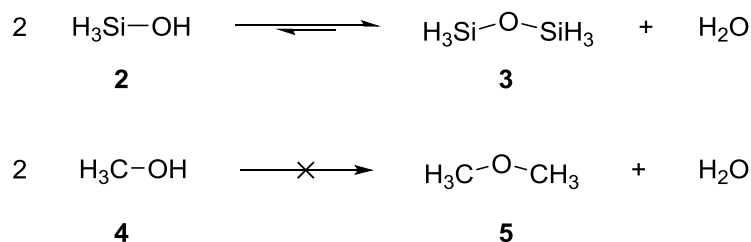
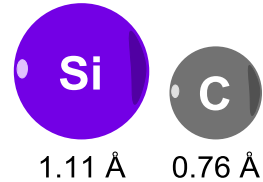
¹ Stand: März 2017. Zum Vergleich: „*amino alcohol*“ ca. 150.000, „*amino acid*“ ca. 2.000.000 Treffer.

3 Kenntnisstand

3.1 Silanole

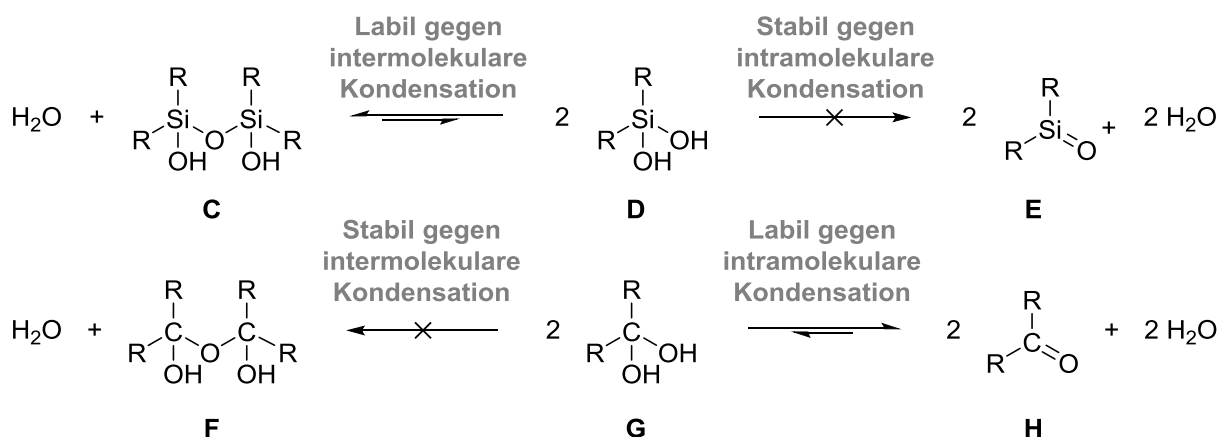
3.1.1 Silanole als Analoga der Carbinole

Konzeptionell lassen sich einfache Silanole als schwere Homologe der Carbinole verstehen. Diese Analogie versagt allerdings bei den komplexeren Silandiolen- und triolen sowie der Vielzahl an möglichen partiell kondensierten Siloxanen. Die Unterschiede in der Chemie der Carbinole und Silanole lassen sich auf die Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium zurückführen, daher bietet es sich an, diese hier aufzuzeigen. Silicium hat mit 1.11-1.16 Å gegenüber Kohlenstoff mit 0.75-0.76 Å (sp^3) einen deutlich größeren Kovalenzradius.^[9] Daraus ergeben sich in direkter Konsequenz eine geringere effektive Kernladung des Siliciums, wodurch dieses eine deutlich niedrigere Elektronegativität aufweist (1.74 gegenüber 2.50; PAULING Skala).^[10] Dadurch ändert sich entsprechend die elektronische Situation in Verbindungen des Siliciums: Die Si–O-Bindung hat einen deutlich höheren ionischen Anteil als die C–O-Bindung. Zudem gibt es einen fundamentalen Unterschied in der Mechanistik der Reaktionen beider Elemente: Während Kohlenstoff in der Regel keine stabilen hypervalenten Bindungssituationen eingeht, ist dies für Silicium sehr wohl möglich. Daher sind Strukturen, welche als Übergangszustände in nucleophilen Substitutionsreaktionen aus der Kohlenstoff-Chemie auftreten häufig Intermediate in der analogen Silicium-Chemie.^[11] Dies hat weitreichende Konsequenzen für die kinetische Stabilität von Silanolen. Die Kondensation zu Siloxanen unter Abspaltung von Wasser ist bei Silanolen stark begünstigt (Schema 2). Die analoge Reaktion zu Ethern ist für Alkohole hingegen nicht ohne weiteres zu erwarten, da der hierbei zu überwindende Übergangszustand viel zu ungünstig ist.



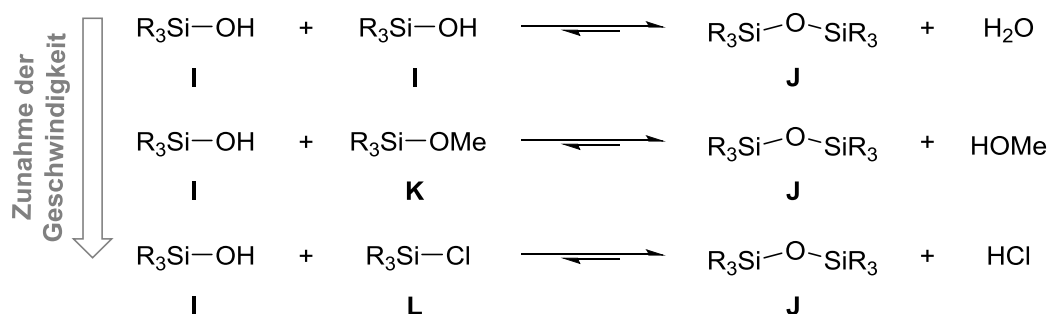
Schema 2: Die Kondensationsreaktion von Silanolen bzw. Alkoholen zu Siloxanen bzw. Ethern.

Ein weiterer grundlegender Unterschied von Silanolen zu Carbinolen ist, dass diese nicht der ERLÉNMEYER-Regel unterliegen (Schema 3).^[12] Das bedeutet, dass Silandirole und -triole keine Tendenz zur Selbstkondensation besitzen. Im Falle von Carbinolen ist dies der Fall, da die C=O-Doppelbindung thermodynamisch günstig ist. Die Si=O-Doppelbindung hingegen ist äußerst instabil und polymerisiert umgehend mit sich selbst zu Siloxanen.^[13]



Schema 3: Kohlenstoff favorisiert C=O-Bindungen, Silicium hingegen mehrere Si-O-Bindungen.

Die Kondensationsproblematik stellt eine der größten Herausforderungen in der Silanolchemie dar. Die einzige Möglichkeit, diese Kondensationsreaktion zu unterdrücken, ist das entsprechende Silanol mit sterisch anspruchsvollen Substituenten zu schützen. Außerdem ist die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion stark abhängig vom vorliegenden pH-Wert.^[14] Da diese sauer und basisch katalysiert wird, ist die Geschwindigkeit im neutralen Bereich am langsamsten. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit stark abhängig von der Abgangsgruppe. Zwei Silanole kondensieren vergleichsweise am langsamsten, ein Silanol und ein Alkoxysilan unter Abspaltung eines Alkohols hingegen schneller und ein Silanol und ein Chlorsilan am schnellsten (Schema 4).^[15]

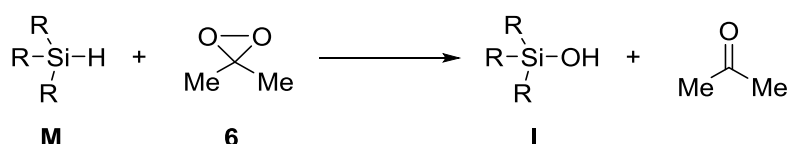


Schema 4: Die Geschwindigkeit der Kondensation hängt von der Abgangsgruppe ab.

Weiterhin unterscheiden sich Carbinole und Silanole in ihren amphoteren Eigenschaften.^[16] Silanole sind im Allgemeinen acider als analoge Carbinole. Zudem ist die Acidität stark davon abhängig, wie viele OH-Gruppen sich an einem Silicium befinden, sowie von der Elektronegativität der restlichen Substituenten am Silicium. Elektronegativere Substituenten erhöhen dabei die Acidität. Besonders hervorzuheben ist, dass sie trotz der hohen BRØNSTEDT-Acidität auch sehr basisch sind. Daraus resultiert die starke Tendenz von Silanolen, Wasserstoffbrücken mit sich selbst und anderen Donor- bzw. Akzeptormolekülen einzugehen, welche über die von Carbinolen weit hinausgeht.

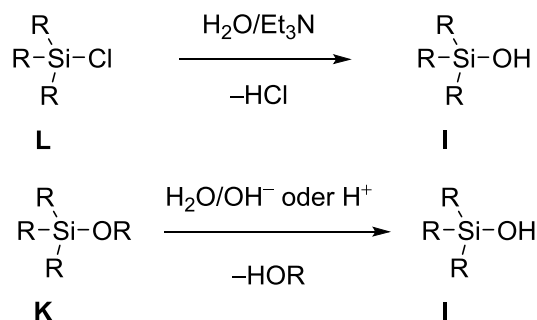
3.1.2 Synthese von Silanolen

Die gängigsten Synthesemethoden von Silanolen sind die Oxidation von Silanen und die Hydrolyse von Halogen- oder Alkoxysilanen.^[16,17] Ein entscheidendes Kriterium für eine geeignete Synthese ist meist die Abtrennbarkeit der entstehenden Koppelprodukte oder der eingesetzten Hilfsverbindungen. Im Fall der Oxidation von Silanen sind prinzipiell alle denkbaren Oxidationsmittel geeignet, in der Literatur finden sich Beispiele mit Wasserstoffperoxid, Silbernitrat und –nitrit sowie Kaliumpermanganat und weitere. Als besonders erfolgreiches Oxidationsmittel hat sich in diesem Zusammenhang jedoch Acetonperoxid (**6**) bewiesen, da dieses bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Umsätze erzielt und das entstehende Aceton leicht zu entfernen ist (Schema 5).



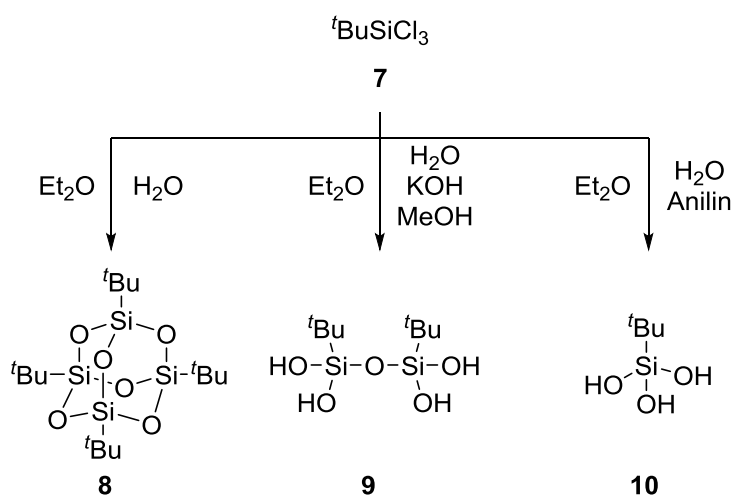
Schema 5: Beispiel einer Oxidation von Silanen zu Silanolen mit Acetonperoxid (**6**).

Die Hydrolyse von Chlorsilanen **L** ist die Methode, welche am häufigsten Anwendung findet (Schema 6). Dies liegt zum einen daran, dass diese aus der MÜLLER-ROCHOW-Synthese in großen Mengen zur Verfügung stehen und somit industriell die höchste Relevanz besitzen.^[18] Zudem erfolgt die Hydrolyse in der Regel sehr schnell und vollständig. Der gravierende Nachteil ist die Freisetzung von HCl, welche durch geeignete Hilfsbasen abgefangen werden muss. Andernfalls findet die sauer katalysierte Kondensationsreaktion zu schnell statt und es können keine Silanole **I** isoliert werden. Häufig eingesetzte Hilfsbasen sind Anilin und Triethylamin, wobei letzteres aufgrund der höheren Flüchtigkeit meist bevorzugt wird. Die Entfernung der Hilfsbase nach abgeschlossener Hydrolyse ist ebenfalls wichtig, da schon Spuren die basische Kondensation verursachen. Aus diesem Grunde sind auch Alkoxysilane **K** weit verbreitete Ausgangsverbindungen, da diese besser handhabbar und die hierbei freigesetzten Alkohole unproblematischer sind. Die Hydrolyse von Alkoxysilanen **K** findet meist im basischen oder sauren Milieu statt und erfordert somit drastischere Bedingungen als Chlorsilane **L**. Aus diesem Grund eignet sich diese Methode nur für Silanole **I**, welche eine ausreichend hohe Stabilität gegen Selbstkondensation unter den gegebenen Bedingungen aufweisen.



Schema 6: Synthese von Silanolen durch Hydrolyse von Chlor- **L** oder Alkoxysilanen **K**.

Ein gutes Beispiel, wie sehr das erhaltene Produkt von den gewählten Bedingungen abhängt ist die Hydrolyse des *tert*-Butyltrichlorsilans (**7**) (Schema 7).^[19] Die erste Reaktion nach WIBERG verläuft in einem ungepuffertem Wasser/Diethylether-Gemisch. Aufgrund der freigesetzten Salzsäure findet die rasche und vollständige Kondensation des Silantriols **10** zum Siloxankäfig **8** statt. Bei Anwesenheit einer starken Base in der wässrigen Phase erhielten LICKISS *et al.* das Disiloxantetrol **9**. Erst mit einem Anilinpuffer waren die Bedingungen gefunden, sodass ROESKY *et al.* schließlich das *tert*-Butylsilantriol (**10**) erhielten.



Schema 7: Die Hydrolyse von *tert*-Butyltrichlorsilan (**7**) kann zu verschiedenen Produkten führen.

Weiterhin gibt es noch mehrere weniger übliche Methoden, Silanole darzustellen. Die Hydrolyse von labilen Si-X-Bindungen, wobei X ein Amid, Thiolat oder stabiles Carbanion sein kann, ist hier zu nennen. Erwähnenswerte Si-C-Bindungsbrüche die zu Silanolen führen können, sind die saure Dephenylierung nach SIEBURTH und GLEKAS in Anwesenheit von benachbarten Amidgruppen, sowie die im eigenen Arbeitskreis untersuchte Abspaltung von Benzylgruppen.^[20,21] Die Addition an Si=Si- bzw. Si=C-Bindungen ist ebenfalls möglich. Derartige Ausgangsverbindungen sind jedoch selbst synthetisch aufwendig herzustellen und die Reaktion zum Silanol tritt in diesem Zusammenhang meist als unerwünschte Zersetzungsreaktion unter Feuchtigkeitseinwirkung auf.

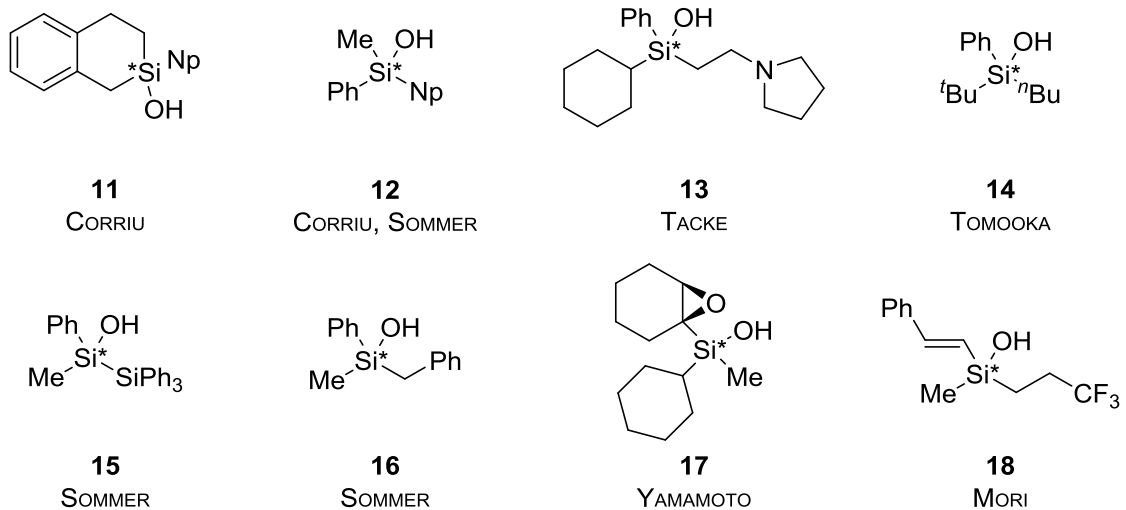
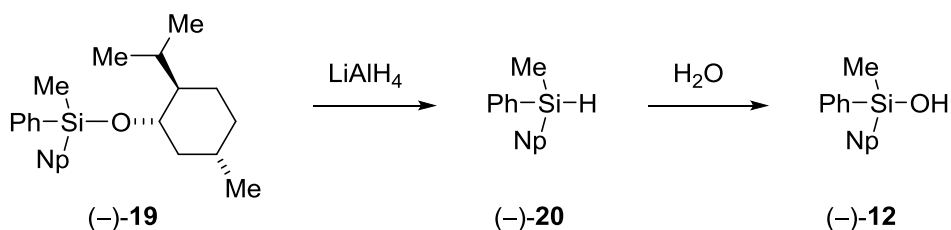


Abb. 4: Übersicht literaturbekannter chiraler Silanole mit Silicium als Stereozentrum.

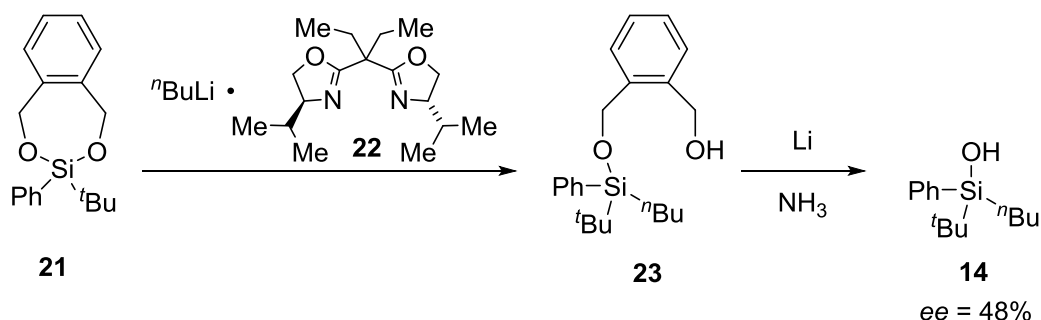
Eine besondere Herausforderung stellt die Herstellung optisch aktiver Silanole dar, deren Stereozentrum auf dem Silicium liegt. Da die Analoga der Carbonyle nicht verfügbar sind, muss der Aufbau von stereogenen Zentren über die Desymmetrisierung von quartären Siliciumzentren stattfinden. Erfolgt dies durch Oxidation der Silane, so verschiebt sich die Fragestellung zur Synthese chiraler Silane. Fundamentale Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Silane lieferten die Gruppen um CORRIU und SOMMER in den 60er und 70er Jahren.^[22,23] Durch eine Racematspaltung des (–)-Menthol-substituierten Silans **19** konnte SOMMER *et al.* dieses enantiomerenrein erhalten (Schema 8). Anschließend wurde das (–)-Menthol durch Hydrid ausgetauscht, wodurch das chirale Silan **20** erhalten wurde. Dieses wiederum konnte zum chiralen Silanol **12** oxidiert werden. Vorrangiges Ziel dieser Arbeiten bestand darin, das stereochemische Verhalten dieser Reaktionen aufzuklären. Ob Retention, Inversion oder gar Verlust der Stereoinformation stattfindet, hängt wesentlich von der Abgangsgruppe ab.



Schema 8: Frühe Synthese eines optisch aktiven Silanols durch SOMMER *et al.*^[23]

Die Gruppe um TACKE hat ebenfalls enantiomerenreine Silanole durch Racematspaltung mit Weinsäure erhalten.^[24] Die Besonderheit dabei war, dass erstmalig physiologisch aktive Siliciumverbindungen hergestellt wurden. In Kapitel 3.1.3 wird näher auf Entwicklungen der letzten Jahre von Silanolen in der medizinischen Chemie eingegangen. Auch die Darstellung über eine kinetische Racematspaltung ist möglich. Diese gelang erstmals der Gruppe um

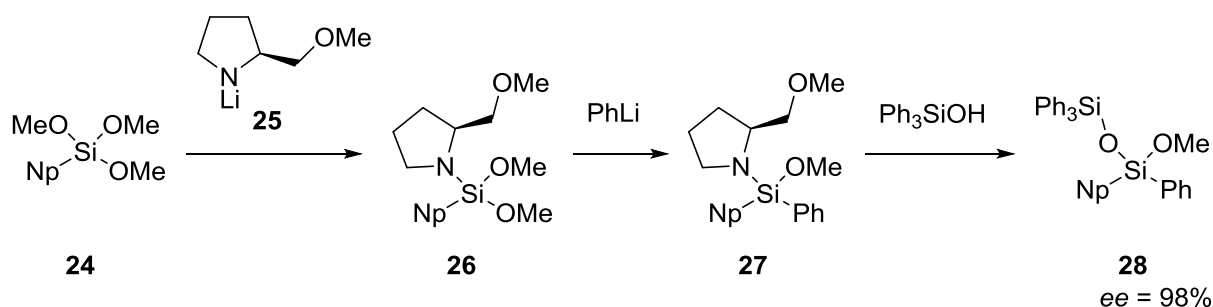
YAMAMOTO mittels einer asymmetrischen SHARPLESS Epoxidierung.^[25] Schließlich ist noch die Isomerentrennung mittels chiraler HPLC möglich, wie MORI *et al.* zeigen konnten.^[26]



Schema 9: Erste asymmetrische Synthese eines chiralen Silanols nach TOMOOKA.

Natürlich sind direkte asymmetrische Synthesen eleganter als die nachträgliche Trennung der Isomere. Diese Vorgehensweise erwies sich allerdings als deutlich anspruchsvoller und nur wenige Beispiele enantioselektiver Synthesen, die zu Silanen führen, sind bis heute bekannt. Das erste Beispiel stammt von TOMOOKA aus dem Jahr 2008, in welchem ein prochirales cyclisches Dialkoxysilan **21** mithilfe eines Lithiumorganyls und chiralen Liganden **22** geöffnet wurde (Schema 9). Zwar waren die erzielten Enantiomerenüberschüsse lediglich 48%, grundsätzlich war hiermit jedoch der Grundstein für eine effiziente asymmetrische Synthese von Siliciumverbindungen gelegt.^[27]

Das Kernproblem dieses Syntheseansatzes ist die stereochemische Differenzierung des nucleophilen Angriffs auf das Siliciumzentrum, welches letztlich den Enantiomerenüberschuss bestimmt. Im eigenen Arbeitskreis wurde daher von J. O. BAUER eine stereoselektive Synthese entwickelt, wobei ein chirales Amin **25** vorübergehend an ein Trimethoxysilane **24** angebracht wurde.^[28] Die diastereotopie Differenzierung beim Angriff des Lithiumorganyls auf **26** führt nun zu höheren Enantiomerenüberschüssen und im folgenden Schritt kann das Amin aufgrund der labilen Si–N-Bindung einfach abgespalten werden. Die Abspaltung desamins wurde bisher nur mit Carbinolen und Silanolen durchgeführt, jedoch noch nicht mit Wasser unter Freisetzung des entsprechenden Silanols.



Schema 10: Asymmetrische Synthese von chiralen Siliciumverbindungen nach J. O. BAUER.

Schließlich gibt es noch den Fall, wo die Stereoinformation eines chiralen Silanols in einem Substituenten liegt. Obwohl es sich dabei um den vermeintlich einfachsten Fall handelt, ein chirales Silanol zu erzeugen, da die Problematik von Siliciumstereozentren vermieden wird, gibt es nur relativ wenige Beispiele in der Literatur. Möglicherweise inspiriert durch die eingangs erwähnten Arbeiten von SOMMER *et al.* haben BECKMANN *et al.* die natürlich vorkommenden Carbinole (–)-Borneol und (–)-Menthol verwendet, um chirale Alkoxysilanole herzustellen.^[29] Aufgrund der relativ großen Reste sind diese Silanole sterisch stark abgeschirmt und lassen sich vergleichsweise gut handhaben. OESTREICH *et al.* bedienen sich in ihrem Ansatz ebenfalls aus dem *chiral pool*, indem sie ungesättigte Norbornene hydrosilylierten.^[30] Die Hydrosilylierung stellt hierbei einen sehr effektiven Weg zu chiralen Silanen dar, welche, wie am Anfang des Kapitels gezeigt wurde, leicht in Silanole zu überführen sind. Daneben gibt es noch weitere Beispiele von TACKE *et al.*^[31], BOLM *et al.*^[32], FRANZ *et al.*^[33], MATTSON *et al.*^[34] sowie dem eigenen Arbeitskreis (Abb. 5).^[35] Auf die Systeme von BOLM *et al.*, FRANZ *et al.* und MATTSON *et al.* wird im nächsten Kapitel näher eingegangen, da diese Silanole als chirale Organokatalysatoren verwendet werden.

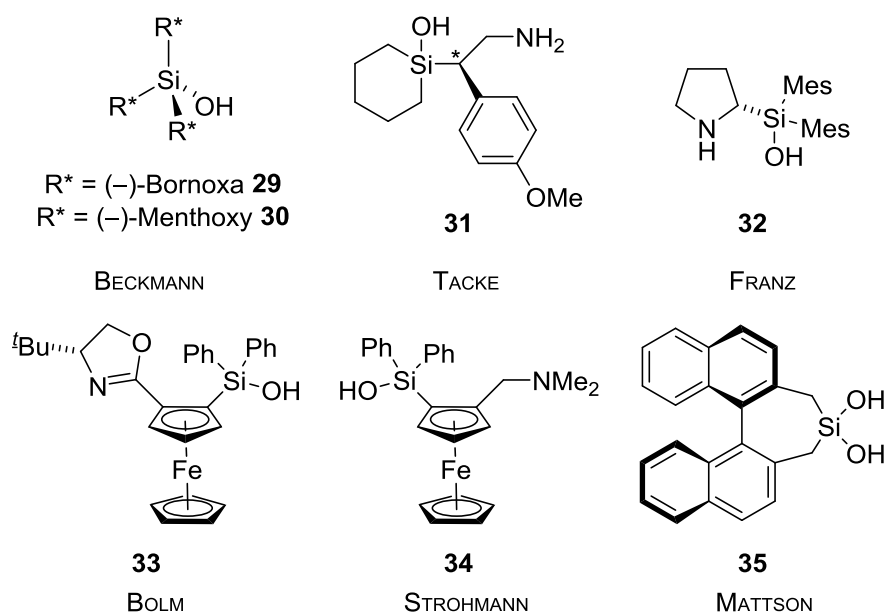


Abb. 5: Übersicht einiger chiraler Silanole in denen Silicium nicht Stereozentrum ist.

3.1.3 Strukturelle Vielfalt der Silanole und partiell kondensierter Siloxane sowie deren Anwendungen

Wie eingangs erwähnt, sind Silanole stabil gegenüber der intramolekularen, jedoch labil gegenüber der intermolekularen Kondensation. Dies führt zu einer immensen Vielfalt an partiell kondensierten Siloxanen (Abb. 6).^[16] Die niedermolekularen Silanole sind bereits seit den Anfängen der Siliciumchemie bekannt. Aufgrund dessen, dass die Kondensationsreaktion lange Zeit nicht kontrollierbar war, waren allerdings nur sterisch überfrachtete Silanole zugänglich.^[36] Über weite Strecken des 20ten Jahrhunderts drehte sich die Si–O-Chemie noch hauptsächlich um lineare Polysiloxane.^[37] Aufgrund ihrer hohen Stabilität stellen diese heute die wichtigste anorganische Polymerklasse dar. Dabei handelte es sich allerdings im weitesten Sinne nur um kondensierte Silanole und –diole.

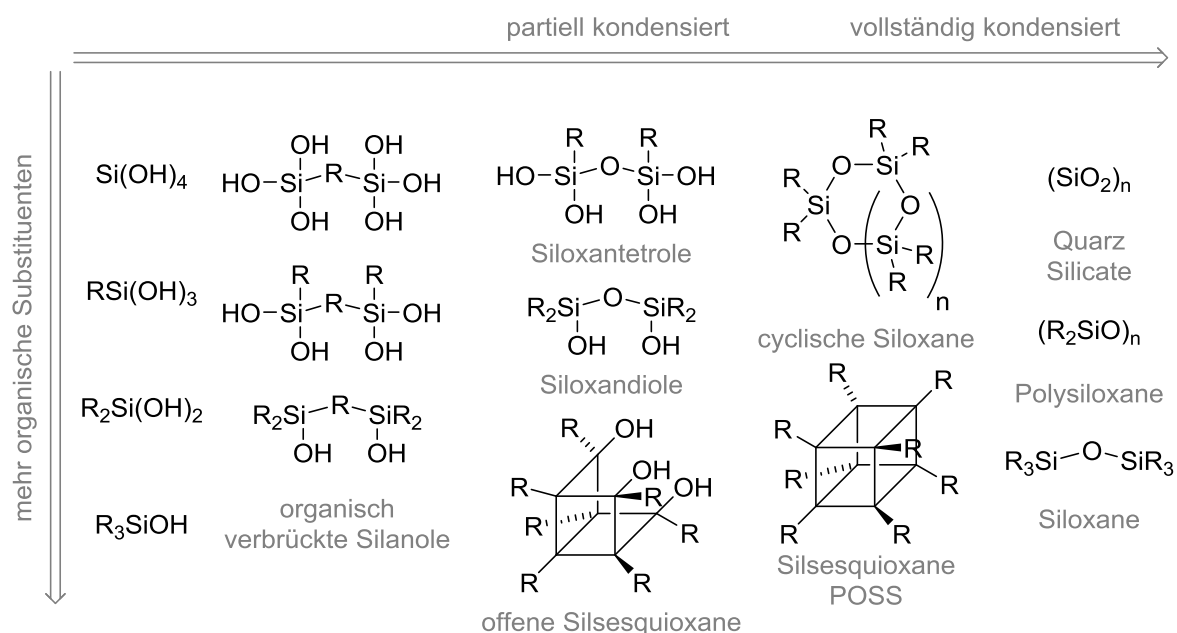
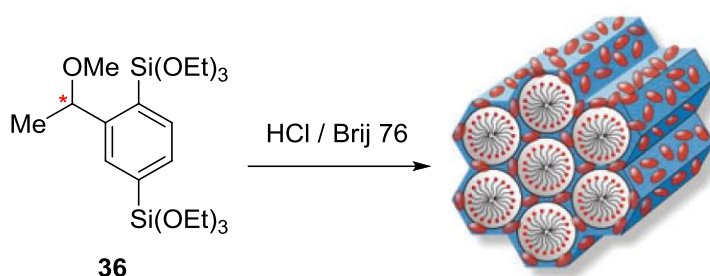


Abb. 6: Si–O-Verbindungen weisen eine hohe strukturelle Vielfalt auf. Bei Käfigstrukturen werden zur besseren Übersicht die zentralen Si–O-Bindungen nur in einer vereinfachten Skelettschreibweise dargestellt.

Besonders herausstechend sind die Kondensationsprodukte der Silantriole und Kieselsäure. Am Ende deren Kondensationsprozesses stehen die Silsesquioxane, Si–O-Käfige, sowie die sogenannten polyhedralen Oligosilsesquioxane (POSS), verknüpfte Si–O-Käfige. Verläuft diese Kondensation unvollständig oder wird eine RSi-Einheit abgespalten, so liegen offene Silsesquioxantriole vor, welche über freie OH-Gruppen verfügen. Erste Synthesen für diese offenen Silsesquioxantriole stammen aus den 60er Jahren und verlaufen über die stufenweise Kondensation von Silantriole über Siloxantetrole.^[38] Diese Vorgehensweise ist allerdings langwierig und die verschiedenen Produktgemische lassen sich nur mit viel Aufwand trennen.^[39] Das hohe Interesse an diesen Substanzklassen lag primär in ihrem potenziellen Modellcharakter für heterogene Katalysatoren, wie diese großtechnisch in der Petrochemie an-

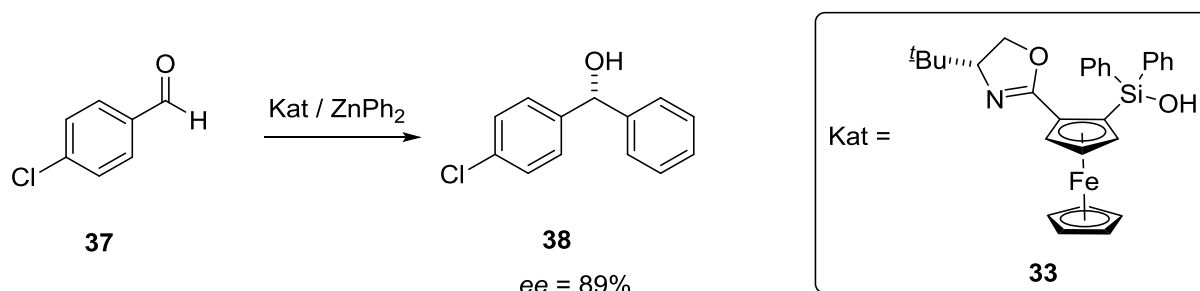
gewendet werden, bzw. in ihrer Eigenschaft als Si–O-Bausteine zum selektiven Aufbau silicatischer Materialien. Durch Einbau von Metallen können sogenannte Metallasiloxane (dieser Begriff wird meist von materialwissenschaftlich orientierten Gruppen an Stelle der Bezeichnung Siloxid verwendet) erzeugt werden. Diese Substanzklassen besitzen aus materialwissenschaftlicher Sicht enormes Potential und zu diesem Thema sind in den letzten Jahren zahlreiche Publikationen erschienen.^[40,41] Ein kurzer Überblick über relevante Vorarbeiten auf dem Feld der Siloxide, also metallierter Silanole, wird in dem Kapitel 3.2 eingegangen. Weiterhin wächst auch das Interesse an silicatischen Hybridmaterialien, welche nicht unbedingt zusätzliche Metalle enthalten, dafür aber chirale Oberflächen oder Kavitäten aufweisen. Die Gruppe um FRÖBA hat das erste chirale mesoporöse Organosilicat hergestellt.^[42] Es konnte gezeigt werden, dass die optische Aktivität des eingesetzten Precursors **36** dabei erhalten bleibt. Von solchen Materialien wird erhofft, dass sie eine chirale Induktion auf die in den Poren ablaufende Reaktionen ausüben. Eine wesentliche Hürde stellt in diesem Zusammenhang die Verfügbarkeit geeigneter chiraler Monomere als Precursor dar. Auf diesem Gebiet sind noch Entwicklungen abzuwarten und es ist mit größeren Fortschritten im Bereich chiraler Hybridmaterialien zu rechnen.



Schema 11: Erstes Beispiel eines chiralen Hybridmaterials nach FRÖBA.

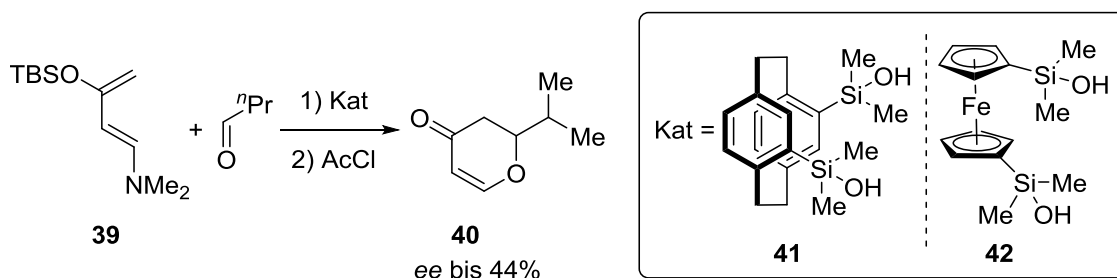
3.1.3.1 Silanole als Organokatalysatoren in der organischen Synthese

Abseits der auf Materialien ausgerichteten Arbeiten haben sich etwa seit den 2000er Jahren zunehmend auch Anwendungen für Silanole in der organischen Synthese, als Anionenrezeptoren sowie in der medizinischen Chemie aufgetan. Die wesentliche Eigenschaft, welche dabei ausgenutzt wird ist die hohe Neigung der Silanole Wasserstoffbrücken auszubilden, um so die Elektrophilie von z. B. Carbonylen zu erhöhen, oder rezeptiv an Anionen zu binden. Einige Silanol-basierte Organokatalysatoren sind bereits literaturbekannt. Die Gruppe um BOLM lieferte dazu eines der frühesten Beispiele (Schema 12).^[32] Sie synthetisierten das chirale Silanol **33** basierend auf einem disubstituierten Ferrocen, welches sich in einer Aryltransferreaktion als effektiverer Katalysator herausstellte als das analoge Carbinol.



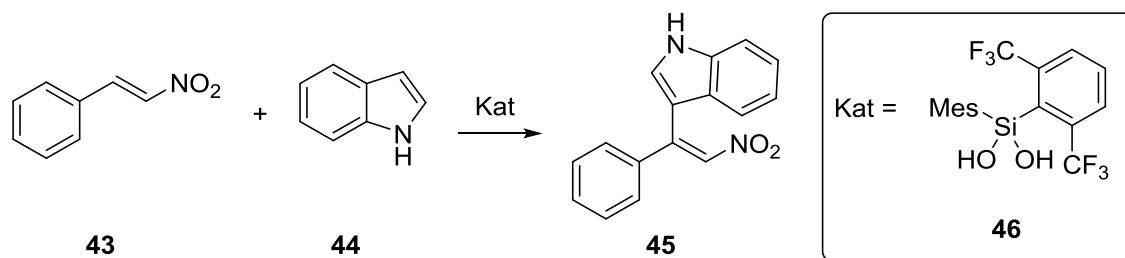
Schema 12: Asymmetrische Aryltransferreaktion katalysiert durch das Silanol **33**.

Von derselben Gruppe wurden weitere Disilanole aufbauend auf Ferrocen und Cyclophan entwickelt und an der Hetero-DIELS-ALDER-Reaktion mit dem RAWAL-Dien **39** getestet.^[43] Erneut wurden diese mit den analogen Dicarbinolen verglichen, wobei mit dem planarchiralen Cyclophan **41** nur Enantiomerenüberschüsse bis 44% erreicht werden konnten, bei insgesamt geringeren Ausbeuten als mit dem achiralen Silandiol **42**. Nichtsdestotrotz zeigen diese Beispiele, dass potentiell planarchirale Rückgrate aufbauend auf Ferrocen und Cyclophan bestens für Silanole geeignet sind. Da diese von sich aus einen hohen sterischen Anspruch besitzen, sind die Silanole ausreichend gegen Kondensationsreaktionen stabilisiert. Gleichzeitig macht die Größe dieser Reste stereochemisch markant genug, um eine gute diastereotopische Differenzierung zu ermöglichen. Ein Problem stellt hierbei allerdings die Verfügbarkeit von entsprechenden Cyclophanen bzw. Ferrocenen dar, welche bisher verhältnismäßig teuer zu erwerben bzw. aufwendig zu synthetisieren sind.



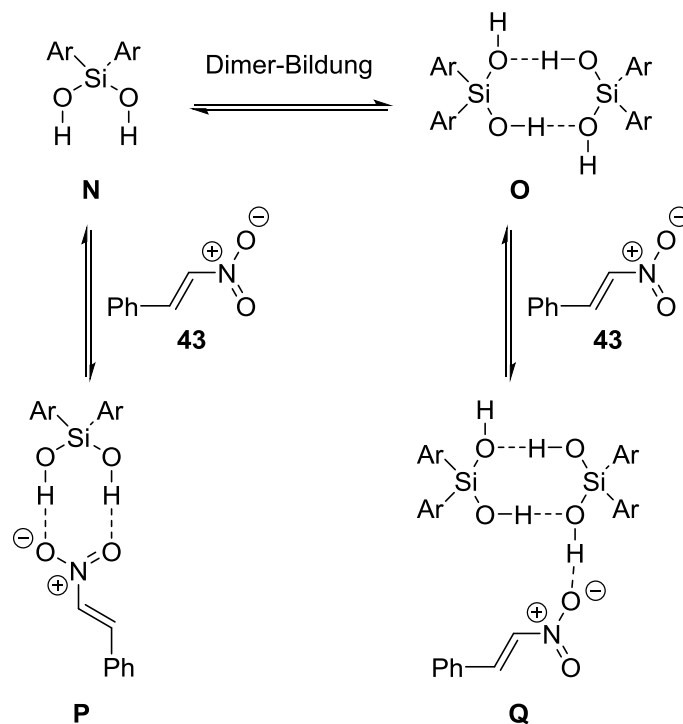
Schema 13: Disilanole katalysieren eine Hetero-DIELS-ALDER-Reaktion.

Die Gruppe um FRANZ hat sich in den letzten Jahren intensiv mit Silanolen in verschiedenen Anwendungsbereichen auseinandergesetzt. Hauptaugenmerk in diesen Arbeiten ist die Natur der Wasserstoffbrückenbindung in verschiedenen Silandiolen, welche als Organokatalysatoren eingesetzt werden. Die ersten Beispiele wurden an einer ähnlichen Hetero-DIELS-ALDER-Testreaktion wie von BOLM *et al.* mit Silandiolen durchgeführt.^[44] Dabei wurde versucht, die Aktivierungsrate mit der Acidität der Silanole zu korrelieren. Letzten Endes erwiesen sich die Silandiole als nicht effektiver als einfaches Triphenylsilanol oder Disiloxandiol. Bei der Aktivierung einer FRIEDEL-CRAFTS-Addition von Indol an Nitrostyrol konnte für Silandiolen hingegen eine hohe Aktivität nachgewiesen werden (Schema 14).^[45]



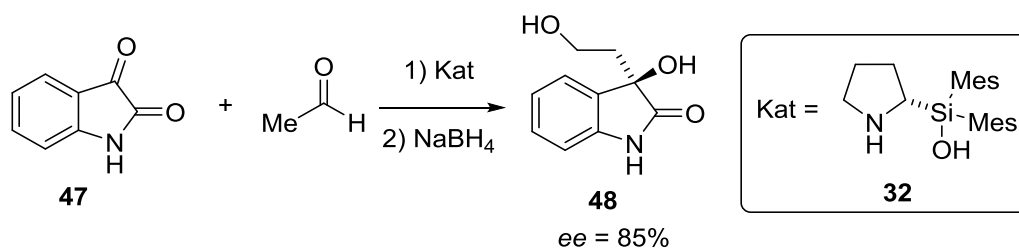
Schema 14: FRIEDEL-CRAFTS-Addition katalysiert durch das Silandiol **46**.

Silandiole bilden im Allgemeinen bevorzugt Dimere, welche durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Autoren vermuten, dass Dimer **O** die katalytisch aktive Spezies darstellt, welche die für diese Reaktion entscheidenden Wasserstoffbrücken ausbildet (Schema 15). Aus kombinierten kristallographischen, NMR- sowie DFT-Studien schlossen FRANZ *et al.*, dass diese einfachen Wasserstoffbrücken in **Q** das Nitrostyrol aktivieren, die doppelte Wasserstoffbrücke in **P** hingegen deaktiviert. Daraus folgt, dass eine möglichst hohe Konzentration des Silandiol-Katalysators erwünscht wird, um eine hohe Aktivierung des Nitrostyrols zu erreichen. Andererseits zeigen Studien zu chiralen bifunktionalen Organokatalysatoren, dass eine erhöhte Dimerisierung infolge der Konzentrationserhöhung mit einer Reduktion der Enantioselectivität der betreffenden Reaktion einhergeht.^[46] Dies stellt einen wichtigen Umstand dar, wenn asymmetrische Silandiole als Katalysatoren Einsatz finden sollen. Das konzentrationsabhängige Dimerisierungsverhalten von Silandiolen wurde von FRANZ *et al.* unter anderem mittels DOSY-Experimenten weiter untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Dimere in Lösung selbst dann noch erhalten bleiben, wenn zusätzliche starke LEWIS-Basen anwesend sind.^[47]



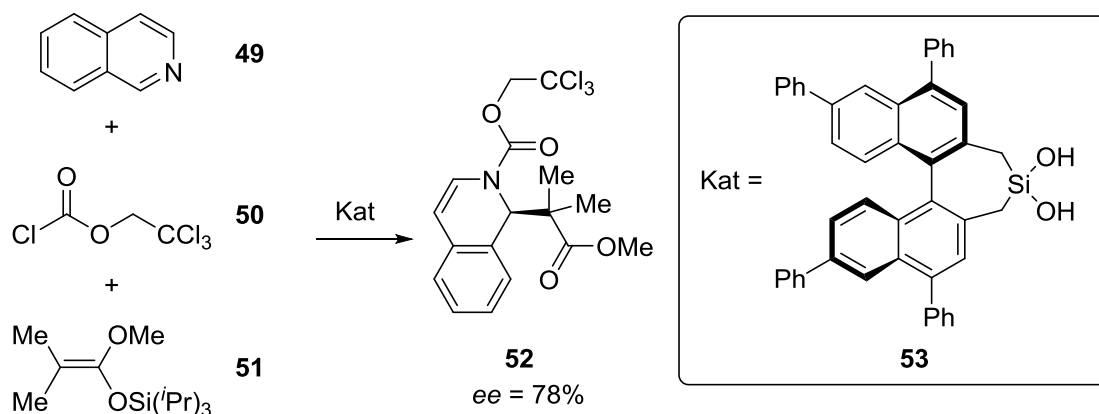
Schema 15: Von FRANZ *et al.* vorgeschlagene Wasserstoffbrücken-Aktivierung durch Silandiole.

Das bifunktionale Pyrrolidinylsilanol **32** erwies sich in einer asymmetrischen Aldolreaktion als äußerst aktiv und lieferte gute Enantiomerenüberschüsse (Schema 16).^[33] Das analoge Pyridinylcarbinol führt nur zu Spuren des gewünschten Produkts und liefert nur minimale Enantiomerenüberschüsse. Interessant ist der Vergleich des Pyrrolidinylsilanols **32** mit den planar-chiralen Silanolen **41** und **42** (vgl. Schema 13). Um eine ausreichende Stabilität gegenüber der Kondensation zu gewährleisten, musste das Pyrrolidinylsilanol **32** mit sehr großen Resten am Silicium ausgestattet werden, während für **41** und **42** Methylgruppen ausreichen. Bei einer zu hohen sterischen Überfrachtung sinkt schließlich die Aktivität des Katalysators wieder.



Schema 16: Asymmetrische Aldolreaktion katalysiert durch das bifunktionale Pyrrolidinylsilanol **32**.

Kürzlich synthetisierten MATTSON *et al.* eine Reihe auf BINOL basierender Silandiole und testeten diese an einer asymmetrischen *N*-Acyl-MANNICH-Reaktion.^[34] Die Autoren beobachteten die Kondensation ihrer Silandiole bei der sauren Aufarbeitung im Zuge ihrer Synthese. In dem postulierten Mechanismus für diese *N*-Acyl-MANNICH-Reaktion ist die Aufgabe des Silandiol-Katalysators das Abstrahieren des Chlorid-Anions. Das bedeutet, dass das Silandiol **53** hier als Anionen-bindender Katalysator auftritt. Es gibt einige Beispiele von Silanolen als Anionenrezeptoren in der Literatur, auf die im nächsten Unterkapitel eingegangen wird.



Schema 17: In dieser *N*-Acyl-MANNICH-Reaktion spielt das Silandiol **53** die Rolle eines Anionen-bindenden Katalysators.

3.1.3.2 Silanole als Anionenrezeptoren

Die frühesten Arbeiten zu Anionenrezeptoren finden sich auf dem Gebiet der Elektrochemie. Dabei galt das Interesse zunächst Molekülen, aus denen sich etwa ionenselektive Membranen für Elektroden herstellen lassen. Mit diesem Ziel haben LEE *et al.* ein Ferrocen-substituiertes Tetrasiloxantetrol **54** eingesetzt, welches zwei Jahre zuvor von LORENZ *et al.* erstmals synthetisiert wurde.^[48,49] Durch die planarchiralen Ferrocenyl-Substituenten sind dabei zahlreiche Isomere möglich, beobachtet wurde allerdings nur das dargestellte Diastereomer als Racemat. Dieses zeigt gegenüber Acetat eine ungewöhnlich hohe Affinität. Die Ferrocenyl-Substituenten dienen in diesem Beispiel vor allem der Verbesserung der Leitfähigkeit und damit der elektrochemischen Eigenschaften. Meist werden die Silanole in Hinblick auf Rezeptoreigenschaften mit Thioharnstoffen verglichen.^[50] In diesem Fall wird das Tetrasiloxantetrol **54** mit dem Dithioharnstoffderivat **55** verglichen, welches ebenfalls als Acetat-affines Elektrodenmaterial untersucht wurde (Abb. 7).

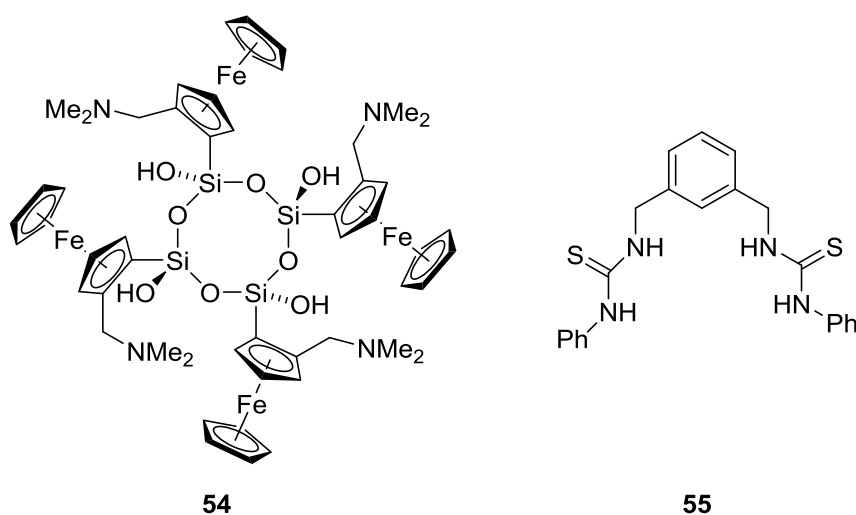


Abb. 7: Tetrasiloxantetrol **54** und Dithioharnstoff **55** besitzen vergleichbare Eigenschaften als Anionenrezeptor.

Verschiedene Arten von Anionenrezeptoren fanden in jüngerer Vergangenheit Einzug in der organischen Synthese als sogenannte Ionen-Paar- oder Anionen-bindende Katalysatoren.^[51] Das Grundkonzept dabei ist, durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrücken, mit den innerhalb einer Reaktion auftretenden ionischen Spezies zu interagieren, um entweder die Reaktivität zu ändern oder chirale Induktion zu erwirken. Zu diesem Zweck werden meist Silandiole oder Siloxandiole untersucht. Die klassischen Referenzsubstanzen sind dabei Harnstoff- und Thioharnstoffderivate.^[52] Die erste explizite Studie zu den Rezeptoreigenschaften von Silanolen stammt von UNNO *et al.* und beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Dinaphthylsilandiol mit Chlorid- und Acetat-Anionen.^[53] Mit größeren aromatischen Substituenten erhalten diese Silandiole zudem Fluoreszenzeigenschaften, welche sich in Gegenwart von Anionen verändern.^[54] Allerdings stellte die Stabilität der Silanole in diesen Untersuchungen ein Problem dar, sodass zukünftige Systeme wahrscheinlich stärker sterisch abgeschirmt sein sollten. Auch hier wird die strukturelle Ähnlichkeit des Bin-

dingmodus der Silandiole (**R**) zu den Thioharnstoffen (**S**) betont (Abb. 8). Auf die Silandiole **46** von FRANZ *et al.* sowie **53** von MATTSON *et al.* trifft dies ebenfalls zu.^[34,47]

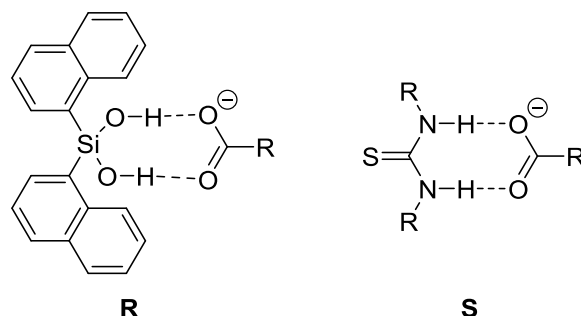


Abb. 8: Die Ähnlichkeit von Silandiole mit Thioharnstoffen geht auf die ähnliche Wasserstoffbrückengeometrie zurück.

Die Untersuchungen von UNNO beschäftigten sich im weiteren Verlauf auch mit den Rezeptoreigenschaften von partiell kondensierten Siloxanen. Dabei wurden Disiloxandiole, Disiloxantetrole sowie offene Silsesquioxane untersucht (Abb. 9).^[55] Auch andere Gruppen beschäftigten sich in den letzten Jahren vermehrt mit Disiloxandiole als Anionenrezeptoren, darunter FRANZ *et al.* erneut im Hinblick auf die Anwendbarkeit als Anionen-bindender Katalysator. CUADRADO *et al.* untersuchten ein Ferrocen-substituiertes Siloxandiol, ähnlich denen von LORENZ *et al.*, mit dem Hauptaugenmerk auf den Redox-Eigenschaften.^[56,57]

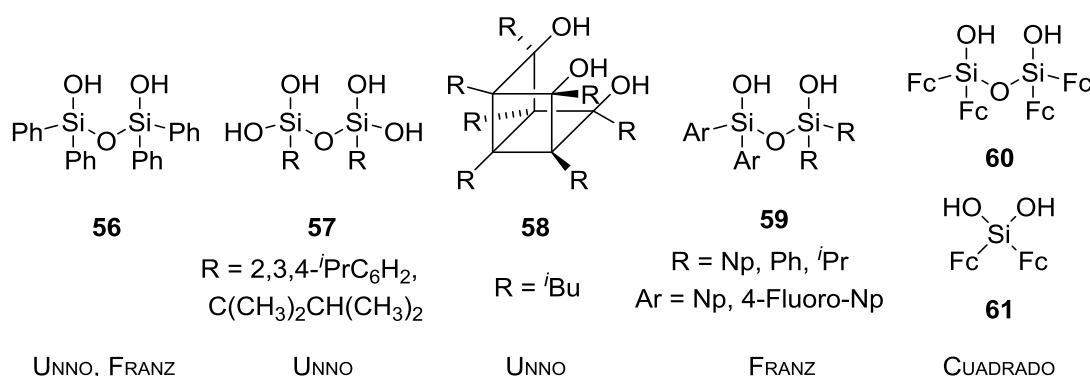
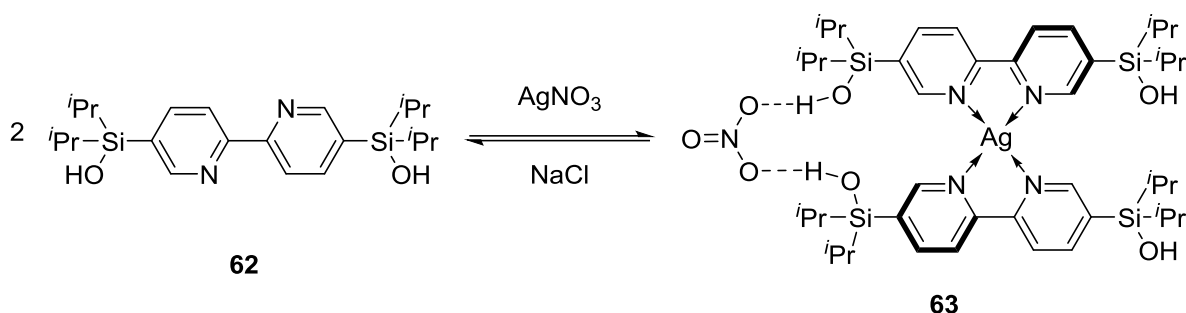


Abb. 9: Im Hinblick auf die Eigenschaften als Anionenrezeptor untersuchte Silanole.

In allen bisherigen Untersuchungen galt die Aufmerksamkeit vorwiegend den Bindungseigenschaften zu Chlorid und Acetat. Einen Schritt weiter ging die Gruppe um UNNO in ihrem zuletzt veröffentlichten System, welches auf einem Bipyridin-Rückgrat basiert (Schema 18).^[58] Dieses kann über die Pyridingruppen das Silberkation koordinieren und liegt dabei gleichzeitig in einer Konformation vor, in der die Silanole günstig an das Nitrat anion binden können. Es ergibt sich eine sehr hohe Affinität gegenüber Silbernitrat. Die Freisetzung durch wässrige Natriumchlorid-Lösung führt wieder zum freien **62**. Es ist erwähnenswert, dass die Bindung an das Nitrat anion ohne die Anwesenheit von Silberkationen deutlich schwächer ist, sodass hier ein sich verstärkender kooperativer Effekt der beiden unterschiedlichen Gruppen diese hohe Affinität verursacht.



Schema 18: Das Bipyridindisilanol **62** hat eine hohe Affinität gegenüber AgNO_3 .

3.1.3.3 Silanole in der medizinischen Chemie

Aufgrund seiner elementspezifischen Eigenschaften ist Silicium ein in der medizinischen Chemie sehr attraktives Element. Durch Austausch einzelner Kohlenstoffzentren in Wirkstoffen gegen Silicium verändert sich die Lipophilie, was Einfluss auf ihre biologische Verfügbarkeit haben kann, ihre Metabolisierung, wodurch eventuelle toxische Abbauprodukte vermieden werden können, sowie die Stabilität von Strukturmerkmalen, speziell der geminalen OH-Gruppen in Diolen.^[59] Im Rahmen dieser Arbeit sind die Silanole, welche mit medizinischem oder biochemischen Hintergrund untersucht wurden, interessant. Oft handelt es sich um chirale Verbindungen, sodass die Entwicklung der Synthese optisch aktiver Silanole verknüpft ist mit deren Untersuchungen zur biologischen Aktivität.^[60] Frühe Arbeiten stammen von der Gruppe um TACKE und behandeln Siliciumanaloga von Duftstoffen, wie sie in Lilien, Maiglöckchen, Hyazinthen und Rosen vorkommen. Zwar wurde nur das racemische Sila-Linalool **65** erhalten, dennoch zeigte dieses dieselbe starke florale Note (Abb. 10). Duftwirkung entsteht durch die Bindung an entsprechende Rezeptorstellen, welche wiederum eine Kombination von sterischer Abstoßung, also der Topologie der Moleküle, und attraktiver Wechselwirkung, im wesentlichen Wasserstoffbrückenbindungen, darstellt.^[61] Da Silanole starke Wasserstoffbrückenbildner sind, kann mit weiteren Silanol-Analoga von Duftstoffen gerechnet werden. Weitere Sila-Analoga, welche Einfluss auf die Topologie des Moleküls nehmen, sind jüngst untersucht worden.^[62] Kurze Zeit später berichtete dieselbe Gruppe die Synthese der ersten optisch aktiven Silanole als potentielle Antimuskarinika, welche daraufhin sehr erfolgreich in zahlreichen klinischen Studien eingesetzt wurde (vgl. Abb. 4).^[63,24] Ein weiteres besonders prominentes Beispiel eines Sila-Analogons ist das Sila-Haloperidol **67** von TACKE *et al.*, ein Dopamin (D_2) Rezeptorantagonist, welches als Psychopharmakon Anwendung findet (Abb. 10).^[64] Der wesentliche Unterschied zum Haloperidol **66** stellt hierbei die unterschiedliche Metabolisierung beider Verbindungen dar. Während die Kohlenstoffverbindung **66** unter Wasserabspaltung potentiell toxische ungesättigte Metabolite entstehen lässt, ist dies bei Sila-Haloperidol **67** nicht möglich. Zurückzuführen ist dies fundamental auf die geringe Stabilität der $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung.

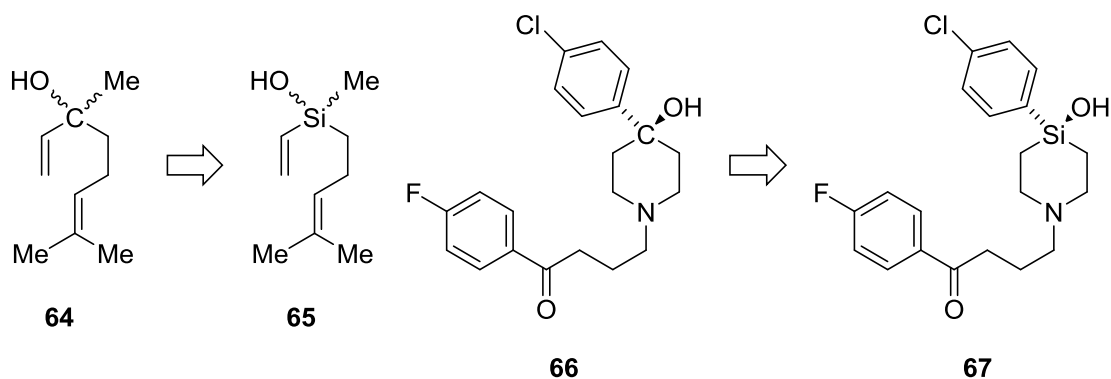


Abb. 10: Biologisch aktives Linalool **64** und Haloperidol **66** sowie deren Sila-Analoga **65** und **67**.

Von allen Sila-Analoga in der medizinischen Chemie werden Silandiole möglicherweise am intensivsten untersucht, da diese hervorragende Eigenschaften als Proteaseinhibitoren aufweisen. Proteasen sind Enzyme, welche Peptide hydrolytisch spalten. Der grundlegende Wirkmechanismus der Inhibition beruht auf der strukturellen Ähnlichkeit geminaler Silandiole mit dem während der Hydrolyse eines Amids auftretenden tetraedrischen Intermediat bzw. einem hydratisierten Carbonyl.^[65,66] Auf diese Weise wird die Hydrolysereaktion gestoppt und die Protease blockiert. Daher besteht auch hohes Interesse an der Synthese und Evaluierung solcher Silandiole, wozu die Gruppen um SIEBURTH, SKRYDSTRYP und FRANZ wesentlich beigetragen haben.^[60] Die inhibierende Wirkung von Silantriolen konnte demonstriert werden, wenn auch in geringerem Umfang.^[67]

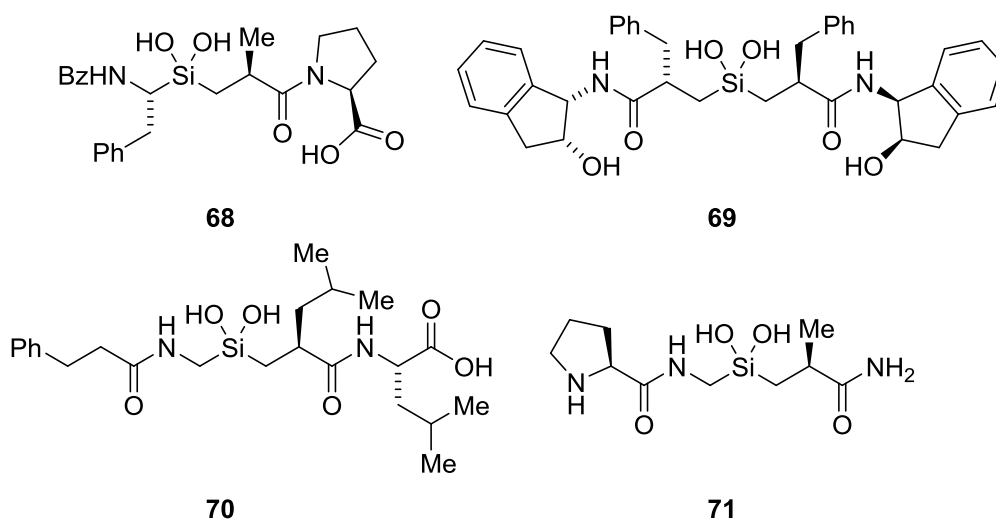


Abb. 11: Einige Silandiole, die von SIEBURTH erfolgreich als Proteaseinhibitor getestet wurden.

Die im Kontext dieser Arbeit wichtigste Vorarbeit dieses Kapitels ist jedoch der von SIEBURTH kristallisierte Silandiol-Thermolysin-Komplex (Abb. 12).^[68] Darin bindet das Silandiol **72** an das im Zentrum der Metallprotease liegende Zinkzentrum. Dies wird direkt verglichen mit Strukturen, welche mit einem auf Phosphonsäure basierenden Inhibitor erhalten wurden. Die Bindungsunterschiede konnten allerdings nicht hinreichend erklärt werden, da derart detail-

lierte Aussagen auf molekularer Ebene aufgrund von Proteinkristalldaten nicht möglich sind. Der Verbleib der Silandiol-Protonen wurde diskutiert und eine Deprotonierung durch die umgebenen funktionellen Gruppen scheint plausibel. Um diese Bindungsverhältnisse innerhalb des Thermolysins dennoch besser verstehen zu können, hat die Gruppe um GONZÁLES DFT-Studien mit einem vereinfachten Modell durchgeführt.^[69] Die verschiedenen möglichen Bindungsmodi des Silandiols an das Zinkzentrum wurden berechnet und evaluiert. Hierbei stellte sich eine bidentate Koordination durch das protonierte Silandiol als mit Abstand stabilste Variante heraus.

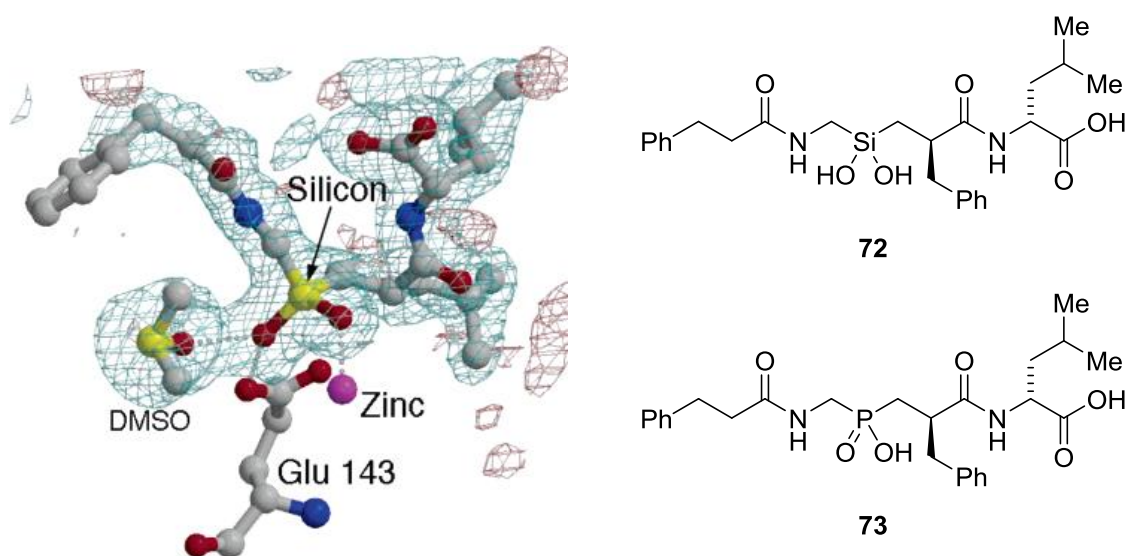


Abb. 12^{II}: Silandiol **72** und Phosphonsäure **73** binden auf vergleichbare Weise an das Zinkzentrum in Thermolysin.

Die hier dargestellte Situation stellt eigentlich bereits den Übergang zu den Siloxiden dar. Lediglich die Positionierung der Protonen entscheidet, ob es sich hierbei um ein koordinierendes Silandiol oder ein deprotoniertes Silandiolat und damit ein Siloxid handelt. Wie in dem nächsten Kapitel erläutert wird, ist die Chemie von funktionalisierten Siloxiden noch relativ unerforscht. Hochkomplexe Umgebungen wie in der Bindungstasche des Thermolysins erlauben nur mit großen Vorbehalten eine Interpretation, da die vergleichbare niedermolekulare Chemie der Siloxide kaum Referenzen dazu liefert.

^{II} Verwendung der Abbildung mit freundlicher Genehmigung durch die Rechtsinhaber. Copyright 2005 American Chemical Society.

3.2 Siloxide

Die metallierten Silanole werden hier als Siloxide bezeichnet (im deutschen Sprachgebrauch oft auch als Silanolate bezeichnet). Es gibt zahlreiche Arbeiten, welche sich mit reinen Siloxiden meist im Hinblick auf heterogene Katalyse in der Tradition der Zeolithe befassen. In ihrer Strukturchemie unterscheiden sich die Siloxide von Monosilanolen deutlich von denen der Silandiole und -triole. Erstere können direkt mit Alkoxiden verglichen werden, letztere sind strukturell eher mit Carboxylaten und Phosphaten verwandt. Funktionalisierte Siloxide, also solche mit zusätzlichen Heterodonoratomen, sind überraschenderweise sehr selten, obwohl im letzten Kapitel gezeigt wurde, dass zahlreiche entsprechende Silanole bekannt sind. Auf diese wenigen Beispiele wird am Ende dieses Kapitels näher eingegangen.

3.2.1 Grundlegende Eigenschaften des Siloxid-Liganden

Der Siloxy-Ligand lässt sich bezüglich seiner ähnlichen elektronischen Eigenschaften mit dem Alkoxy-Liganden vergleichen.^[70] Natürlich beeinflussen die Substituenten am Silicium bzw. Kohlenstoff die Donor-Eigenschaften maßgeblich. Ein Maß für die Donorstärke eines Liganden lässt sich experimentell durch die Verschiebung der NO- bzw. CO-Bande im IR-Spektrum der Benchmark-Komplexe **T** und **U** angeben. In der sich daraus ergebenden Reihe der Donorstärke stehen allgemein Alkoxide mit Alkyl- oder aromatischen Substituenten vor den Siloxiden, diese sind stärker als das einfache Hydroxyl, am Ende der Reihe steht der Phenolat-Ligand (Abb. 13).^[70]

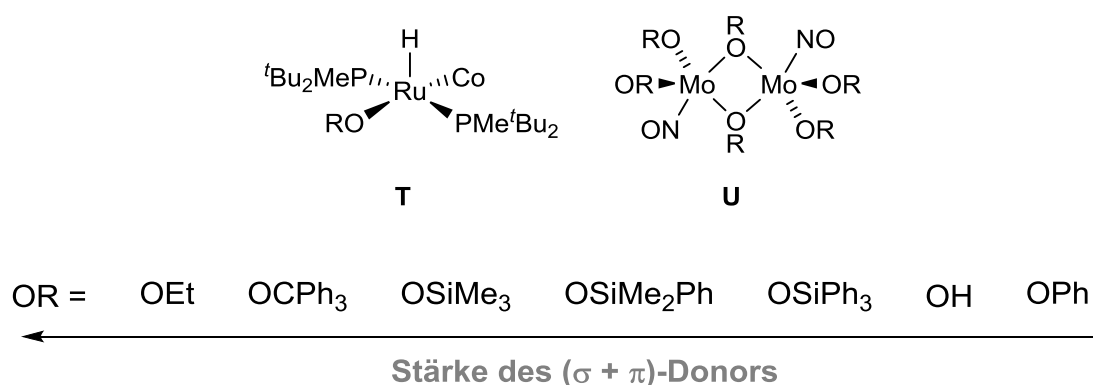


Abb. 13: Experimentelle Reihe der Donorstärke verschiedener Alkoxy- und Siloxy-Liganden in den Komplexen **T** und **U**.

Eine weitere Größe, anhand derer die Donorstärke von Siloxiden abgeschätzt werden kann, ist die relative Acidität des korrespondierenden Silanols. Generell gilt, dass ein stärkerer +I-Effekt der Substituenten am Siliciumzentrum die Acidität des Silanols verringert. Daraus ergibt sich eine Reihe, an deren Anfang Siloxysilanole stehen, gefolgt von Alkoxysilanolen, aromatisch substituierten Silanolen, aliphatisch substituierten Silanolen und schließlich silylierten Silanolen (Abb. 14). Umfangreiche DFT-Studien zu den Aciditäten verschiedener

Silanole wurden von der Gruppe von FRANZ durchgeführt, wobei dabei das Interesse auf der Korrelation zur Wasserstoffbrückenbildungsneigung liegt.^[70,71]

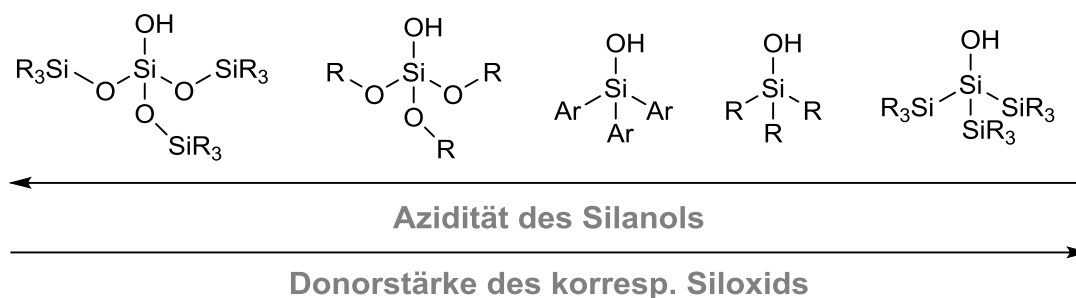


Abb. 14: Die Acidität des Silanols lässt auf die Donoreigenschaften des korrespondierenden Siloxids schließen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass Silicium-spezifische Eigenschaften bezüglich der Natur von Si–O-Bindungen in Siloxiden^[70], Silanolen oder Siloxanen^[72] aber auch der Beteiligung an Wasserstoffbrücken^[73] nicht trivial zu erklären sind und daher in der Literatur immer noch oft kontrovers diskutiert werden. Der Alkoxy-Ligand kann prinzipiell mit seinen freien Elektronenpaaren jeweils als einfacher σ -Donor und zweifacher π -Donor auftreten. Daneben findet häufig auch eine verbrückende Koordination statt, in der zwei oder drei Metall-Sauerstoff-Kontakte vorliegen. Ein Erklärungsansatz beschreibt die Unterschiede im Siloxy-Liganden dadurch, dass die O_π -Orbitale verstärkt mit den tiefer liegenden π -symmetrischen σ^* -Orbitalen der Si–C-Bindungen wechselwirken können, wodurch eine negative Hyperkonjugation entsteht (Abb. 15).^[70] Dadurch verringert sich die Stärke der π -Donation durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff.

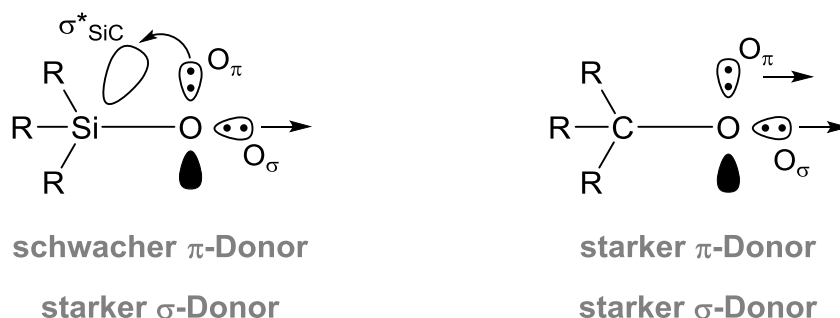


Abb. 15: Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Siloxy- und Alkoxy-Ligand.^[70]

Solche Hyperkonjugationen diskutieren WEINHOLD und WEST ausführlich für Si–O–Si- bzw. Si–O–C-Bindungen.^[72] Basierend auf detaillierten DFT-Studien resümieren sie, dass über die Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare in die σ^* -Orbitale der Si–C-Bindung erklärt werden kann, warum Siloxane derart schwache LEWIS-Basen sind (Abb. 16). Außerdem betonen sie ausdrücklich, dass die Si–O-Bindung eine polar-kovalente Bindung ist und nicht als

hauptsächlich ionisch betrachtet werden darf. Diese elektronische Situation sollte sich auf das Siloxy-Anion übertragen lassen und stellt ein „exakteres“ Modell dar als dasjenige in Abb. 15.

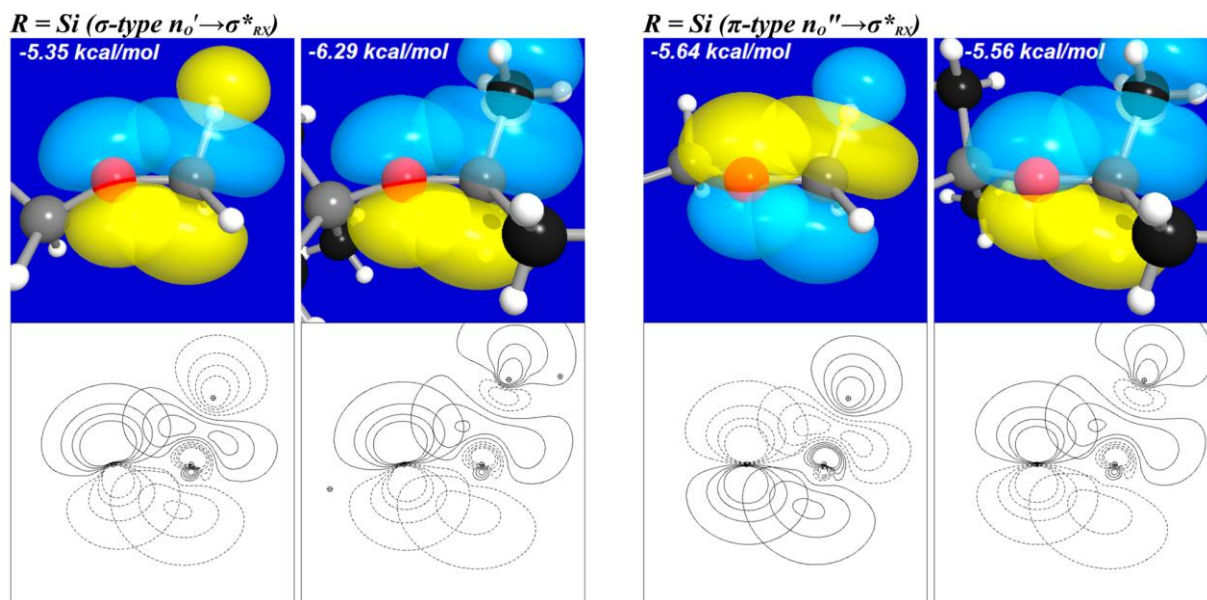


Abb. 16^{III}: Die geringe LEWIS-Basizität von Siloxanen relativ zu Ethern ist eine Folge negativer Hyperkonjugation.^[72] Links: Orbitale der σ -Bindung in Disiloxan bzw. Hexamethyldisiloxan; Rechts: Orbitale der π -Bindung in Disiloxan bzw. Hexamethyldisiloxan (Grau: Silicium; Rot: Sauerstoff; Schwarz: Kohlenstoff; Weiß: Wasserstoff).

Welche experimentell beobachtbaren Voraussagen lassen sich diesem Hyperkonjugationsmodell abgewinnen? Findet eine Koordination an ein Metall statt, sollte sich die Si–O-Bindung verlängern und die Si–C-Bindung verkürzen, da die freien Elektronenpaare, anstatt in das σ^* -Orbital, zum positiv geladenen Metallzentrum hin polarisiert werden. In einem Übersichtsartikel vergleicht KREMPNER eine Reihe von cyclischen und acyclischen Titansiloxiden im Hinblick auf die Si–O- und Metall–O-Abstände abhängig davon, wie elektropositiv das Metallzentrum ist.^[70] Als Extremwert und Vertreter einer „echten“ ionischen Bindung dient das Kaliumtriphenylsiloxid **74**, in dem der schwächste Kontakt zu einem Metallzentrum vorhanden ist und dementsprechend der kürzeste Si–O-Abstand von 157 pm vorliegt. Mit zunehmend elektronenziehenden Resten am Titanzentrum in den Verbindungen **75** bis **79** geht tatsächlich die Verlängerung der polaren kovalenten Si–O-Bindungen einher, allerdings äußert sich KREMPNER nicht zu etwaigen Veränderungen der Si–Si-Abstände. An weiteren acyclischen Beispielen von Triphenylsiloxiden des Titans wird zudem gezeigt, dass keine signifikante Winkelabhängigkeit in den Ti–O-Abständen zu finden ist. Tendenziell sollen die Metall–O–Si-Winkel jedoch größer sein als bei analogen Alkoxiden, da Silicium eine höhere

^{III} Verwendung der Abbildung mit freundlicher Genehmigung durch die Rechtsinhaber. Copyright 2013 American Chemical Society.

positive Ladung trägt und dementsprechend stärkere elektrostatische Abstoßung zum Metall gegeben ist.

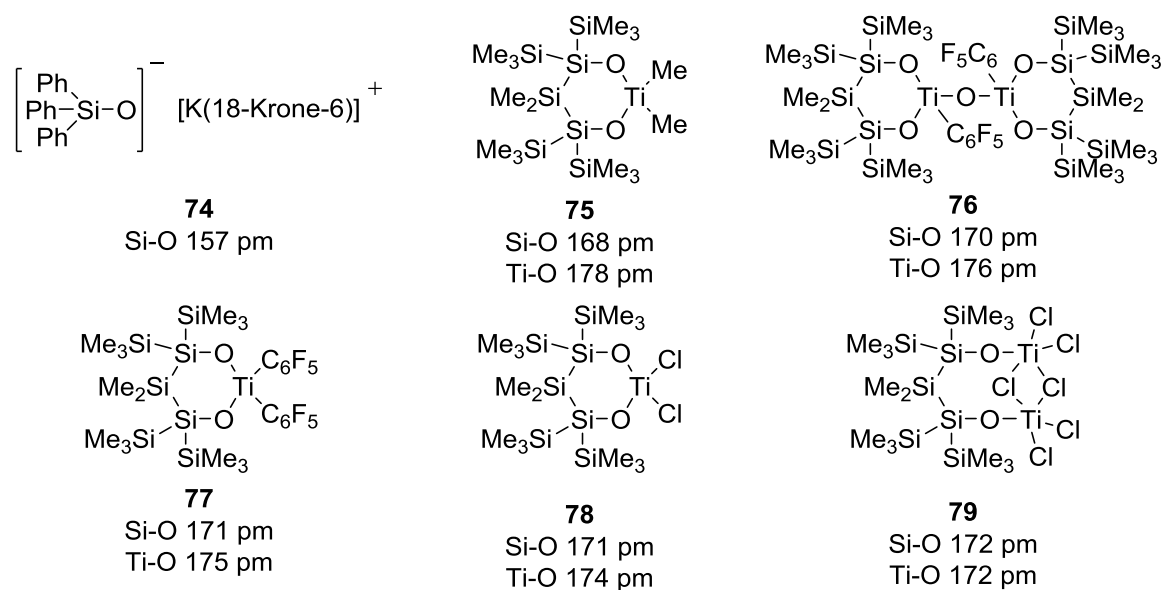


Abb. 17: Cyclische und acyclische Titansiloxide zeigen abhängig von der Elektronegativität des Metalls verschiedene Si-O- und Ti-O-Abstände.

3.2.2 Einblick in die Strukturchemie der Metalloxane und Siloxide

Historisch kann die Entdeckung des CRONSTEDT-Zeoliths 1756 als Anfangspunkt der Erforschung anorganischer poröser Materialien betrachtet werden (Abb. 18^{IV}).^[74,75] Der Name bezieht sich auf den Umstand, dass bei Erwärmung Wasserdampf aus dem Mineral austritt, und leitet sich von griechischen *zeein lithios*, „siedender Stein“, ab. Am Anfang des 20. Jahrhunderts wurde weiterhin beobachtet, dass Zeolithe kleine Moleküle wie Wasser, Methanol oder Ameisensäure absorbieren können, größere jedoch nicht mehr. Dies wurde mit der Porosität dieser Mineralien erklärt und führte zum Konzept der Molekularsiebe, welche schließlich das Feld der MOF-Chemie (*Metal Organic Frameworks*) eröffneten. Diese finden heute zahlreiche technische Anwendungen als Adsorber oder heterogene Katalysatoren und werden synthetisch im Gigatonnen-Maßstab hergestellt.^[7] Chemisch sind Zeolithe eine Gruppe von Alkalimetall-Alumosilicaten. Siloxane, in welchen Silicium ge-

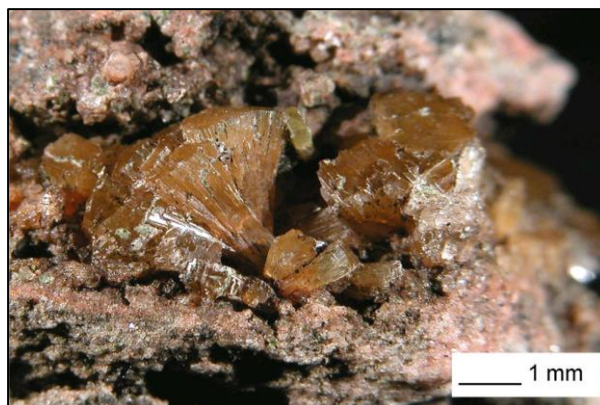


Abb. 18: CRONSTEDT-Zeolith aus der Leveäniemi Kupfermine in Schweden.^[75]

^{IV} Verwendung der Abbildung mit freundlicher Genehmigung durch die Rechtsinhaber. Copyright 2007 Elsevier.

gen ein Metall ausgetauscht wurde, werden auch Metalloxane genannt. Damit ist dieser Begriff eigentlich gleichbedeutend mit Siloxid; die Unterscheidung resultiert meist daraus, aus welcher Sichtweise die entsprechende Struktur betrachtet wird. In der Molekülchemie ist eher „Siloxid“ gebräuchlich, in der Festkörperchemie bzw. Materialwissenschaften finden sich „Metalloxane“. Meist ausgehend von Silandiolen oder Triolen, wurden umfangreiche Untersuchungen zum möglichst gesteuerten Aufbau von Metalloxanen durchgeführt und eine Reihe von umfangreichen Übersichtsartikeln gibt einen guten Einblick über die strukturelle Vielfalt.^[76,41,40] Grundsätzlich gilt die Vorhersagbarkeit der letztlich erhaltenen Strukturen als sehr gering. Die meisten Untersuchungen folgen dem Ziel, durch geeignete Si–O-Bausteine diesem Umstand entgegenzukommen. Zurückzuführen ist diese Problematik auf die vielen möglichen Bindungsmodi, welche in den Metalloxanen realisiert werden können. Diesen Umstand haben die Metalloxane allerdings auch mit den nah verwandten Metallphosphonaten gemein, welche viele Parallelen zueinander aufweisen. Der Aufbau der Metalloxane lässt sich vor allem für einfache Organosiloxide systematisieren.^[76] Abhängig von der Anzahl und Größe der organischen Substituenten am Silicium werden Fragmente erhalten, welche terminal (R_3SiO), linear verbrückend (R_2SiO_2) oder dreidimensional verbrückend ($RSiO_3$ bzw. SiO_4) sind. Diese Si–O–M-Fragmente aggregieren dann soweit, bis Ladungsausgleich und Sättigung der Koordinationssphären der Metalle erreicht sind. Alternativ kann der Ladungsausgleich allerdings durch kleine Anionen wie Halogenide am Metall und die koordinative Sättigung durch koordinierende Lösungsmittel erreicht werden. Dafür ergibt sich bereits für einfache Siloxide eine Reihe von möglichen Strukturen, welche sich beliebig fortführen ließe (Abb. 19). In der Regel bilden diese einfachen Motive die Kernstrukturen, welche in den ausgedehnteren Metalloxanen vorzufinden sind.

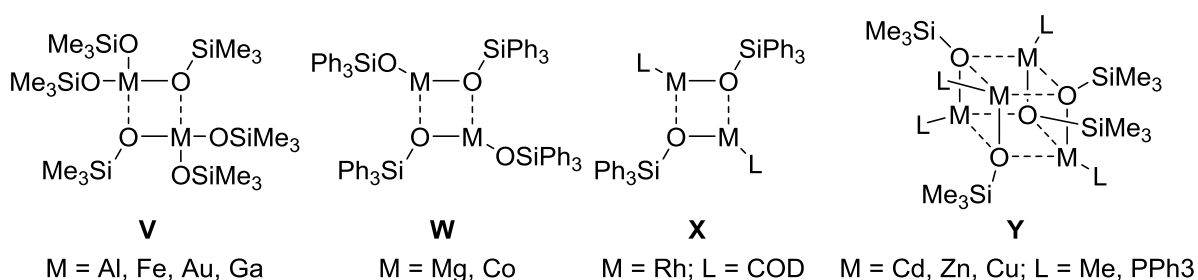


Abb. 19: Grundlegende Struktur motive, zu denen sich Si–O–M-Fragmente verbinden können.

Ausgehend von Diolen und Triolen sowie deren partiell kondensierten Formen nimmt die Vielfalt nochmals deutlich zu mit verschiedensten, meist sehr ausgedehnten Käfigstrukturen. Aufgrund der Relevanz sollen hier allerdings nur die von Disiloxandiol abgeleiteten Siloxide näher erläutert werden. Da diese als zweifach geladene, anionische Liganden auftreten, muss zum Ladungsausgleich je nach Sterik eine Aggregation zu teilweise bimetallic Systemen stattfinden (Abb. 20). 1:1-Komplexe wie **Z** und **AA** sind nicht nur im Sinne von Metallkomplexen interessant, sondern auch aufgrund ihrer Ringspannung insbesondere im Fall von Stannasiloxanen als Ausgangsverbindungen für die ROP anorganischer Polymere.^[77,78] Diese Strukturtypen werden im nächsten Kapitel vermehrt auftreten, wo aktuelle

Entwicklungen von Siloxiden vorgestellt werden. Grundsätzlich bewegen sich die Forschungen zu Metalloxanen also in einem Grenzgebiet zwischen der klassischen Festkörper- und Molekularchemie sowie den Materialwissenschaften. Dabei steht die Entwicklung und Modifikation von Zeolith-artigen Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften im Vordergrund. Ebenfalls von hohem Interesse ist das Nachbilden der Oberfläche heterogener Katalysatoren auf molekularem Maßstab, da diese mit den Methoden der Molekülchemie besser analysiert werden können. Die chemischen Abläufe auf heterogenen Katalysatoren sind meist unklar, da diese nicht einsehbar sind.

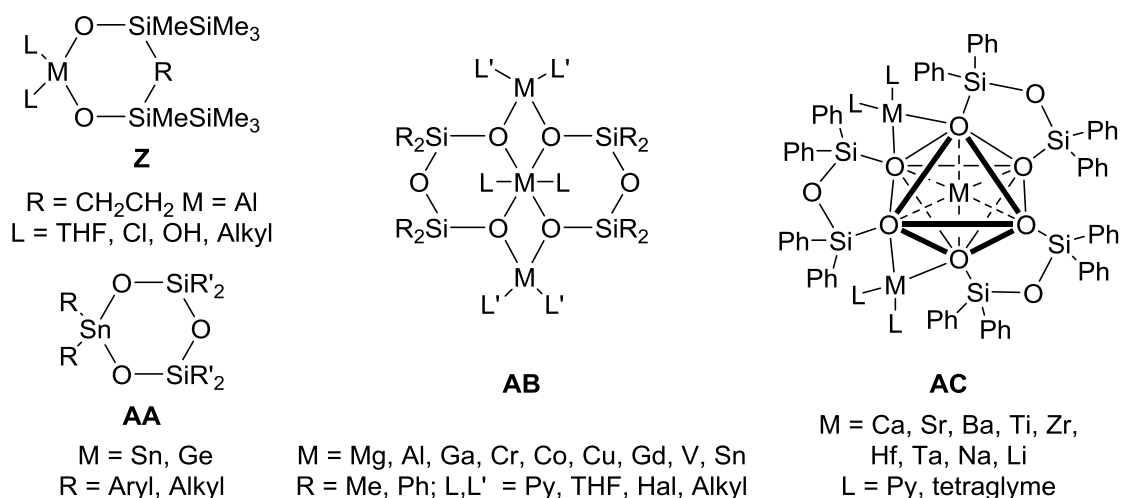
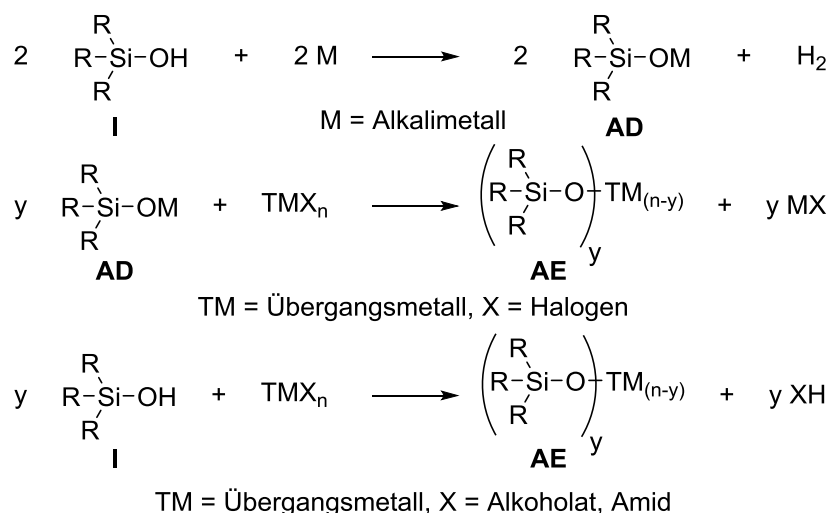


Abb. 20: Strukturen von Siloxiden ausgehend von Disiloxandiolen bzw. Disilanolen.

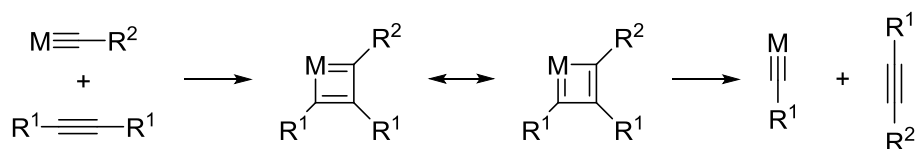
Schließlich soll noch die Synthese von Siloxiden kommentiert werden (Schema 19). Diese verläuft oft über die Deprotonierung der entsprechenden Silanole **I** mit Alkalimetallen oder Metallhydriden. Für manche Metalle, vor allem schwerere Übergangsmetalle, muss ausgehend von Alkalimetallsiloxiden **AD** eine Salzmetathesereaktion durchgeführt werden, um zu deren Siloxiden **AE** zu gelangen. Für frühe Übergangsmetalle eignet sich die Umsetzung mit den entsprechenden Metallalkoholaten oder -amiden.^[70] Damit ist die grundlegende Vorgehensweise prinzipiell identisch zu der zur Synthese von analogen Alkoholaten und beinhaltet oft relativ drastische Deprotonierungsbedingungen.



Schema 19: Übliche Synthesewege zu Metallsiloxiden.

3.2.2.1 Molekulare Siloxide basierend auf einfachen Silanolen

Einfache Siloxide werden aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit mit den Alkoxiden meist in direkter Analogie dazu untersucht. Die geringen Unterschiede in den elektronischen und sterischen Eigenschaften bieten sich daher zum „Feinjustieren“ von Katalysatorsystemen an. Für die Alkinmetathese werden Molybdän- und Wolframnitridkatalysatoren verwendet, welche durch Alkoxide koordiniert werden (Schema 20). Bisherige Katalysatorsysteme waren jedoch mit vielen funktionellen Gruppen inkompatibel und Versuche mit modifizierten Alkoxidgruppen führten nicht zum gewünschten Ergebnis.



Schema 20: Prinzipieller Ablauf der Alkinmetathese an Metallnitriden.

Der Gruppe um FÜRSTNER gelang es durch Austausch der Alkoxide durch einfaches Triphenylsiloxid die Eigenschaften maßgeblich zu verbessern (Abb. 21).^[79] Nicht nur die katalytische Aktivität und breitere Toleranz für funktionelle Gruppen waren dabei ein betrachteter Gesichtspunkt, sondern auch die leichtere Handhabbarkeit. Der aktive Katalysator **82** wird dabei aus den stabilen und an der Luft handhabbaren Präkatalysatoren wie **83** *in situ* erzeugt.^[80] Solche Präkatalysatoren scheinen für die Alkoxide aufgrund ihrer höheren Donorstärke nicht zugänglich und auch elektronenziehende Gruppen wie in **80** und **81** können die elektronischen Eigenschaften nicht derart verändern, wie sie bei einfachen Siloxiden bereits von vornherein vorliegen.

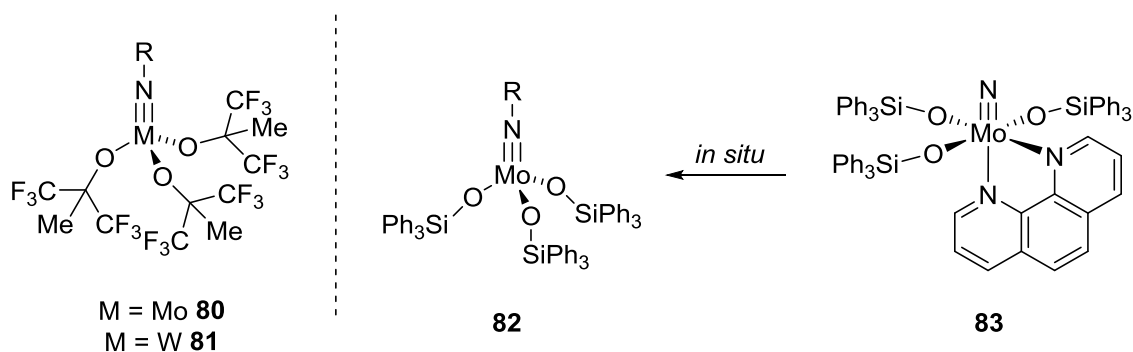
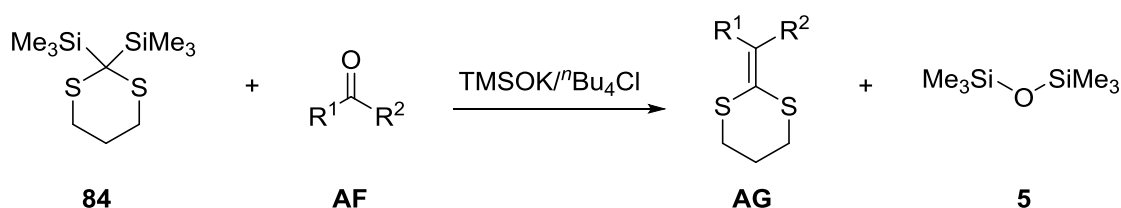


Abb. 21: Links: Nitrido-Alkoxido-Komplexe des Molybdäns (**80**) und Wolframs (**81**) sind aktive Katalysatoren in der Alkinmetathese. Rechts: Das analoge Siloxid **82** ist effektiverer Katalysator und kann zudem aus dem stabilen Präkatalysator **83** *in situ* erzeugt werden.

Ein besonders herausragendes Beispiel Siloxide in der Katalyse einzusetzen lieferte kürzlich die Gruppe um O'SHEA. Dabei wurde das Trimethylsiloxy-Anion als LEWIS-basischer Katalysator in einer PETERSON-Olefinierung eingesetzt, mit deutlich höherer Effizienz als klassisch unter Einsatz einer Fluorid-Quelle (Schema 21).^[81] Das Anion wird dabei *in situ* aus Kaliumtrimethylsiloxid und *n*-Butylammoniumchlorid erzeugt, wobei in unpolaren Lösungsmitteln Kaliumchlorid ausfällt und so das freie Trimethylsiloxy-Anion vorliegt. Dieses aktiviert daraufhin das maskierte Carbanion **84**, wobei Hexamethylsiloxan (**5**) freigesetzt wird und die Reaktion antreibt. Auch hier betonen die Autoren, dass neben der gesteigerten Reaktivität die Handhabung deutlich leichter sei als bei den bisher etablierten Methoden, da nur luftstabile Verbindungen und milde Reaktionsbedingungen Einsatz finden. Weiterhin konnte diese Methodologie auch noch auf die diastereoselektive Addition von Alkyl- und Arylsilanen an Sulfinylimine ausgeweitet werden.^[82]



Schema 21: Durch *in situ* generiertes Trimethylsiloxy-Anion katalysierte PETERSON-Olefinierung eines Dithians **84**.

3.2.2.2 Molekulare Siloxide basierend auf Disilanolen und Trisilanolen

Ähnlich wie bei den Silanolen sind in den letzten Jahren auch vermehrt Publikationen zu Siloxiden aus einem organisch-chemischen Blickwinkel erschienen.^[70] Die ungewöhnlichen Eigenschaften als Ligand für Übergangsmetalle stehen dabei immer mehr im Vordergrund als das fast schon traditionell genannte Potential als Si-O-Baustein in entsprechenden Mate-

rialien. Ein wesentlicher Unterschied dabei ist, dass das Verhalten in Lösung nun intensiver betrachtet wird, da nun Systeme auftreten, welche im Gegensatz zu den allermeisten Metalloxanen löslich sind.

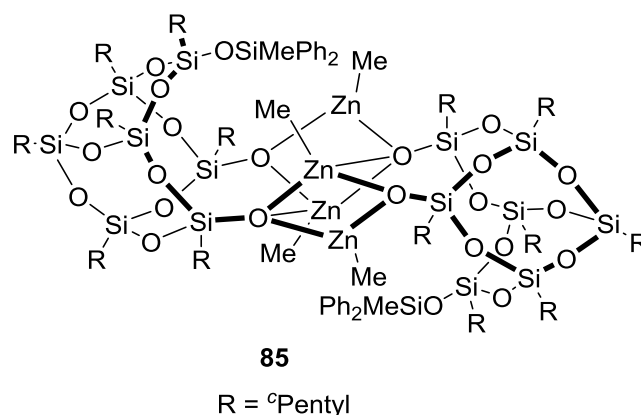


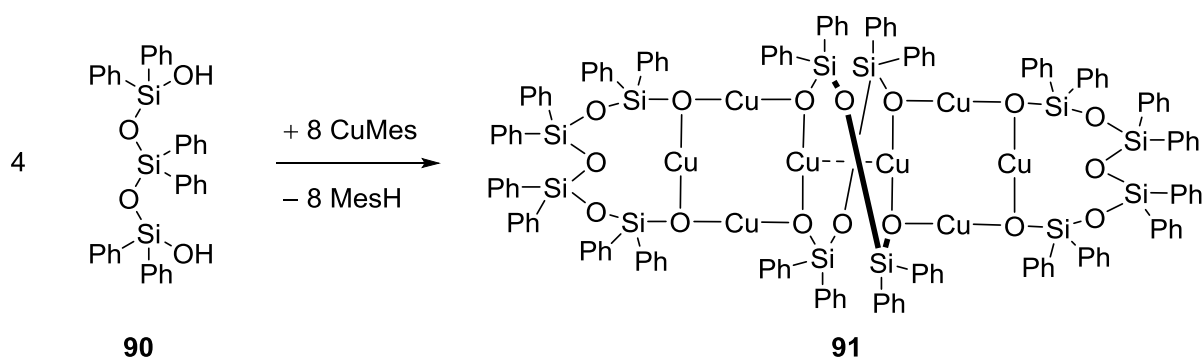
Abb. 22: Ein Zink-Katalysator für die Copolymerisation von Cyclohexen mit Kohlenstoffdioxid.

Ein relativ frühes Beispiel ist das Zink-Silsesquioxandisiloxid **85** von KEURENTJES *et al.* aus dem Jahr 2007.^[83] Hierbei sollte das Silsesquioxandiol die Oberfläche von Silicaten nachbilden, welche sonst als Träger für heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Die katalytische Aktivität von **85** in der Copolymerisation von Cyclohexen mit Kohlenstoffdioxid war am Ende vergleichbar mit der eines analogen heterogenen Katalysators.



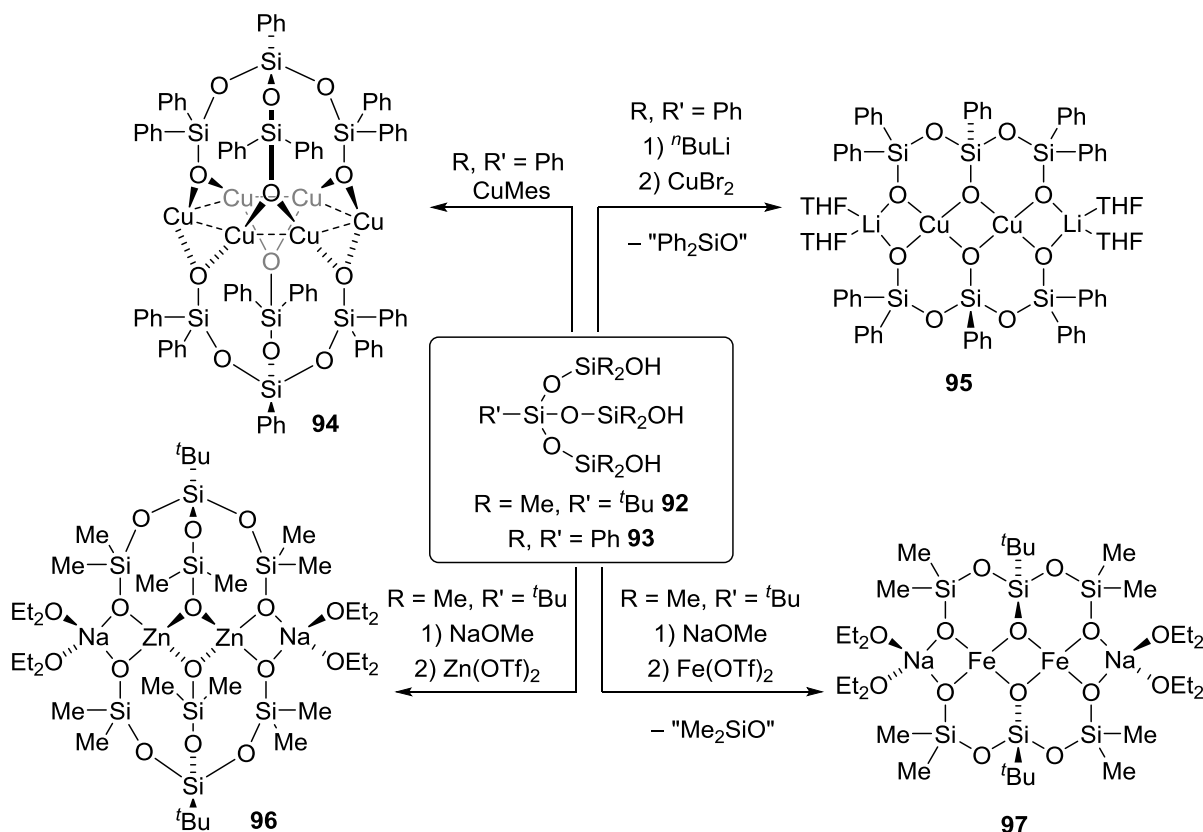
Schema 22: Kupfer(I)siloxid **86/87** zeigt ein temperaturabhängiges Aggregationsverhalten.

Der Vorteil bei der Verwendung eines solch starren und abschirmenden Silsesquioxan-basierten Liganden ist sicherlich auch, dass die Struktur in Lösung wahrscheinlich ebenso definiert bleibt wie im Festkörper. Viele Siloxide unterliegen in Lösung oft Gleichgewichten, bei denen sich die Aggregation verändert. Der Disiloxandisiloxid-Cluster **86/87** aus der Gruppe von LIMBERG zeigt ein solches temperaturabhängiges Aggregationsverhalten.^[84] Über NMR-Spektroskopie konnte die Bildung einer anderen definierten Verbindung bei Erhöhung der Temperatur beobachtet werden, welche als das deaggregierte Siloxid **88/89** interpretiert wurde (Schema 22).



Schema 23: Unerwartete Austauschreaktionen führten zum Kupfer(I)Siloxid **91**.

Hervorzuheben ist hier jedoch die Beobachtung, welche LIMBERG *et al.* machten, wenn das Trisiloxandiol **90** eingesetzt wurde. Das resultierende Aggregat **91** enthielt unerwarteterweise anstatt des eingesetzten Liganden Tetrasiloxan- und Disiloxandisiloxide (Schema 23). Daraus folgerten die Autoren, dass LEWIS-saure Metallzentren die Spaltung von Si–O–Si-Gerüsten ermöglichen, sodass diese sich innerhalb der Reaktionslösung zu neuen Siloxanen umlagern können.



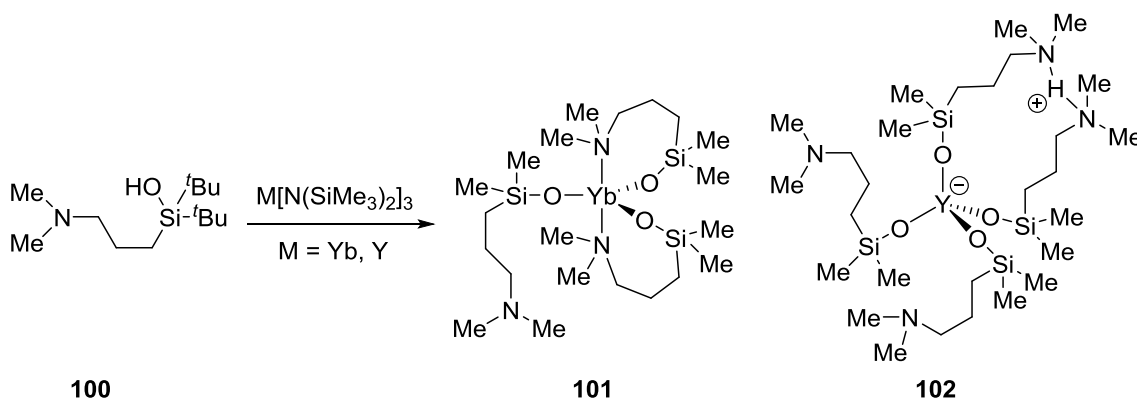
Schema 24: Abhängig davon, welche Koordinationsgeometrie am Metallzentrum bevorzugt wird, werden Teile des Siloxantriol-Liganden als Siloxan abgespalten.

Ein ähnliches Verhalten konnten LIMBERG *et al.* bei dem tripodalen Siloxantriol **92** beobachten, welches zum entsprechenden Eisen(II)siloxid umgesetzt werden sollte (Schema 24).^[85]

planar koordiniert wird. Befindet sich eine zusätzliche SiMe_2 -Einheit zwischen den Siloxy-Gruppen, wird das zentrale Zink nunmehr tetraedrisch koordiniert. Ebenfalls planar ist das bimetallische Siloxid **98**.^[90] Dieses erreicht den Ladungsausgleich durch Koordination an zwei einwertige Metallzentren, in diesem Fall Lithium. Den Autoren gelang es mit **98**, Sauerstoff zu aktivieren, wobei dieser als Peroxo-Brücke zwischen Chrom und Lithium erhalten wird. Ein vergleichbares Chrom-Lithium-Siloxid konnte durch dieselben Autoren auch mit einem Trisilanol hergestellt werden, wobei keine Abspaltung eines Siloxans berichtet wurde.^[91] Um ein Siloxid-Komplex zu erhalten, welcher für organische Katalyse Zwecke geeignet ist, wäre eine nicht aggregierte Struktur wünschenswert. Zur Stabilisierung einer solchen Struktur, mussten KREMPNER *et al.* die Siliciumzentren ihres Siloxids **99** mit sterisch äußerst anspruchsvollen Resten ausstatten.^[92] Das erhaltene Siloxid **99** erwies sich als äußerst effektiver Katalysator in der MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reduktion von Carbonylen zu Alkoholen. Hervorzuheben ist, dass sich dieser Katalysator im direkten Vergleich mit dem analogen, bisher verwendeten Alkoxy-System als überlegen herausgestellt hat.

3.2.2.3 Siloxide mit zusätzlichen funktionalen Gruppen

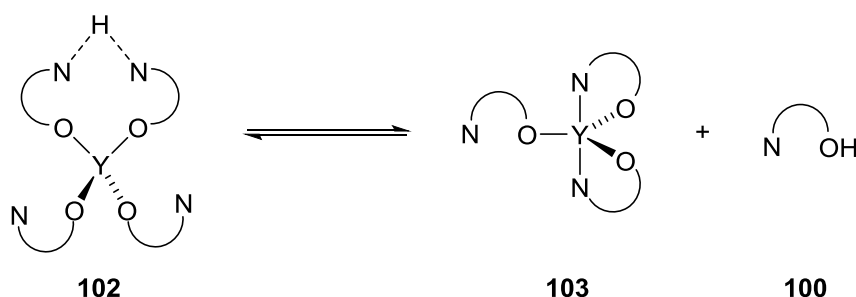
Alle bisher vorgestellten Siloxide beinhalteten nur einfache oder mehrzählige Siloxy-Liganden. Es haben sich nur sehr wenige Gruppen mit komplexeren Siloxiden mit zusätzlichen Heterodonorgruppen oder gar Chiralität befasst, nicht zuletzt, weil bereits die reine Siloxidchemie ein breites und anspruchsvolles Feld darstellt. Diese wenigen Beispiele sollen hier im Detail besprochen werden, da sie die direkten Vorarbeiten zu der vorliegenden Arbeit darstellen.



Schema 25: Isolierte Komplexe des Aminosilanol **100** mit Yttrium und Ytterbium.

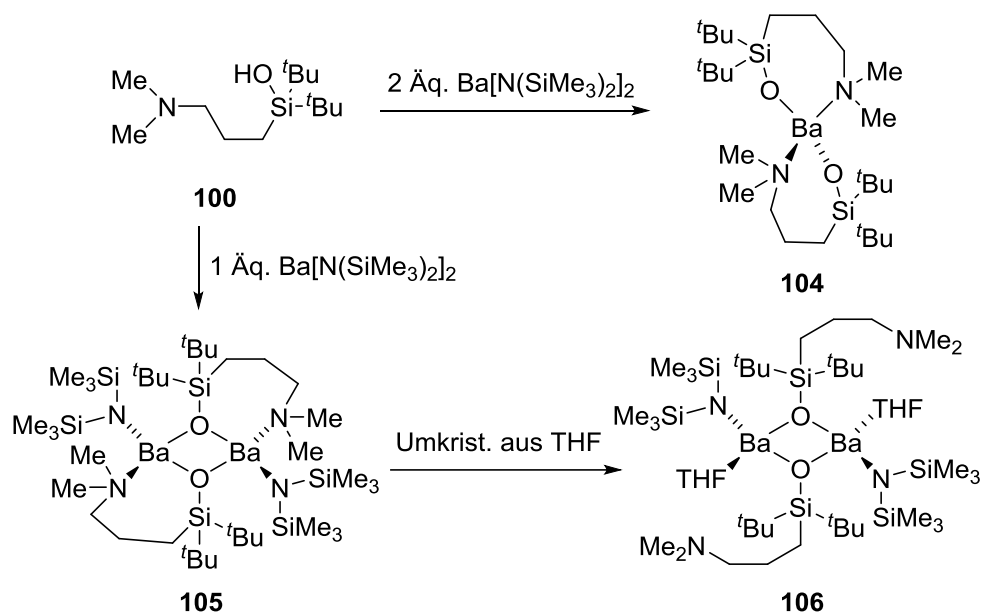
Die ersten Arbeiten stammten aus dem Jahr 1994 aus der Gruppe um BUSHNELL und befassen sich mit Aminosiloxiden als Liganden an Seltenerdmetallen.^[93] In diesem Zeitraum befassten sich viele Gruppen mit der Synthese von Seltenerdalkoxiden und -Siloxiden, welche für MOCVD- oder Sol-Gel-Prozesse zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Mischoxiden sehr gefragt waren.^[94] Die Siloxide sollten löslich sein und ausreichend flüchtig, um diese gut destillativ reinigen zu können bzw. für MOCVD-Prozesse nutzen zu können. Gleichzeitig sollte die Pyrolyse zu möglichst definierten Oxiden verlaufen. Zu diesem Zweck setzten BUSHNELL *et al.* das Aminosilanol **100** zu den entsprechenden Cer-, Yttrium- und Ytterbiumkomplexen um. Es gelang ihnen, die resultierenden Yttrium- und Ytterbiumsiloxide **101** und

102 kristallographisch zu charakterisieren (Schema 25). Überraschenderweise bildete sich nicht die erwartete oktaedrische Koordinationsgeometrie aus, wie diese bei vergleichbaren Alkoxid-Komplexen der Fall ist. Bei dem Ytterbiumsiloxid **10a** liegt eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie vor, wobei ein Aminosiloxid lediglich über das Sauerstoffzentrum koordiniert, während die Aminogruppe frei vorliegt. Bei dem Yttriumsiloxid **102** koordinieren sogar alle Aminosilanole nur über Sauerstoff und zusätzlich liegt ein Amin protoniert vor.



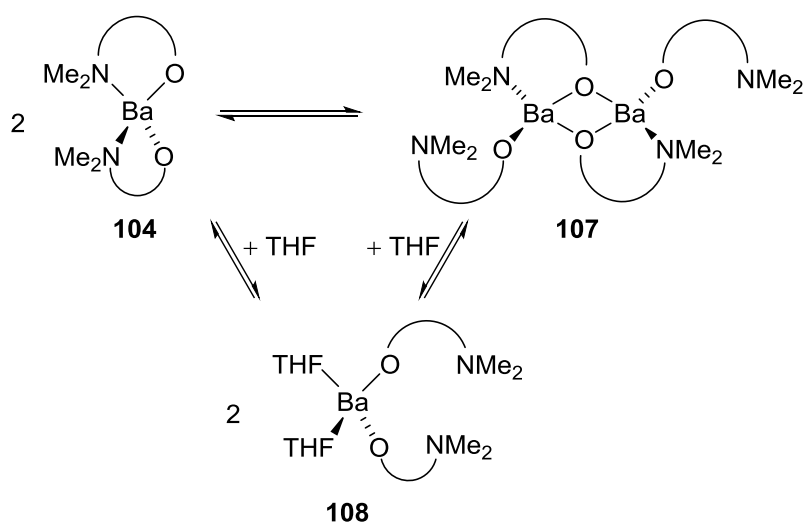
Schema 26: In Lösung liegt das Yttriumsiloxid **102** im Gleichgewicht mit **103** vor.

Die Situation in Lösung wurde durch NMR-Studien untersucht und Gemische verschieden koordinierter Komplexe wurden beobachtet. Die Autoren interpretierten dies insoweit, dass jeweils Gleichgewichte zwischen der im Kristall beobachteten Siloxidstruktur **102** und einem Komplex **103**, welcher nur von drei Siloxiden koordiniert wird, vorliegen. Temperaturabhängige NMR-Experimente zeigten weiterhin, dass **102** bei niedrigen Temperaturen bevorzugt vorliegt. Eine ähnliche Situation schildern die Autoren in einer Folgepublikation, in welcher Bariumkomplexe mit demselben Liganden untersucht wurden.^[93b] Abhängig von der gewählten Stöchiometrie wurden entweder das mononukleare **104** oder dinukleare Siloxid **105** erhalten (Schema 27). Interessanterweise zeigte das mononukleare **104** eine sehr hohe Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und konnte nicht kristallographisch charakterisiert werden. Verbindung **105** weist soweit die Struktur auf, welche von einem einfachen Siloxid zu erwarten wäre (vgl. Abb. 19), wobei die Aminogruppen die Koordinationsstellen auffüllen, welche ansonsten durch Lösungsmittel oder weitere Siloxide besetzt wären. Tatsächlich berichten die Autoren, dass der Aminohenkel durch THF verdrängt werden kann, wenn **106** in Gegenwart von THF kristallisiert.



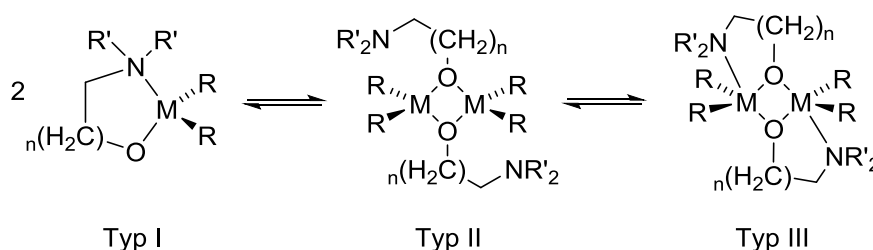
Schema 27: Die Struktur des Bariumsiloxyds ist abhängig von Stöchiometrie und Lösungsmittel.

Die Struktur des mononuklearen Siloxyds **104** ermittelten die Autoren aus den NMR-Spektren, wobei abhängig vom Lösungsmittel verschiedene Situationen vorliegen: In THF wurde nur ein Signalsatz beobachtet, in Benzol hingegen sind zwei verschiedene Verbindungen zu sehen. Dies interpretierten die Autoren als Gleichgewicht zwischen dem mononuklearen **104** und dem dinuklearen **107**, welches als höhere Aggregationsstufe betrachtet werden kann (Schema 28). In THF wird dann der Aminohenkel verdrängt, wie schon bei **106**, und nur noch die mononukleare Struktur von **108** liegt vor. Bei dieser Interpretation waren die Autoren sich jedoch nicht vollends sicher, ob und wie die Aminogruppen jeweils koordinieren und auch die Anzahl der THF in **108** wurde lediglich angenommen.



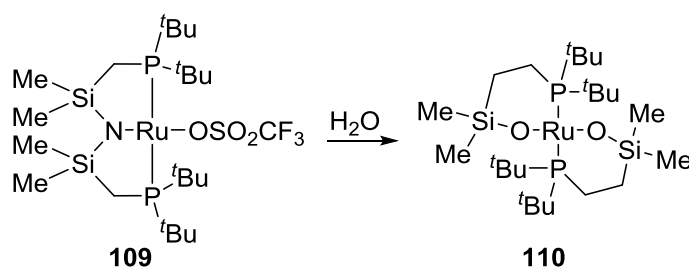
Schema 28: In nicht-koordinierenden Lösungsmitteln liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor, in koordinierenden Lösungsmitteln nicht.

Einige Jahre später wurde von MITZEL *et al.* das Verhalten von Aminoalkoxy-Liganden mit Aluminium und Gallium untersucht, wobei ein sehr ähnliches Verhalten in Lösung beobachtet wurde.^[95] Dabei findet eine Unterscheidung zwischen den Aggregationsmodi in die drei Typen I bis III statt (Schema 29). Die Gruppe um BUSHNELL hat augenscheinlich keine weiteren Untersuchungen zu ihren Aminosiloxiden verfolgt, wahrscheinlich weil die hohe Dynamik in Lösung dem ursprünglichen Ziel, diese als Ausgangsverbindungen für Mischoxide einzusetzen, im Wege stand.

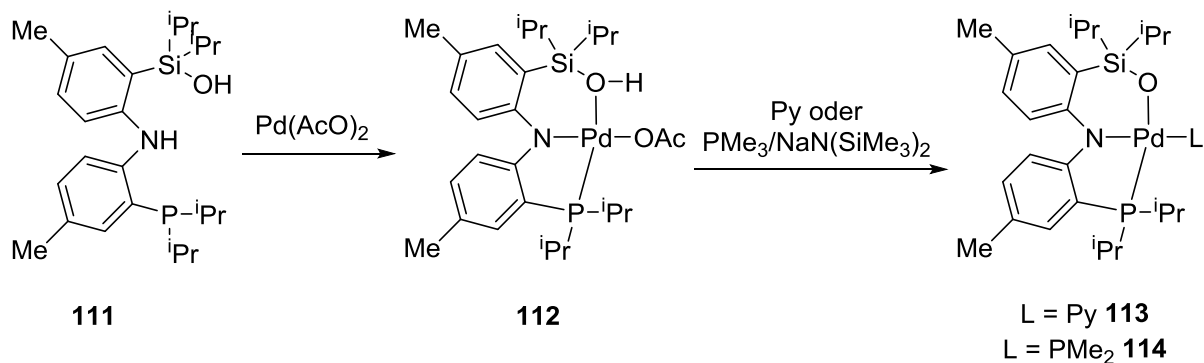


Schema 29: Aminoalkoxide des Aluminiums und Galliums können in drei Strukturtypen unterschieden werden ($n = 1, 2$).

Eher unabsichtlich hat die Gruppe um CAULTON durch Hydrolyse von Si–N-Bindungen einen Phosphansiloxido-Komplex des Rutheniums erzeugt (Schema 30).^[96] Im Kristall zeigte sich für den 14-Elektronen-Komplex **110** eine quadratisch planare Geometrie mit *trans*-Konfiguration, was auf die Abstoßung der *tert*-Butylgruppen zurückgeführt wurde. Außerdem ist **110** reaktiv gegenüber Carbonylen und Alkinen unter Bildung der entsprechenden Carbonyl- bzw. Alkinkomplexe.



Schema 30: Durch Hydrolyse des Silazans **109** wurde das Phosphansiloxid **110** erhalten.

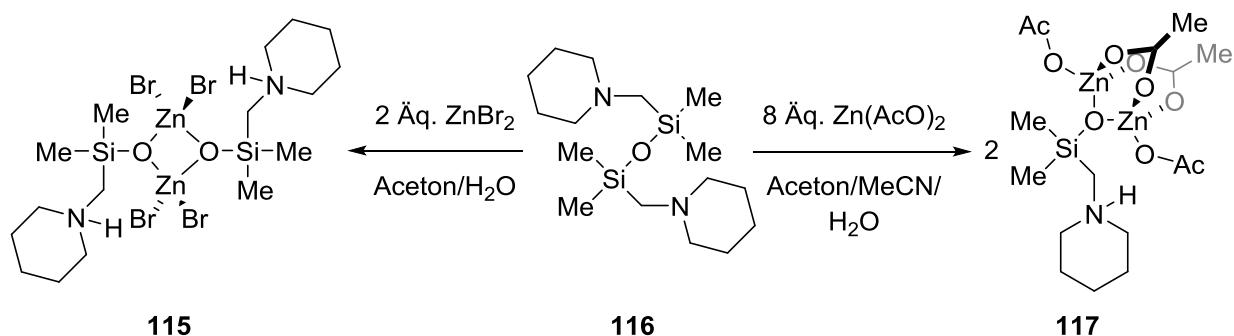


Schema 31: Stufenweise Deprotonierung des P–N–SiO-Pincers **111**.

Die Gruppe um OZEROV synthetisierte einen Phosphan-Amido-Siloxy-Pincerliganden **111** und ließ diesen an Palladium koordinieren (Schema 31).^[97] Besonders diskutiert wurde dabei die jeweilige Protonierung bzw. Deprotonierung der zentralen Amino-Gruppe und des äußeren Silanols. So gelang es, den Palladiumkomplex **112** in verschiedenen Protonierungsstufen zu isolieren, ohne dass die Koordination zum Metall gestört wurde. Dies stellt die soweit erste und auch einzige Verwendung einer Siloxy-Gruppe in einem Pincerliganden dar. Wie an dem Protonierungsverhalten zu sehen ist, bedarf es noch weiterer solcher Untersuchungen, um das Verständnis des doch recht komplexen Verhaltens von Silanolen in Anwesenheit von Metallen zu verstehen. An dieser Stelle sollen die Parallelen zur Thermolysinstruktur von SIEBURTH betont werden, in der die Frage, ob ein protoniertes Silanol eine stabile koordinative Bindung an ein Metallzentrum eingehen kann, aufgekommen ist (vgl. Abb. 12 in Kapitel 3.1.3.3).^[68] Alle weiteren bekannten Siloxide dieser Art stammen aus dem eigenen Arbeitskreis und werden im nächsten Unterkapitel gesondert betrachtet.

3.2.2.4 Arbeiten zu Siloxiden aus der eigenen Gruppe

Das letzte literaturbekannte Siloxid mit zumindest potentieller Heterodonorguppe stammt aus dem eigenen Arbeitskreis. Eine Besonderheit der Zinksiloxide von C. DÄSCHLEIN ist dabei, dass diese durch Spaltung eines Siloxans **116** unter bisher ungekannt milden Bedingungen erzeugt wurden (Schema 32).^[98] Bisher erfolgte die Spaltung der chemisch äußerst inerten Siloxanbindung durch Kochen in konzentrierter KOH-Lösung. Hier reichte bereits die Anwesenheit eines einfachen Zinksalzes in wässrigem Aceton, um zum Siloxid zu gelangen. Es resultierten Siloxide **115** und **117** mit Zinkbromid und -acetat, welche Strukturmotive ausbilden, die vergleichbar sind mit den Siloxiden aus dem letzten Kapitel. Aus diesen Beobachtungen folgten zwei zentrale Fragen: Auf welche Weise vermag das Zinksalz die Siloxanbindung zu spalten und welche thermodynamische Triebkraft liefert das entstehende Zinksiloxid im Austausch für die erwartungsgemäß günstigere Siloxanbindung? Letzteres wurde über den zwitterionischen Effekt erklärt, da die Ammoniumgruppen zu einer doppelten intramolekularen Ladungstrennung führen. Dies sollte auch die ungewöhnlich hohe Stabilität gegenüber der hydrolytischen Spaltung der Metall–OSi-Bindung erklären.



Schema 32: Die unerwartete Spaltung von α -Aminosiloxanen **116** durch Zinksalze.

Um den Mechanismus der Siloxanspaltung besser nachvollziehen zu können hat C. DÄSCHLEIN diese mit einem vereinfachten Modell in quantenchemischen Rechnungen abgebildet (Abb. 24).^[99] Im ersten Schritt findet dabei eine Koordination des Zinks sowohl durch das Amin als auch durch das Siloxan-Sauerstoffzentrum statt. Eine solche Koordination erscheint zunächst zwar unwahrscheinlich, da Siloxane im Allgemeinen als kaum LEWIS-basisch gelten, dennoch resultiert dies in einem Energiegewinn.^[73] Der zweite Schritt ist der nucleophile Angriff des Wassers am Zinkzentrum an das Silicium, welches sich nun in räumlicher Nähe befindet. Damit folgt dieser Mechanismus dem allgemeinen CIPE-Konzept (*Complex Induced Proximity Effekt*).^[100]

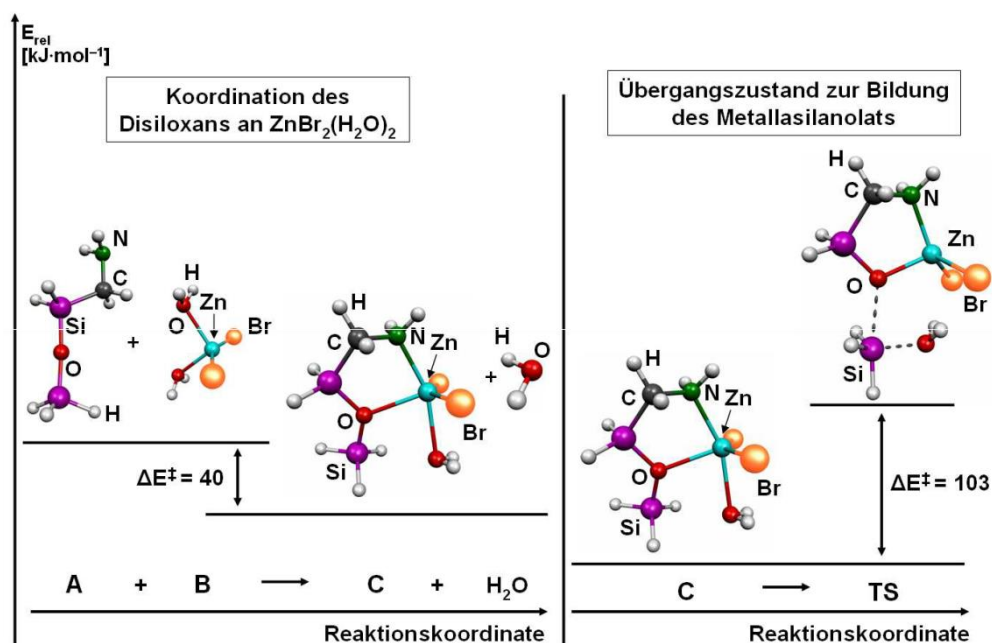


Abb. 24^V: Der Mechanismus der Zink-vermittelten Siloxanspaltung wurde von C. DÄSCHLEIN mit DFT-Methoden abgebildet.

^V Verwendung der Abbildung mit freundlicher Genehmigung durch die Rechtsinhaber. Copyright 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In seiner Dissertation hat C. DÄSCHLEIN noch weitere strukturelle Studien zu diesem Thema durchgeführt. Dabei wurden mehrere Strukturelemente der Ausgangssiloxane variiert und der Einfluss auf die erhaltenen Siloxide diskutiert.^[99] Alle im Rahmen dieser Untersuchungen synthetisierten Siloxide sind in Abb. 25 dargestellt.

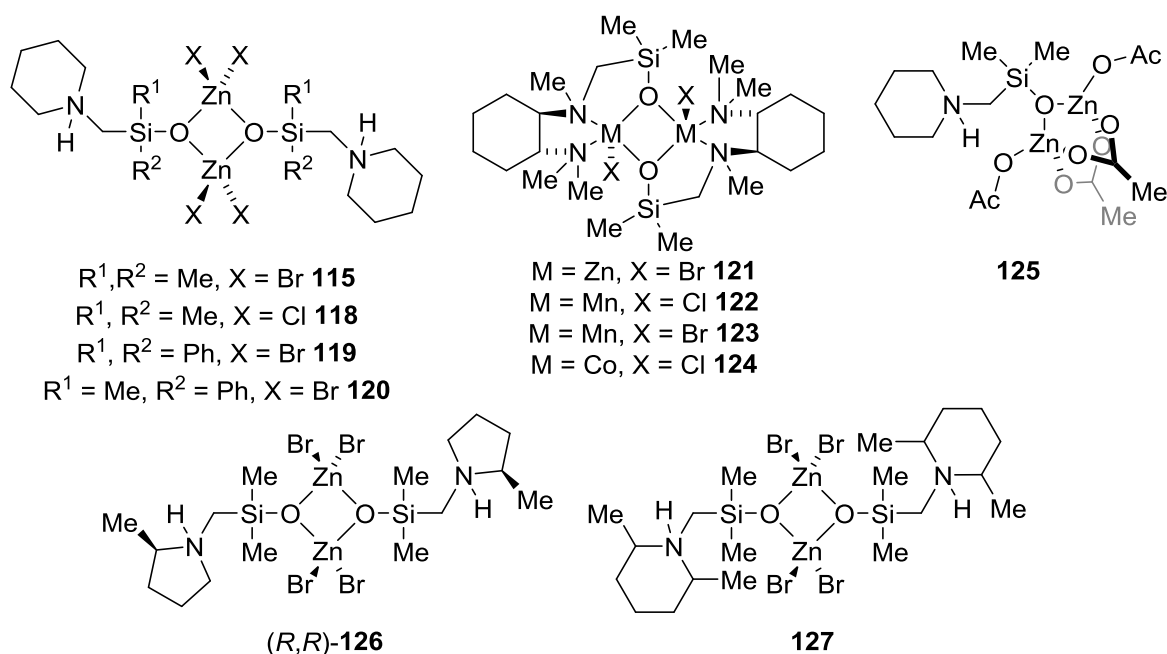
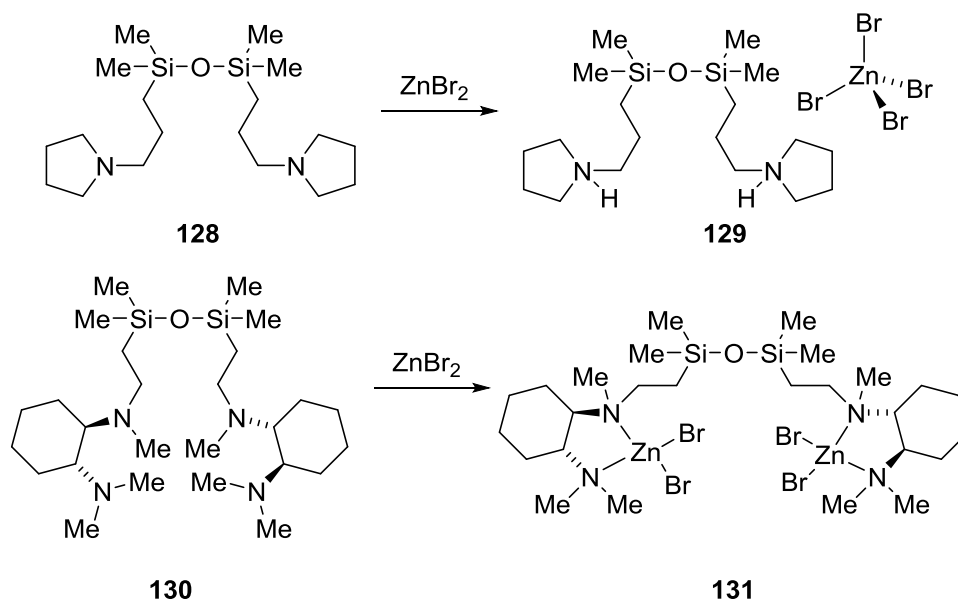


Abb. 25: Übersicht aller von C. DÄSCHLEIN synthetisierten Siloxide.

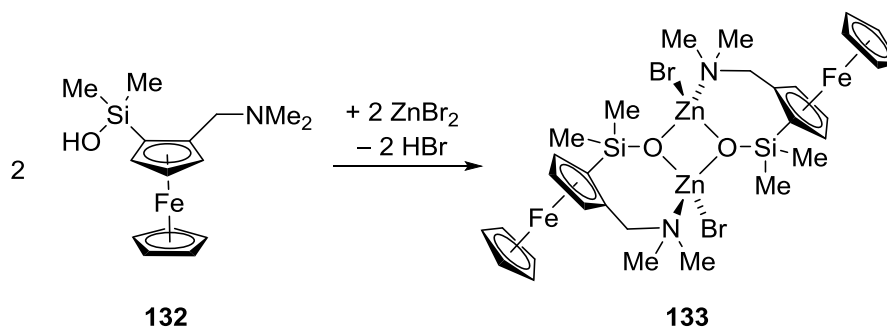
An dem Strukturmotiv ändert sich praktisch nichts bei Variation des Halogenids, der Substituenten am Silicium sowie des Amins. Es sind sogar erstmals mehrere chirale Vertreter vorhanden, allerdings befinden sich die Stereozentren zu weit außerhalb des zentralen Zn–O-Vierlings bzw. sind nicht markant genug um einen Einfluss auf dessen Symmetrie auszuüben, sodass die Siloxide im Kern inversionssymmetrisch bleiben. In allen Fällen findet auch keine Koordination des Aminhenkels statt. Eine Besonderheit stellen die Siloxide dar, dessen Siloxy-Liganden an (*R,R*)-TMCDA gebunden sind. Die Koordinationsgeometrie der Metallzentren ist ungewöhnlicherweise eine verzerrte quadratische Pyramide, da hier jeweils beide Amine koordinieren. Auch gelang es weiterhin neben Zink auch Cobalt und Mangan in diesen Siloxanspaltungen einzusetzen.



Schema 33: Eine Verlängerung der Kette zwischen Amin und Silicium verhindert die Siloxanspaltung und führt nur zu den Komplexen **131** bzw. komplexen Salzen **129**.

Ein weiterer untersuchter Strukturparameter, welcher als kritisch beschrieben wurde, ist der Abstand zwischen Aminogruppe und Siloxanbindung. Eine Verlängerung um bereits eine CH_2 -Einheit führt dazu, dass keine Siloxanspaltung, sondern nur die entsprechenden Amino-Koordinationsverbindungen oder komplexen Salze isoliert werden konnten. Bei der Umsetzung des einfachen Aminosiloxans **128** mit diversen Metallsalzen berichtet C. DÄSCHLEIN die sofortige Bildung eines Niederschlags, welcher sich als komplexes Salz der Art **129** herausstellte. Mit dem (*R,R*)-TMCDA-Derivat **130** hingegen wurde der Zinkkomplex **131** erhalten. Daraus wurde geschlossen, dass bereits geringe Flexibilität in der Verbrückung die Siloxanspaltung unmöglich macht, da die relevanten Gruppen sich unter den Umständen nicht nahe genug kommen.

Schließlich wurde die Struktur der Siloxide in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Sämtliche Siloxide weisen eine äußerst geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf und die Aufnahme der Spektren erfolgte ausschließlich in DMSO oder Acetonitril. Bei den Untersuchungen konzentrierte sich C. DÄSCHLEIN vornehmlich auch das Siloxid **115** und **125**. Für beide wurde die Erhaltung der im Festkörper bestimmten Struktur in Lösung festgestellt.



Schema 34: Synthese von Siloxiden aus den Silanolen nach P. STEFFEN.

Schließlich hat noch P. STEFFEN in ihrer Dissertation ein Zinksiloxid **133** basierend auf dem Aminomethylferrocen-substituierten Silanol **132** synthetisiert (Schema 34).^[101] Anders als bei C. DÄSCHLEIN wurde dieses Siloxid durch formale Deprotonierung des Silanols und Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten. In der Struktur koordinieren daher die Aminogruppen an das Zinkzentrum und das Strukturmotiv ist analog zu **105** von BUSHNELL *et al.* (vgl. Schema 27). In ihren Untersuchungen konnte P. STEFFEN noch zwei weitere Siloxide synthetisieren, darunter das isostrukturelle Organomagnesiumsiloxid **134** und Titansiloxid **135** (Abb. 26).

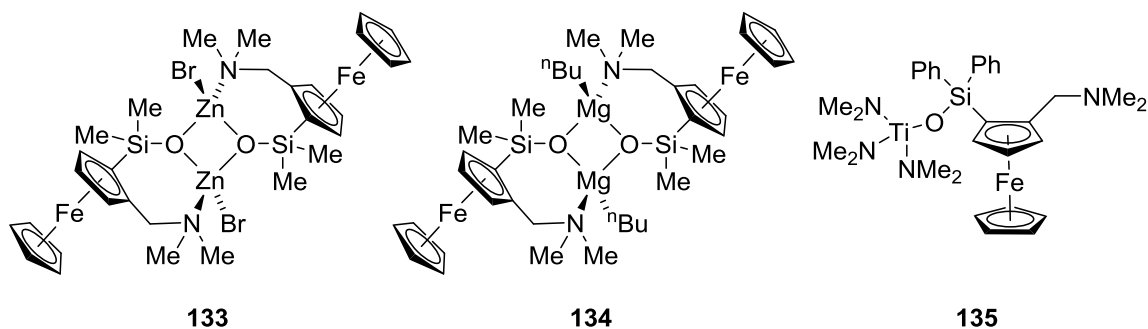


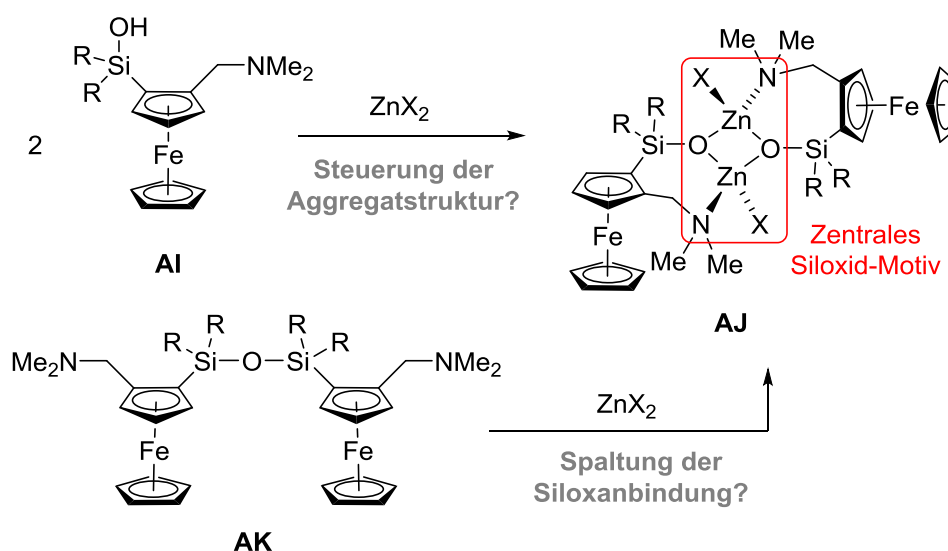
Abb. 26: Alle von P. STEFFEN synthetisierten Siloxide mit Ferrocen-Rückgrat.

4 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit chiralen Aminosilanolen sowie deren Siloxiden. Diese sollen auf dem planarchiralen (*N,N*)-Dimethylaminomethylferrocen-Rückgrat aufbauen, dessen stereochemischer und sterischer Einfluss auf die Stabilität und Struktur der erhaltenen Silanole und Siloxide betrachtet wird. Dem liegt die grundsätzliche Frage zugrunde, inwiefern der markante planarchirale Ferrocenyl-Substituent die relative Konfiguration auf dem Siliciumzentrum des jeweiligen Silanols oder Siloxids einzustellen vermag. Der erste Teil der Arbeit baut dabei direkt auf die Arbeiten von P. STEFFEN auf und befasst sich mit einfachen Aminosilanolen und -siloxiden. Im zweiten Kapitel wird der Synthese, Struktur und Stabilität von Aminosilandiolen nachgegangen, welche separat von dem im anschließenden dritten Kapitel behandelten Siloxiden betrachtet werden. Im letzten Kapitel wird schließlich eine neuartige Regioselektivität der Lithierung von disubstituierten Ferrocenen vorgestellt.

Chirale Siloxide aus einfachen Aminosilanolen

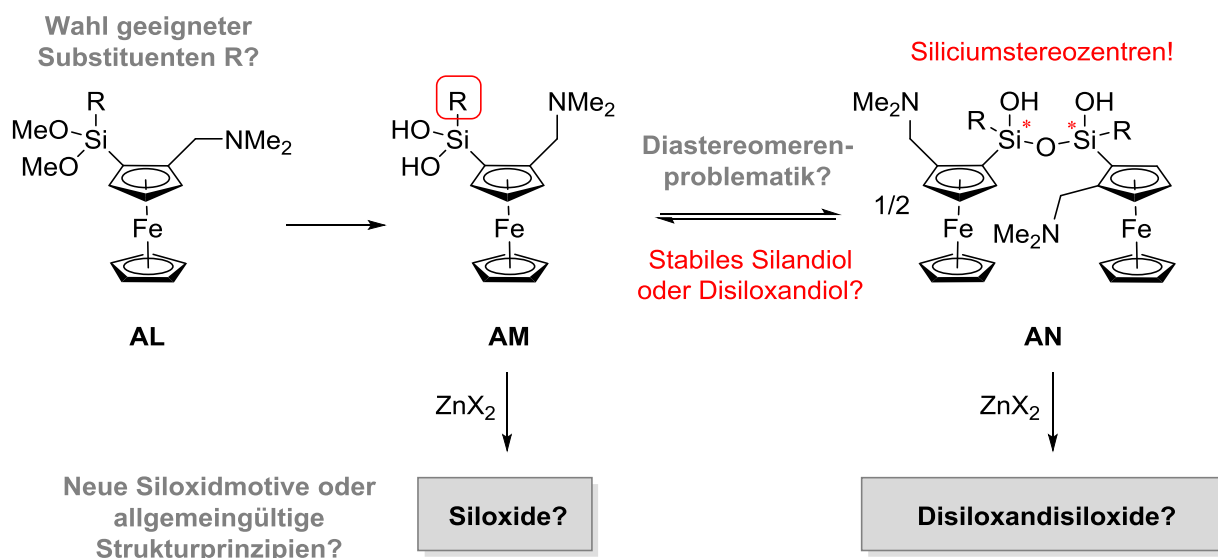
Die unmittelbaren Untersuchungsziele schließen direkt an die ersten Siloxide mit Ferrocen-Rückgrat von P. STEFFEN an.^[101] Dabei wird die Frage verfolgt, ob es mit dem markanten planarchiralen Ferrocenyl-Substituenten gelingt, die bisher stets inversionssymmetrischen Struktur motive der Siloxide **AJ** durch Einschränkung der möglichen Symmetrien zu beeinflussen, sodass entweder andere Strukturtypen oder andere Symmetrien vorliegen (Schema 35). Zudem soll auch das Verhalten in Lösung genauer betrachtet werden. Außerdem soll untersucht werden, ob eine Spaltung des Siloxans **AK** durch Zinksalze zu den Siloxiden **AJ** in diesen Systemen möglich ist.



Schema 35: Lässt sich das zentrale Siloxid-Motiv durch die relative Konfiguration der Ferrocenyl-Gruppen beeinflussen? Lässt sich das Siloxan **AK** durch Zinksalze spalten?

Chirale Aminosilandiole und Aminosiloxandiole sowie deren Siloxide

Neben den Siloxiden einfacher Aminosilanolole sollen auch die entsprechenden Aminosilandiole und deren Siloxide studiert werden. Da hier mit einer höheren Kondensationsneigung zu rechnen ist, spielt der Substituent R am Silicium eine entscheidendere Rolle. Daher sollen verschiedene Derivate der Verbindung **AL** dargestellt und im Hinblick auf ein möglichst definiertes Hydrolyseverhalten untersucht werden. Bei einer Kondensation zum Siloxandiol **AN** werden die Siliciumzentren asymmetrisch. Die Untersuchung der Stereochemie und eventuelle Abhängigkeiten in den relativen Konfigurationen dieser partiell kondensierten Siloxane **AN** sollen aufgeklärt werden. Schließlich enthalten die Disiloxandiole **AN** vier stereogene Elemente, dementsprechend ist sogar mit einer erheblichen Isomerenproblematik zu rechnen. Ergeben sich hier neue Ansätze, stereogene Siliciumzentren aufzubauen, ähnlich wie in den Arbeiten von J. O. BAUER?^[102]

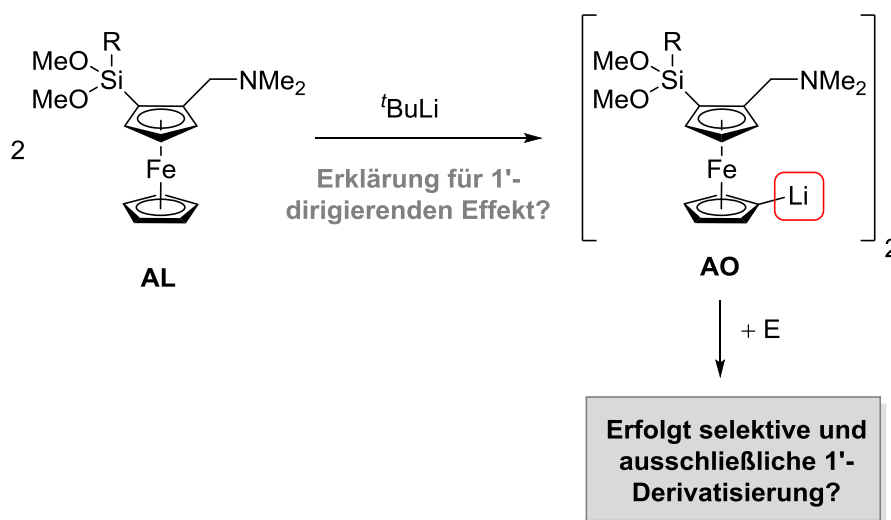


Schema 36: Wie muss der Substituent R beschaffen sein, um entweder stabile Aminosilandiole **AM** oder definierte Disiloxandiole **AN** zu erhalten?

Nicht-kondensierte Siloxide von Silandiolen oder gar –trien sind bisher unbekannt und sollten ausgehend von den stabileren Aminosilandiolen **AM** erreichbar sein. Die strukturelle Aufklärung der sich hier ergebenden Verbindungen stellt daher ein zentrales Ziel dieser Arbeit dar. Ausgehend von Diaminodisiloxandiolen **AN**, ist bei den Siloxiden mit vergleichbaren Strukturen wie bei literaturbekannten Disiloxandiolen zu rechnen (vgl. Kenntnisstand 3.2.2.2). Dennoch könnten die Aminhenkel einen entscheidenden Einfluss haben, daher sollen auch diese Diaminodisiloxid-Komplexe untersucht werden.

Aufklärung der Regioselektivität von Lithierungen an disubstituierten Ferrocenen

Während der Arbeiten in der eigenen Gruppe zur Synthese von Dimethoxysilanen **AL** zeigte sich eine ungewöhnliche Regioselektivität für Lithierungsreaktionen, welche den *ortho*-dirigierenden Effekt überwand und zu einer Metallierung des unteren Cp-Ringes führte. Nach der Aufklärung des Aggregates **AO** soll der zugrunde liegende Mechanismus besser verstanden werden. DFT-Studien zur Deprotonierungsreaktion sollen dieses Verhalten erklären und Ansätze liefern, eine Synthesevorschrift zur gezielten 1'-Derivatisierung zu entwickeln.



Schema 37: Die unerwartete Beobachtung eines 1'-lithierten Ferrocens **AO** wirft die Frage auf, ob es einen in 1'-Position dirigierenden Effekt ausgehend von Verbindung **AL** gibt.

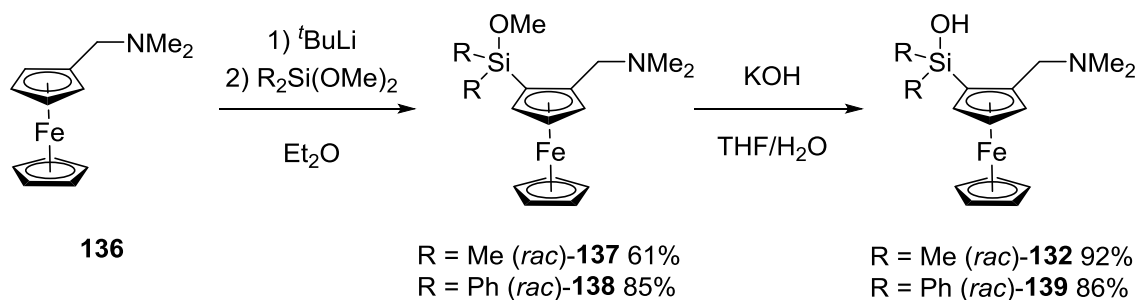
5 Diskussion und Ergebnisse

5.1 Planarchirale Monosilanole und deren Siloxide

Dieses Kapitel baut direkt auf den Arbeiten von P. STEFFEN zum Zugang planarchiraler disubstituierter Ferrocene auf.^[101] Die Synthese von Siloxiden erfolgt über die Umsetzung der Silanole mit Zinksalzen, welche zuvor durch Hydrolyse der korrespondierenden Methoxysilane erhalten werden. Zunächst sollen daher die hier verwendeten Synthesen der racemischen sowie enantiomerenreinen Siloxid-Vorläufer kurz angesprochen werden. In den darauffolgenden Unterkapiteln werden dann die Synthese, die Charakterisierung im Festkörper und das Verhalten in Lösung der synthetisierten Zinksiloxide eingehend diskutiert.

5.1.1 Darstellung der Aminosilanole über die Methoxy-Vorstufe

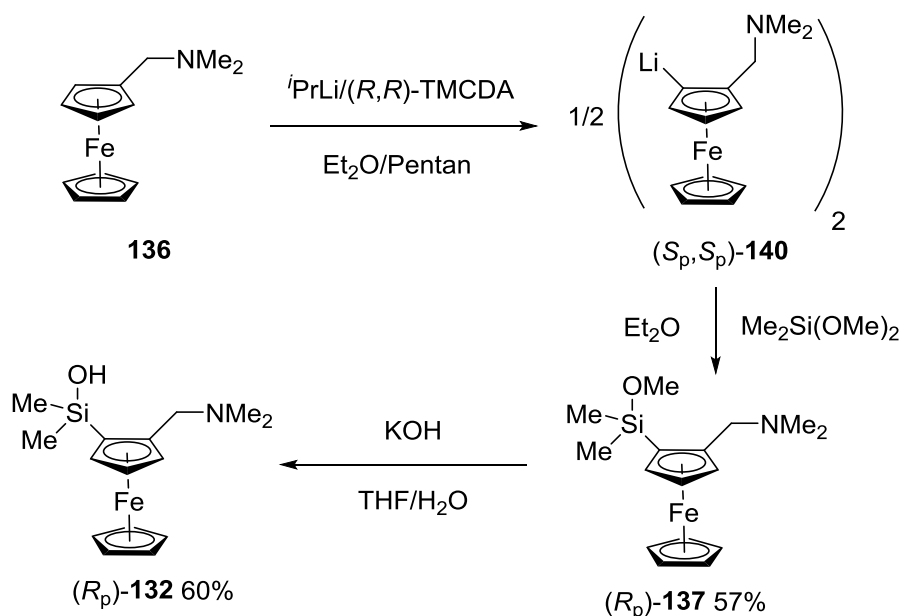
Die Synthese der Methyl- und Phenyl-substituierten Methoxysilane (*rac*)-**137** und (*rac*)-**138** erfolgte nach der von P. STEFFEN verwendeten Route.^[101] Dabei wird das Aminoferrocen **136** mit *tert*-Butyllithium *ortho*-lithiiert und mit dem jeweiligen Dialkoxysilan umgesetzt (Schema 38). Im Rahmen dieses Kapitels wurden die leicht verfügbaren Dimethyl- und Diphenyldimethoxysilane eingesetzt. Am Silicium werden in diesem Kapitel nur symmetrisch substituierte Silanole betrachtet, um eine zusätzliche Diastereomerenproblematik zu vermeiden. Die anschließende basische Hydrolyse wurde bei P. STEFFEN in einem 2-Phasensystem aus Aceton, Wasser und Diethylether mit deutlichem Überschuss an Kaliumhydroxid durchgeführt. Dies führte allerdings zur Bildung von schwer abtrennbaren Nebenprodukten in den Silanolen **132** und **139**. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um Aldolkondensationsprodukte des Acetons handelt. Aldolreaktionen werden grundsätzlich durch Basen beschleunigt und auch die Katalyse durch Systeme, welche Amine und Silanole enthalten, sind in der Literatur beschrieben.^[103] Um dies zu umgehen, wurde ein zweiphasiges THF/Wassergemisch verwendet, bei dem keine derartigen Nebenprodukte mehr auftraten und aus dem vor allem die Isolierung des Silanols **132** weitaus unproblematischer verlief. Die erhaltenen Ausbeuten bewegen sich für die Methoxysilane im Rahmen derer, welche P. STEFFEN berichtet. Die Hydrolyse in THF zeigt deutlich bessere Ausbeuten um 90%.



Schema 38: Synthese der Ferrocen-substituierten Silanole über die Methoxysilane.

Die Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen wurde ebenfalls von P. STEFFEN entwickelt und basiert auf der enantioselektiven *ortho*-Lithiierung des Aminoferrocens **136**.^[35] Im

Rahmen dieser Untersuchungen werden nur die Methyl-substituierten Systeme untersucht, da sich die racemischen Phenyl-substituierten Siloxide bereits als äußerst unlöslich erwiesen. Der entscheidende Schritt zum Erreichen praktisch enantiomerenreiner Verbindungen ist die Kristallisation des lithiierten Aminoferrocens (S_p, S_p)-**140** (Schema 39). Die Isolation von (S_p, S_p)-**140** stellt eine präparativ nicht triviale Vorgehensweise dar und die von P. STEFFEN entwickelte Vorschrift wurde im Hinblick auf eine höhere Kristallausbeute leicht modifiziert. Entscheidend ist, eine möglichst hohe Reinheit der eingesetzten Verbindungen **136** und (R, R)-TMCDa zu gewährleisten. Dazu gehört vor allem, die Verbindungen unmittelbar vor dem Einsatz zu entgasen, da ansonsten die Bildung bräunlicher Niederschläge beobachtet wurde. Dieser geht mit deutlichen Einbußen in der erhaltenen Kristallqualität und damit Ausbeute einher.



Schema 39: Synthese des enantiomerenreinen Silanols (R_p)-**132**.

Weiterhin kristallisiert (R, R)-TMCDa nach einigen Wochen als blaßgelbe Nadeln aus, wodurch es bei der Isolation der (S_p, S_p)-**140**-Kristalle nicht vollständig durch das Spülen mit Diethylether entfernt werden kann. Dies kann ebenfalls zu Problemen führen, da sich das Diamin nur schlecht chromatographisch von dem Methoxysilan (R_p)-**137** trennen lässt. Verbleibt der Diaminligand im Methoxysilan, wurde nach der Hydrolyse ein Addukt mit dem Silanol (R_p)-**132** beobachtet. Über die Signalintensitäten im $^1\text{H-NMR}$ von (R_p)-**132** wird genau ein Äquivalent des Diamins beobachtet. Diese Adduktbildung ist auf starke Wasserstoffbrücken zurückzuführen, welche sich im NOESY-NMR durch NOE-Signale zwischen den Aminomethyl-Gruppen von (R, R)-TMCDa und den Silyl-Methyl-Gruppen von (R_p)-**132** bemerkbar machen (Abb. 27). Weitere interessante NOE-Signale sind zwischen dem am Ferrocen befindlichen Dimethylamin und den Silyl-Methyl-Gruppen zu beobachten, sowie mögliche NOE-Signale zwischen beiden Dimethylaminen, was darauf hindeuten würde, dass das Proton zwischen allen drei Donorgruppen wandert. Daraus ist zu schließen, dass die Entfernung

des (*R,R*)-TMCDAs vor der Hydrolyse erreicht werden muss, da es nicht ohne erheblichen Aufwand vom Silanol zu trennen ist.

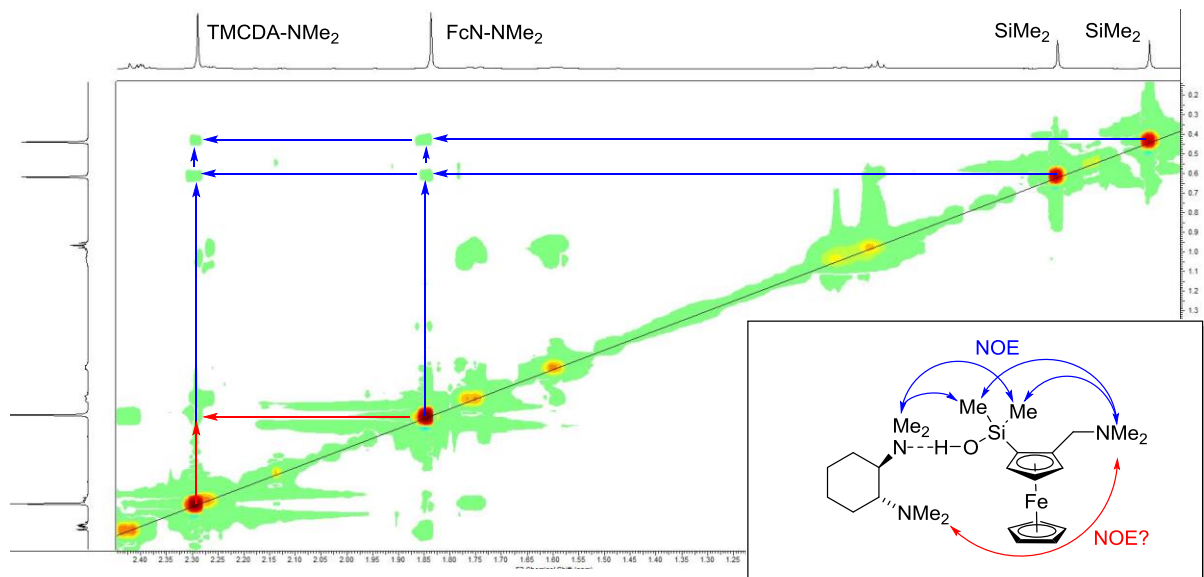
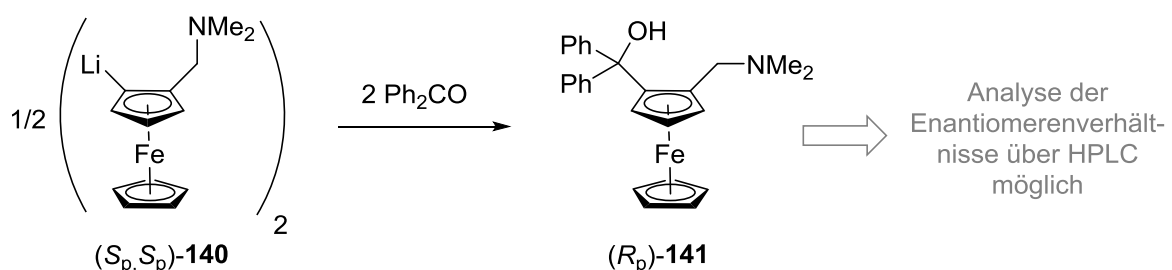


Abb. 27: Starke Wasserstoffbrücken machen die Abtrennung von (*R,R*)-TMCDAs vom Silanol (*R_p*)-**132** problematisch und sind im NOESY-NMR sichtbar.

Eine Herausforderung stellt bei diesen Verbindungsklassen oft die Enantiomerenanalytik dar. Klassische Verfahren über chirale HPLC erwiesen sich als ungeeignet, da die Silane unter den Eluitionsbedingungen nicht ausreichend stabil sind. P. STEFFEN behielt sich dabei, indem sie einen Teil der jeweils isolierten Kristalle mit Benzophenon umsetzte und die Enantiomerenverhältnisse des resultierenden, stabilen Carbinols **141** über chirale HPLC aufklärte (Schema 40). Aus naheliegenden Gründen ist diese Vorgehensweise allerdings auf lange Sicht nicht befriedigend und es wurden andere Methoden gesucht, um auch für die Reaktion von (*S_p*)-**140** mit weiteren Elektrophilen eine direkte Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses zu ermöglichen.



Schema 40: Die Umsetzung von (*S_p*,*S_p*)-**140** in ein analysierbares Ferrocenderivat (*R_p*)-**141**.

Es gelang schließlich mithilfe des chiralen Alkohols **142** eine diastereotopische Aufspaltung im ¹H-NMR zu erreichen, welche die erfolgreiche, hinreichend genaue Unterscheidung der Enantiomere aller Methoxysilane als auch Silanole in dieser Arbeit zuließ (Abb. 28). Dazu

wurde die NMR-Probe in Benzol mit einem Äquivalent des chiralen Alkohols **142** versetzt. Für Silanole sei angemerkt, dass die Messung unverzüglich stattfinden sollte, da der Alkohol **142** bereits ausreichend acide ist, um eine rasche Kondensation zu verursachen, wodurch nicht auswertbare Spektren erhalten werden. Die Signale der Dimethylamino-Gruppe sowie der Dimethylsilyl-Gruppe zeigten eine starke Aufspaltung bis hin zur Basislinientrennung, sodass mit ausreichender Genauigkeit Signalintensitäten bestimmt werden können. Damit ist nun eine zuverlässige Enantiomerenanalytik gewährleistet und alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten enantiomerenreinen Silanole zeigten keine Spuren des jeweils anderen Isomers.

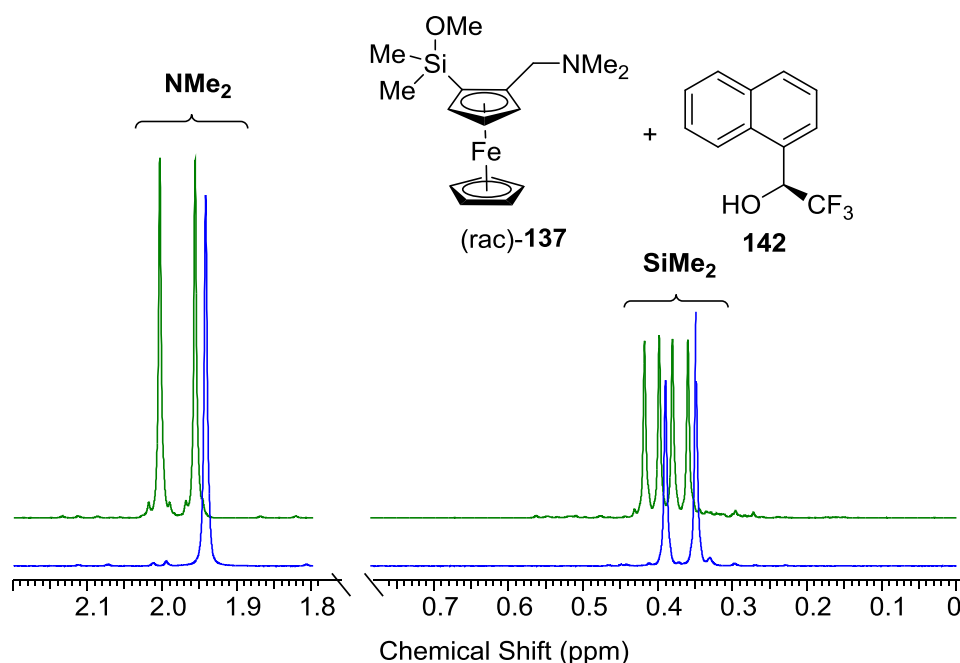
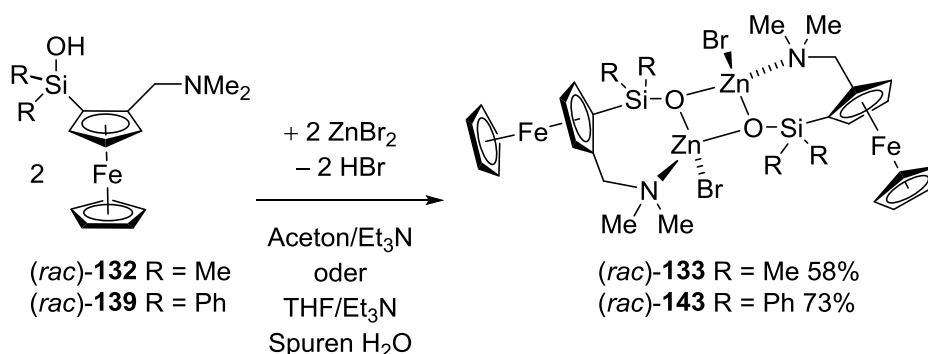


Abb. 28: Die erfolgreiche Bestimmung der Enantiomerenreinheit gelang mittels $^1\text{H-NMR}$ und dem chiralen Alkohol **142** als Additiv. Blau: Ohne Additiv; Grün: Mit Additiv.

5.1.2 Darstellung der Siloxide aus den Silanolen

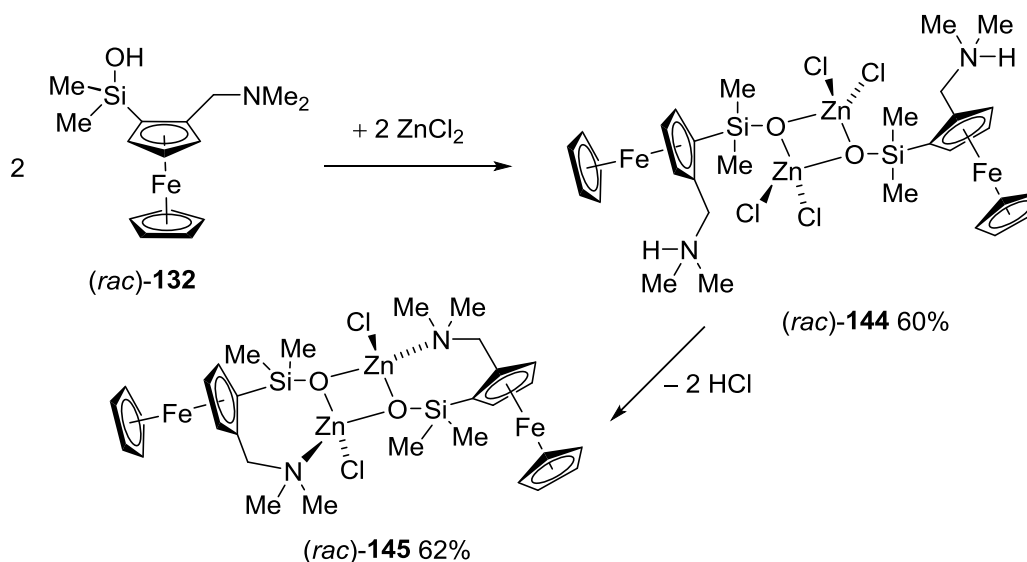
Im Rahmen der Dissertation von P. STEFFEN wurde das erste Zinksiloxid **133** aus dem racemischen Silanol **132** synthetisiert.^[101] Dies stellt die eigentliche Ausgangssituation der vorliegenden Arbeit dar. Das erste Ziel war die Synthese weiterer Siloxide. Die Diskussion der Molekülstrukturen findet separat in Kapitel 5.1.6 statt und die der NMR-Experimente in Kapitel 5.1.5. Betonenswert ist, dass diese Synthesen in nicht getrockneten Lösungsmitteln stattfinden, sodass eine Toleranz gegenüber Feuchtigkeit gegeben ist, welche für Metallsiloxide im Allgemeinen ungewöhnlich ist.^[70] Dazu wird das vollständig gelöste Zinkbromid mit dem vorgelegten Silanol vermischt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Stunden kann bereits die Bildung rot-orangefarbener Blöcke beobachtet werden, welche nach einigen Tagen aus der Reaktionslösung isoliert werden können. Die Deprotonierung des Silanols durch

das Zinkbromid findet spontan statt, eine Zugabe einer Hilfsbase ist nicht zwingend notwendig (Schema 41). Dennoch ist eine leichte Steigerung der Ausbeute festzustellen, wenn 2-3 Äquivalente Triethylamin hinzugegeben werden. Aufgrund der möglichen Aldolreaktionen von Aceton wurde auch hier in separaten Experimenten THF als Lösungsmittel verwendet, mit praktisch identischen Resultaten. Die Ausbeuten sind für das Phenyl-substituierte Siloxid **143** höher als die für das Methyl-substituierte **133**. Als Erklärung könnte die deutlich schlechtere Löslichkeit von **143** dienen, sodass sich die Unterschiede in den Ausbeuten auf die möglicherweise in Lösung verbleibenden Substanzmengen zurückführen lassen. Ein vollständiges Eindampfen der Lösung, wie es von C. DÄSCHLEIN beschrieben wird, erwies sich indes als nicht praktikabel.^[99] Diese Vorgehensweise führt zu analytisch unreinen Feststoffen; dabei handelt es sich wahrscheinlich um verschiedene Neben- bzw. Koppelprodukte, von denen einige Beispiele später im Kapitel beschrieben sind. Außerdem konnte das Siloxid **133** in verschiedenen Kristallformen isoliert werden, welche teilweise lösungsmittelfrei waren als auch kokristallisierte Lösungsmittel enthielten. Dieses Verhalten ist auch für die anderen Siloxide denkbar, da diese strukturell sehr ähnlich sind.



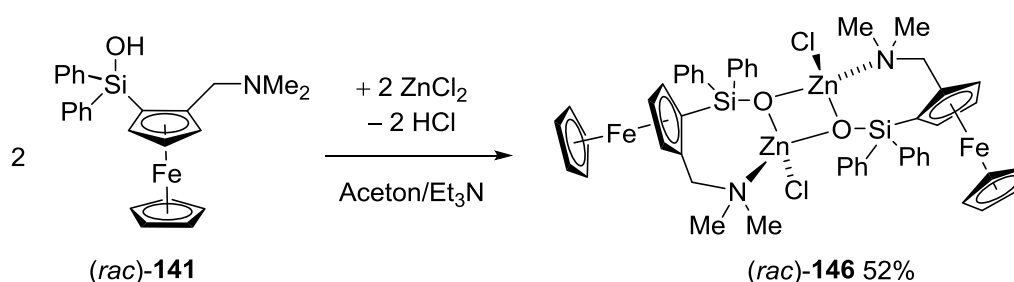
Schema 41: Die Umsetzung des racemischen Silanols **132** und **139** mit Zinkbromid.

Mit Zinkchlorid ist die Reaktion deutlich abhängiger von der Zugabe einer Hilfsbase. Ohne Triethylamin wird im Falle des Dimethylsilanols **132** das Siloxid **144** erhalten, welches strukturell mit den von C. DÄSCHLEIN untersuchten Siloxiden verwandt ist (Schema 42).^[99]



Schema 42: Mit Zinkchlorid kann zusätzlich das Siloxid **144** isoliert werden.

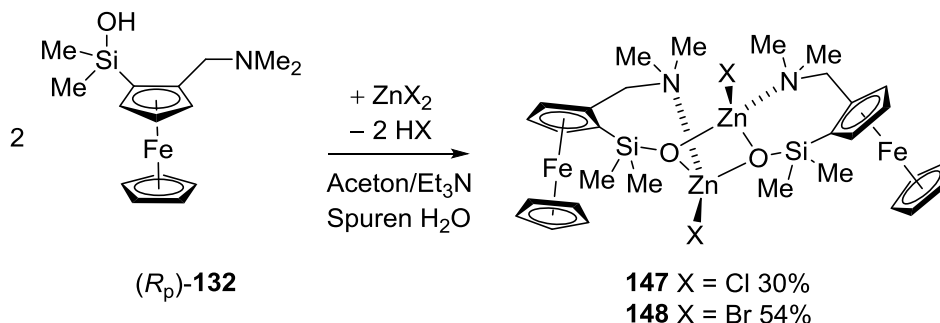
Mit Diphenylsilanol **141** konnte keine derartige Zwischenstufe isoliert werden. Ohne Zugabe einer Hilfsbase wurden nur Ausbeuten von 39% erhalten, was dafür spricht, dass ein Äquivalent des Aminosilanol **141** selbst als Base wirkt und das entstehende HCl abfängt. Dies könnte zu Verbindung **149** führen, welche am Ende dieses Kapitels vorgestellt wird. Die Löslichkeit der Siloxide mit Chlorid als Anion ist im Allgemeinen deutlich schlechter als die der entsprechenden Bromide. Die Charakterisierung in Lösung war für diese Verbindungen nicht möglich, da keine auswertbaren NMR-Spektren erhalten werden konnten. Die Feststoffe von **146** und **143** wurden mittels Elementaranalyse und Pulverdiffraktometrie analysiert. Im Falle von **145** gelang keine Darstellung in Reinform, da stets noch Anteile der Zwischenstufe **144** enthalten waren.



Schema 43: Die Umsetzung des racemischen Silanols **141** mit Zinkchlorid.

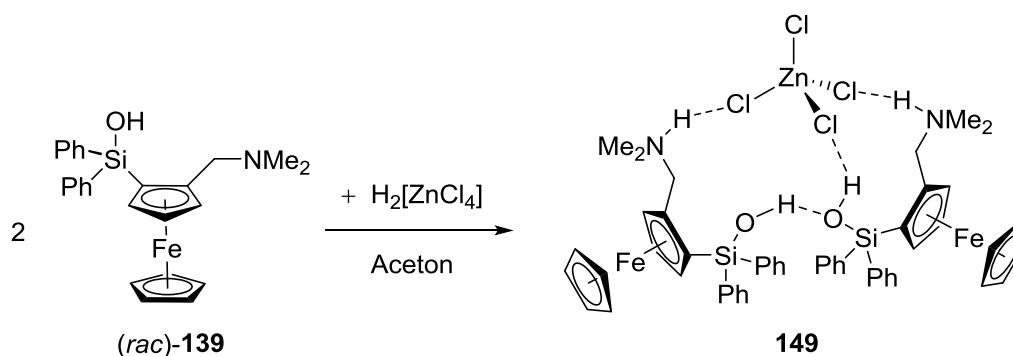
Die Synthese der enantiomerenreinen Siloxide schließlich erfolgte analog aus dem enantiomerenreinen Silanol (R_p)-**132** mit Zinkbromid und -chlorid (Schema 44). Zinkacetat führte mit allen Silanolen lediglich zu Bildung eines gallertartigen Niederschlags und wurde nicht weiter verfolgt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit im racemischen Fall wurde kein enantiomerenreines Diphenylsilanol **139** zu Siloxiden umgesetzt. Die isolierten Ausbeuten sind geringer im

Vergleich zu den racemischen Verbindungen. Da aber auch hier die Kristalle aus der Mutterlösung entnommen wurden, ohne diese komplett eindampfen zu lassen, liegt der Unterschied vermutlich in der höheren Löslichkeit der enantiomerenreinen Siloxide begründet.



Schema 44: Die Umsetzung mit dem enantiomerenreinen Silanol (R_p)-**132** zu den entsprechenden Siloxiden **147** und **148**.

Bei einigen Versuchen wurden wie schon bei den Vorarbeiten Nebenprodukte in Form komplexer Salze erhalten, bei denen das entsprechende Ammoniumsilanol mit dem $[ZnCl_4]^{2-}$ -Anion anfällt. Dies wurde in den Vorarbeiten teilweise als Indiz dafür interpretiert, dass die gewünschte Siloxidbildung mit dem jeweiligen Silanol nicht stattfand. Durch die Ansäuerung infolge der HCl-Freisetzung, oder sogar von vornherein durch eine zu konzentrierte Reaktionslösung, liegt nahe, dass die komplexe Säure $H_2[ZnCl_4]$ entsteht. Das Nebenprodukt **149**, welches formal als Salz der Säure-Base-Reaktion von 2 Aminossilanol **139** mit $H_2[ZnCl_4]$ angesehen werden kann, konnte hier als Einkristall isoliert und kristallographisch charakterisiert werden (Schema 45). Ein detaillierter Blick auf die vorliegende Struktur erlaubt möglicherweise Rückschlüsse auf die Ursache von dessen Bildung.



Schema 45: Als Nebenprodukt der Siloxidbildung wurde Verbindung **149** isoliert.

Verbindung **149** kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch in Form hellgelber Nadeln im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 29). Aufgrund der geringen Qualität der Kristalle und zusätzlicher Zwillingsprobleme konnte nur eine verhältnismäßig schlechte Auflösung erreicht werden, wodurch die aciden Wasserstoffe nicht zuverlässig aus der Diffe-

renz-FOURIER-Synthesekarte lokalisiert werden konnten. Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt zwei $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anionen und vier Ammoniumsilanol-Einheiten, welche sich jeweils zu zwei über Wasserstoffbrücken verbundenen Aggregaten verbinden. Die Aggregate bestehen jeweils aus gleich konfigurierten Ammoniumsilanolen, sodass **149** als *like*-Diastereomer vorliegt. Die Bindungslängen in den beiden Aggregaten unterscheiden sich nicht signifikant.

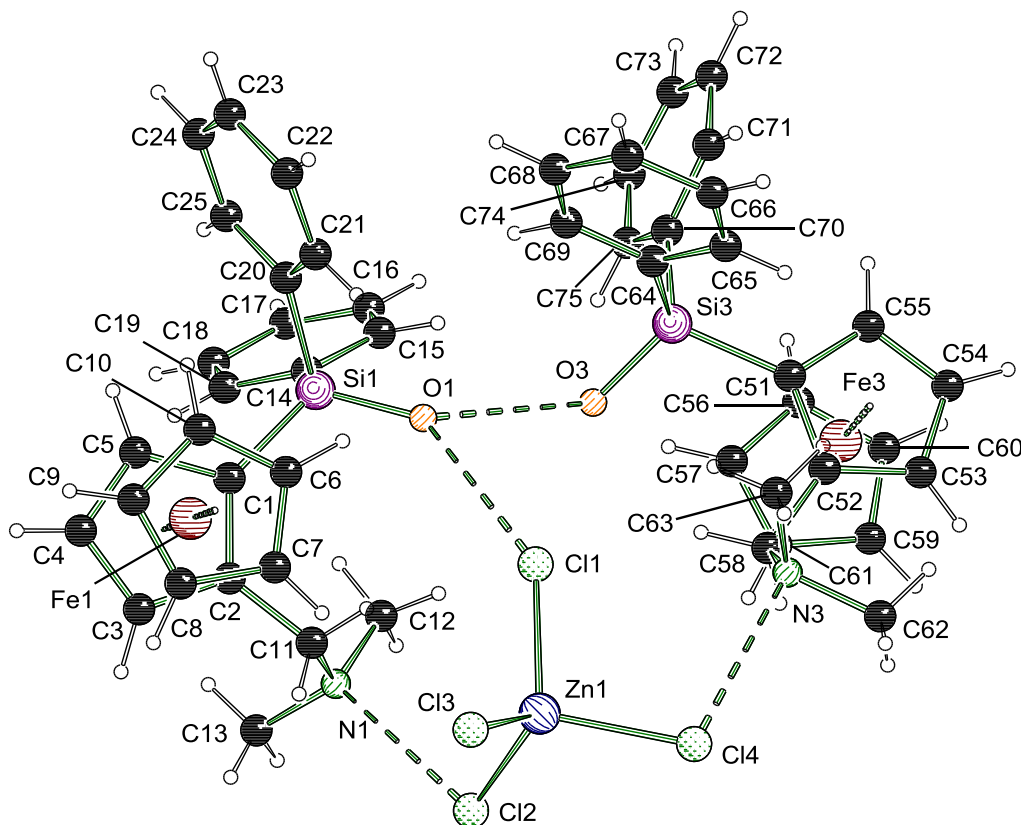
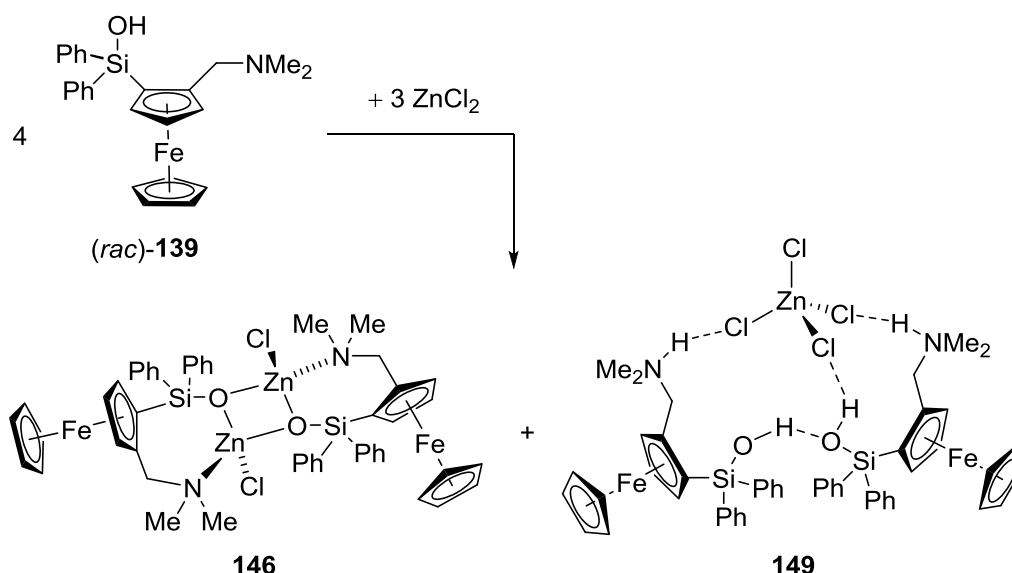


Abb. 29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **149**. Dargestellt ist nur eines der beiden Aggregate in der asymmetrischen Zelle. Acide Protonen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Zn1–Cl1 2.295(2), Zn1–Cl2 2.280(2), Zn1–Cl3 2.238(2), Zn1–Cl4 2.271(2), N1...Cl2 3.302(5), N3...Cl4 3.130(5), Si1–O1 1.641(4), Si3–O3 1.632(4), O1...O3 2.786(5), O1...Cl1 3.096(4), O3–O1–Cl1 80.7(1).

Vergleichbare Ammoniumsilanol-Strukturen sind bereits in den Dissertationen von C. DÄSCHLEIN und P. STEFFEN beschrieben worden, wobei $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ als Gegenionen auftraten. In beiden Fällen wurde die Aggregation nicht erkannt und die Verbindung als Nebenprodukt abgetan, möglicherweise aufgrund der ebenfalls mäßigen Kristallqualitäten.^[99,101] Tatsächlich weisen diese Verbindungen jedoch Aspekte auf, welche an die auf Silanolen basierten Anionenrezeptoren von FRANZ und UNNO erinnern.^[47,55] Zunächst kann das Aggregat als ein über Wasserstoffbrücken verbundenes Dimer des Silanols **139** angesehen werden. Bei Silandiolen hat A. FRANZ das Konzept von kooperativen Dimeren aufgestellt, welche als stärkere Wasserstoffbrückenakzeptoren auftreten als die monomeren Silandiole. Möglicherweise in vergleichbarer Weise führt die Wasserstoffbrücke zwischen O1

und O3 dazu, dass O1 stärker an das Chlorid Cl1 binden kann. Die Länge der Wasserstoffbrücke O1...O3 liegt mit 2.786(5) Å im Bereich typischer Silandiol-Dimere. Der O3–O1–Cl1-Winkel ist mit 80.7(1) ° auffällig klein, allerdings scheint aufgrund des deutlich größeren Abstandes von 3.8 Å keine Wechselwirkung zwischen O3 und Cl1 zu bestehen [gegenüber O1...Cl1 mit 3.096(4) Å]. Zum $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anion gibt es zudem Kontakte über die Ammoniumgruppen N1 und N3 an Cl2 und Cl4. Die Zn–Cl-Bindungen sind nicht äquivalent. Das zum Silanol gerichtete Zn–Cl1 ist am längsten [2.271(2) Å], die auf das Ammonium gerichteten Zn–Cl2 und Zn–Cl4 etwas kürzer [2.280(2) bzw. 2.271(2) Å], das freie Zn–Cl3 am kürzesten [2.238(2) Å]. Dies lässt insgesamt darauf schließen, dass Aminosilanole wie **139** eine hohe Affinität für komplexe Anionen der Art $[\text{MX}_4]^{2-}$ besitzen. Unter den gegebenen Bedingungen bilden sich diese Aggregate, welche meist als kristalliner Niederschlag beobachtet werden. Möglicherweise stellt dies auch das Koppelprodukt der Reaktion zum Siloxid dar, wenn keine Hilfsbase vorliegt, sodass die stöchiometrisch ausgeglichene Reaktion entsprechend Schema 46 anzunehmen ist.



Schema 46: Stöchiometrisch ausgeglichene Gesamtreaktion zum Siloxid **146** und dem Aggregat **149** ohne Zusatz einer Hilfsbase.

Unabhängig davon demonstriert die Struktur von **149**, dass auch einfache Aminosilanole über starke Wasserstoffbrücken mit Anionen Aggregate hervorbringen können, welche stark an die in der Literatur als Rezeptor diskutierte Silandiole erinnern. Vor allem die unerwartete Dimerstruktur dieses einfachen Silanols führt zu einer Geometrie, welche eher an komplexe C_3 -symmetrische Liganden erinnert.^[104] Weiterführende Untersuchungen bieten sich hier an, um mögliche weitere Rezeptoreigenschaften aufzuklären. Ein anderer Gesichtspunkt könnte eine eventuelle Templat-Wirkung der Anionen auf die Struktur der Silanole bzw. partiell kondensierten Siloxane sein. Hierbei werden diese Aggregate nicht als Nebenprodukt betrachtet, sondern als Intermediate der Kondensationsreaktionen. Diese Möglichkeit wird sich in späteren Kapiteln nochmal andeuten.

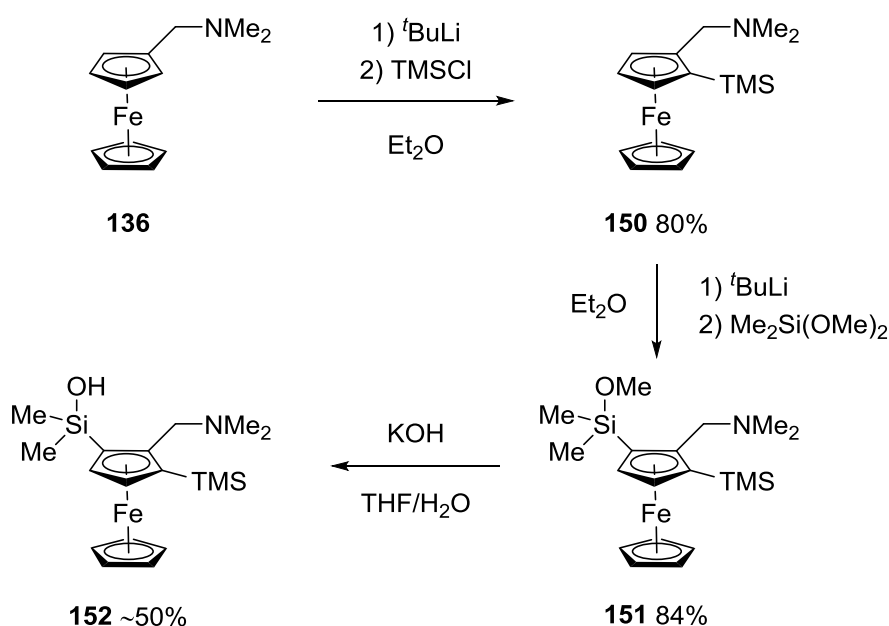
Tabelle 1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **149**.^{VI}

Empirische Formel	$C_{50}H_{55}Cl_4Fe_2N_2O_2Si_2Zn$
Formelmassse [$g \cdot mol^{-1}$]	1091.01
Temperatur [K]	173
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	14.1820(10)
b [Å]	16.7847(11)
c [Å]	21.5947(15)
α [°]	77.232(6)
β [°]	83.623(6)
γ [°]	89.793(6)
Zellvolumen [Å ³]	4981.1(6)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.452
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.353
$F(000)$	2252.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.2 \times 0.2 \times 0.2$
Messbereich 2θ [°]	4.58 bis 52.0
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	22949
Unabhängige Reflexe	22949 [$R_{int} = NA, R_{sigma} = 0.1270$]
Daten/Restraints/Parameters	22949/48/1165
Goodness-of-fit on F^2	0.898
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0520,$ $wR_2 = 0.0853$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0971,$ $wR_2 = 0.0945$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.82/−0.95

^{VI} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.595(1), Zwillingsmatrix (−1, 0, 0; 0, −1, 0; −0.33, −0.56, 1).

5.1.3 Einflussnahme durch Modifikation des Ferrocens

Das Ferrocen-Rückgrat bietet viele Möglichkeiten zur Modifizierung, um so dessen Eigenschaften anzupassen. Auf Grund der teilweise äußerst geringen Löslichkeit der Siloxide in gängigen Lösungsmitteln wäre eine Veränderung am Ferrocen-Substituenten wünschenswert, welche diesem entgegen wirken könnte. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine einfache TMS-Gruppe an die erste *ortho*-Position und in einer zweiten *ortho*-Metallierung, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, die Methoxysilan-Gruppe eingeführt. Mit dieser sehr einfachen Vorgehensweise wurde das modifizierte Methoxysilan **151** und Silanol **152** dargestellt (Schema 47).

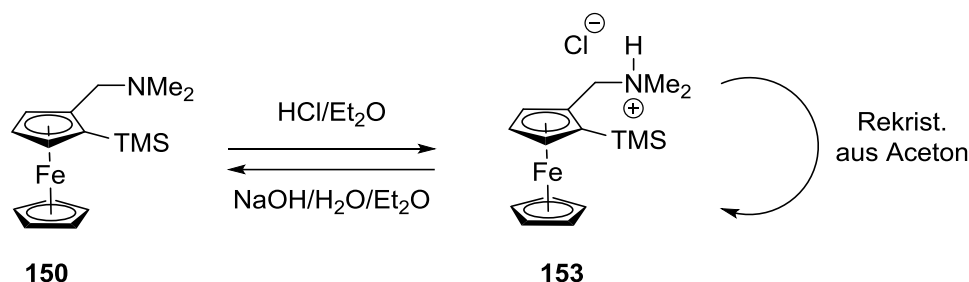


Schema 47: Die Synthese des TMS-substituierten Silanols **152**.

5.1.3.1 Untersuchung einer neuen Methode zur Enantiomerenanreicherung

Aus dieser Vorgehensweise ergibt sich weiterhin noch eine mögliche Alternative, zu enantiomerenangereicherten Ferrocenderivaten zu gelangen.^[105] Die im Arbeitskreis etablierte Synthese von (*S_p*)-Ferrocenyllithium **140** liefert praktisch enantiomerenreine Verbindungen, ist allerdings durch den Einsatz von *iso*-Propyllithium und die präparativ anspruchsvolle Vorschrift sowohl zeit- als auch kostspielig. Das TMS-substituierte Ferrocen **150** könnte eine attraktive Zwischenstufe darstellen, welche relativ günstig enantiomerenangereicht herstellbar und im Nachhinein auf hohe Enantiomerenüberschüsse angereicht werden kann. Als Anreicherungsverfahren wurde das Umkristallisieren des Hydrochlorids von **150** getestet (Schema 48). Die Grundlage für die Effizienz dieser Methodologie sind möglichst verschiedene Kristallisationseigenschaften zwischen dem Racemat und der enantiomerenreinen

Verbindung. Daher wurden Einkristalle des racemischen sowie enantiomerenreinen Hydrochlorids hergestellt und kristallographisch charakterisiert.



Schema 48: Vorgehensweise für die Enantiomerenanreicherung von **150**.

Das racemische Hydrochlorid (*rac*)-**153** kristallisiert aus einem Aceton/Pentan-Gemisch in Form roter Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Enantiomerenpaar der Verbindung **153**. Die Chlorid-Anionen sind jeweils über eine direkte Wasserstoffbrücke mit den Ammoniumgruppen verbunden. Es sind keine supramolekularen Merkmale, welche über elektrostatische Wechselwirkungen hinausgehen, vorhanden. Damit liegt hier die beinahe einfachste anzunehmende Hydrochloridstruktur vor. Glücklicherweise liegen die Enantiomere in kristallographisch unabhängigen Lagen vor. Hieraus folgt bereits, dass das enantiomerenreine Hydrochlorid (*R_p*)-**153** nicht in derselben Zelle kristallisieren kann.

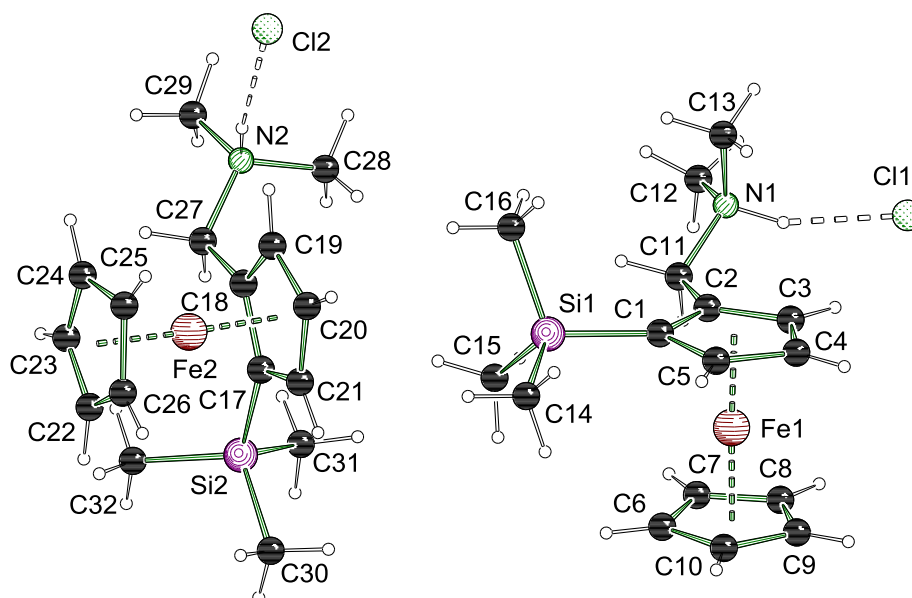


Abb. 30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Hydrochlorid (*rac*)-**153**. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1...Cl1 3.062(6), N2...Cl2 3.071(5).

Tatsächlich kristallisiert das enantiomerenreine Hydrochlorid (*R_p*)-**153** in einer deutlich abweichenden Form (Abb. 31). Aus ebenfalls einem Aceton/Pentan-Gemisch wurden rote Na-

deln erhalten, allerdings im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält sechs Formeleinheiten des Hydrochlorids **153**, welche auf verschiedene Weisen mit dem Chlorid-Anion wechselwirken. Chlorid Cl1 wird von zwei Ammoniumgruppen über Wasserstoffbrücken koordiniert, sodass ein $H_2[(150)_2Cl]^+$ -Fragment vorliegt (Abb. 31, oben), vier weitere Chloride Cl2 bis Cl5 sind wie im racemischen Fall über eine einfache Wasserstoffbrücke an Ammoniumgruppen gebunden (Abb. 31, unten). Das letzte Chlorid ist nicht durch Wasserstoffbrücken fixiert und liegt auf zwei Lagen zu Anteilen von 1/3 zu 2/3 fehlgeordnet vor.

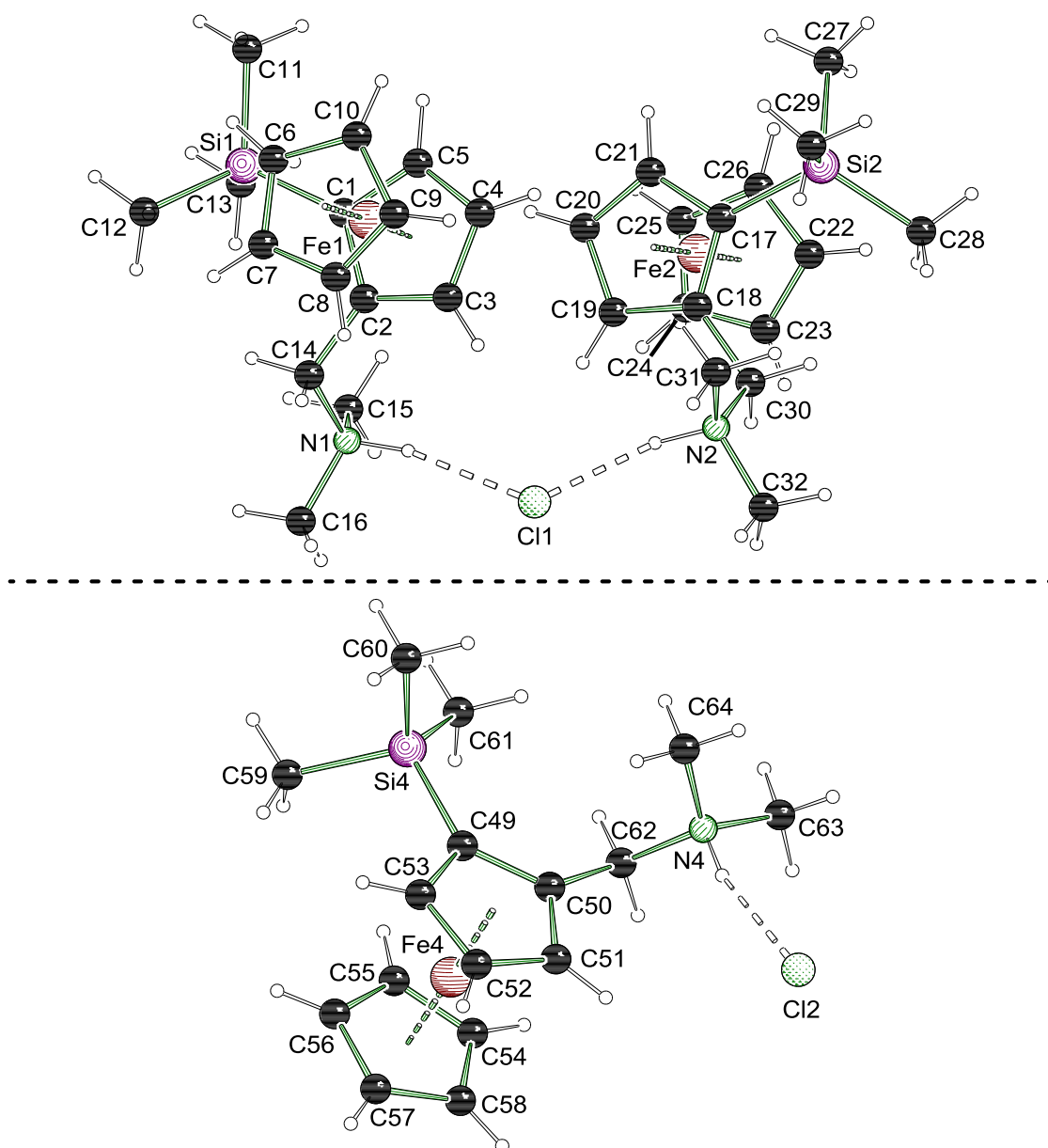


Abb. 31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des $H_2[(150)_2Cl]^+$ -Fragments (oben) und eines $150 \cdot HCl$ -Fragments (unten) in der asymmetrischen Einheit von (R_p) -**153**. Ausgewählte Bindungslängen (Å): N1...Cl1 3.129(11), N2...Cl1 3.073(10), N4...Cl2 3.008(10).

Damit sind prinzipiell die Voraussetzungen gegeben, die Kristallisation von (*R*_p)-**153** als Anreicherungsverfahren einzusetzen. Dies bietet sich an, wenn größere Mengen enantiomerenangereicherter Verbindungen benötigt werden. Da im Rahmen dieser Dissertationsarbeit der Gramm-Maßstab der Kristallisationsmethode über (*S*_p,*S*_p)-**140** genügte, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Zukünftige Arbeiten, welche auf mögliche Anwendungen ausgerichtet sind und dementsprechend auch größere Synthesen voraussetzen, können die hier erschlossene Methodologie aufgreifen.

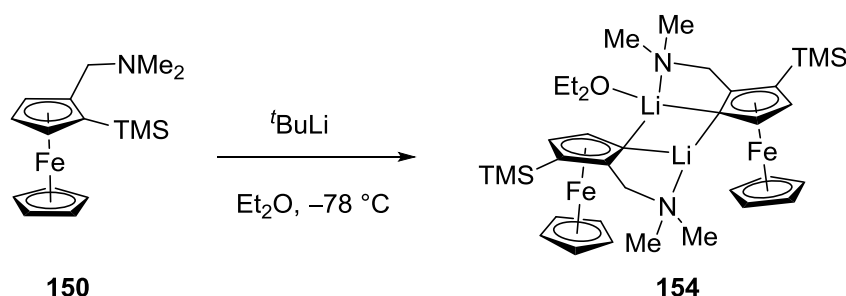
Tabelle 2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**153** und (*R_p*)-**153**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 153 ^{vii}	(<i>R_p</i>)- 153
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₆ ClFeNSi	C ₉₆ H ₁₅₆ Cl ₆ Fe ₆ N ₆ Si ₆
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	351.77	2110.60
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.4038(9)	13.7887(10)
<i>b</i> [Å]	11.5162(11)	26.7489(19)
<i>c</i> [Å]	16.0747(16)	15.0402(18)
α [°]	71.308(9)	90
β [°]	81.097(8)	101.546(9)
γ [°]	89.850(7)	90
Zellvolumen [Å ³]	1800.1(3)	5435.1(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.298	1.290
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.044	1.037
<i>F</i> (000)	744.0	2232.0
Kristallgröße [mm ³]	0.107 × 0.105 × 0.01	0.10 × 0.02 × 0.01
Messbereich 2 θ [°]	4.43 bis 52.0	4.73 bis 52.0
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17,
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14,	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 32,
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	8830	44583
Unabhängige Reflexe	8830 [R _{int} = NA, R _{sigma} = 0.1178]	21323 [R _{int} = 0.0984, R _{sigma} = 0.1960]
Daten/Restraints/Parameters	8830/60/372	21323/13/1121
Goodness-of-fit on F ²	0.990	1.009
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0621, wR ₂ = 0.1572	R ₁ = 0.0765, wR ₂ = 0.1133
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1101, wR ₂ = 0.1843	R ₁ = 0.1572, wR ₂ = 0.1450
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.78 / -0.56	1.37 / -0.49
FLACK Parameter	NA	0.014(14)

^{vii} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.204(1), Zwillingsmatrix (1, 0, 0; 0, -1, 0; 0.48, 0, -1).

5.1.3.2 Isolation der reaktiven lithiierten Intermediate

Es gelang weiterhin, auch die lithiierten Spezies von **150** sowohl racemisch als auch enantiomerenrein als Einkristall zu erhalten und kristallographisch zu charakterisieren (Schema 49).^[105] Dazu wurde die racemische oder enantiomerenreine Verbindung **150** mit *tert*-Butyllithium in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, bis orangefarbene Blöcke der Verbindung **154** erhalten wurden.



Schema 49: Kristallisation der racemischen und enantiomerenreinen lithiierten Aminoferrocene **154**.

Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die Molekülstrukturen von (*rac*)-**154** und (*R_p,R_p*)-**154** nicht in ihren Motiven und auch nicht signifikant in ihren Bindungslängen (vgl. Abb. 32 und Abb. 33). Tatsächlich sind diese sogar praktisch deckungsgleich, mit minimalen Abweichungen in der Lage der Ferrocene, sowie einer im enantiomerenreinen Fall auflösbaren Fehlordnung im Bereich des Diethylethers. Der einzige Unterschied besteht in dem Kristallsystem, sowie dass das nur verzwilligt erhalten werden konnte. Verbindung (*rac*)-**154** kristallisiert triklin in $P\bar{1}$, während (*R_p,R_p*)-**154** im monoklinen Kristallsystem in $P2_1$ vorliegt. Erwähnenswert ist weiterhin, dass sich die nicht silylierten Ferrocenyllithium-Strukturen deutlicher in ihrem Aufbau unterscheiden. Verbindung $[(\textit{rac})\text{-}\mathbf{136Li}\text{-Et}_2\text{O}]_2$ bildet eine inversionssymmetrische dimere Struktur aus, welche zwei Moleküle Diethylether enthält, sodass beide Lithiumzentren die Koordinationszahl vier besitzen.^[35,101] Demgegenüber sind (*S_p,S_p*)-**140** und die beiden hier bestimmten Strukturen unsymmetrisch aufgebaut, wobei jeweils ein Lithiumzentrum die Koordinationszahl vier und eines die Koordinationszahl drei besitzt. Während dies bei (*S_p,S_p*)-**140** auf die Limitierung der verfügbaren Enantiomere zum Aufbau des Dimers zurückgeführt werden kann, muss dies bei (*rac*)-**154** durch die TMS-Gruppe herbeigeführt worden sein. Hier indizieren die Torsionswinkel Fe1–C2–C14–N1 bzw. Fe2–C18–C30–N2 eine Repulsion zwischen Dimethylamino- und TMS-Gruppe. Diese betragen in den hier gezeigten Strukturen stets weniger als ca. 144 ° , während in den nicht-silylierten Analoga auch größere Winkel bis 163 ° zu beobachten sind.^[35] Ähnliche Effekte werden nochmal in Kapitel 5.1.4 diskutiert.

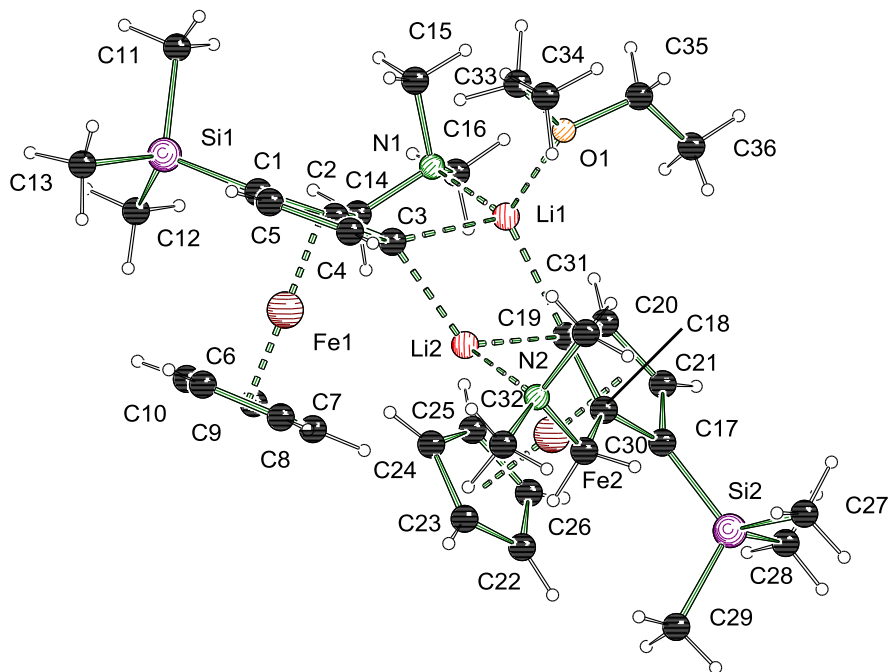


Abb. 32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*rac*)-**154**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Li1–O1 1.984(10), Li1–N1 2.155(10), Li1–C3 2.222(11), Li1–C19 2.257(11), Li2–N2 2.042(10), Li2–C3 2.095(12), Li2–C19 2.149(12), Fe1–C2–C14–N1 143.6(4), Fe2–C18–C30–N2 106.5(5).

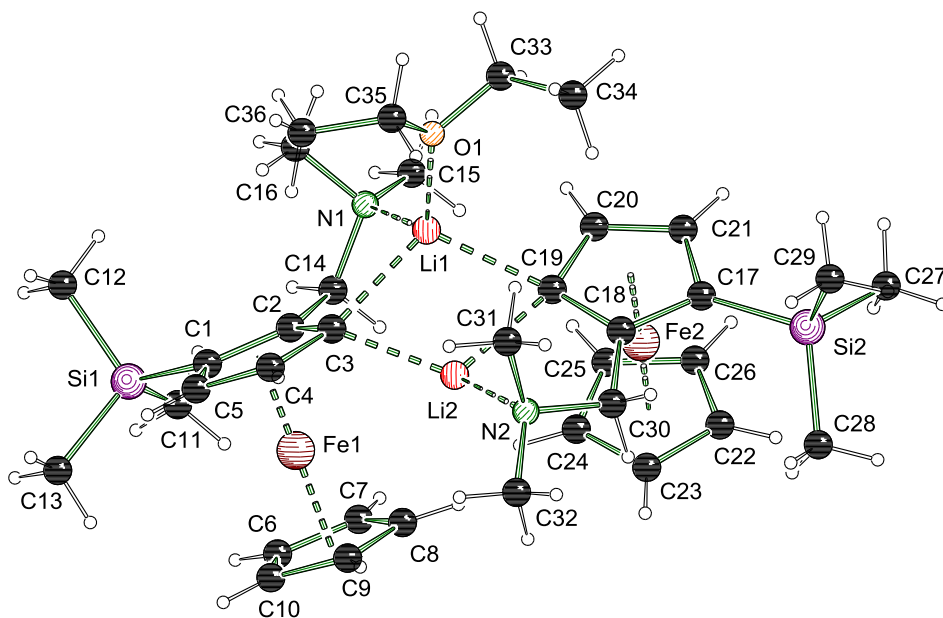


Abb. 33: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*R_p*,*R_p*)-**154**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Li1–O1 1.978(4), Li1–N1 2.161(4), Li1–C3 2.227(4), Li1–C19 2.202(4), Li2–N2 2.161(4), Li2–C3 2.144(4), Li2–C19 2.099(4), Fe1–C2–C14–N1 –109.79(17), Fe2–C18–C30–N2 –141.12(14).

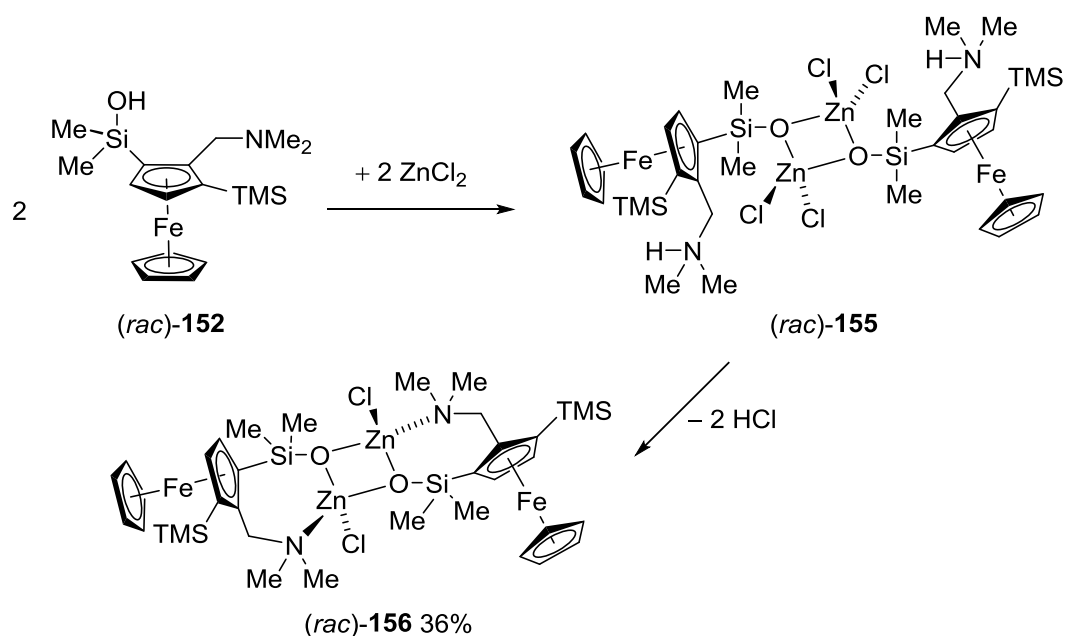
Tabelle 3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**154** und (*R_p*,*R_p*)-**154**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 154 ^{VIII}	(<i>R_p</i> , <i>R_p</i>)- 154
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₈ Fe ₂ Li ₂ N ₂ OSi ₂	C ₃₆ H ₅₈ Fe ₂ Li ₂ N ₂ OSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	716.60	716.60
Temperatur [K]	173.15	100.0
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.3542(8)	12.2143(5)
<i>b</i> [Å]	9.9397(8)	12.0951(6)
<i>c</i> [Å]	22.1527(17)	14.2648(7)
α [°]	79.942(7)	90
β [°]	78.411(7)	113.848(2)
γ [°]	70.771(7)	90
Zellvolumen [Å ³]	1892.0(3)	1927.46(16)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.258	1.235
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.859	0.843
<i>F</i> (000)	764.0	764.0
Kristallgröße [mm ³]	0.14 × 0.06 × 0.05	0.553 × 0.236 × 0.176
Messbereich 2 θ [°]	4.37 bis 52.0	4.59 bis 56.0
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16,
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12,	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	8461	56891
Unabhängige Reflexe	8461 [R _{int} = NA, R _{sigma} = 0.1020]	9291 [R _{int} = 0.0213, R _{sigma} = 0.0152]
Daten/Restraints/Parameters	8461/6/473	9291/3/438
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	1.129
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1218	R ₁ = 0.0180, wR ₂ = 0.0476
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0805, wR ₂ = 0.1384	R ₁ = 0.0189, wR ₂ = 0.0527
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.47 und -0.49	0.38/-0.23
FLACK Parameter	NA	-0.004(2)

^{VIII} Verfeinerung mit hklf5, BASF = 0.333(1), Zwillingsmatrix (1, 0, 0; 0, -1, 0; -0.75, -0.55, -1)

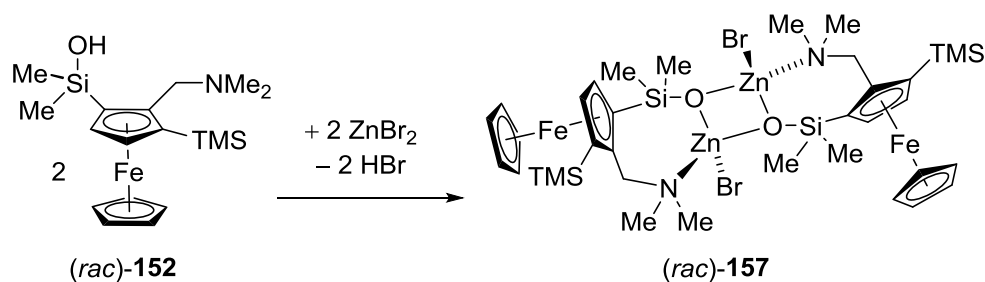
5.1.3.3 Synthese der Siloxide mit zusätzlicher TMS-Gruppe

Das TMS-substituierte Silanol **152** wurde ebenfalls mit Zinkchlorid und –bromid zu den Siloxiden **156** umgesetzt. Die Reaktivität gegenüber Zinkchlorid scheint dabei analog zur nicht-silylierten Verbindung **132** zu sein (Schema 50). Erneut wird ohne Hilfsbase das Siloxid **155** erhalten, mit Hilfsbase hingegen das Siloxid **156**. Eine veränderte Reaktivität ist prinzipiell nicht zu erwarten, da die zweite *ortho*-Position auf der der Siloxy-Gruppe abgewandten Seite des Ferrocens liegt und somit zu keiner nennenswerten sterischen Mehrbelastung führen sollte. Die elektronische Veränderung hingegen ist nicht so einfach abzuschätzen, da die zusätzliche Silyl-Gruppe einen elektronenschiebenden Effekt auf das Ferrocen ausübt. Tatsächlich weisen die silylierten Verbindungen in Lösung ohne Schutzgasatmosphäre eine verhältnismäßig hohe Tendenz zur Oxidation zur entsprechenden Ferrocenium-Spezies auf, was durch einen Farbumschlag ins Grüne beobachtet werden konnte. Nähere Untersuchungen zum Redox-Potential dieser Verbindungen wurden allerdings nicht durchgeführt.



Schema 50: Umsetzung des silylierten Silanols **152** zu den Siloxiden **155** und **156**.

Mit Zinkbromid verläuft die Umsetzung zum Siloxid **157** mit und ohne Hilfsbase ebenfalls wie im nicht zusätzlich silylierten Fall, ohne dass eine Zwischenstufe beobachtet wurde (Schema 51).

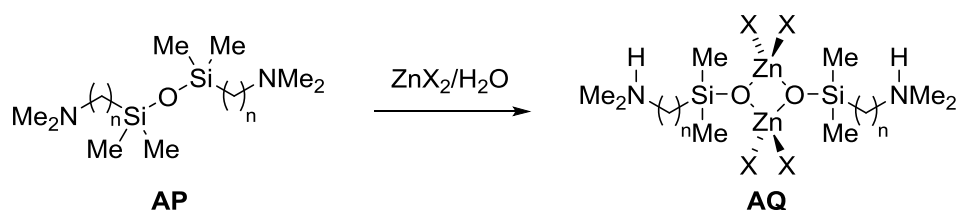


Schema 51: Umsetzung des silylierten Silanols **152** mit Zinkbromid.

Versuche, die erhaltenen Siloxide in Lösung zu bringen, waren nicht erfolgreich; die Löslichkeit scheint sogar geringer als bei den Phenyl-substituierten Siloxiden zu sein. Eine Analyse der erhaltenen Feststoffe über Pulverdiffraktometrie zeigte zudem, dass die Verbindungen nicht phasenrein vorliegen, sodass noch unbekannte Nebenprodukte vorliegen. Auch wenn die ursprüngliche Absicht, die Löslichkeit zu verbessern, nicht erreicht wurde, so konnte doch gezeigt werden, dass die Einführung weiterer Substituenten an der zweiten *ortho*-Position kein Problem darstellt. Die grundlegende Reaktivität bleibt ebenfalls erhalten und eröffnet so die Möglichkeit, umfangreiche Modifikationen am Ferrocengrundkörper durchzuführen.

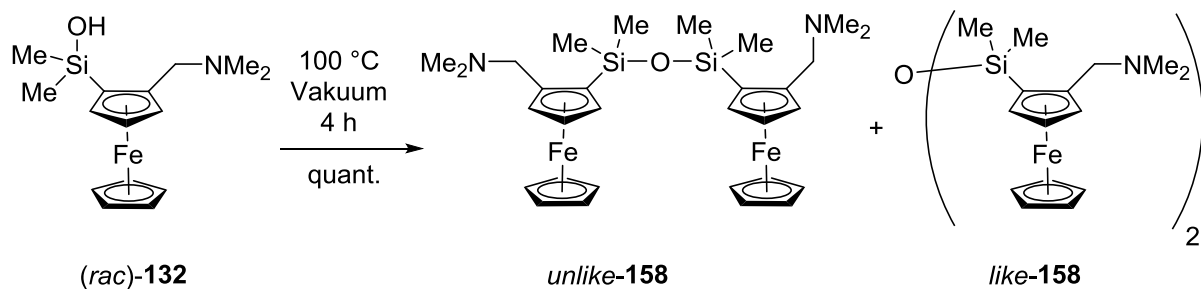
5.1.4 Untersuchungen zur Möglichkeit einer Siloxanspaltung

Das wohl bemerkenswerteste Merkmal der Siloxide von C. DÄSCHLEIN ist, dass diese durch die unerwartete Spaltung von α -Aminosiloxanen unter erstaunlich milden Bedingungen entstanden sind (Schema 52).^[99] Als kritischer Faktor wurde bei den damals untersuchten Systemen der Abstand zwischen Silicium und Amin beschrieben und eine längere Verbrückung als über eine Methylengruppe führte zu nicht spaltbaren Siloxanen. Daher ist eine sehr interessante Fragestellung, ob eine Siloxanspaltung mit den hier verwendeten Systemen möglich ist, bei welchen es sich formal um γ -Aminosiloxane handelt. Diese Siloxane mussten zuvor durch Kondensation der entsprechenden Silanole erhalten werden.



Schema 52: Die Siloxanspaltung wurde bisher nur für $n = 1$ beobachtet.

Die Kondensation des Silanols **132** konnte auf effektive Weise durch Erhitzen auf 100 °C in einer Kugelrohrdestille bei angelegtem Vakuum über einen Zeitraum von 4 Stunden erreicht werden (Schema 53). Im Fall des racemisch eingesetzten Edukts wird dabei ein nicht chromatographisch trennbares Diastereomergemisch im Verhältnis 1:2 zugunsten des *unlike*-Paares erhalten. Im enantiomerenreinen Fall fällt erwartungsgemäß nur die Spezies (R_p, R_p)-**158** an. Unter den angegebenen Bedingungen wurde keine Pyrolysereaktion beobachtet und die Kondensationsprodukte konnten bei vollständig abgelaufener Reaktion ohne weitere Aufreinigung quantitativ erhalten werden. Die Unterscheidung der Diastereomere gelingt leicht über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über die SiMe_2 -Signale (Abb. 34). Alle anderen Signale liegen teilweise oder vollständig übereinander. Durch Vergleich mit (R_p, R_p)-**158** konnten die Signale dem *like/unlike*-Diastereomer zugeordnet werden.



Schema 53: Die Kondensation von Silanol **132** führt zu einem Diastereomerenmischung aus *like*- und *unlike*-**158**.

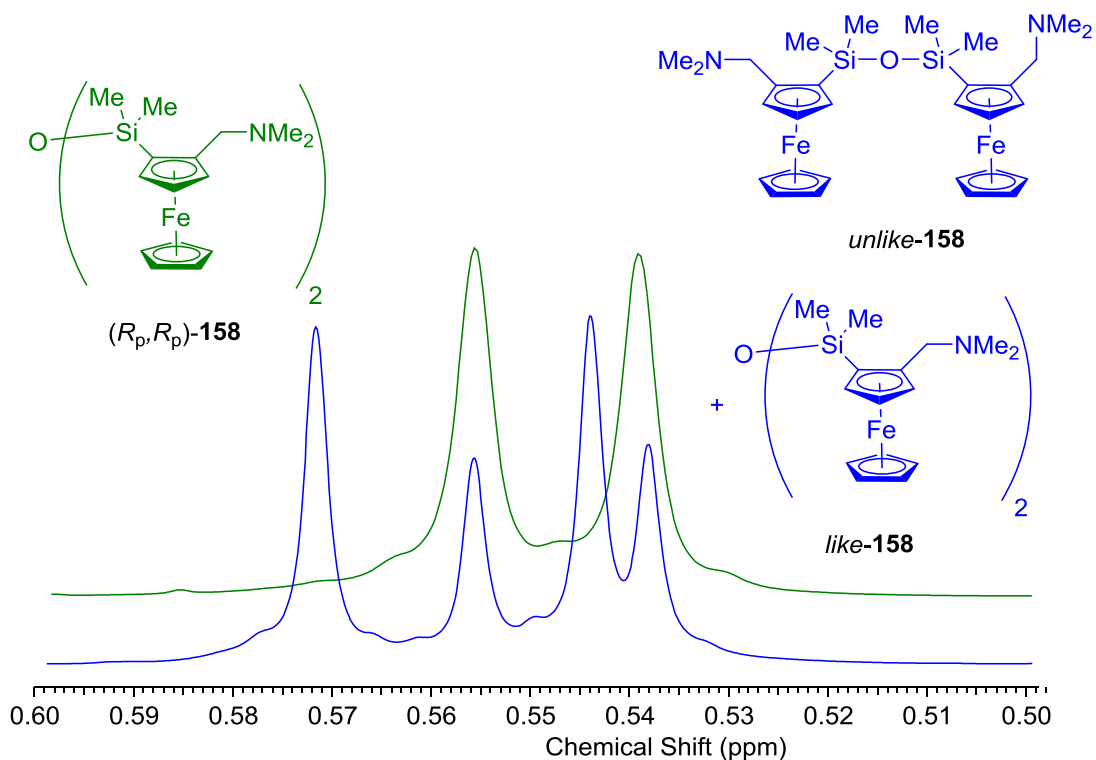
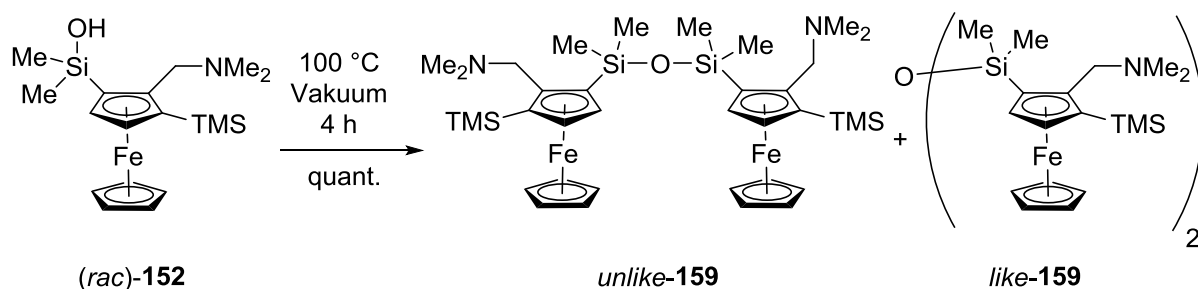


Abb. 34: Vergleich der diastereotopen Signale der SiMe_2 -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum.

Die Kondensation wurde auch mit dem silylierten Silanol **152** durchgeführt (Schema 54). Die Reaktivität ist wieder analog zur nicht zusätzlich silylierten Verbindung **132**, allerdings ist aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu schließen, dass eines der Diastereomere deutlich stärker bevorzugt wird. Um welches Isomer es sich handelt, konnte kristallographisch bestimmt werden, da nach einigen Wochen der überwiegende Teil der Verbindung **159** auskristallisierte. Es wurde dabei nur eine Kristallsorte beobachtet, welche das *like*-Diastereomer enthält.



Schema 54: Die Kondensation des silylierten Silanols **152** liefert ebenfalls ein *like/unlike* Diastereomerenmisch aus **159**.

Verbindung *like*-**159** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in Form orangefarbener Plättchen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Auffällig ist die gestaffelte Anordnung der Ferrocen-Substituenten, wobei eine antiperiplanare aus sterischen Gründen vermeintlich günstiger erscheint. Der geweitete Si-O-Si-Winkel von 140.0° wird eine Folge der Abstoßung zwischen den Ferrocenen sein. Ferner sind die Amino-Gruppen auf die Siliciumzentren der TMS-Gruppen gerichtet. Die Abstände Si1–N1 und Si4–N2 sind mit 3.44 \AA bzw. 3.45 \AA nur knapp unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, sodass von einer möglichen schwachen Koordination des Amins an das Siliciumzentrum gesprochen werden kann.^[106] Solche Wechselwirkungen sind für Aminoferrocenylsilane bekannt, an denen sich stark elektronenziehende Substituenten am Silicium befinden, beispielsweise Chlor.^[107]

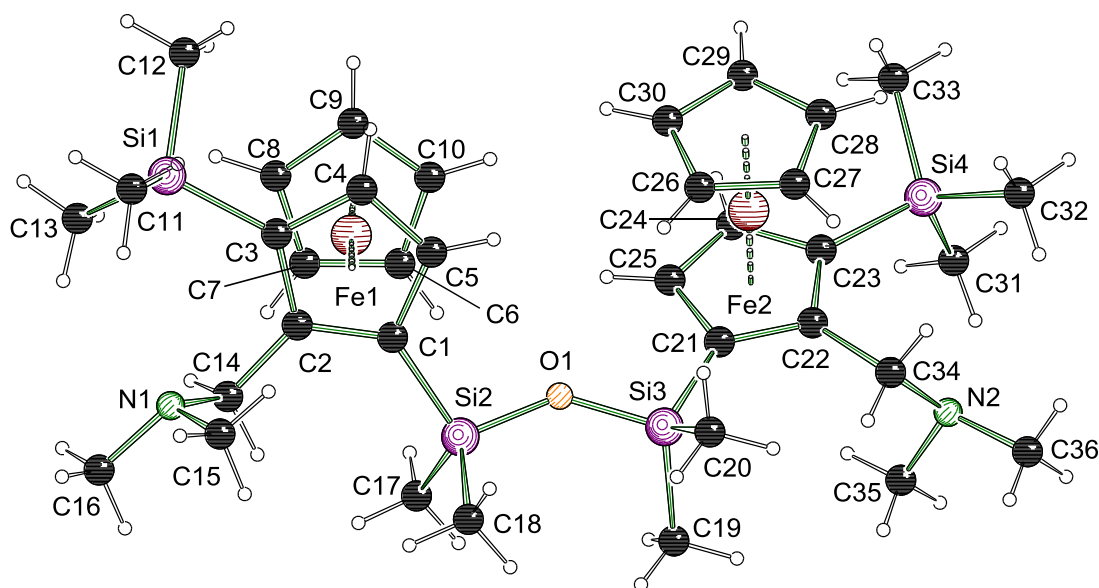
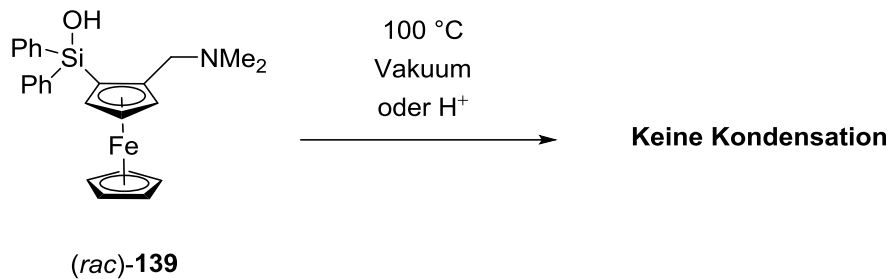


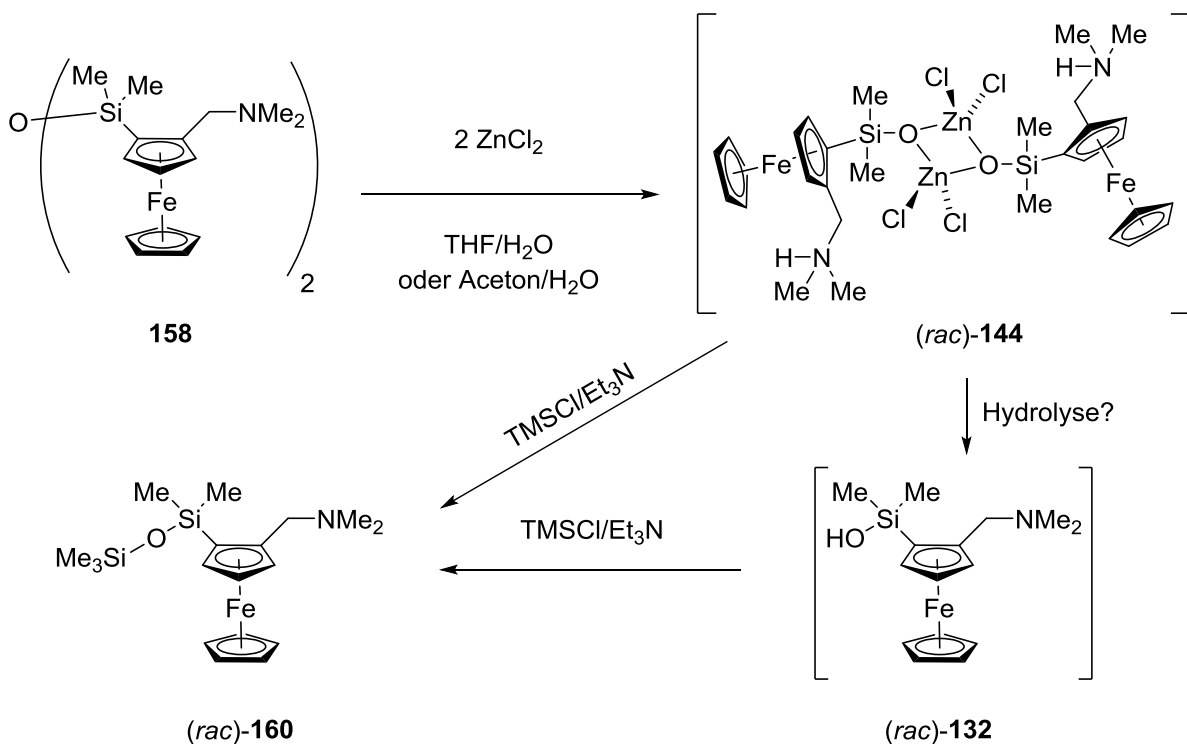
Abb. 35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von *like*-**159**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –Winkel ($^\circ$): Si2–O2 $1.639(2)$, Si3–O2 $1.638(2)$, Si2–O1–Si3 $140.7(1)$.

Eine thermisch eingeleitete oder sauer katalysierte Kondensation des Phenyl-substituierten Silanols **139** konnte nicht beobachtet werden (Schema 55). Offenbar ist dieses hierfür sterisch zu sehr überfrachtet.



Schema 55: Das Silanol **139** ist kondensationsstabil.

Damit liegen nun Siloxane vor, welche für potentielle Siloxanspaltungsreaktionen geeignet sind. Als nächstes gilt es, einen experimentellen Ansatz zu finden, mit welchem die Bildung des Siloxids nachgewiesen werden kann. Die Siloxide besitzen nur eine geringe Löslichkeit und prinzipiell ist auch eine Rückreaktion zum Siloxan denkbar. Im Kapitel 5.1.7 wird auf die Umsetzung von Siloxiden mit Chlorsilanen eingegangen. Dabei entstehen in hohen Ausbeuten die entsprechenden unsymmetrischen Siloxane. Daraus wurde folgende Vorgehensweise erwogen: Zunächst wird das Siloxan **158** mit Zinkchlorid in nicht getrocknetem THF oder Aceton umgesetzt, anschließend wird ein großer Überschuss Trimethylchlorsilan und Triethylamin zugegeben, mit welchem das eventuell vorliegende Siloxid, oder dem durch Hydrolyse desselben freigesetzte Silanol, zum unsymmetrischen Siloxan **160** reagiert (Schema 56). Dieses ist auch in geringen Spuren über GC-MS nachweisbar und kann nicht zur Ausgangsverbindung zurückreagieren.



Schema 56: Vorgehensweise um eine mögliche Siloxanspaltung von **158** nachzuweisen.

Die erste Auffälligkeit bei der geschilderten Vorgehensweise ist der sofortige Niederschlag, welcher bei Zugabe des Zinksalzes zum gelösten Siloxan **158** auftritt. Dieser konnte auch einkristallin erhalten werden, wobei zwei Strukturen bestimmt wurden, welche sich als das enantiomerenreine Diammoniumsalz **161** und das einfache Ammoniumsalz **162** erwiesen. Dabei scheint die geplante Reaktion bei Raumtemperatur über einen längeren Beobachtungszeitraum nicht weiter fortzulaufen. Wird die Reaktionstemperatur zum Siedepunkt erhöht, konnte nach einer Reaktionszeit von 6 h ein kleines Signal der Verbindung **160** via GC-MS detektiert werden. Allerdings befand sich diese Menge unterhalb der Nachweisgrenze des $^1\text{H-NMRs}$, sodass von keiner signifikanten Spaltungsreaktion gesprochen werden kann. Möglicherweise kann ein Blick auf die isolierten Strukturen Hinweise darauf liefern, weshalb keine quantitative Siloxanspaltung wie bei C. DÄSCHLEIN beobachtet wurde. Kristalle von **161** wurden nur in sehr schlechter Qualität erhalten, wodurch nur ein rudimentärer Datensatz vorliegt. Dennoch konnte die Molekülstruktur von **161** eindeutig aufgeklärt werden.

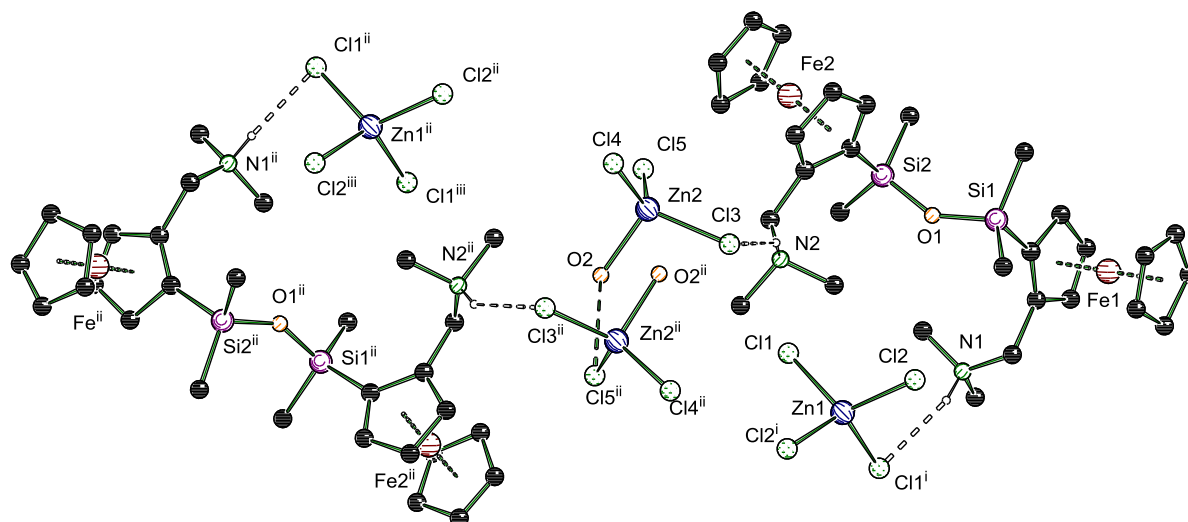


Abb. 36: Erweiterte Molekülstruktur und Nummerierungsschema für Heteroatome von Verbindung **161**. Nur Ammonium-Wasserstoffe sind dargestellt. Symmetriecodes: i = 1-x, y, 1-z; ii = 1/2-x, y-1/2, 1-z; iii = 1/2-x, y-1/2, 1-z.

Verbindung **161** kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in Form orangefarbener Nadeln in der Raumgruppe C2 (Abb. 36). Die asymmetrische Einheit enthält das Diammoniumsiloxan, ein $[(\text{H}_2\text{O})\text{ZnCl}_3]^-$ -Anion, sowie ein halbes $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Anion auf spezieller Lage. Aufgrund der geringen Auflösung und Vollständigkeit des Datensatzes soll hier auf eine Angabe und Diskussion von Bindungslängen und -winkeln verzichtet werden. Es soll an dieser Stelle nur die Zusammensetzung und polymere Struktur von **161** erläutert werden. Es liegen zwei parallele Stränge von über Ammoniumgruppen verbrückten $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ - bzw. $[(\text{H}_2\text{O})\text{ZnCl}_3]^-$ -Anionen vor. Jede Ammoniumgruppe verbrückt jeweils nur zu einer Sorte von Anion. Das als Aqua-Ligand vorliegende Wasser bildet mindestens eine Wasserstoffbrücke aus, wobei hier allerdings die geringe Auflösung detailliertere Aussagen verbietet. Diese Struktur offenbart, dass Chlorid-Anionen am Zinkzentrum teilweise

durch Wasser ausgetauscht werden können. Dieser Umstand ist bei der Betrachtung der nächsten Struktur von hoher Bedeutung.

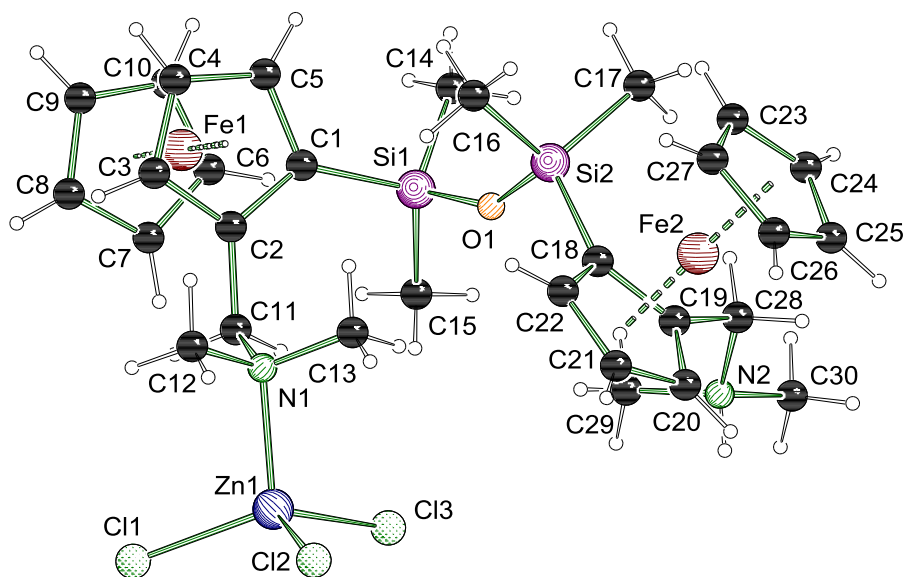
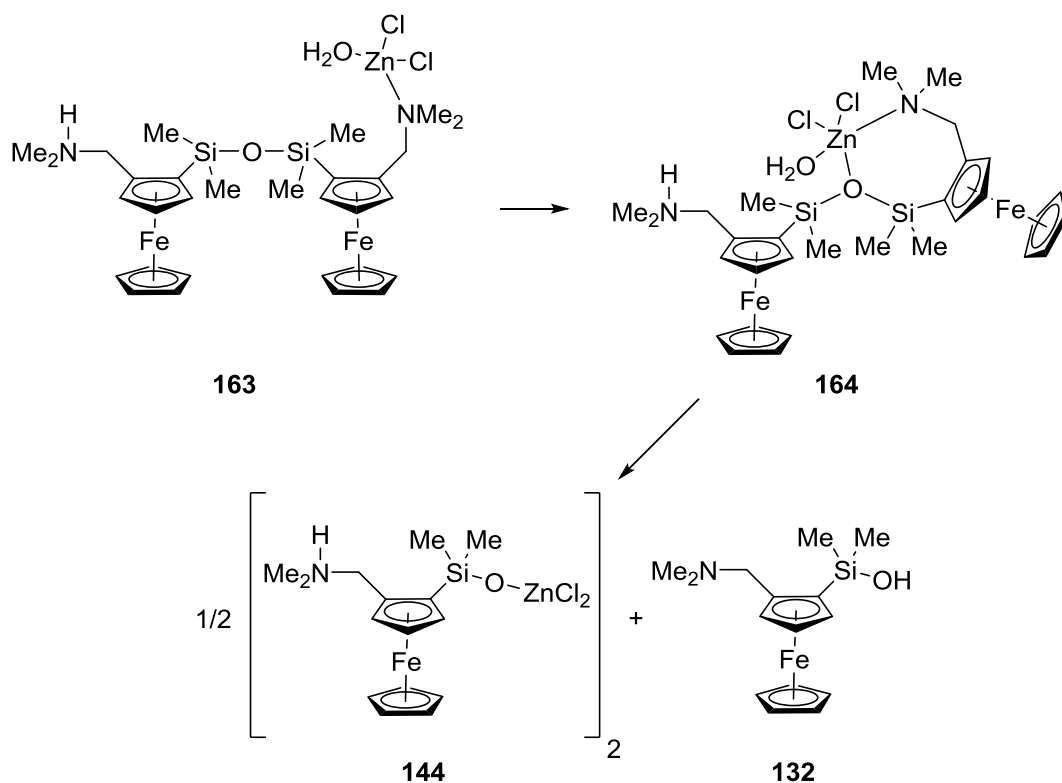


Abb. 37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **162**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –Winkel (°): Zn1–Cl1 2.234(1), Zn1–Cl2 2.273(1), Zn1–Cl3 2.248(1), N1–Zn1 2.084(2), Si1–O1 1.630(2), Si2–O1 1.636(2), N2–Cl2ⁱ 3.131(2) Si1–O1–Si2 147.3(1). Symmetriecode $i = 3/2 - x, y - 1/2, 1/2 - z$.

Die andere Struktur **162** konnte in besserer Qualität erhalten und kristallographisch charakterisiert werden. Verbindung **162** kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch als orangefarbene Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält noch ein nicht erkennbares Lösungsmittelmolekül (höchstwahrscheinlich Aceton), welches mit einer Elektronendichten-Maske behandelt wurde.^[108] Hier koordiniert nun eine Aminogruppe direkt an das Zinkzentrum. Formal ist Verbindung **162** durch Abgabe von HCl aus **161** entstanden (unter Nichtberücksichtigung des Wassers). Diese Verbindung ist höchst interessant, da sie der Geometrie der Ausgangssituation der DFT-Studien zur Siloxanspaltung von C. DÄSCHLEIN nahekommt (vgl. Abb. 24 auf Seite 37).^[99] In Lösung müsste lediglich ein Chlorid durch ein Wasser ausgetauscht werden, was, wie in Verbindung **161** zu sehen, durchaus möglich ist. Alternativ ist auch die Abspaltung von HCl aus dem $[(H_2O)ZnCl_3]^-$ -Anion in **161** denkbar. Beide Wege führen zur hypothetischen Verbindung **163**, welche die von C. DÄSCHLEIN postulierte Ausgangsverbindung widerspiegelt. Ausgehend von **163** scheint der Siloxanspaltungs-Mechanismus plausibel. Weshalb also wird die Siloxidbildung gar nicht oder nur in Spuren beobachtet? In der Molekülstruktur befindet sich das Zinkzentrum in ausreichender räumlicher Nähe. Allerdings ist die Siloxanbindung mit einem Si–O–Si-Winkel von 147.3(1) ° verhältnismäßig stark gestreckt, woraus eine geringe LEWIS-Basizität folgt.^[72,73] Außerdem liegt eine Wasserstoffbrücke zwischen N2 und Cl2 vor, wodurch sich eine Polymerstruktur ergibt. Dies könnte die Löslichkeit zusätzlich herabsetzen, wodurch **161** als Polymer ausfällt, bevor eine Reaktion stattfinden kann. Ein anderer Faktor

könnte die Konzentration des Wassers sein, welche ausreichend hoch sein muss, um gegen das Chlorid-Anion um das Zink-Kation konkurrieren zu können. Des Weiteren handelt es sich bei **162** um ein Zwitterion, welches möglicherweise soweit stabilisiert ist, dass es eine ausreichend tiefe thermodynamische Senke darstellt, um keine spontane Folgereaktivität zuzulassen.



Schema 57: Hypothetischer Ablauf der Siloxanspaltung von **163** nach dem von C. DÄSCHLEIN entwickelten Model.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spaltung dieser δ -Aminosiloxane durch Zinksalze nicht spontan stattfindet. Dies deckt sich mit den Schlussfolgerungen, zu denen C. DÄSCHLEIN in seinen Untersuchungen kam.^[99] Die Aufklärung zweier möglicher Vorstufen der Siloxanspaltung liefert jedoch einige Einsichten zum Ablauf. Einige Parameter müssen Einfluss auf den Ablauf der Spaltungsreaktion haben und detailliertere Versuche in Lösung würden sicherlich wertvolle Informationen liefern. Dafür sind die hier verwendeten Aminoferrocenylsiloxane durch die allgemein geringe Löslichkeit der entstehenden Zwischenprodukte eher ungeeignet. Zukünftige Untersuchungen müssten sich daher auf andere Aminosiloxane stützen.

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen *like-159*, **161** und **162**.

Verbindung	<i>like-159</i>	161 ^{IX}	162 ^X
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₀ Fe ₂ N ₂ OSi ₄	C ₃₀ H ₄₆ Cl ₅ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ Zn _{1.5}	C ₃₀ H ₄₅ Cl ₃ Fe ₂ N ₂ OSi ₂ Zn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	760.92	909.87	789.28
Temperatur [K]	100	100	123
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	C2	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	9.7419(18)	29.03(2)	11.7094(4)
<i>b</i> [Å]	13.252(3)	7.296(5)	11.0885(7)
<i>c</i> [Å]	17.228(3)	22.441(15)	34.587(2)
α [°]	98.993(5)	90	90
β [°]	98.779(5)	126.677(13)	97.640(3)
γ [°]	110.464(5)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2005.8(6)	3811(4)	4450.9(4)
Formeleinheit pro Zelle	2	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc}	1.260	1.586	1.178
Absorptionskoeffizient μ	0.872	2.126	8.118
<i>F</i> (000)	812.0	1864.0	1632.0
Kristallgröße [mm ³]	0.294 × 0.26 × 0.07	0.2 × 0.05 × 0.05	0.217 × 0.060 × 0.032
Messbereich 2 θ [°]	4.5 bis 59.4	5.9 bis 50.0	7.7 bis 145.0
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -41 ≤ <i>l</i> ≤ 42
Gemessene Reflexe	101034	4868	35325
Unabhängige Reflexe	11305 [R _{int} = 0.0374, R _{sigma} = 0.0219]	3876 [R _{int} = 0.1676, R _{sigma} = 0.3006]	8747 [R _{int} = 0.0530, R _{sigma} = 0.0394]
Daten/Restraints/Parameters	11305/0/421	3876/1/234	8747/1/382
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.132	1.047	1.059
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.1106	R ₁ = 0.1037, wR ₂ = 0.1571	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.0841
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1206	R ₁ = 0.2225, wR ₂ = 0.2087	R ₁ = 0.0419, wR ₂ = 0.0870
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.20/-0.53	0.89/-0.74	0.54/-0.58
FLACK Parameter	NA	0.04(4)	NA

^{IX} Vorläufiger und unvollständiger Datensatz aufgrund schlechter Kristallqualität.

^X Mit Cu-Quelle gemessen.

5.1.5 Strukturaufklärung der Siloxide im Festkörper

Ein wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit waren umfangreiche Studien zur Strukturaufklärung im Festkörper. In diesem Kapitel werden alle erhaltenen Siloxide, welche aus Monosilanolen hervorgehen, vorgestellt und in ihren strukturellen Charakteristika miteinander verglichen. Die übergeordnete Fragestellung besteht darin, inwiefern die Konfiguration der Peripherie sich auf die Geometrie des zentralen dimeren Siloxid-Motivs auswirkt. Vorarbeiten von C. DÄSCHLEIN zeigten dimere Siloxide von (*R,R*)-TMCD-*Derivaten*, welche allerdings immer noch inversionssymmetrische, somit nicht von der Konfiguration der äußeren Substituenten beeinflusste, zentrale Siloxid-Motive enthielten (vgl. Abb. 25, Seite 38).^[99]

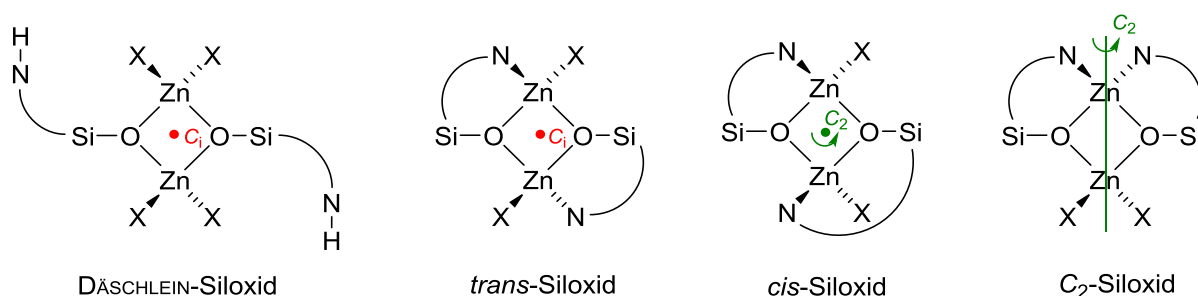


Abb. 38: Die vier auftretenden Struktur motive der in diesem Kapitel untersuchten Siloxide.

Um die im Folgenden diskutierten Strukturtypen leichter unterscheiden zu können, wird eine Klassifizierung in Anlehnung an die Aminoalkoxid-Typen von MITZEL eingeführt (Abb. 38).^[95] Der erste Typ beschreibt die mit den von C. DÄSCHLEIN dargestellten zwitterionischen Siloxide mit einem Inversionszentrum im Zn–O-Vierling sowie protonierten Aminogruppen und wird im Folgenden „DÄSCHLEIN-Siloxid“ genannt. Nach formaler Abspaltung von zwei HX und Koordination der Amine an die Zinkzentren liegt ein tricyclisches Siloxid vor, dessen drei Diastereomere unterschieden werden. Das *unlike*-Diastereomer enthält ein Inversionszentrum und die relative Konfiguration am Zn–O-Vierling ist *transoid*, daher wird dieser Typ „*trans*-Siloxid“ genannt. Die beiden anderen *like*-Diastereomere unterscheiden sich in der Lage der *pseudo* C_2 -Achse. Die verwendete Festlegung ist hier, diese Strukturtypen als „*cis*-Siloxid“ und als „ C_2 -Siloxid“ zu bezeichnen.

5.1.5.1 DÄSCHLEIN-Siloxide

Die DÄSCHLEIN-Siloxide treten immer dann auf, wenn den Reaktionsgemischen keine Hilfsbase zugegeben wurde (vgl. Kapitel 5.1.2). Es wurden zwei solcher Strukturen kristallographisch charakterisiert; dabei handelt es sich in beiden Fällen um die Produkte der Umsetzung mit Zinkchlorid. Diese unterscheiden sich lediglich in der zusätzlichen TMS-Gruppe in der zweiten *ortho*-Position und ein Vergleich beider Strukturen im Hinblick auf den Einfluss dieser Drittsubstitution bietet sich an.

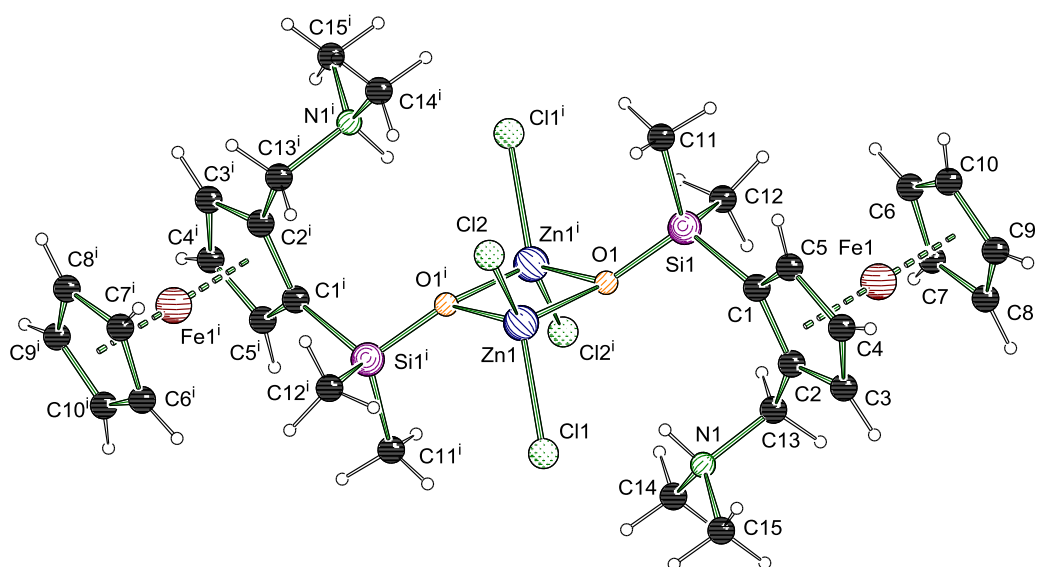


Abb. 39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **144**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel (°): Zn1–Cl1 2.253(1), Zn1–Cl2 2.210(1), Zn1–O1 1.978(2), Zn1–O1ⁱ 1.987(2), Si1–O1 1.632(2), N1⋯Cl1 3.165(3), N1⋯O1 3.469(3), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.5(1), O1–Zn1–O1ⁱ 87.5(1), O1–Si1–C1 107.7(1), N1–C13–C2–Fe1 179.5(2). Symmetrie-code $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

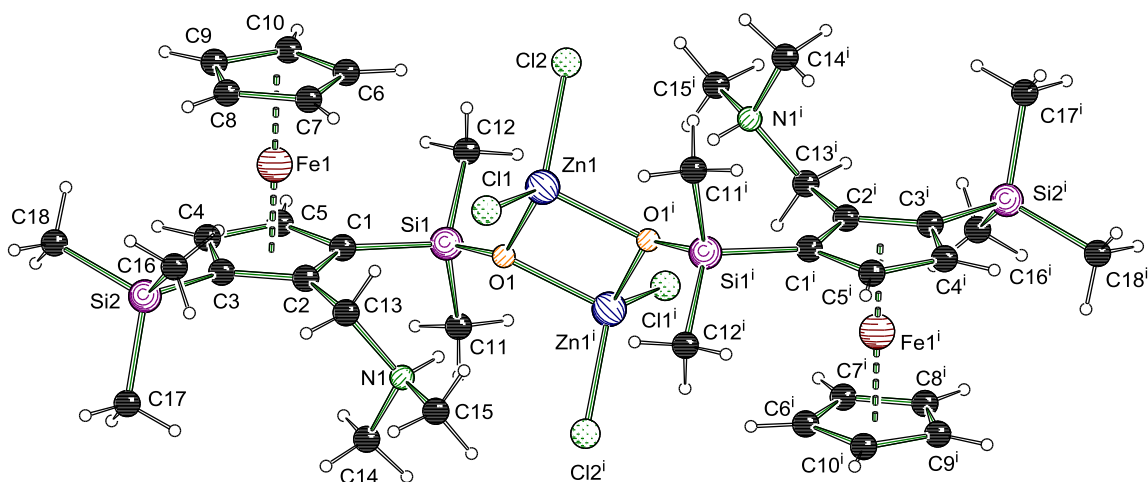


Abb. 40: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **155**. Dargestellt ist nur eines der beiden Dimere der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Cl1 2.231(1), Zn1–Cl2 2.221(1), Zn1–O1 2.000(2), Zn1–O1ⁱ 2.038(2), Si1–O1 1.644(2), N1⋯O1 3.005(4), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.2(1), O1–Zn1–O1ⁱ 87.8(1), O1–Si1–C1 109.6(1), C2–C1–Si1 132.3(2), C1–C2–C13 126.4(3), C3–C2–C13 123.4(3), C2–C3–Si2 129.3(2), Fe1–C2–C13–N1 144.6(2). Symmetrie-code $i = 1-x, 2-y, 1-z$.

Beide Verbindungen kristallisieren aus einem Aceton/Wasser-Gemisch als orangefarbene Blöcke. Verbindung **144** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$, Verbindung **155** im triklinen Kristallsystem in $P\bar{1}$ (Abb. 39 und Abb. 40). Die asymmetrische

Einheit von **155** enthält zwei Hälften des Siloxids, welche sich nicht signifikant unterscheiden, sowie ein fehlgeordnetes, cokristallisiertes Aceton. Augenfälligster Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist die Länge der N1...O1-Wasserstoffbrücke. Diese ist bei **144** 3.469(3) Å lang, im TMS-substituierten **155** allerdings nur 3.005(4) Å und somit fast ein halbes Ångström kürzer. Bei näherer Betrachtung kann in **144** die Wasserstoffbrücke eigentlich nicht wirklich zwischen N1...O1 lokalisiert werden, sondern muss aufgrund des kurzen N1...Cl1-Abstands von 3.165(3) Å eher zwischen diesen drei Zentren delokalisiert vorliegen. Der aus der Differenz-FOURIER-Synthesekarte gefundene Wasserstoff liegt genau zwischen beiden Fällen und unterstützt dieses Bild. Die Unterschiede in den Zn–Cl-Bindungslängen deuten ebenfalls darauf hin, dass Cl1 an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Demgegenüber ist die Wasserstoffbrücke im TMS-substituierten **155** klar auf O1 gerichtet. Der N1...O1-Abstand ist nicht nur wie erwähnt sehr kurz, auch die Zn–Cl-Bindungslängen sind fast gleich und der Wasserstoff konnte auf der erwarteten Position lokalisiert werden. Die Wasserstoffbrücke scheint Einfluss auf die Donoreigenschaften der Siloxy-Gruppe zu haben. Die Zn–O-Abstände sind in **144** geringfügig kürzer, gleichzeitig allerdings auch die Si–O-Bindungslängen. Es erfolgt also eine stärkere Kontraktion um das Sauerstoffzentrum der Siloxygruppe, je weniger dieses an der Wasserstoffbrücke zum Ammonium beteiligt ist.

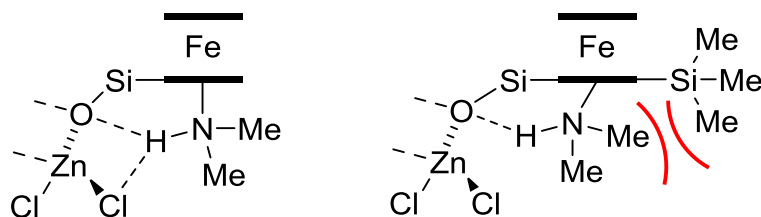


Abb. 41: Abstoßung zwischen der TMS- und Ammonium-Gruppe führt zu unterschiedlichen Wasserstoffbrücken in den Siloxiden **144** (links) und **155** (rechts).

Die Ursache für die beobachteten Unterschiede in den Wasserstoffbrücken lässt sich auf die Abstoßung zwischen der TMS- und Ammonium-Gruppe zurückführen (Abb. 41). In der Molekülgeometrie äußert sich das sehr deutlich in dem Torsionswinkel Fe1–C2–C13–N1. Ohne TMS-Substituenten stehen Ferrocen und Ammonium exakt antiperiplanar, mit TMS-Gruppe verändert sich der Winkel um rund 35 ° auf 144.6(2) °. Weiterhin lässt sich dieser Effekt der TMS-Gruppe auch an den Winkeln der Substituenten am Cp-Ring ablesen. Idealerweise ist von einem Winkel von 126 ° auszugehen. Durch die sterische Abstoßung biegen sich die Silyl-Gruppen voneinander weg, sodass die C2–C1–Si1- und C2–C3–Si2-Winkel mit 132.3(2) ° und 129.3(2) ° deutlich vergrößert sind. Diese beiden Molekülstrukturen liefern einen interessanten Einblick darauf, wie die Reaktion von einem DÄSCHLEIN-Siloxid in ein *trans*-Siloxid abläuft. Durch das „Anschieben“ der TMS-Gruppe wird das Proton vom Chlorzentrum entfernt, ohne „Anschieben“ befindet sich das Proton in einer Situation, welche nahe an der Abspaltung von HCl ist. Es ist bedauerlich, dass **144** und **155** praktisch völlig unlöslich sind, da Untersuchungen zur möglicherweise unterschiedlichen Reaktivitäten interessant wären.

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **144** und **155**.

Verbindung	144	155
Empirische Formel	$C_{15}H_{23}Cl_2FeNOSiZn$	$C_{39}H_{68}Cl_4Fe_2N_2O_3Si_4Zn_2$
Formelmass [g·mol ⁻¹]	453.55	1109.55
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	10.700(2)	11.6226(7)
b [Å]	12.232(4)	15.4180(10)
c [Å]	14.557(4)	15.5637(10)
α [°]	90	66.020(2)
β [°]	91.439(6)	89.938(2)
γ [°]	90	89.407(2)
Zellvolumen [Å ³]	1904.6(9)	2548.1(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.582	1.446
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.364	1.827
$F(000)$	928.0	1152.0
Kristallgröße [mm ³]	0.147 × 0.118 × 0.084	0.192 × 0.106 × 0.065
Messbereich 2 θ [°]	5.6 bis 58.0	4.52 bis 59.3
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14,	-16 ≤ h ≤ 16,
	-16 ≤ k ≤ 16,	-21 ≤ k ≤ 21,
	-19 ≤ l ≤ 19	-21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	18337	132032
Unabhängige Reflexe	5052 [R _{int} = 0.0246, R _{sigma} = 0.0241]	14356 [R _{int} = 0.0393, R _{sigma} = 0.0224]
Daten/Restraints/Parameters	5052/0/207	14356/0/529
Goodness-of-fit on F ²	1.072	1.072
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.0925	R ₁ = 0.0513, wR ₂ = 0.1275
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.0961	R ₁ = 0.0600, wR ₂ = 0.1324
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.88/-0.63	6.15/-1.16 ^{XI}

^{XI} Es konnte keine Ursache für die hohe artifizielle Restelektronendichte ausgemacht werden.

5.1.5.2 *trans*-Siloxide

Die meisten strukturell charakterisierten Siloxide gehören zu dem *trans*-Typ (Abb. 42). Das von P. STEFFEN beschriebene **133** wird hier zum Vergleich ebenfalls aufgeführt.^[101] Daraus resultieren drei Paare von nah verwandten Strukturen mit variablen Halogenen, welche zunächst direkt miteinander und abschließend nochmal in ihrer Gesamtheit verglichen werden.

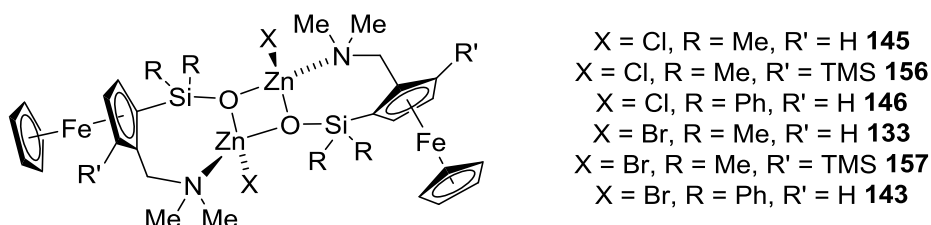


Abb. 42: Übersicht aller in diesem Kapitel diskutierten *trans*-Siloxide.

trans-Siloxide mit R = Me und R' = H

Bei der Reproduktion des *trans*-Siloxids **133** konnten zwei Kristallformen identifiziert werden, welche sich durch das Vorliegen eines Acetons unterscheiden. Beide gefundenen Zellen unterscheiden sich von der von P. STEFFEN berichteten. Es ist damit zu rechnen, dass auch bei den anderen Siloxiden aus diesem Unterkapitel weitere Kristallsorten mit verschiedenen eingebauten Lösungsmitteln in geringeren Mengen anfallen, da die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Feststoffe auf nicht phasenreine Verbindungen hindeuten, allerdings konnten keine weiteren identifiziert werden. Die Molekülstruktur unterscheidet sich indes nicht signifikant zwischen den beiden Kristallsorten. Daher ist nicht anzunehmen, dass cokrystallisierte Lösungsmitteln hier einen maßgeblichen Einfluss besitzen.

Verbindung **133** kristallisiert aus Aceton in beiden Fällen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form orangefarbener Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält in (*rac*)-**133** nur eine Hälfte des Dimers, in (*rac*)-**133**·Aceton hingegen zwei Hälften zweier kristallographisch unabhängiger Dimere sowie ein Aceton. In der Mitte jedes Dimers befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum. Die Bindungslängen unterscheiden sich letztlich in allen beobachteten Varianten nicht signifikant und nur eine Variante wird hier dargestellt (Abb. 43). Die analoge Chlorid-Verbindung **145** kristallisiert aus Aceton hingegen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als orangefarbene Blöcke (Abb. 44). Hier konnten, neben den im Kapitel zuvor beschriebenen DÄSCHLEIN-Siloxiden, keine weiteren Kristallsorten gefunden werden. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Hälften zweier kristallographisch unabhängiger Dimere. Der Vergleich der Geometrien offenbart keine kennzeichnenden Veränderungen durch die verschiedenen Halogenide am Zinkzentrum. Eine Veränderung der Si–O- und O–Zn-Bindungen infolge der Elektronegativitätsunterschiede zwischen Chlor und Brom kann innerhalb der dreifachen Standardabweichungen nicht festgestellt werden.^[70] Die Torsionswinkel zwischen Aminogruppe und Ferrocen (z. B.

Fe1–C2–C13–N1) sind in allen Fällen nahe an 180 °. Dieser Winkel kann als Indikator verwendet werden, um festzustellen ob eine sterische Überfrachtung am Ferrocen vorliegt.

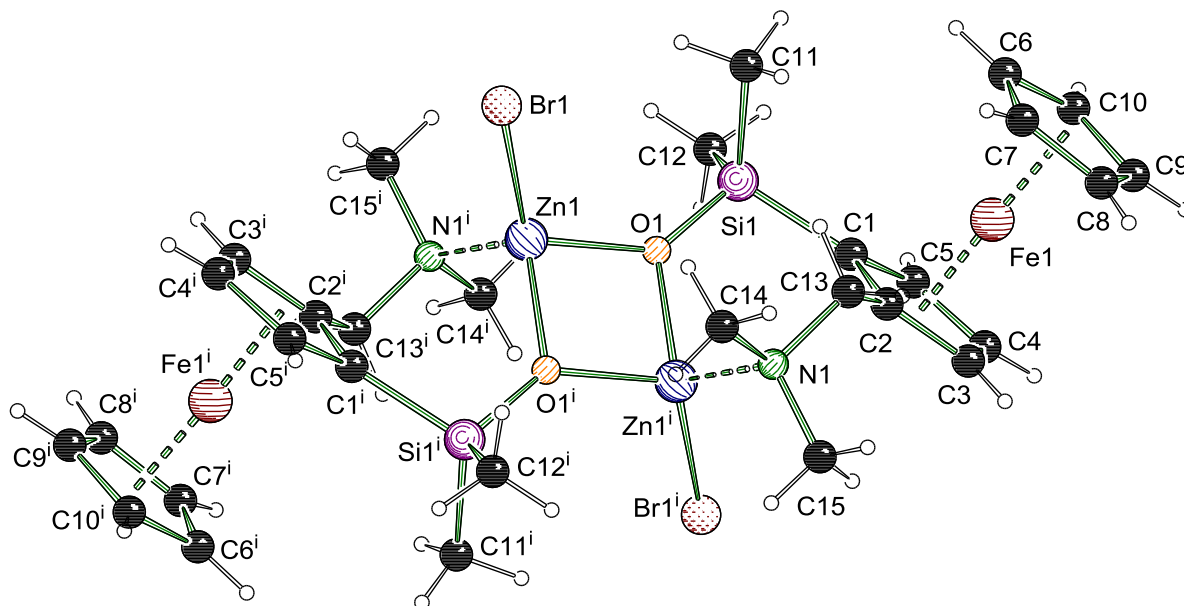


Abb. 43: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **133**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Br1 2.334(1), Zn1–N1ⁱ 2.073(2), Zn1–O1 1.977(1), Zn1–O1ⁱ 1.983(1), Si1–O1 1.637(1), Si1–C1 1.871(2), O1–Zn1–O1ⁱ 87.1(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.9(1), Br1–Zn1–N1ⁱ 115.9(1), O1–Si1–C1 104.16(8), Fe1–C2–C13–N1 –177.7(1). Symmetriecode $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

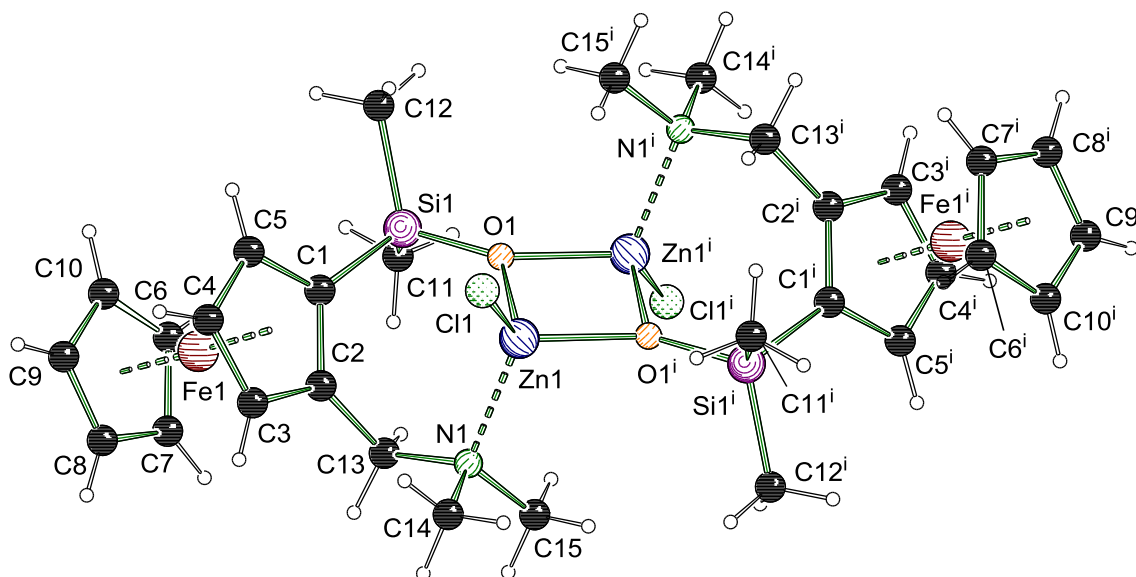


Abb. 44: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **145**. Nur eine der beiden Dimerhälften dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Cl1 2.190(1), Zn1–N1ⁱ 2.062(2), Zn1–O1 1.981(1), Zn1–O1ⁱ 1.976(1), Si1–O1 1.632(2), Si1–C1 1.864(2), O1–Zn1–O1ⁱ 87.4(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.6(1), Cl1–Zn1–N1ⁱ 114.9(1), O1–Si1–C1 105.5(1), Fe1–C2–C13–N1 –179.1(1). Symmetriecode: $i = 1-x, 1-y, 2-z$.

trans-Siloxide mit R = Me und R' = TMS

Die racemischen TMS-substituierten *trans*-Siloxide **156** und **157** wurden aus Aceton kristallisiert. Verbindung **156** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ als gelbliche Nadeln (Abb. 45). Die Bromverbindung **157** kristallisiert verzwilligt im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als gelbe Blöcke (Abb. 46). Die asymmetrische Einheit von **157** enthält zwei Hälften zweier kristallographisch unabhängiger Dimere. Auch hier sind die Dimere punktsymmetrisch mit jeweils einem kristallographischen Symmetriezentrum in der Mitte des Siloxids. Grundsätzlich sind diese Verbindungen isostrukturell mit den vorherigen *trans*-Siloxiden. Die Bindungslängen im zentralen Siloxid-Motiv sind praktisch identisch. An den Ferrocen-Ringen sind wieder Verzerrungen infolge der sterischen Überfrachtung zu erkennen. Vor allem der C2–C3–Si2-Winkel nimmt in beiden Verbindungen sehr große Werte von rund 135° an. Die Abstoßung der Aminomethyl- und Silylmethyl-Gruppen lässt sich hier auch an den kurzen Abständen erkennen. Die nächsten Abstände zwischen Methylgruppen in **156** sind C15 und C16 mit 3.66 Å, in **157** C15 und C17 mit 3.74 Å. Die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien beträgt 3.54 Å.^[106] Bei Betrachtung der H···H-Abstände, liegen diese mit 2.36 und 2.35 Å sogar unter dem Bereich der Werte der Summen der VAN-DER-WAALS-Radien von 2.40 Å. Die Geometrie des zentralen Zn–O-Vierrings bleibt hiervon jedoch unbeeinflusst.

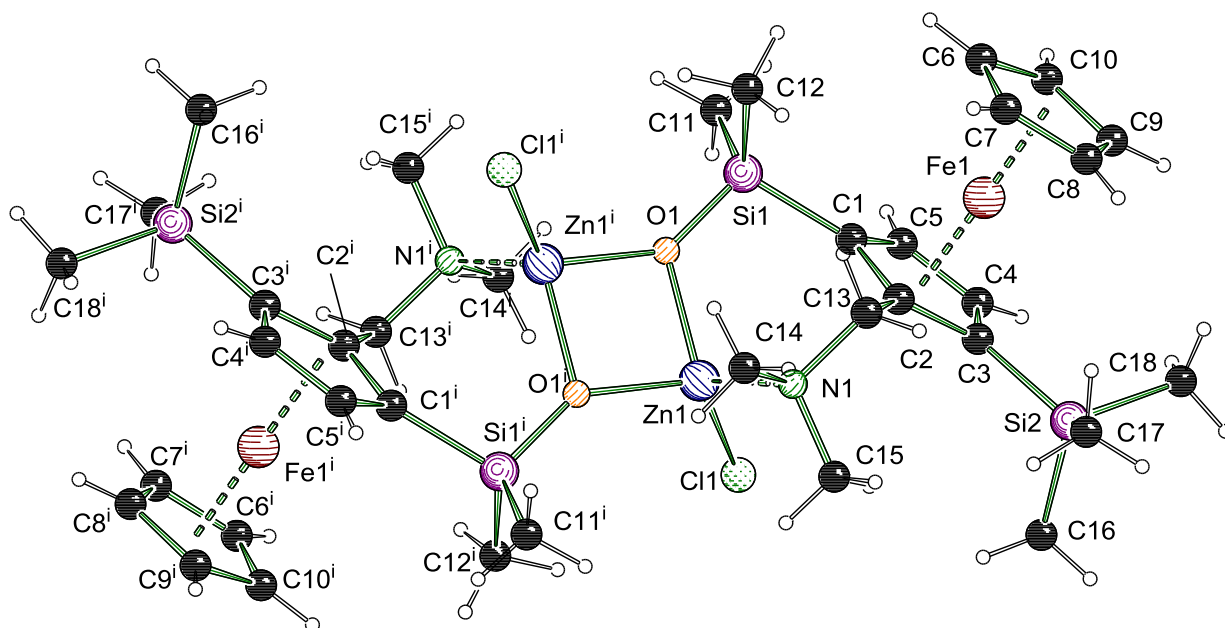


Abb. 45: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **156**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Zn1–Cl1 2.195(1), Zn1–N1 2.077(1), Zn1–O1 1.979(1), Zn1–O1ⁱ 1.979(1), Si1–O1 1.631(1), Si1–C1 1.873(2), O1–Zn1–O1ⁱ 85.9(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 94.1(1), Cl1–Zn1–N1 111.7(1), O1–Si1–C1 104.9(1), C2–C1–Si1 128.2(1), C1–C2–C13 122.1(1), C3–C2–C13 128.1(1), C2–C3–Si2 135.2(1), Fe1–C2–C13–N1 171.2(1). Symmetriecode $i = 1-x, -y, 1-z$.

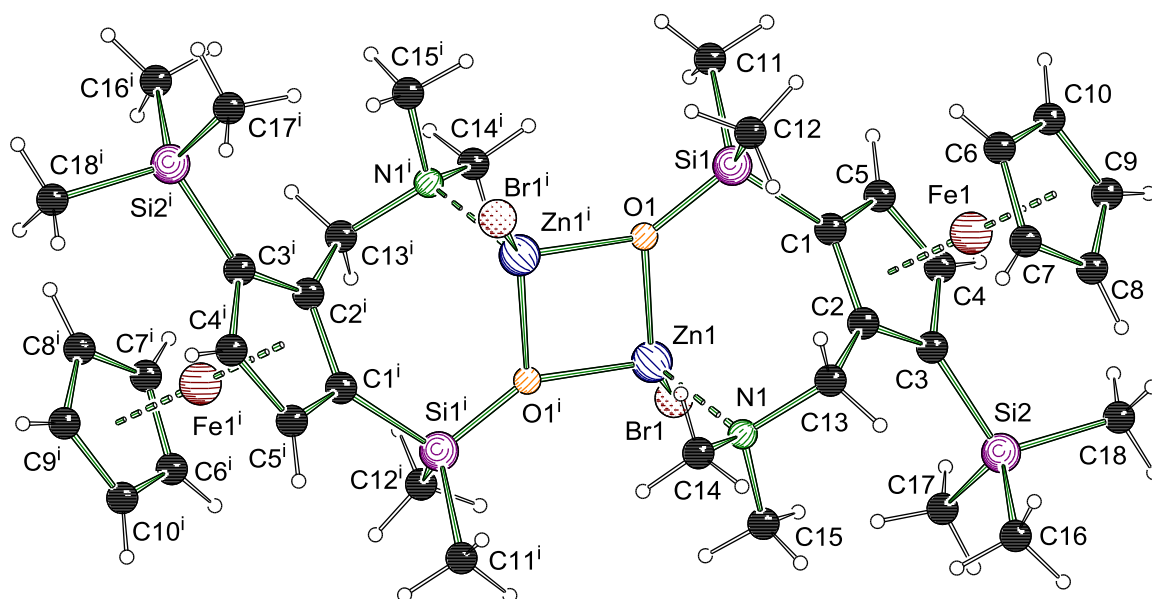


Abb. 46: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **157**. Nur eine der beiden Dimerhälften dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Br1 2.331(1), Zn1–N1 2.072(5), Zn1–O1 1.970(4), Zn1–O1ⁱ 1.961(4), Si1–O1 1.635(4), Si1–C1 1.872(6), O1–Zn1–O1ⁱ 85.4 (2), Zn1–O1–Zn1ⁱ 94.6(2), Br1–Zn1–N1 111.6(1), O1–Si1–C1 105.0(2), C2–C1–Si1 129.0(5), C1–C2–C13 122.3(5), C3–C2–C13 128.0(6), C2–C3–Si2 135.8(5), Fe1–C2–C13–N1 173.2(4). Symmetriecode $i = 2-x, -y, 1-z$.

trans-Siloxide mit R = Ph und R' = H

Die letzte Variation der *trans*-Siloxide enthält größere Phenyl-Substituenten an den Siloxy-Gruppen. Auch diese Kristalle wurden aus Aceton erhalten. Erwähnenswert ist, dass die erhaltenen kristallinen Feststoffe zwar definierter waren, das bedeutet im Pulverdiffraktogramm phasenrein, allerdings auch praktisch völlig unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurden außer den hier vorgestellten keine weiteren Studien zu Phenylsiloxiden durchgeführt. Die Kristallstrukturen von Verbindungen **143** und **146** sind einander sehr ähnlich. In beiden Fällen wurden gelbliche Blöcke erhalten, welche im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Die geringen Unterschiede der Zellparameter sind dem Größenunterschied zwischen Chlor und Brom geschuldet (Abb. 47 und Abb. 48). Es ist zu erwarten, dass die Donoreigenschaften der Phenyl-substituierten Siloxy-Liganden sich von den Methyl-substituierten unterscheiden und sich dies in den beobachtbaren Abständen niederschlägt (vgl. Kapitel 3.2.1, Seite 21). Tatsächlich sind die Si–O-Abstände hier mit 1.620 und 1.627 Å etwas kürzer, die Zn–O-Abstände mit 1.994 und 2.003 Å etwas länger als in den entsprechenden Methyl-substituierten *trans*-Siloxiden **145** und **133**. Damit stehen diese Beobachtungen im Einklang mit den Trends, welche von KREMPNER beschrieben wurden.^[70]

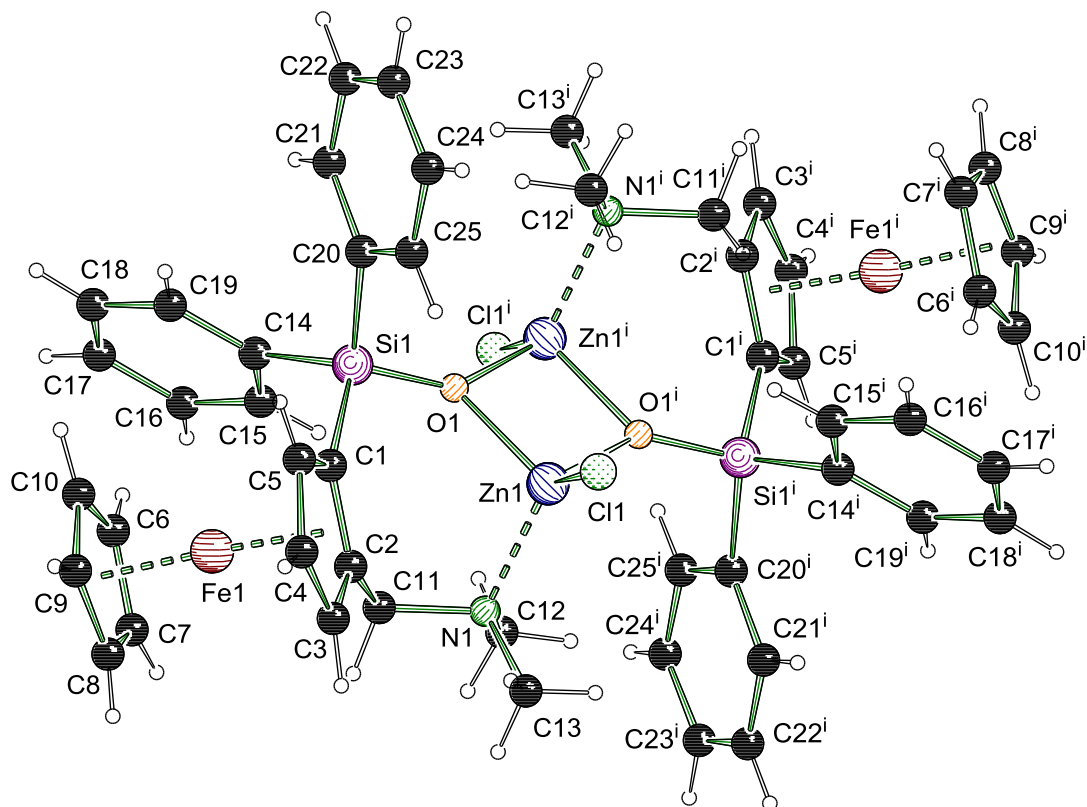


Abb. 47: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **143**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Cl1 2.190(1), Zn1–N1 2.057(2), Zn1–O1 1.994(2), Zn1–O1ⁱ 1.974(2), Si1–O1 1.620(2), Si1–C1 1.870(3), O1–Zn1–O1ⁱ 87.3(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.7(1), Cl1–Zn1–N1 117.3(1), O1–Si1–C1 106.1(1), C2–C1–Si1 125.9(2), C1–C2–C11 124.7(2), C3–C2–C11 126.6(3), Fe1–C2–C11–N1 179.4(2). Symmetrie-code $i = 1-x, -y, 1-z$.

Der sterische Anspruch der Phenyl-Substituenten scheint keine deutliche Verzerrung zu bewirken. Eine deutliche Abweichung der Winkel am Cp-Ring wie bei den TMS-substituierten Verbindungen **156** und **157** ist nicht festzustellen. Auffällig ist jedoch der kurze intramolekulare Abstand von knapp 3.4 Å zwischen der Amino-Methyl-Gruppe C13 und dem Phenylring C20–25. Da Erstere am kationischen Zentrum der Verbindung und Letztere nah am anionischen Zentrum liegen, könnte es sich hierbei um elektrostatische Wechselwirkungen mit Einbeziehung des π -Systems handeln.

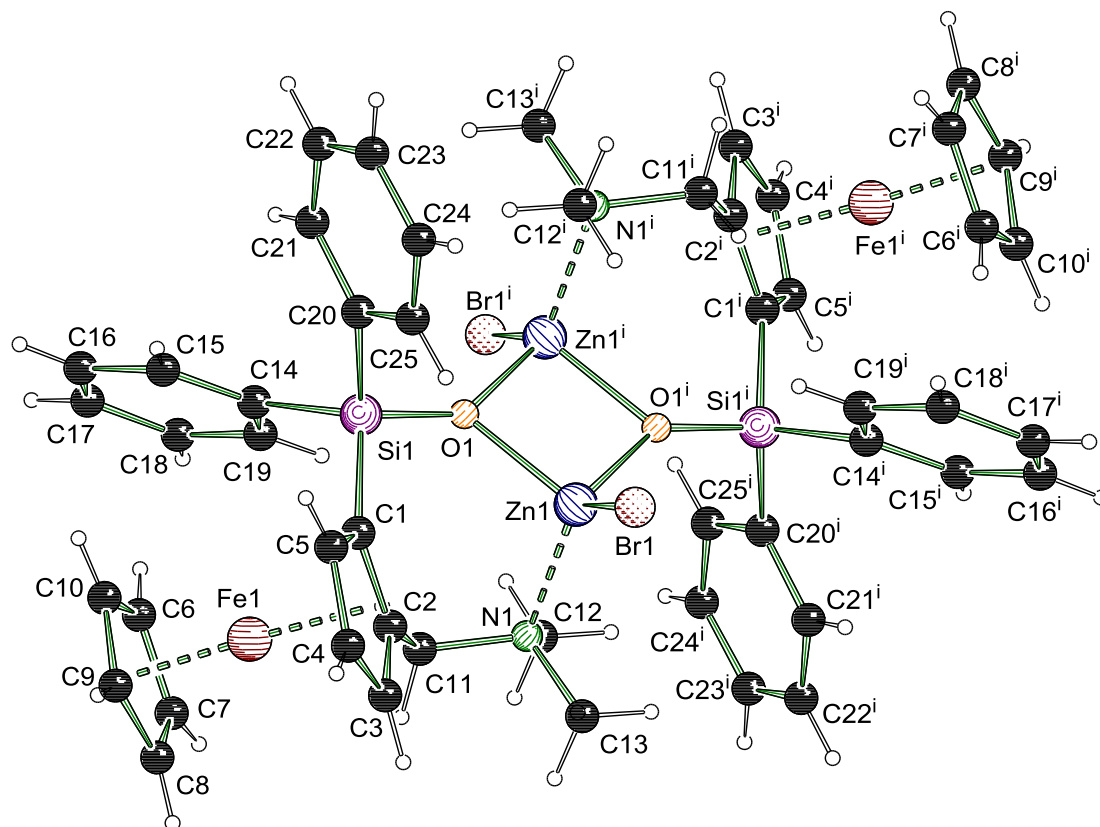


Abb. 48: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **146**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zn1–Br1 2.328(1), Zn1–N1 2.087(4), Zn1–O1 2.003(3), Zn1–O1ⁱ 1.980(3), Si1–O1 1.627(4), Si1–C1 1.884(5), O1–Zn1–O1ⁱ 87.8(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.2(1), Br1–Zn1–N1 117.62(12), O1–Si1–C1 106.1(2), C2–C1–Si1 126.0(4), C1–C2–C11 125.6(5), C3–C2–C11 125.9(5), Fe1–C2–C11–N1 –179.3(3). Symmetrie-code $i = 1-x, -y, 1-z$.

5.1.5.3 *cis*-Siloxide und C₂-Siloxid 165

Ausgehend von racemischen Silanolen wurden unabhängig von den Substituenten nur dimerе *trans*-Siloxide erhalten, welche stets inversionssymmetrisch waren. Die Frage, welche sich hieraus ergibt ist daher, ob andere Strukturen entstehen, wenn die Inversionssymmetrie durch Limitierung der eingesetzten Isomere nicht länger möglich wäre. Würde sich das zentrale Siloxid-Motiv dennoch gleichartig aufbauen und die verbleibenden Molekülteile sich um dieses herum arrangieren, so wie es bei den von (*R,R*)-TMCD-*A*-Derivaten abstammenden Siloxiden **121–124** bei C. DÄSCHLEIN der Fall ist (vgl. Abb. 25, Seite 38)? Oder würde sich auch die Symmetrie des Zn–O-Vierrings ändern? Schließlich liegen die beiden Zinkzentren stets verzerrt tetraedrisch vor mit vier unterschiedlichen Substituenten und sind somit formal Stereozentren. Es konnten zwei Arten von enantiomerenreinen Siloxiden erhalten werden, welche beide eine *pseudo* C₂-Achse enthalten, deren Lage sich allerdings unterscheidet (vgl. Abb. 38). Umsetzung des enantiomerenreinen Silanols (*R_p*)-**132** mit Zinkbromid und Zinkchlorid lieferte jeweils die beiden *cis*-Siloxide **147** und **148**. Beide kristallisieren aus Aceton im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe *P*2₁ als orangefarbene Nadeln. Die

asymmetrischen Einheiten fallen hier deutlich komplexer aus: Die asymmetrische Einheit von **147** enthält drei vollständige Dimere sowie drei Äquivalente Aceton. Letzteres liegt teilweise fehlgeordnet vor und bricht möglicherweise dabei eine Symmetrie (Abb. 49). Bei **148** liegen zwei vollständige Dimere und zwei Äquivalente Aceton vor (Abb. 50).

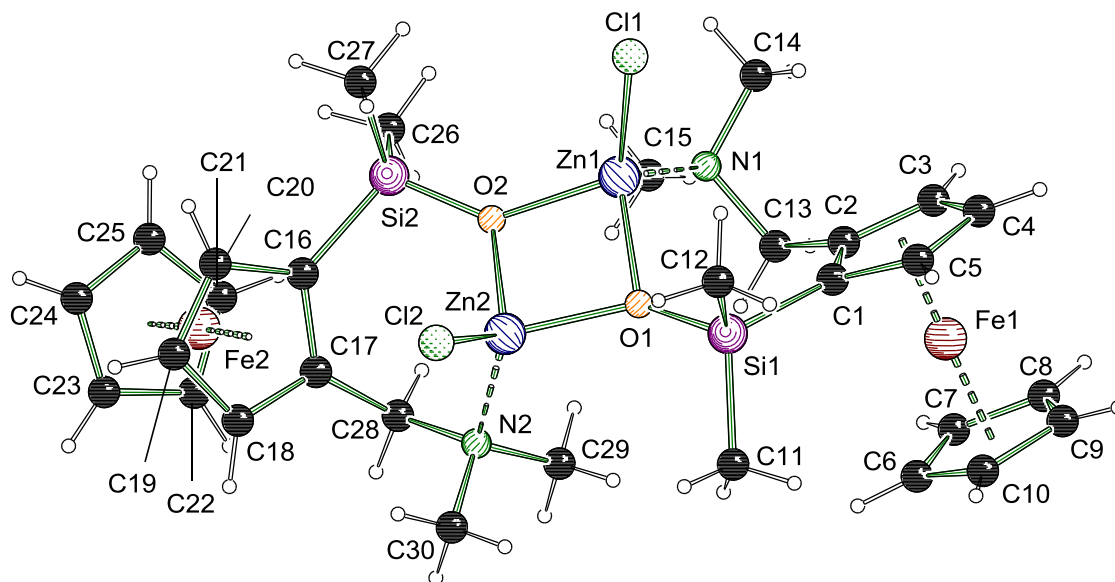


Abb. 49: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R_p,R_p)-**147**. Nur eines von drei Dimeren ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Zn1–Cl1 2.204(2), Zn2–Cl2 2.190(2), Zn1–O1 1.970(5), Zn1–O2 1.974(5), Zn2–O1 1.964(4), Zn2–O2 1.998(5), Zn1–N1 2.060(6), Zn2–N2 2.049(7), Si1–O1 1.630(5), Si2–O2 1.629(5).

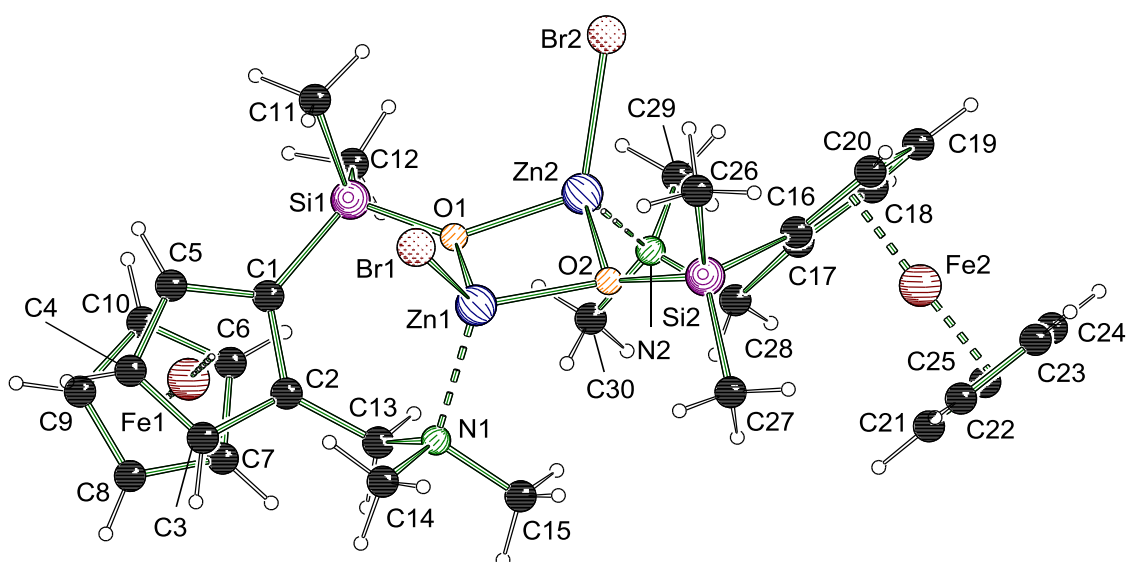


Abb. 50: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R_p,R_p)-**148**. Nur eines von zwei Dimeren ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Zn1–Br1 2.340(1), Zn2–Br2 2.339(1), Zn1–O1 1.973(6), Zn1–O2 1.968(6), Zn2–O1 1.957(6), Zn2–O2 1.997(6), Zn1–N1 2.072(8), Zn2–N2 2.057(7), Si1–O1 1.638(6), Si2–O2 1.628(6).

Durch den Verlust der Inversionssymmetrie sind nun alle Atome in dem Siloxid-Dimer symmetrieunabhängig. Die Rotationssymmetrie ist durch die relative Lage der Ferrocene zueinander gestört, daher wird hier nur von *pseudo* C_2 -Achsen gesprochen. Diese Symmetrieunabhängigkeit wird noch einmal im nächsten Kapitel interessant, wenn die Situation in Lösung untersucht wird. Außerdem hat sie zur Folge, dass der zentrale Zn–O-Vierring verzerrt wird. Zwar bewegen sich die Bindungslängen der *cis*-Siloxide in vergleichbaren Bereichen wie in den *trans*-Siloxiden, doch anstelle einer planaren, fast quadratischen Geometrie ist der zentrale Zn–O-Vierring nunmehr sattelförmig gebogen (Abb. 51). Um diese Änderung zu quantifizieren, wurden die Schnittwinkel der Normalen zu den Ebenen, welche durch Zn1, Zn2, O1 und Zn1, Zn2, O2 definiert werden, herangezogen. Diese bewegen sich zwischen 14 und 19 ° und es fällt auf, dass die Dimere in der asymmetrischen Einheit unterschiedlich stark geknickt sind. Dies lässt auf eine gewisse Flexibilität dieser Struktur motive schließen.

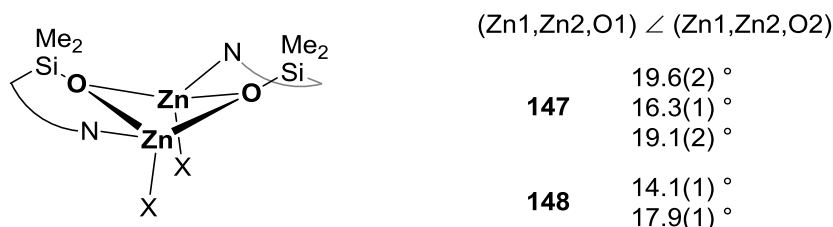


Abb. 51: Beobachtete Knickwinkel in den beiden *cis*-Siloxiden **147** und **148**.

Neben den beiden *cis*-Siloxiden **147** und **148** wurde zudem ein weiteres Isomer erhalten, in welchem die *pseudo* C_2 -Achse nicht auf dem Si–O-Vierring steht sondern durch die Zn1–Zn2-Achse verläuft. Es wurden nur wenige Kristallplättchen von **165** aus einem Diethylether/Aceton-Gemisch erhalten, welche sich äußerlich von den Nadeln von **147** abheben. Diese kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige Dimere, ein Molekül Diethylether, sowie eine weitere Lösungsmittelkavität welche durch übereinander fehlgeordnetes Aceton und Diethylether besetzt ist. Letzteres ließ sich erstaunlicherweise stabil verfeinern, wobei 1/3 Aceton und 2/3 Diethylether vorliegen. Die Geometrie dieses Siloxids ist womöglich am bemerkenswertesten, da nun ein Zinkzentrum Zn1 vollständig durch die Aminosiloxy-Liganden *quasi*-chelatisiert vorliegt, während das zweite Zinkzentrum Zn2 die beiden Chloridanionen Cl1 und Cl2 trägt. In den Bindungslängen äußert sich dies in kürzeren Bindungslängen zwischen Zn1 und den Sauerstoffzentren von 1.965(2) und 1.955(2) Å, während die zum Zn2 länger sind mit 1.987(2) und 1.994(2) Å. Die Zn–O-Vierringe sind kaum geknickt, die Winkel betragen hier gerade mal 3.2(1) und 5.9(1) °. Aus dieser Geometrie (und auch aus der der *cis*-Siloxide) müsste ein sehr hohes Dipolmoment resultieren, da die anionischen Chlorid-Liganden auf der einen Molekülseite stehen, die eher positiven quartären Stickstoffzentren auf der anderen. Dies könnte unter anderem die deutlich bessere Löslichkeit der enantiomerenreinen Siloxide gegenüber den *trans*-Siloxiden erklären.

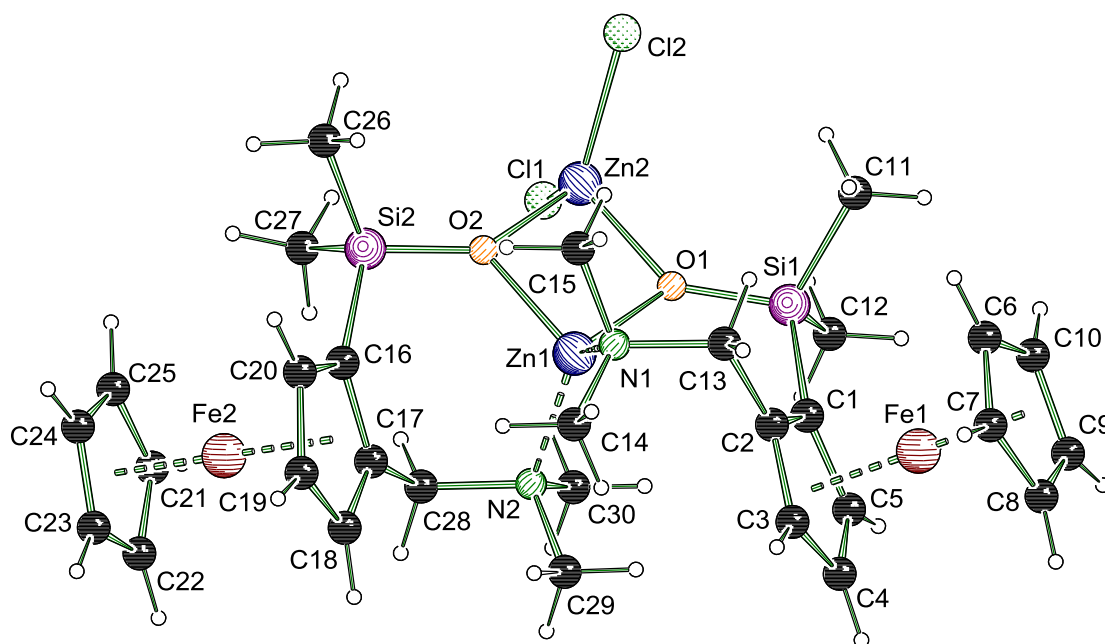


Abb. 52: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R_p,R_p) -**165**. Nur eines von zwei Dimeren ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Zn2–Cl1 2.232(1), Zn2–Cl2 2.221(1), Zn1–O1 1.965(2), Zn1–O2 1.955(2), Zn2–O1 1.994(2), Zn2–O2 1.987(2), Zn1–N1 2.061(2), Zn1–N2 2.048(2), Si1–O1 1.634(2), Si2–O2 1.636(2).

Zusammenfassend wurden hier Siloxidstrukturen erhalten, in welchen erstmalig anstatt des ansonsten immer punktsymmetrischen Zn–O–Vierrings durch die Konfiguration der planarchiralen Ferrocenylamine zwei verschiedene *cisoid*e Siloxide vorliegen. Damit konnte gezeigt werden, dass mit ausreichend markanten chiralen Liganden eine Steuerungsmöglichkeit für die Siloxidegeometrie gegeben ist. Daraus ergeben sich viele potentielle Untersuchungsfelder für diese Art von strukturell abgewandelten Siloxiden. Beispielsweise bieten die *cis*-Siloxide zwei direkt benachbarte Koordinationsstellen, ein interessanter Ansatz für Untersuchungen mit Katalysehintergrund. Aus der Struktur des C_2 -Siloxids liegt die Vermutung nahe, dass ein Entfernen oder Austauschen des $ZnCl_2$ -Fragmentes möglich sein sollte, um so höchst selektiv zu gemischt-metallischen Siloxiden zu gelangen.

Tabelle 6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**133**, (*rac*)-**133**·Aceton und (*rac*)-**145**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 133	(<i>rac</i>)- 133 ·Aceton	(<i>rac</i>)- 145
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₂ BrFe NOSiZn	C ₃₃ H ₅₀ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₃ Si ₂ Zn ₂	C ₁₅ H ₂₂ ClFe NOSiZn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	461.55	981.19	417.09
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.3893(9)	17.5299(5)	7.7381(7)
<i>b</i> [Å]	14.8277(13)	9.4853(3)	11.9130(9)
<i>c</i> [Å]	13.4123(13)	23.4559(7)	19.5044(19)
α [°]	90	90	86.737(3)
β [°]	110.350(2)	103.372(2)	89.057(3)
γ [°]	90	90	88.737(3)
Zellvolumen [Å ³]	1750.7(3)	3794.4(2)	1794.4(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.751	1.718	1.544
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.546	4.203	2.358
<i>F</i> (000)	928.0	1984.0	856.0
Kristallgröße [mm ³]	0.226 × 0.210 × 0.082	0.090 × 0.071 × 0.036	0.140 × 0.136 × 0.095
Messbereich 2 θ [°]	5.4 bis 54.0	4.7 bis 63.2	4.2 bis 56.0
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	41973	43076	40192
Unabhängige Reflexe	3809 [R _{int} = 0.035, R _{sigma} = 0.0166]	12661 [R _{int} = 0.059, R _{sigma} = 0.0669]	8657 [R _{int} = 0.045, R _{sigma} = 0.0386]
Daten/Restraints/Parameters	3809/0/194	12661/0/425	8657/0/387
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.018	1.022
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0228, wR ₂ = 0.0612	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0671	R ₁ = 0.0300, wR ₂ = 0.0565
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0627	R ₁ = 0.0729, wR ₂ = 0.0769	R ₁ = 0.0468, wR ₂ = 0.0611
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.86/-0.35	0.64/-0.79	0.81/-0.70

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **156** und **157**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 156	(<i>rac</i>)- 157 ^{xii}
Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₀ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₄ Zn ₂	C ₃₆ H ₆₀ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₄ Zn ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	978.56	1067.48
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.5997(14)	9.606(3)
<i>b</i> [Å]	18.201(2)	14.581(6)
<i>c</i> [Å]	16.394(2)	15.922(6)
α [°]	90	88.661(11)
β [°]	99.971(7)	86.404(8)
γ [°]	90	77.905(11)
Zellvolumen [Å ³]	2233.4(6)	2176.1(13)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.455	1.629
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.957	3.722
<i>F</i> (000)	1016.0	1088.0
Kristallgröße [mm ³]	0.272 × 0.108 × 0.081	0.157 × 0.143 × 0.08
Messbereich 2 Θ [°]	5.05 bis 56.0	4.34 bis 52.0
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 8,	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 24,	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	0 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	33184	11416
Unabhängige Reflexe	5365 [R _{int} = 0.0346, R _{sigma} = 0.0244]	11416 [R _{int} = NA, R _{sigma} = 0.0452]
Daten/Restraints/Parameters	5365/0/233	11416/0/467
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045	1.171
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0241, wR ₂ = 0.0499	R ₁ = 0.0482, wR ₂ = 0.0923
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0319, wR ₂ = 0.0521	R ₁ = 0.0643, wR ₂ = 0.1001
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.42/-0.34	0.59/-0.94

^{xii} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.241(1), Zwillingsmatrix (-1, 0, 0; 0, -1, 0; -0.21, -0.02, 1).

Tabelle 8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**143** und (*rac*)-**146**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 143	(<i>rac</i>)- 146
Empirische Formel	C ₅₀ H ₅₂ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ Zn ₂	C ₅₀ H ₅₂ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ Zn ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1082.45	1171.37
Temperatur [K]	100	100
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.814(4)	9.9882(18)
<i>b</i> [Å]	11.567(4)	11.630(2)
<i>c</i> [Å]	12.187(4)	12.246(2)
α [°]	94.998(12)	95.148(7)
β [°]	110.814(11)	111.187(6)
γ [°]	111.671(12)	111.106(7)
Zellvolumen [Å ³]	1163.1(7)	1197.2(4)
Formeleinheit pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.545	1.625
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.839	3.344
<i>F</i> (000)	556.0	592.0
Kristallgröße [mm ³]	0.196 × 0.105 × 0.104	0.198 × 0.105 × 0.099
Messbereich 2 θ [°]	4.79 bis 54.0	5.32 bis 52.0
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12,
	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14,	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14,
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	17366	21139
Unabhängige Reflexe	5048 [R _{int} = 0.0557, R _{sigma} = 0.0591]	4681 [R _{int} = 0.0439, R _{sigma} = 0.0335]
Daten/Restraints/Parameters	5048/0/282	4681/0/282
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.076
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0396, wR ₂ = 0.0728	R ₁ = 0.0513, wR ₂ = 0.1434
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0639, wR ₂ = 0.0799	R ₁ = 0.0613, wR ₂ = 0.1508
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.51/-0.54	1.93/-0.72

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R_p, R_p)-147, (R_p, R_p)-148 und (R_p, R_p)-165.

Verbindung	(R_p, R_p)-147 ^{XIII}	(R_p, R_p)-148 ^{XIV}	(R_p, R_p)-165
Empirische Formel	$C_{33}H_{50}Cl_2Fe_2$ $N_2O_3Si_2Zn_2$	$C_{33}H_{50}Br_2Fe_2$ $N_2O_3Si_2Zn_2$	$C_{33.82}H_{53.3}Cl_2Fe_2$ $N_2O_3Si_2Zn_2$
Formelmass [g·mol ⁻¹]	892.27	981.19	905.47
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a [Å]	7.841(2)	15.9023(13)	13.9663(10)
b [Å]	32.342(9)	10.8845(9)	15.8280(11)
c [Å]	22.860(6)	22.8822(19)	18.8751(13)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.347(3)	91.977(3)	105.280(3)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	5797(3)	3958.3(6)	4025.0(5)
Formeleinheit pro Zelle	6	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.534	1.646	1.494
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.197	4.029	2.110
$F(000)$	2760.0	1984.0	1873.0
Kristallgröße [mm ³]	0.232 × 0.095 × 0.050	0.136 × 0.053 × 0.051	0.617 × 0.211 × 0.076
Messbereich 2θ [°]	4.36 bis 57.6	4.14 bis 56.0	4.93 bis 56.0
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -43 ≤ k ≤ 43, -30 ≤ l ≤ 30	-21 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	166247 29896	24737 24737	71783 19405
Unabhängige Reflexe	[$R_{int} = 0.0595$, $R_{sigma} = 0.0460$]	[$R_{int} = NA$, $R_{sigma} = 0.0434$]	[$R_{int} = 0.0251$, $R_{sigma} = 0.0249$]
Daten/Restraints/Parameters	29896/1/1289	24737/1/850	19405/1/906
Goodness-of-fit on F^2	1.076	1.078	1.028
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0417$, $wR_2 = 0.0835$	$R_1 = 0.0433$, $wR_2 = 0.0998$	$R_1 = 0.0217$, $wR_2 = 0.0531$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0527$, $wR_2 = 0.0872$	$R_1 = 0.0578$, $wR_2 = 0.1062$	$R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0538$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.73/-0.58	0.62/-0.55	0.62/-0.35
FLACK Parameter	0.007(3)	-0.003(4)	-0.001(3)

^{XIII} Meroedrischer Zwilling, BASF = 0.225(1), Zwillingsmatrix (-1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, 1).^{XIV} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.225(1), Zwillingsmatrix (-1, 0, 0; 0, -1, 0; -0.10, 0, 1).

5.1.6 Strukturaufklärung der Siloxide in Lösung

Im letzten Kapitel wurden die Molekülstrukturen im Festkörper aller synthetisierten Siloxide eingehend diskutiert. Die Charakterisierung in Lösung erwies sich als deutlich problematischer, da die Löslichkeit aller Siloxide sehr gering ist. Die hier untersuchten Ferrocenverbindungen besitzen eine intensive rot-braune Farbe. Daher gestalten sich die Versuche zur Feststellung der Löslichkeit einfach. Die Studien zum Verhalten in Lösung stützen sich nur auf das besser lösliche *trans*-Siloxid **133** sowie auf die beiden *cis*-Siloxide **147** und **148**, die eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, um aussagekräftige NMR-Spektren zu erhalten (Abb. 53).

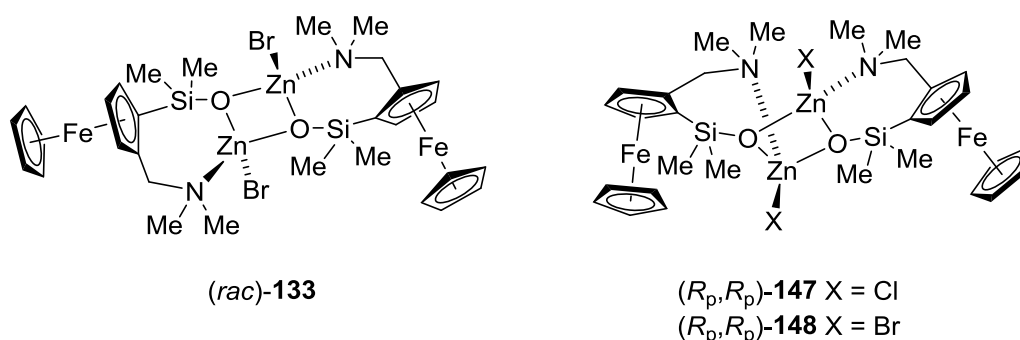
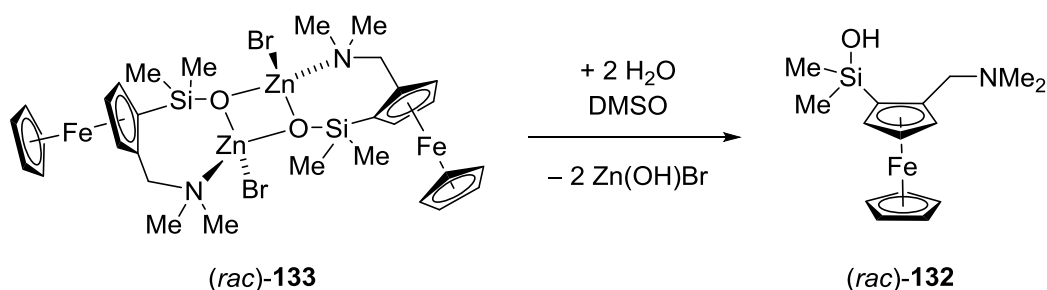


Abb. 53: Die Studien in Lösung stützen sich auf die besser löslichen Siloxide **133**, **147** und **148**.

Zunächst bestand die Frage, ob die im Festkörper erhaltenen Strukturen auch in Lösung vorliegen. Die Siloxide von C. DÄSCHLEIN konnten in DMSO gelöst und charakterisiert werden.^[99] Dabei blieb die Festkörperstruktur in Lösung erhalten. Die hier untersuchten Siloxide gehen in DMSO scheinbar in Lösung, die erhaltenen Signale im $^1\text{H-NMR}$ konnten jedoch dem entsprechenden Aminosilanol **132** zugeordnet werden. Damit sind die hier studierten Siloxide im Gegensatz zu denen von C. DÄSCHLEIN nicht beständig in feuchtem DMSO und hydrolisieren offensichtlich zum Silanol **132** (Schema 58).



Schema 58: In feuchtem DMSO hydrolisieren die hier untersuchten Siloxide schnell.

Dieses Verhalten wird dem hochpolaren und relativ stark koordinierenden DMSO zugeschrieben, daher wurden THF und Aceton als weniger polare Lösungsmittel getestet. Da diese zudem die in den Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel darstellen, ist das Wissen

um die dabei vorliegende strukturelle Situation sehr nützlich. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (R_p, R_p) -**148** sehen in THF und Aceton ähnlich aus (Abb. 54). Es ist sofort offensichtlich, dass es sich um ein Gemisch verschiedener Verbindungen handelt, wobei ein Satz scharfer Signale vorliegt sowie ein Satz auffallend breiter. Erstere können anhand der charakteristischen und intensiven Singulettts bei 0.62 und 0.44 ppm dem Silanol (R_p) -**132** zugeordnet werden. Der verbreitete Signalsatz lag in DMSO nicht vor und könnte zum *cis*-Diastereomer gehören. Die Verbreiterung der Signale deutet auf schnelle Austauschreaktionen hin, welche möglicherweise mit dem koordinierenden Lösungsmittel stattfinden. Dabei würde das Lösungsmittel den Aminhenkel vom Zinkzentrum verdrängen.

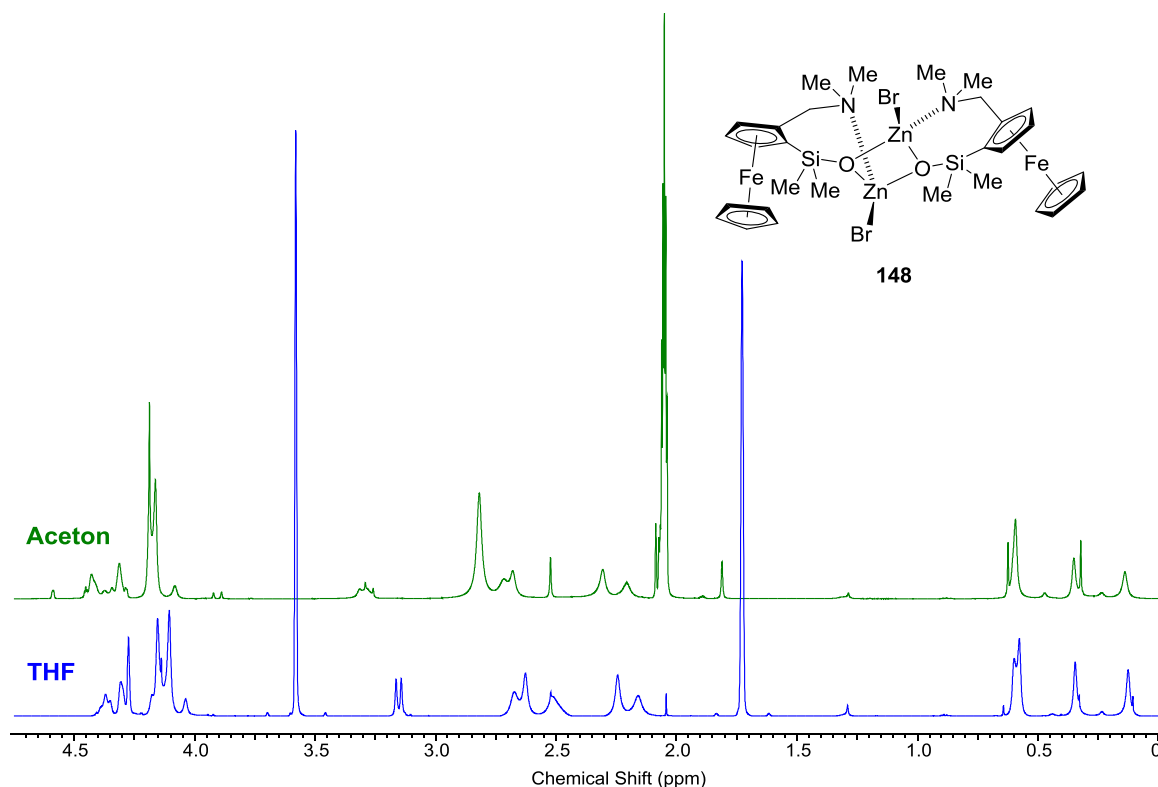


Abb. 54: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (R_p, R_p) -**148** in THF und Aceton.

Schließlich konnten in nicht-koordinierendem Toluol NMR-Spektren des enantiomerenreinen *cis*-Siloxids (R_p, R_p) -**147** erhalten werden, welche scharfe Signale lieferten (Abb. 55). Bemerkenswert ist, dass die beiden Dimerhälften nicht äquivalent sind, sodass die Silylmethylgruppen beispielsweise insgesamt vier Signale zwischen 0.27 bis 0.72 ppm liefern. Dieser Symmetriebruch wurde bereits in der Festkörperstruktur festgestellt und ist ein starkes Indiz dafür, dass in nicht-koordinierender Lösung dieselbe Struktur vorliegt. Ein anderer Aggregationsgrad (Monomer, Trimer oder höher) würde aus diesem Grund ein völlig anderes Signalmuster liefern. Weiterhin bestätigt die diastereotope Aufspaltung der Aminomethylgruppen in die Signale bei 1.87 und 1.98 ppm sowie 2.32 und 2.35 ppm die Koordination derselben an die Zinkzentren. Dies stellt einen klaren analytischen Vorteil gegenüber den achiralen Aminsiloxiden von BUSHNELL dar, bei denen nicht ganz klar war, in welchen Situationen das Amin koordinierend vorlag. Ein weiteres interessantes Detail ist das Aceton-Signal bei 1.57 ppm, welches der Intensität nach zu genau einem Äquivalent vorliegt. Dies entspricht

dem kokristallisierten Aceton in der Festkörperstruktur. Die Anwesenheit dieses koordinierenden Lösungsmittels scheint die Struktur jedoch in dieser Menge nicht weiter zu stören.

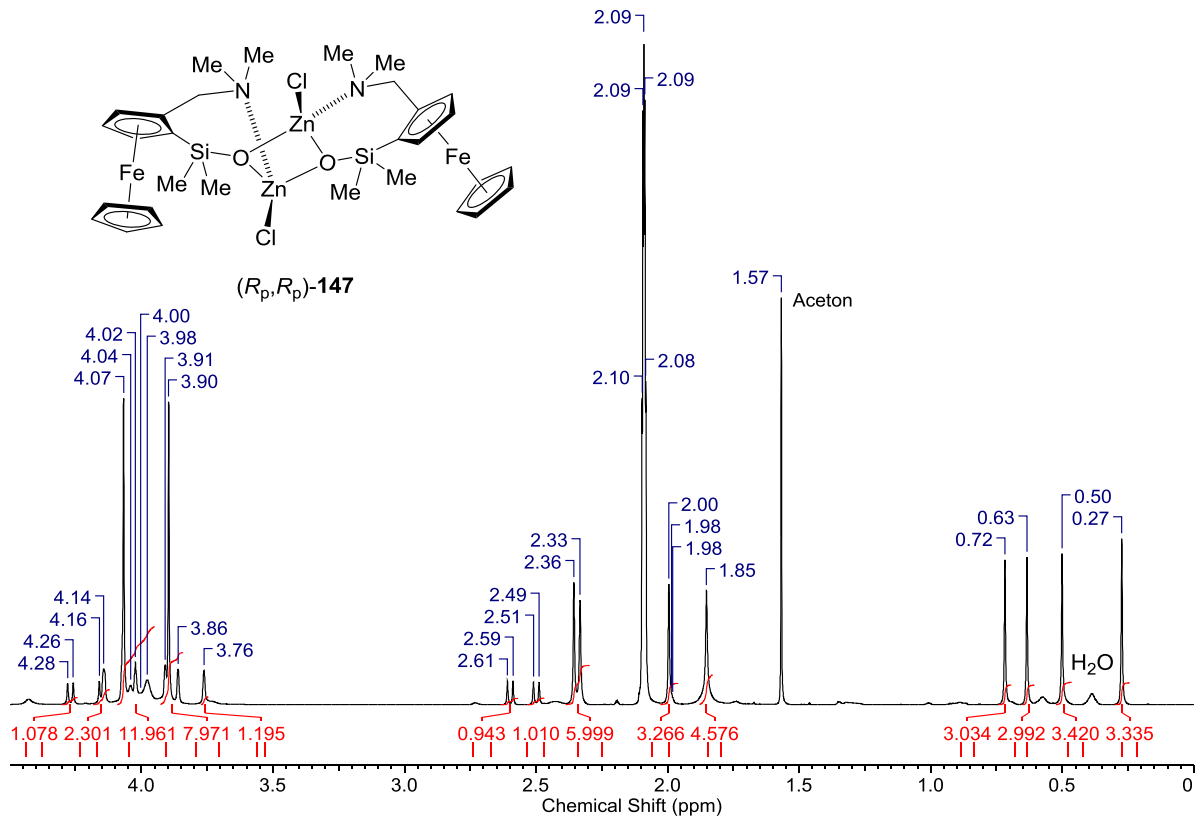


Abb. 55: Das ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-Siloxid (*R_p*,*R_p*)-147 in Toluol.

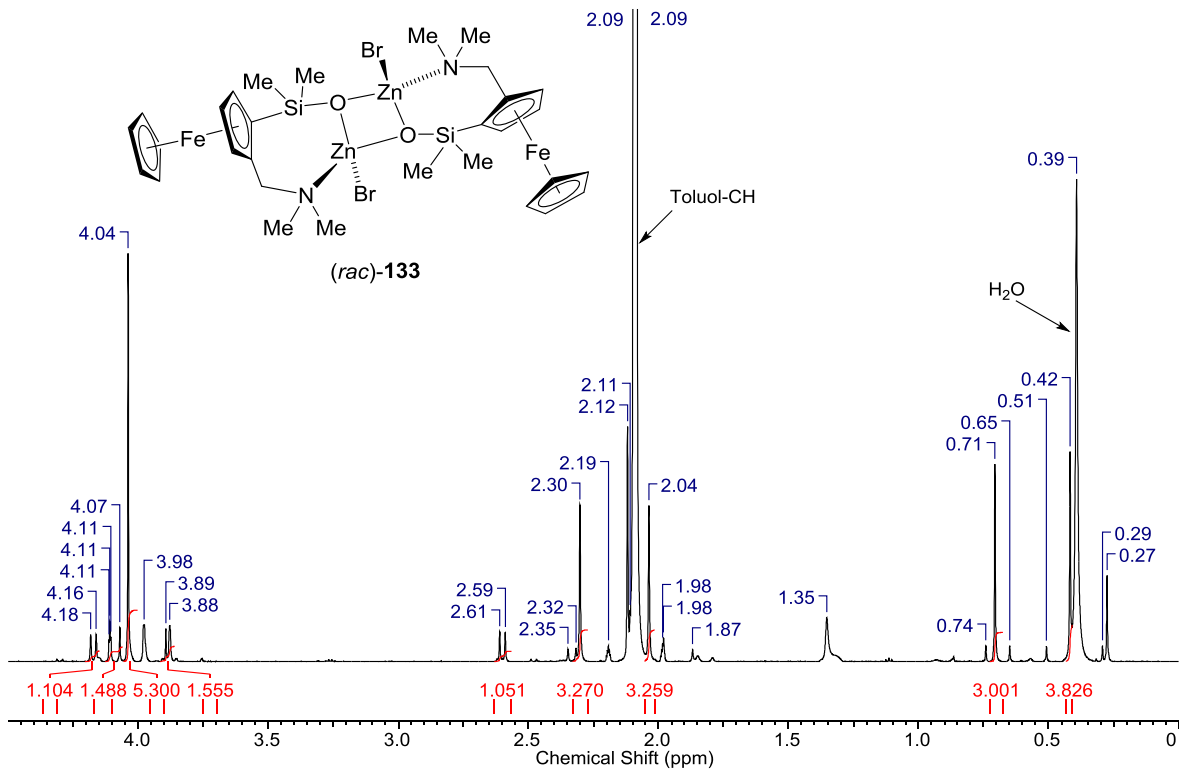


Abb. 56: Das ^1H -NMR-Spektrum von *trans*-Siloxid (*rac*)-133 in Toluol.

Aufschlussreich ist der Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum des *trans*-Siloxids (*rac*)-**133** in Toluol (Abb. 56). Hier sind die beiden Dimerhälften im Festkörper exakt symmetrisch und auch die Signale im NMR-Spektrum sind in der Tat äquivalent, sodass auch hier der Erhalt der Struktur nahe liegt. In beiden Spektren sind keine Anzeichen einer Hydrolyse zu erkennen, obwohl in beiden teilweise intensive Wasser-Signale vorliegen. Eine Hydrolyse scheint also nur in Anwesenheit größerer Mengen koordinierender Lösungsmittel stattzufinden. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde der in Toluol gelösten Probe ein Tropfen DMSO zugegeben. Dies hatte eine sofortige Verbreiterung der Signale wie bei den THF- und Aceton-Spektren zur Folge. Diese Situation erinnert an die von BUSHNELL beschriebene, in der allerdings in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen zwei Aggregationsformen vorlag, welches in koordinierenden Lösungsmitteln in eine dritte Struktur zusammenfiel (vgl. Schema 27, Seite 34).^[93] Hier scheint zunächst keine Gleichgewichtssituation vorzuliegen, doch bei genauerer Betrachtung sind im ^1H -NMR-Spektrum des *trans*-Siloxids kleine Fremdsignale im Bereich 0.29 bis 0.74 ppm auszumachen (Abb. 57). Im direkten Vergleich mit *cis*-Siloxid (R_p, R_p)-**148** sind diese deckungsgleich, woraus folgt, dass bei dem racemischen Siloxid auch geringe Mengen des *cisoiden* Isomers vorliegen.

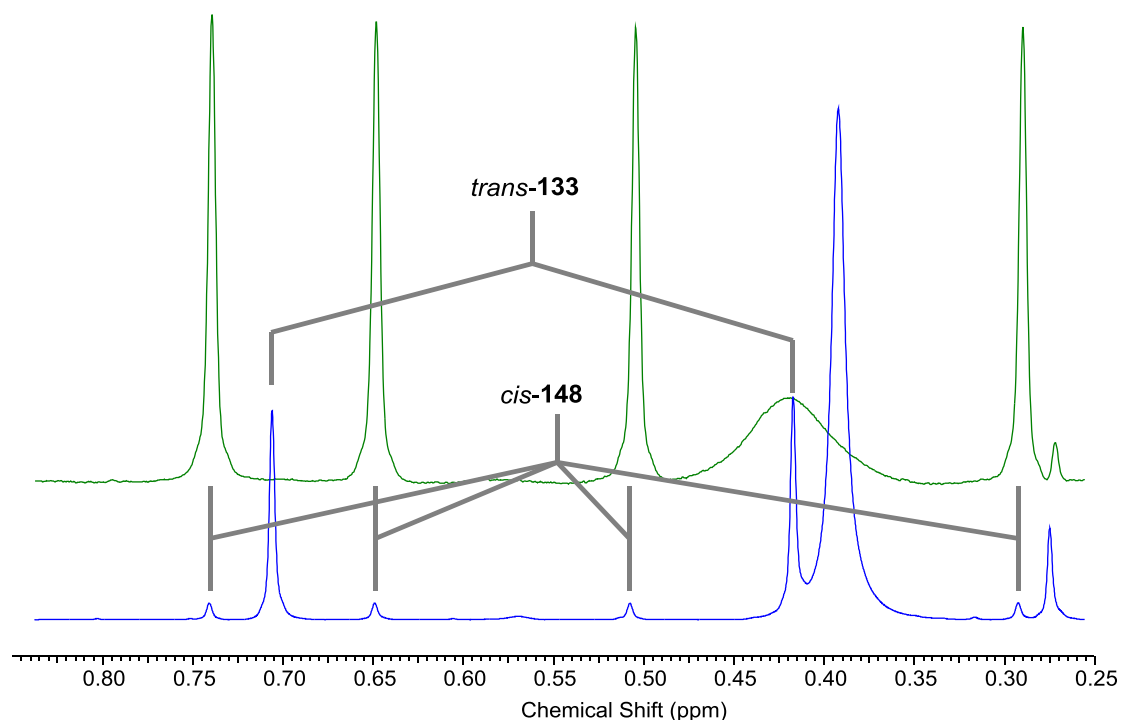


Abb. 57: Das *trans*-Siloxid **133** enthält Spuren eines racemischen *cis*-Siloxides.

Liegen nun die drei möglichen Isomere des Siloxids miteinander im Gleichgewicht oder haben sich diese bei der Reaktion aus dem Silanol gebildet und seitdem nicht verändert? Sollten sich die Isomere in ihrer Energie nur wenig unterscheiden, sollte eine Erhöhung der Temperatur die relativen Signalintensitäten beider Verbindungen relativ zueinander verändern. Dazu wurde die Probe bei mehreren Temperaturen erneut vermessen (Abb. 58). Die Signalintensitäten der SiMe_2 -Gruppen ändern sich dabei nicht. Die einzige temperaturab-

hängige Veränderung scheint lediglich das wandernde AB-Signal bei ca. 2.6 und 4.3 ppm der CH₂-Gruppe am Aminhenkel zu sein. Dieses Verhalten ist allerdings schon bei vergleichbaren Benzylaminen beobachtet worden.^[109]

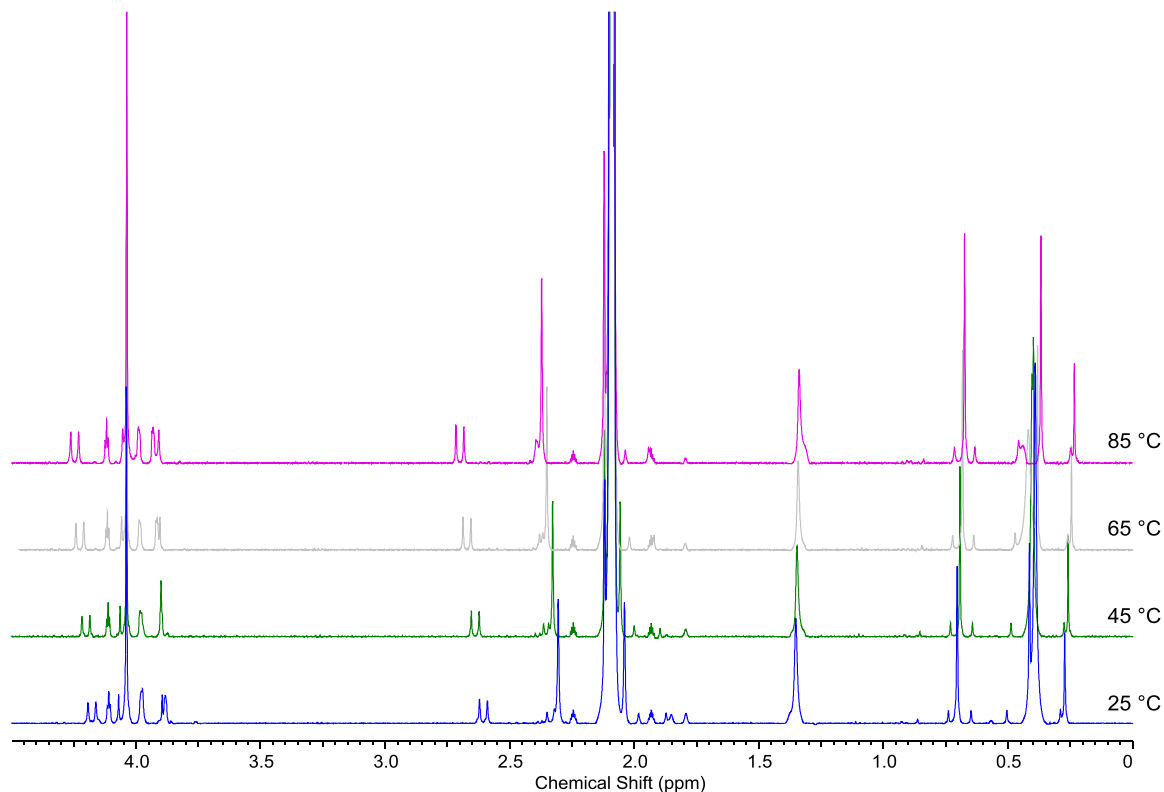


Abb. 58: ¹H-NMR-Spektren von *trans*-Siloxid (*rac*)-**133** in Toluol bei verschiedenen Temperaturen zeigen keine wesentliche Veränderung der Isomerenverhältnisse.

Um eine bessere Vorstellung von den relativen Energieunterschieden der drei diastereomeren Siloxide zu erhalten, wurden diese mit DFT-Methoden optimiert. Dazu wurden die Koordinaten der Festkörperstrukturen als Ausgangsgeometrie eingesetzt. Die geometrischen Merkmale, welche bereits in den experimentellen Molekülstrukturen auffielen, sind auch in den optimierten Geometrien zu erkennen (Tabelle 10). Vor allem die ungleichen Zn–O-Abstände im *cis*-Siloxid werden abgebildet, auch wenn die Bindungen insgesamt leicht verlängert sind.

Tabelle 10: Bindungslängen in den optimierten Siloxidstrukturen. [M062X/6-31+G(d)]

Bindungslängen	<i>trans</i> -Siloxid 145	<i>cis</i> -Siloxid 147	C ₂ -Siloxid 165
Zn1–O1	1.99	2.02	1.95
Zn1–O2	2.01	2.00	1.96

Zn2–O1	2.00	1.99	2.07
Zn2–O2	2.01	2.01	2.07
Si1–O1	1.65	1.65	1.64
Si2–O2	1.65	1.65	1.64

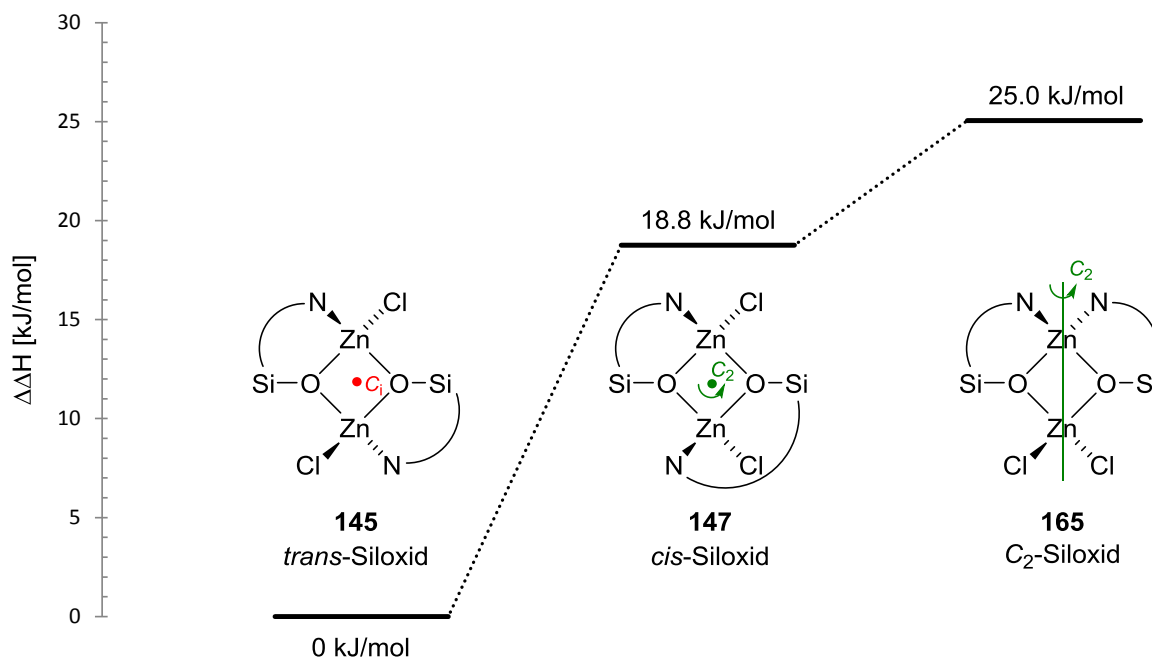


Abb. 59: Berechnete Energie $\Delta\Delta H$ der drei Diastereomere. Zugrunde liegen die drei Festkörperstrukturen von **145**, **147** und **165**. [M062X/6-31+G(d)]

Wie zu erwarten war, ist die Geometrie des *trans*-Siloxids **145** energetisch klar favorisiert (Abb. 59). Das *cis*-Siloxid **147** liegt rund 19 kJ/mol höher, das C_2 -Siloxid **165** sogar 25 kJ/mol. Dieser deutliche Energieunterschied lässt erwarten, dass bei einem direkten Gleichgewicht zwischen diesen Diastereomeren die beiden ungünstigeren bestenfalls in Spuren zu beobachten sein sollten (Abb. 60). Für den racemischen Fall deckt sich dies gut mit den experimentellen Befunden. Im enantiomerenreinen Fall sind nur die beiden *cisoiden* Siloxide möglich, diese unterscheiden sich allerdings in ihren Energien nicht derart deutlich voneinander, dass ausschließlich eine Spezies beobachten werden sollte. Diese Überlegungen schließen soweit jedoch die Umwandlungsmechanismen aus, welche die verschiedenen Spezies ineinander überführen. Zwischen *cis*- und *trans*-Siloxid muss eine Inversion der tetraedrischen Zinkgeometrie erfolgen. Die DÄSCHLEIN-Siloxide lassen darauf schließen, dass der Aminhenkel leicht vom Zinkzentrum gelöst werden kann, sodass eine Inversion ohne Cl–Zn-Dissoziation möglich ist. Demgegenüber muss bei der Umwandlung der beiden *cisoiden* Strukturen das Chlorid-Anion abgetrennt werden, um an das andere Zinkzentrum zu gelangen. Ein dissoziativer Mechanismus sollte in unpolaren Lösungsmitteln aufgrund der

Ladungstrennung ungünstig sein. Dies könnte erklären, warum im enantiomerenreinen Siloxid **147** nur eines der beiden Isomere beobachtet wurde. Die isolierten Kristalle enthielten nur das *cis*-Siloxid, welches sich nach Lösen in Toluol nicht mehr umwandeln kann.

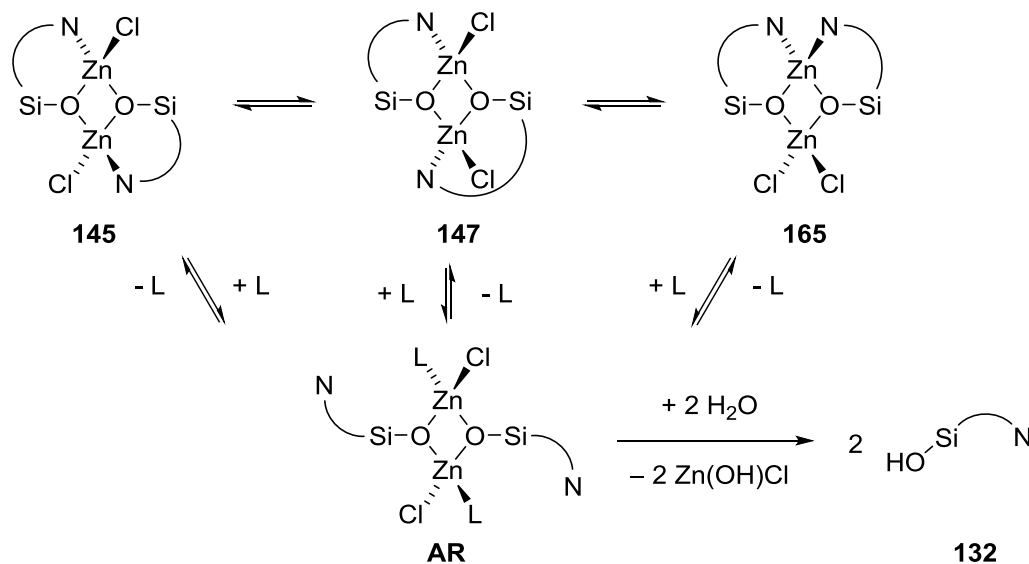


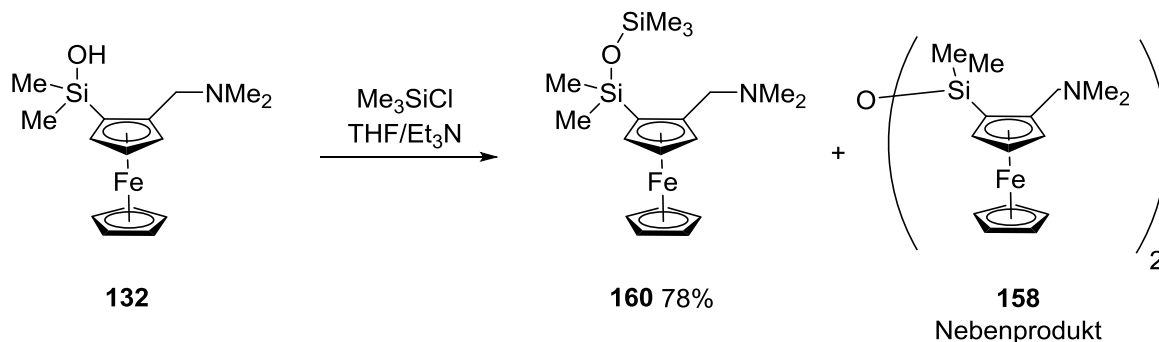
Abb. 60: Vermutete Gleichgewichte zwischen den diastereomeren Siloxiden sowie bei An- bzw. Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln L.

Die Einbeziehung von koordinierenden Lösungsmitteln erweitert das Gleichgewicht um eine vierte Struktur **AR**. Diese konnte von BUSHNELL in Lösung beobachtet und sogar kristallisiert werden.^[93] Hier gelang es nicht, **AR**-artige Siloxide zu isolieren oder zu beobachten. Der Unterschied zu den DÄSCHLEIN-Siloxiden besteht darin, dass der Ligand L in **AR** ungeladen ist. Dies hat zur Folge, dass der für die Stabilität verantwortliche zwitterionische Effekt weniger stark ausgeprägt ist. Dennoch ist die Existenz von **AR** plausibel und würde erklären, weshalb die Siloxide in Aceton, THF und DMSO derart schnell hydrolysieren, während diese in Toluol auch in Gegenwart von Wasser über längere Zeit stabil sind.

5.1.7 Exemplarische Reaktivität der Siloxide

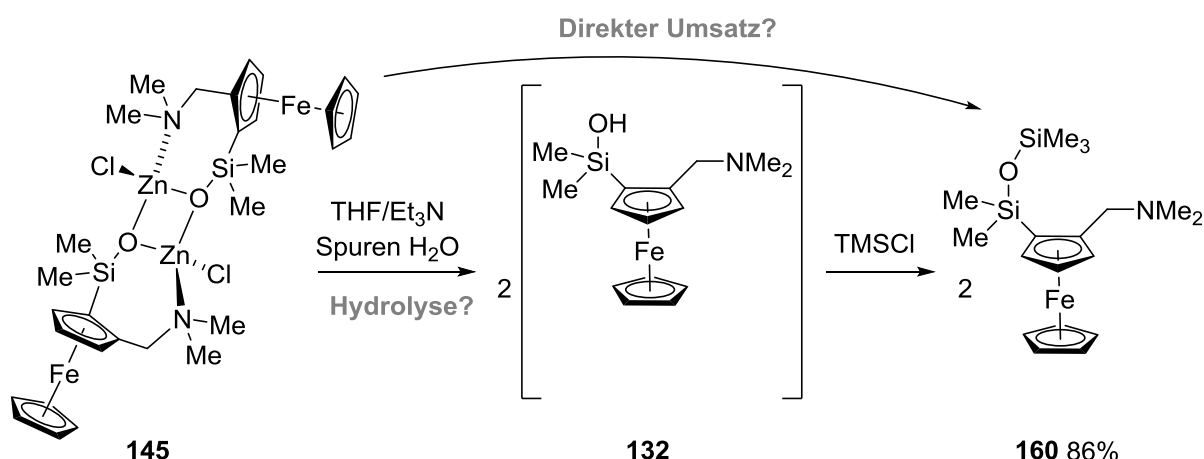
Abschließend soll in diesem kurzen Abschnitt auf die Reaktivität der Siloxide eingegangen werden. Die Analogie zu den Alkoxiden lässt eine gesteigerte Nucleophile erwarten. Daher wurde die Reaktivität der Siloxide gegenüber dem einfachen Elektrophil Trimethylchlorsilan sondiert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, selektiv unsymmetrische Siloxane darzustellen, was abseits von TMS ein präparativ anspruchsvolles Syntheseziel ist. Prinzipiell ist diese Reaktivität gegenüber Chlorsilanen auch bei Silanolen gegeben. Die Vergleichsreaktion mit dem Silanol **132** liefert wie zu erwarten das Siloxan **160** mit Ausbeuten von bis zu 78% und läuft innerhalb weniger Minuten ab, jedoch wird stets ein Gemisch mit geringen Anteilen des Kondensationsprodukts **158** erhalten (Schema 59). In Kapitel 5.1.4 wurde bereits die absichtliche Kondensationsreaktion von **132** beschrieben. Diese findet allerdings auch deutlich

langsamer bei Raumtemperatur statt, sodass mit zunehmender Alterung der Ausgangsverbindung der Anteil des Kondensationsprodukts **158** steigt. Dabei offenbart sich erneut die Problematik der kondensationslabilen Silanole, wodurch diese praktisch nicht lagerbar werden.



Schema 59: Die Silylierungsreaktion des Silanols **132**.

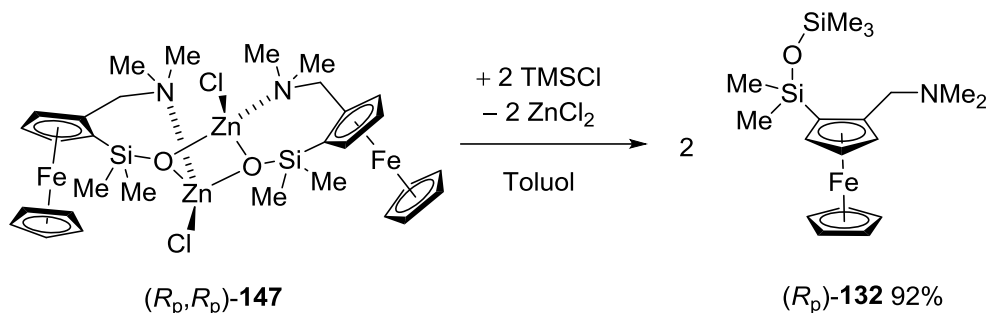
Die geringe Löslichkeit stellt das größte Hindernis für eine Folgechemie der Siloxide dar. Zunächst wurde das *trans*-Siloxid **145** unter denselben Bedingungen wie das Silanol **132** umgesetzt (Schema 60). Dazu wurde das kristalline **145** in THF suspendiert und das Silylierungsreagenz hinzugegeben. Aus dem vorangehenden Kapitel ist bekannt, dass sich das Siloxid ausreichend in THF löst, jedoch auch schnell hydrolysiert. Tatsächlich kann über eine Reaktionszeit von wenigen Stunden beobachtet werden, wie die Suspension sich aufklärt und es konnte das Siloxan **160** mit etwas höherer Ausbeute von 86% isoliert werden. Bemerkenswert ist dabei, dass das Rohprodukt bereits nach vollständiger Entfernung der flüchtigen Bestandteile analytisch rein anfällt und keiner weiteren Aufreinigung bedarf. Insbesondere die Bildung des Kondensationsproduktes **158** wird nicht beobachtet.



Schema 60: Die Silylierungsreaktion des *trans*-Siloxids **145**.

Es ergibt sich jedoch die Frage, ob die Reaktion nun mit dem Siloxid direkt stattfand oder erst mit dem hydrolysierten Silanol? Prinzipiell ist es denkbar, dass aus dem Siloxid nur allmählich das Silanol freigesetzt wird, sodass die Kondensation aufgrund der geringen Kon-

zentration vernachlässigbar langsam wird. Für einfache Silylierungsreaktionen, bei denen die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht entscheidend ist, hätte dieses Verhalten der Siloxide als maskierte Silanole bereits präparative Vorteile. Um jedoch die direkte Reaktivität des Siloxids nachzuweisen, wurde die Reaktion mit dem *cis*-Siloxid **147** in Toluol durchgeführt (Schema 61). Aus dem letzten Kapitel ist bekannt, dass auch in Gegenwart von Wasser in Toluol keine unmittelbare Hydrolyse stattfindet und eine vergleichsweise hohe Löslichkeit im Vergleich zu den *trans*-Siloxiden gegeben ist.



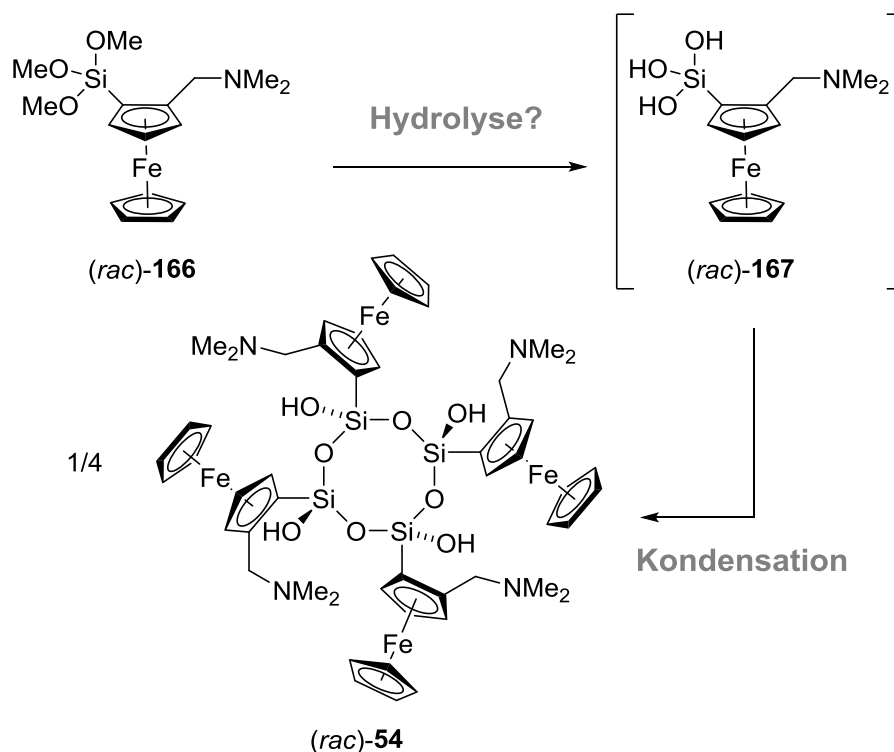
Schema 61: Die Silylierungsreaktion des *cis*-Siloxids **147**.

Formal entsteht bei dieser Reaktion wieder das Zinkchlorid, daher sollte eine zusätzliche Hilfsbase nicht notwendig sein. Tatsächlich wird bei der Umsetzung von *cis*-Siloxid in Toluol mit Trimethylchlorsilan erneut nach einigen Stunden Reaktionszeit das Siloxan **132** erhalten. Die isolierte Ausbeute beträgt hier 92%. Es ist anzumerken, dass die Ausbeuteangaben sich auf Versuche im 50 bis 100 mg-Maßstab beziehen und mit dementsprechender Ungenauigkeit behaftet sind. Nichtsdestotrotz ist hier von einer Reaktivität des Siloxids und nicht des Silanols zu sprechen, wodurch gezeigt werden konnte, dass diese zumindest prinzipiell in Analogie zu Alkoxiden reagieren können. Weitere Reaktivitätsstudien der Siloxide wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt, da die Synthesemöglichkeiten und Strukturaufklärung im Vordergrund standen.

5.2 Chirale Aminosilandiole und Aminodisiloxandiole

5.2.1 Ausgangssituation und erste Versuche mit Trimethoxysilan

Silanole können, anders als Carbinole, zwei oder sogar drei OH-Funktionen an einem Siliciumzentrum tragen. Nach den anfänglichen Untersuchungen mit den einfachen planarchiralen Aminosilanolen kommt nun die Frage auf, wie sich die entsprechenden Aminosilandiole und -triole verhalten. Der sterische Anspruch des Ferrocenrückgrats erwies sich in dem vorherigen Kapitel als ausreichend, um handhabbare Silanole zu gewährleisten. Das ehrgeizigste Ziel stellt die Isolierung eines Aminoferrocenylsilantriois **167** dar. Anfängliche Versuche, dieses aus dem Trimethoxysilan **166** darzustellen, scheiterten allerdings (Schema 62). Es wurden Feststoffe erhalten, aus denen einzelne Kristalle als das *meso*-Cyclotetrasiloxantetrol **54** identifiziert werden konnten (Abb. 61). Diese Verbindung wurde bereits von JACOB bei der Hydrolyse des entsprechenden Trichlorosilans isoliert (vgl. Abb. 7, Seite 16).^[49]



Schema 62: Bei der Hydrolyse von Trimethoxysilan **166** kann das Silantriois **167** nicht isoliert werden. Es reagiert zum partiell kondensierten Siloxan **54**.

Unabhängig von den Hydrolysebedingungen wird stets ein ähnlicher orangefarbener Feststoff erhalten, welcher sich allerdings schlecht aufklären lässt. Damit sah sich bereits die Gruppe um JACOB konfrontiert, wobei diese eine geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln berichten. Die hier erhaltene Verbindung löste sich durchaus in Benzol, allerdings zeigten die NMR-Spektren keine interpretierbaren Signale. Dies könnte auf Austauschreaktionen zwischen verschiedenen möglichen Ring- und Käfigstrukturen zurückzuführen sein. Ein Hinweis darauf zeigt das Experiment von JACOB, das im Kristall der analogen Germaniumver-

bindung vorliegende Wasser zu entfernen, wobei ein höher kondensiertes Germoxan isoliert wurde.^[49] Daraus folgerten sie, dass das Hydrat einen entscheidenden strukturstabilisierenden Einfluss ausübt, welche die im Festkörper beobachtete Verbindung stabilisiert. Die entscheidende Erkenntnis ist allerdings, dass eine Aminogruppe, welche eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einer Silanol-OH-Gruppe ausbildet, diese gegenüber der Kondensation stabilisiert. Die Darstellung von Diaminodisiloxandiolen sollte demnach deutlich einfacher zu realisieren sein, als ein Disiloxandiol ohne weitere funktionale Gruppen.

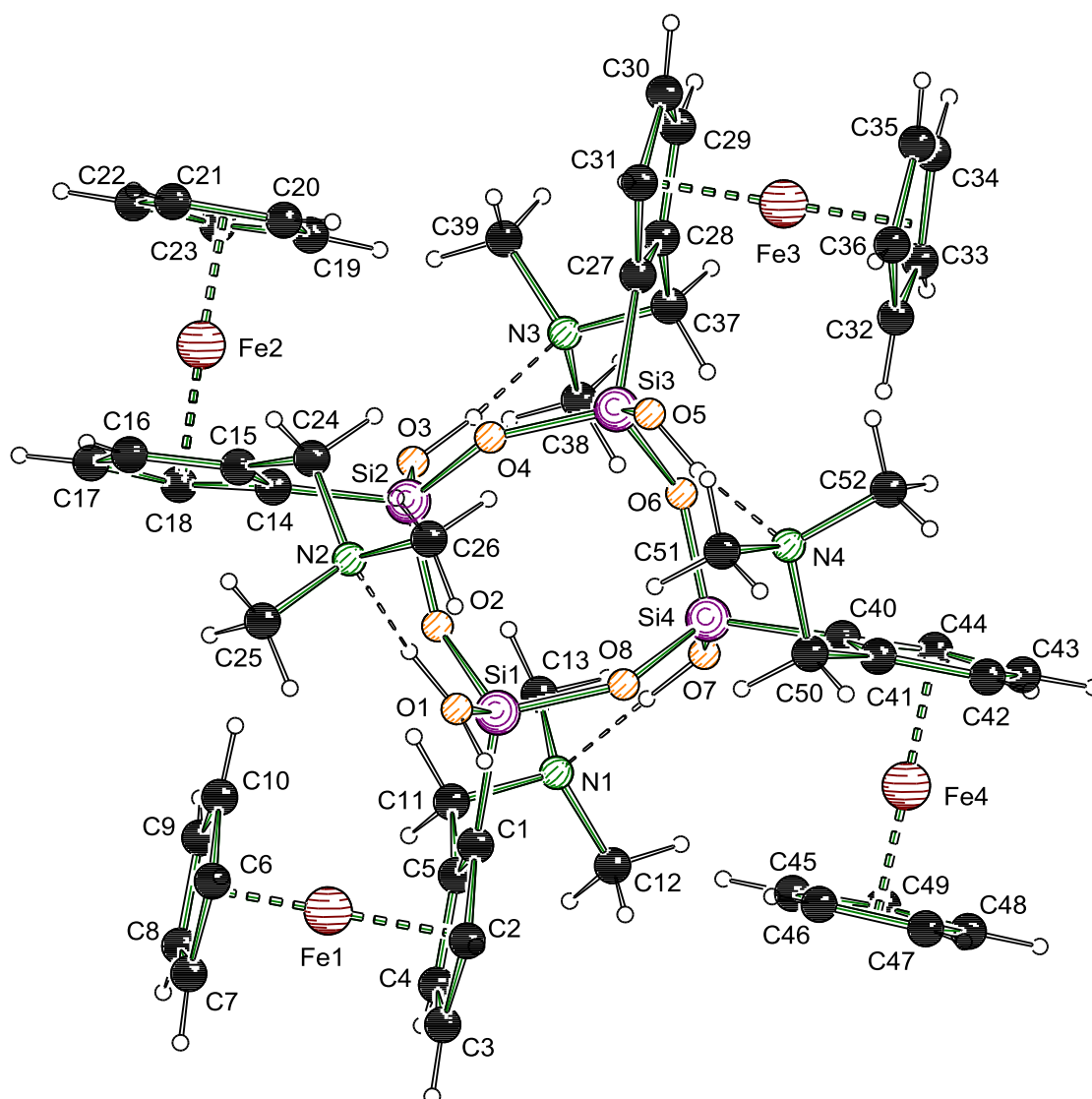
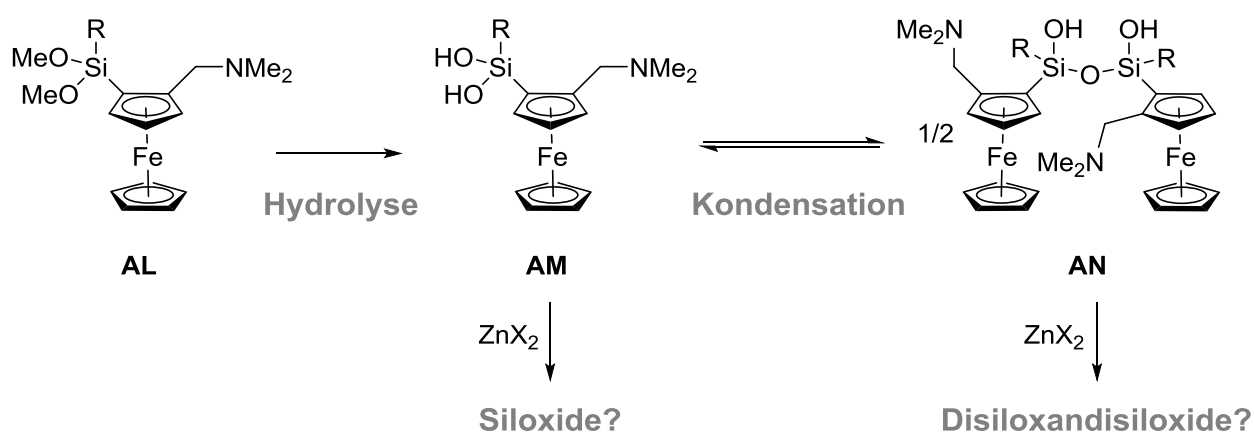


Abb. 61: Molekülstruktur und Nummerierungsschema für Verbindung **54**. Enthaltene Wassermolekül nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.606(3), Si2–O3 1.616(3), Si3–O5 1.604(3), Si4–O7 1.607(3), Si1–O2 1.623(3), Si2–O2 1.618(3), Si2–O4 1.620(3), Si3–O4 1.631(3), Si3–O6 1.621(3), Si4–O6 1.626(3), Si4–O8 1.625(3), Si1–O8 1.626(3), O1···N2 2.661(6), O3···N3 2.775(6), O5···N4 2.688(6), O7···N1 2.722(5), O1···O9 2.836(6).

Durch die geringe Stabilität des Aminosilantriols **167** und das wenig definierte Verhalten der partiell kondensierten Produkte erscheinen weitere Untersuchungen hierzu nicht vielversprechend. Für die Aminosilandirole folgt daraus jedoch, dass entweder die Silandirole stabil vor-

liegen, oder aber die einfache Kondensation zu den Disiloxandiolen stattfindet. Damit ist also mit einer definierten und möglicherweise auch kontrollierbaren Chemie zu rechnen. Für das folgende Kapitel ergibt sich daraus folgende Aufteilung: Zunächst wird die Synthese der Dimethoxysilane mit verschiedenen Substituenten am Siliciumzentrum vorgestellt. Der Einfluss von Substituenten am Siliciumzentrum ist hier deutlich entscheidender und der Vergleich mehrerer unterschiedlicher Substitutionsmuster wird sich später als nützlich erweisen, wenn die Isomerenproblematik bei Disiloxandiolen diskutiert wird. Je nachdem, welche Struktur nach der Hydrolyse erhalten bleibt, ist also zu unterscheiden zwischen Silandiol- sowie Siloxandiol-Chemie und den daraus abgeleiteten Siloxiden (Schema 63). Die Strukturaufklärung der Siloxide stellt das darauffolgende Kapitel dar. Vereinzelt wird auf die Reaktivität bzw. Affinität der Silanole eingegangen, welche für sich gesehen ebenfalls ein interessantes Untersuchungsgebiet darstellen.



Schema 63: Silandiole **AM** sollten aufgrund der stabilisierenden Aminogruppe nur bis zum Disiloxandiol **AN** kondensieren.

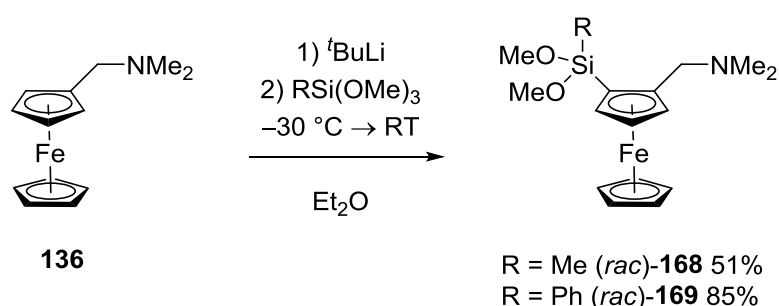
Tabelle 11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **54**.^{xv}

Empirische Formel	$C_{52}H_{69}Fe_4N_4O_9Si_4$
Formelmassse [$g \cdot mol^{-1}$]	1229.87
Temperatur [K]	173
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	13.2912(7)
b [Å]	13.5363(7)
c [Å]	30.9964(18)
α [°]	90
β [°]	96.859(5)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5536.8(5)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.475
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.171
$F(000)$	2564.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.14 \times 0.11 \times 0.06$
Messbereich 2θ [°]	4.31 bis 54.0
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-38 \leq l \leq 39$
Gemessene Reflexe	42828
Unabhängige Reflexe	11995 [$R_{int} = 0.0745,$ $R_{sigma} = 0.0936$]
Daten/Restraints/Parameters	11995/5/686
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0634,$ $wR_2 = 0.1325$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1265,$ $wR_2 = 0.1626$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.81/−0.64

^{xv} Verbindung **54** ist bereits von JACOB publiziert und ist hier nur als Vergleich aufgeführt.^[93]

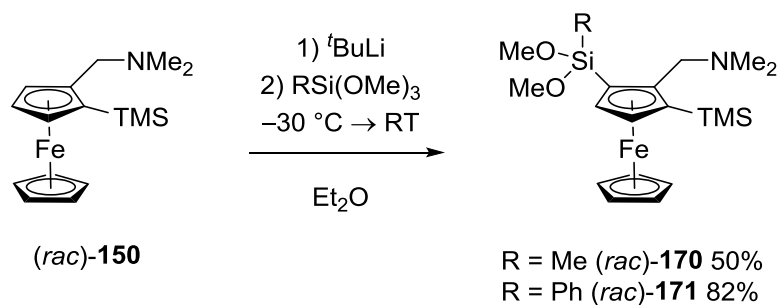
5.2.2 Synthese der Dimethoxysilane

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden Dimethoxysilane als Vorstufe für die entsprechenden Silanole verwendet. Zwei racemische Vertreter dieser Stoffklasse wurden bereits von P. STEFFEN in ihrer Dissertation synthetisiert.^[101] Die verwendete Syntheseroute entspricht der bereits bekannten *ortho*-Lithierungs-Methodologie, welche auch für die Dimethoxysilane **168** und **169** erfolgreich eingesetzt wurde (Schema 64). Die Reaktionsbedingungen müssen den kleineren Substituenten, vor allem Methyl, dahingehend angepasst werden, dass die Zugabe des Elektrophils bei tieferer Temperatur stattfindet, da sonst auch die Mehrfachsubstitution als Nebenreaktion auftritt. Auf diesem Wege konnten zu Beginn dieser Untersuchungen beide Verbindungen mit Ausbeuten von 51% und 85% für das Methyl- bzw. Phenyl-substituierte Silan reproduziert werden.



Schema 64: Zwei Dimethoxysilane **168** und **169** sind bereits aus den Vorarbeiten durch P. STEFFEN bekannt.

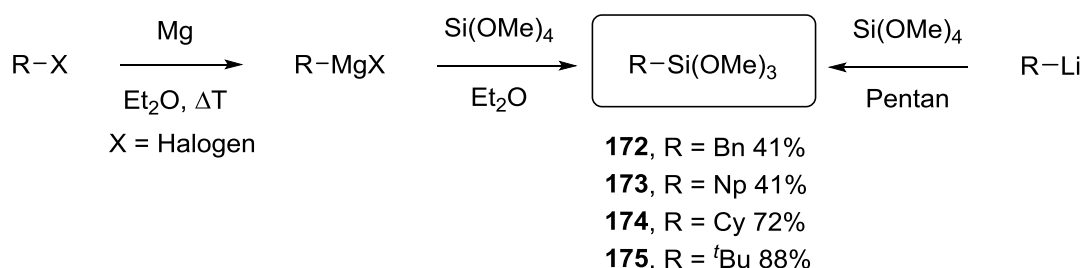
In Kapitel 5.1.3 wurden TMS-derivatisierte Ferrocene untersucht, um zu zeigen, dass die Modifizierung des Grundkörpers grundsätzlich die Reaktivität an der Siloxyfunktion unverändert lässt.^[105] Daher wurden auch eine Reihe TMS-substituierter Dimethoxysilane dargestellt (Schema 65). Erwähnenswert ist, dass die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wesentlich erschwert wurde, da Verbindungen **170** und **171** ungünstige Elutionseigenschaften besitzen. Verbindung **170** konnte als rotes Öl mit einer Ausbeute von 50%, Verbindung **171** als rotes Öl mit einer Ausbeute von 82% erhalten werden.



Schema 65: Es wurden ebenfalls TMS-substituierte Dimethoxysilane synthetisiert.

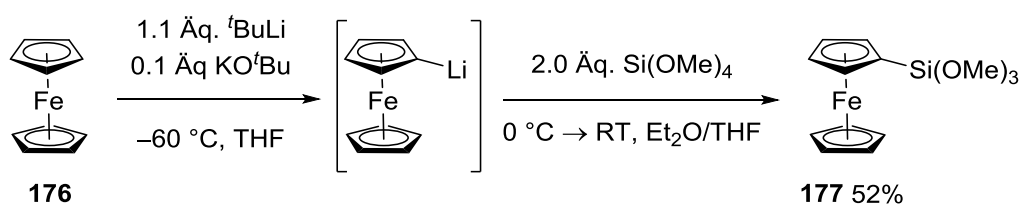
5.2.2.1 Synthese der Benzyl-, Naphthyl- und Ferrocenyl-Derivate

Im Folgenden wurden sterisch noch weiter abgeschirmte Dimethoxysilane synthetisiert. Die meisten können mit derselben Vorgehensweise dargestellt werden, sofern die entsprechenden Trimethoxysilane verfügbar sind. Im Folgenden wird die Vorgehensweise abhängig vom gewählten Substituenten vorgestellt. Die Benzyl-, Naphthyl- und Ferrocenyl-Dimethoxysilane **178**, **179** und **180** können analog zu dem Phenylderivat **169** synthetisiert werden. Die benötigten Trimethoxysilane sind, im Gegensatz zu den Methyl- und Phenyl-substituierten, in der Regel nicht kommerziell erhältlich und wurden zuvor synthetisiert. Benzyl-, Naphthyl- und Cyclohexyl-Trimethoxysilan können über eine Standard-GRIGNARD-Prozedur aus den entsprechenden Halogenalkanen und -aromaten dargestellt werden (Schema 66).^[102] Dies gelang mit Ausbeuten von 41% für die Benzyl- und Naphthyl-Verbindungen, da diese relativ anfällig für Kupplungsreaktionen sind. Cyclohexyltrimethoxysilan (**174**) konnte mit 72% isoliert werden. Die einfache Umsetzung mit *tert*-Butyllithium zu **175** verläuft mit der besten Ausbeute von 88%.



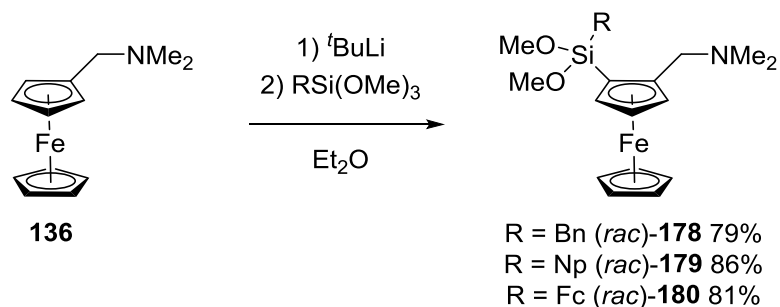
Schema 66: Einige Trimethoxysilane konnten über eine GRIGNARD-Reaktion dargestellt werden.

Das Ferrocenyltrimethoxysilan konnte nach keiner etablierten Methode synthetisiert werden. Stattdessen wurde eine Synthese auf Grundlage der Monolithierung des Ferrocens entwickelt. Die einfache Metallierung des Ferrocens stellt an sich bereits eine Herausforderung dar, weil unter üblichen Bedingungen Umsetzungen mit Lithiumorganyle die 1,1'-dilithiierte Spezies hervorbringen. Es finden sich mehrere Ansätze in der Literatur, dieses Problem zu lösen, wobei hier die von SANDERS und MUELLER-WESTHOFF verbesserten Lithierungsbedingungen eingesetzt wurden.^[110,111] Durch Zugabe substöchiometrischer Mengen Kalium-*tert*-Butoxid, neben dem stöchiometrisch eingesetzten *tert*-Butyllithium in THF, findet die Lithierung nur noch an einem Cp-Ring statt (Schema 67).



Schema 67: Darstellung des Ferrocenyltrimethoxysilans (**177**).

Die präparative Vorgehensweise bei der Umsetzung mit dem Tetramethoxysilan ist an dieser Stelle entscheidend für das erhaltene Produktgemisch. Nur wenn die lithiierte Spezies langsam zu einem Überschuss des in Diethylether gelösten Tetramethoxysilan zugetropft wird, kann fast ausschließlich das einfach substituierte Produkt erhalten werden. Die isolierte Ausbeute des als rotes Öl erhaltenen **177** beträgt 52%.



Schema 68: Darstellung der Dimethoxysilane **178**, **179** und **180**.

Mit den so erhaltenen Silicium-Elektrophilen sind einige Dimethoxysilane leicht durch Umsetzung mit dem *ortho*-lithiierten Aminoferrrocen darstellbar (Schema 68). Verbindungen **178** und **180** konnten als rote Öle mit Ausbeuten von 79% bzw. 81% erhalten werden. Rote Kristalle der Verbindung **179** wurden mit 86% Ausbeute erhalten und konnten kristallographisch charakterisiert werden.

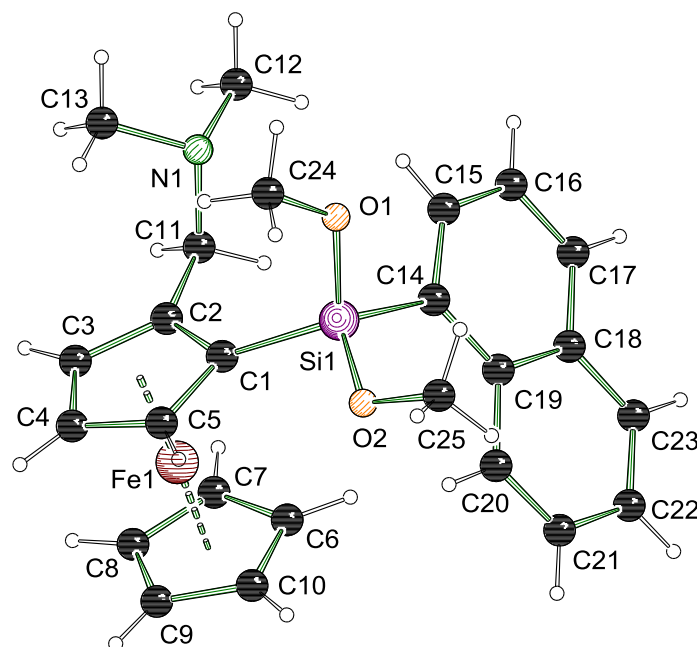
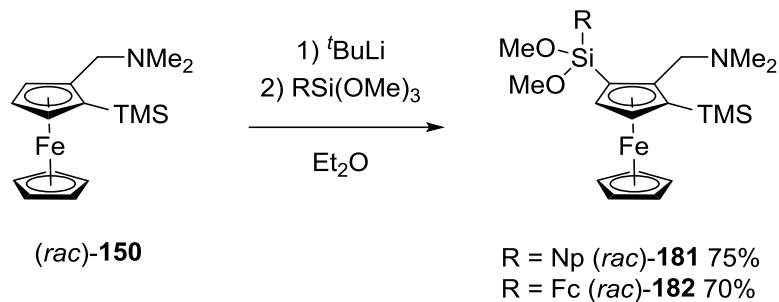


Abb. 62: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**179**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O1 1.633(3), Si1–O2 1.631(3), Si1–C1 1.840(5), Si1–C14 1.874(5), Fe1–C2–C11–N1 –169.6(3).

Verbindung (*rac*)-**179** kristallisiert bei –30 °C aus Pentan als orangefarbene Nadeln im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abb. 62). Ungewöhnlicherweise

liegen die Enantiomere in separaten Kristallen vor. In den Bindungslängen zeigen sich keine Besonderheiten. Die Aminogruppe scheint auf das Siliciumzentrum gerichtet zu stehen. Der Torsionswinkel Fe1–C2–C11–N1 von $-169.6(3)^\circ$ deutet auf eine schwache attraktive Wechselwirkung zur Silylgruppe hin und der Abstand zwischen Stickstoffzentrum und Siliciumzentrum von 3.83 \AA entspricht der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.85 \AA).^[106]



Schema 69: Darstellung der TMS-substituierten Dimethoxysilane.

Die TMS-substituierten Dimethoxysilane mit Naphthyl- und Ferrocenyl-Gruppe wurden ebenfalls synthetisiert (Schema 69).^[105] Die chromatographische Aufreinigung war auch bei diesen Verbindungen problematisch. Von Vorteil ist hier die hohe Kristallisationsneigung von **182**, welches leicht durch Umkristallisieren gereinigt werden kann. Schließlich wurde **181** als rotes Öl mit 75% und **182** als rote Kristalle mit 70% Ausbeute isoliert.

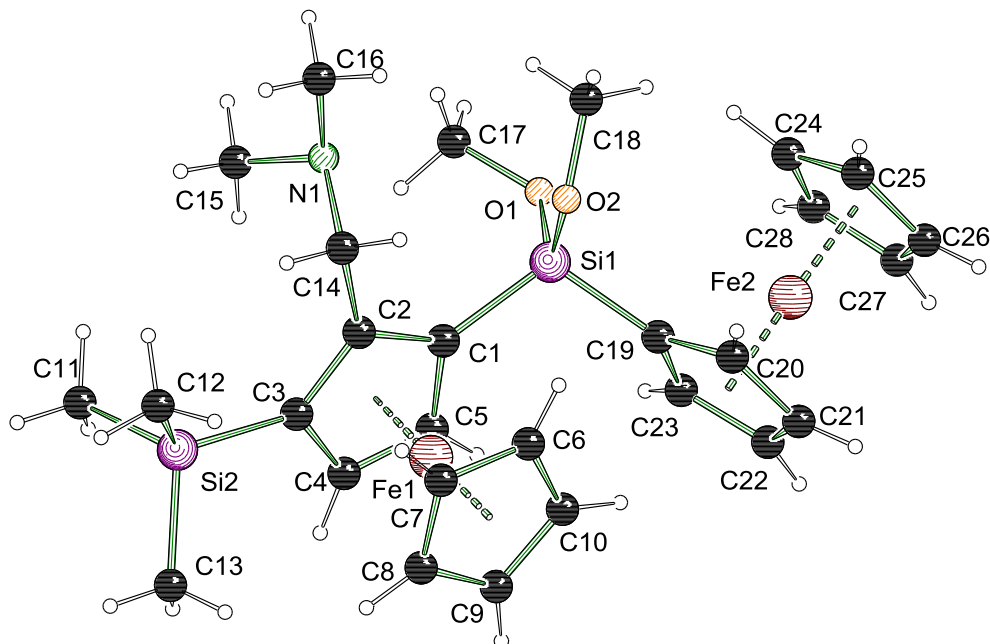


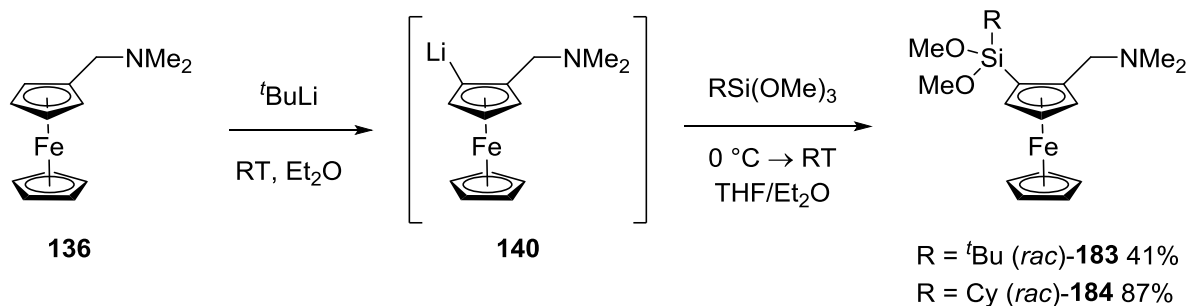
Abb. 63: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (rac)-**182**. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): Si1–O1 1.627(2), Si1–O2 1.632(2), Si1–C1 1.851(2), Si1–C19 1.842(3), Fe1–C2–C14–N1 157.4(2).

Verbindung (rac)-**182** kristallisiert im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus Diethylether und Pentan. Wie bei **179** ist eine schwache Wechselwirkung zwischen Amin und

Siliciumzentrum zu sehen, welche hier etwas stärker ausgeprägt ist. Der Abstand zwischen N1 und Si1 beträgt hier sogar nur 3.68 Å und der Torsionswinkel Fe1–C2–C14–N1 ist mit 157.4(2) ° weiter aus der bevorzugten antiperiplanaren Anordnung abgedreht. Wahrscheinlich kommt dieser Unterschied durch denselben „Anschlebe“-Effekt der TMS-Gruppe zustande, welcher bereits in Kapitel 5.1.5.2 diskutiert wurde.

5.2.2.2 Besonderheiten bei Gruppen höherer Sterik

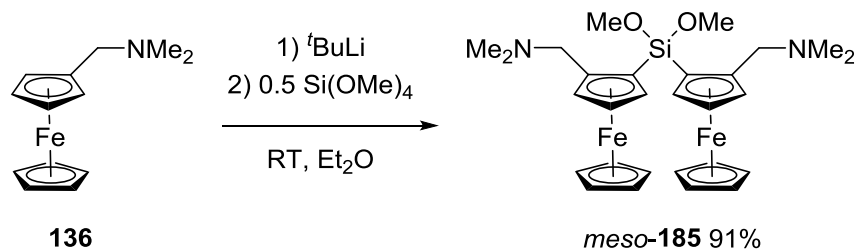
Die bisher beschriebene Vorgehensweise zur Synthese von Dimethoxysilanen scheitert bei Substituenten mit besonders hohem sterischen Anspruch wie *tert*-Butyl und Cyclohexyl. Der nucleophile Angriff der Ferrocenyllithium-Spezies auf diese Methoxysilane ist in Diethylether langsamer als Nebenreaktionen wie die WURTZ- Kupplung. Selbst bei Reaktionszeiten von zwei Wochen oder erhöhten Temperaturen konnten nur Spuren des gewünschten Produkts beobachtet werden. Der Versuch, die Substituenten in umgekehrter Reihenfolge einzuführen, dem nucleophilen Angriff des *tert*-Butyllithiums auf das Siliciumzentrum in **166**, resultierte in einer völlig unerwarteten Reaktivität, welche in Kapitel 5.4 näher behandelt wird. Schließlich führte die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels zum Erfolg; in THF ist die Nucleophilie der Ferrocenyllithium-Spezies hoch genug, um auch die abgeschirmten Elektrophile anzugreifen (Schema 70). Auf diese Weise gelang es Verbindung **184** mit 87% Ausbeute zu isolieren, **183** immerhin mit 41%.



Schema 70: Die Darstellung der Dimethoxysilane mit besonders anspruchsvollen Substituenten bedarf des Wechsels zu einem polareren Lösungsmittelgemisch.

Das symmetrisch substituierte Dimethoxysilan *unlike*- bzw. *meso*-**185** wird erhalten, wenn nur ein halbes Äquivalent Tetramethoxysilan zum Abfangen des *ortho*-lithiierten Aminoferrocens **140** verwendet wird (Schema 71). Dabei wird *meso*-**185** als rote Kristalle mit einer Ausbeute von 91% nach Umkristallisieren aus Pentan erhalten. Diese konnten als Einkristalle, welche sich für eine kristallographische Charakterisierung eigneten, erhalten werden. Im NMR-Spektrum konnten Signale, welche auf das mögliche *like*-Diastereomer hindeuten, ausgemacht werden. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann ein Verhältnis von 6:1 von *meso*- zum möglichen *like*-Diastereomer abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu den Siloxanen aus Kapitel 5.1.4 sind alle Signale größtenteils überlagernd. In Kapitel 5.3.2 wird aus der Umsetzung von **185** mit Zinkbromid allerdings ausschließlich das *meso*-Siloxid erhalten. Anstatt des möglichen *like*-Diastereomers müssen daher auch andere Möglichkeiten für die Be-

obachtung der Fremdsignale in Betracht gezogen werden. Es ist denkbar, dass es sich dabei um das protonierte **185** handelt, welches infolge der Reaktion mit dem Wasser in der NMR-Probe entstanden ist.



Schema 71: Die Umsetzung mit einem halben Äquivalent Tetramethoxysilan führt zum doppelt substituierten Produkt **185**.

Verbindung **185** kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/n$ als rote Plättchen (Abb. 64). Ähnlich wie bei den Silanen **179** und **182** ist hier eine schwache Wechselwirkung zwischen einem der Aminhenkel und dem Siliciumzentrum zu beobachten. Die $\text{N}\cdots\text{Si}$ -Abstände sind jedoch mit 3.98 und 4.11 Å deutlich größer. Auch der Torsionswinkel für Fe1-C2-C11-N1 ist mit $-168.6(2)^\circ$ dem Siliciumzentrum nur schwach zugeneigt, für Fe2-C17-C26-N2 mit $-177.7(2)^\circ$ ist dieser fast antiperiplanar. In der analogen Dichlorverbindung ist dieser Trend deutlicher ausgeprägt, wobei der $\text{N}\cdots\text{Si}$ -Abstand nur noch 2.55 Å beträgt.^[112]

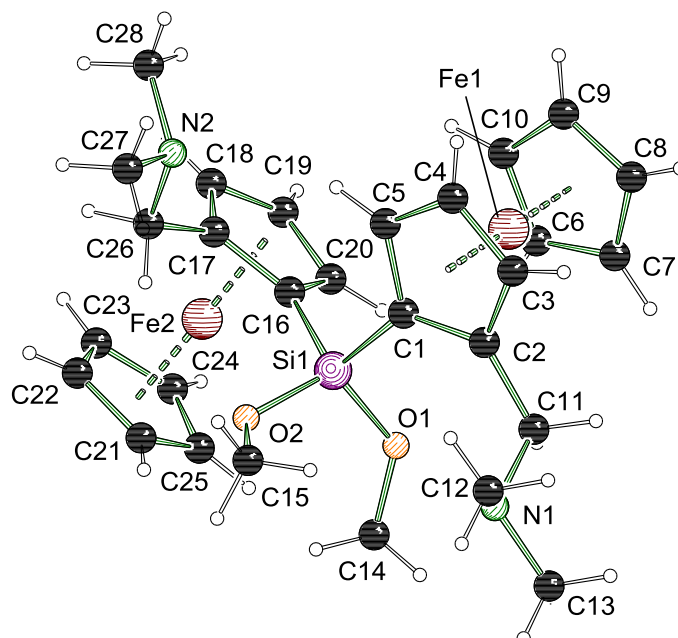
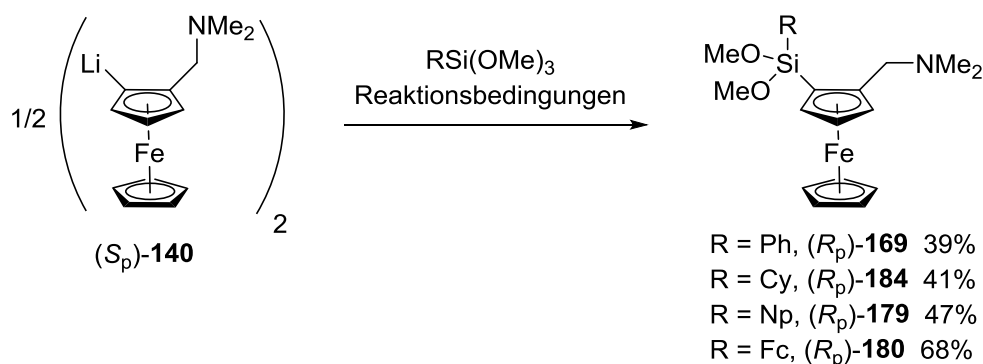


Abb. 64: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung *meso*-**185**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si1-O1 1.623(2), Si1-O2 1.641(2), Si1-C1 1.847(3), Si1-C16 1.848(3), Fe1-C2-C11-N1 $-168.6(2)$, Fe2-C17-C26-N2 $-177.7(2)$.

5.2.2.3 Enantiomerenreine Dimethoxysilane

Der Zugang zu enantiomerenreinen Dimethoxysilanen ist ausgehend von (S_p, S_p) -**140** möglich. Die Umsetzungsbedingungen mit den Elektrophilen verändern sich gegenüber der racemischen Synthese nicht. Es wurden die Phenyl-, Cyclohexyl-, Naphthyl- und Ferrocenyl-Verbindungen enantiomerenrein dargestellt (Schema 72). Die isolierten Ausbeuten schwanken zwischen 39 und 68%, der entscheidende Faktor ist dabei allerdings die Güte und Aufarbeitung der enantiomerenreinen Ferrocenyllithiumkristalle. Alle aromatisch substituierten Verbindungen konnten als orangefarbene Feststoffe erhalten werden, (R_p) -**184** wurde als rotes Öl isoliert. Von (R_p) -**169** wurden geeignete Einkristalle erhalten, welche eine kristallographische Charakterisierung ermöglichten. Die Enantiomerenanalytik ist analog der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Methode mit dem chiralen Anthrylalkohol **142** möglich. Dabei werden sogar teils noch stärkere diastereotopische Aufspaltungen als bei den Monomethoxyverbindungen beobachtet. Das gezeigte Beispiel demonstriert, wie die Bestimmung der Enantiomerenreinheit über die Signale der Dimethylamino-Gruppe in (R_p) -**179** selbst bei Vorliegen geringer Verunreinigungen nicht gestört wird (Abb. 65).



Schema 72: Ausgehend von (S_p, S_p) -**140** wurden die enantiomerenreinen Dimethoxysilane dargestellt.

Verbindung (R_p) -**169** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als gelbe Plättchen (Abb. 66). Die Molekülstruktur weist dieselben Merkmale auf, welche bereits in den vorherigen Strukturen beobachtet wurden, insbesondere in der Naphthylverbindung **179**. Die Wechselwirkung zwischen N1 und Si1 ist hier vergleichbar mit der Situation in Verbindung **179**; der Abstand von 3.87 Å liegt nahe an der Summe der VAN-DEERWAALS-Radien.^[106] Auch der Torsionswinkel Fe1–C2–C11–N1 ist mit 169.5(1) ° fast genauso weit abgelenkt wie bei der Naphthylverbindung **179**.

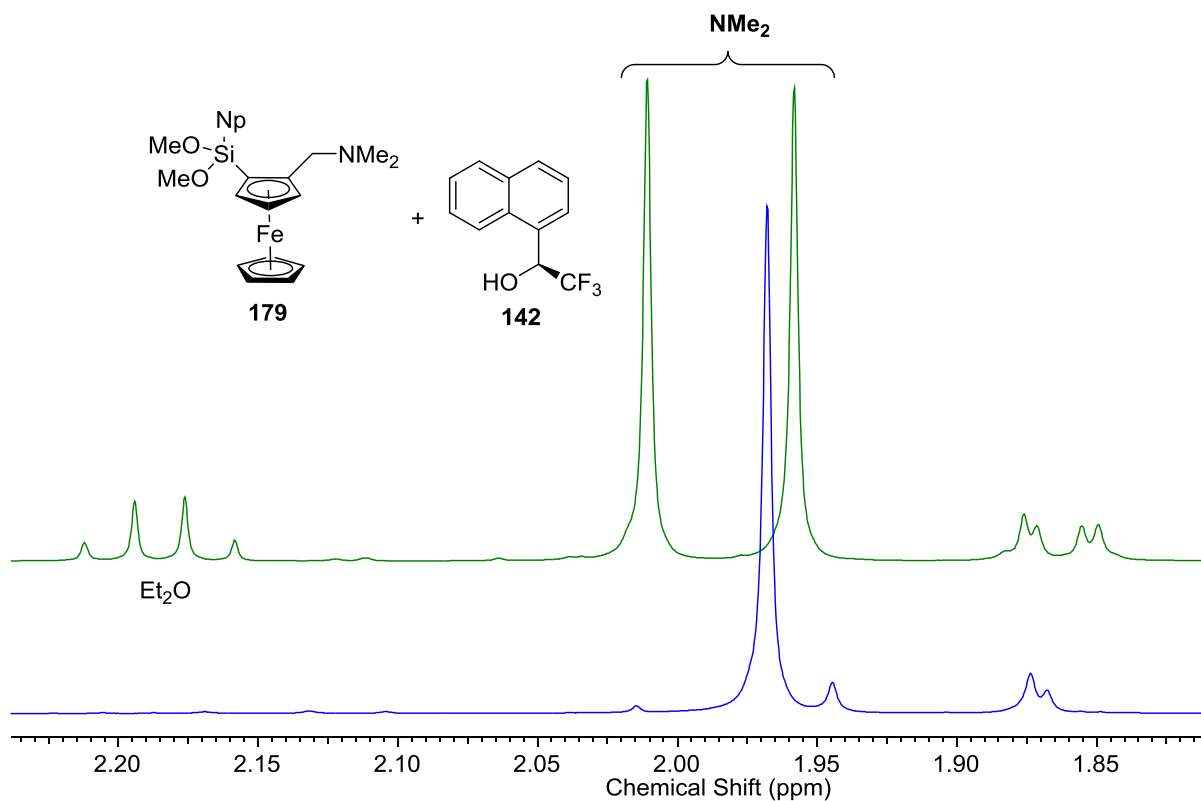


Abb. 65: Aufspaltung der Aminomethylgruppe in **179** im ¹H-NMR-Spektrum nach Zugabe des chiralen Alkohols **142**. Grün: Racemat; Blau: Enantiomerenrein.

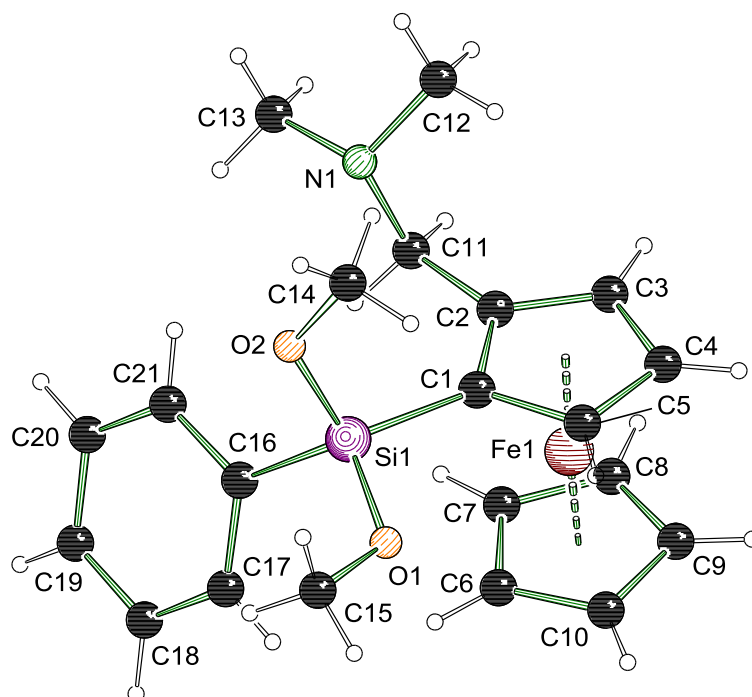


Abb. 66: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*R_p*)-**169**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O1 1.635(1), Si1–O2 1.641(1), Si1–C1 1.845(2), Si1–C16 1.859(2), Fe1–C2–C11–N1 169.5(1).

Tabelle 12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**179** und (*rac*)-**182**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 179 ^{XVI}	(<i>rac</i>)- 182
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₉ FeNO ₂ Si	C ₂₈ H ₃₉ Fe ₂ NO ₂ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	459.43	589.48
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.8104(5)	6.5034(3)
<i>b</i> [Å]	12.1050(9)	14.1336(6)
<i>c</i> [Å]	23.811(2)	15.1720(7)
α [°]	90	91.897(4)
β [°]	90	96.259(4)
γ [°]	90	93.728(4)
Zellvolumen [Å ³]	2251.2(3)	1382.17(11)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.356	1.416
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.745	1.162
<i>F</i> (000)	968.0	620.0
Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.05 × 0.05	0.096 × 0.072 × 0.043
Messbereich 2 θ [°]	4.80 bis 54.0	5.41 bis 52.0
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9,	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8,
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,
	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	17819	18465
Unabhängige Reflexe	4885 [R _{int} = 0.0658, R _{sigma} = 0.0771]	5406 [R _{int} = 0.0357, R _{sigma} = 0.0370]
Daten/Restraints/Parameters	4885/0/275	5406/0/323
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.043	1.026
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0522, wR ₂ = 0.0875	R ₁ = 0.0343, wR ₂ = 0.0798
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0728, wR ₂ = 0.0948	R ₁ = 0.0459, wR ₂ = 0.0857
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.43/-0.35	0.74/-0.48
FLACK Parameter	-0.004(15)	NA

^{XVI} Im Racemat von (*rac*)-**179** kristallisieren die Enantiomere in separaten Kristallen.

Tabelle 13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**185** und (*R_p*)-**169**.

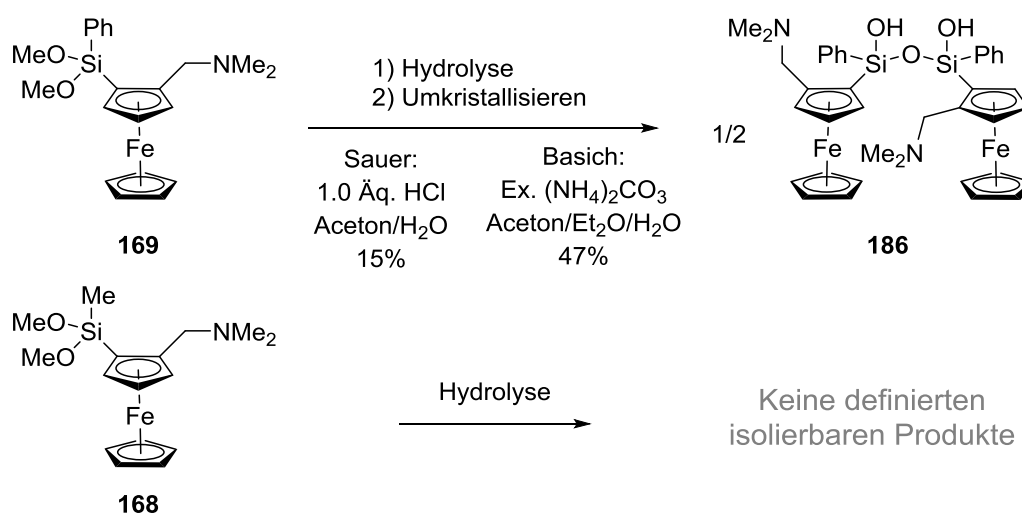
Verbindung	(<i>rac</i>)- 185	(<i>R_p</i>)- 169
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₈ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si	C ₂₁ H ₂₇ FeNO ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	574.39	409.37
Temperatur [K]	173	100
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.3208(4)	7.6971(9)
<i>b</i> [Å]	10.0402(6)	10.4780(9)
<i>c</i> [Å]	26.4327(13)	24.508(3)
α [°]	90	90
β [°]	95.095(4)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2728.2(2)	1976.6(4)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.398	1.376
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.135	0.838
<i>F</i> (000)	1208.0	864.0
Kristallgröße [mm ³]	0.34 × 0.14 × 0.07	0.3 × 0.2 × 0.02
Messbereich 2 θ [°]	4.34 bis 54.0	5.55 bis 58.0
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13,	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 8,
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12,	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 14,
	-33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Gemessene Reflexe	37528	15827
Unabhängige Reflexe	5949 [R _{int} = 0.0598, R _{sigma} = 0.0468]	5236 [R _{int} = 0.0171, R _{sigma} = 0.0185]
Daten/Restraints/Parameters	5949/0/322	5236/0/239
Goodness-of-fit on F ²	1.025	1.105
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0789	R ₁ = 0.0201, wR ₂ = 0.0523
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.0903	R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0525
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.52/-0.30	0.29/-0.44
FLACK Parameter	NA	-0.001(3)

5.2.3 Hydrolyse der Methoxysilane

Die Darstellung einfacher Aminosilane gestaltete sich im letzten Kapitel vergleichsweise einfach. Bei der basischen Hydrolyse entsteht unter den richtig gewählten Bedingungen im Wesentlichen nur das gewünschte Produkt und eine nachträgliche chromatographische Aufreinigung ist möglich. Im Gegensatz dazu sind die Silandiole präparativ deutlich anspruchsvoller, da eine säulenchromatographische oder destillative Aufreinigung nicht möglich ist. Dies ist besonders problematisch, da meist mehrere Kondensationsprodukte vorliegen, welche dann nicht mehr voneinander getrennt werden können. Daher lag das Interesse zunächst dabei, Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster zu finden, welche ein möglichst definiertes Produkt lieferten, also entweder möglichst selektiv das Silandiol oder das einfach kondensierte Siloxandiol.

5.2.3.1 Anfängliche Untersuchungen mit Phenylsilan **169** und Methylsilan **168**

Das Phenyl-substituierte Dimethoxysilan **169** ist aufgrund des günstigen Phenyltrimethoxysilans das am besten zugängliche Ausgangsmaterial für Versuche zur Hydrolyse. Aus diesem Grund wurden hier die meisten Experimente durchgeführt. Schon sehr bald hatte sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt, dass ein Phenyl-Substituent nicht genug sterischen Anspruch aufweist, um ein Aminosilandiol zu isolieren; es wurde unabhängig von den Bedingungen stets das Disiloxandiol **186** erhalten (Schema 73). Die Hydrolyse des ebenfalls gut verfügbaren Methyl-substituierten **168** lieferte hingegen gar keine definierten Hydrolyseprodukte, sodass auf weitere Untersuchungen mit diesem Substitutionsmuster verzichtet wurde. Vermutlich kondensiert **168** vollständig zu Siloxanen, wodurch unzählige Isomere der offenkettigen und cyclischen Siloxane vorliegen würden.



Schema 73: Unabhängig von den Hydrolysebedingungen wird aus **169** stets das Disiloxandiol **186** erhalten (oben). Das niedriger substituierte **168** zeigte hingegen kein definiertes Hydrolyseverhalten (unten).

Verschiedene Hydrolysebedingungen wurden getestet. Die basische Hydrolyse mit Kaliumhydroxid, wie im vorigen Kapitel, oder Ammoniumcarbonat, wie von JACOB eingesetzt, wird in einem Wasser/Aceton/Diethylether-Gemisch durchgeführt.^[49] Dabei wird zunächst ein zähflüssiges Rohprodukt erhalten, welches aus Edukt **169** und Produkt **186** besteht. Daneben liegen eine Reihe weiterer Spezies vor, welche nicht zweifelsfrei aus den NMR-Spektren des Rohproduktes identifiziert werden konnten. Möglicherweise liegen weitere Diastereomere von **186** in einem Gleichgewicht oder noch nicht kondensiertes Aminosilandiol **187** vor. Durch mehrfaches Umkristallisieren konnte **186** als große kristalline Rauten isoliert werden, wobei eine isolierte Ausbeute von 47% erreicht wurde. Die saure Hydrolyse mit Salzsäure oder Essigsäure erwies sich hingegen als weniger geeignet. Zwar konnte dasselbe Produkt erhalten werden, allerdings mit geringeren Ausbeuten von rund 15%. Zudem neigen Ferrocen-Derivate unter sauren Bedingungen zu oxidieren, was durch einen Farbumschlag von Rot nach Grün zu beobachten ist.

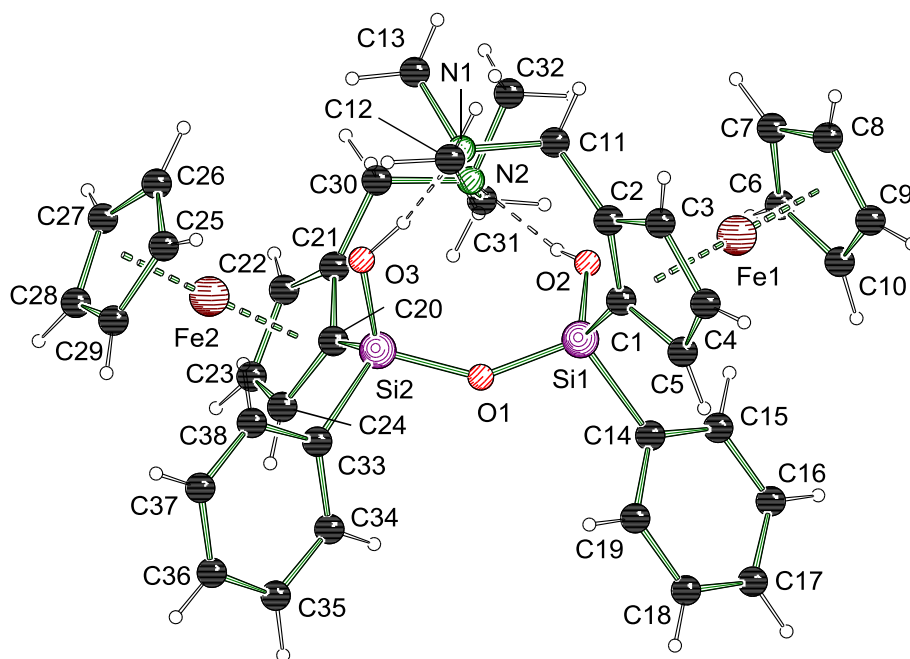


Abb. 67: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**186**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O1 1.636(2), Si1–O2 1.608(2), Si1–C1 1.860(2), Si1–C14 1.870(2), Si2–O1 1.634(1), Si2–O3 1.610(2), Si2–C20 1.863(2), Si2–C33 1.869(2), O2···N2 2.663(2), O3···N1 2.642(2), Si1–O1–Si2 143.8(1).

Die erhaltenen Einkristalle konnten kristallographisch charakterisiert werden, wobei nur Kristalle eines Diastereomer von (*rac*)-**186** beobachtet wurden (Abb. 67). Das Disiloxandiol **186** kristallisiert als markante rhombische Kristalle im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc. Die Bestimmung der Kristallstruktur ist in diesem Fall nicht trivial, da die Zellparameter eine eindeutige Bestimmung der LAUE-Gruppe nicht zulassen. Die Winkel liegen, je nach Aufstellung, nahe 90 bzw. 120 ° und suggerieren ein hexagonales oder orthorhombisches Kristallsystem. Eine Strukturlösung ist allerdings nur in dem hier beschriebenen mo-

ноклинen Kristallsystem gelungen. Zusätzlich liegt eine meroedrische Verzwilligung vor (siehe Tabelle 14). Trotz des sehr guten finalen Datensatzes liegt ein auffälliges, über einen größeren Volumenbereich verteiltes Restelektronenrauschen vor, welches die Lokalisierung der an den Wasserstoffbrücken beteiligten Wasserstoffzentren unmöglich machte. Hierfür konnte keine Ursache ermittelt werden und das Problem liegt unabhängig vom Kristall und der verwendeten Wellenlänge vor. Für das Strukturmodell wurden die Wasserstoffe in diesem Fall an die Sauerstoffzentren positioniert und reitend verfeinert.

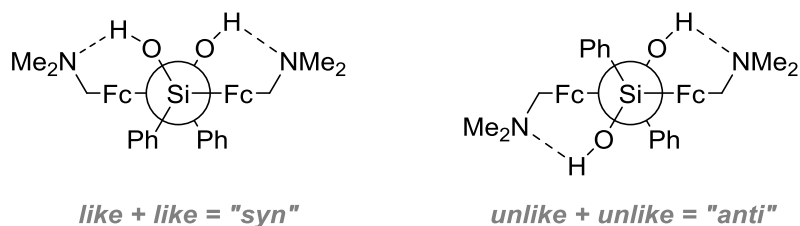
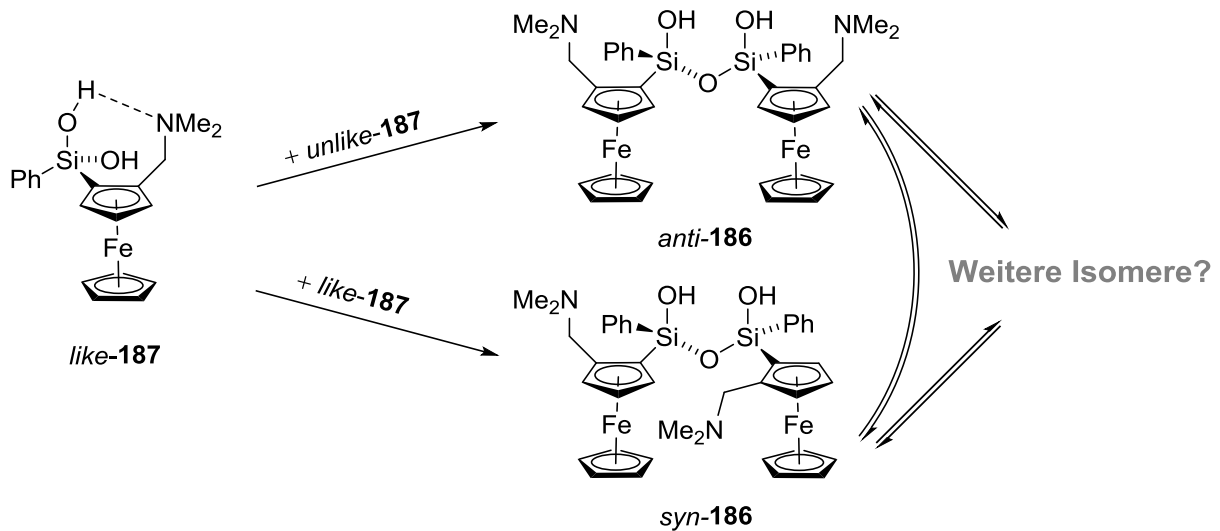


Abb. 68: NEWMANN-Projektion von (*rac*)-**186** entlang der Si–O–Si-Bindung.

Auffälligstes strukturelles Merkmal sind die beiden intramolekularen O2–H···N2- und O3–H···N1-Wasserstoffbrücken. Dabei fungiert das Amin jeweils als Wasserstoffbrückenakzeptor für das Silanol der anderen Dimerhälfte. Das Disiloxandiol ist *pseudo*-C₂-symmetrisch, wobei die Drehachse durch O1 verläuft. Aus stereochemischer Sicht ist die Situation deutlich komplexer als bei den Siloxanen in Kapitel 5.1.4, da nun nicht nur zwei, sondern vier Stereoelemente vorliegen, also insgesamt 16 Isomere denkbar sind. Im Kristall wurde nur das dargestellte Diastereomer beobachtet, in welchem die OH-Gruppen „*syn*“-zueinander stehen, wenn die Si–O–Si-Einheit als Bindungsachse betrachtet wird (dies entspricht also der Kombination *R_p*, *R_{Si}*). In diesem Fall verbrückt die Siloxanbindung also zwei *like*-Dimerhälften. Eine NEWMAN-Projektion bildet die Wasserstoffbrücken und Konfiguration übersichtlich ab (Abb. 68). Allerdings geht die sterische Abstoßung der Ferrocen-Gruppen daraus nicht hervor, da die Ausrichtung des unsubstituierten Cp-Rings entscheidend ist. Neben dem „*syn*“-Diastereomer ist auch noch ein „*anti*“-Diastereomer naheliegend, welches aus zwei *unlike*-Dimerhälften zusammengesetzt wäre. Das Ferrocenyl-substituierte Disiloxandiol **191**, welches im nächsten Kapitel vorgestellt wird, bildet Kristalle des „*syn*“- als auch des „*anti*“-Isomeres. Aufgrund der zahlreichen möglichen Isomere und der Größe der Moleküle und damit verbunden hohen Rechenzeit wurden hier jedoch keine quantenchemischen Rechnungen durchgeführt, um die relativen Energien zu vergleichen.

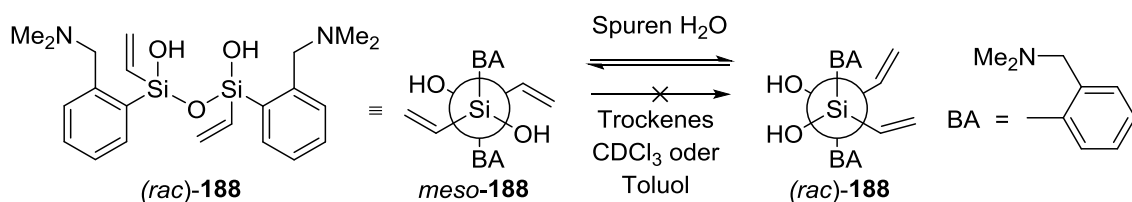
Aus der beobachteten Molekülstruktur liegt der Verdacht nahe, dass die Wasserstoffbrücken an der Übertragung der Konfiguration des Ferrocenrückgrats auf das nun asymmetrische Siliciumzentrum beteiligt sind. Im Zuge der Kondensationsreaktion zum Disiloxandiol müsste eine Unterscheidung zwischen den beiden OH-Funktionen am Silandiol stattfinden, woraus die Präferenz für das „*syn*“-Diastereomer aus der Reaktionskinetik resultiert (Schema 74). Andererseits ist auch eine Gleichgewichtslage zwischen den Siloxanen denkbar, sodass sich diese nachträglich in ein anderes Isomer umwandeln können. In diesem Fall würden die rela-

tive thermodynamische Stabilität des Isomers entscheidend sein, welches als Hauptmengeisomer vorliegt. Wenn die Energieunterschiede nicht zu groß sind, sollte also ein Gemisch der Isomere in Lösung zu sehen sein.



Schema 74: Der Kondensation des Aminosilandiols **187** liegt eine komplexe Stereochemie zugrunde.

An einem vergleichbaren Disiloxandiol **188** mit Aminobenzyl-Substituenten hat KIM eine derartige Umwandlung beobachtet (Schema 75).^[109] In **188** liegen lediglich zwei Stereoelemente vor, daher existieren nur drei unterscheidbare Isomere: Das Enantiomerenpaar sowie die *meso*-Verbindung. Das Racemat und die *meso*-Verbindung konnten getrennt werden, allerdings bildete sich die *meso*-Verbindung innerhalb der NMR-Probe nach, wenn das Lösungsmittel noch Spuren von Wasser enthielt.



Schema 75: Disiloxandiol **188** isomerisiert in Gegenwart von Wasser.

Auf dieses Verhalten hin wurde auch das hier erhaltene Disiloxandiol untersucht. In feuchtem Benzol oder Chloroform wurden Kristalle von **186** gelöst und die NMR-Spektren aufgenommen. In Lösung verhält sich **186** C_2 -symmetrisch, die Signale der beiden Dimerhälften sind, wie aus der Molekülstruktur zu erwarten, äquivalent. Die erhaltenen Spektren veränderten sich auch nach längerer Standzeit nicht. In allen Fällen können Signale beobachtet werden, welche nicht zu dem erwarteten Isomer der Verbindung **186** gehören (Abb. 69). Dazu gehö-

ren die Singulets bei 3.58 und 4.21 ppm, welche im Verschiebungsbereich der Cp-Protonen liegen und auf zwei nicht äquivalente Aminoferrocenyl-Substituenten schließen lassen. Das AB-System bei 2.40 ppm und die beiden Singulets bei 1.91 und 1.92 ppm passen zu Disiloxandiol-Isomeren, welche eine geringere Symmetrie haben, also aus *like*- und *unlike*-Hälften zusammengesetzt sind. Die Intensität dieser Signale ist allerdings sehr gering und in den Spektren der anderen Kerne, vor allem Si²⁹, ist kein Hinweis auf weitere Verbindungen zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass, wie bei dem Siloxandiol **188** von KIM, eine Umwandlung in Lösung stattfindet, allerdings ein Isomer deutlich günstiger ist.

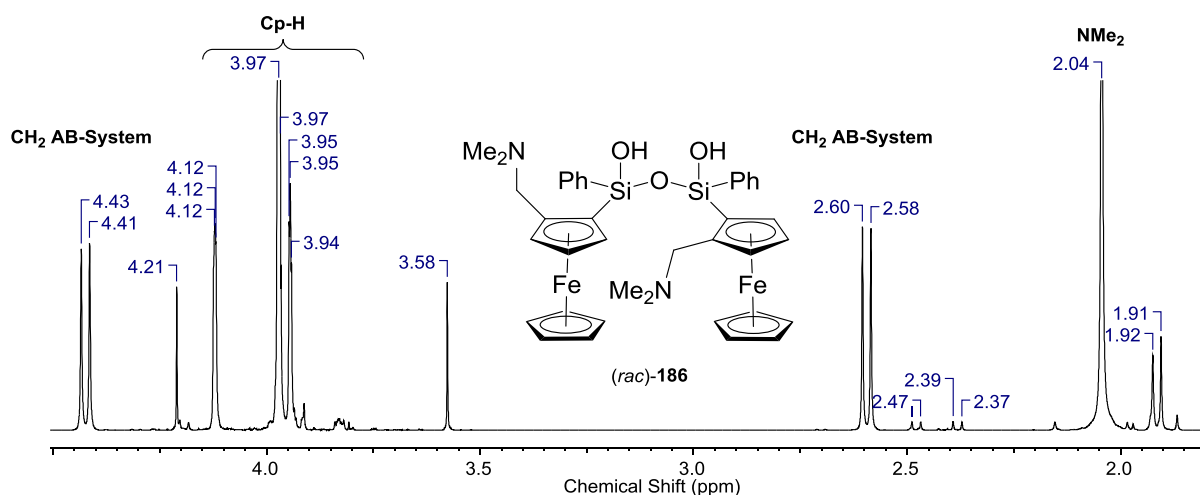


Abb. 69: Ausschnitt aus ¹H-NMR-Spektrum der gelösten Kristalle von **186** in nicht getrocknetem Benzol.

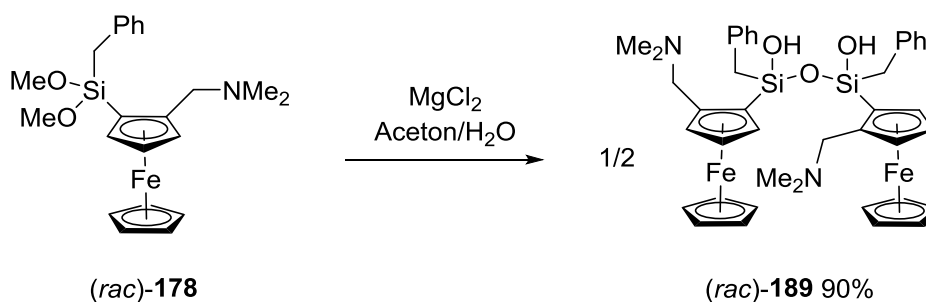
Tabelle 14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **186**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 186 ^{xvii}
Empirische Formel	C ₃₈ H ₄₄ Fe ₂ N ₂ O ₃ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	744.63
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
<i>a</i> [Å]	24.4022(13)
<i>b</i> [Å]	14.0997(7)
<i>c</i> [Å]	10.2884(6)
α [°]	90
β [°]	90.067(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3539.9(3)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.397
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.927
<i>F</i> (000)	1560.0
Kristallgröße [mm ³]	0.520 × 0.498 × 0.318
Messbereich 2 θ [°]	5.18 bis 62.0
Indexbereich	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	105245
Unabhängige Reflexe	11142 [R _{int} = 0.0347, R _{sigma} = 0.0207]
Daten/Restraints/Parameters	11142/2/432
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0201, wR ₂ = 0.0472
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0474
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.30/-0.28
FLACK Parameter	0.000(3)

^{xvii} Meroedrischer Zwillings, BASF = 0.148(1), Zwillingsmatrix (-1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, 1).

5.2.3.2 Disiloxandiole aus Benzylsilan 178

Das Benzyl-substituierte Silan **178** zeigte ein sehr ähnliches Verhalten wie das Phenylsilan **169**. Die Hydrolyse liefert auch hier stets das Disiloxandiol **189**. Dabei wurde eine neue Hydrolysevorschrift eingesetzt, welche sich bei **189** als besonders effektiv herausstellte (Schema 76). Dazu wurde das Dimethoxysilan **178** mit Magnesiumchlorid in einem Aceton/Wasser-Gemisch gelagert, ursprünglich mit der Absicht, Siloxide des Magnesiums zu erhalten. Es bildeten sich große rote Kristalle, welche sich allerdings als das Siloxandiol herausstellten. Im Gegensatz zu Zink scheinen mit Magnesium keine stabilen Siloxide gebildet zu werden. Hierbei handelt es sich um eine Abwandlung der Säure-katalysierten Hydrolyse, wobei jedoch nur das schwach sauer reagierende Magnesiumchlorid eingesetzt wird. Zusätzlich fördert die hohe Ionenstärke des Lösungsmittelgemisches aufgrund der gelösten Salze die Kristallisation des Produktes. Dieses kann dann sehr leicht durch Filtration der sehr großen Kristalle isoliert und in ausgezeichneten Ausbeuten von 90% erhalten werden. Dieses Phänomen ist als „Aussalz-Effekt“ in der Proteinkristallisation bekannt und scheint auch hier nutzbar zu sein.^[113]



Schema 76: Die Magnesiumchlorid-vermittelte Hydrolyse liefert das Disiloxandiol **189** in hohen Ausbeuten.

Es ist nicht auszuschließen, dass die Gegenwart eines LEWIS-aciden Metallkations einen zusätzlichen strukturgebenden Einfluss besitzt. Beispiele, in denen Metallkationen einen Templat-Effekt an Siloxanen ausüben, oder beteiligt sind an Transformationsprozessen derselben, sind bekannt.^[84,85,86,114] Möglicherweise begünstigt die Koordination an das Metallkation auch hier die selektive Bildung des beobachteten Disiloxandiol-Isomers. Dies lässt sich allerdings mit den hier untersuchten Systemen schlecht nachverfolgen, daher wäre dies eine interessante Fragestellung für andere Aminosilanole mit einer geringeren Zahl möglicher Konstitutionsisomere sowie einer günstigeren Löslichkeit, als es mit Ferrocen-substituierten Verbindungen der Fall ist. Die Magnesiumchlorid-vermittelte Hydrolyse erwies sich schließlich als geeignetste Methode, zu Disiloxandiolen zu gelangen, vorausgesetzt, diese zeigen ein gutes Kristallisationsverhalten.

Die erhaltenen Kristalle konnten kristallographisch charakterisiert werden (Abb. 70). Verbindung **189** kristallisiert als rote Blöcke im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/c$. Anders als bei **186** konnten hier die Wasserstoffatome der Wasserstoffbrückenbindung lokalisiert werden; diese befinden sich an den Silanolen. Die Molekülstruktur besitzt

auch hier eine gestörte C_2 -Symmetrieachse, welche durch O1 verläuft und durch die relative Lage der Benzyl- und Ferrocenyl-Substituenten gebrochen wird. Damit liegt wie bei **189** das „syn“-Diastereomer vor, welches aus zwei *like*-Dimerhälften zusammengesetzt ist. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind hier insgesamt länger mit 2.738(2) und 2.674(2) Å, gegenüber 2.663(2) und 2.642(2) Å in **186**, und unterscheiden sich deutlicher untereinander. Eine Ursache für diese Asymmetrie ist nicht auszumachen, vermutlich ist die Kombination einer stärkeren und einer schwächeren Wasserstoffbrücke insgesamt günstiger als zwei gleichstarke.

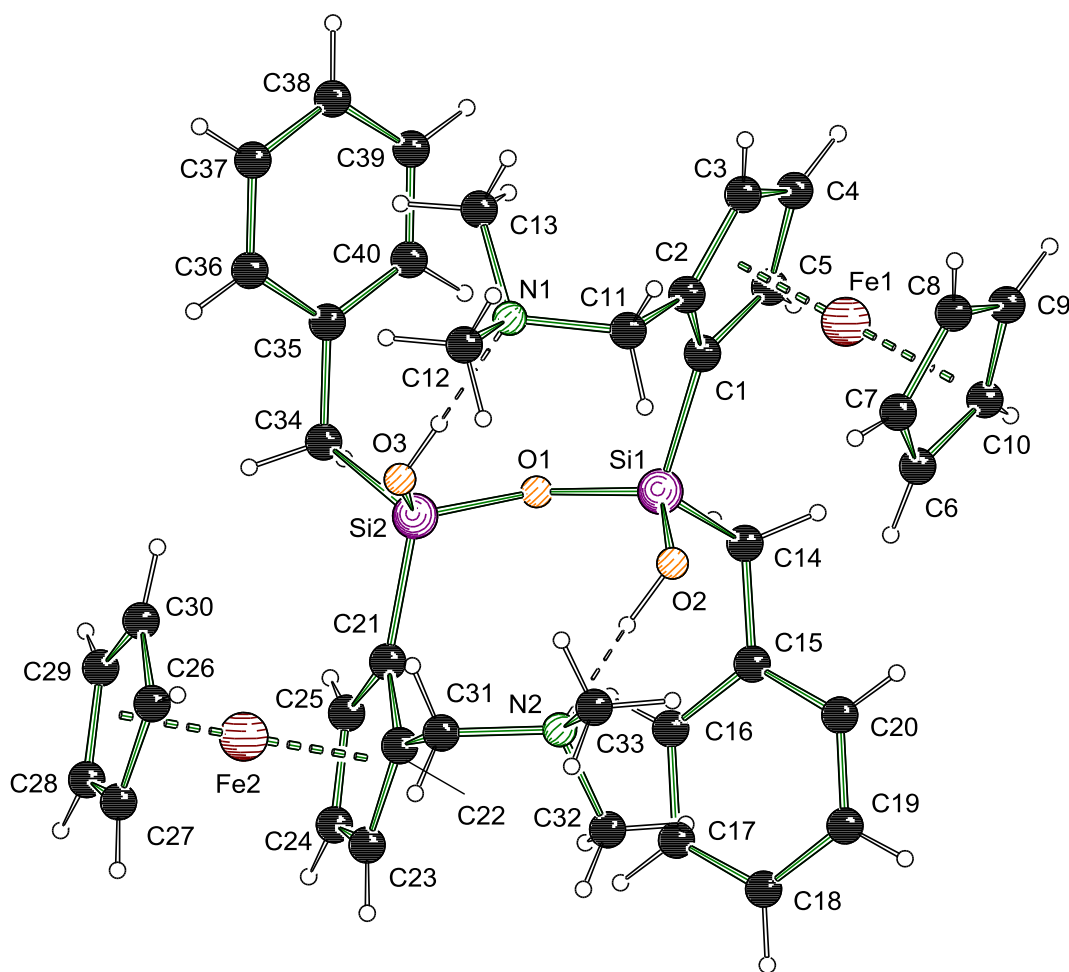


Abb. 70: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**189**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O2 1.618(1), Si1–O1 1.636(1), Si1–C1 1.853(1), Si1–C14 1.873(2), Si2–O1 1.638(1), Si2–O3 1.610(1), Si2–C21 1.849(2), Si2–C34 1.882(2), O2···N2 2.738(2), O3···N1 2.674(2), Si1–O1–Si2 139.7(1).

Die NMR-Spektren der gelösten Kristalle zeigen im Wesentlichen nur Signale eines Diastereomers (Abb. 71). Anzeichen für Spuren eines anderen Diastereomers können nicht ausgemacht werden, daher scheint hier die Gleichgewichtslage noch weiter zugunsten des „syn“-Isomers zu liegen als bei der Phenylverbindung **186**. Damit bietet sich **189** von den hier untersuchten Disiloxandiolen am meisten für weiterführende Studien an.

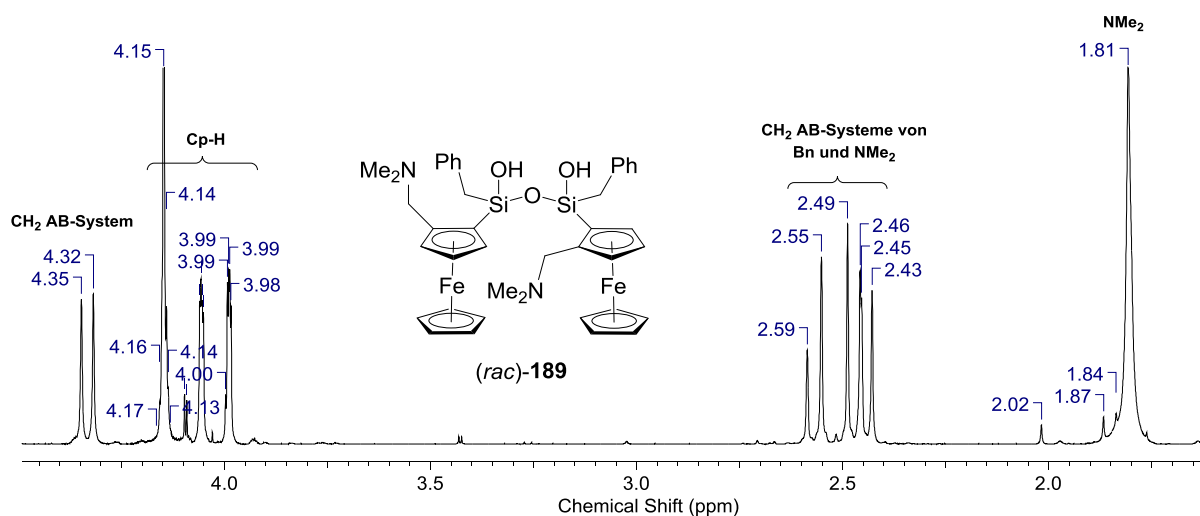
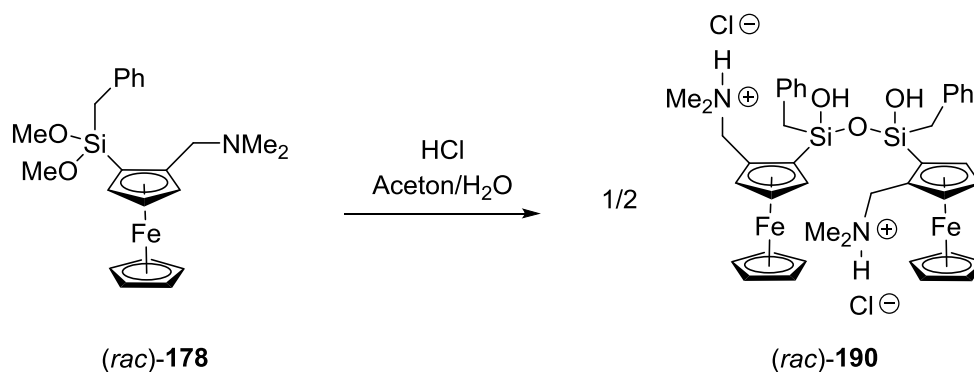


Abb. 71: Ausschnitt aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gelösten Kristalle von **189** in nicht getrocknetem Benzol.



Schema 77: Die HCl-katalysierte Hydrolyse von **178** führt zum Hydrochlorid **190**.

Eine interessante Verbindung, welche bei Versuchen der Salzsäure-katalysierten Hydrolyse von **178** erhalten wurde, ist **190**, welches das formale Dihydrochlorid von **189** darstellt (Abb. 72). $\mathbf{190} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch als gelbe Blöcke im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben der Verbindung **190** enthält die asymmetrische Einheit noch ein Molekül Wasser. Die Chloridanionen sowie das Wassermolekül liegen ein wenig ungeordnet vor, lassen sich allerdings mit keinem Fehlordnungsmodell beschreiben. Die Wasserstoffatome des Wassermoleküls konnten nicht lokalisiert werden und wurden willkürlich positioniert. Die anisotrope Verfeinerung des Wassermoleküls zeigte Konvergenzprobleme, welche nur durch die Verwendung eines höheren DAMP-Parameters (50) stabilisiert werden konnte. Es gibt intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Silanol-Hydroxygruppe, den Chlorid-Anionen und dem Hydrat-Wasser, wodurch ein Koordinationspolymer entlang der b-Achse gebildet wird.

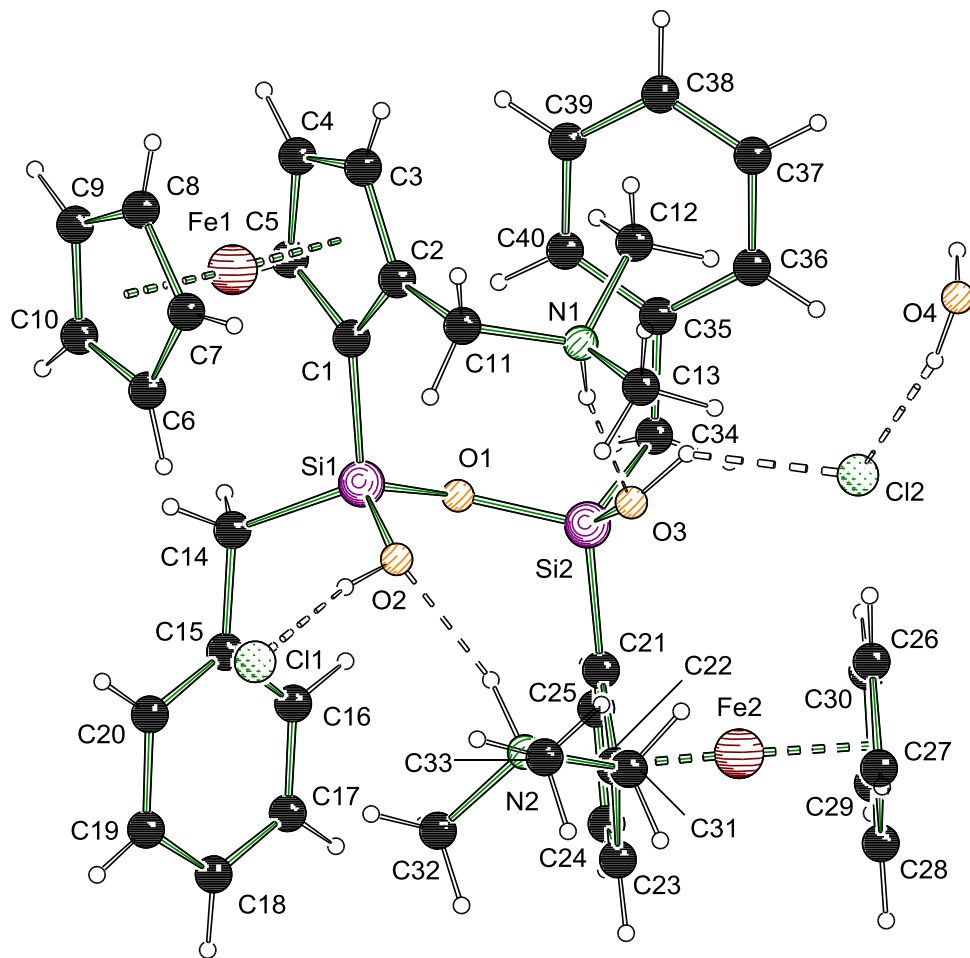


Abb. 72: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**190**·H₂O. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O2 1.633(2), Si1–O1 1.627(2), Si1–C1 1.840(3), Si1–C14 1.862(3), Si2–O1 1.632(2), Si2–O3 1.629(2), Si2–C21 1.850(3), Si2–C34 1.858(3), O2···N2 2.836(4), O3···N1 2.856(4), O2···Cl1 2.979(2), O3···Cl2 2.933(2), O4···Cl2 3.099(5), O4ⁱ···Cl1 3.094(5), Si1–O1–Si2 138.8(2). Symmetriecode: $i = x, y-1, z$.

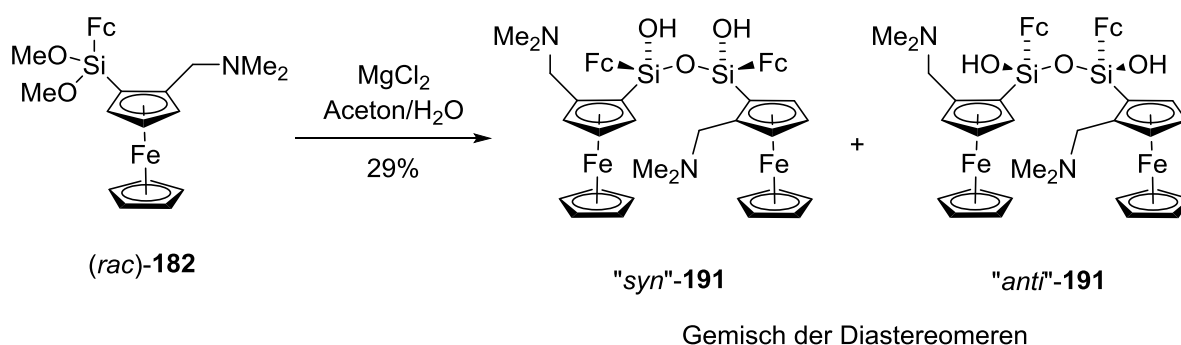
Im Vergleich zu **189** hat sich der Siloxandiol-Grundkörper in **190** wenig verändert. Die Amine sind nun protoniert, wodurch die Rolle der Silanole zu Wasserstoffbrückenakzeptoren wechselt. Diese ihrerseits bilden Wasserstoffbrücken zu den Chlorid-Anionen aus. Die O2···N2- und O3···N1-Abstände sind mit 2.836(4) bzw. 2.856(4) Å deutlich länger als in **189**. Die Längen der Wasserstoffbrücken zwischen den Silanol-Gruppen und Chlorid-Anionen liegen bei 2.979(2) und 2.933(2) Å. Damit bindet **190** stärker an das Chlorid-Anion als ein typisches Silandiol, jedoch schwächer als ein Silandiol-Dimer, welches nach A. FRANZ stärkere Wasserstoffbrücken ausbildet als das monomere Silandiol.^[47] Überdies binden literaturbekannte Disiloxandiole in der Regel an ein einzelnes Chlorid-Anion.^[57] Hier üben die Ammonium-Gruppen offensichtlich einen strukturellen Einfluss aus, welcher dazu führt, dass die Silanol-Gruppen an individuelle Chlorid-Anionen binden.

Tabelle 15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**189** und (*rac*)-**190**·H₂O.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 189	(<i>rac</i>)- 190 ·H ₂ O
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₃ Si ₂	C ₄₀ H ₅₂ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	772.68	863.61
Temperatur [K]	100	150
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.0354(10)	12.3951(4)
<i>b</i> [Å]	19.3902(15)	12.5719(4)
<i>c</i> [Å]	17.5694(12)	13.6964(5)
α [°]	90	78.754(3)
β [°]	101.549(3)	85.109(3)
γ [°]	90	77.113(3)
Zellvolumen [Å ³]	3683.4(5)	2038.65(12)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.393	1.407
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.893	0.944
<i>F</i> (000)	1624.0	904.0
Kristallgröße [mm ³]	0.480 × 0.303 × 0.232	0.3 × 0.2 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.73 bis 58.0	4.24 bis 52.0
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 26,	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	42889	48054
Unabhängige Reflexe	9768 [R _{int} = 0.0289, R _{sigma} = 0.0275]	8022 [R _{int} = 0.0435, R _{sigma} = 0.0316]
Daten/Restraints/Parameters	9768/2/454	8022/10/492
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022	1.045
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0297, wR ₂ = 0.0687	R ₁ = 0.0517, wR ₂ = 0.1262
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0378, wR ₂ = 0.0718	R ₁ = 0.0632, wR ₂ = 0.1337
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.66/-0.67	1.30/-0.68

5.2.3.3 Disiloxandiole und Silandiole aus Ferrocenyilsilan 182

In den vorherigen Unterkapiteln konnte das „syn“-Diastereomer der Siloxandiole **186** und **189** durch Kristallisation erhalten werden. In Lösung lag teilweise ein weiteres Diastereomer vor, vermutlich das „anti“-Diastereomer. Im Falle des sterisch höher substituierten Ferrocenyldimethoxysilans **182** erwies sich die Situation als etwas komplizierter. Die Magnesiumchlorid-vermittelte Hydrolyse lieferte auch hier kristalline Produkte, welche sich als das Disiloxandiol **191** erwiesen (Schema 78). Die isolierte Ausbeute beträgt hier nur 29% und es wurden zwei Kristallsorten des „syn“- sowie „anti“-Diastereomers identifiziert. Es war nicht möglich, beide Isomere voneinander zu trennen, weder durch Umkristallisieren, noch durch „Sortieren“ unter dem Mikroskop, da sich die Kristalle nicht deutlich in ihrem Habitus unterscheiden.



Schema 78: Die Hydrolyse von **182** führt zu einem Gemisch der „syn“- und „anti“-Diastereomere, welche nebeneinander kristallisieren.

Beide Kristallsorten konnten kristallographisch charakterisiert werden. In beiden Fällen liegen verwachsene rote Plättchen vor, welche aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/n$ bei „syn“-**191** (Abb. 73) bzw. $C2/c$ bei „anti“-**191** (Abb. 74) kristallisieren. Das „syn“-Diastereomer weist große Ähnlichkeit zu den beiden bereits diskutierten Disiloxandiolen **186** und **189** auf; es ist wieder *pseudo* C_2 -symmetrisch, wobei die Ferrocen-Substituenten jeweils leicht verschiedene Konformationen aufweisen. Das „anti“-Diastereomer hingegen hat eine exakte C_2 -Symmetrie und eine kristallographische Symmetrieachse verläuft durch O1, somit besteht die asymmetrische Einheit nur aus einem halben Molekül „anti“-**191**. Bei Betrachtung der relativen Konfiguration lässt sich „syn“-**191** als Kondensationsprodukt zweier *like*-Aminosilandiole und „anti“-**191** zweier *unlike*-Aminosilandiole verstehen.

In beiden Isomeren sind die Wasserstoffbrücken zwischen Amin- und Silanol-Gruppe nicht signifikant unterschiedlich in ihren Längen. In „syn“-**191** betragen die $N\cdots O$ -Abstände 2.722(3) und 2.719(4) Å, in „anti“-**191** 2.732(2) Å. Somit beeinflusst die Konfiguration nicht die Länge dieser intramolekularen Wasserstoffbrücken. Deutliche Geometrieunterschiede finden sich hingegen bei Betrachtung der Siloxanbindung. Der Si–O–Si-Winkel ist in „anti“-**191** 140.0(1)° und vergleichbar mit denen in **186** und **189**, in „syn“-**191** beträgt dieser hingegen 152.4(2)° und ist damit deutlich geweitet. Es ist naheliegend, dass der Grund hierfür sterischer Natur ist, daher müssen die nächsten Kontakte zwischen den Substituenten am

Silicium analysiert werden. Die Ferrocenyl-Substituenten in beiden Verbindungen sind rund 3.80 Å entfernt und unterschreiten damit nicht die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.54 Å).^[106] Bei „*anti*“-**191** liegen die Aminoferrocenyl-Substituenten sehr nahe beieinander, der kürzeste Abstand C5–C5' beträgt gerade 3.27 Å und ist damit deutlich kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, allerdings sollte daraus eine Aufweitung des Siloxanwinkels resultieren. In „*syn*“-**191** könnte die Abstoßung zwischen den Aminomethyl-Gruppen ursächlich für den weiten Siloxanwinkel sein. Der Abstand zwischen den Methyl-Wasserstoffen beträgt rund 2.38 Å und unterschreitet damit die Summen der VAN-DER-WAALS-Radien von Wasserstoff (2.40 Å). In der Phenyl-substituierten Verbindung **186** beträgt dieser Abstand 2.56 Å, in der Benzyl-substituierten **189** sogar 2.95 Å. Damit verursachen große Substituenten am Silicium, dass die Aminomethyl-Gruppen näher zusammengeschoben werden, infolge dessen wahrscheinlich der energetische Vorteil des „*syn*“-Diastereomers verringert wird. Möglicherweise verbirgt sich darin auch die Ursache dafür, weshalb bei **191** sogar mehrere Kristallsorten erhalten wurden, während bei den vorher diskutierten Siloxandiolen nur ein Isomer im Festkörper auftrat. In Lösung würde daher zu erwarten sein, dass die anderen Isomere in deutlich größerer Konzentration auftreten sollten.

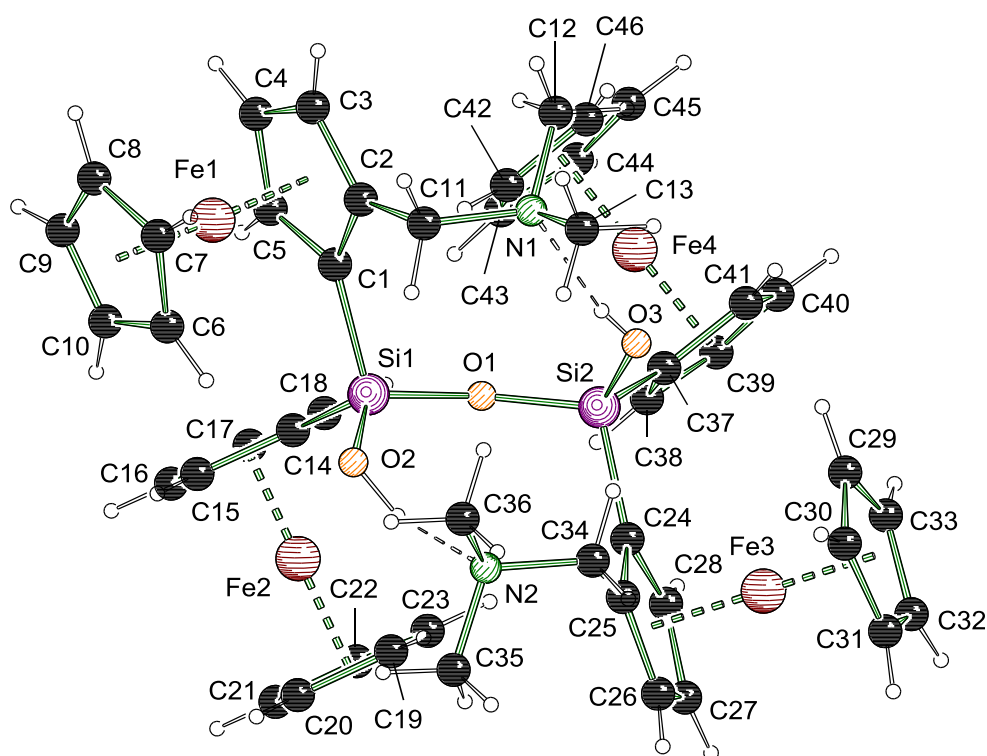


Abb. 73: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung „*syn*“-**191**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O2 1.608(2), Si1–O1 1.624(2), Si1–C1 1.860(3), Si1–C14 1.834(3), Si2–O1 1.617(2), Si2–O3 1.611(2), Si2–C24 1.851(3), Si2–C37 1.847(3), O2···N2 2.722(3), O3···N1 2.719(4), Si1–O1–Si2 152.4(2).

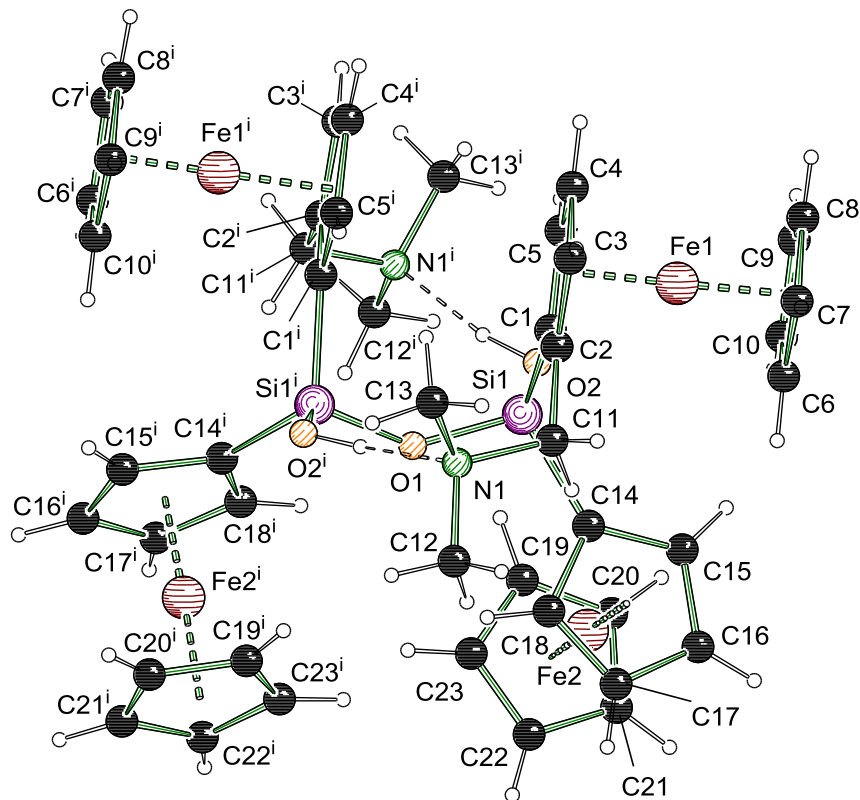
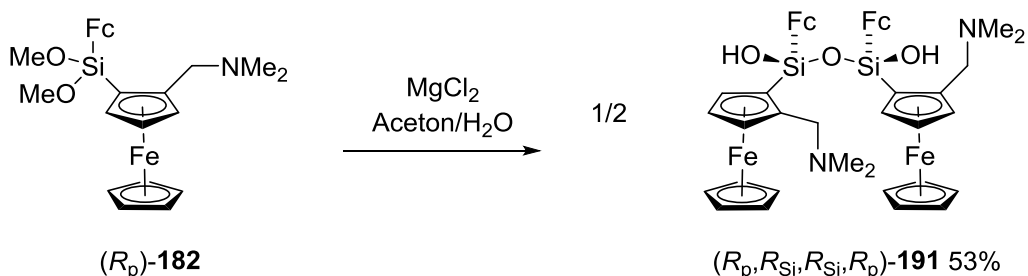


Abb. 74: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung „*anti*“-**191**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O2 1.618(2), Si1–O1 1.631(1), Si1–C1 1.859(2), Si1–C14 1.847(2), O2···N2 2.732(2), Si1–O1–Si1ⁱ 140.0(1). Symmetrieeoperator: $i = -x, y, 3/2 - z$.

Zum Vergleich wurde auch das enantiomerenreine Dimethoxysilan (*R_p*)-**182** mit Magnesiumchlorid hydrolysiert. Durch die Einschränkung der möglichen Isomere sollte das Produktgemisch etwas definierter sein und tatsächlich wurde eine deutlich höhere Ausbeute von 53% an langen roten Nadeln des Disiloxandiols (*R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p*)-**191** erzielt (Schema 79). Im Kristall konnte nur ein Diastereomer beobachtet werden, welches dem „*syn*“-**191** entspricht.



Schema 79: Hydrolyse des enantiomerenreinen (*R_p*)-**182** zum Disiloxandiol (*R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p*)-**191**.

Verbindung (*R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p*)-**191** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als lange rote Nadeln aus einem Aceton/Wasser-Gemisch (Abb. 75). Die Struktur gleicht dem racemischen Disiloxandiol **191** in der Molekülstruktur weitestgehend.

Der größte Unterschied ist das orthorhombische Kristallsystem und die daraus resultierenden Packungseffekte. Diese sind als einziger Grund für die geringen Abweichungen in einigen Bindungswinkeln und -längen anzunehmen, vor allem der leicht verkürzten Wasserstoffbrücke $O2 \cdots N2$ mit $2.654(4)$ Å.

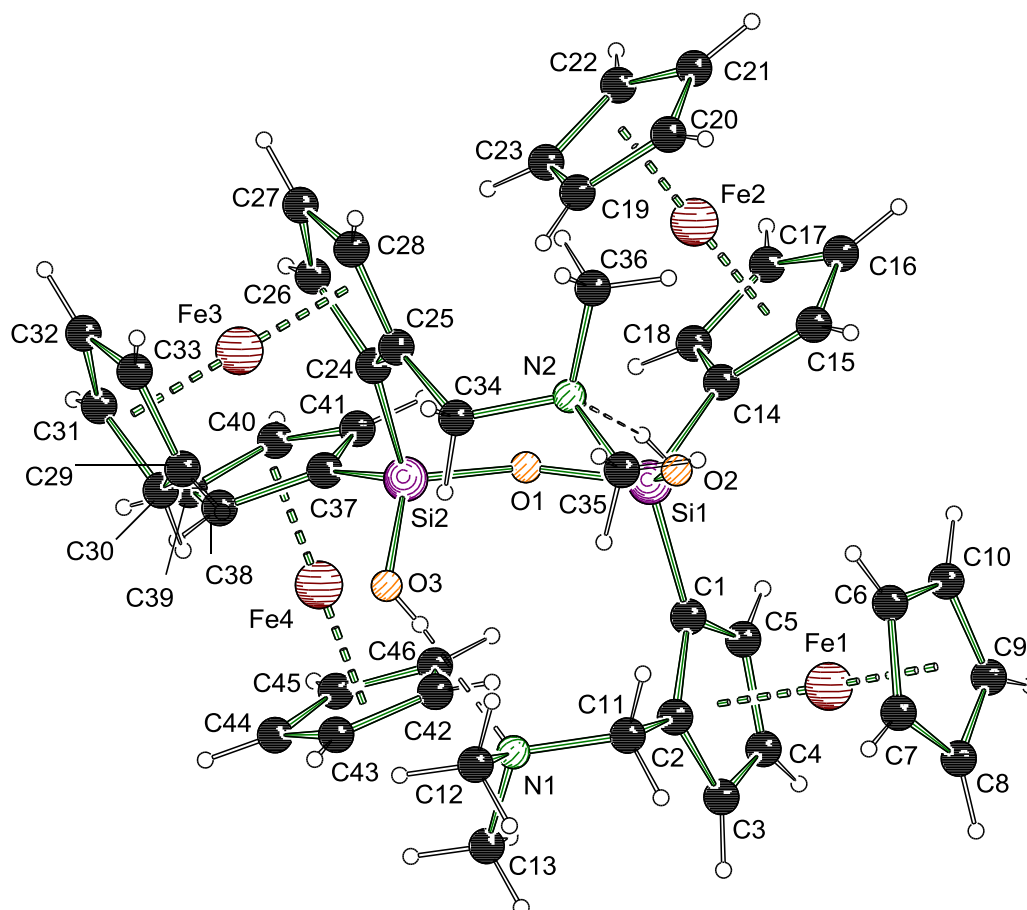


Abb. 75: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung $(R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)$ -**191**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O2 1.611(3), Si1–O1 1.630(2), Si1–C1 1.863(3), Si1–C14 1.853(3), Si2–O1 1.627(2), Si2–O3 1.616(3), Si2–C24 1.857(3), Si2–C37 1.845(3), O2 \cdots N2 2.654(4), O3 \cdots N1 2.695(4), Si1–O1–Si2 147.8(2).

Die Situation in Lösung wurde auch hier näher betrachtet. Aus den erhaltenen Molekülstrukturen ist zu erwarten, dass höhere Anteile anderer Isomere in Lösung zu sehen sind als bei den Phenyl- und Benzyl-Silanen **186** und **189**. Es wurden zum einen der Rückstand einer rasch eingedampften Hydrolyse, also das Rohprodukt, zum anderen die gelösten Kristalle der racemischen und enantiomerenreinen Disiloxandiole verglichen (Abb. 76). Leider zeigte das ^{29}Si -NMR keine ausreichend intensiven Signale, um auch über Nebenisomere Aussagen treffen zu können. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes ist im Bereich der Cp-Protonen aufgrund der zahlreichen überlappenden Signale wenig aufschlussreich. Der Bereich von 2.3 bis 2.9 ppm ist für die Identifizierung von Isomeren hingegen am besten geeignet, da die einzelnen AB-Systeme relativ gut voneinander zu unterscheiden sind und in ihrer chemi-

schen Verschiebung am empfindlichsten auf konstitutionelle Veränderungen reagieren (Abb. 77).

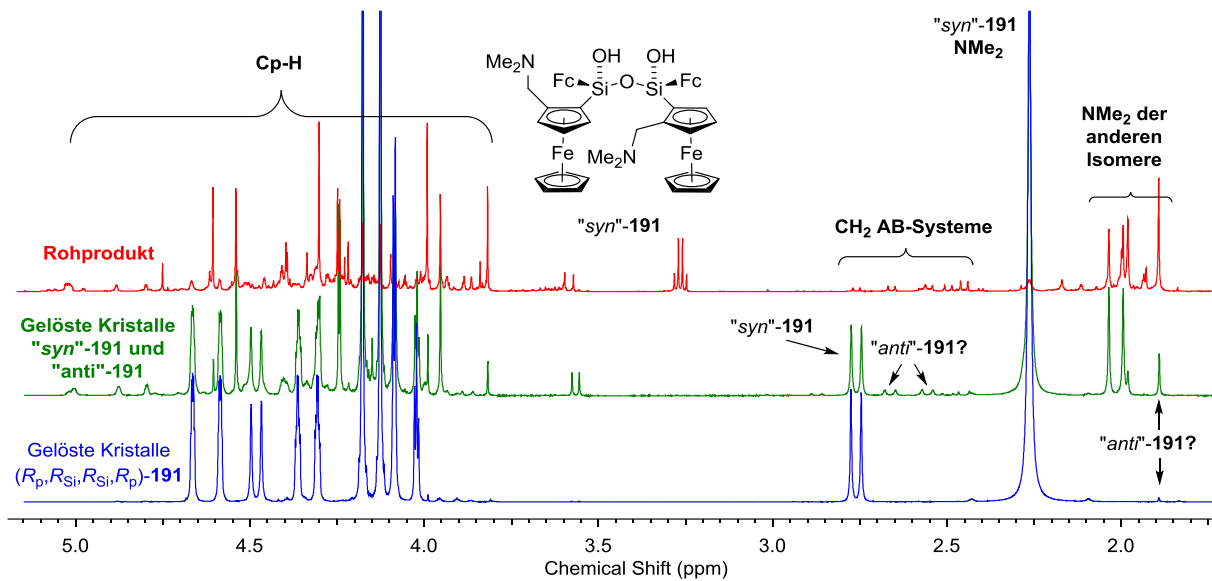
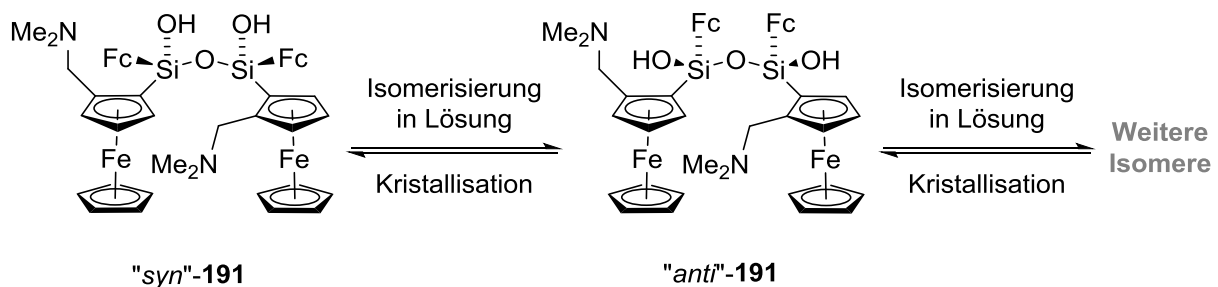


Abb. 76: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des rohen Hydrolyseprodukts von **191**, sowie den aufgelösten Kristallen von „*syn*“-**191** und $(R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)$ -**191**.

Das Rohprodukt enthält tatsächlich mehrere Isomere, von denen sich keines als ein Hauptmengenisomer abhebt. Das im Kristall vorliegende „*syn*“-Isomer macht nur einen geringen Teil im Rohprodukt aus. Im ^1H -NMR-Spektrum der gelösten racemischen Kristalle sind die Signale des Rohprodukts nur in Spuren vorhanden. Eine langsame Isomerisierung wie bei den Phenyl-substituierten Disiloxandiolen scheint also auch hier stattzufinden. Durch Vergleich mit dem Spektrum der enantiomerenreinen Verbindung lässt sich „*syn*“-**191** eindeutig einem Signalsatz zuordnen, da in letzterem nur ein Isomer vorliegt. Welches AB-System dem „*anti*“-Isomer zuzuordnen ist, lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit feststellen. Das AB-System der Nebenisomere mit der höchsten Intensität liegt hier nahe, allerdings können sich die Verhältnisse in Lösung infolge der Isomerisierung verändern (Schema 80).



Schema 80: In Lösung isomerisiert Disiloxandiol **191**, durch die Kristallisation findet wahrscheinlich eine Anreicherung von „*syn*“-**191** statt.

Das ^1H -Spektrum von $(R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)$ -**191** ist besonders interessant, da hier praktisch nur das „syn“ Isomer vorliegt. Die einzigen möglichen Isomere entstehen durch Inversion der Konfiguration eines oder beider Siliciumzentren, wodurch aus dem „syn“-Isomer entweder das „anti“-Isomer entstünde [entspräche damit $(R_p, S_{Si}, S_{Si}, R_p)$ -**191**], oder ein aus *like*- und *unlike*-Hälfte zusammengesetzte Disiloxandiol [$(R_p, R_{Si}, S_{Si}, R_p)$ -**191**]. Letzteres dürfte keinerlei äquivalente Gruppen besitzen, da alle Symmetrien gebrochen und daher auch keine intensiveren Signale im ^1H -NMR zu erwarten sind. Das im ^1H -NMR von $(R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)$ -**191** beobachtete schwache Singulett bei 1.9 ppm könnte hingegen der Dimethylamin-Gruppe des „anti“-Isomers zuzuordnen sein. Leider lässt sich das dazugehörige AB-System nicht auffinden. Möglicherweise befindet sich dieses unterhalb der ^{13}C -Sateliten der intensiveren Signale in dieser Region.

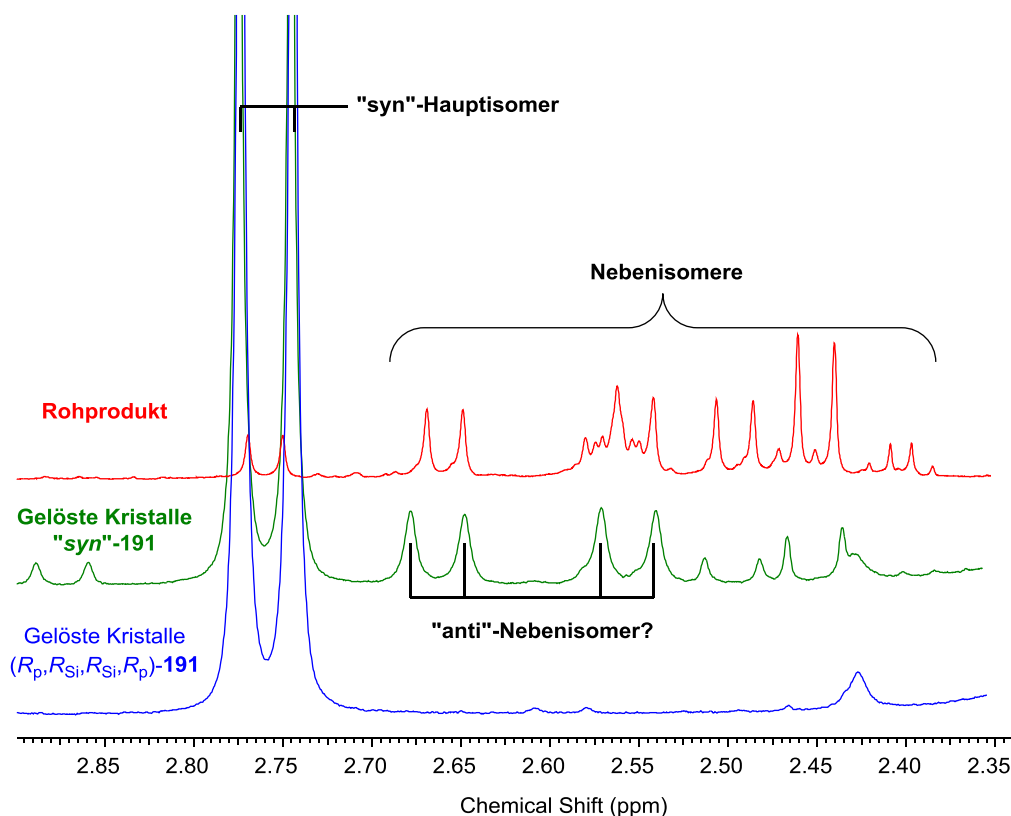
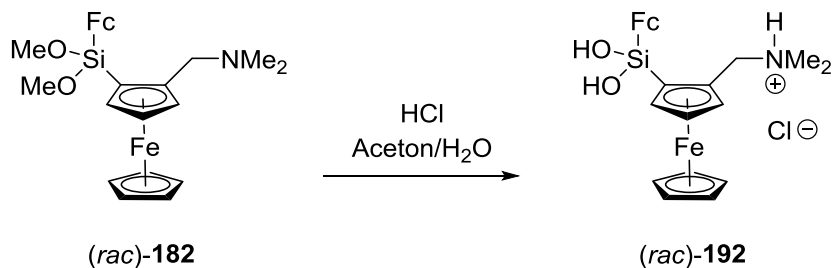


Abb. 77: Vergrößerter Bereich der Methylen-AB-Systeme aus Abb. 76.

Es liegt nahe, dass im Zuge der Kristallisation das am schlechtesten lösliche Isomer ausfällt, wodurch dieses dann in der festen Phase angereichert wird. Dies setzt jedoch einen schmalen Konzentrationsbereich für einen längeren Zeitraum voraus, da bei zu hoher Konzentration wegen des schnellen Abdampfens des Lösungsmittels auch andere Isomere ausfallen, wie im Rohprodukt-NMR zu sehen ist. Daraus ist zu folgern, dass das isolierte Produktgemisch entscheidend von der präparativen Vorgehensweise abhängt, weshalb es lohnenswert sein sollte, weitere Hydrolysemethoden zu testen. Detaillierte Studien zur möglichen Reaktionskinetik sollten sich allerdings auf leichter *per* NMR-Spektroskopie verfolgbare Substituenten stützen, etwa durch Einbau einer Fluorsonde.

Weiterhin konnte eine weitere interessante Molekülstruktur bei Versuchen zur Salzsäure-katalysierten Hydrolyse von **182** erhalten werden (Schema 81). Dabei handelt es sich um das formale Hydrochlorid des Silandiols, was aus mehreren Gründen verwunderlich ist. Zunächst lieferte die basische Hydrolyse stets das Disiloxandiol **191**, daher ist eigentlich davon auszugehen, dass das Silandiol nicht sehr kondensationsstabil ist. Die Anwesenheit von HCl sollte diese Kondensation eigentlich sogar noch begünstigen. Von **192** konnten nur einige Kristalle erhalten werden, welche zunächst für das Disiloxandiol **191** gehalten wurden.



Schema 81: Die Umsetzung von **182** mit Salzsäure liefert Kristalle des formalen Silandiol-Hydrochlorids **192**.

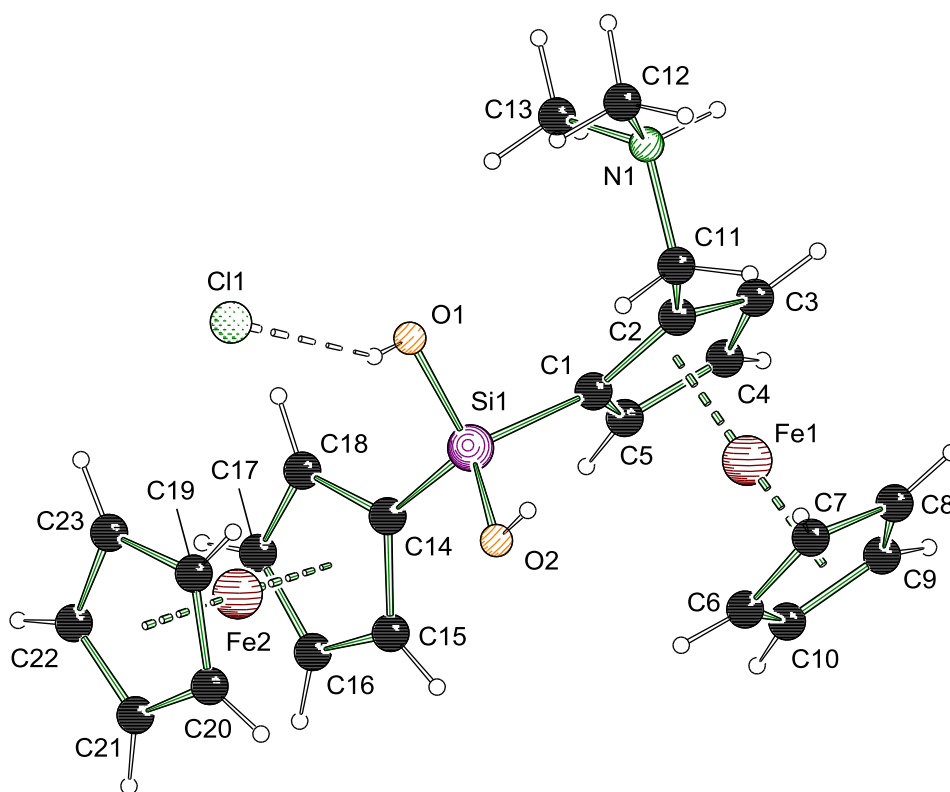


Abb. 78: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung *(rac)*-**192**. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.649(8), Si1–O2 1.631(8), Si1–C1 1.858(10), Si1–C14 1.840(10), O1⋯Cl1 3.134(8), O2⋯Cl1ⁱ 3.175(8), N1⋯Cl1ⁱⁱ 3.120(9). Symmetrieeoperatoren: i = 1–x, 1/2+y, 1/2–z, ii = –x, 1/2+y, 1/2–z.

Verbindung **192** kristallisiert aus einem Wasser/Aceton-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ als verzwilligte gelbe Blöcke (Abb. 78). Durch die Verzwilligung konnte nur ein relativ schlechter Datensatz erhalten werden. Nichtsdestotrotz konnte die Molekülstruktur von **192** sicher bestimmt werden. Die verbrückenden Wasserstoffzentren wurden nur reitend verfeinert, konnten allerdings an plausiblen Positionen lokalisiert werden. Das Chlorid-Anion liegt T-förmig durch drei verschiedene intermolekulare Wasserstoffbrücken koordiniert vor (Abb. 79). Innerhalb der erreichten Messgenauigkeit unterscheiden sich diese jedoch nicht signifikant und liegen im Bereich von 3.120(9) bis 3.175(8) Å. Durch die Wasserstoffbrücken wird ein 2D-Polymer in der kristallographischen ab-Ebene aufgebaut. Der polymere Charakter dieser Verbindung wird auch Ursache für die schlechte Löslichkeit derselben sein, weshalb diese schneller als kristalliner Feststoff ausfällt, ehe es zum Disiloxandiol kondensieren kann. Ein solch mögliches Kondensationsprodukt wurde bei **190**·H₂O im vorherigen Unterkapitel dargestellt. Es bleibt offen, ob dieser Sachverhalt präparativ genutzt werden könnte, um durch Umsetzung mit einer sanften Base zum Silandiol zu gelangen. Die relativ hohe Oxidationsneigung des Ferrocens im sauren Milieu macht diese Vorgehensweise für die hier verwendeten Systeme jedenfalls unattraktiv.

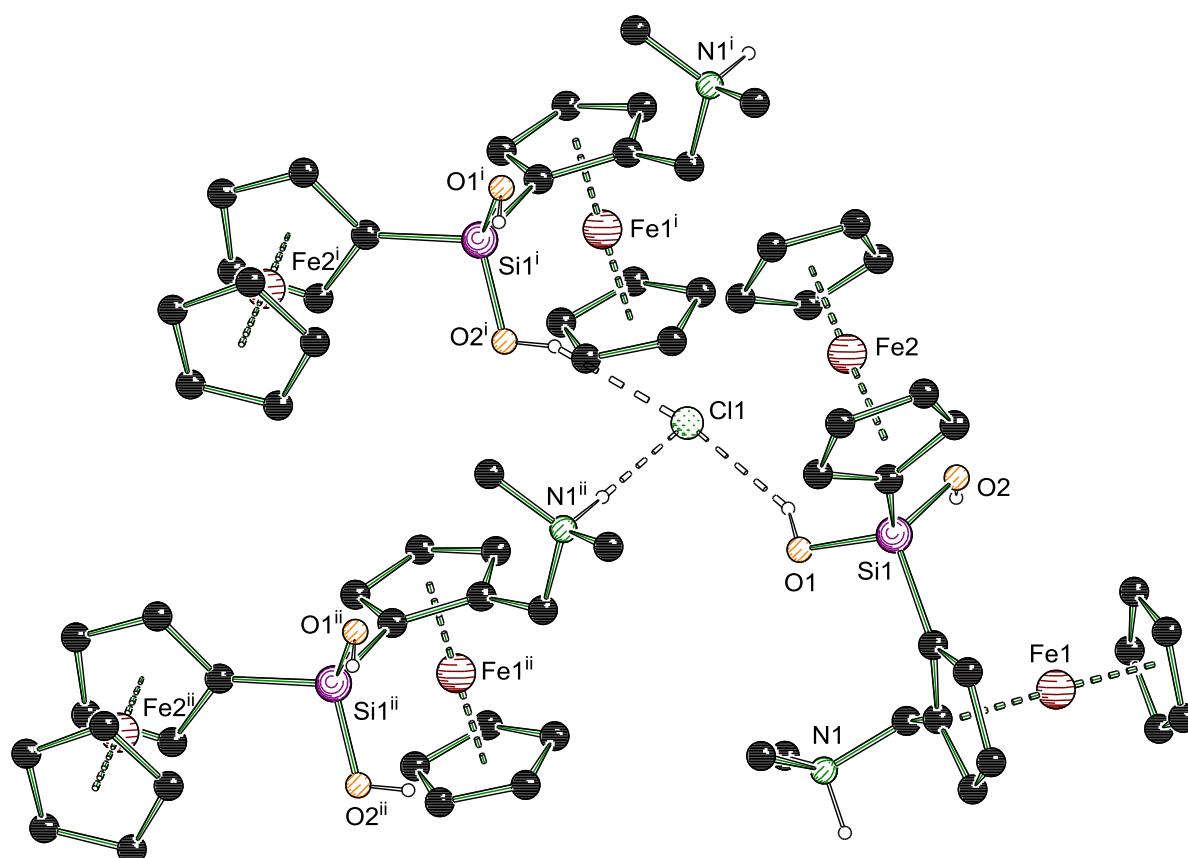


Abb. 79: Erweiterte Molekülstruktur von **192**. Nicht an Wasserstoffbrücken beteiligte Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieeoperatoren: $i = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$, $ii = -x, 1/2+y, 1/2-z$.

Tabelle 16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen „syn“-**191** und „anti“-**191**.

Verbindung	„syn“- 191	„anti“- 191
Empirische Formel	C ₄₆ H ₅₂ Fe ₄ N ₂ O ₃ Si ₂	C ₄₆ H ₅₂ Fe ₄ N ₂ O ₃ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	960.47	960.47
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.8025(4)	21.4087(6)
<i>b</i> [Å]	18.1923(6)	21.0223(7)
<i>c</i> [Å]	17.9925(7)	9.2458(3)
α [°]	90	90
β [°]	90.855(3)	99.433(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4190.1(2)	4104.9(2)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.523	1.554
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.458	1.489
<i>F</i> (000)	1992.0	1992.0
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.10 × 0.05	0.155 × 0.115 × 0.025
Messbereich 2 θ [°]	4.48 bis 54.0	4.96 bis 56.0
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16,	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 28,
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23,	-27 ≤ <i>k</i> ≤ 27,
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	31598	43307
Unabhängige Reflexe	9116 [R _{int} = 0.0358, R _{sigma} = 0.0398]	4893 [R _{int} = 0.0782, R _{sigma} = 0.0346]
Daten/Restraints/Parameters	9116/0/526	4893/1/264
Goodness-of-fit on F ²	1.028	1.050
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0946	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.0942
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0611, wR ₂ = 0.1035	R ₁ = 0.0484, wR ₂ = 0.0995
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.96/-0.50	0.83/-0.41

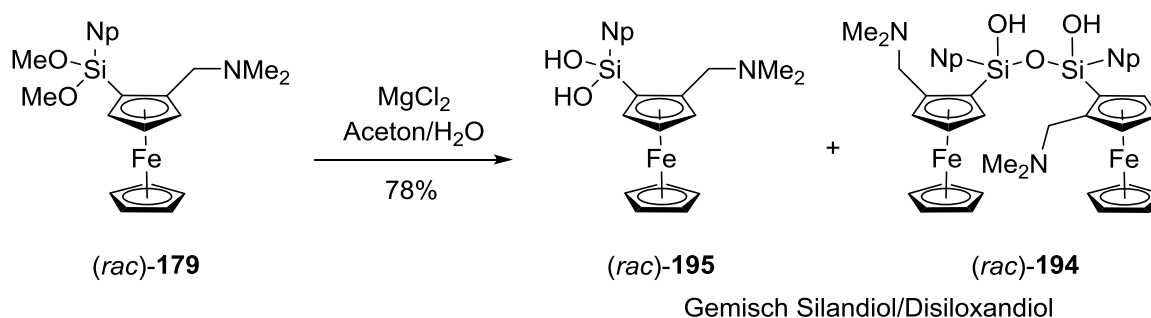
Tabelle 17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-**191** und (*rac*)-**192**^{xviii}.

Verbindung	(R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)- 191	(<i>rac</i>)- 192 ^{xviii}
Empirische Formel	$C_{46}H_{52}Fe_4N_2O_3Si_2$	$C_{23}H_{28}ClFe_2NO_2Si$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	960.47	525.70
Temperatur [K]	100	173
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
a [Å]	12.9792(18)	7.5429(5)
b [Å]	14.0736(18)	10.7933(6)
c [Å]	23.484(3)	26.917(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	93.719(6)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4289.6(10)	2186.7(2)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.487	1.597
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.425	1.525
$F(000)$	1992.0	1088.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.413 \times 0.387 \times 0.214$	$0.35 \times 0.20 \times 0.15$
Messbereich 2θ [°]	5.50 bis 56.0	4.84 bis 54.0
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 17,$	$-9 \leq h \leq 9,$
	$-13 \leq k \leq 18,$	$-13 \leq k \leq 13,$
	$-24 \leq l \leq 30$	$-34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	30567	5183
Unabhängige Reflexe	10295 [$R_{int} = 0.0442,$ $R_{sigma} = 0.0536$]	5183 [$R_{int} = NA,$ $R_{sigma} = 0.0494$]
Daten/Restraints/Parameters	10295/0/526	5183/6/280
Goodness-of-fit on F^2	1.027	1.142
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0333,$ $wR_2 = 0.0661$	$R_1 = 0.0869,$ $wR_2 = 0.2406$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0421,$ $wR_2 = 0.0688$	$R_1 = 0.0986,$ $wR_2 = 0.2450$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.45/-0.44	0.87/-1.16
FLACK-Parameter	-0.006(7)	NA

^{xviii} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.267(1), Zwillingsmatrix (1, 0, 0; 0, -1, 0; -0.45, 0, -1).

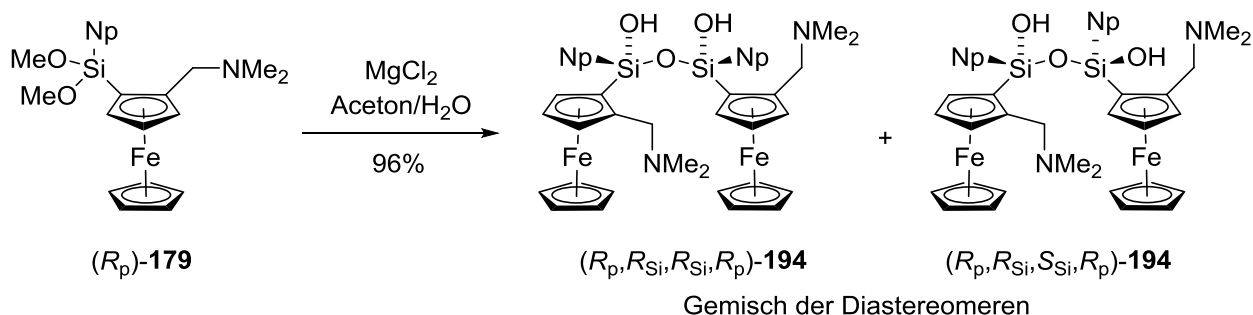
5.2.3.4 Disiloxandiole und Silandiole aus Naphthylsilan 179

Mit derselben Vorgehensweise wie in den vorherigen Unterkapiteln wurden auch Hydrolyseversuche mit dem Naphthyl-substituierten Dimethoxysilan **179** durchgeführt. Im racemischen Fall werden mit dem Magnesiumchlorid-Verfahren gelbe Kristalle erhalten, welche sich als das Silandiol **195** herausstellten (Schema 82). Dieses zeigt ein ausgesprochen gutes Kristallisationsverhalten, was die im Vergleich zum Ferrocenyl-substituierten Dimethoxysilan **180** deutlich höheren Ausbeuten von 78% erklärt. NMR-Spektroskopisch werden jedoch auch die verschiedenen Disiloxandiol-Isomere von **194** beobachtet, genauso wie im letzten Unterkapitel. Daher bezieht sich die Ausbeute auf das kristalline Material, welches nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus einem Aceton/Diethylether-Gemisch erhalten wurde.



Schema 82: Magnesiumchlorid vermittelte Hydrolyse von *(rac)*-**179**.

Ausgehend von *(R_p)*-**179** werden mit derselben Vorgehensweise vergleichbare gelbe Kristalle erhalten mit einer äußerst hohen Ausbeute von 96%. Überraschenderweise sind diese jedoch nicht das Silandiol *(R_p)*-**195** wie im Fall des Racemats, sondern das Disiloxandiol *(R_p, R_{S_i}, R_{S_i}, R_p)}}*-**194**.



Schema 83: Magnesiumchlorid vermittelte Hydrolyse von *(R_p)*-**179**.

Die Situation in Lösung ist vergleichbar mit der im vorherigen Kapitel. Diesmal gelang es jedoch, auch aussagekräftige ²⁹Si-NMR-Spektren zu erhalten (Abb. 80). Daraus lässt sich vor allem zwischen Silandiol und Siloxandiol deutlich differenzieren, da sich deren Verschiebungsbereiche stark unterscheiden. Demzufolge liegt bei dem enantiomerenreinen Hydrolyseprodukt gar kein Silandiol mehr vor, während das racemische hauptsächlich aus dem Si-

landiol besteht. Dies allein ist schon bemerkenswert, da die Kondensationsstabilität hier offenbar auch von der Stereochemie abzuhängen scheint. Des Weiteren können im Bereich von -34 bis -31 ppm zwei bzw. drei vorliegende Isomere identifiziert werden. Das Hauptmengen-Disiloxandiol bei ca. -32.8 ppm sollte dem im Kristall vorliegenden „*syn*“-Diastereomer zuzuordnen sein. Demgegenüber sollte das „*anti*“-Diastereomer dem kleinen Signal bei -33.2 ppm zugeordnet werden, da davon auszugehen ist, dass dieses, wie das „*syn*“-Isomer, zwei äquivalente Hälften besitzt und daher nur ein Singulett erzeugt. Weitere Diastereomere müssten entweder unterschiedlich konfigurierte Aminoferrocen-Substituenten oder Siliciumzentren enthalten. Die verbleibenden zwei gleich hohen Signale müssen daher zu diesem Disiloxandiol-Isomer gehören, in welchem ein einzelnes Siliciumzentrum invertiert ist, sodass ein Disiloxandiol aus einer *like*- sowie einer *unlike*-Hälfte vorliegt. Dies folgt daraus, dass diese Signale sowohl in der racemischen als auch der enantiomerenreinen Probe auftreten und somit gleich konfigurierte Aminoferrocene enthalten müssen.

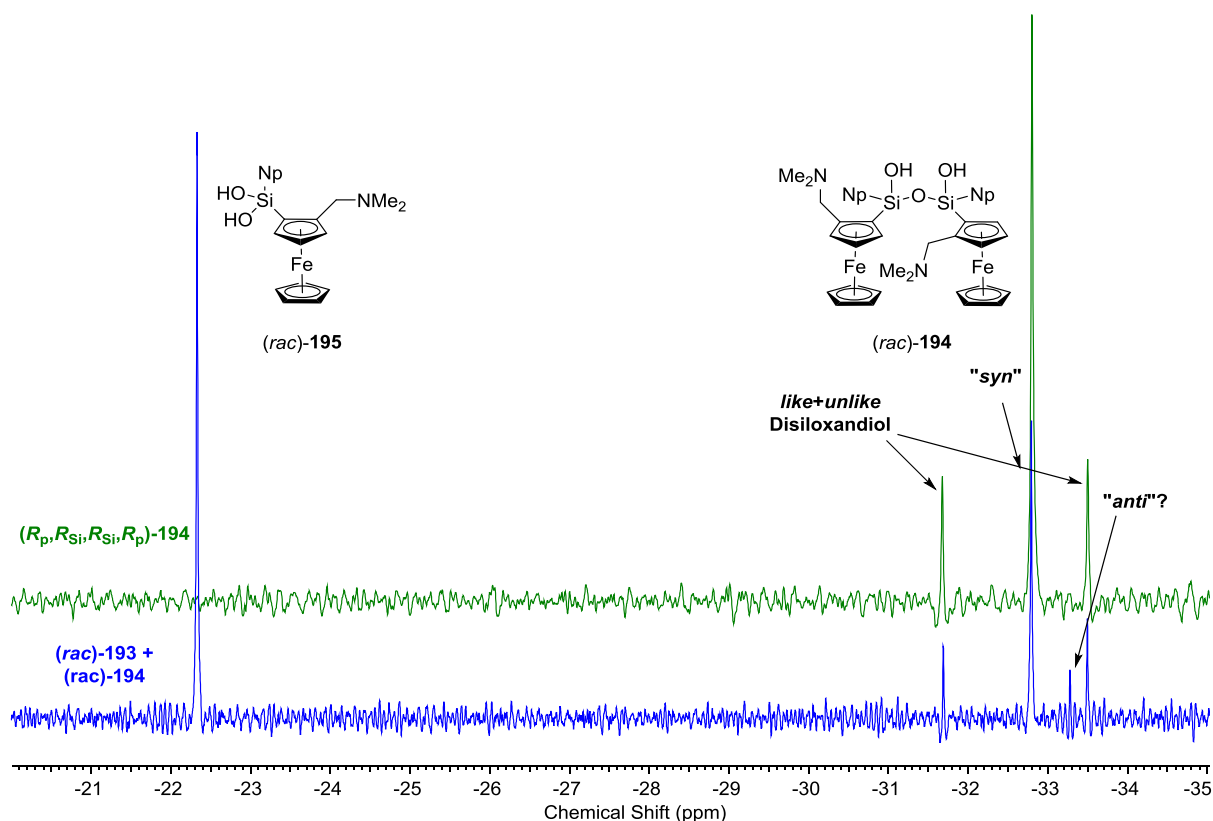


Abb. 80: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Hydrolyseprodukte von $(rac)\text{-195}$ und $(R_p)\text{-194}$.

Diese Isomerenverhältnisse lassen sich prinzipiell ebenso aus dem ^1H -NMR-Spektrum beider Gemische entnehmen, wobei im racemischen Fall noch weitere Isomere in geringerer Menge vorliegen. Dabei handelt es sich vermutlich um die verbleibenden möglichen Diastereomere mit unterschiedlich konfigurierten Aminoferrocenyl-Substituenten. Die Betrachtung der AB-Signale gleicht prinzipiell der in **191** und wurde bereits im vorherigen Kapitel diskutiert. Interessant ist jedoch eine genaue Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums des enantiomerenreinen Produktgemisches (Abb. 81). Darin lassen sich alle Signale den beiden Dias-

tereomeren eindeutig zuordnen. Es fällt sofort ins Auge, dass die Signale der unsubstituierten Cp-Ringe im Nebenisomer nicht äquivalent sind, das AB-System der CH₂-Gruppe hingegen eine deutlich geringere Aufspaltung hat als im Hauptisomer. Die Aminomethyl-Gruppen des Nebenisomers sind sogar identisch in ihrer chemischen Verschiebung.

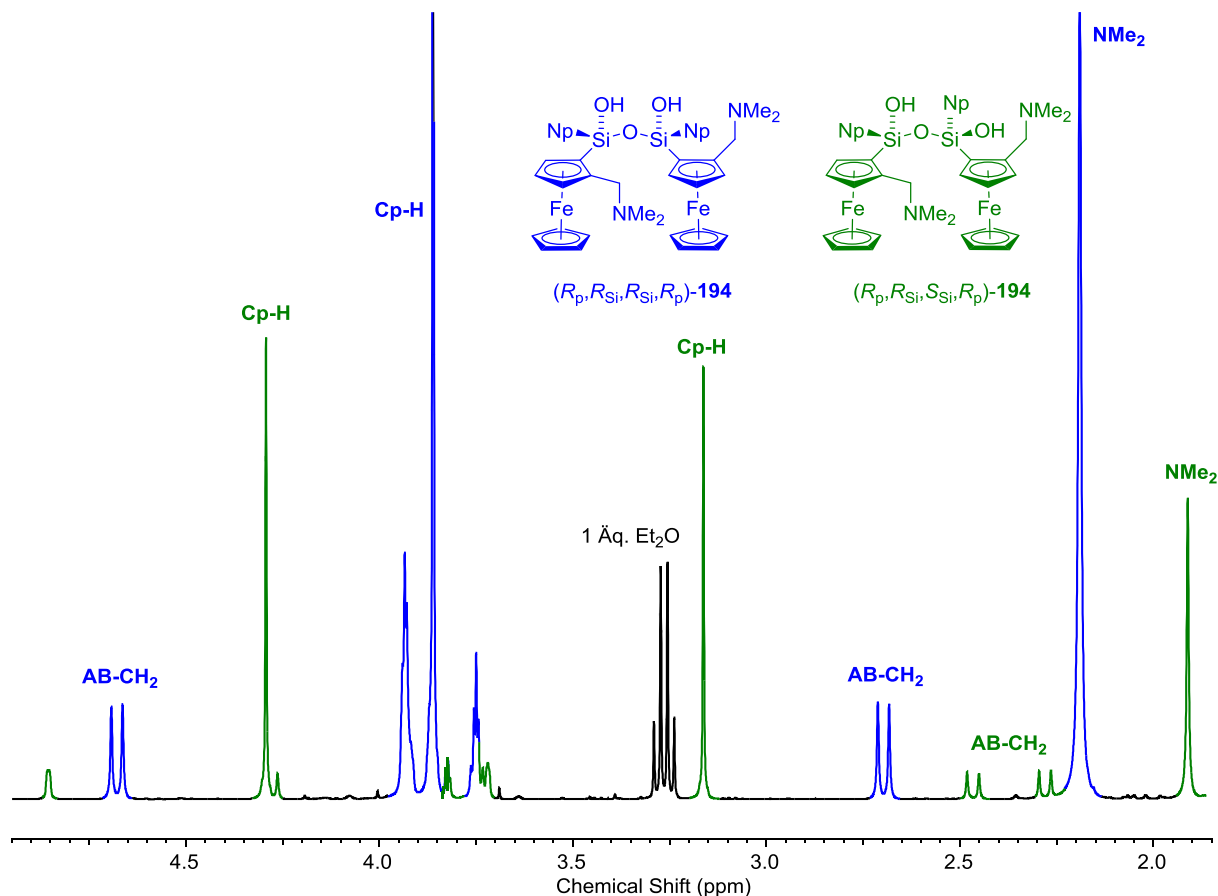


Abb. 81: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches aus der Hydrolyse von (R_p)-179. Signalzuordnungen sind farblich gekennzeichnet.

Bei den erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper wird wieder angenommen, dass es sich jeweils um das Hauptmengenisomer handelt. Es wurden mehrere Kristalle getestet, welche stets dieselben Zellparameter aufwiesen. Verbindung (*rac*)-195 kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe *P*2₁/*n* als gelbe Blöcke (Abb. 82). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Wasserstoffbrücken-Dimer der Verbindung (*rac*)-195. Das vollständige Dimer wird durch ein Symmetriezentrum erzeugt. Vor allem im Bereich des Naphthyl-Substituenten weist die Molekülstruktur ein beträchtliches Schwingungsverhalten auf, welches durch zwei Fehlordnungslagen teilweise behandelt wurde. Da es sich um eine echte Schwingung und keine Fehlordnung handelt, reichen klassische Fehlordnungslagen eigentlich nicht aus. Dies ist die Ursache für die Verschlechterung des R-Wertes. Die Geometrieparameter der weniger von der Schwingung betroffenen Molekülteile konnten jedoch mit einer vernünftigen Genauigkeit bestimmt werden.

Wie für Silandiole typisch, liegt (*rac*)-195 als Wasserstoff-verbrücktes Dimer vor (vergleiche Kapitel 3.1.3). Die inter-Silanol-Wasserstoffbrücken sind mit 2.726(5) Å im Bereich typischer

Silandiol-Dimere.^[47] Die intramolekulare Wasserstoffbrücke durch den Aminhenkel ist mit 2.707(4) Å ebenfalls im Bereich dessen, was auch in den anderen Aminosilanolen in diesem Kapitel beobachtet wurde. Erwähnenswert ist, dass das Silandiol-Dimer heterochiral ist, das heißt, wenn die Kondensationsreaktion aus diesem Dimer beginnen würde, müsste das entstehende Disiloxandiol verschieden konfigurierte Aminoferrocenyl-Substituenten besitzen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Kondensation selbst entweder an monomeren Silandiolen stattfindet oder aus einem höheren Aggregat als dem hier dargestellten. Alle hier beobachteten Siloxandiole wiesen gleich konfigurierte Aminoferrocenyl-Substituenten auf.

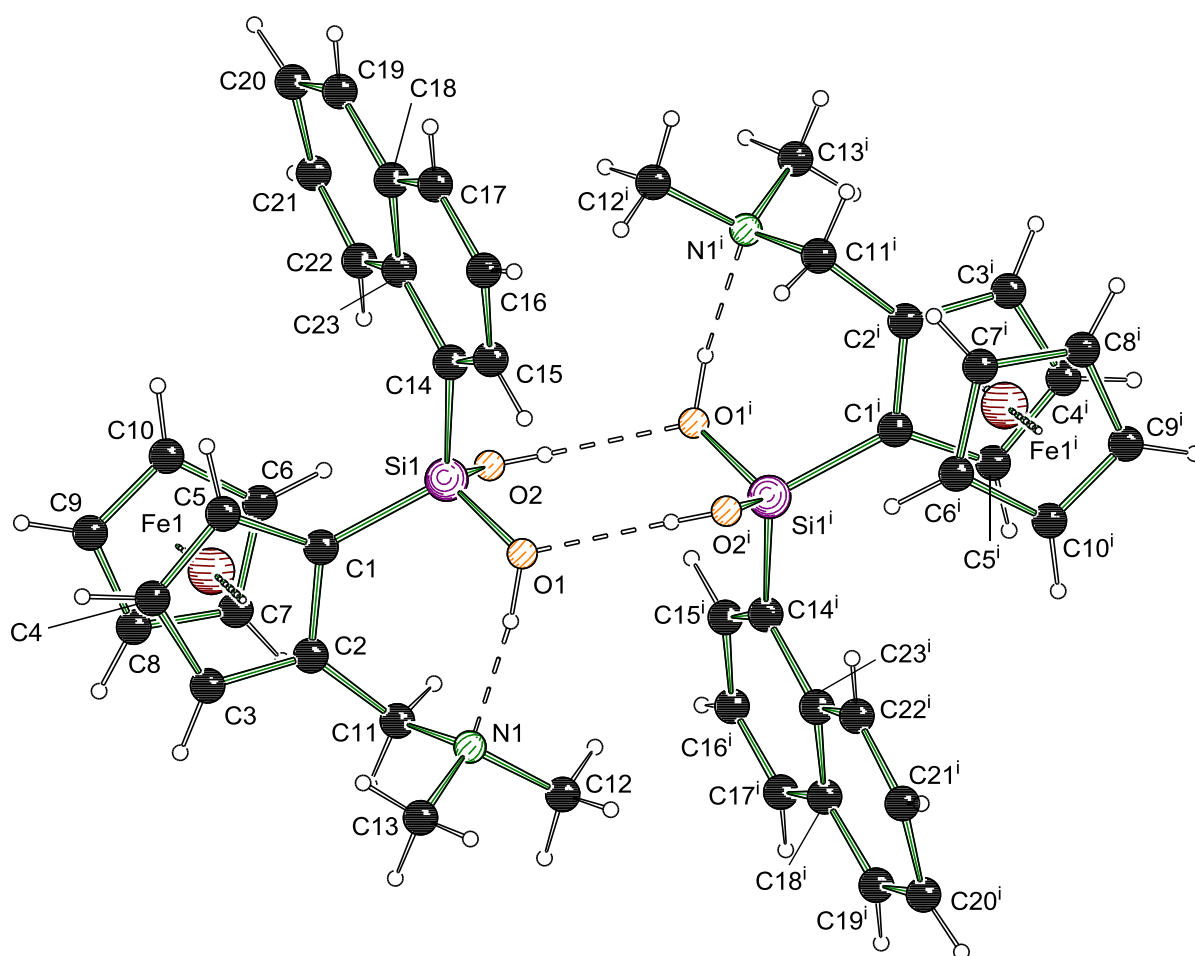


Abb. 82: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**195**. Fehlordnungslage des Naphthyl-Substituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.649(4), Si1–O2 1.641(3), Si1–C1 1.866(4), O1···N1 2.707(4), O2···O1' 2.726(5). Symmetrieeoperationen: $i = 2-x, 1-y, 1-z$.

Verbindung (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-**194** kristallisiert aus Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ als gelbe Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem vollständigen Disiloxandiol noch ein Molekül Diethylether, welches geordnet vorliegt. Wie die meisten Disiloxandiole bisher ist (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-**194** *pseudo* C_2 -symmetrisch und stellt das entsprechende „*syn*“-Diastereomer dar. Der Siloxanwinkel Si1–O1–Si2 von

148.7(2) ° lässt auf eine sterisch vergleichbare Situation wie im Ferrocenyl-substituierten **191** schließen.

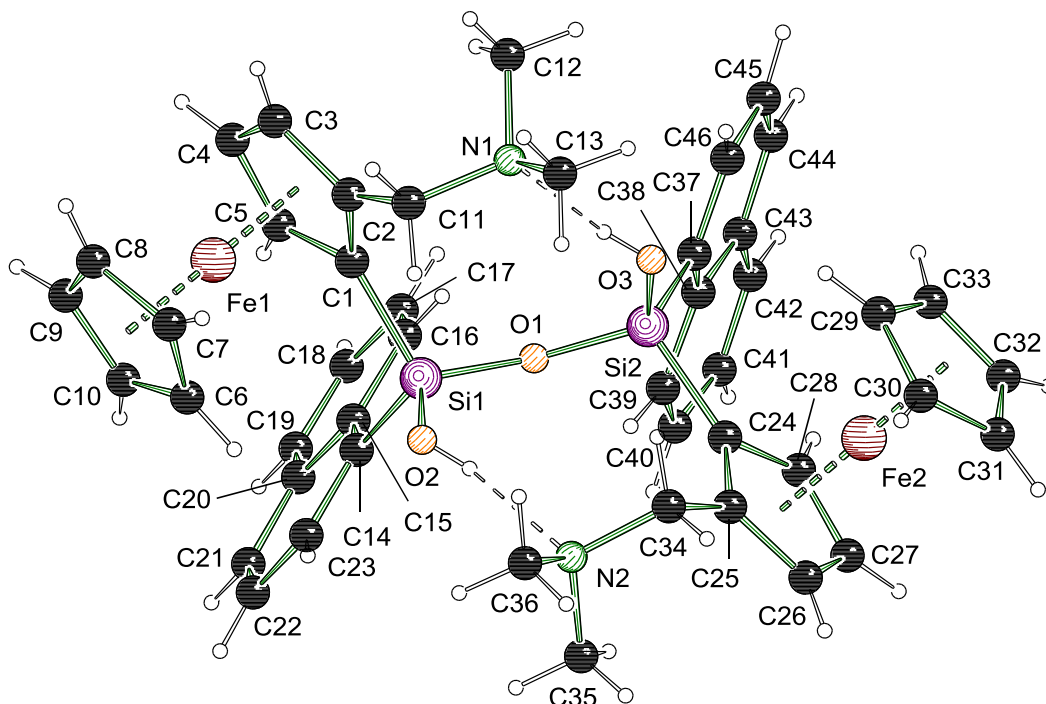


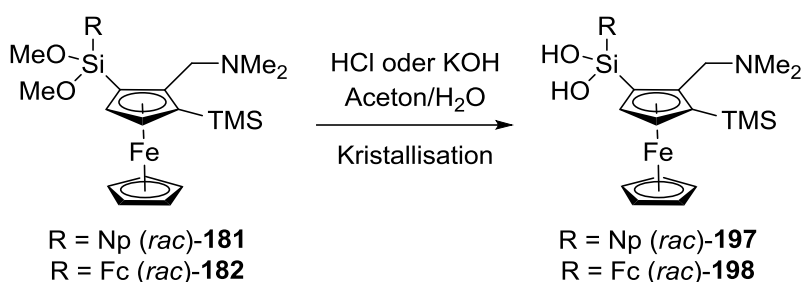
Abb. 83: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-**194**. Cokristallisiertes Molekül Diethylether nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Si1–O1 1.629(2), Si1–O2 1.620(3), Si1–C1 1.853(4), Si1–C14 1.873(4), Si2–O1 1.637(2), Si1–O3 1.617(3), Si1–C24 1.848(4), Si1–C37 1.871(3), Si1–O1–Si2 148.7(2), O2···N2 2.723(4), O3···N1 2.687(4).

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**195** und (*R_p*, *R_{Si}*, *R_{Si}*, *R_p*)-**194**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 195	(<i>R_p</i> , <i>R_{Si}</i> , <i>R_{Si}</i> , <i>R_p</i>)- 194
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₅ FeNO ₂ Si	C ₅₀ H ₅₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	431.38	918.86
Temperatur [K]	146	100
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	13.173(4)	12.987(3)
<i>b</i> [Å]	11.838(5)	16.187(3)
<i>c</i> [Å]	13.877(5)	21.860(4)
α [°]	90	90
β [°]	97.130(7)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2147.3(13)	4595.6(16)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.334	1.328
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.776	0.729
<i>F</i> (000)	904.0	1936.0
Kristallgröße [mm ³]	0.626 × 0.480 × 0.307	0.254 × 0.168 × 0.120
Messbereich 2 θ [°]	5.71 bis 54.0	4.50 bis 52.8
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 12,	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13,
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 18,
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	20907	30298
Unabhängige Reflexe	4644 [R _{int} = 0.0306, R _{sigma} = 0.0284]	9340 [R _{int} = 0.0425, R _{sigma} = 0.0465]
Daten/Restraints/Parameters	4644/0/355	9340/0/555
Goodness-of-fit on F ²	1.180	1.069
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0654, wR ₂ = 0.1304	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0784
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0731, wR ₂ = 0.1343	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0806
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.74/-0.74	0.53/-0.30
FLACK-Parameter	NA	-0.002(7)

5.2.3.5 Einfluss der Silylierung bei **181** und **182**^[105]

Zum Vergleich wurden die beiden zusätzlich silylierten Dimethoxysilane **181** und **182** synthetisiert (vgl. Schema 69, Seite 104). Diese wurden ebenfalls hydrolysiert, wobei in beiden Fällen kristalline Produkte erhalten wurden, welche sich als die entsprechenden Silandiole **197** und **198** herausstellten (Schema 84). An dieser Stelle sollen diese Molekülstrukturen vor allem zu Vergleichszwecken mit den anderen Silandiolen herangezogen werden. Die Situation in Lösung wurde hier nicht derart detailliert betrachtet wie in den Kapiteln zuvor, nicht zuletzt weil die zusätzliche Silylierung mit einer Verschlechterung der Löslichkeit einhergeht. Es ist anzunehmen, dass das Verhalten allerdings vergleichbar ist, also in Lösung durchaus wieder Disiloxandiol-Isomere vorliegen.



Schema 84: Hydrolyse der TMS-substituierten Dimethoxysilane **181** und **182** liefert die entsprechenden Silandiole.

Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/n$ aus Diethylether (Abb. 84). Verbindung **197** kristallisiert als gelbe Blöcke, **198** als eher rote. Es liegen in beiden Fällen Wasserstoffbrücken-Dimere vor, welche analog zu **195** aufgebaut sind. Die Längen der Wasserstoffbrücken liegen in dem zuvor schon beobachteten Bereich und schwanken zwischen 2.648(2) (O2...N1 in **197**) bis 2.713(3) Å (O1...N1 in **198**). Es kann kein wesentlicher Einfluss durch die zusätzliche TMS-Gruppe festgestellt werden. „Anschieb“-Effekte wie bei den Siloxiden (siehe Kapitel 5.1.5.1) liegen nicht vor. Damit konnte auch für Silandiole gezeigt werden, dass eine zusätzliche Derivatisierung an der anderen *ortho*-Position keinen größeren Einfluss auf die Reaktivität besitzt.

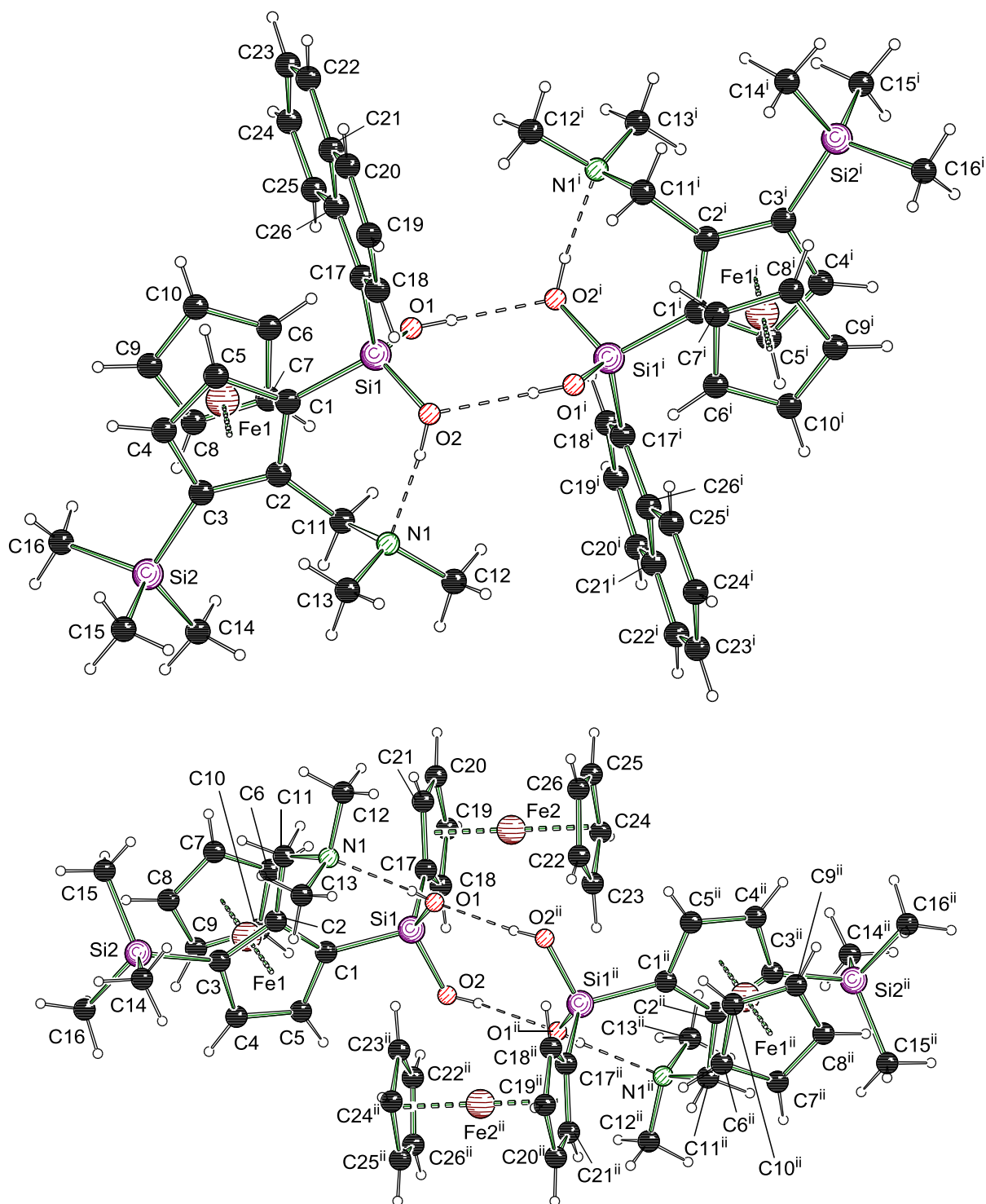


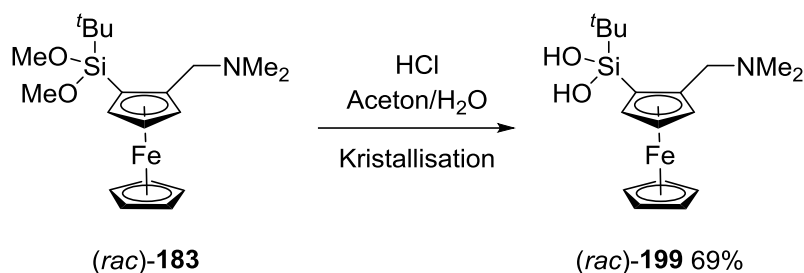
Abb. 84: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **197** (oben) und **198** (unten). Ausgewählte Bindungslängen in **197** (Å): Si1–O1 1.629(1), Si1–O2 1.641(1), Si1–C1 1.852(2), Si1–C17 1.872(2), O1···O2' 2.702(2), O2···N1 2.648(2). Symmetrieoperationen: $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Ausgewählte Bindungslängen in **198** (Å): Si1–O1 1.639(2), Si1–O2 1.618(2), Si1–C1 1.863(3), Si1–C17 1.845(3), O1···N1 2.715(3), O2···O1' 2.691(3). Symmetrieoperationen: $i = 1-x, -y, 2-z$.

Tabelle 19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **197** und **198**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 197	(<i>rac</i>)- 198
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₃ FeNO ₂ Si ₂	C ₂₆ H ₃₅ Fe ₂ NO ₂ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	503.56	561.43
Temperatur [K]	100	173
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	14.5175(5)	8.3578(5)
<i>b</i> [Å]	13.6757(5)	33.5505(17)
<i>c</i> [Å]	14.6276(6)	9.6944(5)
α [°]	90	90
β [°]	116.7530(10)	98.012(5)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2593.25(17)	2691.8(3)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.290	1.385
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.696	1.190
<i>F</i> (000)	1064.0	1176.0
Kristallgröße [mm ³]	0.100 × 0.083 × 0.071	0.30 × 0.30 × 0.10
Messbereich 2 Θ [°]	4.31 bis 54.4	4.41 bis 52.0
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18,	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10,
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17,	-41 ≤ <i>k</i> ≤ 41,
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	108395	22659
Unabhängige Reflexe	5760 [<i>R</i> _{int} = 0.0313, <i>R</i> _{sigma} = 0.0115]	5294 [<i>R</i> _{int} = 0.0551, <i>R</i> _{sigma} = 0.0526]
Daten/Restraints/Parameters	5760/0/302	5294/0/311
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.114	1.043
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0334, <i>wR</i> ₂ = 0.0943	<i>R</i> ₁ = 0.0371, <i>wR</i> ₂ = 0.0722
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0379, <i>wR</i> ₂ = 0.1033	<i>R</i> ₁ = 0.0573, <i>wR</i> ₂ = 0.0807
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.83/-0.80	0.39/-0.33

5.2.3.6 Stabile Silandiole aus *tert*-Butylsilan **183**

Ein kondensationsstabiles Silandiol **199** konnte durch Hydrolyse des *tert*-Butyl-substituierten Dimethoxysilans **183** erhalten werden. Tatsächlich erwies sich **199** als erstaunlich resistent gegenüber der Hydrolyse. Versuche mit verschiedenen Basen führten zu keiner Umsetzung, lediglich die Säure-vermittelte Hydrolyse führte zum Silandiol **199** mit einer isolierten Ausbeute von 69% (Schema 85). In Lösung zeigen die NMR-Spektren lediglich Signale, welche zu dem Silandiol **199** gehören. Hinweise auf die Bildung des entsprechenden Disiloxandiols wie in den sterisch weniger gehinderten Silandiolen der letzten Kapitel wurden nicht beobachtet.



Schema 85: Hydrolyse von **183** zum kondensationsstabilen Silandiol **199**.

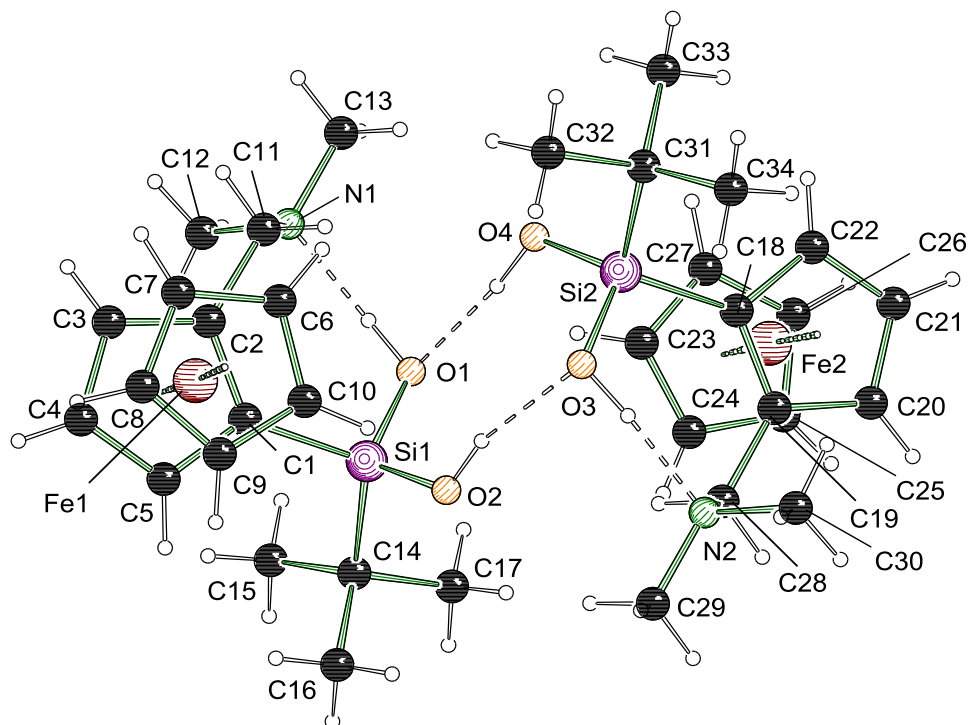


Abb. 85: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **199**. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.644(2), Si1–O2 1.625(2), Si1–C1 1.872(2), Si1–C14 1.887(2), Si2–O3 1.641(2), Si2–O4 1.631(2), Si2–C18 1.864(2), Si2–C31 1.875(2), O1···N1 2.634(3), O2···O3 2.747(2), O3···N2 2.638(3), O4···O1 2.779(2).

Verbindung **199** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ als gelbe Plättchen (Abb. 85). Wie bei den anderen Silandiolen liegt hier ein wasserstoffverbrücktes Dimer vor, welches allerdings nicht mehr inversionssymmetrisch ist und daher vollständig die asymmetrische Einheit ausmacht. Die vier Sauerstoffzentren O1 bis O4 liegen wahrscheinlich aufgrund der sterischen Überfrachtung nicht genau in einer Ebene. Der durch die Dimerisierung gebildete Sechsring Si1–O1–O4–Si2–O3–O2 liegt dadurch nicht mehr, wie bei allen bisher beobachteten Silandiolen, in einer idealen Sessel-Konformation vor, sondern ist leicht verzerrt. Dies äußert sich auch in den Längen der O–O-Wasserstoffbrücken, welche mit 2.747(2) und 2.779(2) Å leicht verlängert und zudem signifikant asymmetrisch sind. Demgegenüber sind die N–O-Wasserstoffbrücken mit 2.634(3) und 2.638(3) Å leicht verkürzt gegenüber den anderen hier beobachteten Silandiolen.

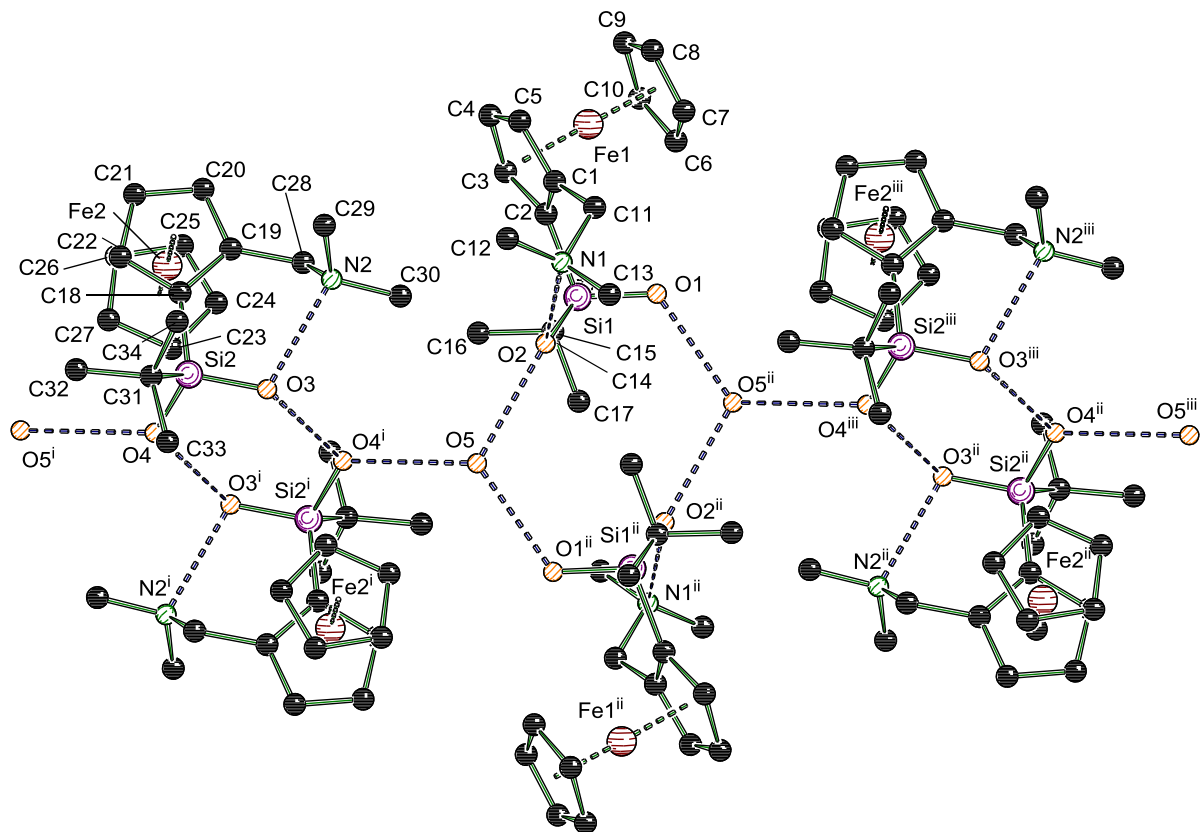


Abb. 86: Erweiterte Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **199**·C₆H₆·H₂O. Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.638(3), Si1–O2 1.637(3), Si1–C1 1.862(4), Si1–C14 1.888(4), Si2–O3 1.645(3), Si2–O4 1.640(3), Si2–C18 1.861(5), Si2–C31 1.852(4), O1···O5ⁱⁱ 2.735(4), O2···N1 2.848(4), O3···N2 2.630(4), O4···O3ⁱ 2.742(4), O4···O5 2.843(4). Symmetrieoperationen: i = 1–x, 2–y, 1–z, ii = 2–x, 1–y, 1–z, iii = x, 1+y, 2–z.

Es konnte noch eine weitere Molekülstruktur von **199** bestimmt werden, wobei die Kristalle aus der NMR-Probe in Benzol erhalten wurden. Dabei wird das Silandiol-Dimer überraschenderweise durch ein Wasser-Molekül aufgebrochen und eine 1D-Polymerstruktur gebildet. **199**·C₆H₆·H₂O kristallisiert verzwillingt aus Benzol im triklinen Kristallsystem und der

Raumgruppe $P\bar{1}$ als gelbe Plättchen (Abb. 86). Die asymmetrische Einheit enthält nun zwei Moleküle **199**, ein Molekül Wasser sowie ein halbes Molekül Benzol auf spezieller Lage. Es liegen einige Zwillingsprobleme vor, wobei die Verfeinerung in beiden Domänen nicht zufriedenstellend gelang. Daher wurde nur mit der Hauptdomäne verfeinert. Die Situation ist nun deutlich komplexer, da die beiden Silandiole unterschiedliche Wasserstoffbrücken-Dimere aufbauen. Eines liegt analog zur wasserfreien Molekülstruktur in einem wasserstoffverbrückten Dimer vor. Das zweite Silandiol-Dimer hingegen wird durch zwei Wassermoleküle erweitert, wodurch ein achtegliedriger Ring aufgebaut wird. Beide Dimere sind inversionssymmetrisch. Über das Wasser O5 findet die Verbrückung der Dimere statt, sodass ein 1D-Polymer entsteht, welches sich entlang (1,-1,0) fortsetzt. Offenbar hat sich diese zweite Molekülstruktur gebildet, da durch Einbau des Wassers die sterische Überfrachtung, welche in **199** in der Molekülgeometrie deutlich wurde, verringert wird. Die Inversionssymmetrie der Dimere in **199**·C₆H₆·H₂O ist wiederhergestellt und die beteiligten Wasserstoffbrücken dementsprechend symmetrisch. In dem kompakteren Dimer sind die O–O- als auch N–O-Wasserstoffbrücken kürzer als im größeren Dimer. Dabei sind O4···O3ⁱ mit 2.742(4) und O3···N2 mit 2.630(4) Å identisch zu den in **199** gefundenen Abständen. Demgegenüber sind O2···N1 mit 2.848(4) und O1···O5ⁱⁱ mit 2.735(4) Å deutlich länger.

Der Vergleich dieser beiden Strukturen lässt darauf schließen, dass sterisch überfrachtete Silandiole eine hohe Tendenz besitzen, Wasserstoffbrücken-Akzeptoren in ihre Dimerstruktur zu inkorporieren. Dies sollte auch mit anderen Akzeptoren wie beispielsweise Chlorid-Anionen denkbar sein. Das formale Hydrochlorid des Silandiols **192** aus Kapitel 5.2.3.3 (vergleiche Abb. 79, Seite 129) könnte so eine weitere Struktur darstellen, wobei dort der Aminhenkel protoniert vorliegt und somit drei Wasserstoffbrücken-Donoren vorliegen.

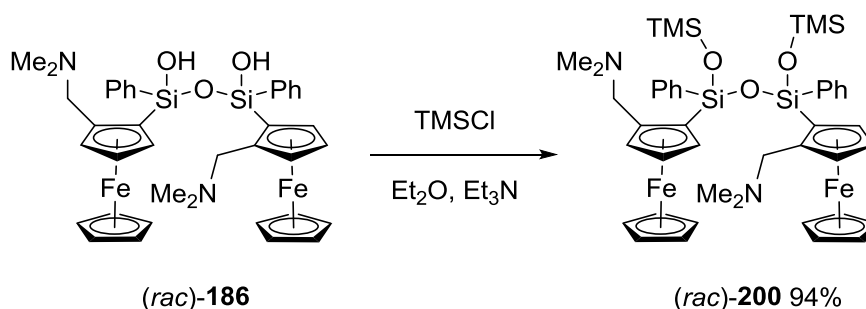
Tabelle 20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**199** und (*rac*)-**199**·C₆H₆·H₂O.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 199	(<i>rac</i>)- 199 ·C ₆ H ₆ ·H ₂ O ^{XIX}
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₇ FeNO ₂ Si	C ₃₇ H ₅₉ Fe ₂ N ₂ O ₅ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	361.33	779.74
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.2692(6)	12.4955(17)
<i>b</i> [Å]	16.7258(6)	13.3231(18)
<i>c</i> [Å]	18.2415(7)	14.0840(17)
α [°]	90	64.660(12)
β [°]	101.842(4)	81.873(11)
γ [°]	90	69.240(13)
Zellvolumen [Å ³]	3663.7(3)	1981.4(5)
Formeleinheit pro Zelle	8	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.310	1.307
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.895	0.834
<i>F</i> (000)	1536.0	830.0
Kristallgröße [mm ³]	0.095 × 0.082 × 0.040	0.10 × 0.10 × 0.01
Messbereich 2 θ [°]	4.41 bis 54.0	5.7 bis 52.0
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,
	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21,	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 16,
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	74078	15878
Unabhängige Reflexe	7995 [R _{int} = 0.0712, R _{sigma} = 0.0434]	7620 [R _{int} = 0.1129, R _{sigma} = 0.3177]
Daten/Restraints/Parameters	7995/4/423	7620/6/466
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037	0.658
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0432, wR ₂ = 0.0861	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.0646
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0671, wR ₂ = 0.0944	R ₁ = 0.1540, wR ₂ = 0.0769
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.43/-0.27	0.48/-0.56

^{XIX} Verfeinerung mit hklf4-Daten. Vermutlich liegt ein stark fragmentierter Kristall vor, da mehrere Unterdomänen auffindbar sind. Kein sinnvoller hklf5-Datensatz konnte erhalten werden.

5.2.4 Umsetzung des Disiloxandiols **186** mit Silicium-Elektrophilen

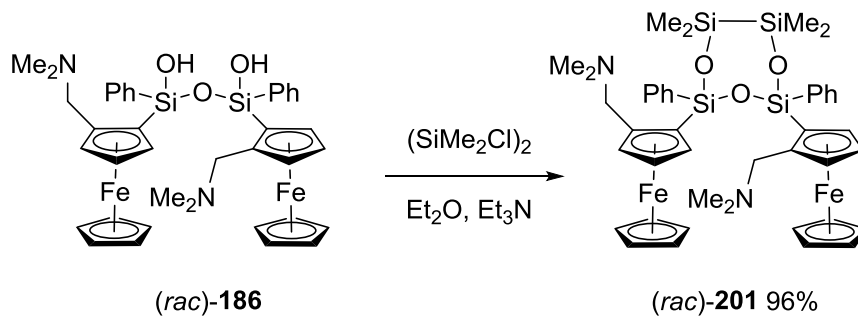
In diesem Kapitel konnte eine Reihe von Diaminodisiloxandiolen und Aminosilandiolen dargestellt werden, ein vollständig kondensiertes Siloxan hingegen wurde nicht beobachtet. Auch bei den Siloxiden aus den Silandiolen im nächsten Kapitel wird nur eine Hydroxygruppe metalliert. Dies wirft die Frage auf, ob die Aminosilane überhaupt noch eine nennenswerte Reaktivität aufweisen oder infolge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung deaktiviert sind. Zu diesem Zweck wurde das Disiloxandiol **186** mit einigen Silicium-Elektrophilen umgesetzt, um die entsprechenden vollständig kondensierten Siloxane zu erhalten. Mit Chlorsilanen reagiert **186** wie zu erwarten unter schneller und vollständiger Silylierung der Silanol-Gruppen (Schema 86). Es entstehen keine nennenswerten Nebenprodukte und **200** konnte ohne chromatographische Aufreinigung nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile in 94% Ausbeute als große rote Kristalle isoliert werden.



Schema 86: Silylierung der Silanol-Gruppen in **186**.

Mit Methoxysilanen konnten, wie schon bei den Monosilanolen, keine definierten Produkte isoliert werden. Vermutlich kann das dabei freigesetzte Methanol unter den vorliegenden Bedingungen wieder am Silicium substituieren und so Methoxysilane erzeugen, wodurch in Folge der ablaufenden Kondensationen verschiedenste Produkte denkbar wären. Dass die Silanole in methanolischer Lösung instabil sind und zu den entsprechenden Methoxysilanen reagieren, konnte aus Versuchen entnommen werden, ESI-MS-Messungen aus Methanol durchzuführen. Dabei wurden fast ausschließlich unerwünschte Methoxysilane detektiert. Mit Dichlorsilanen und Chlorgermanen wurden ebenfalls Versuche durchgeführt, welche zu keinen definierten Produkten führten. Im Fall der Germanium-Elektrophile scheinen zudem Redox-Prozesse mit dem Ferrocen stattzufinden, da die Roh-NMR-Spektren auf paramagnetische Proben hindeuten. Mit Dichlortetramethyldisilan hingegen konnte das interessante cyclische Siloxan **201** isoliert werden. Die Reaktion verläuft ähnlich sauber wie die mit Trimethylchlorsilan und liefert isolierte Ausbeuten von rund 96% (Schema 87). Das Produkt kristallisiert ebenfalls als große rote Blöcke aus und konnte kristallographisch charakterisiert werden. Bei der Reaktion scheint selektiv das siebengliedrige Cyclosiloxan **201** zu entstehen, Anzeichen für Nebenprodukte mit anderen Ringgrößen konnten nicht beobachtet werden. Die Molekülstrukturen beider Verbindungen konnten aufgeklärt werden. Diese stellen interessante Vergleichsverbindungen zu den im Laufe dieses Kapitels diskutierten Disiloxandiolen dar. Durch die Silylierung der Silanol-Gruppen, bzw. der Verbrückung über das Disilan,

kann zudem der Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Molekülgeometrie abgeleitet werden.



Schema 87: Umsetzung des Disiloxandiols **186** zum cyclischen Siloxan **201**.

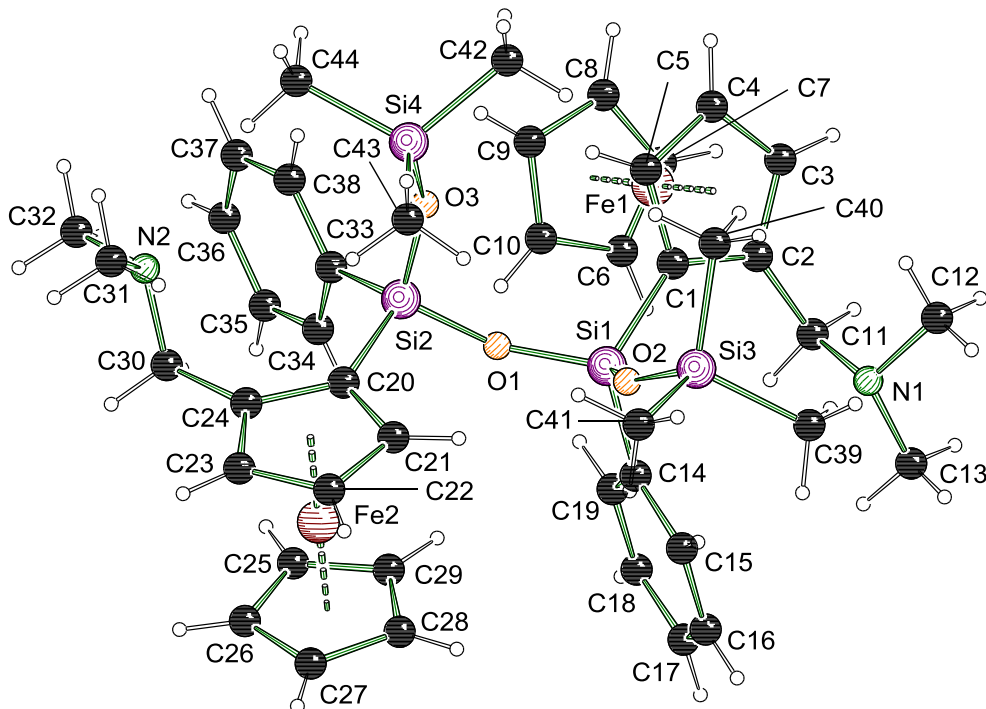


Abb. 87: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **200**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Si1–O1 1.625(1), Si1–O2 1.620(1), Si1–C1 1.847(2), Si1–C14 1.866(2), Si2–O1 1.623(1), Si2–O3 1.622(1), Si2–C20 1.850(2), Si2–C33 1.860(2), Si3–O2 1.647(1), Si4–O3 1.640(1), Si1–O1–Si2 150.1(1), Si1–O2–Si3 146.8(1), Si2–O3–Si4 149.1(1).

Verbindung **200** kristallisiert aus einem Diethylether/Pentan-Gemisch im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als rote Blöcke (Abb. 87). Wie schon das Ausgangs-Disiloxandiol **186** auch, liegt **200** als das „syn“-Diastereomer vor. Der zentrale Siloxanwinkel Si1–O1–Si2 beträgt 150.1(1)° und ist damit rund 10° größer als in dem Disiloxandiol **186**. Eine sterische Abstoßung zwischen den TMS-Gruppen lässt sich aus dem kurzen Abstand

zwischen den Wasserstoffzentren an C41 und C43 von 2.32 Å erkennen (Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien von Wasserstoff 2.4 Å).^[106] Wie bei den Siloxanen aus Kapitel 5.1.4 sind die Amine N1 und N2 leicht zu den benachbarten Siliciumzentren geneigt, allerdings ist auch hier nicht wirklich von einer Koordination zu sprechen, da die Abstände N1...Si1 und N2...Si2 mit 3.93 und 3.97 Å nur knapp der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien (3.85 Å) entspricht.

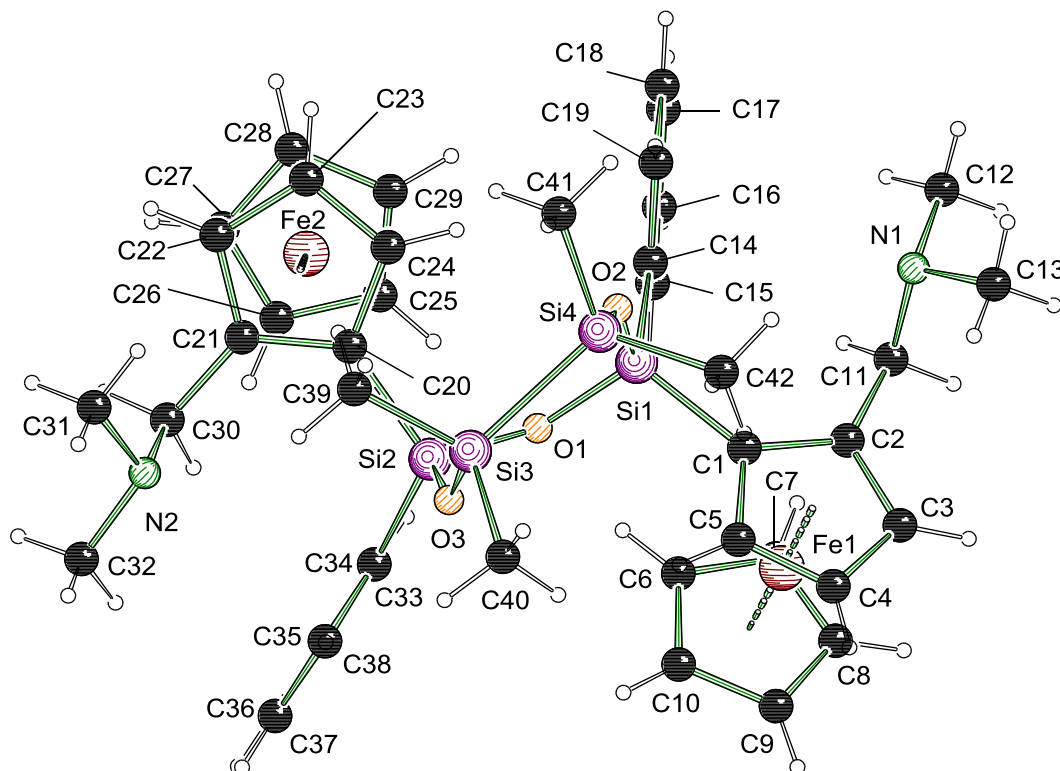


Abb. 88: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **201**. Cokristallisiertes Molekül Diethylether nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Si1–O1 1.642(2), Si1–O2 1.632(2), Si1–C1 1.849(2), Si1–C14 1.869(2), Si2–O1 1.637(2), Si2–O3 1.629 (2), Si2–C20 1.858(2), Si2–C33 1.866(3), Si3–Si4 2.375(1), Si3–O3 1.658(2), Si4–O2 1.659(2), Si1–O1–Si2 138.5(1), Si1–O2–Si4 142.9(1), Si2–O3–Si3 137.0(1).

Verbindung **201** kristallisiert aus einem Diethylether/Pentan-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/n$ als große rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem vollständigen Cyclosiloxan **201** auch ein halbes Molekül Diethylether, welches auf einem Symmetriezentrum liegt. Dass es sich bei dem Lösungsmittel um Diethylether und nicht Pentan, oder ein Gemisch beider, handelt, wird aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gelösten Kristalle ersichtlich. Der Winkel der Siloxanbindung Si1–O1–Si2 ist mit 138.5(1) ° im Bereich des Disiloxandiols **186**. Damit hat die Verbrückung über das Disilan einen ähnlichen Einfluss auf die Molekülgestalt wie die beiden Wasserstoffbrücken zwischen Amin- und Silanol-Gruppen.

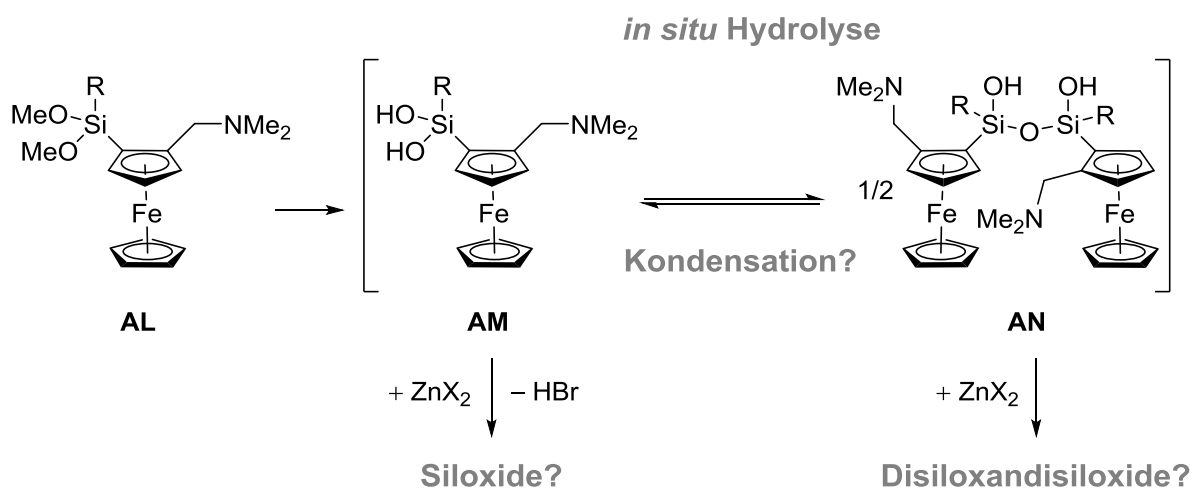
Tabelle 21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**200** und (*rac*)-**201**·1/2 Et₂O.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 200	(<i>rac</i>)- 201 ·1/2 Et ₂ O
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₀ Fe ₂ N ₂ O ₃ Si ₄	C ₈₈ H ₁₁₈ Fe ₄ N ₄ O ₇ Si ₈
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	889.00	1788.99
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	11.2756(3)	10.9706(5)
<i>b</i> [Å]	12.7949(4)	23.7261(9)
<i>c</i> [Å]	16.9084(4)	17.2222(7)
α [°]	75.308(2)	90.0
β [°]	87.164(2)	91.143(4)
γ [°]	74.135(2)	90.0
Zellvolumen [Å ³]	2269.22(11)	4481.8(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.301	1.328
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.784	0.796
<i>F</i> (000)	940.0	1892.0
Kristallgröße [mm ³]	0.15 × 0.05 × 0.05	0.20 × 0.20 × 0.020
Messbereich 2 θ [°]	4.34 bis 54.0	4.36 bis 52.0
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14,	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16,	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29,
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	47916	36392
Unabhängige Reflexe	9895 [R _{int} = 0.0301, R _{sigma} = 0.0224]	8814 [R _{int} = 0.0490, R _{sigma} = 0.0475]
Daten/Restraints/Parameters	9895/0/506	8814/0/514
Goodness-of-fit on F ²	1.016	1.043
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0690	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0833
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0348, wR ₂ = 0.0722	R ₁ = 0.0559, wR ₂ = 0.0908
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.39/-0.21	0.42/-0.49

5.3 Strukturaufklärung der Siloxide aus Silandiolen und Disiloxandiolen

5.3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Im vorangehenden Kapitel wurde versucht, aus Methoxysilanen Silandiole zu erhalten, mit dem Resultat, dass diese in der Regel unter den vorliegenden Bedingungen nicht stabil gegenüber der Kondensation sind. Daher wurden vorwiegend die einfach kondensierten Disiloxandiole erhalten. Die Umsetzung Letzterer würde erwartungsgemäß nur zu den Disiloxandisiloxiden führen. Interessant wären allerdings auch die Siloxide der nicht-kondensierten Silandiole. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Dimethoxysilane **AL** direkt in wässrigen Lösungsmittelgemischen mit den Zinksalzen umgesetzt. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass die Reaktion zu den Siloxiden schneller abläuft als die Kondensationsreaktion zum Disiloxandiol **AN** (Schema 88). Aufgrund der geringen Löslichkeit der aus den Silandiolen **AM** entstehenden Siloxide fallen diese, vorzugsweise als Einkristalle, aus und können kristallographisch charakterisiert werden. Waren die einfachen Aminosiloxide aus Kapitel 5.1 noch teilweise löslich, konnte bei den hier diskutierten keine ausreichende Löslichkeit beobachtet werden, welche eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erlaubte. Über die Situation in Lösung kann bestenfalls aufgrund der Befunde der vorherigen Kapitel spekuliert werden. In diesem Kapitel sollen daher vorwiegend die im Festkörper aufgeklärten Molekülstrukturen vorgestellt und diskutiert werden. Abschließend soll versucht werden, aus den Einzelbeobachtungen ein plausibles Gesamtbild der zugrunde liegenden Reaktionen zusammenzufügen.



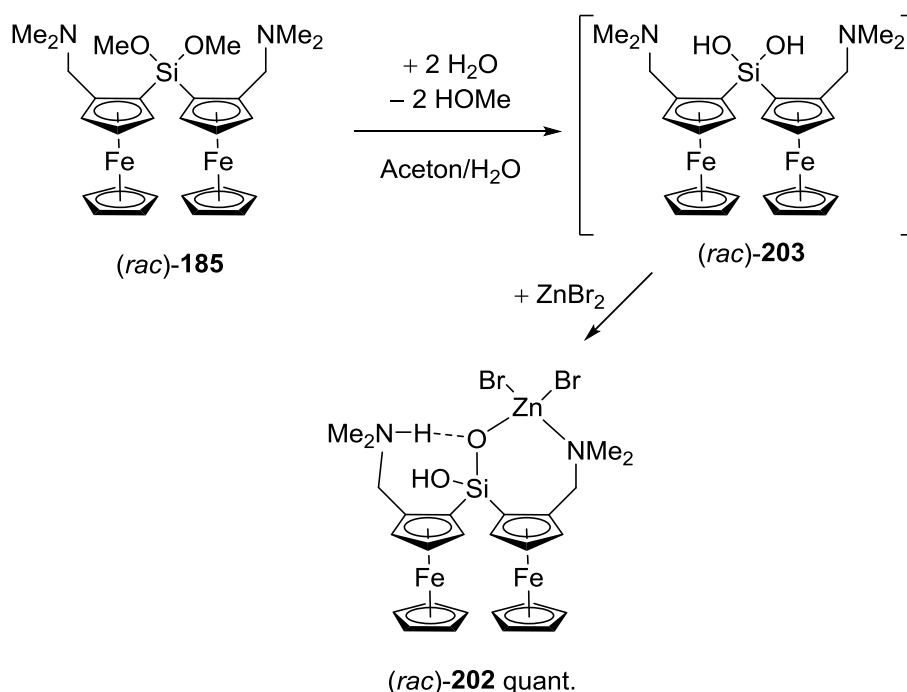
Schema 88: Aufgrund der geringen Kondensationsstabilität der Silandiole **AM** werden die Siloxide direkt aus den Methoxysilanen **AL** dargestellt.

Im Folgenden werden die erhaltenen Siloxidstrukturen unterschieden in nicht-aggregierende, zu Dimeren aggregierende sowie kondensierte Siloxide. Bei den zu Dimeren aggregierenden Siloxiden wurden dieselben Struktur motive wiedergefunden, wie sie bereits in den metallierten Aminosilanolen vorlagen. Im letzten Fall liegen Komplexe des Disiloxandiols vor, welche

aufgrund der Aminhenkel ein von reinen Disiloxandiolen abweichendes Strukturmotiv aufbauen, da es sich hierbei um formal neutrale Liganden handelt.

5.3.2 Ein nicht-aggregierendes Siloxid aus $(\text{FcN})_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ **185**

Ausgehend von dem symmetrisch substituierten Dimethoxysilan **185** konnte das nicht-aggregierte Zinksiloxid **202** dargestellt werden (Schema 89). Die *in situ*-Hydrolyse zum Silandiol und anschließende Reaktion zum Siloxid **202** verläuft wie erwartet. Verbindung **202** kann aus der Reaktionslösung als rote Kristalle erhalten werden. Nach vollständigem Eindampfen und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile konnte das Siloxid **202** in quantitativer Ausbeute isoliert werden. In diesem Fall ist das korrespondierende Silandiol **203** stabil und sogar literaturbekannt. Der Gruppe um JACOB gelang die Darstellung von **203** aus dem entsprechenden Dichlorsilan und beschrieb dieses als vollständig kondensationsstabil.^[49]



Schema 89: Umsetzung von **185** zum nicht-aggregierenden Siloxid **202**.

Die Molekülstruktur von **202** ist im Hinblick auf die im Folgenden diskutierten Siloxide herausragend, da diese zwei Aminferrocenyl-Substituenten enthält. Daher war die Aufklärung im Festkörper hier besonders interessant. Die aus der Stammlösung erhaltenen Kristalle konnten kristallographisch charakterisiert werden. Verbindung **202** $\cdot 1/2$ Aceton kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $C2/c$ als rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle **202** und ein Molekül Aceton. Bei den beiden Molekülen **202** handelt es sich um die beiden möglichen Diastereomere, ausgehend von dem *meso*-Silandiol **203**, welche sich in der Konfiguration des Siliciumzentrums unterscheiden. Es konnte nur eine Kristallsorte in der Lösung ausgemacht werden, ein

Siloxid ausgehend von dem entsprechenden *like*-Dimethoxysilan **185** konnte nicht beobachtet werden. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass tatsächlich nur das *meso*-Isomer der Dimethoxyverbindung **185** entstanden ist. Überraschenderweise passte das Pulverdiffraktogramm des schließlich isolierten Produktes nicht zu der zunächst erhaltenen Zelle. Eine erneute kristallographische Charakterisierung offenbarte schließlich, dass in dem vollständig eingedampften Produkt eine andere Zelle vorlag. Aus Substanz kristallisiert **202** demnach im monoklinen Kristallsystem und der polaren Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält kein Aceton mehr, dafür erneut zwei Moleküle des Siloxids **202**. Die Molekülgeometrie ist in beiden Strukturen identisch. Diese Elementarzelle passt genau mit dem Pulverdiffraktogramm der Gesamtsubstanz überein. Dies ist der einzige Fall in diesem Kapitel, dass ein Siloxid in reiner Form nach dem vollständigen Abdampfen isoliert werden konnte.

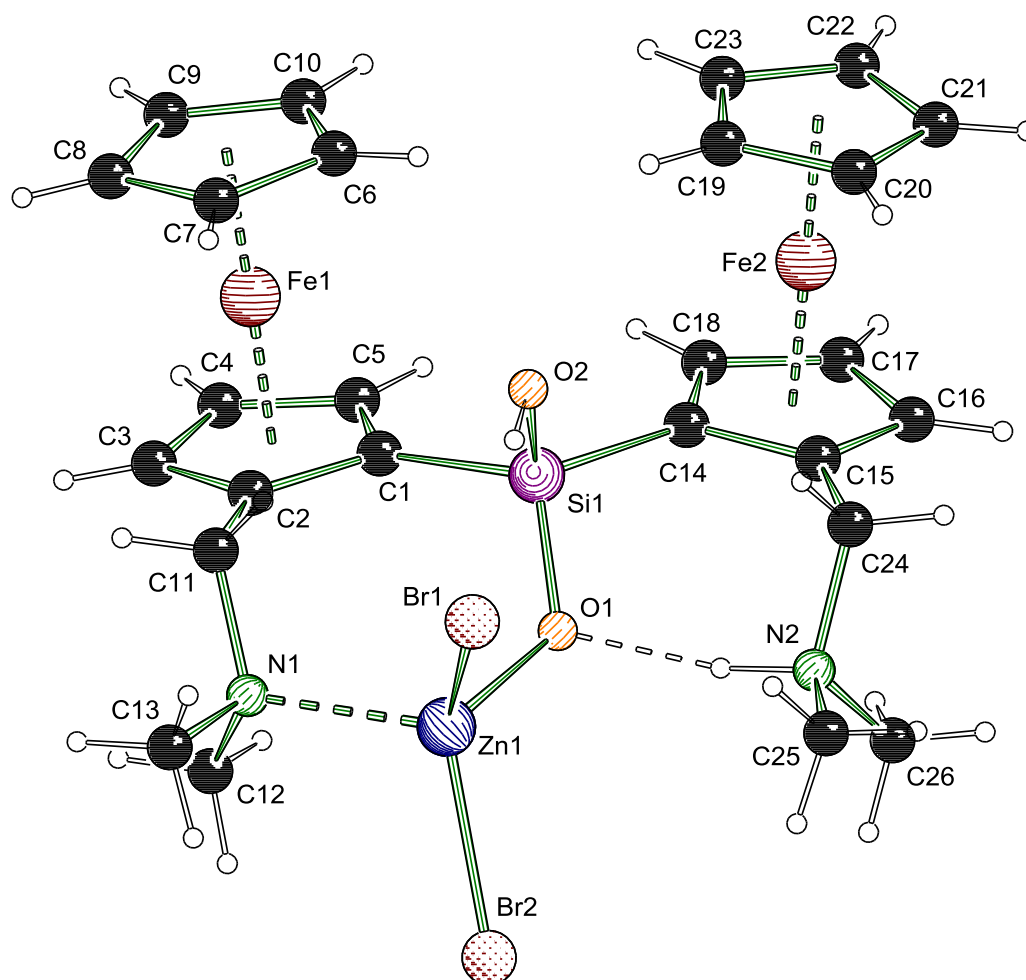


Abb. 89: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **202**·1/2 Aceton. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt. Cokristallisiertes Aceton nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Zn1–Br1 2.423(1), Zn1–Br2 2.368(1), Zn1–O1 1.926(2), Zn1–N1 2.098(3), Si1–O1 1.621(3), Si1–O2 1.648(3), Si1–C1 1.859(4), Si1–C14 1.862(4), N2···O1 2.652(4), O1–Si1–O2 109.9(1), C1–Si1–C14 114.0(2), O1–Zn1–N1 109.4(1).

Die Molekülstruktur weist mehrere bemerkenswerte Merkmale auf. Zunächst findet die Metallierung nur an einer der beiden OH-Gruppen statt. Das Zinkzentrum wird zusätzlich durch eines der beiden Amine koordiniert. Die Zn1–O1-Bindungslänge beträgt in **202** 1.926(2) Å und ist damit etwas kürzer als in den dimeren Siloxiden, in denen meist Längen um 1.97 Å zu beobachten sind. Demgegenüber ist die Zn1–N1-Bindung mit 2.098(3) Å etwas länger als bei den dimeren Siloxiden von 2.06 Å. Damit ist das Metallzentrum etwas näher zum Siloxy-Donor verschoben. Das Wasserstoffatom der metallierten Silanol-Gruppe befindet sich nun am Amin N2. Die Lage der Wasserstoffe an N2 und O2 konnte aus der Differenz-FOURIER-Synthesekarte lokalisiert werden und wurde mit fixierter Bindungslänge verfeinert. Damit wechselt in **202** die Rolle des Wasserstoffbrückenakzeptors zum -Donor und *vice versa* gegenüber dem Silandiol **203**.^[49] Die Länge der Wasserstoffbrücke verringert sich infolge dessen beträchtlich von ursprünglich 2.760(4) im Silandiol **203** zu 2.652(4) Å in **202**. Darin spiegelt sich offenbar die Stabilisierung durch den zwitterionischen Effekt wider, vergleichbar mit den DÄSCHLEIN-Siloxiden.^[98,99] Das intakte Silanol O2 ist nicht mehr an einer Wasserstoffbrücke beteiligt, es ist allerdings auf das Br1 ausgerichtet. Der Bindungswinkel disqualifiziert diese Wechselwirkung als Wasserstoffbrücke, eine relativ starke nicht-kovalente Wechselwirkung liegt jedoch definitiv vor. Dies lässt sich anhand der stark unterschiedlichen Zn–Br-Abstände erkennen; Zn1–Br1 ist mit 2.423(1) gegenüber Zn1–Br2 2.368(1) Å deutlich verlängert. Derartige Wechselwirkungen traten ebenfalls bei den DÄSCHLEIN-Siloxiden zwischen den Ammoniumgruppen und Chloriden am Zinkzentrum auf. Vermutlich deutet sich hierbei die Abspaltung von HBr an. Diese findet unter normalen Bedingungen anscheinend nicht statt, da **202** sterisch zu überfrachtet ist, um ein Dimer zu bilden. Andernfalls wäre das Zinkzentrum koordinativ nicht gesättigt und das Gesamtmolekül somit in einer thermodynamisch äußerst ungünstigen Lage.

Um zu überprüfen, ob sich die Abspaltung von HBr aus **202** thermisch induzieren lässt, wurde eine thermogravimetrische Analyse der eingedampften Substanz durchgeführt (Abb. 90). In der Tat deuten sich mindesten zwei Stufen in der Gewichtskurve an, eine kleinere bei ca. 150 und eine größere bei 200 bis 300 °C. Das exotherme Ereignis in der Wärmekurve bei 240 °C gehört wahrscheinlich zur zweiten Stufe. Die Abspaltung von HBr entspricht einem relativen Gewichtsverlust von 10.4% bzw. 1.65 mg und passt zur TG-Kurve zwischen 200 und 300 °C (Schema 90). Der Kurvenverlauf ab 400 °C entspricht einer einfachen Verbrennung, wobei es sich bei dem Rückstand nur noch um Metallsalze handeln wird. Es ergibt sich die Frage, welcher exotherme Prozess bei 240 °C stattfindet. Eine Abspaltung des Aminhenkels neben dem HBr zu **205** ist denkbar. Dabei würde Dimethylammoniumbromid als Salz anfallen, sowie eine C–O-Bindung geknüpft. In beiden Fällen sollte eine deutliche negative Reaktionsenthalpie zu erwarten sein. Letztlich ist allerdings nicht damit zu rechnen, dass diese Reaktivität präparativ erschließbar ist, da diese Abspaltungsreaktionen bereits in die thermische Zersetzung übergehen. Alle Siloxide zeigen ein Zersetzungsverhalten ab 250 °C; oberhalb dieser Temperatur liegt nur noch ein schwarzer Feststoff vor. Nichtsdestotrotz könnten Verbindungen der Art wie **202** als Vorläufer für ungewöhnliche Verbindungen dienen, vorausgesetzt es ließen sich geeignete Bedingungen für die gezielte Abstraktion von HBr finden.

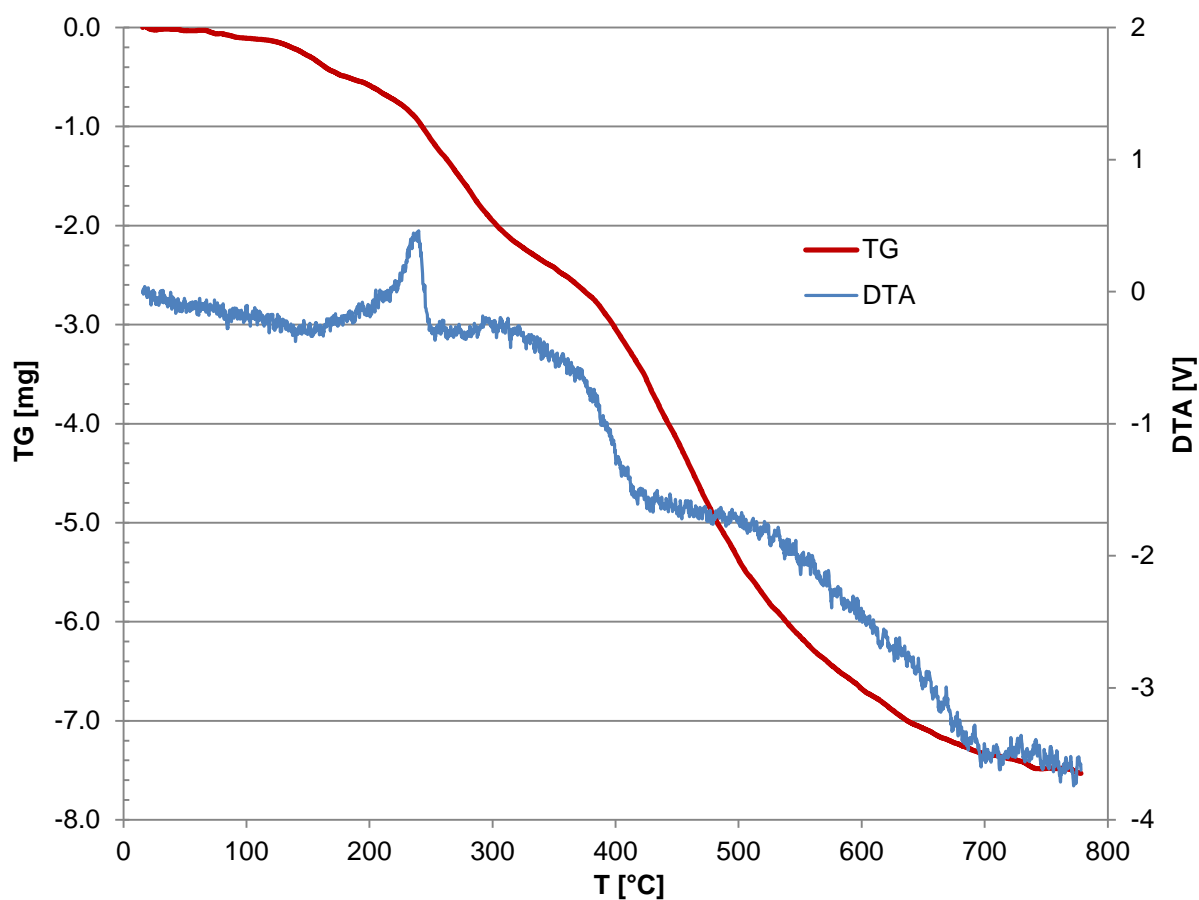
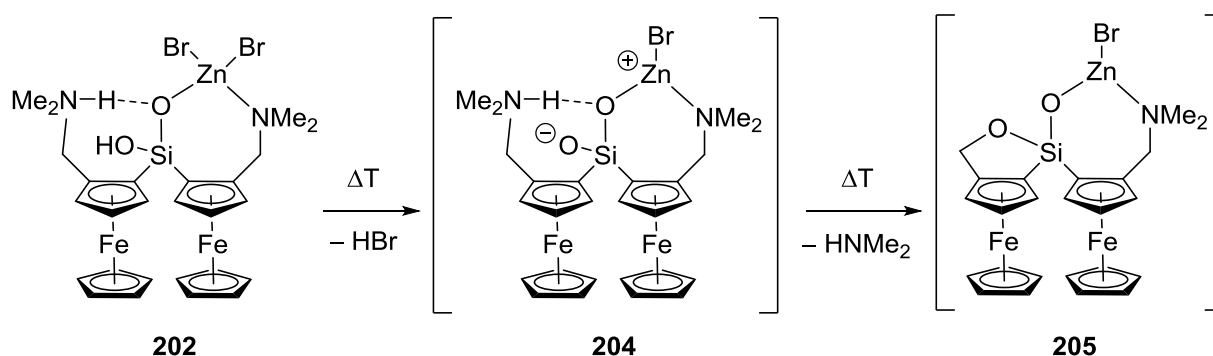


Abb. 90: Thermogravimetrische Analyse (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) des Siloxids **202** gegen Al_2O_3 . Startgewicht 12.4 mg, 5 K/min Temperaturgradient im Argonstrom.



Schema 90: Vermutete Abspaltung von HBr und HNMe_2 während der thermischen Zersetzung von Siloxid **202**.

Tabelle 22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*rac*)-**202**·1/2 Aceton und (*rac*)-**202**.

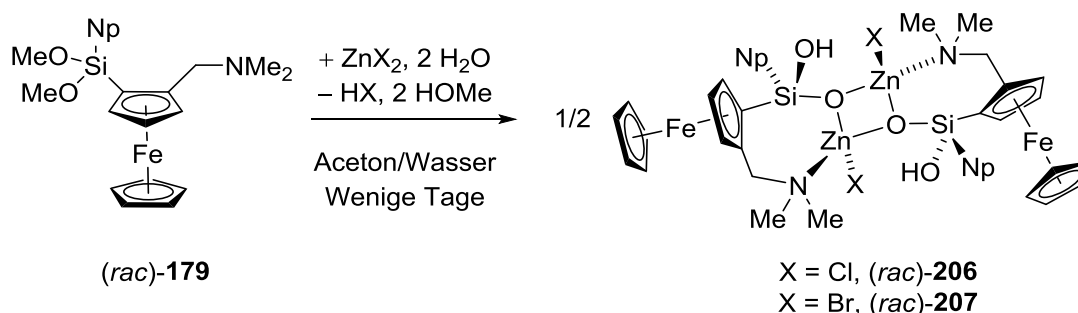
	(<i>rac</i>)- 202 ·1/2 Aceton	(<i>rac</i>)- 202
Empirische Formel	C ₅₅ H ₇₀ Br ₄ Fe ₄ N ₄ O ₅ Si ₂ Zn ₂	C ₂₆ H ₃₄ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ SiZn
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1597.11	771.53
Temperatur [K]	173	100
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁
<i>a</i> [Å]	47.515(3)	9.8916(13)
<i>b</i> [Å]	10.31587(19)	14.438(2)
<i>c</i> [Å]	33.897(2)	20.415(3)
α [°]	90	90
β [°]	132.838(10)	102.936(5)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	12183.5(18)	2841.6(7)
Formeleinheit pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ_{calc}	1.741	1.803
Absorptionskoeffizient μ	4.414	4.726
<i>F</i> (000)	6400.0	1544.0
Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.2 × 0.1	0.218 × 0.175 × 0.109
Messbereich 2 θ [°]	4.68 bis 56.0	4.22 bis 59.3
Indexbereich	-62 ≤ <i>h</i> ≤ 62, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	155090	59808
Unabhängige Reflexe	14609 [R _{int} = 0.0441, R _{sigma} = 0.0233]	16000 [R _{int} = 0.0281, R _{sigma} = 0.0248]
Daten/Restraints/Parameters	14609/0/693	16000/1/667
Goodness-of-fit on F ²	1.045	1.045
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0438, wR ₂ = 0.1182	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0722
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0567, wR ₂ = 0.1275	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0741
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.73/-0.61	0.94/-0.30
FLACK-Parameter	NA	-0.004(2)

5.3.3 Zu Dimeren aggregierende Siloxide

Die meisten erhaltenen Siloxide, welche aus der direkten Umsetzung der Dimethoxysilane mit Zinksalzen erhalten wurden, folgen denselben Strukturprinzipien, wie sie bereits bei den einfachen Aminosilanolen vorgestellt wurden. Dabei kann erneut in *trans*-Siloxide mit C_1 -Symmetrie sowie C_2 -Siloxide unterschieden werden. Bemerkenswert sind dabei zwei Umstände: Erstens sind alle Strukturen aus racemischen Ausgangsverbindungen entstanden, sodass die Steuerung des zentralen Siloxid-Motives hier nicht durch die verfügbare Symmetrie, sondern die Gestalt der Substituenten am Siliciumzentrum herbeigeführt wird. Zweitens wurden keine *cisoiden* Siloxide beobachtet. Aus den DFT-Berechnungen und Beobachtungen in Lösung aus Kapitel 5.1.6 wurde hingegen ein energetischer Vorteil der *cis*-Siloxide gegenüber den C_2 -Siloxiden festgestellt. Im Folgenden werden die erhaltenen Siloxid-Strukturen im Festkörper vorgesellt und diskutiert. Eine Besonderheit stellt das *trans*-Siloxid **207** dar, welches ein ungewöhnliches Intermediat der Hydrolyse darstellt und daher gesondert behandelt wird.

5.3.3.1 Siloxide mit C_1 -Symmetrie

Ausgehend von dem Naphthyl-substituierten Dimethoxysilan **181** konnten mit Zinkbromid und -chlorid isostrukturelle Siloxide **206** und **207** erhalten werden (Schema 91). Dazu wurde **179** in Aceton gelöst und langsam mit dem entsprechenden Zinksalz versetzt, woraufhin nach ein bis zwei Tagen Kristalle der *trans*-Siloxide entstanden. Eine Isolation gelang allerdings nicht, da die Kristalle nicht in homogener Form erhalten wurden. Meist liegen Beimengungen von Zinksalzen sowie weitere Kristallsorten vor, welche teilweise als kondensierte Siloxide identifiziert werden konnten (siehe nächstes Unterkapitel). Einkristalle von **206** und **207** konnten dennoch erhalten und kristallographisch charakterisiert werden.



Schema 91: Umsetzung von **179** mit Zinksalzen zu den *trans*-Siloxiden **206** und **207**.

Beide Verbindungen sind weitestgehend isostrukturell zueinander und unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Zellparametern (Abb. 91 und Abb. 92). In beiden Fällen kristallisieren die Siloxide **206** und **207** aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/c$ als rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils eine Hälfte des inversionssymmetrischen Dimers.

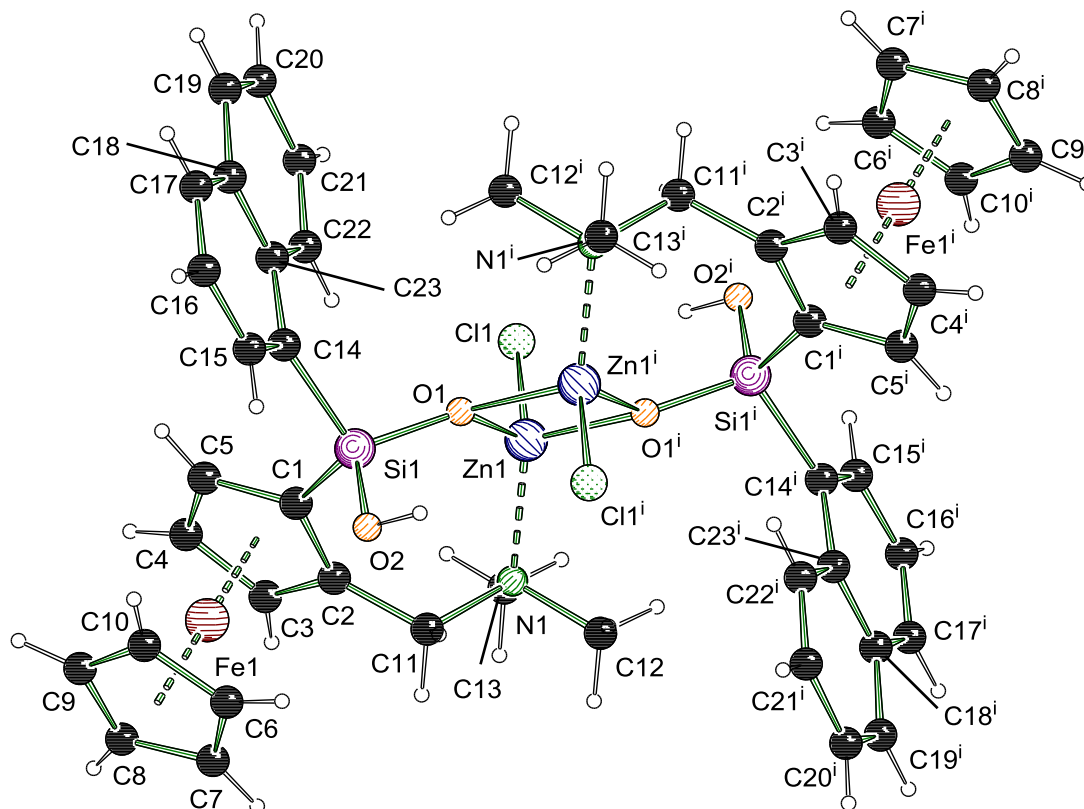


Abb. 91: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **206**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Zn1–Cl1 2.217(1), Zn1–O1 1.962(2), Zn1–O1ⁱ 1.989(2), Zn1–N1 2.066(2), Si1–O1 1.623(2), Si1–O2 1.643(2), Si1–C1 1.841(3), Si1–C14 1.870(3), O1–Zn1–O1ⁱ 84.0(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 96.0(1), O1–Si1–O2 109.3(1). Symmetrieoperation: $i = 2-x, -y, -z$.

In der Molekülgeometrie sind sich beide Siloxide, bis auf die Halogene, völlig deckungsgleich. Der Vergleich mit den *trans*-Siloxiden der einfachen Silanole offenbart keine größeren Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln des zentralen Zn–O–Vierrings. Auch die Si1–O1- bzw. O1–Zn1-Längen fluktuieren im Bereich von 1.61–1.64 bzw. 1.96–1.99 Å, ebenso wie es bei den einfachen *trans*-Siloxiden beobachtet wurde. Daher scheint die Silanol-siloxy-Gruppe im Wesentlichen dieselben Donoreigenschaften zu besitzen wie die einfache Siloxy-Funktion. Der größte konfigurable Unterschied zu den einfachen Aminosiloxiden ist die zweite OH-Funktion am Silicium, wodurch die Siliciumzentren hier zudem stereogene Zentren darstellen. Das Siloxid kann als aus zwei *like*-Hälften zusammengesetzt angesehen werden, wobei diese aufgrund der Inverssymmetrie natürlich jeweils unterschiedlich konfiguriert sind [dies entspräche also beispielsweise ($R_p, R_{Si_1}, S_{Si_2}, S_p$)-**206**]. Wie bei **202** ist eine nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen dem Silanol und Halogen zu vermuten. Die Zn–Cl- bzw. Zn–Br-Bindungen sind mit 2.217(1) bzw. 2.351(1) Å jedoch nicht auffällig verlängert. Aus stereochemischer Sicht sind aufgrund der vier stereogenen Elemente prinzipiell 16 Isomere möglich. Ähnlich wie schon bei den Disiloxandiolen könnte also in Lösung eine deutlich kompliziertere Situation vorliegen; aufgrund der geringen Löslichkeit kann dies nicht näher untersucht werden. Möglicherweise erlaubt jedoch die Betrachtung der Stereochemie Rückschlüsse über den Verlauf der Reaktion des Silandiols zum Siloxid. Bei Betrachtung der

Molekülstruktur des Aminosilandiols **195** (Abb. 82, Seite 135) fiel bereits auf, dass die beiden OH-Gruppen aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Aminhenkel asymmetrisch sind. Daraus resultiert offenbar eine höhere Acidität für eine der beiden OH-Funktionen, was eine Erklärung für die hier beobachtete selektive Bildung der *like*-Dimerhälften liefert. Grundsätzlich ist die Metallierung von Silanol-Gruppen in der Literatur nur unter drastischeren Bedingungen bekannt, was nochmals auf eine höhere Reaktivität der Aminosilanoole hinweist.^[70]

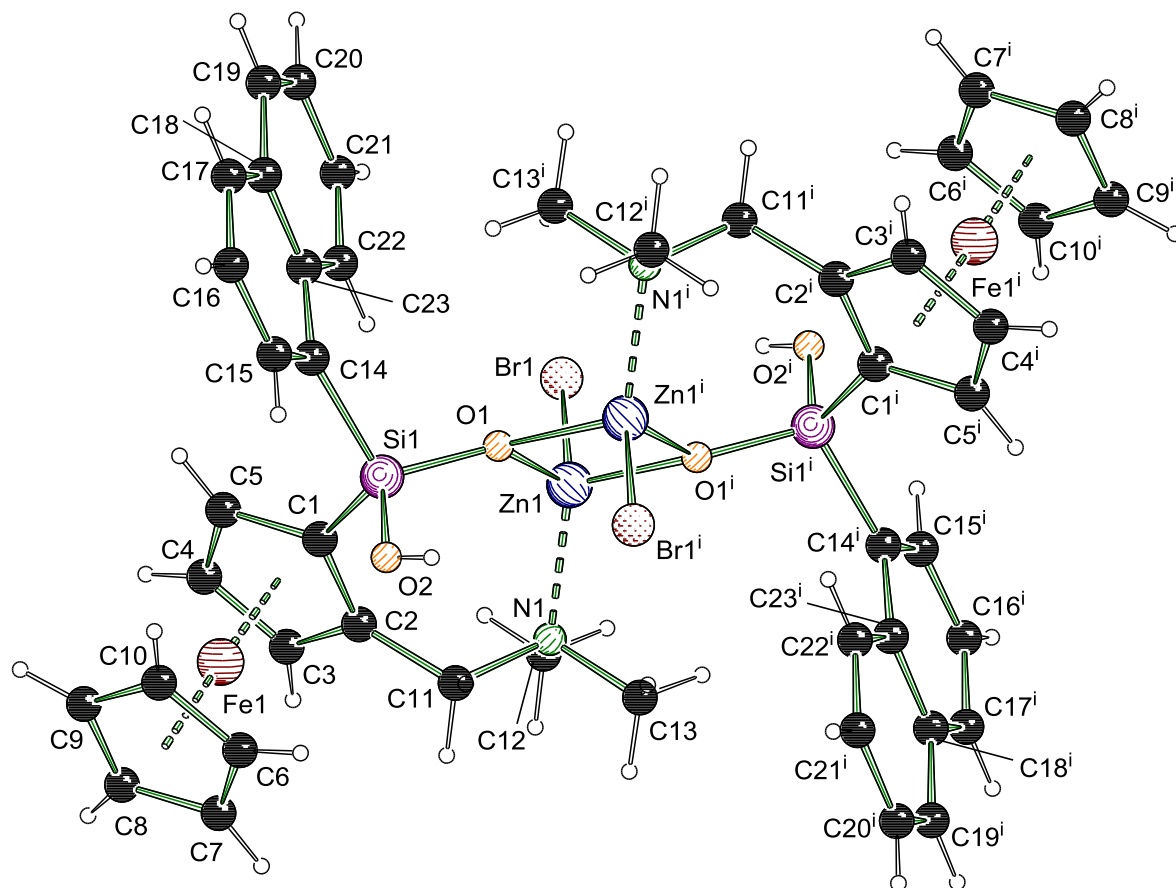
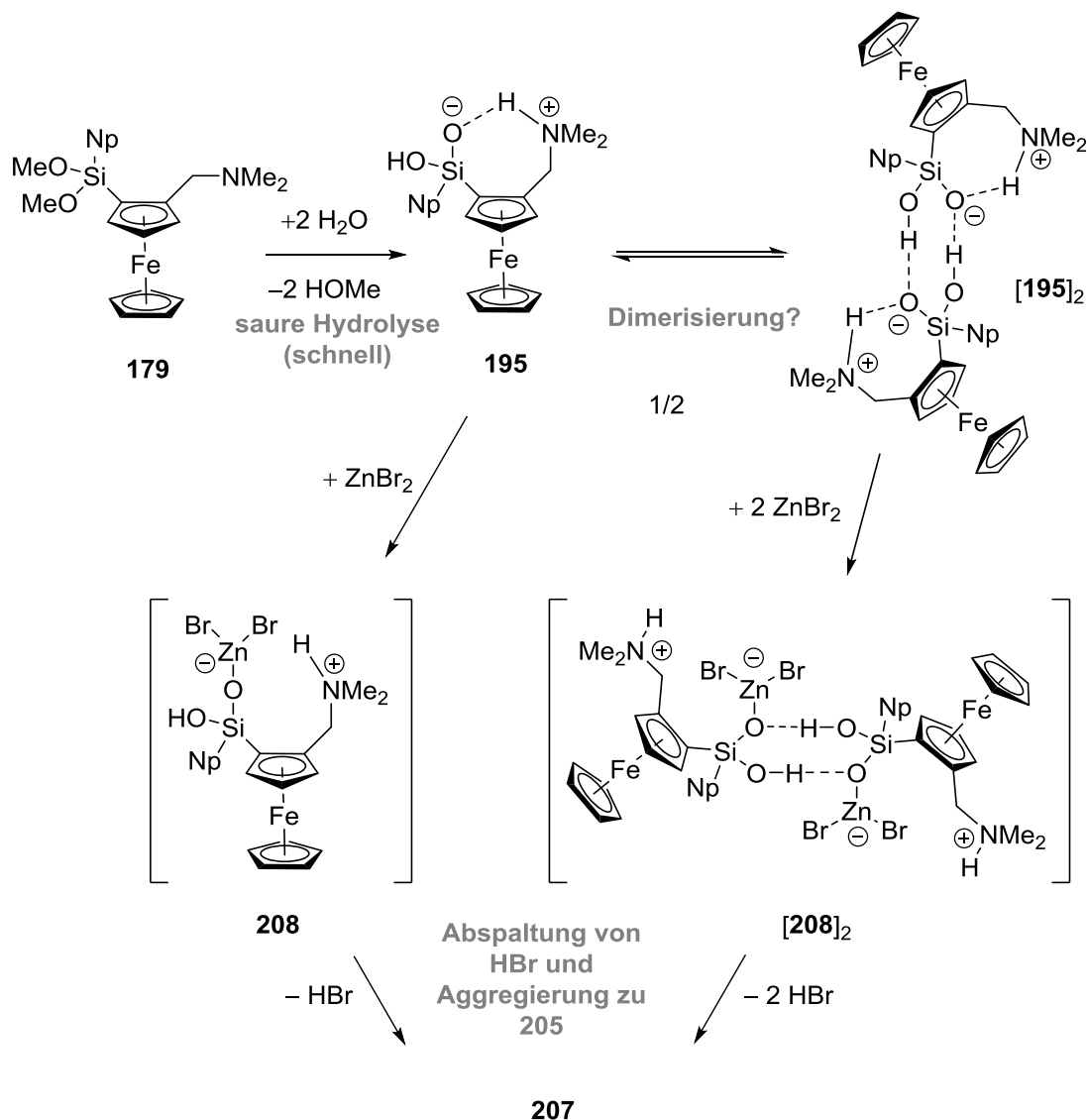


Abb. 92: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **207**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Zn1–Br1 2.351(1), Zn1–O1 1.966(3), Zn1–O1ⁱ 1.989(3), Zn1–N1 2.069(4), Si1–O1 1.625(3), Si1–O2 1.639(4), Si1–C1 1.847(5), Si1–C14 1.871(5), O1–Zn1–O1ⁱ 84.4(1), Zn1–O1–Zn1ⁱ 95.6(1), O1–Si1–O2 109.5(2). Symmetrieoperation: $i = 2-x, -y, 1-z$.

Aus der Annahme einer asymmetrischen Reaktivität der OH-Gruppen in Aminosilandiolen lässt sich eine Vorstellung der Reaktion von Dimethoxysilan **179** zum Siloxid **207** entwickeln (Schema 92). Durch das sauer reagierende Zinksalz in der Reaktionslösung erfolgt zunächst die schnelle und vollständige Hydrolyse zum Silandiol **195**. Die Aktivierung des Silanols durch das Amin ist sowohl im Monomer als auch im Dimer denkbar. Die zwitterionische LEWIS-Formeln von **195** und $[\mathbf{195}]_2$ bilden diese Aktivierung gut ab. In beiden Fällen würde das zwitterionische Ammoniumsiloxid bevorzugt über das negative Sauerstoffzentrum an das

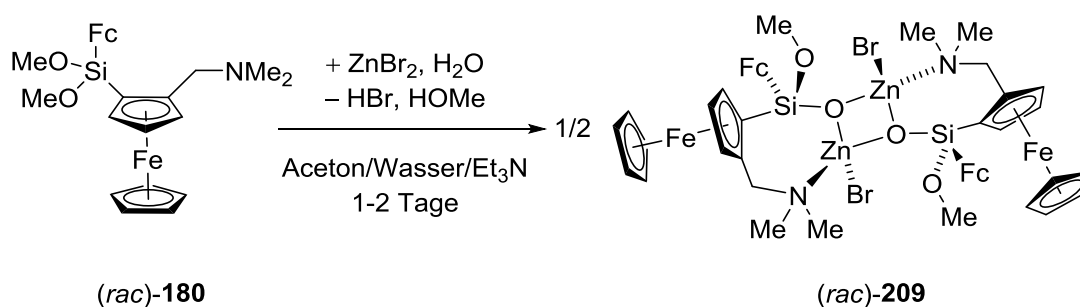
Zinksalz angreifen. Eine Zwischenstruktur **208** ähnlich dem Siloxid **202** ist denkbar, vor allem wenn noch LEWIS-basische Lösungsmittelmoleküle miteinbezogen werden, welche für koordinative Sättigung sorgen und die Ladungen stabilisieren. Nach Abspaltung von HBr und Dimerisierung entstünde schließlich das beobachtete Siloxid **207**. Möglicherweise entscheidend für die Symmetrie des Endproduktes ist, ob die Reaktion mit dem Zinksalz vom monomeren **195** oder dimeren Ammoniumsiloxid **[195]₂** ausgeht. Dabei könnte die Symmetrie des Silandiol-Dimers auf das aggregierte Siloxid übergehen. Diese Arbeitshypothese der ablaufenden Reaktionsfolge soll durch Einbeziehung der weiteren Erkenntnisse, welche aus den anderen Siloxid-Strukturen gewonnen werden, geprüft und erweitert werden.



Schema 92: Vorschlag für den Ablauf der Reaktionsfolge von Dimethoxysilan **179** zum Siloxid **205**.

5.3.3.2 Isolierung eines unerwarteten Methoxysiloxids mit C_1 -Symmetrie

In Kapitel 5.1.2 war die Gegenwart einer Hilfsbase entscheidend für die Isolation definierter Siloxide. Daher wurde auch hier eine Hilfsbase zugegeben, um die im Laufe der Reaktion freigesetzte Halogenwasserstoffsäure abzufangen. Die Umsetzung von **180** bei Zugabe von Triethylamin führte zur raschen Bildung kleiner orangefarbener Plättchen, welche sich als Siloxid **209** erwiesen (Schema 93). Die erhaltenen Kristalle waren zwar aufgrund des schnellen Wachstums stark verwachsen, erlaubten jedoch eine kristallographische Charakterisierung. Nach längerer Standzeit von ein bis zwei Tagen bildeten sich weitere Kristalle des Siloxids **212**, auf welches im nächsten Unterkapitel näher eingegangen wird. Die Bildung von **209** ist äußerst überraschend. Diese deutet darauf hin, dass die Hydrolyse der beiden Methoxygruppen in **180** schrittweise erfolgt und die dabei entstehende Methoxysilanol-Spezies **210** lange genug existiert, um mit Zinkbromid zu reagieren. Bei **209** handelt es sich um die erstmalige Charakterisierung eines Methoxysiloxids überhaupt.



Schema 93: Die Umsetzung von **180** mit Zinkbromid in Gegenwart einer Hilfsbase führt zur Bildung von Siloxid **209**.

Verbindung **209** kristallisiert aus einem Aceton/Wasser/Triethylamin-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P2_1/c$ als orangefarbene, stark verzwilligte Plättchen. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des inversionssymmetrischen Dimers der Verbindung **209**. Aufgrund der Zwillingsproblematik konnte nur ein mäßiger Datensatz erhalten werden, die Aufklärung der Molekülstruktur gelang dennoch zufriedenstellend.

Das bemerkenswerteste Merkmal der Molekülstruktur von **209** ist natürlich der Methoxy-Substituent am Siliciumzentrum. Damit ist **209** eine interessante Vergleichsverbindung, um den Einfluss der zweiten OH-Gruppe auf die Siloxid-Geometrie zu beurteilen. Tatsächlich sind die Bindungslängen in und um den zentralen Zn–O-Vierling vergleichbar mit den anderen hier untersuchten Verbindungen. Auch eine Veränderung des Zn–Cl-Abstandes ist gegenüber den anderen Siloxiden nicht festzustellen. Die auffällig verlängerten Bindungen in **202** und den DÄSCHLEIN-Siloxiden scheinen nur aufzutreten, wenn sich OH-Gruppe und Halogen ausreichend nahe kommen. Eine weitere Auffälligkeit ist die Grundsymmetrie des Siloxid-Dimers. Die aus dem Ferrocenyl-substituierten Dimethoxysilan **180** erhaltenen Siloxide im nächsten Unterkapitel weisen alle C_2 -Symmetrie auf. Die im letzten Unterkapitel beschriebenen aus dem Naphthyl-substituierten Dimethoxysilan **179** erhaltenen Siloxide hingegen

sind inversionssymmetrisch. Eigentlich wäre also an dieser Stelle ein C_2 -symmetrisches Siloxid zu erwarten.

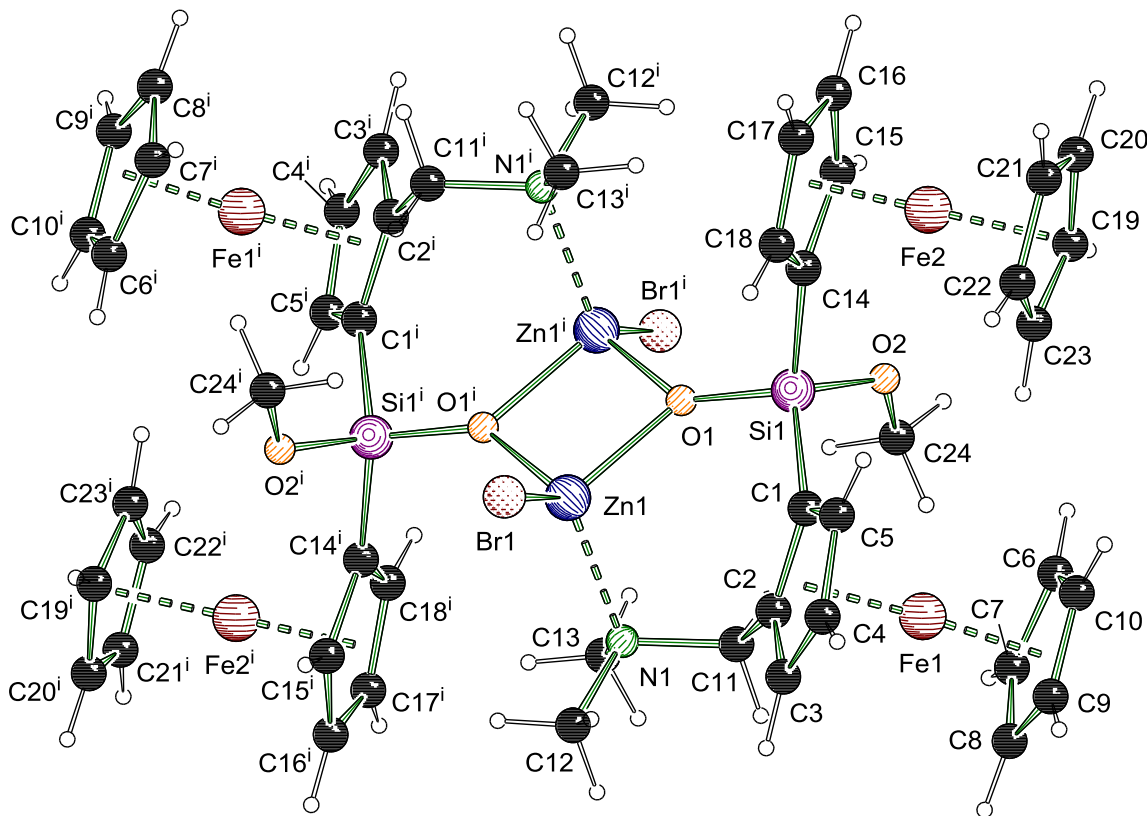
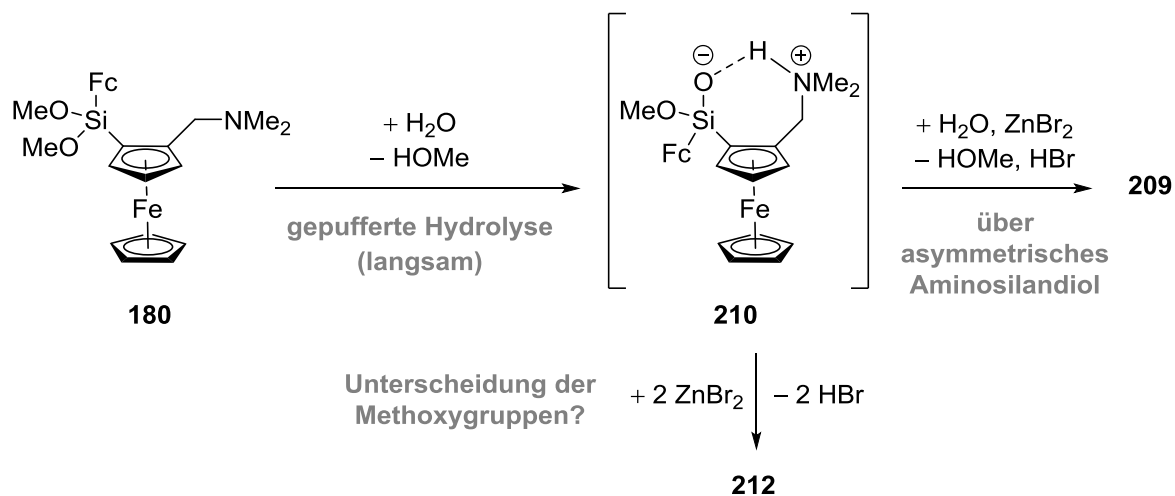


Abb. 93: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **209**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Zn1–Br1 2.333(2), Zn1–O1 1.990(8), Zn1–O1ⁱ 1.988(7), Zn1–N1 2.069(8), Si1–O1 1.616(8), Si1–O2 1.637(8), Si1–C1 1.868(11), Si1–C14 1.806(11), O1–Zn1–O1ⁱ 87.1(3), Zn1–O1–Zn1ⁱ 92.9(3), O1–Si1–O2 111.1(4). Symmetrieoperation: $i = 2-x, 1-y, 1-z$.

Die Charakterisierung von **209** erlaubt es, den Anfang der postulierten Reaktionsfolge aus Schema 92 für **180** zu erweitern (Schema 94). Dabei findet die Hydrolyse der beiden Methoxygruppen nicht mehr unter sauren Bedingungen statt und ist daher langsamer. Der schrittweise Austausch der Methoxygruppen erlaubt für das intermediär auftretende Methoxysilanol **210** eine relativ lange Lebensdauer. Dieses kann weiter hydrolysieren und als Silandiol **196** mit dem Zinksalz zum Siloxid **212** reagieren. Alternativ kann **210** auch direkt zum Methoxysiloxid **209** reagieren. Dieser Reaktionsverlauf sollte vor allem stereochemische Konsequenzen haben: Die Unterscheidung der beiden OH-Gruppen erfolgt über die Wasserstoffbrücke zum Amin. Für das Dimethoxysilan **180** ist eine Unterscheidung nicht zu erwarten, sodass beiden Methoxysilane in erster Näherung mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgetauscht werden können. Damit sollte **210** sowohl als *like*- als auch als *unlike*-Diastereomer vorliegen. Im Festkörper beobachtet wurde überdies jedoch nur das Siloxid ausgehend vom *like*-**210**. Außerdem dürfte das Methoxysilanol **210** nicht dimerisieren, wie es bei Silandiolen der Fall ist. Möglicherweise gibt diese Struktur Hinweise darauf, weshalb einige Siloxide mit

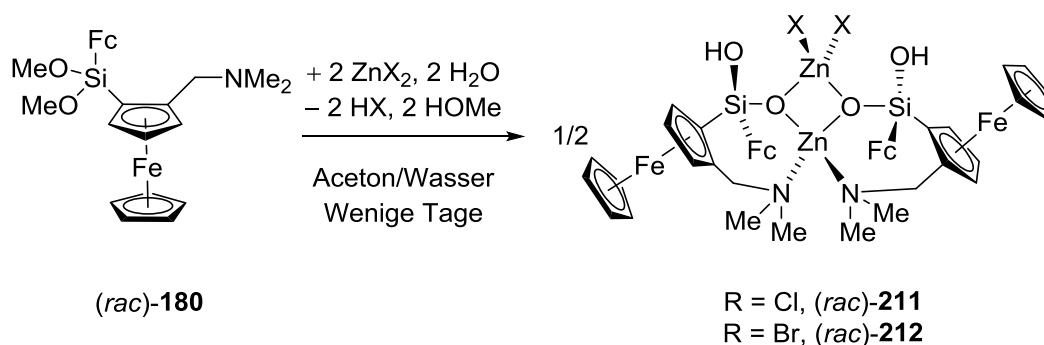
C_1 -Symmetrie aggregieren (so wie hier **209**), andere hingegen mit C_2 -Symmetrie (die Fc-substituierten Siloxide im nächsten Unterkapitel).



Schema 94: Das Methoxysilanol **210** ist bei gepufferten Hydrolysebedingungen ausreichend langlebig, um zum Methoxysiloxid **209** zu reagieren.

5.3.3.3 Siloxide mit C_2 -Symmetrie

Die Umsetzung des Ferrocen-substituierten Dimethoxysilans **180** mit Zinksalzen führt, anders als die Naphthyl-Verbindung **179**, zur Bildung von Siloxiden mit C_2 -Symmetrie (Schema 95). Dabei wurden auch hier nach ein bis zwei Tagen hauptsächlich Kristalle von **211** bzw. **212** erhalten, sowie geringere Mengen kondensierter Siloxide, welche sich erst bei längerer Lagerzeit bilden (siehe nächstes Unterkapitel).



Schema 95: Die Umsetzung von Dimethoxysilan **180** führt zu C_2 -symmetrischen Siloxiden.

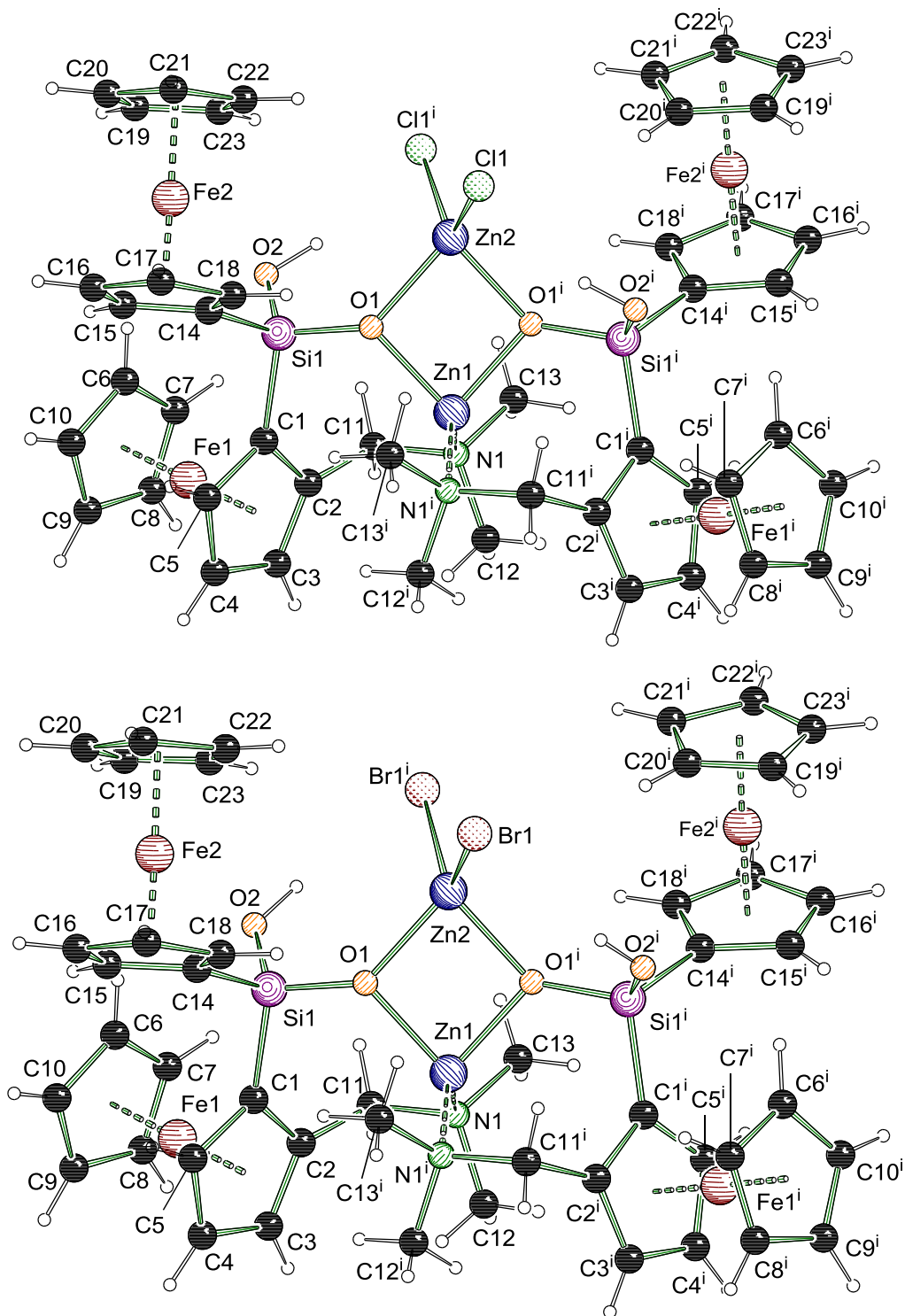
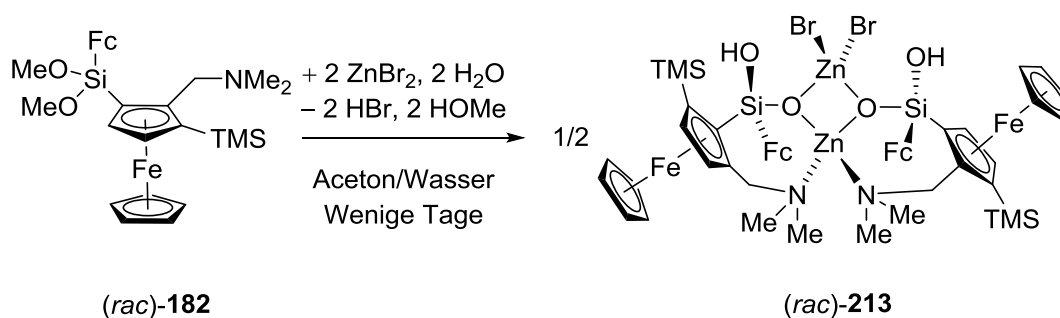


Abb. 94: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **211** (oben) und **212** (unten). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°) von **211**: Zn1–N1 2.042(3), Zn1–O1 1.962(2), Zn2–Cl1 2.207(1), Zn2–O1 1.977(2), Si1–O1 1.612(3), Si1–O2 1.643(3), Si1–C1 1.856(4), Si1–C14 1.832(4), O1–Zn1–O1ⁱ 84.5(1), Zn1–O1–Zn2 95.9(1), O1–Si1–O2 110.2(1); **212**: Zn1–N1 2.044(4), Zn1–O1 1.975(4), Zn2–Br1 2.350(1), Zn2–O1 1.979(4), Si1–O1 1.617(4), Si1–O2 1.646(4), Si1–C1 1.854(6), Si1–C14 1.841(6), O1–Zn1–O1ⁱ 84.2(2), Zn1–O1–Zn2 95.9(2), O1–Si1–O2 110.3(2). Symmetrieoperation: $i = -x, y, 1/2 - z$.

Die mit Zinkchlorid und –bromid erhaltenen Verbindungen **211** und **212** sind auch hier isostrukturell (Abb. 94). Beide kristallisieren aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem und der Raumgruppe $Pbcn$ als rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Siloxid-Dimers, wobei die Symmetrieachse durch die beiden Zinkzentren verläuft. Damit sind diese Verbindungen vergleichbar mit dem C_2 -Siloxid **165** aus Kapitel 5.1.5.3. Die Zn–O-Bindungen zum chelatisierten Zinkzentrum Zn1 sind mit 1.962(2) Å kürzer als zu Zn2 mit 1.977(2) Å, welche sich im Bereich der inversionssymmetrischen Siloxide befindet. Die Zn1–N1-Bindung ist mit 2.042 Å etwas kürzer als in den C_1 -symmetrischen Siloxiden und auch im C_2 -Siloxid **165** mit 2.048(2) bzw. 2.061(2) Å. Dabei fällt auch auf, dass hier eine echte Symmetrieachse vorliegt, während diese im C_2 -Siloxid **165** leicht verzerrt ist. Die freien Silanol-Gruppen sind erneut auf die Halogene ausgerichtet, eine signifikante Veränderung der Zn–X-Bindung kann allerdings nicht festgestellt werden. Bei der Betrachtung der relativen Konfiguration fällt auf, dass die Siloxid-Dimere aus zwei homochiralen *like*-Hälften bestehen, im Gegensatz zu den Naphthyl-substituierten Siloxiden **206** und **207**, welche aus zwei heterochiralen *like*-Hälften zusammengesetzt sind.

Es gelang weiterhin, auch das zusätzlich silylierte Dimethoxysilan **182** zum Siloxid **213** umzusetzen, welches demselben Strukturprinzip zu folgen scheint (Schema 96).^[105] Dieses scheint sich gleich dem nicht-silylierten **180** zu verhalten. Es wurden auch hier weitere Kristalle identifiziert, welche außerdem das kondensierte Siloxid **217** enthielten, auf welches im nächsten Unterkapitel näher eingegangen wird.



Schema 96: Auch das zusätzlich TMS-substituierte Siloxid **213** ist C_2 -symmetrisch.

Die Verbindung **213** konnte kristallographisch charakterisiert werden. Aus einem Aceton/Wasser-Gemisch kristallisiert **213** im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als rote Blöcke (Abb. 95). Die zusätzlichen TMS-Gruppen scheinen die Kristallpackung deutlich zu stören. In deutlichem Kontrast zu den nicht silylierten Siloxiden **211** und **212** enthält die asymmetrische Einheit nun zwei vollständige Siloxid-Dimere **213** sowie zwei Moleküle Aceton, welche über drei Lagen fehlgeordnet vorliegen und dabei vermutlich die Symmetrie brechen. Eine deutliche Verzerrung der C_2 -Symmetrie scheint dabei nicht vorzuliegen, da die ursprünglich symmetrieäquivalenten Molekülteile sich nicht signifikant in ihrer Geometrie unterscheiden. Der Einfluss der zusätzlichen TMS-Gruppe macht sich in der Molekülstruktur von **213** durch geringfügige Bindungsverlängerungen im Siloxid-Grundkörper bemerkbar.

Dies lässt sich auf die sterische Wechselwirkung zwischen den TMS-Gruppen untereinander sowie dem Dimethylamin mit der TMS-Gruppe zurückführen. Durch den C_2 -symmetrischen Aufbau des Siloxids sind beide Aminomethylferrocenyl-Substituenten auf derselben Molekülseite ausgerichtet. Die unsymmetrisch koordinierten Zinkzentren und die Grundsymmetrie des Siloxids lassen eine interessante Reaktivität für **213** vermuten, allerdings zeigte auch diese Verbindung keine ausreichende Löslichkeit, um auswertbare NMR-Spektren zu erhalten.

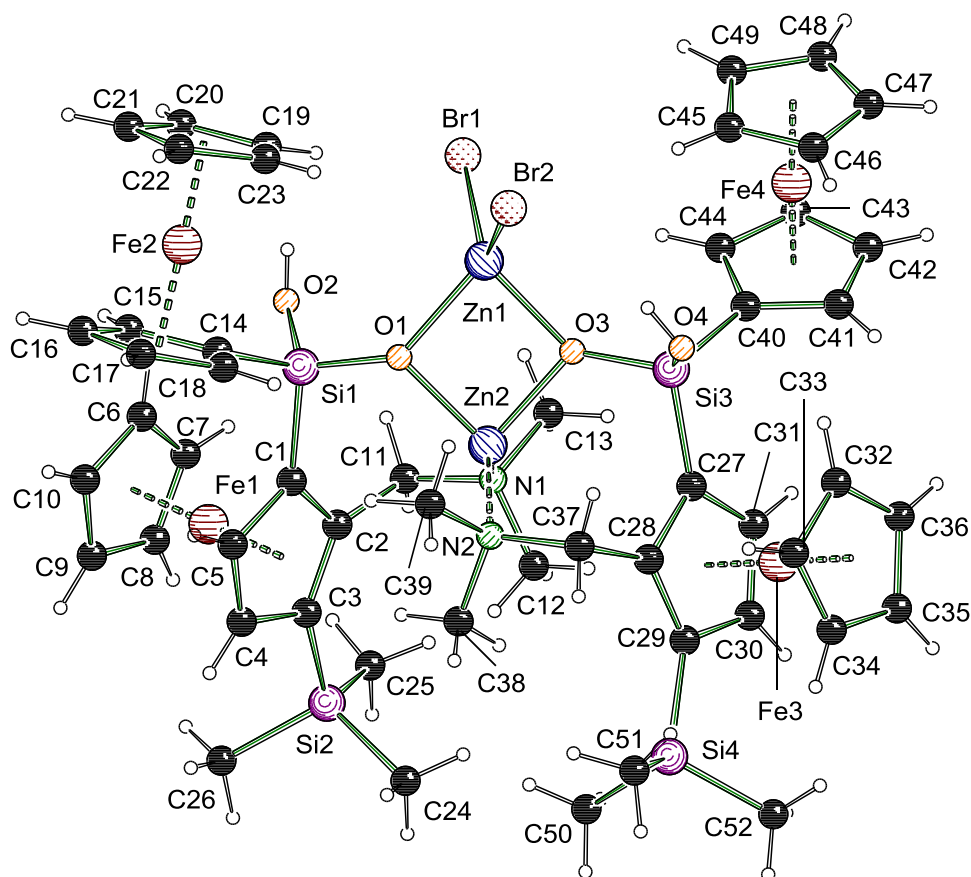


Abb. 95: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **213**·Aceton. Nur eines von zwei Molekülen **213** in der asymmetrischen Einheit dargestellt. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°): Zn1–Br1 2.357(1), Zn1–Br2 2.354(1), Zn1–O1 1.987(4), Zn1–O3 1.985(3), Zn2–O1 1.969(3), Zn2–O3 1.970(4), Zn2–N1 2.044(4), Zn2–N2 2.047(4), Si1–O1 1.618(4), Si1–O2 1.638(4), Si3–O3 1.626(4), Si3–O4 1.641(4), O1–Zn1–O3 85.1(1), Zn1–O1–Zn2 94.5(2), O1–Zn2–O3 86.0(1), Zn1–O3–Zn2 94.5(2), O1–Si1–O2 109.7(2), O3–Si3–O4 109.4(2).

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**206**, (*rac*)-**207** und (*rac*)-**209**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 206	(<i>rac</i>)- 207	(<i>rac</i>)- 209 ^{xx}
Empirische Formel	C ₄₆ H ₄₈ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn ₂	C ₄₆ H ₄₈ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn ₂	C ₄₈ H ₅₆ Br ₂ Fe ₄ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1062.38	1151.30	1295.08
Temperatur [K]	173	173	173
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.1868(6)	11.8205(7)	8.1910(6)
<i>b</i> [Å]	10.3523(4)	10.6777(4)	30.593(2)
<i>c</i> [Å]	18.1265(8)	18.3320(6)	9.8539(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.579(4)	99.305(4)	103.762(7)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2254.98(18)	2283.34(17)	2398.3(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	2	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.565	1.675	1.793
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.898	3.508	3.924
<i>F</i> (000)	1088.0	1160.0	1304.0
Kristallgröße [mm ³]	0.106 × 0.094 × 0.056	0.20 × 0.10 × 0.05	0.3 × 0.1 × 0.05
Messbereich 2 θ [°]	4.55 bis 54.0	4.43 bis 52.0	4.46 bis 52.0
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Gemessene Reflexe	20568	40953	9157
Unabhängige Reflexe	4909 [R _{int} = 0.0476, R _{sigma} = 0.0446]	4482 [R _{int} = 0.0446, R _{sigma} = 0.0230]	9157 [R _{int} = NA, R _{sigma} = 0.0956]
Daten/Restraints/Parameters	4909/1/277	4482/0/277	9157/0/293
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035	1.037	1.122
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0787	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1331	R ₁ = 0.0818, wR ₂ = 0.2449
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0536, wR ₂ = 0.0851	R ₁ = 0.0632, wR ₂ = 0.1424	R ₁ = 0.1253, wR ₂ = 0.2662
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.81/-0.34	2.89/-0.77	1.65/-1.06

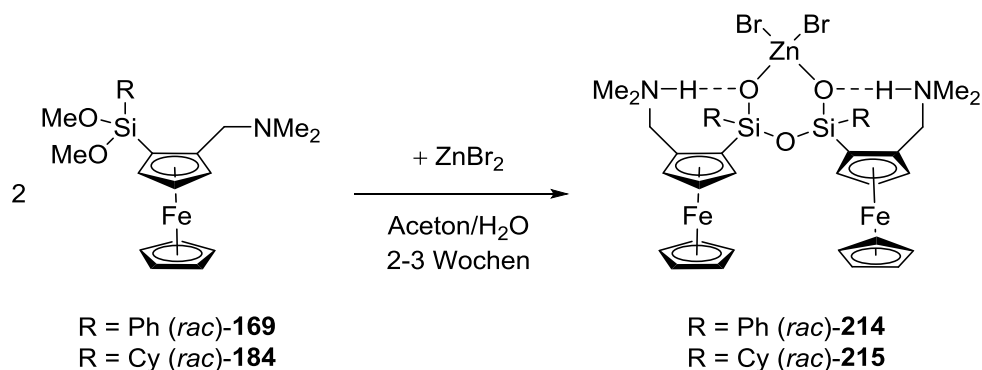
^{xx} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.159(1), Zwillingmatrix (0.24, 0.00, -0.76; 0.00, -1.00, 0.02; -1.24, 0, -0.24).

Tabelle 24: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**211**, (*rac*)-**212** und (*rac*)-**213**°Aceton.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 211	(<i>rac</i>)- 212	(<i>rac</i>)- 213 °Aceton
Empirische Formel	C ₄₆ H ₅₂ Cl ₂ Fe ₄ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn ₂	C ₄₆ H ₅₂ Br ₂ Fe ₄ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn ₂	C ₅₅ H ₇₄ Br ₂ Fe ₄ N ₂ O ₅ Si ₄ Zn ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1178.11	1267.03	1469.48
Temperatur [K]	173	173	100
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15.0001(6)	15.5968(12)	15.6617(9)
<i>b</i> [Å]	11.2793(5)	11.1687(9)	16.0370(10)
<i>c</i> [Å]	27.6027(12)	27.587(2)	25.3913(15)
α [°]	90	90	84.162(2)
β [°]	90	90	81.2451(19)
γ [°]	90	90	78.6115(19)
Zellvolumen [Å ³]	4670.1(3)	4805.5(7)	6162.1(6)
Formeleinheit pro Zelle	4	4	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.676	1.751	1.584
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.431	3.915	3.103
<i>F</i> (000)	2400.0	2544.0	2992.0
Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.1 × 0.05	0.3 × 0.2 × 0.1	0.423 × 0.352 × 0.216
Messbereich 2 θ [°]	4.52 bis 54.0	4.49 bis 52.0	4.28 bis 57.5
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	35271 5097	17657 4721	318170 32013
Unabhängige Reflexe	[<i>R</i> _{int} = 0.0431, <i>R</i> _{sigma} = 0.0282]	[<i>R</i> _{int} = 0.0611, <i>R</i> _{sigma} = 0.0644]	[<i>R</i> _{int} = 0.1341, <i>R</i> _{sigma} = 0.0853]
Daten/Restraints/Parameters	5097/1/287	4721/1/287	32013/120/1382
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.082	1.043	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0449, w <i>R</i> ₂ = 0.1050	<i>R</i> ₁ = 0.0532, w <i>R</i> ₂ = 0.1000	<i>R</i> ₁ = 0.0624, w <i>R</i> ₂ = 0.1197
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0607, w <i>R</i> ₂ = 0.1138	<i>R</i> ₁ = 0.0942, w <i>R</i> ₂ = 0.1182	<i>R</i> ₁ = 0.1203, w <i>R</i> ₂ = 0.1396
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.73/-0.61	1.22/-1.18	2.56/-2.30

5.3.4 Zinkkomplexe von Diaminodisiloxandiolen

Neben den im vorherigen Kapitel vorgestellten Siloxiden, welche von den entsprechenden Aminosilandiolen abstammen, konnten noch weitere Kristallsorten identifiziert werden, welche sich als die metallierten Aminodisiloxandiole herausstellten. Die Kondensationsgeschwindigkeit der Silandiole zu den Disiloxandiolen scheint dabei der entscheidende Faktor zu sein, ob ein Gemisch beider Sorten oder hauptsächlich die kondensierten Siloxide vorliegen. Im Fall der Phenyl- und Cyclohexyl-substituierten Dimethoxysilane **169** und **184** ist die Kondensation schnell, da nur die kondensierten Siloxide **214** und **215** beobachtet wurden (Schema 97). Bei der Umsetzung mit Zinkbromid in einem Aceton/Wasser-Gemisch konnten diese als Einkristalle erhalten werden, welche kristallographisch charakterisiert werden konnten. Eine nennenswerte Löslichkeit in gängigen deuterierten Lösungsmitteln war für keine der hier diskutierten Verbindungen festzustellen.



Schema 97: Die Umsetzung von Dimethoxysilanen **169** und **184** mit Zinkbromid führt nur zu den Disiloxandisiloxiden **214** und **215**.

Verbindung **214** in Aceton kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als rote Würfel (Abb. 96, oben). Die asymmetrische Einheit enthält neben der Verbindung **214** noch ein Äquivalent Aceton. Das Zinkbromid wird hier von **214** über die beiden Siloxy-Gruppen koordiniert, wobei die beiden Aminhenkel den zuvor am Sauerstoffzentrum befindlichen Wasserstoff tragen. Dieser Bindungsmodus ist bereits in dem monomeren Siloxid **202** aufgetreten. Die Zn–O-Bindungslängen bewegen sich auch hier im Bereich von 1.96–1.98 Å wie bei den anderen Siloxidstrukturen. Die Grundsymmetrie des Moleküls ist *pseudo*-C₂-symmetrisch, womit es dieselbe relative Konfiguration besitzt wie das Disiloxandiol **186**. Auffällig ist der verhältnismäßig stark gestauchte Si1–O2–Si2-Winkel von 128.4(1)°. Das gebildete Strukturmotiv stellt einen Kontrast zu den typischen Disiloxid-Strukturen dar, welche meist höher aggregieren und zum Ladungsausgleich zusätzliche einwertige Metallzentren inkorporieren (vgl. Abb. 23, Seite 31).^[89,86] Durch die Ammoniumgruppen findet der Ladungsausgleich ohne den Einbau weiterer Metalle statt, sodass hier ein mononuklearer Zinkkomplex vorliegt.

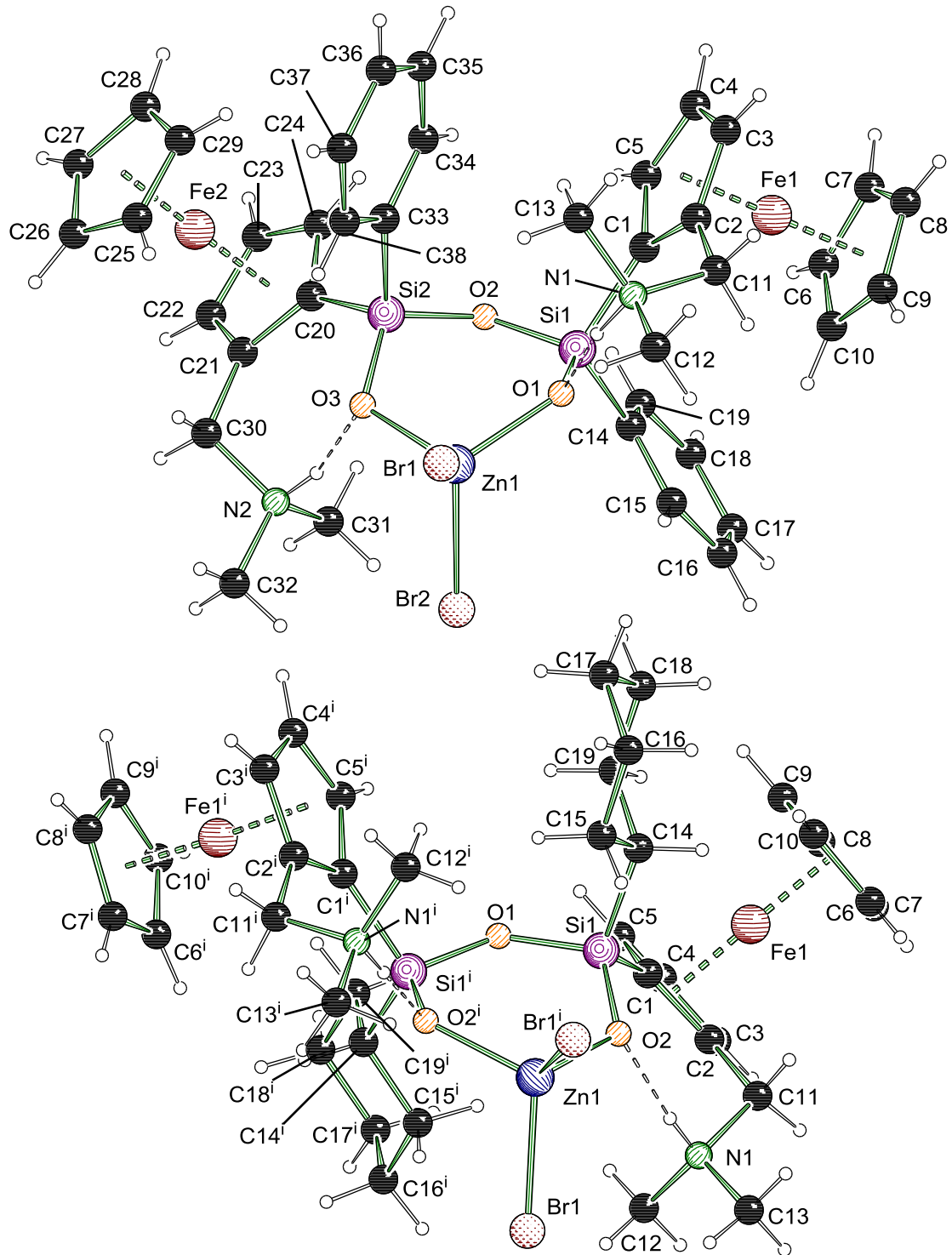
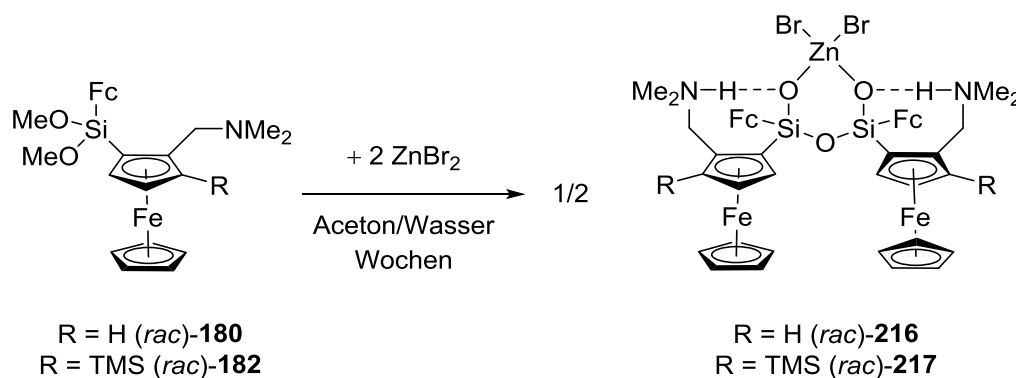


Abb. 96: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindungen **214**•Aceton (oben) und **215** (unten). Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle in **214**•Aceton nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **214**: Zn1–Br1 2.404(1), Zn1–Br2 2.400(1), Zn1–O1 1.968(2), Zn1–O3 1.976(2), Si1–O1 1.612(2), Si1–O2 1.645(2), Si2–O2 1.649(2), Si2–O3 1.614(2), N1⋯O1 2.638(3), N2⋯O3 2.673(3), Si1–O2–Si2 128.4(1); **215**: Zn1–Br1 2.406(1), Zn1–O2 1.974(2), Si1–O1 1.640(1), Si1–O2 1.617(2), N1⋯O2 2.615(3), Si1–O2–Si1ⁱ 137.2(2). Symmetrieoperation $i = -x, +y, 1/2 - z$.

Die Cyclohexyl-substituierte Verbindung **215** ist grundsätzlich gleichartig aufgebaut. Diese kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $C2/c$ als orangefarbene Plättchen (Abb. 96, unten). In diesem Fall ist kein Lösungsmittel in das Kristallgitter mit eingebaut. Verbindung **215** ist perfekt C_2 -symmetrisch und eine Symmetrieachse verläuft durch O1 und Zn1, weshalb nur ein halbes Molekül **215** die asymmetrische Einheit ausmacht. Die Zn–O- und Si–O-Längen sind hier vergleichbar mit **214**•Aceton. Auffällig ist jedoch, dass der Si–O–Si-Winkel hier $137.2(2)^\circ$ beträgt, rund 10° weiter als bei **214**•Aceton. Durch die Chelatisierung des Zinkzentrums sind grundsätzlich kleinere Winkel innerhalb des gebildeten Rings bevorzugt. Die Aufweitung müsste also durch die Abstoßung der am Silicium hängenden Substituenten herbeigeführt werden. Somit ließe sich der sterische Einfluss des variablen Siliciumsubstituenten R am Siloxanwinkel ablesen.



Schema 98: Die kondensierten Siloxide **216** und **217** bilden sich erst nach einem längeren Zeitraum neben den bereits diskutierten Siloxiden **209** und **212**.

Auch ausgehend von den Ferrocen-substituierten Dimethoxysilanen **180** und **182** konnten derartige Disiloxandisiloxide im Festkörper aufgeklärt werden (Schema 98). Hier fällt auf, dass die nicht-kondensierten Siloxide **209** und **212** sich vor allem innerhalb der ersten Tage bilden, während die kondensierten Siloxide **216** und **217** erst nach mehreren Wochen in größeren Mengen entstehen. Dies verleitet zunächst zu der Annahme, dass die Disiloxandisiloxide sich aus den anfänglichen Siloxiden bilden, allerdings spricht die beobachtete relative Konfiguration und die geringe Löslichkeit dagegen. Wahrscheinlicher ist, dass mit der Zeit die *in situ* gebildeten Silandiole **196** und **198** in Lösung zu Disiloxandiolen kondensieren und anschließend die Siloxide **216** und **217** des jeweiligen Disiloxandiol-Hauptmengen-diastereomers bei der Reaktion mit den Zinksalzen in Lösung entstehen.

Verbindung **216**•Aceton kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ als rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält die vollständige Verbindung **216** und ein geordnetes Molekül Aceton, sowie weitere nicht auflösbare Lösungsmittelmoleküle in einem kontinuierlichen Kanal, in welchen zwei oder drei weitere Moleküle Aceton liegen könnten. Dieser Bereich wurde mit einer Elektronendichte-Maske behandelt.^[108] Die Rotationssymmetrie von **216** wird hier wahrscheinlich durch die Lösungsmittel gebrochen. Die Geometrie beider Molekülhälften unterscheidet sich nicht signifikant voneinander. Daher kann **216** selbst

auch als C_2 -symmetrisch betrachtet werden. Die Bindungslängen in diesem Siloxid bewegen sich im selben Bereich wie bei den anderen in diesem Kapitel diskutierten. Der Siloxanwinkel $Si1-O1-Si2$ liegt mit $134.2(2)^\circ$ zwischen der Phenyl- (**214**) und der Cyclohexyl-substituierten (**215**) Verbindung.

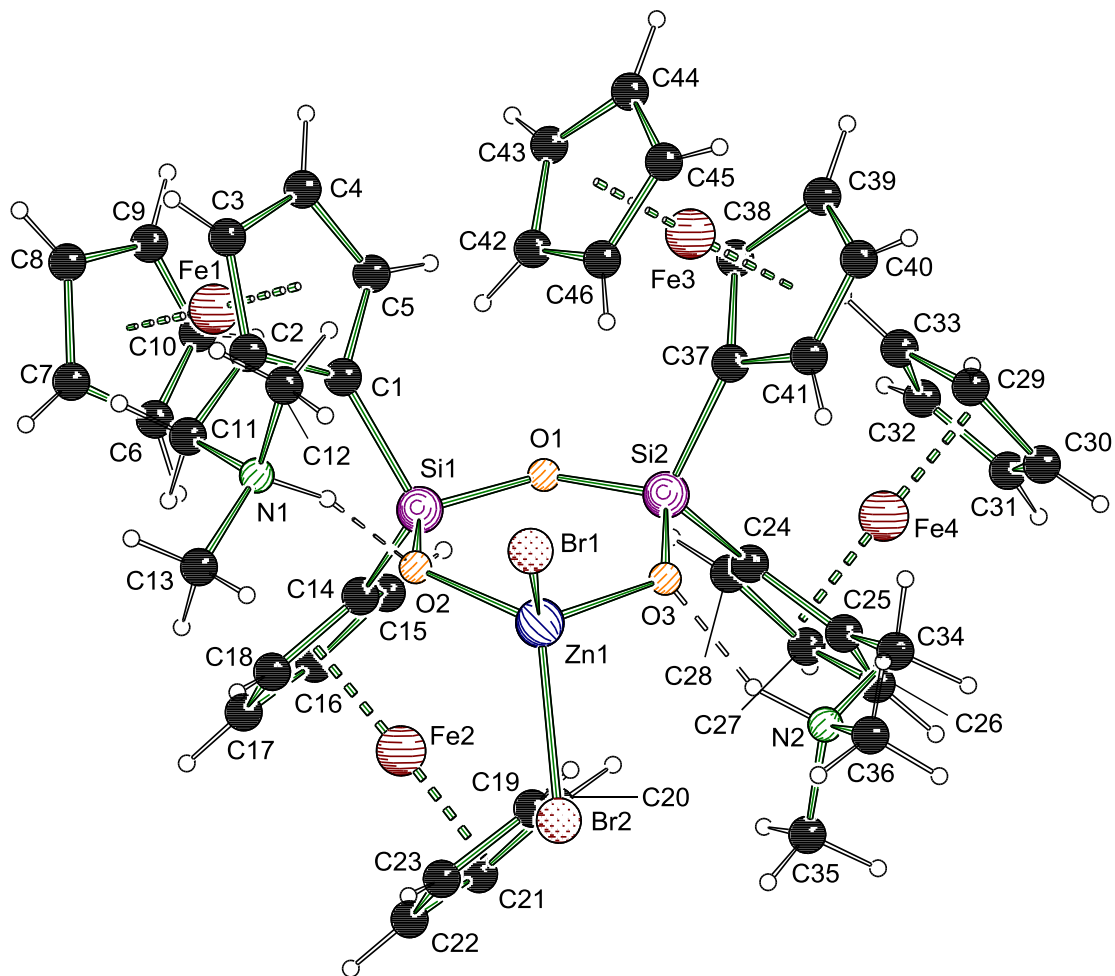


Abb. 97: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **216**·Aceton. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -Winkel ($^\circ$): $Zn1-Br1$ 2.404(1), $Zn1-Br2$ 2.413(1), $Zn1-O2$ 1.958(3), $Zn1-O3$ 1.950(3), $Si1-O1$ 1.645(3), $Si1-O2$ 1.610(3), $Si2-O1$ 1.635(3), $Si2-O3$ 1.609(3), $N1\cdots O2$ 2.692(5), $N2\cdots O3$ 2.636(5), $Si1-O1-Si2$ $134.2(2)$.

Die zusätzlich silylierte Verbindung **217** unterscheidet sich von **217** hauptsächlich durch die andere Packung der Moleküle. Offenbar verhindern die zusätzlichen TMS-Gruppen auch hier, wie bei **213**, eine lückenlose Packung, sodass verhältnismäßig viele Lösungsmittel cokristallisiert vorliegen. Aus einem Aceton/Wasser-Gemisch kristallisiert **217**·Aceton· H_2O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als rote Blöcke. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständige Moleküle **217**, ein geordnetes Molekül Aceton, ein in einer größeren Kavität fehlgeordnetes Aceton sowie zwei Moleküle Wasser. Die beiden Wassermoleküle liegen 2.75 \AA voneinander entfernt, was einen plausiblen Abstand für eine Wasserstoffbrü-

cke darstellt. Es liegen keine offensichtlichen Wasserstoffbrücken zum Siloxid **217** vor, so dass es sich um ein diskretes Wasser-Dimer zu handeln scheint. Die beiden Zn–Br-Bindungen im ersten (dargestellten) Molekül sind nicht gänzlich äquivalent. Zn1–Br2 ist mit 2.413(1) Å geringfügig, aber signifikant, länger als Zn1–Br1 mit 2.404(1) Å. Dies könnte auf eine schwache Wechselwirkung mit dem Wasser-Dimer hindeuten, wobei der Abstand zwischen Brom und Wasser 3.56 Å beträgt.^[47] Die zusätzliche Silylierung hat keinen signifikanten Einfluss auf die Geometrie des Siloxids selber. Lediglich die Wasserstoffbrücke zwischen Ammonium- und Siloxy-Gruppe ist mit 2.587(4) Å deutlich kürzer als in **216**·Aceton mit 2.692(5) Å. Dies ist auf den bereits bei den anderen zusätzlich silylierten Verbindungen beobachteten „Anschieb“-Effekt der TMS-Gruppe zurückzuführen.

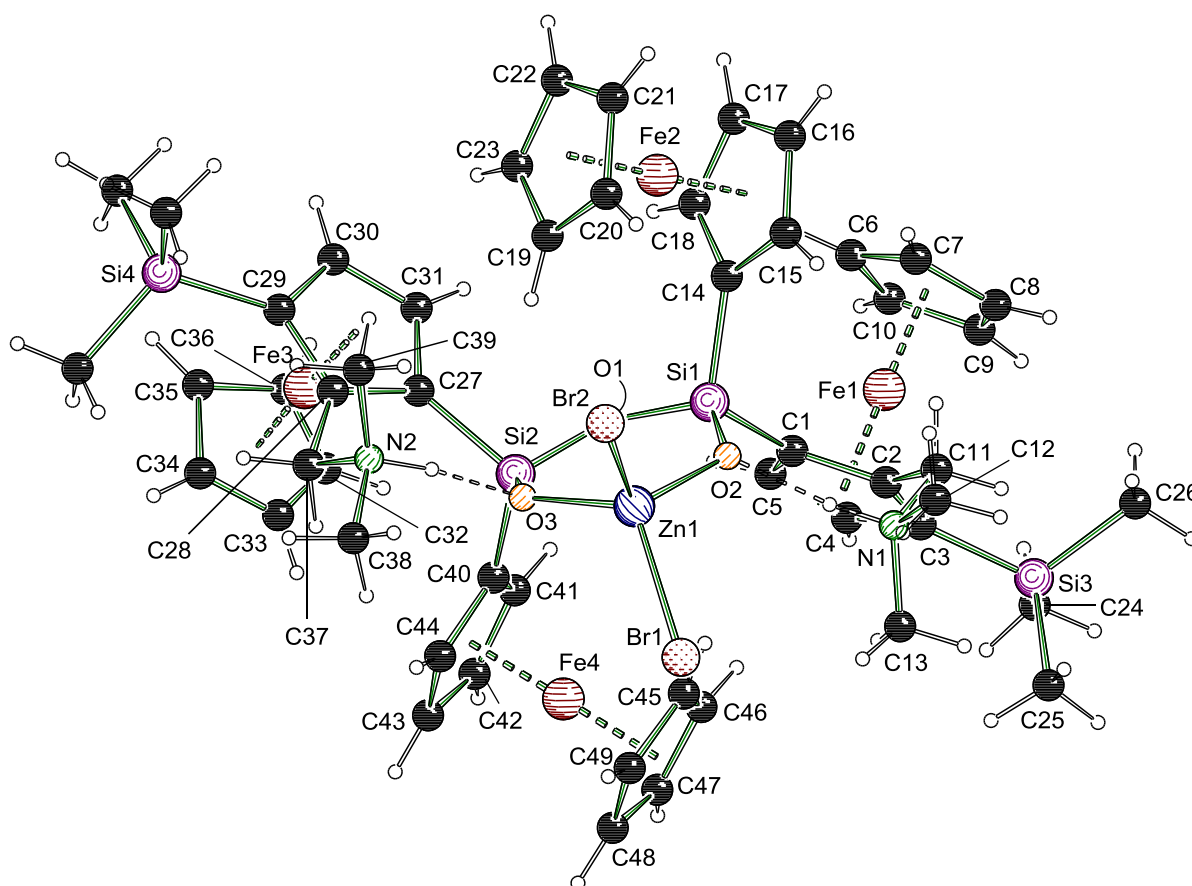


Abb. 98: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **217**·Aceton·H₂O. Nur ein Molekül **217** der asymmetrischen Einheit dargestellt. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –Winkel (°): Zn1–Br1 2.397(1), Zn1–Br2 2.414(1), Zn1–O2 1.962(2), Zn1–O3 1.953(3), Si1–O1 1.636(3), Si1–O2 1.614(3), Si2–O1 1.641(3), Si2–O3 1.610(3), N1...O2 2.587(4), N2...O3 2.623(4), Si1–O1–Si2 133.6(2).

Tabelle 25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**214**•Aceton und (*rac*)-**215**.

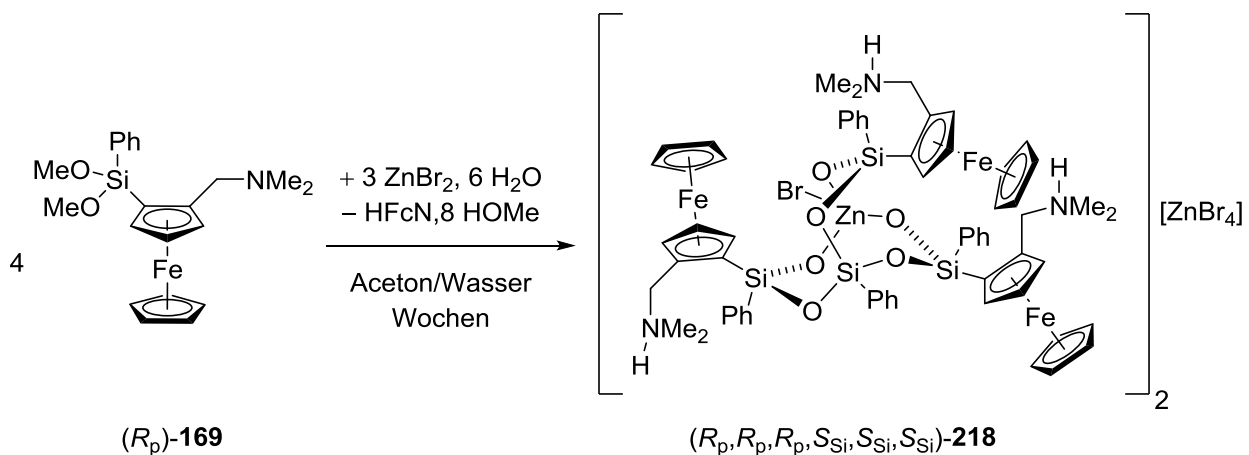
Verbindung	(<i>rac</i>)- 214 •Aceton	(<i>rac</i>)- 215
Empirische Formel	C ₄₁ H ₅₀ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn	C ₃₈ H ₅₆ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₃ Si ₂ Zn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1028.22	981.91
Temperatur [K]	173	173
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	10.9344(4)	12.5345(7)
<i>b</i> [Å]	14.4572(5)	27.3803(19)
<i>c</i> [Å]	15.7160(6)	12.0501(9)
α [°]	65.850(4)	90
β [°]	75.359(3)	100.600(7)
γ [°]	87.591(3)	90
Zellvolumen [Å ³]	2188.05(15)	4065.0(5)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.561	1.604
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.120	3.352
<i>F</i> (000)	1044.0	2008.0
Kristallgröße [mm ³]	0.08 × 0.06 × 0.05	0.3 × 0.2 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.63 bis 54.0	4.55 bis 54.0
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13,	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15,
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18,	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 33,
	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	32328	18217
Unabhängige Reflexe	9491 [R _{int} = 0.0481, R _{sigma} = 0.0530]	4399 [R _{int} = 0.0609, R _{sigma} = 0.0630]
Daten/Restraints/Parameters	9491/2/502	4399/0/233
Goodness-of-fit on F ²	1.022	1.045
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0677	R ₁ = 0.0406, wR ₂ = 0.0669
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0564, wR ₂ = 0.0753	R ₁ = 0.0659, wR ₂ = 0.0745
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.51/-0.50	0.60/-0.39

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**216**°Aceton und (*rac*)-**217**°Aceton°H₂O.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 216 °Aceton	(<i>rac</i>)- 217 °Aceton°H ₂ O
Empirische Formel	C ₄₉ H ₅₈ Br ₂ Fe ₄ N ₂ O ₄ Si ₂ Zn	C ₁₁₀ H ₁₅₂ Br ₄ Fe ₈ N ₄ O ₁₀ Si ₈ Zn
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1243.74	2812.25
Temperatur [K]	173	100
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	21.9984(16)	13.3015(6)
<i>b</i> [Å]	11.7984(5)	18.8578(8)
<i>c</i> [Å]	23.1283(17)	26.1725(11)
α [°]	90	69.5990(10)
β [°]	115.612(9)	87.4910(10)
γ [°]	90	83.102(2)
Zellvolumen [Å ³]	5413.0(7)	6108.7(5)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.526	1.529
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.045	2.746
<i>F</i> (000)	2520.0	2880.0
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.2	0.268 × 0.244 × 0.082
Messbereich 2 θ [°]	4.84 bis 54.0	4.54 bis 56.0
Indexbereich	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 16,	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17,
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15,	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24,
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Gemessene Reflexe	47177	119541
Unabhängige Reflexe	11729 [R _{int} = 0.0693, R _{sigma} = 0.0775]	29463 [R _{int} = 0.0359, R _{sigma} = 0.0351]
Daten/Restraints/Parameters	11729/6/583	29463/18/1344
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.017	1.022
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0548, wR ₂ = 0.1142	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.1187
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0927, wR ₂ = 0.1304	R ₁ = 0.0587, wR ₂ = 0.1252
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.58/-0.72	3.48/-2.25

5.3.5 Ein ungewöhnliches kondensiertes Siloxid mit C_3 -Symmetrie

Alle bisherigen Siloxide dieses Kapitels wurden aus den racemischen Dimethoxysilanen erzeugt. Die letzte Siloxidstruktur dieses Kapitels konnte aus der Umsetzung des enantiomerenreinen Dimethoxysilans (R_p)-**169** mit Zinkbromid erhalten werden (Schema 99). Dabei schien diese Reaktion zunächst zu keinen definierten Produkten zu führen. Dies ist überraschend, da bereits die racemischen Verbindungen C_2 -symmetrische Molekülgeometrien aufwiesen und eigentlich eine analoge Reaktivität zu erwarten wäre. Direkt nach Zugabe der Verbindungen bildete sich ein brauner Niederschlag, welcher sich nicht wieder auflöste. Nach mehreren Wochen der Lagerung bei Raumtemperatur bildeten sich jedoch größere Kristalle der Verbindung ($R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si}$)-**218**. Erstaunlicherweise handelt es sich hierbei um ein tripodales Zinksiloxid, wobei vier Aminosilandiole zu einem C_3 -symmetrischen Siloxantriole kondensiert sind. Unter den sauren Bedingungen ist dabei ein Ferrocenyl-Substituent abgespalten worden, wodurch die $PhSiO_3$ -Einheit entstanden ist. Vergleichbare Dephenylierungsreaktionen sind literaturbekannt, sodass diese Reaktivität bei derart langer Reaktionsdauer plausibel erscheint.^[20]



Schema 99: Die unerwartete Bildung des tripodalen Zinksiloxides ($R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si}$)-**218**.

Verbindung ($R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si}$)-**218** kristallisiert aus einem Aceton/Wasser-Gemisch im trigonalen Kristallsystem und der Raumgruppe $P321$ als rote Blöcke (Abb. 99). Die asymmetrische Einheit enthält ein Drittel des Zinksiloxids, ein Sechstel des Zinkat-Anions sowie fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle, welche aufgrund einer Unordnung auf spezieller Lage nicht identifiziert werden konnten. Der Lösungsbereich wurde mit einer Elektronendichtemaske behandelt, wobei das Volumen und die enthaltene Elektronendichte auf mindestens zwei Moleküle Aceton hindeuten.^[108] Das Zinksiloxid selbst ist C_3 -symmetrisch und die Symmetrieachse verläuft durch Br1, Zn1, Si2, C20 und C23. Dabei liegt für den Phenylring an Si2 eine Rotations-Fehlordnung vor. Das Zinkat-Anion liegt auf einer speziellen Lage fehlgeordnet vor (das Zinkzentrum liegt auf dem Schnittpunkt der C_2 - und C_3 -Symmetrieachse), wobei die Fehlordnungslagen jeweils durch Inversion erzeugt werden. Die hohen Restelektronen-

dichten liegen im Bereich des fehlgeordneten Zinkat-Anions und sind wahrscheinlich nur eine Folge der relativ hohen Elektronendichte in diesem Volumenbereich.

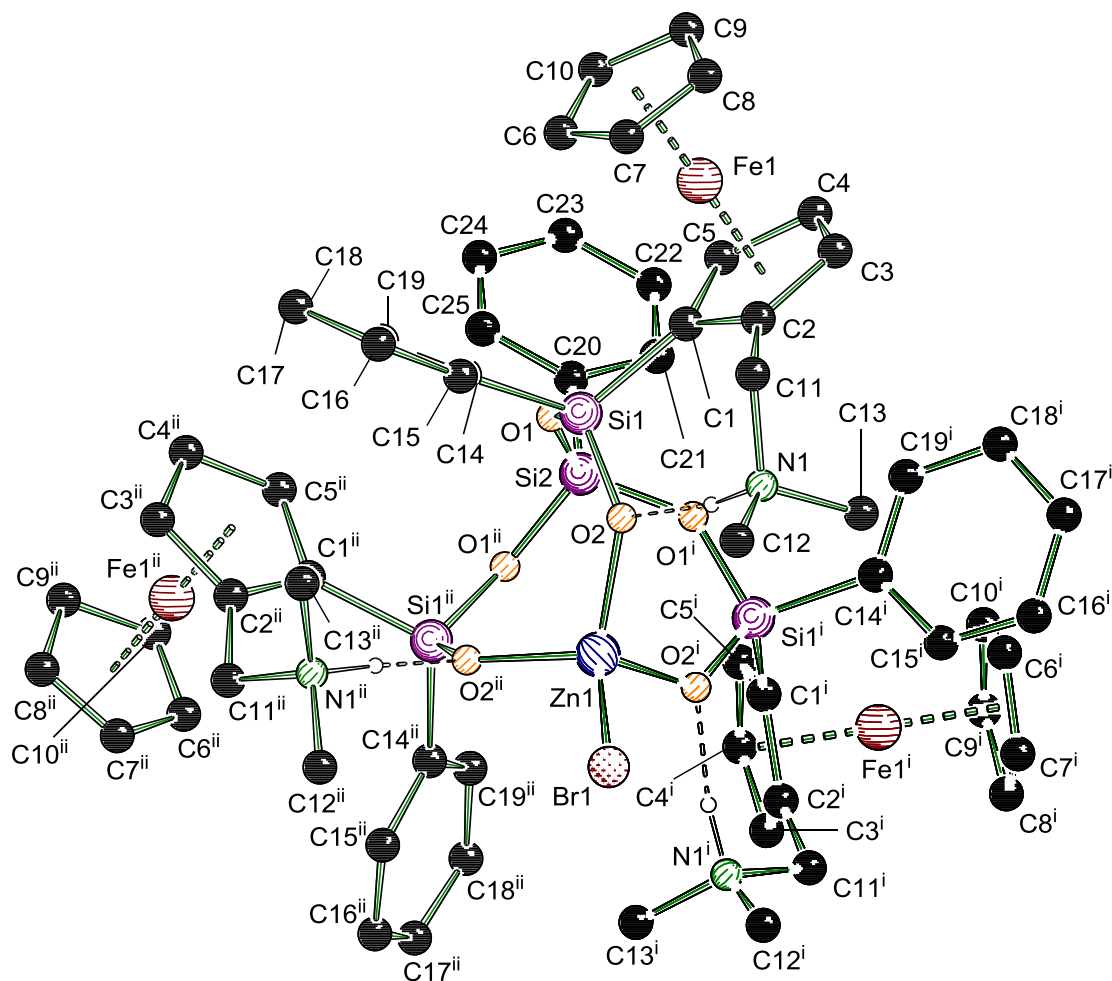
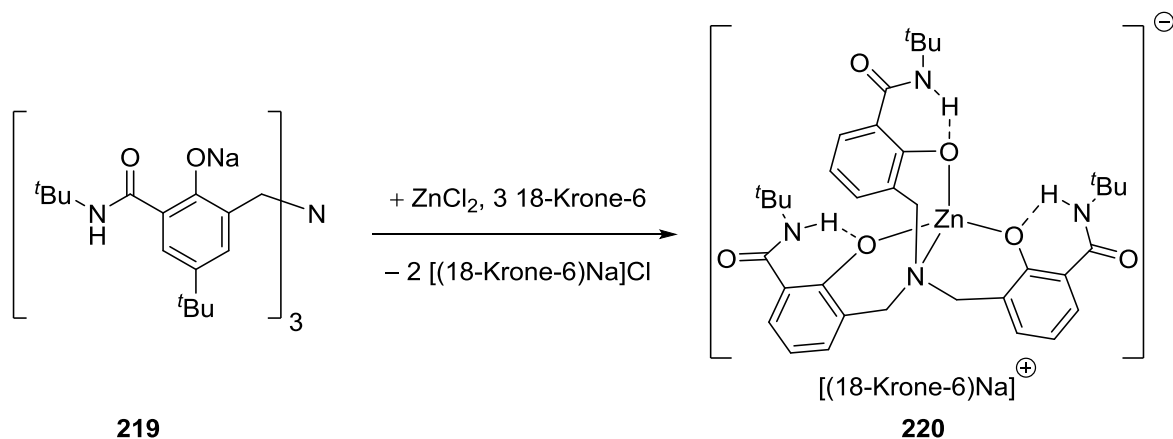


Abb. 99: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **218**. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle, Anionen und nicht an Wasserstoffbrücken beteiligte Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –Winkel (°): Zn1–Br 2.383(2), Zn1–O2 1.941(5), Si1–O2 1.608(5), Si1–O1 1.633(5), Si2–O1 1.618(5), N1···O2 2.600(8), Zn1–O2–Si1 131.1(3), Si1–O1–Si2 140.8(3). Symmetrieeoperatoren $i = y-x, 1-x, z$; $ii = 1-y, 1+x, z$.

Die Bindungslängen in ($R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si}$)-**218** deuten relativ starke Donoreigenschaften im Vergleich zu den anderen Zinksiloxiden an. Die Zn1–Br1-Bindung ist mit 2.383(2) Å leicht verlängert, die Zn1–O2-Bindung mit 1.941(5) Å hingegen kürzer als bei allen aggregierenden und kondensierten Siloxiden und vergleichbar mit dem nicht aggregierenden Siloxid **202**. Die Aminhenkel liegen hier, wie bei den kondensierten Siloxiden, protoniert vor und bilden eine Wasserstoffbrücke zur Siloxy-Gruppe aus. Diese ist mit 2.600(8) Å etwas kürzer als in den kondensierten Siloxiden. Der Siloxan-Innenwinkel Si1–O1–Si2 des gebildeten Metalloxanfigs beträgt 140.8(3) °, womit die Molekülgeometrie weniger gespannt ist als in den einfach kondensierten Verbindungen. Durch den tripodalen Charakter des Siloxy-Liganden ist am Zinkzentrum nur noch ein Brom gebunden, sodass der Komplex als Ganzes einfach positiv geladen ist. Als Gegenion liegt das komplexe Tetrabromozinkat-Anion vor. Derartige kom-

plexe Salze wurden bereits bei den Aminosilanolen in Kapitel 5.1.2 und 5.1.4 beobachtet. Besonders ungewöhnlich ist auch die relative Konfiguration von $(R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si})$ -**218** gegenüber den anderen kondensierten Siloxiden. Diese bestanden aus *like*-Hälften, hier allerdings setzt sich das Siloxid aus *unlike*-Dritteln zusammen. Daher scheint eine einfache fortgesetzte Kondensation aus einem bereits kondensierten Siloxid nicht als Ursprung von $(R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si})$ -**218** in Frage zu kommen.

In der Literatur werden in jüngerer Vergangenheit häufiger C_3 -symmetrische Liganden eingesetzt, um ansonsten instabile Metallspezies zu stabilisieren und isolieren.^[115,116] Außerdem gelten enantiomerenreine, rotationssymmetrische Katalysatoren als besonders effektiv in der asymmetrischen Katalyse.^[117] Daher finden sich einige vergleichbare Strukturen, welche Gemeinsamkeiten mit **218** aufweisen. Aus der Gruppe um MEYER stammt eine Reihe von Trisphenolaten wie **220**, welche intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den koordinierenden Alkoxygruppen ausbilden (Schema 100).^[116] Derartige Bindungsverhältnisse sollen auch in biologischen Systemen relevant sein. Hervorzuheben ist hierbei jedoch, dass **220** aus der sodiierten Verbindung **219** erhalten wird und nicht aus dem freien Trisphenol.



Schema 100: Tripodales Trisphenolat **220** mit zu Siloxid **218** verwandtem Strukturmotiv.

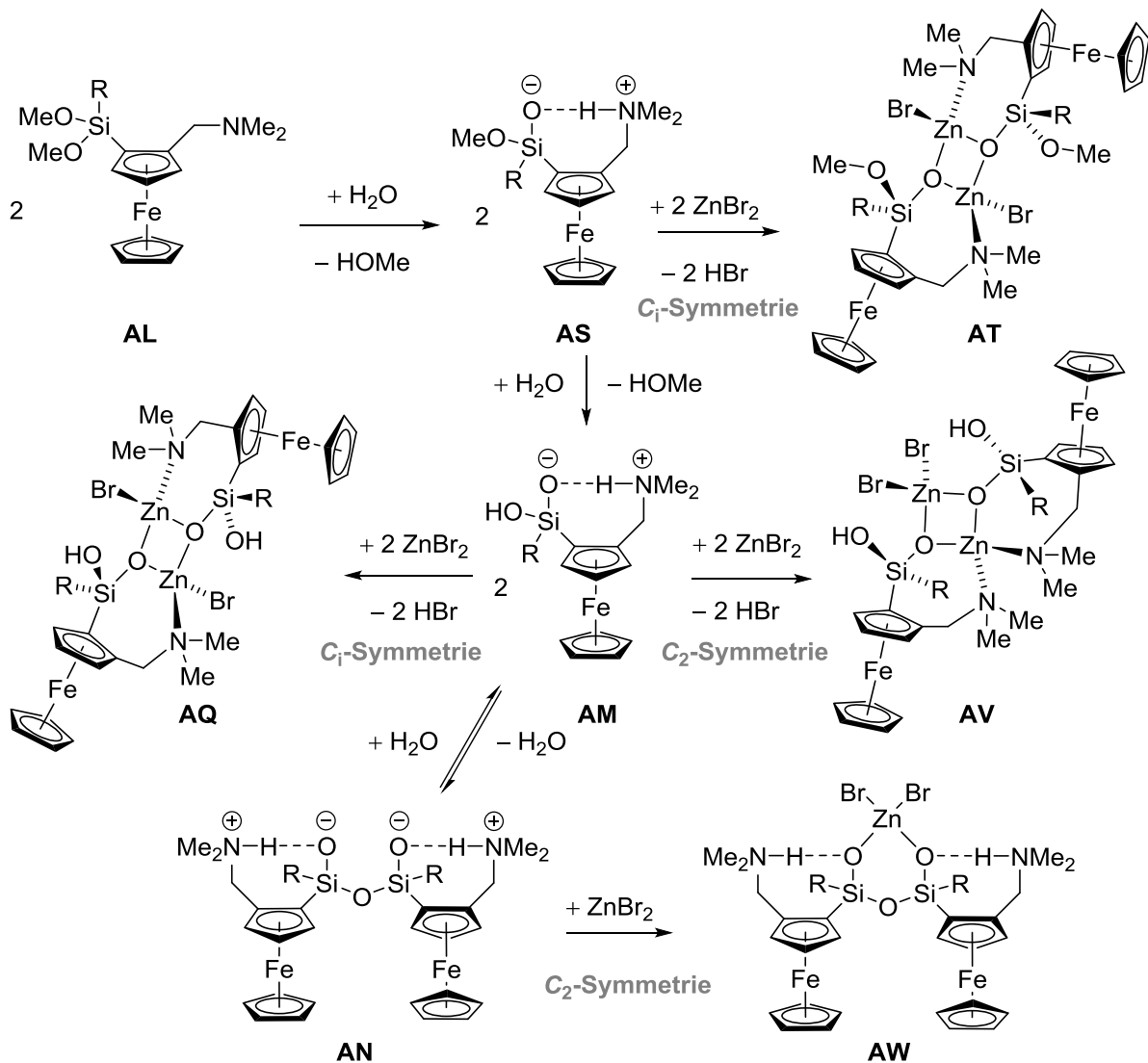
Die Gruppe um LIMBERG hat mehrere tripodale Trisilanole dargestellt, welche bereits in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben wurden. Bei der Umsetzung zu den entsprechenden Kupferkomplexen wurden teilweise Si–O-Transformationsreaktionen beobachtet.^[91] Dies führt zu Siloxid-Liganden, welche eine vom Kupfer bevorzugte Koordinationsgeometrie erlauben. Es gibt weitere Hinweise in der Literatur für mögliche Templat-Effekte von Kationen auf Siloxane.^[114] Bei $(R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si})$ -**218** ist daher nicht auszuschließen, dass das enthaltene Trisiloxantriole durch Kondensation in der direkten oder erweiterten Koordinationssphäre des Zinkzentrums entstanden ist. Dabei könnte eine Ausgangssituation ähnlich der im komplexen Salz **149** (vgl. Abb. 29, Seite 51) vorliegenden, in welcher die C_3 -Symmetrie bereits angedeutet wird, zu der hier erhaltenen Verbindung geführt haben. In jedem Fall sind Triamino-silantriole dieser Art interessante Ligandensysteme und stellen sicherlich einen attraktiven Gegenstand für weiterführende Studien dar.

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (R_p, R_p, R_p)-**218**-Aceton.

Empirische Formel	$C_{63}H_{71}BrFe_3N_3O_6Si_4Zn^{o}1/2[ZnBr_4]$
Formelmass[e] [g·mol ⁻¹]	1567.58
Temperatur [K]	123
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}21$
a [Å]	16.1933(6)
b [Å]	16.1933(6)
c [Å]	15.5940(7)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Zellvolumen [Å ³]	3541.3(3)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.470
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.827
$F(000)$	1589.0
Kristallgröße [mm ³]	0.822 × 0.758 × 0.566
Messbereich 2θ [°]	2.90 bis 58.2
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	45279
Unabhängige Reflexe	6334 [$R_{int} = 0.0586$, $R_{sigma} = 0.0352$]
Daten/Restraints/Parameters	6334/19/272
Goodness-of-fit on F^2	1.064
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1677$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0699$, $wR_2 = 0.1746$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.73/-1.77
FLACK-Parameter	0.017(5)

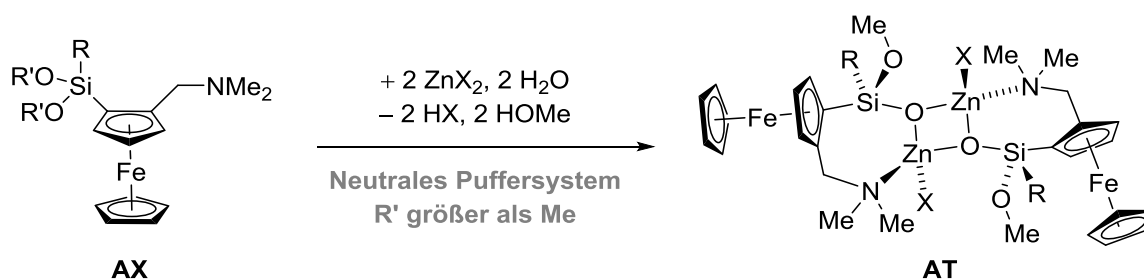
5.3.6 Zusammenfassende Betrachtung der Siloxide ausgehend von Aminosilandiolen

Welches Gesamtbild ergibt sich nun aus den bisher gewonnenen Festkörperstrukturen (Schema 101)? Und lässt sich daraus ableiten, welche Reaktionsbedingungen zu wählen sind, um möglichst selektiv eines der Siloxide darzustellen? Im Laufe dieses und der vorherigen Kapitel wurde eine Reihe von Molekülstrukturen verschiedener Spezies, angefangen bei den Dimethoxysilanen **AL** bis zu den verschiedenen Zinksiloxiden, aufgeklärt. Dabei erwies sich die durchgehend geringe Löslichkeit der Ferrocenylsilane gleichermaßen als Fluch und Segen. So gelang es, Festkörperstrukturen von Zwischenstufen zu erhalten, welche mit anderen Substitutionsmustern sicherlich nicht langlebig genug wären, um diese zu charakterisieren. Allerdings bleibt die Situation in Lösung meist obskur, da keine NMR-spektroskopische Daten der Siloxide selbst erhalten werden konnten. Bei den Siloxandiolen und Silandiolen hingegen liegt in Lösung eine Vielzahl von Isomeren im Gleichgewicht vor. Aus den relativen Konfigurationen der aufgeklärten Molekülstrukturen lassen sich Vermutungen über den Reaktionsverlauf anstellen.



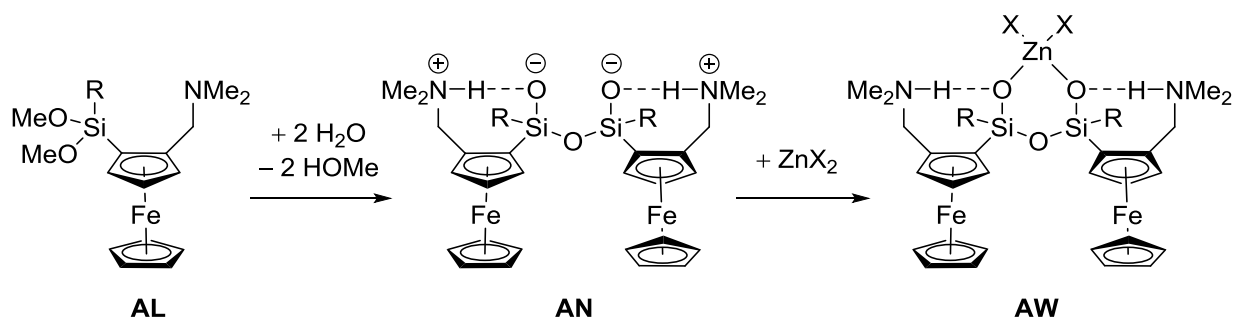
Schema 101: Überblick der verschiedenen Siloxide, welche ausgehend von Dimethoxysilanen **AL** entstehen können.

Im Wesentlichen gibt es drei mögliche Endprodukte bei der Umsetzung von Dimethoxysilan **AL** mit Zinksalzen: Die Methoxysiloxide **AT**, die nicht-kondensierten Siloxide **AQ** und **AV**, sowie die kondensierten Siloxide **AW**. Ein naheliegender Faktor, welcher über das letztlich gebildete Produkt entscheidet, ist die relative Reaktionsgeschwindigkeit zu den Hydrolysestufen **AS** und **AM**, sowie der Kondensation zum Disiloxandiol **AN**. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum stark abhängig vom pH-Wert sowie der Konzentration der Reaktanden. Ein Methoxysiloxid **AT** konnte nur beobachtet werden, als der Reaktionslösung eine Hilfsbase zugegeben wurde, um die im Laufe der Reaktion mit Zinkbromid freigesetzte HBr abzufangen. Dies reichte zwar nicht aus, um zu einer selektiven Bildung von **AT** zu führen, offenbart allerdings, dass es potentiell möglich ist, diesen präparativ hochinteressanten Baustein unter geeigneten Bedingungen zu isolieren (Schema 102). Um die Bildung von **AT** zu begünstigen, muss ein Puffersystem vorliegen, welches möglichst neutrale Bedingungen sicherstellt, sodass die Hydrolyse deutlich langsamer abläuft als die Reaktion mit dem Zinksalz. Die Wahl eines reaktiveren Zinksalzes sollte die Reaktion von **AS** nach **AT** nochmals begünstigen, könnte sich allerdings als inkompatibel mit den Hydrolysebedingungen erweisen. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, Alkoxysilane mit gehinderteren Alkoholaten als Ausgangsverbindung zu wählen, welche grundsätzlich langsamer ausgetauscht werden.



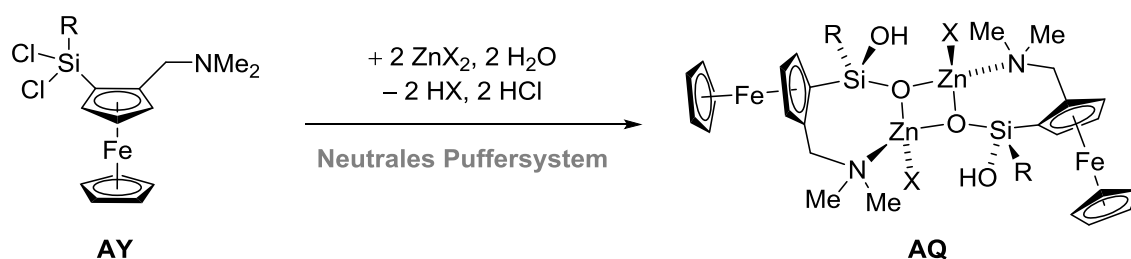
Schema 102: Reaktionsbedingungen, aus denen die selektive Darstellung von Methoxysiloxiden **AT** zu erwarten ist.

Nach der Hydrolyse beider Methoxygruppen liegt das Aminosilandirol **AM** vor. Die Kondensationsstabilität ist, neben den vorliegenden Bedingungen, vor allem von der Größe des Substituenten R abhängig. Es ist zumindest der sterische Anspruch eines Naphthyl-Substituenten notwendig, damit ein Silandirol **AM** unter den gegebenen Bedingungen erhalten werden kann. Von den Phenyl-substituierten Verbindungen konnten lediglich die Disiloxandiole bzw. deren Siloxide erhalten werden. Da in Kapitel 5.2 teilweise sehr effiziente Vorschriften für die Disiloxandiole **AN** entwickelt werden konnten, bietet es sich an, diese separat zu isolieren und mit den gewünschten Metallsalzen umzusetzen (Schema 103). Daher sind die kondensierten Siloxide **AW** wahrscheinlich das am einfachsten zu erreichende Synthesziel.



Schema 103: Die Darstellung der Disiloxide **AW** ist wahrscheinlich am einfachsten zu realisieren, da die Siloxandiole **AN** selbst gut isolierbar sind.

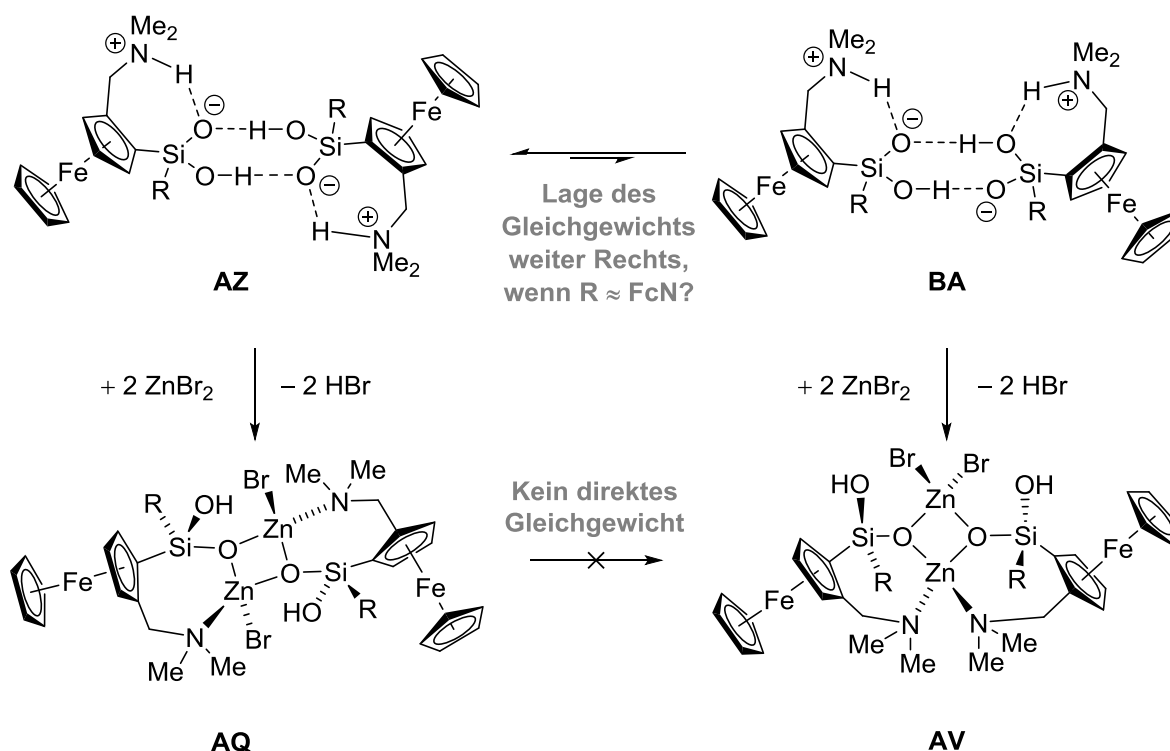
Die hier gewählten LEWIS-Strichformeln der zwitterionischen Aminosilanoole geben sowohl die erhöhte Reaktivität gegenüber den Metallsalzen als auch die Stabilisierung der OH-Gruppe gegen Kondensation gut wieder. Experimentell konnte beobachtet werden, dass die Siloxide **AQ** bzw. **AV** meist nach wenigen Tagen, die kondensierten Siloxide **AW** hingegen im selben Ansatz erst nach mehreren Wochen auskristallisierten. Für die nicht-kondensierten Siloxide **AQ** und **AV** sind also Reaktionsbedingungen zu wählen, bei denen die Hydrolyse zu **AM** möglichst schnell verläuft und eine Reaktionsdauer gewählt wird, bei der noch keine größeren Mengen der Kondensationsprodukte vorliegen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit spielt hierbei sicherlich auch eine wichtige Rolle, vor allem wenn die hier zugrunde liegenden Reaktionen reversibel sind und somit Gleichgewichtssituationen (zwischen den Silanol- und Siloxid-Spezies als auch den verschiedenen Isomeren) vorliegen. Damit sollten schnell hydrolysierende Dichlorsilane **AY** als Ausgangsverbindung prädestiniert sein, sofern die entsprechenden nicht-kondensierten Siloxide **AQ** (bzw. **AV**) das Synthesziel darstellen (Schema 104).



Schema 104: Durch die schnelle Hydrolyse von **AY** sollte die Bildung von Siloxid **AQ** stattfinden, ohne dass Methoxysiloxid **AT** oder Disiloxid **AW** als Nebenprodukte auftreten.

Offen bleibt dabei die Frage, wovon es abhängt, ob die nicht-kondensierten Siloxide **AQ** mit C_1 -Symmetrie oder **AV** mit C_2 -Symmetrie entstehen. In Kapitel 5.1 wurden *transoide*, *cisoide* sowie C_2 -Aminosiloxide aufgeklärt. Mit kombinierten NMR- und DFT-Methoden konnte gezeigt werden, dass die C_2 -Symmetrie die energetisch ungünstigste ist und auch in Lösung in geringster Konzentration vorliegt. Daher ist es umso überraschender, dass aus racemischen Aminosilandiolen **AM** Siloxide **AQ** und **AV** mit dem grundsätzlich gleichen Strukturmotiv ent-

stehen, die nun aber teilweise C_2 -Symmetrie bevorzugen. Offenbar gibt es einen Einfluss der Gestalt des Substituenten R auf die Symmetrie des Siloxids. Anhand der Molekülstruktur aus dem Festkörper wurde dieser allerdings nicht offensichtlich. Die Unterscheidung zwischen C_1 und C_2 könnte aber auch auf der Silandiol-Stufe **AM** stattfinden. Diese liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung in dimeren Aggregaten vor.^[47,56] Im Festkörper besitzen die hier aufgeklärten Silandiol-Dimere C_1 -Symmetrie, in Lösung ist es allerdings denkbar, dass auch andere Isomere wie **BA** vorliegen (Schema 105). Bei relativ ähnlichen Substitutionsmustern am Silicium, wie einem Ferrocenyl- und Aminoferrocenyl-Substituent in **191**, könnte der energetische Unterschied zwischen **AZ** und **BA** relativ gering ausfallen. Voraussetzung für dieses Modell ist allerdings, dass die Isomerisierung der Siloxide **AZ** und **BA** nicht direkt möglich ist. Aufgrund der Symmetrie von **BA** sollte dieses polarer und daher reaktiver gegenüber Zinksalzen sein, möglicherweise ausreichend, um die geringe Konzentration gegenüber **AZ** zu überkompensieren. Trotz der zu vermutenden ungünstigen Gleichgewichtslage könnte **BA** also als relevante Spezies auftreten, um so die Bildung C_2 -symmetrischer Siloxide zu erklären. Die Größe des hier gewählten Systems macht eine quantenchemische Beschreibung dieses Umstandes leider unvernünftig zeitaufwendig, daher sollten zukünftige Studien auch auf kleinere Aminosilane zurückgreifen.



Schema 105: Die Unterscheidung zwischen C_1 - und C_2 -symmetrischem Siloxid könnte auf die Gleichgewichtslage der Isomere der Silandiol-Dimere zurückzuführen sein.

Aus der Betrachtung des Methoxysiloxids **209** und dessen abweichender Symmetrie gegenüber den anderen Ferrocenyl-substituierten Siloxiden könnte jedoch auch gemutmaßt werden, dass inversionssymmetrische Siloxide eher aus monomeren Silandiolen entstehen,

während Silandiol-Dimere eher zu C_2 -symmetrischen Siloxiden führen. Ob **AT** nun aus dem inversionssymmetrischen **AZ**-Dimer oder -Monomer entsteht, ist an dieser Stelle jedoch belanglos, da dies in beiden Fällen in demselben Produkt resultiert. Entscheidend bleibt also die Gleichgewichtslage zwischen **AZ** und **BA**, welche bei ungleichen Substituenten am Silicium weit auf der Seite von **AZ** liegen sollte. Weiterführende Studien sollten sich daher auf chirale Silandiol-Systeme stützen, welche die nähere Untersuchung der in Lösung vorliegenden Aggregate erlaubt. Bisherige Untersuchungen in der Literatur befassten sich hauptsächlich mit dem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht von monomeren zu dimeren Silandiolen.^[56] Offensichtlich ist jedoch ein detaillierteres Verständnis unter Einbeziehung der verschiedenen Aggregationsformen notwendig, um die Reaktivität besser nachvollziehen zu können.

5.4 Neuartige Regioselektivität am disubstituierten Ferrocen

Dieses letzte Kapitel befasst sich thematisch zunächst weniger mit der Chemie der Aminosilanole und Aminosiloxide, sondern mit einer unerwarteten Regioselektivität, welche durch Zufall bei disubstituierten Aminoferrocenen beobachtet wurde. Die Derivatisierung des Aminoferrocen-Grundkörpers durch selektive Metallierung in verschiedenen Positionen ist ein im eigenen Arbeitskreis intensiv untersuchtes Gebiet. So gelang es bisher, Methoden zu entwickeln, um die meisten Positionen in **136** selektiv zu metallieren.^[118,119] Lediglich die 1'-Position am unteren Cp-Ring entzog sich lange Zeit einer regioselektiven Deprotonierung. Der *ortho*-dirigierende Effekt des Aminhenkels bestimmt den Ort der Metallierung und es bedarf alternativer Synthesestrategien, um unsymmetrisch 1,1'-derivatisierte Ferrocene zu erhalten.^[100] In der Literatur sind Ringöffnungsreaktionen von Ferrocenophanen zu finden, dabei werden allerdings keine stereochemisch definierten planarchiralen Produkte erhalten.^[120] In diesem Kapitel wird nun eine neuartige Regioselektivität aufgrund eines ungewöhnlichen CIP-Effekts durch zwei koordinierende Gruppen vorgestellt, welche den sonst dominierenden Einfluss des *ortho*-dirigierenden Aminhenkels zu überwinden vermag.

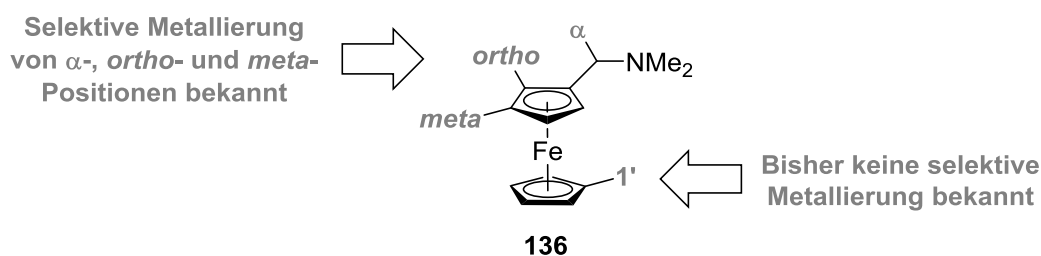
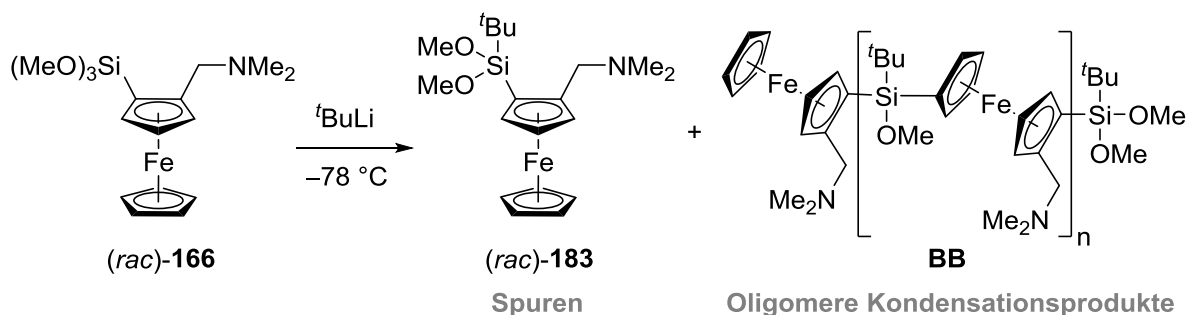


Abb. 100: Fast alle Positionen am Aminoferrocen-Grundkörper **136** lassen sich über die selektive Metallierung derivatisieren.

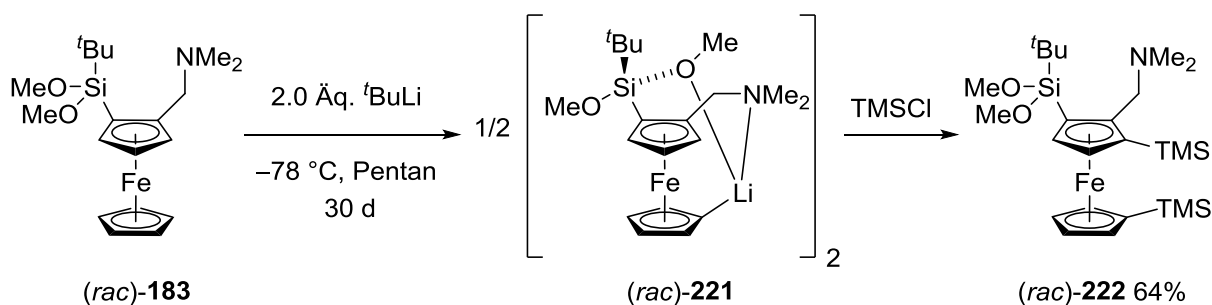
5.4.1 Von gescheiterten Synthesen zu unerwarteten Molekülstrukturen im Kristall

In Kapitel 5.2.2.2 wurde bereits angedeutet, dass bei der Synthese der Dimethoxysilane mit Substituenten höherer Sterik Schwierigkeiten auftraten. In Anlehnung zur nucleophilen Substitution an Methoxysilanen aus den Arbeiten von J. BAUER wurde dabei versucht, den *tert*-Butyl-Substituenten in Trimethoxysilan **166** einzuführen (Schema 106).^[102] Das gewünschte Produkt **183** wurde nur in Spuren beobachtet, hauptsächlich lag ein brauner Feststoff vor, bei welchem es sich im Nachhinein betrachtet wahrscheinlich um das polymerisierte **BB** handelt. Verbindung **183** wurde schließlich über eine andere Vorgehensweise dargestellt und für *tert*-Butyllithium angenommen, dass dieses zu gehindert sei, um Ferrocenyl-substituierte Methoxysilane wie **166** anzugreifen.



Schema 106: Die nucleophile Substitution am Silicium in **166** führte nicht wie erwartet zum Produkt **183**.

Aus der vermeintlich geringen Reaktivität von **183** erwuchs schließlich die Absicht, diesen als potentiellen Liganden für große Lithiumorganyle zu verwenden. In der eigenen Gruppe gelang es J. BAUER, ein Addukt aus *tert*-Butyllithium und einem Methoxyaminosilan zu kristallisieren und das Aminodimethoxysilan **183** sollte sich prinzipiell analog verhalten.^[121] Tatsächlich wurden bei der entsprechenden Umsetzung Kristalle erhalten, welche sich zur kristallographischen Charakterisierung eigneten (Schema 107). Diese erwiesen sich als das nur in 1'-Position lithiierte **221**. Dieser Befund war äußerst überraschend, da bis dahin lediglich die 3,1'-Dilithiierung bekannt war. Um zu überprüfen, ob der gesamte Ansatz dieses Verhalten zeigt oder nur durch Zufall ein einzelner Kristall der Verbindung **221** ausgewählt worden war, wurden die Kristalle mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das 3,1'-disilylierte Produkt **222** mit 64% Ausbeute isoliert. Dies scheint zunächst darauf hinzudeuten, dass es sich doch nicht um eine selektive 1'-Lithiierung handelt, im nächsten Unterkapitel kann dieser Befund allerdings erklärt werden.



Schema 107: Die Lithiierung von **183** mit *tert*-Butyllithium führt zur unerwarteten Bildung des 1'-lithiierten **221**. Die Abfangreaktion mit TMSCl liefert allerdings das 3,1'-silylierte Produkt **222**.

Verbindung **221** kristallisiert aus Pentan bei -78 °C im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als orangefarbene, verzwilligte Blöcke (Abb. 101). Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des inversionssymmetrischen Dimers der Verbindung **221**. Das Dimer enthält, im Gegensatz zu den am oberen Cp-Ring lithiierten Ferrocenspezies, welche aufgeklärt werden konnten, kein zusätzliches koordinierendes Lösungsmittel (vgl. Kapitel

5.1.3.2 sowie die Arbeiten von G. QUENTIN^[118] und P. STEFFEN^[35,101]). Die Lithiumzentren sind durch die zusätzliche Koordination durch eine Methoxygruppe koordinativ gesättigt. Die zweite Methoxygruppe ist an keiner Wechselwirkung beteiligt. Die Geometrie an den Lithiumzentren unterscheidet sich dabei nicht allzu stark von den am oberen Cp-Ring lithiierten Ferrocenstrukturen. Die C–Li-Bindungslängen sind mit 2.218(11) und 2.272(11) Å praktisch identisch mit denen in allen anderen bekannten lithiierten Ferrocenen. Ein Unterschied zeigt sich dafür in den N–Li- und O–Li-Bindungslängen. Die N1–Li1-Bindung ist mit 2.091(11) Å kurz, dafür ist die O1–Li1-Bindung mit 2.136(10) Å eher lang. Der Unterschied wird vor allem auf die unterschiedliche LEWIS-Basizität von Methoxygruppen gegenüber Ethern zurückzuführen sein. Dieser Trend ist auch in dem Addukt von *tert*-Butyllithium und Aminomethoxysilan von J. BAUER zu beobachten.^[121] Weiterhin kann eine Wechselwirkung des Lithiumzentrums mit dem Eisen im Ferrocen festgestellt werden. Der Li1–Fe1-Abstand beträgt nur 3.171(10) Å und ist damit drastisch kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 4.56 Å.^[106] Zudem sind die beiden Cp-Ringe nicht mehr parallel, der Schnittwinkel der Normalen auf den C1–5- und C6–10-Ebenen beträgt 6.2(3)°. Damit scheint hier eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und Lithiumzentrum vorzuliegen. Einen offensichtlichen Einfluss auf die Reaktivität scheint diese jedoch nicht zu haben und ist womöglich nur die Konsequenz der Nähe zwischen dem kationischen Lithium und dem elektronenreichen Eisen.

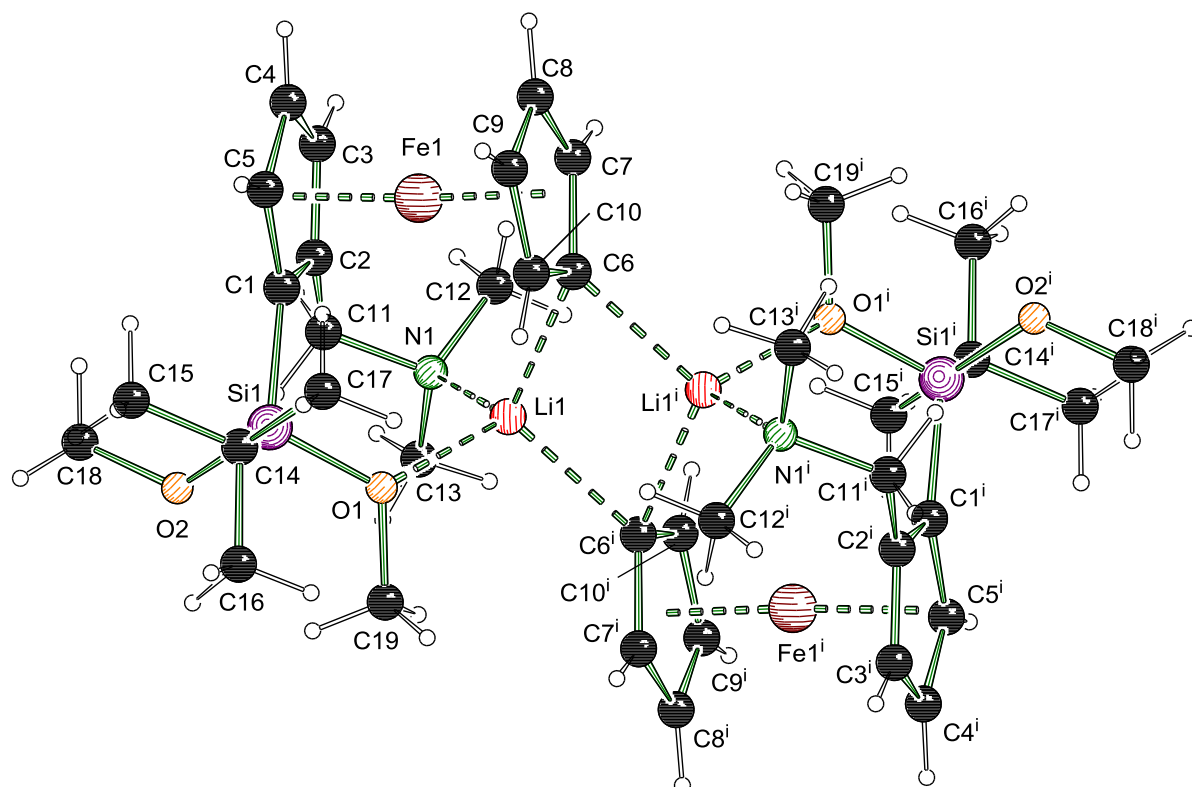
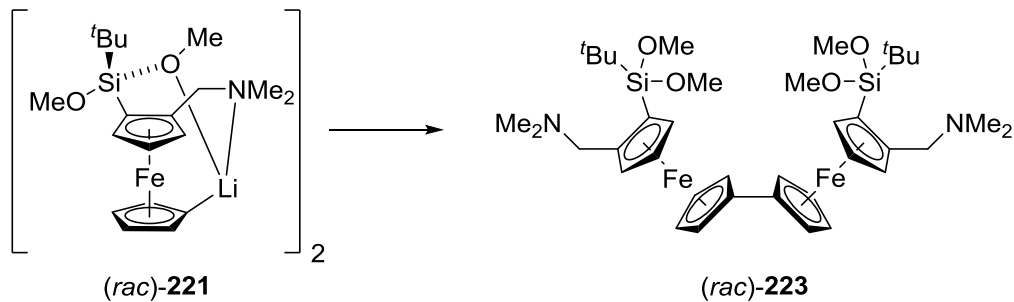


Abb. 101: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **221**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O1 1.662(4), Si1–O2 1.637(5), Si1–C1 1.829(6), Si1–C14 1.864(8), O1–Li1 2.136(10), N1–Li1 2.091(11), C6–Li1 2.218(11), C6–Li1ⁱ 2.272(11), Li1–C6–Li1ⁱ 67.8(4), C6–Li1–C6ⁱ 112.2(4). Symmetriecode $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

Es wurden mehrere Kristalle aus dem Ansatz kristallographisch untersucht, um sicherzustellen, dass die erhaltene Verbindung **221** nicht nur ein einzelner Kristall zwischen den sonst *ortho*-lithiierten darstellt. Schließlich konnte keine *ortho*-lithiierte Verbindung beobachtet werden, dafür jedoch das Kuppelprodukt von **221**, **223** (Schema 108). Derartige Kuppelprodukte wurden auch bei den *ortho*-Lithierungen gelegentlich als Spurenverunreinigung erhalten, wobei diese meist sehr gut kristallisieren und daher bei der Selektion von Kristallen auffallen. Die selektive Darstellung solcher Kuppelprodukte ist durch Zugabe geeigneter Katalysatoren möglich und in der Literatur beschrieben.^[122]



Schema 108: Die Kupplung zweier **221**^{xxi} zu **223** ist eine beobachtete Nebenreaktion.

Verbindung **223** kristallisiert aus Pentan im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als gelbe Plättchen (Abb. 102). Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Moleküls, welches inversionssymmetrisch ist, womit es sich dementsprechend um das *unlike*- bzw. *meso*-Diastereomer handelt. Erwähnenswert ist, dass die Cp-Ringe hier wieder perfekt parallel zueinander stehen; der Schnittwinkel der Normalen beträgt $0.1(1)^\circ$.

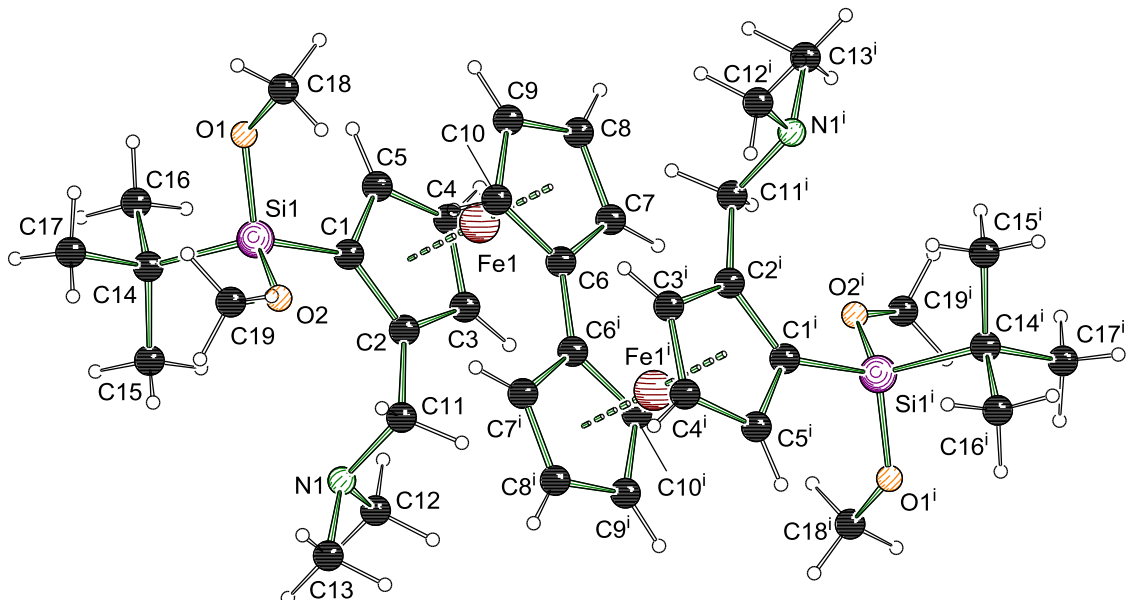


Abb. 102: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **223**. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.634(2), Si1–O2 1.626(2), Si1–C1 1.841(2), Si1–C14 1.875(2), C6–C6ⁱ 1.445(4). Symmetriecode $i = 1-x, 1-y, 1-z$.

^{xxi} Die LEWIS-Formel impliziert zwar ein *like*-Diastereomer, es handelt sich allerdings um die inversionssymmetrische *unlike*-Verbindung.

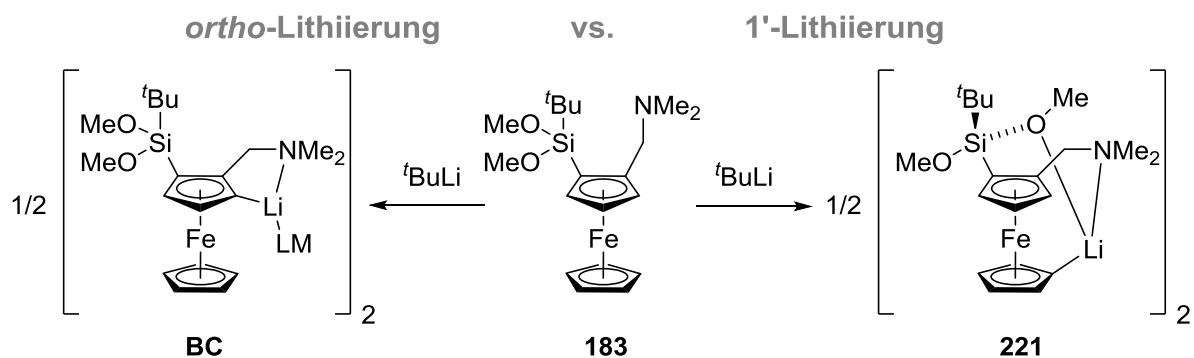
Tabelle 28: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*rac*)-**221** und (*rac*)-**223**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 221 ^{XXII}	(<i>rac</i>)- 223
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₀ FeLiNO ₂ Si	C ₃₈ H ₆₀ Fe ₂ N ₂ O ₄ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	395.32	776.76
Temperatur [K]	173	100
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.510(6)	7.622(8)
<i>b</i> [Å]	10.509(4)	9.880(8)
<i>c</i> [Å]	11.173(6)	14.226(12)
α [°]	81.19(4)	76.29(3)
β [°]	71.92(5)	85.20(3)
γ [°]	72.75(5)	70.52(3)
Zellvolumen [Å ³]	1011.4(10)	981.2(15)
Formeleinheit pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.298	1.315
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.816	0.840
<i>F</i> (000)	420.0	414.0
Kristallgröße [mm ³]	0.18 × 0.06 × 0.06	0.345 × 0.172 × 0.08
Messbereich 2 θ [°]	4.67 bis 52.0	4.79 bis 57.6
Indexbereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11,	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10,
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12,	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 13,
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	13640	23027
Unabhängige Reflexe	13640 [R _{int} = NA, R _{sigma} = 0.1906]	5104 [R _{int} = 0.0371, R _{sigma} = 0.0295]
Daten/Restraints/Parameters	13640/0/234	5104/0/224
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.846	1.048
Endgültige R-Werte [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0661, wR ₂ = 0.1534	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0858
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1586, wR ₂ = 0.1723	R ₁ = 0.0497, wR ₂ = 0.0913
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.79/-0.75	0.72/-0.45

^{XXII} Verfeinerung mit hklf5-Daten, BASF = 0.327(1), Zwillingsmatrix (-0.64, 0.75, -0.34; 0.72, 0.50, -0.69; -0.14, -0.30, -0.86).

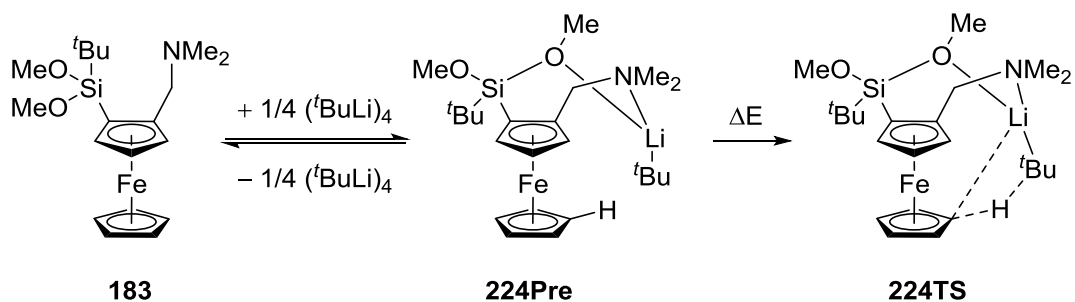
5.4.2 Quantenchemische Berechnungen zur Regioselektivität der Deprotonierung disubstituierter Ferrocene

Die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper von **221** sowie die Isolation des 3,1'-silylierten **222** macht deutlich, dass die *ortho*- und 1'-Lithiierung vergleichbare Deprotonierungsbarrieren besitzen müssen (Schema 109). Um festzustellen, ob sich die Barrieren ausreichend unterscheiden, um die selektive Bildung eines Produktes zu erreichen, wurden quantenchemische Rechnungen auf Grundlage der Molekülstruktur von **221** durchgeführt.



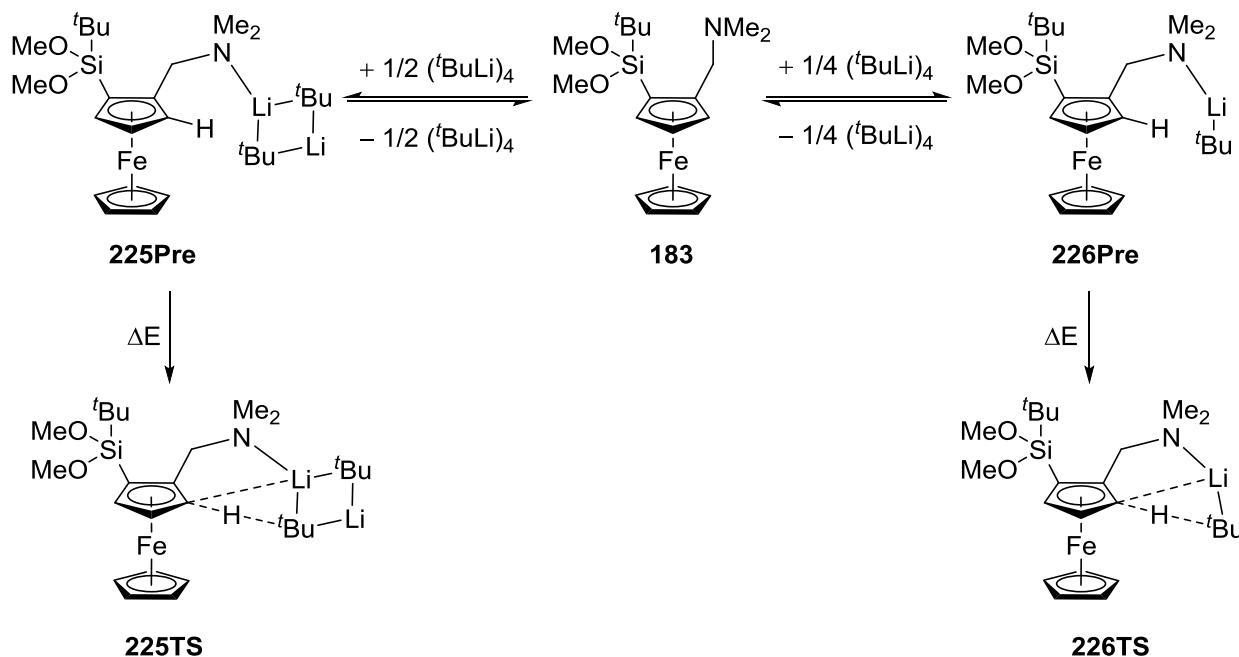
Schema 109: DFT-Rechnungen sollen die Konkurrenzsituation zwischen der *ortho*- und 1'-Lithiierung aufklären.

Drei Szenarien sind dabei für den Ablauf der Deprotonierung denkbar. Da die Reaktion in Pentan stattfindet und die identifizierte Molekülstruktur von **221** keine koordinierenden Lösungsmittel enthält, müssen die relevanten Spezies ohne koordinierende Lösungsmittel existieren können. Das erste Szenario führt zum 1'-lithiierten Produkt **221** und der dazugehörige Prälithiierungskomplex **224Pre** koordiniert ein *tert*-Butyllithium-Monomer über den Aminhenkel und eine Methoxygruppe (Schema 110). Damit eine isodesmische Reaktion vorliegt, entsteht **224Pre** aus der Reaktion von **183** mit dem unter den Reaktionsbedingungen plausiblen *tert*-Butyllithium-Tetramer. Dabei ist eine Relevanz des Gleichgewichts zwischen **183** und **224Pre** nicht auszuschließen, falls sich die thermodynamischen Lagen stark unterscheiden.^[123] Die Deprotonierungsbarriere im Übergangszustand **224TS** ist schließlich die wahrscheinlich entscheidende Größe.



Schema 110: Postulierter Ablauf zur 1'-Deprotonierung ausgehend von dem Komplex **224Pre**.

Die anderen beiden Szenarien beschreiben die *ortho*-Lithiierung und unterscheiden sich in der Aggregationsstufe des *tert*-Butyllithiums (Schema 111). Der *ortho*-dirigierende Effekt sieht hierbei lediglich die Koordination durch den Aminhenkel vor. Durch die Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel ist daher mit einem größeren energetischen Unterschied zwischen den Strukturen **225Pre** und **226Pre** zu rechnen.



Schema 111: Postulierte Abläufe für die durch den Aminhenkel *ortho*-dirigierte Lithiierung von **183**.

Die Geometrieoptimierung wurde auf dem theoretischen Niveau 6-31+G(d) mit der Methode M062X durchgeführt. Als Grundlage für die Optimierung des *tert*-Butyllithium-Tetramers wurde die Geometrie der Festkörperstruktur als Ausgangspunkt verwendet.^[123] Die erhaltenen Reaktionsenthalpien und –energien bilden eine klare Favorisierung der 1'-Lithiierung gegenüber den *ortho*-Lithiierungen ab (Abb. 103). Da sich die Anzahl der freien Teilchen durch die Adduktbildung verändert, ist mit einem relativ starken Entropieeinfluss zu rechnen. Die Differenz-Reaktionsenergie $\Delta\Delta G$ liefert dementsprechend auch die plausibleren Energiewerte. Die Bildung des Prälithiierungskomplexes **224Pre** hat sogar eine negative Bildungsenthalpie von -7.7 kJ/mol. Sowohl hinsichtlich $\Delta\Delta H$ als auch $\Delta\Delta G$ liegt bereits der Prälithiierungskomplex **224Pre**, welcher zur 1'-Lithiierung führt, rund 30 kJ/mol unter **225Pre**. Die 1'-Deprotonierungsbarriere **224TS** beläuft sich auf 76.8 kJ/mol und passt zu den experimentellen Beobachtungen. Damit sollte die Reaktion bei tiefen Temperaturen praktisch selektiv ablaufen, wohingegen die *ortho*-Lithiierung **225TS** mit einer Energiebarriere von 110.5 kJ/mol erst bei Raumtemperatur relevant wird. Die *ortho*-Lithiierung selbst ist über das dimere *tert*-Butyllithium-Aggregat günstiger, wie bereits eingangs erwartet wurde. Die Differenz ist allerdings mit nur knapp 10 kJ/mol nicht hoch, sodass bei höheren Temperaturen möglicherweise beide Reaktionsverläufe tatsächlich ablaufen.

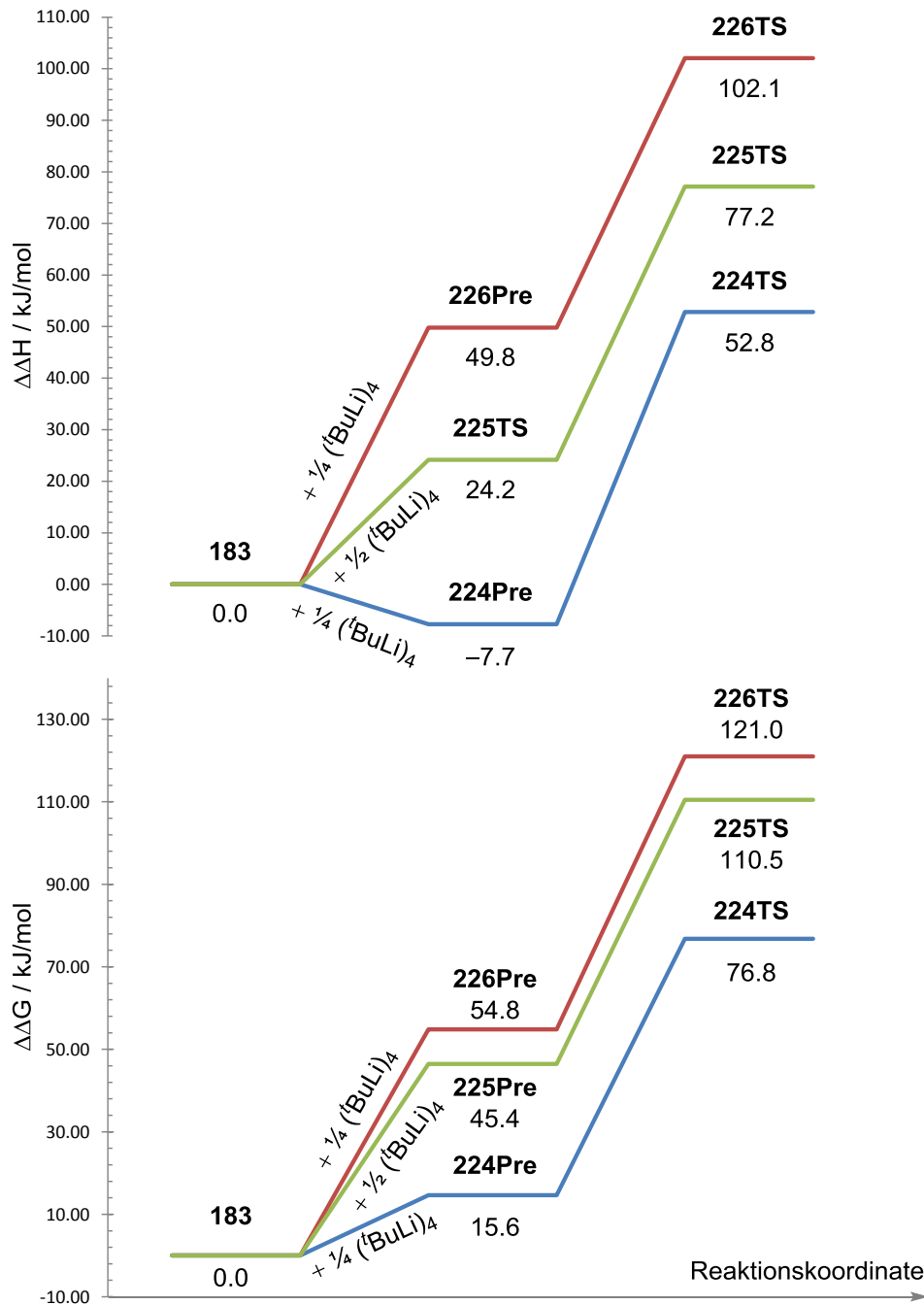


Abb. 103: Reaktionsenthalpie $\Delta\Delta H$ (oben) und Reaktionsenergie $\Delta\Delta G$ (unten) für die Deprotonierungsbarriere in 1'-Position (blau) sowie für die *ortho*-Lithierung ausgehend von einem dimeren (grün) und monomeren (rot) *tert*-Butyllithium Aggregat. Theoretisches Niveau M062X/6-31+G(d).

Damit können die DFT-Berechnungen eine eindeutige Bevorzugung der 1'-Lithierung gegenüber dem klassischen *ortho*-dirigierenden Effekt aufzeigen. Die Übergangszustände sind in beiden Fällen wenig gespannt, sodass keine offensichtlichen Vorteile aus der gebildeten Ringgröße im Übergangszustand zu sehen sind. Es ist durchaus denkbar, dass die Bevorzugung der Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel bedarf, da dadurch vor allem die an der *ortho*-Metallierung beteiligten Strukturen benachteiligt werden. Die Strukturen **225Pre** und **226Pre** würden wahrscheinlich eine deutliche Stabilisierung erfahren, würden diese

durch donierende Lösungsmittel die Lithiumzentren koordinativ absättigen. Daraus folgt, dass ein nicht-koordinierendes Lösungsmittel wie Pentan das für diese Reaktivität am besten geeignete Lösungsmittel darstellen sollte. Der Grund für die beobachtete zweite Silylierung von **222** zeigt sich zudem auch aus den berechneten Deprotonierungsbarrieren. Jedes überschüssige Äquivalent *tert*-Butyllithium hat das Potential, im Zuge des Auftauens eine zusätzliche *ortho*-Lithiierung auszuführen. Daher ist bei der selektiven 1'-Lithiierung eine genaue Stöchiometrie der Lithiumbase einzuhalten.

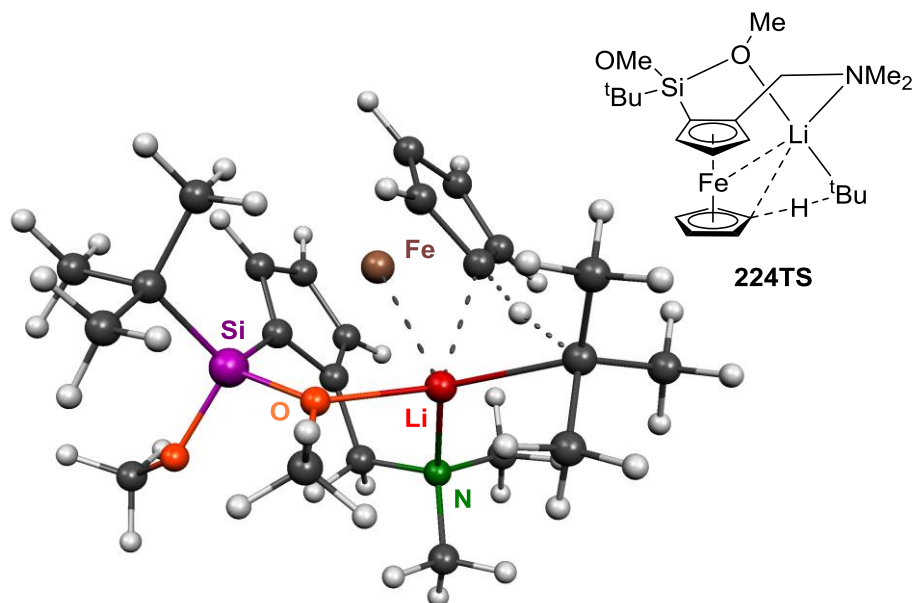


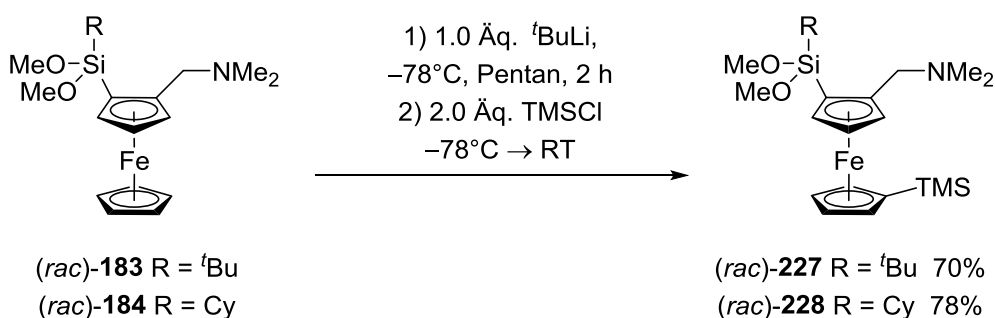
Abb. 104: MOLEKEL^[124]-Darstellung der geometrieoptimierten Struktur **224TS**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li–Fe 3.08, Li–O 1.98, Li–N 2.05, Li–C_{Me₃} 2.28, Li–C_{Cp} 2.22. Theoretisches Niveau M062X/6-31+G(d).

Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass in der optimierten Molekülstruktur des Übergangszustandes der 1'-Lithiierung **224TS** derselbe Eisen-Lithium-Kontakt vorzufinden ist, welcher schon in der Festkörperstruktur von **221** beobachtet wurde (Abb. 104). Der Eisen-Lithium Abstand beträgt dabei rund 3.08 Å und ist damit sogar noch kürzer als im Kristall mit 3.171(10) Å. Es liegt also offensichtlich eine Wechselwirkung vor, da die Summe der VAN-DEER-WAALS-RADIEN von 4.56 Å deutlich unterschritten wird.^[106] Die Summe der Kovalenzradien ist allerdings 2.49 Å, womit für eine kovalente Fe–Li-Bindung diese noch um ein halbes Ångström zu lang ist.^[9] Eine schwache Bindungssituation scheint demnach vorzuliegen und könnte hier auch als gestrichelte Bindung zwischen Eisen und Lithium in der LEWIS-Strichformel dargestellt werden. Für das Lithiumzentrum folgt damit im Übergangszustand **224TS** eine Koordinationszahl von fünf, welche ebenso in der Festkörperstruktur vorliegt. Die Bindungslängen um das Lithiumzentrum in der Festkörperstruktur von **221** und der geometrieoptimierten Struktur **224TS** liegen grundsätzlich in einem sehr ähnlichen Bereich. Dies könnte die Erklärung für die Stabilisierung sein, die zu der Bevorzugung des 1'-Übergangszustandes führt. Für die *ortho*-Lithiierung ist kein solcher Kontakt zwischen Lithi-

um und Eisen möglich, dementsprechend bleibt die koordinative Nicht-Sättigung des Lithiumzentrums unkompensiert.

5.4.3 Entwicklung einer Synthesevorschrift zur selektiven 1'-Lithiierung

Mit den Erkenntnissen aus den DFT-Studien zu den Deprotonierungsbarrieren konnten leicht Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche eine selektive 1'-Lithiierung ermöglichten. Bei einer Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Metallierungsdauer von zwei Stunden können ausgehend von den Dimethoxysilanen **183** und **184** die entsprechend silylierten Produkte in 70% bzw. 78% Ausbeute isoliert werden (Schema 112). Die Reaktion ist äußerst sensibel in Bezug auf die eingesetzte Menge des *tert*-Butyllithiums und es empfiehlt sich sogar, dieses leicht substöchiometrisch einzusetzen. Wird die Lithiierungsdauer verkürzt, kann die Bildung des 3,1'-silylierten Produktes beobachtet werden, da entsprechend der Umsatz der Lithiumbase noch nicht vollständig stattfand. Die Isolation des Produktes erwies sich als unproblematisch. Im Gegensatz zu den 1,3-substituierten Verbindungen gelingt die chromatographische Reinigung der möglichen Produkte hier sehr effektiv.



Schema 112: Die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen führt zur selektiven 1'-Derivatisierung.

Die Substitution am unteren Cp-Ring lässt sich sehr einfach im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ablesen. Da die Symmetrie der Cp-Protonen gebrochen wird, werden anstelle des typischen hohen Singulett-Signals vier Multipletts im Bereich von 4.0 bis 4.5 ppm beobachtet (Abb. 105). Dies erlaubt vor allem die Abschätzung des Reaktionsverlaufs aus dem Rohprodukt-NMR, in welchem sich das eventuell verbliebene Edukt besonders hervorhebt.

Eine selektive 1'-Derivatisierung von aromatisch substituierten Methoxysilanen wie **138** scheint nicht möglich zu sein. Bei der Umsetzung von **138** wird ein Produktgemisch erhalten, in welchem offenbar keine größeren Mengen des Eduktes verbleiben, jedoch zahlreiche verschieden silylierte Produkte entstanden sind (Schema 113). Dies lässt vermuten, dass die *ortho*-Metallierung am Phenylring in stärkerer Konkurrenz zur 1'-Lithiierung steht, als es bei der *ortho*-Lithiierung am Ferrocen der Fall ist.

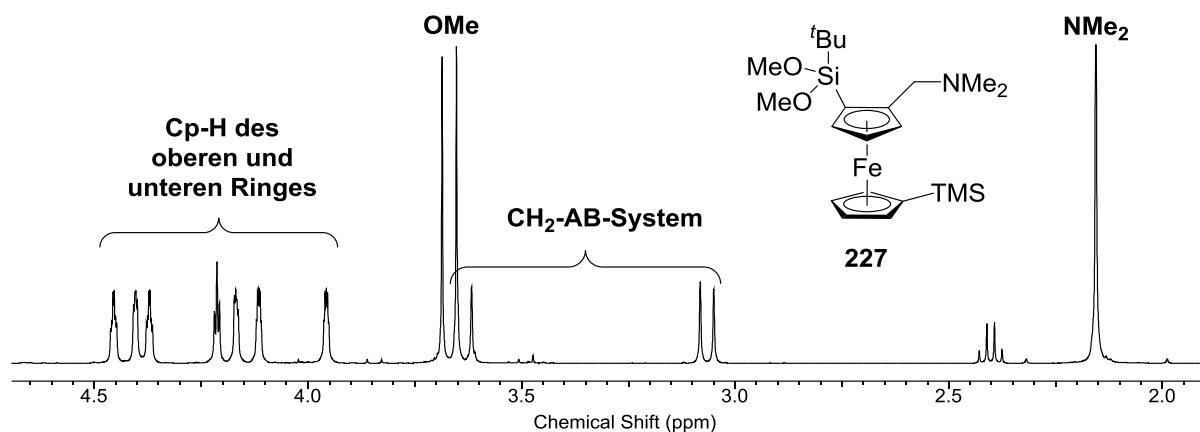
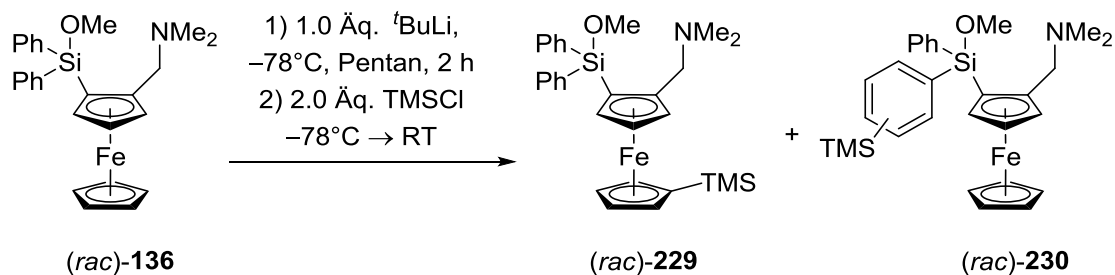


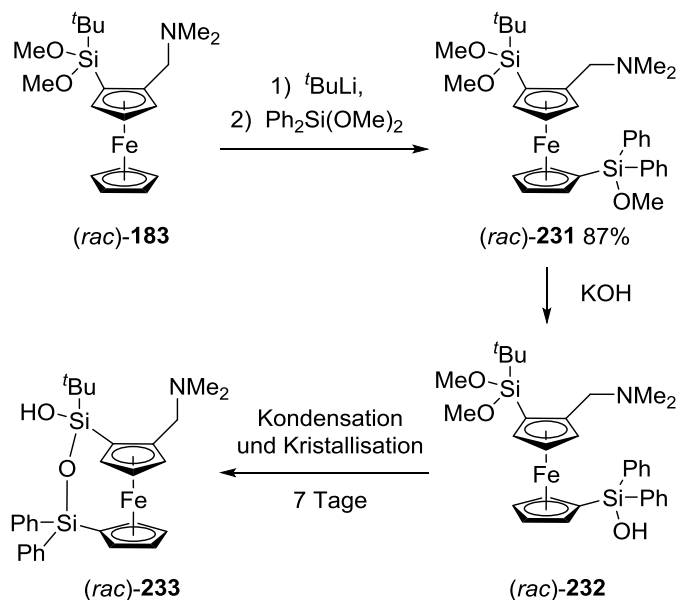
Abb. 105: Durch die 1'-Substitution wird die Symmetrie des unteren Cp-Ringes gebrochen und anstatt eines hohen Singulettts vier neue Cp-H-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **227** beobachtet.



Schema 113: Die selektive 1'-Derivatisierung an aromatisch substituierten Dimethoxysilanen zeigte keine hohe Regioselektivität.

Diese neu entwickelte Methode, das Ferrocenylrückgrat zu modifizieren, erlaubt den Zugang zu vielen interessanten Verbindungen. Mit Methoxysilanen als Elektrophil können so symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Verbindungen aufgebaut werden. Besonders die unsymmetrischen Methoxysilane stellen eine interessante Verbindungsklasse dar. Ausgehend von **183** konnte eine Diphenylmethoxysilyl-Gruppe am unteren Cp-Ring eingeführt werden, welche sich leichter hydrolysieren lässt als das durch den *tert*-Butylrest blockierte Dimethoxysilan des oberen Cp-Ringes (Schema 114). In den vorherigen Kapiteln wurde bereits beobachtet, dass die Hydrolyse mit Kaliumhydroxid in Tetrahydrofuran die Methoxy-Gruppe des Diphenylsilans schnell, die Dimethoxy-*tert*-butyl-Gruppe hingegen nur sehr langsam austauscht, sodass bei der Hydrolyse von **231** die Verbindung **232** zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.2.3.6). Die reine Methoxyverbindung **231** konnte mit einer guten Ausbeute von 87% isoliert werden. Nach der Hydrolyse wurde Verbindung **232** erhalten, welche im NMR-Spektrum des Rohprodukts beobachtet wurde (Abb. 106). Dabei fallen vor allem die Signale bei 1.4 und 1.8 ppm auf (blau), die offenbar einer weiteren Verbindung zuzuordnen sind. Bei dem Versuch, Verbindung **232** durch Kristallisation zu reinigen, wurde tatsächlich das Ferrocenophan **233** identifiziert. Durch Vergleich der NMR-Spektren des Rohproduktes mit dem der erhaltenen Kristalle konnten die Signale den Verbindungen größtenteils zugeordnet werden. Lediglich die beiden AB-Systeme der Aminhenkel gehen in den

Signalen der Cp-Protonen unter und konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Eine säulenchromatographische Trennung des Silanols **232** von Ferrocenophan **233** gelang nicht, sodass nur ein Gemisch beider Verbindungen erhalten werden konnte. Von Verbindung **233** wurde lediglich das dargestellte *like*-Diastereomer beobachtet.



Schema 114: Die partielle Hydrolyse der Methoxygruppen von **231** führt zum Aminosilanol **232**. Dieses kondensiert innerhalb weniger Tage intramolekular zu **233**.

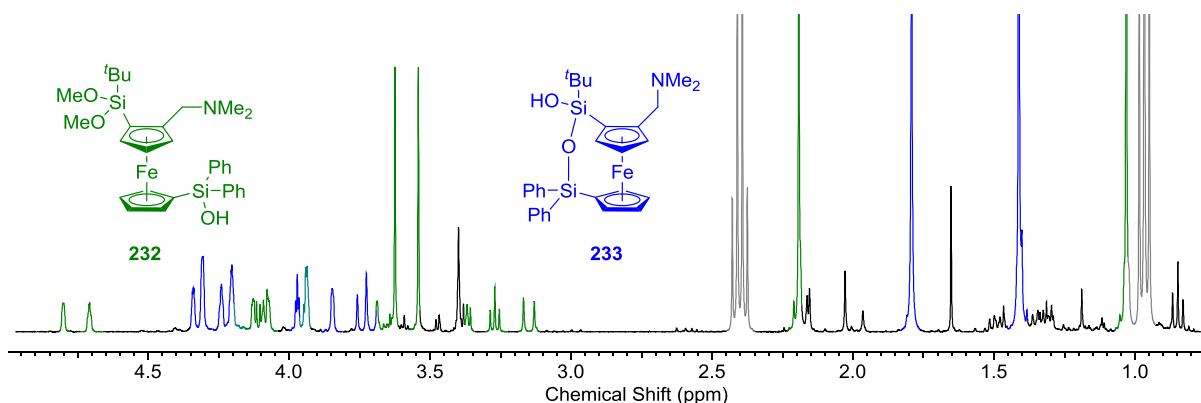


Abb. 106: ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts von **232** (grün) nach der Hydrolyse. Es sind bereits Signale des kondensierten Ferrocenophans **233** (blau, türkis überlagernde Signale) zu sehen.

Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Lagerzeit das Silanol **232** vollständig zu **233** kondensiert, analog zu dem Silanol **132** aus Kapitel 5.1.4. Interessant ist in diesem Fall, dass zwei benachbarte Silanole jeweils am oberen und unteren Cp-Ring nicht dauerhaft kondensationsstabil zu sein scheinen. Ein Beispiel zweier sterisch ungehinderter Disilanole mit Ferrocen- (**42**) bzw. Paracyclophan- (**41**) Rückgrat wurde von der Gruppe um BOLM synthetisiert und als kondensationsstabil beschrieben (vgl. Kapitel 3.1.3.2).^[43] Ein Grund für die geringere Stabilität von **232** könnte sein, dass die Kondensationsreaktion zwischen Methoxysilan und

Silanol schneller ist als zwischen zwei Silanolen.^[14] Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes deutet das relativ große Singulett bei 3.4 ppm auf das Vorliegen der Monomethoxy-Verbindung hin, was zu dieser Annahme passen würde. Welche Rolle der Aminhenkel hierbei spielt und ob dieses Einfluss auf die Stabilität der Methoxygruppen hat, ist allerdings ungeklärt. Grundsätzlich ist das hier vorliegende Molekül ein sehr vielversprechendes Modellsystem für derartige Kondensationsreaktionen, da die relative Lage der kondensierenden Gruppen durch die eingenommenen Positionen am Ferrocen kontrollierbar ist.

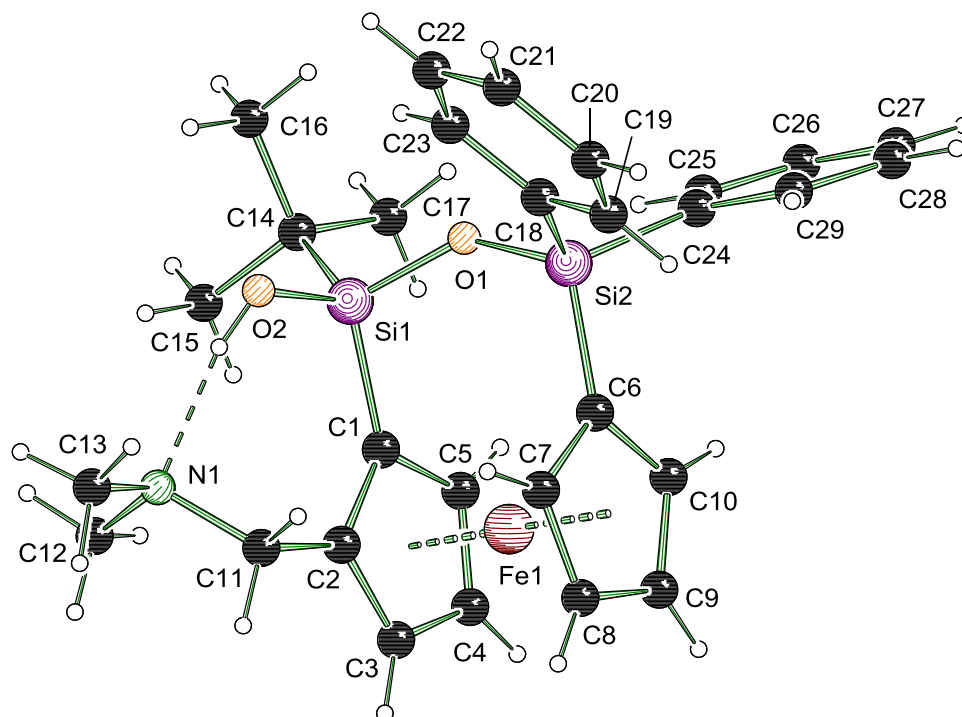


Abb. 107: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*rac*)-**233**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–O1 1.644(1), Si1–O2 1.628(1), Si2–O1 1.645(1), O2⋯N1 2.690(2), Si1–O1–Si2 136.9(1).

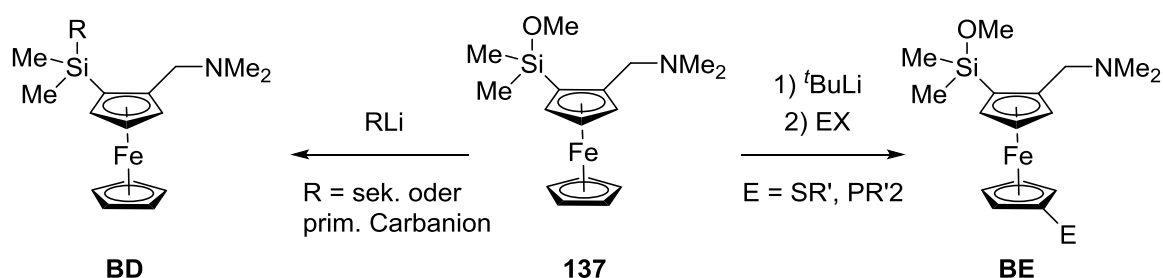
Das Ferrocenophan **233** wurde aus Diethylether als Einkristalle erhalten. Diese kristallisierten im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe $P\bar{1}$ als orangefarbene Blöcke (Abb. 107). Wie bei allen bisher beobachteten Aminosilanolen, weist auch **233** die typische Wasserstoffbrücke zwischen Silanol und Aminhenkel auf, dessen O2⋯N1-Abstand hier 2.690(2) Å beträgt. Das andere Silanol-OH ist mit dem Diphenylsilanol des unteren Ringes kondensiert. Die Frage, welche sich hierbei ergibt, ist, wie hoch die Ringspannung dieses Ferrocenophans ausfällt. Mit 1.644(1) und 1.645(1) Å liegen beide Si–O-Bindungen des Siloxans im üblichen Bereich ungespannter Siloxane. Der Siloxanwinkel Si1–O1–Si2 ist mit 136.9(1)° nur eher leicht gestaucht. Auch die Lage der beiden Cp-Ringe deutet auf eine minimale Ringspannung hin. Der Schnittpunkt der Normalen auf den Cp-Ringen beträgt lediglich 0.2(1)°, womit diese nach wie vor parallel stehen.

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*rac*)-**233**.

Empirische Formel	$C_{29}H_{35}FeNO_2Si_2$
Formelmassse [$g \cdot mol^{-1}$]	541.61
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	8.4627(9)
b [Å]	12.9654(13)
c [Å]	13.1700(10)
α [°]	73.895(2)
β [°]	73.944(3)
γ [°]	84.816(3)
Zellvolumen [Å ³]	1334.0(2)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.348
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.682
$F(000)$	572.0
Kristallgröße [mm ³]	0.356 × 0.246 × 0.170
Messbereich 2θ [°]	5.01 bis 66.5
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-16 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	36672
Unabhängige Reflexe	10182 [$R_{int} = 0.0326,$ $R_{sigma} = 0.0368$]
Daten/Restraints/Parameters	10182/0/325
Goodness-of-fit on F^2	1.032
Endgültige R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0351,$ $wR_2 = 0.0781$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0487,$ $wR_2 = 0.0831$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.81/−0.40

5.4.4 Ausblick und erste weiterführende Ergebnisse

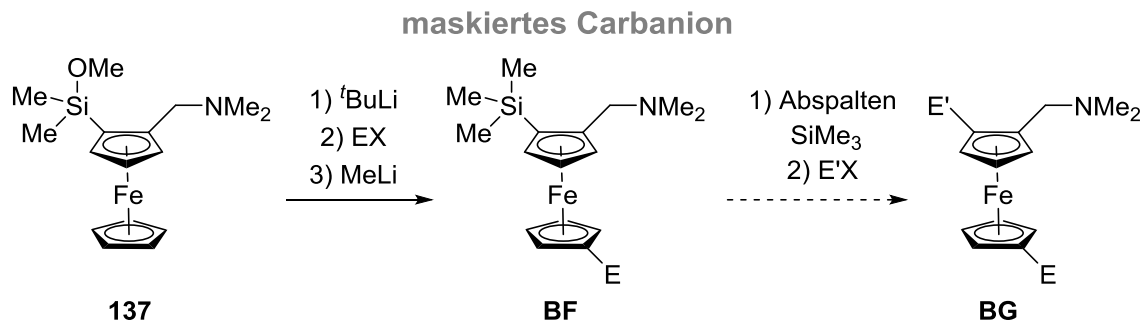
Mit der Aufklärung der 1'-Lithiierung von disubstituierten Ferrocenen ermöglichen sich nun faszinierende neue Synthesemöglichkeiten ausgehend von Aminoferrocenen. Bisher waren die Möglichkeiten zur Modifikation des Aminoferrocens vor allem von der *ortho*-dirigierenden Metallierung geprägt. Der untere Cp-Ring ist bisher weitestgehend unerschlossen, wodurch die Hälfte des Ferrocenrückgrats ungenutzt blieb. Unsymmetrisch 1,2,1'-trisubstituierte Ferrocene stellen nun eine leicht erreichbare Stoffklasse dar, welche besonders als Liganden oder Bausteine für Materialien interessant sind. Im eigenen Arbeitskreis werden kombinierte N,P,S-Ligandensysteme synthetisiert. In der Tradition der bereits industriell eingesetzten Liganden auf Ferrocenbasis, sollen diese an Übergangsmetallen Einsatz finden.^[125] Dabei zeigen erste Experimente, dass eine hohe sterische Abschirmung am Silicium für diese Reaktivität keine Notwendigkeit darstellt, genauso wenig wie das Vorhandensein zweier Methoxygruppen (Schema 115).^[119] Auch mit einer Dimethylmethoxysilyl-Gruppe wird die selektive Lithiierung des unteren Cp-Ringes erreicht. So gelang E. WALL bereits die Einführung von Phosphan- und Sulfid-Gruppen in 1'-Position, wodurch Liganden wie **BE** erhalten wurden.^[119] Interessant ist auch, dass die Wahl einer sterisch gehinderten Lithiumbase entscheidend ist: Mit sekundären oder primären Carbanionen konnte E. BARTH zeigen, dass die Methoxygruppe am Silicium substituiert und ein Triorganosilan **BD** generiert wird.^[126]



Schema 115: Weiterführende Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis konnten bereits 1'-funktionalisierte Ferrocene **BE** darstellen. Außerdem findet mit kleineren Carbanionen anstatt der Deprotonierung eine Substitution der Methoxygruppe zu **BD** statt.

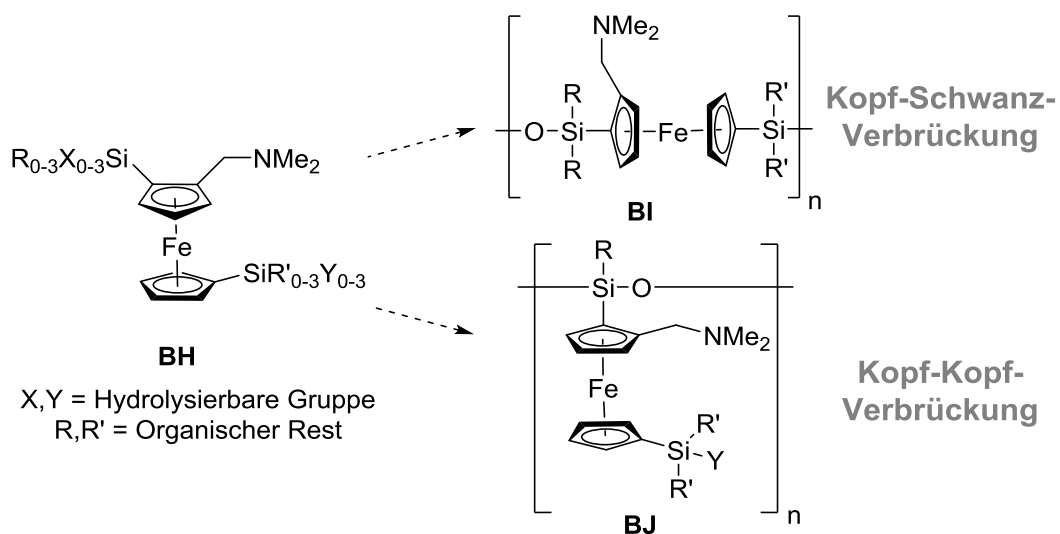
Letzteres ist für die breitere Anwendbarkeit der 1'-Lithiierung besonders nützlich, da die Dimethylmethoxysilyl-Gruppe nicht im endgültigen Produkt **BG** verbleiben muss. Durch einfache Zugabe von Methyllithium nach der Reaktion mit dem Elektrophil EX, ohne vorherige Aufreinigung, wird das Dimethylmethoxysilan in ein Trimethylsilan umgewandelt, welches wiederum als maskiertes Carbanion weitere Derivatisierungsmöglichkeiten erlaubt (Schema 116).^[119] Die Freisetzung derartiger TMS-maskierter Carbanionen wurde beispielsweise von der Gruppe um O'SHEA intensiv studiert.^[81,82] Damit ist ein eleganter Zugang zu beliebig 1,2,1'-substituierten Ferrocenen **BG** geebnet, wobei lediglich das ursprüngliche Amin als Substituent festgelegt ist. Prinzipiell ist die nachträgliche Transformation von Aminen mit den Methoden der klassischen Chemie möglich.^[127] Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die Enantiomerenverhältnisse, welche im ersten Schritt, der Einführung der Methoxysilylgruppe,

erhalten werden, im Laufe aller anderen Schritte bestehen bleiben. Enantiomerenreine 1,2,1'-substituierten Ferrocene sind somit verhältnismäßig leicht realisierbar.



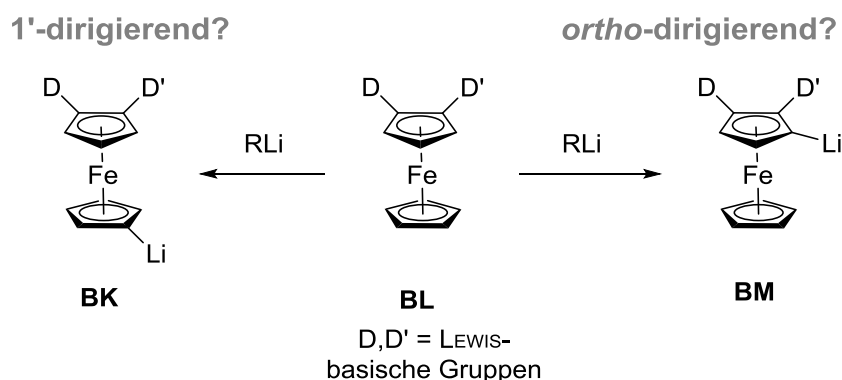
Schema 116: Die Me_2SiOMe -Gruppe lässt sich leicht in eine TMS-Gruppe transferieren, welche ein maskiertes Carbanion darstellt und somit weitere Möglichkeiten zur Derivatisierung bietet.

Das letzte Kapitel zeigte, dass die neue 1'-Derivatisierung am Ferrocen auch für eher höhermolekulare Forschungsfelder Potential bietet. Mit **231** konnte eine Verbindung dargestellt werden, welche Gruppen mit unterschiedlichem Hydrolyseverhalten enthält (Schema 114). Derartige Moleküle mit stufenweiser Reaktivität stellen nützliche Bausteine zum gesteuerten Aufbau von Polymeren auf Siloxanbasis dar (Schema 117). Die Wahl der Substituenten R und R' sowie der Natur der hydrolysierbaren Gruppen X und Y in **BH** sollten maßgeblich beeinflussen, welche Siloxan-Architektur letztlich entsteht. Auf diese Weise sind etwa selektive Kopf-Schwanz-verbrückte Ketten wie in **BI** denkbar, oder Kopf-Kopf-verbrückte wie **BJ**, mit noch reaktiven Seitengruppen für weitere Modifikationen. Ein grundsätzliches Interesse an ferrocenhaltigen Polymeren ist aufgrund deren spezifischer Eigenschaften in der Literatur vorhanden, wie die zunehmende Anzahl an Publikationen auf diesem Gebiet zeigt.^[128]



Schema 117: Der gesteuerte Aufbau von ferrocenhaltigen Polymeren auf Siloxanbasis.

Prinzipiell sind die Möglichkeiten, welche sich an dieser Stelle aus den neuen synthetischen Möglichkeiten ergeben, schier grenzenlos. Eine abschließende Überlegung bezieht sich auf das grundsätzliche Prinzip des Mechanismus der 1'-Lithiierung am Aminoferrrocen. Mit DFT-Studien konnte gezeigt werden, dass die kombinierte Vorkoordination von Methoxygruppe und Aminhenkel einen stärkeren CIP-Effekt ausübt als der Aminhenkel allein.^[100] Es gibt keinen Grund zur Annahme, dass dieses Verhalten einzig auf die Kombination dieser beiden funktionellen Gruppen beschränkt ist. Es bieten sich daher weiterführende Untersuchungen zu 1,2-disubstituierten Ferrocenen mit anderen Kombinationen LEWIS-basischer Gruppen an (Schema 118).



Schema 118: Ist der 1'-dirigierende Effekt zweier Donoren am Ferrocen allgemeingültig?

Schließlich konnte dieses letzte Kapitel zeigen, wie aus einem vermeintlich gescheiterten Experiment eine neuartige und äußerst nützliche Reaktivität aufgeklärt werden konnte. Auch wenn die Möglichkeiten, welche sich aus dieser Entdeckung ergeben, im Rahmen dieser Dissertationsarbeit kaum mehr als gestreift wurden, finden bereits im eigenen Arbeitskreis weiterführende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet statt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation konnten eine Reihe von **chiralen Aminosilanolen, Aminosilandiolen, Diaminodisiloxandiolen** sowie den davon **abgeleiteten Siloxiden des Zinks** dargestellt und untersucht werden (Abb. 108). Das **(N,M)-Dimethylaminomethyl-ferrocenyl-Rückgrat** dient hierbei als **markantes planarchirales Strukturelement**, welches zudem durch den hohen sterischen Einfluss zu einer Stabilisierung der labilen Silanole führen soll. Die Einführung des Ferrocenyl-Rückgrates ist ausgehend von dem synthetisch

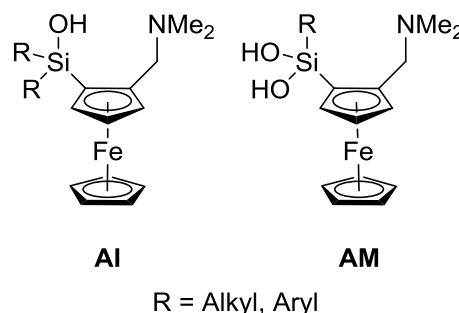


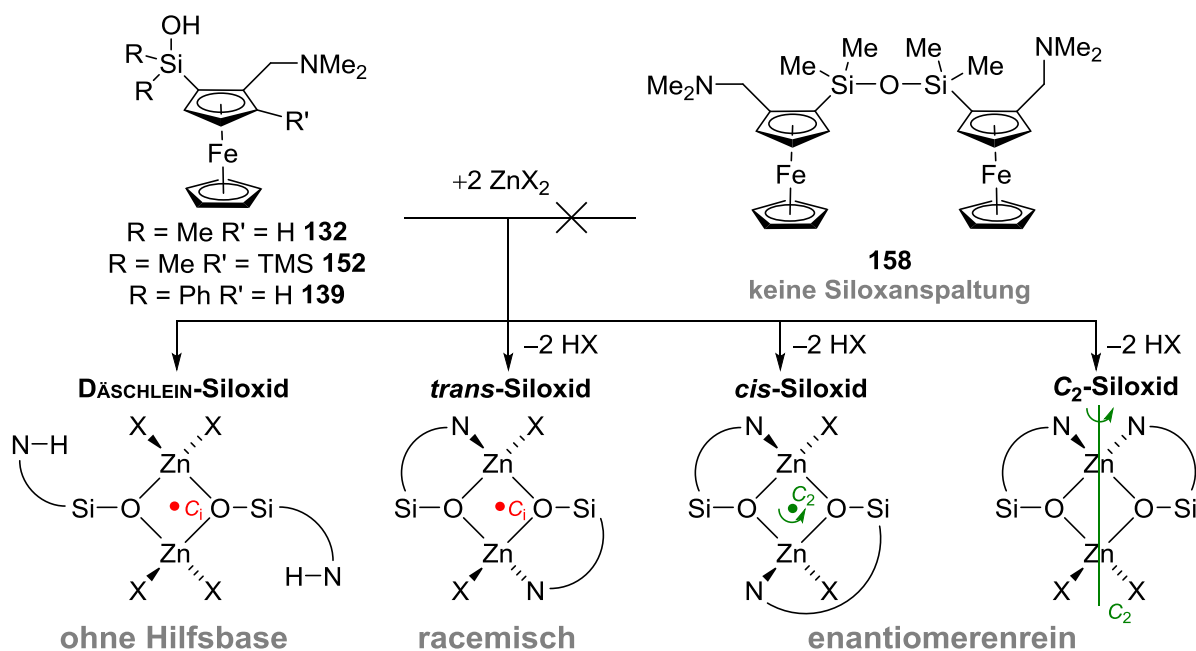
Abb. 108: Chirale Ferrocenyl-substituierte Aminosilane

leicht zugänglichen racemischen sowie enantiomerenreinen Ferrocenyllithium 140 möglich.^[35] Der Schwerpunkt lag dabei auf der **Strukturaufklärung im Einkristall**, welche an geeigneter Stelle durch weitere Methoden **im Festkörper oder Lösung** ergänzt wurden. Insgesamt wurden 54 neue Verbindungen im Festkörper charakterisiert. Die Ergebnisse sind in vier Hauptkapitel gegliedert.

- Im **ersten Kapitel** werden **Zinksiloxide einfacher chiraler Aminosilane** betrachtet, wobei vor allem die **Steuerung des Strukturmotivs über die Symmetrie** untersucht wurde
- Das **zweite Kapitel** behandelt die Synthese und Stabilität von **chiralen Aminosilandiolen** sowie die **Isomerenproblematik der partiell kondensierten Siloxane**
- Im anschließenden **dritten Kapitel** werden die im Einkristall aufgeklärten **Molekülstrukturen der Zinksiloxide** ausgehend von **chiralen Aminosilandiolen** betrachtet
- Das **letzte Kapitel** behandelt schließlich eine **neuartige Reaktivität an disubstituierten Ferrocenen** zur synthetischen Erschließung des unteren Cp-Rings

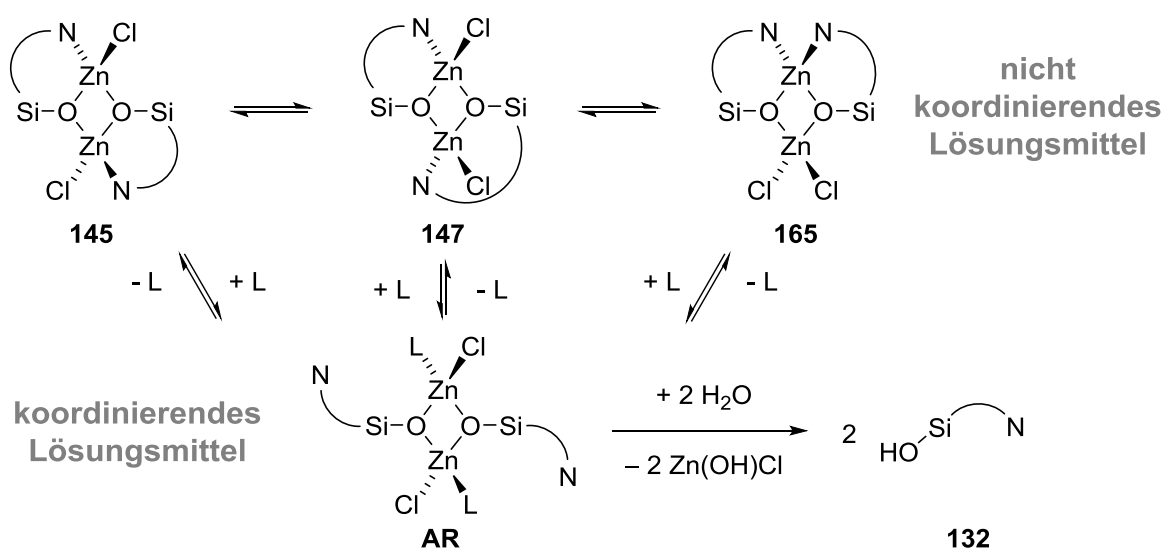
Chirale Monosilane und deren Siloxide

Zu Beginn wurden die Siloxide ausgehend von einfachen Aminosilanolen betrachtet (Schema 119). In diesen Systemen erwiesen sich die **einfachen Aminosilane als ausreichend kondensationsstabil**, um isoliert zu werden. Darüber hinaus ist Silicium hier stets symmetrisch substituiert und somit kein stereogenes Zentrum. Abhängig von den Reaktionsbedingungen und der verfügbaren Symmetrie wurden dimere Siloxide mit verschiedenen Strukturmotiven erhalten. Erstmals gelang der Aufbau **nicht-inversionssymmetrischer Siloxide mit C₂-Symmetrie**. Diese konnten im Festkörper und, im Fall der besser löslichen, auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die **Steuerung der Struktur motive der dimeren Siloxid-Aggregate über die am Ferrocen vordefinierte Symmetrie** möglich ist. Die Spaltung des Siloxans **158**, um zu den Siloxiden zu gelangen wie bei C. DÄSCHLEIN, erwies sich für diese Systeme als nicht möglich.^[98]



Schema 119: Ausgehend von einfachen Aminosilanolen wurden eine Reihe von Siloxiden dargestellt, deren Strukturmotiv erstmals über die Symmetrie gesteuert werden konnte.

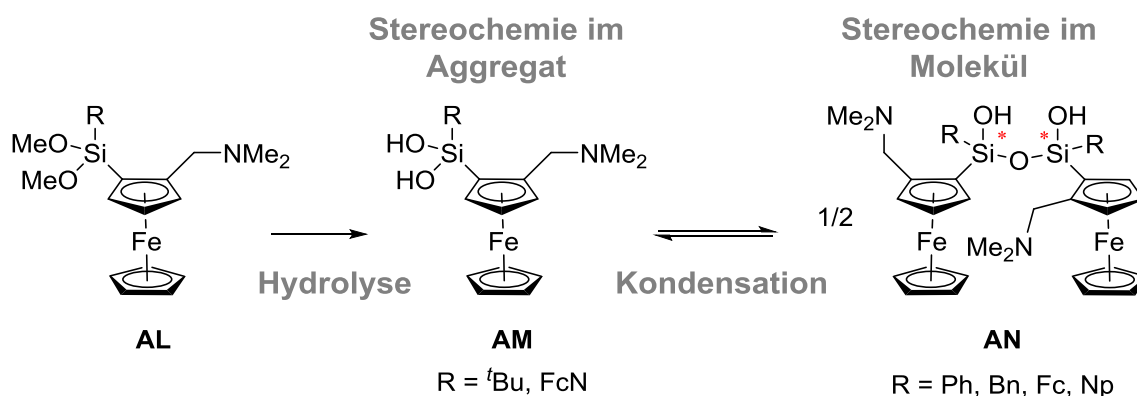
Bei der **Aufklärung der Situation in Lösung** erwies sich die **chirale Sonde** in diesen Systemen als wertvolles Hilfsmittel, um die vorliegenden **Koordinationsmodi zu unterscheiden** (Schema 120). In Lösung ist das Verhalten der Siloxide **entscheidend von der LEWIS-Basizität abhängig**. In nicht-koordinierenden Lösungsmitteln bleibt die Struktur wie im Festkörper erhalten und ist zudem bemerkenswert tolerant gegenüber Wasser. **Koordinierende organische Lösungsmittel können jedoch den Aminhenkel vom Zinkzentrum verdrängen**, wodurch die ursprüngliche Leiterstruktur geöffnet wird. Ausgehend von der offenkettigen Struktur **AR** findet die Hydrolyse zum freien Aminosilanol **132** statt.



Schema 120: Das Verhalten der Siloxide in Lösung wird entschieden von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst. Die Hydrolyse der Siloxide findet in koordinierenden Lösungsmitteln statt.

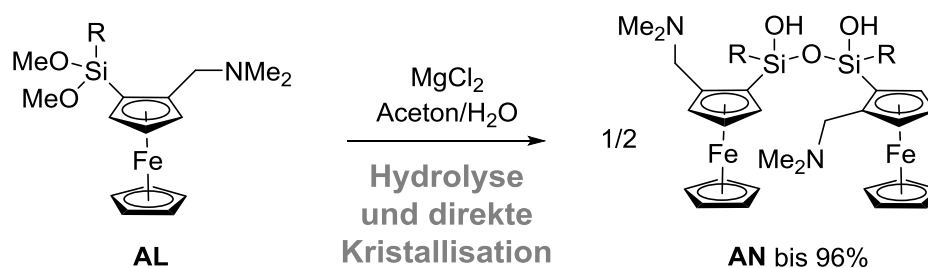
Chirale Aminosilandiole und Aminodisiloxandiole

Weiterhin wurden Aminosilandiole bzw. deren partiell kondensierte Siloxane untersucht. Hierbei zeigte sich **der Einfluss der Aminogruppe** besonders deutlich: Eine **vollständige Kondensation wird durch diese verhindert**. Mehrere Derivate mit variablem sterischen Anspruch des Substituenten am Silicium wurden synthetisiert (Schema 121). **Stabile Aminosilandiole** liegen **nur mit dem *tert*-Butyl-Substituenten** vor. Mit Naphthyl- und Ferrocenyl-Substituenten hingegen wurden Gemische aus Silandiolen und Disiloxandiolen erhalten, mit kleineren Gruppen sind Silandiole gar nicht zu isolieren. Aus **stereochemischer Sicht** sind diese Verbindungen hoch interessant, da **mehrere von der Konfiguration am Ferrocen abhängende stereogene Siliciumzentren in den Silandiol-Aggregaten bzw. den Disiloxandiol-Molekülen** vorliegen. Vor allem für R = Ph, Bn zeigen die Disiloxandiole **AN** ein **überraschend definiertes stereochemisches Verhalten**, auch der Si-Stereozentren.



Schema 121: Die Größe des Substituenten R entscheidet maßgeblich, ob Silandiol **AM** oder Disiloxandiol **AN** vorliegen.

Im Zuge der Untersuchungen von Disiloxandiolen gelang die **Entwicklung einer effektiveren Hydrolysemethode** unter Verwendung von wässriger Magnesiumchlorid/Aceton-Lösung, welche mit teils hervorragenden Ausbeuten von bis zu 96% **zu kristallinen Disiloxandiolen AN** führt (Schema 122). Besonders hervorzuheben ist dabei, dass aus der verwendeten Reaktionslösung meist die Disiloxandiole **AN** direkt auskristallisieren und durch einfache Filtration isoliert werden können. Die Reinigung von Disiloxandiolen stellt ansonsten ein großes präparatives Problem dar.



Schema 122: Eine einfache Methode, Disiloxandiole **AN** darzustellen, ist die Hydrolyse in wässriger Magnesiumchlorid/Aceton-Lösung.

Strukturell ist die **Silanol-Amin-Wasserstoffbrücke ein prägendes Merkmal** der von Aminosilandiolen und Diaminodisiloxandiolen gebildeten Struktur motive (Abb. 109). Diese ist verantwortlich dafür, dass die **vollständige Kondensation zu Siloxanen zwar blockiert**, gleichzeitig aber auch die **Deprotonierung einer OH-Gruppe erleichtert** wird. Diese stereoselektive Aktivierung einer OH-Funktion resultiert in den im nächsten Kapitel beschriebenen Siloxiden.

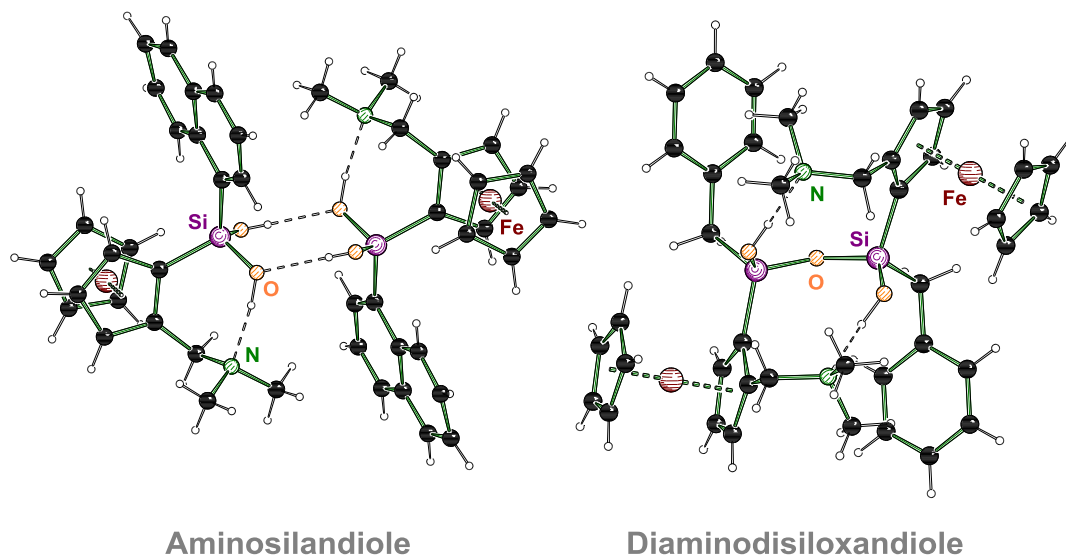


Abb. 109: Typische Strukturen von Aminosilandiolen und Diaminodisiloxandiolen.

Strukturaufklärung der Siloxide aus Silandiolen und Disiloxandiolen

Anders als bei den Siloxiden aus den einfachen Aminosilanolen lassen sich die Aminosilandiolen in der Regel nicht isolieren. Daher wurden die **Siloxide durch Umsetzung der Dimethoxysilane mit Zinksalzen** dargestellt, wobei die **Aminosilandiolen *in situ* generiert** werden. Es gelang, eine Reihe von Siloxiden (**AQ** oder **AV**) und Disiloxandisiloxiden (**AW**) zu kristallisieren und im Festkörper zu charakterisieren (Schema 123). **Alle Aminosilandiolen** liegen dabei **einfach metalliert vor**, die zweite OH-Gruppe bleibt intakt und die gebildeten Struktur motive sind **vergleichbar mit den dimeren Siloxiden aus einfachen Aminosilanolen**. Erstaunlicherweise gelang aus racemischen Ausgangsverbindungen die Aufklärung mehrerer sowohl C_1 - als auch C_2 -symmetrischer Siloxide. Die **Symmetrie der Siloxide** lässt sich also auch **durch die Gestalt der Substituenten** am Siliciumzentrum beeinflussen. Diesen Verbindungen liegt somit ein **deutlich komplexeres Verhalten** zugrunde als bei den Siloxiden des ersten Kapitels, nicht zuletzt, weil die **Siliciumzentren auch stereogene Zentren** sind. Die letztlich erhaltenen Siloxide lassen jedoch auf eine **Bevorzugung spezifischer Isomere** schließen. Die **Einstellung der generierten Siliciumzentren durch die Konfiguration am Aminferrocen-Rückgrat** ist daher ein heraus-

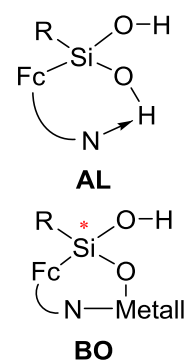
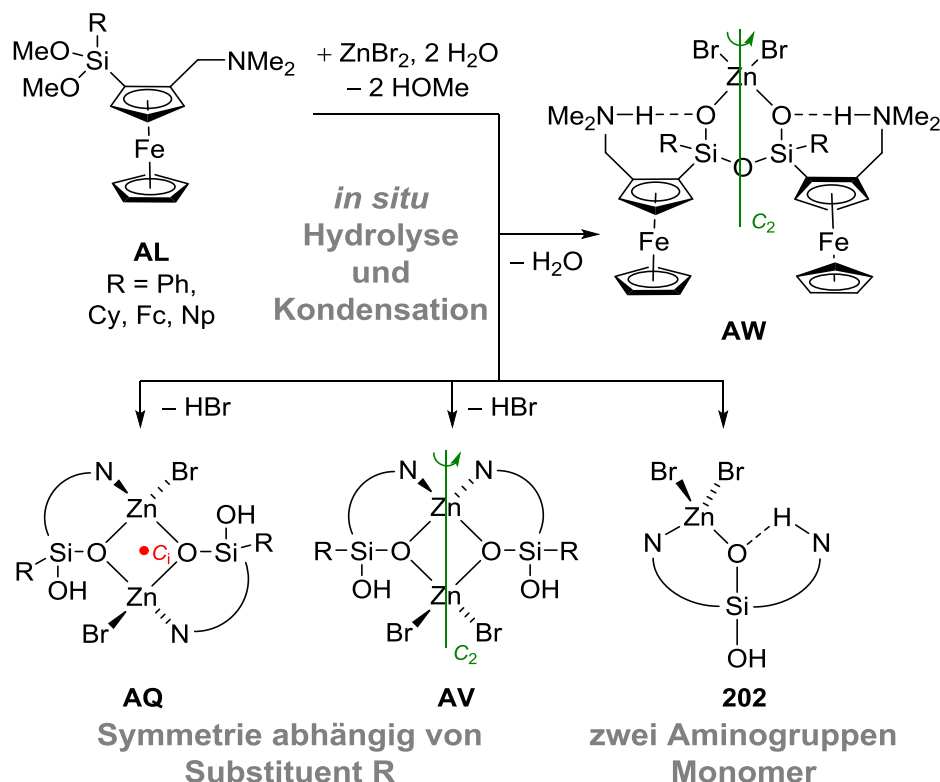


Abb. 110: Der Aminhenkel kontrolliert, welche der beiden OH-Funktionen metalliert wird.

ragendes Merkmal der hier erhaltenen Siloxidverbindungen, insbesondere **AV** und **AW** (Abb. 110). Eine **Besonderheit dieser hier verwendeten Modellsysteme** ist zudem, dass die **erstmalige direkte Beobachtung von ansonsten nicht greifbaren Strukturelementen** wie **Si(OH)OMetall** und **Si(OMe)OMetall** gelang. Diese Strukturelemente spielen in vielen industriellen (Silikate, Polysiloxane) aber auch biologischen Prozessen (Biomineralisation) als meist nur postulierte Intermediate eine wichtige Rolle.

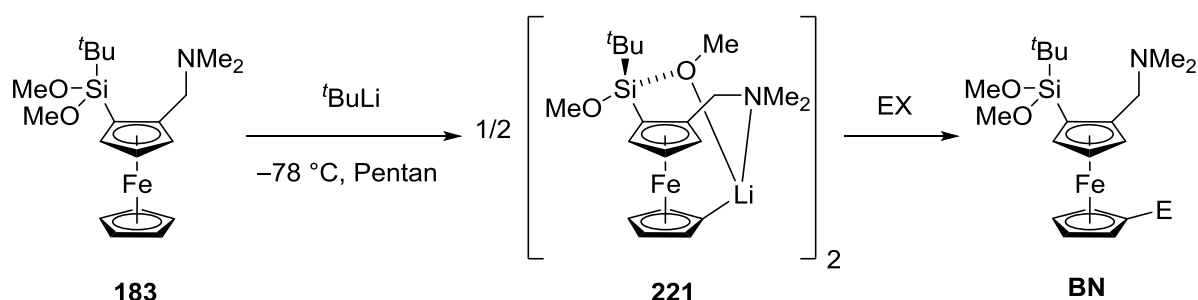


Schema 123: Die Aminosilandiole werden *in situ* aus den Dimethoxysilanen **AL** erzeugt. Mit kleineren Substituenten kondensieren diese sofort und es entstehen Disiloxandisiloxide **AW**

Ausgehend von einem symmetrisch substituierten Dimethoxysilan mit **zwei Aminoferrocenyl-Substituenten**, wurde das **ungewöhnliche nicht-aggregierende Aminosiloxid 202** isoliert. Dieses erlaubt einen seltenen Blick auf die Bindungsverhältnisse im monomeren Siloxid, wobei vor allem die Rollen der beiden Aminhenkel interessant sind. Es ist hervorzuheben, dass das Aminosiloxid in **202** dadurch als neutraler Ligand auftritt. Neben den Siloxiden der unkondensierten Aminosilandiole **AQ** und **AV** wurden die Disiloxandisiloxide **AW** erhalten. Diese zeichnet ein für Disiloxo-Komplexe **ungewöhnliches niedermolekulares Strukturmotiv** aus. Obwohl es sich hierbei um Racemate handelt, liegen diese in C_2 -Symmetrie vor. **Dank der protonierten Aminhenkel sind diese Ammoniumsiloxo-Liganden formal ungeladen** und somit nicht auf das Anlagern weiterer Metallzentren zum Ladungsausgleich angewiesen.

Neuartige Regioselektivität am disubstituierten Ferrocen

Das letzte Kapitel beinhaltet die zunächst an dem **Dimethoxysilan 183** beobachtete **Lithiierung in 1'-Position** (Schema 124). Ausgehend von der Aufklärung von Molekülstruktur **221** gelang es, eine Synthesevorschrift zu entwickeln, welche einen **neuartigen selektiven Zugang zu planarchiralen 1'-derivatisierten Ferrocenen BN** eröffnet.



Schema 124: Dimethoxysilan **183** kann am unteren Cp-Ring lithiiert werden.

Durch Kombination der **Erkenntnisse aus den Molekülstrukturen im Festkörper** und mittels **DFT-Berechnungen erhaltenen Reaktionsbarrieren** konnte dieses Lithierungsverhalten auf einen durch **Aminhenkel und Methoxygruppen verursachten Vorkoordinierungseffekt** zurückgeführt werden, welcher stärker ist als der klassische DOM-Effekt (Abb. 111). Experimentell konnte die gezielte 1'-Lithiierung bereits mit mehreren Substraten erzielt werden, woraus sich **immense synthetische Möglichkeiten** ergeben.

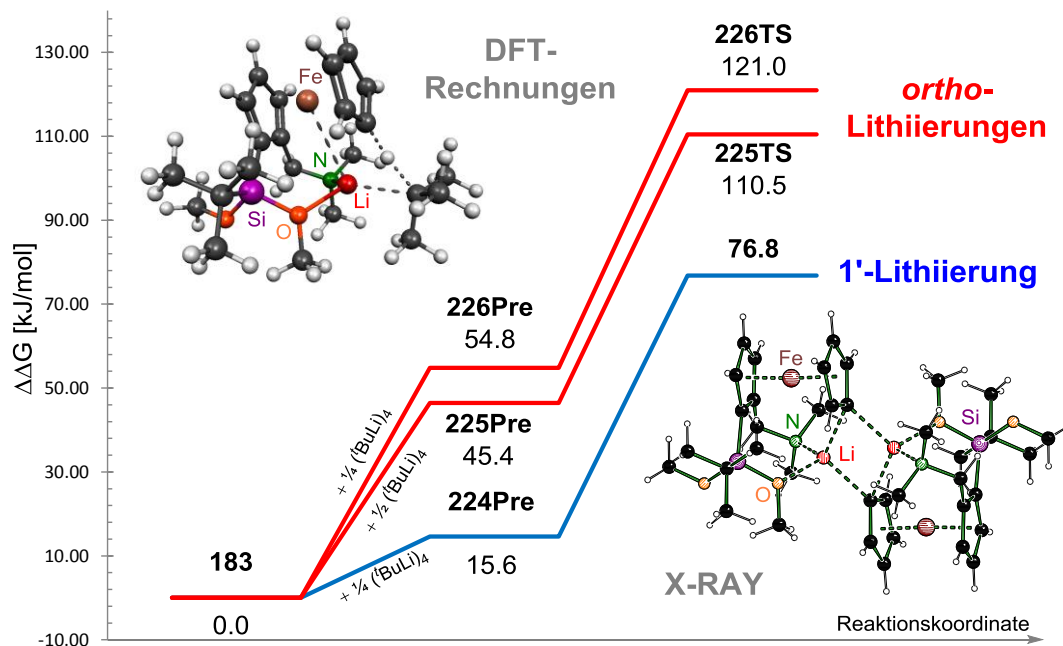


Abb. 111: Durch Kombination von DFT-Methoden und Festkörperstrukturen konnte Reaktivität verstanden werden [M062X/6-31+G(d)].

5 Summary

Within the scope of this dissertation, a number of **chiral aminosilanols, aminosilane diols, diamino-disiloxane diols** and their respective **siloxides of zinc** have been synthesized and investigated (Figure 1). The **(*N,N*)-dimethylaminomethylferrocenyl-backbone** serves as a **distinctive planar chiral structural element**, which leads to a stabilization of the labile silanols due to the high steric influence. The introduction of the ferrocenyl backbone is possible from the **readily accessible racemic and enantiomerically pure ferrocenyllithium 140**.^[35] The **main focus was on the structure elucidation in the single crystal**, which was supplemented by further suitable methods in the solid state or solution. A total of 54 new compounds were characterized in the solid state. The results are divided into four main chapters.

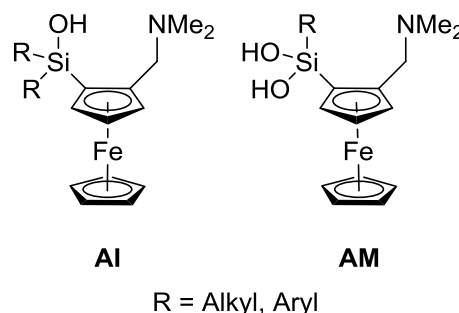
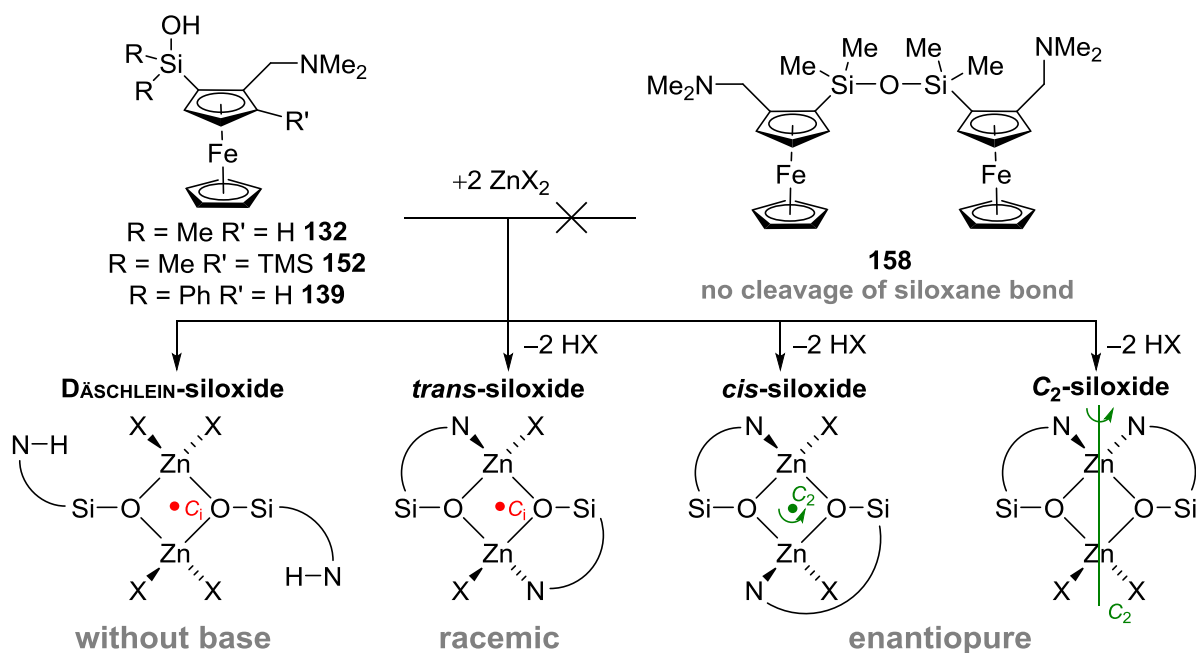


Figure 1: Chiral ferrocenyl substituted aminosilanols.

- In the **first chapter**, **zinc siloxides of simple chiral aminosilanols** are investigated. In particular the **control of the structure motif** is investigated by means of symmetry
- The **second chapter** deals with the synthesis and stability of **chiral aminosilane diols** as well as the **isomer problem** of partially condensed siloxanes
- In the subsequent **third chapter**, the molecular structures of the **zinc siloxides derived from chiral aminosilane diols** are elucidated in the single crystal
- Finally, the **last chapter** presents a **novel reactivity of disubstituted ferrocenes** which synthetically subdue the lower Cp ring

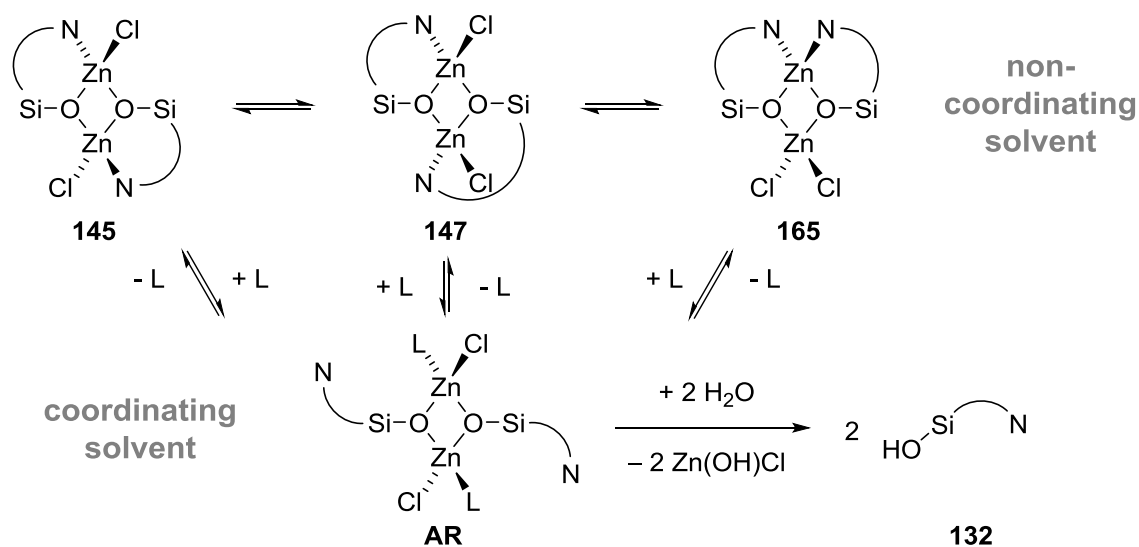
Chiral monosilanols and their derived siloxides

Initially, the siloxides derived from mono aminosilanols were examined (Scheme 1). In these systems, the **mono aminosilanols proved to be sufficiently stable enough against condensation to be isolated**. Herein, silicon is always symmetrically substituted and thus no stereogenic center. Depending on the reaction conditions and the available symmetry, dimeric siloxides with different structural motifs were obtained. **For the first time, the formation of siloxides with C_2 symmetry was achieved**. These could be characterized in the solid state and, in the case of the more soluble ones, also by NMR spectroscopy. It could be shown, that the **control of the structural motif of the dimeric siloxide aggregates is possible via the symmetry predefined at the ferrocene**. The cleavage of the siloxane **158** to generate siloxides as in the works of C. DÄSCHLEIN proved to be impossible for these systems.^[98]



Scheme 1: Starting from mono aminosilanols, a series of siloxides were presented whose structural motif could be controlled for the first time via the symmetry.

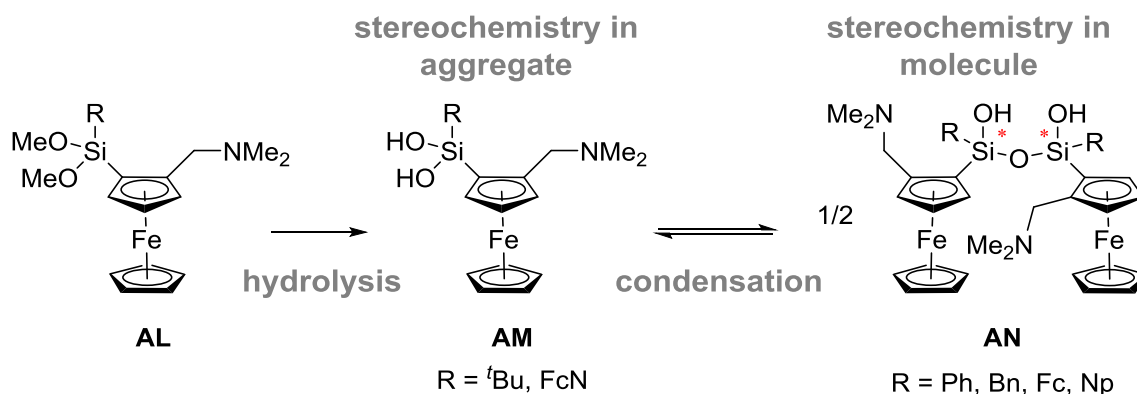
In the **elucidation of the situation in solution**, the **chiral probe** in these systems proved to be a valuable tool for distinguishing the present coordination modes (Scheme 2). In solution, the behavior of the siloxides is **decisively dependent on the LEWIS basicity of the solvent**. In non-coordinating solvents, the structure remains as in the solid state and is also remarkably tolerant towards water. However, **coordinating organic solvents can displace the amine groups from the zinc center**, thereby opening the original ladder structure. Starting from the open structure **AR**, the hydrolysis to the free aminosilanol **132** takes place.



Scheme 2: The behavior of the siloxides in solution is decisively influenced by the nature of the solvent. The hydrolysis of the siloxides takes place in coordinating solvents.

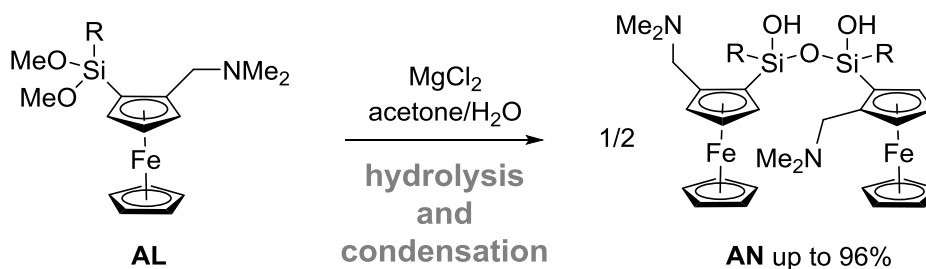
Chiral aminosilanediods and aminodisiloxanediods

In the second chapter, aminosilanediods and their partially condensed siloxanes were investigated. The **influence of the amino group** was particularly evident: **Complete condensation to siloxanes is prevented**. Several derivatives with variable steric requirements of the substituent on the silicon were synthesized (Scheme 3). **Stable aminosilandediods were only isolated with the *tert*-butyl substituent**. With naphthyl and ferrocenyl substituents, on the other hand, mixtures of silanediods and disiloxanediods were obtained. With smaller groups, silanediods cannot be isolated at all. From a **stereochemical viewpoint**, these compounds are highly interesting, since **several stereogenic silicon centers depending on the configuration at the ferrocene** are present in the silanediod aggregates or the disiloxanediod molecules. Especially for R = Ph, Bn the disiloxanediods **AN** show a **surprisingly well defined stereochemical behavior**, also at the Si-stereocenters.



Scheme 3: The size of the substituent R decisively determines whether silanediod **AM** or disiloxanediod **AN** are present.

In the course of the investigations of disiloxanediods, the **development of a more effective hydrolysis method** using aqueous magnesium chloride/acetone solution succeeded, which leads to excellent yields of up to 96% of **crystalline disiloxanediods AN** (Scheme 4). It should be emphasized that disiloxanediods **AN** can be crystallized directly from the reaction solution used and isolated by simple filtration. The purification of disiloxanediods is otherwise challenging.



Scheme 4: A simple method to obtain disiloxanediods **AN** is the hydrolysis in aqueous magnesium chloride/acetone solution.

Structurally, the **silanol-amine hydrogen bond is a characteristic feature** of the structural motifs formed by aminosilanediods and diaminodisiloxanediods (Figure 2). It **prevents complete condensation** to siloxanes, simultaneously the **deprotonation of one OH group is facilitated**. This stereoselective activation of the OH function results in the siloxides described in the next chapter.

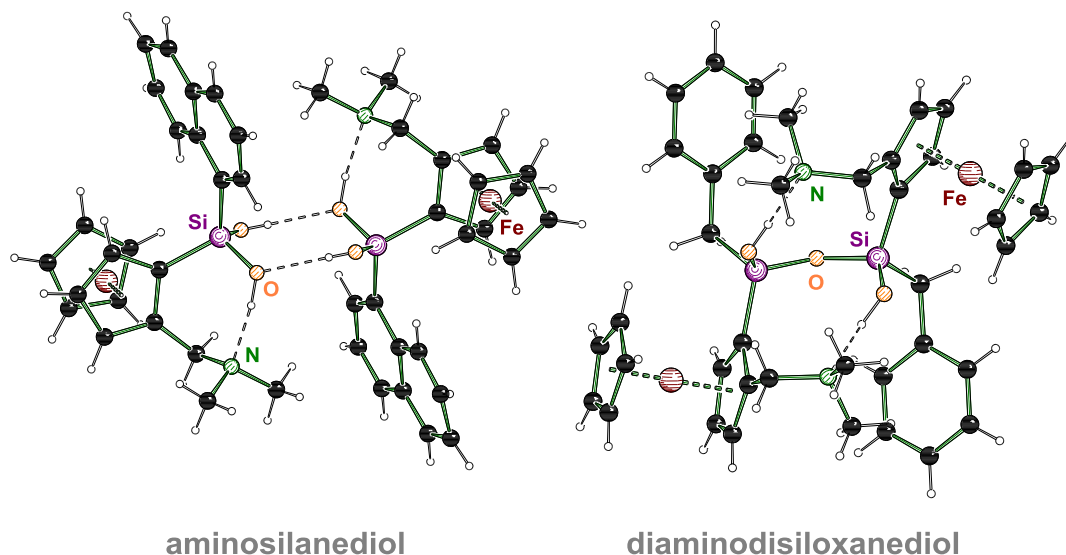


Figure 2: Typical structures of aminosilanediods and diaminodisiloxanediods.

Solid state structures of siloxides derived from silanediods and disiloxanediods

Unlike the siloxides from mono aminosilanol, the aminosilanediods can usually not be isolated. Therefore, the **siloxides were prepared by reaction of the dimethoxysilanes with zinc salts**, the **aminosilanediods being generated *in situ***. A series of siloxides (**AQ** or **AV**) and disiloxanediodsiloxides (**AW**) have been successfully crystallized and characterized in the solid state (Scheme 5). All aminosilanediods are **metallated only once**. **The second OH group remains intact**, and the structural motifs formed are **comparable to the dimeric siloxides of mono aminosilanol**. Surprisingly, the synthesis of several C_1 - and C_2 -symmetric siloxides was achieved from racemic starting compounds. In conclusion, the **shape of the substituents at the silicon center can also influence the symmetry of these siloxides**. These compounds have therefore a **more complex behavior** than the siloxides of the first chapter, also because the silicon centers herein are stereogenic centers. However, the **ultimately obtained siloxides suggest a preference for specific isomers**. The **control of the generated silicon centers by the configuration at the aminoferrocene backbone** is therefore an outstanding feature of these compounds, in particular **AV** and **AW** (Figure 3). Furthermore, the direct observation of **otherwise elusive structural elements** such as **Si(OH)Ometal** and **Si(OMe)Ometal** was achieved. This

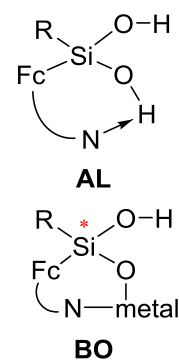
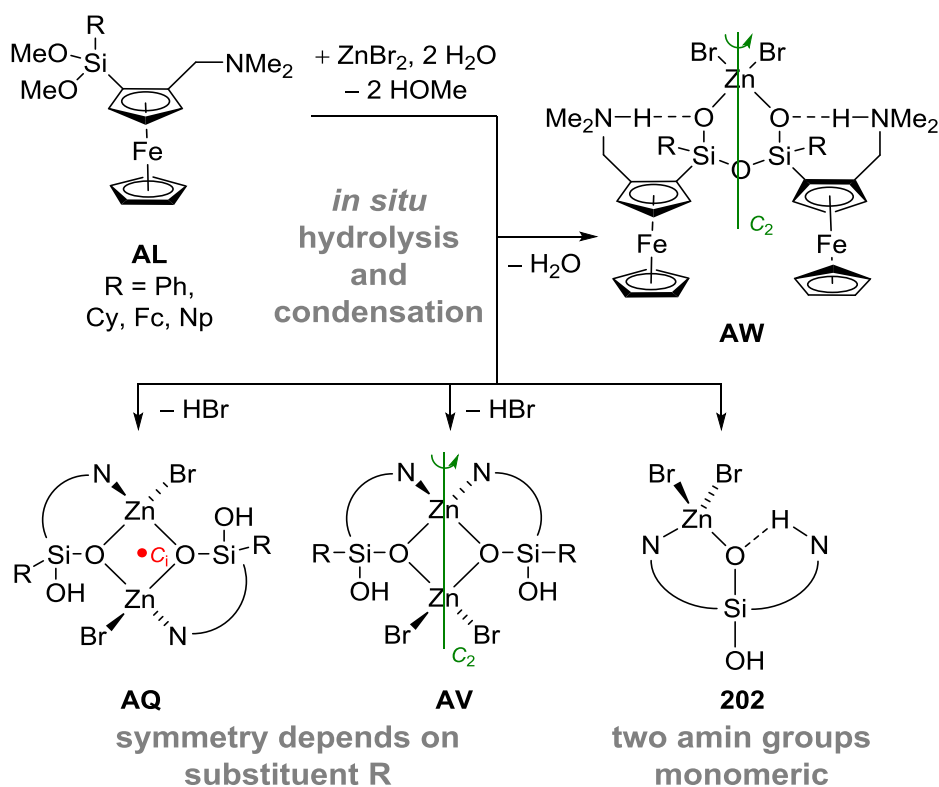


Figure 3: The amine controls which of the two OH functions is metallated.

underlines the potential of these compounds as model systems for those species. Si(OH)Ometal and Si(OMe)Ometal are structural elements which play an important role in many industrial (silicates, polysiloxanes) as well as biological processes (biomineralization) and are usually only postulated as intermediates.

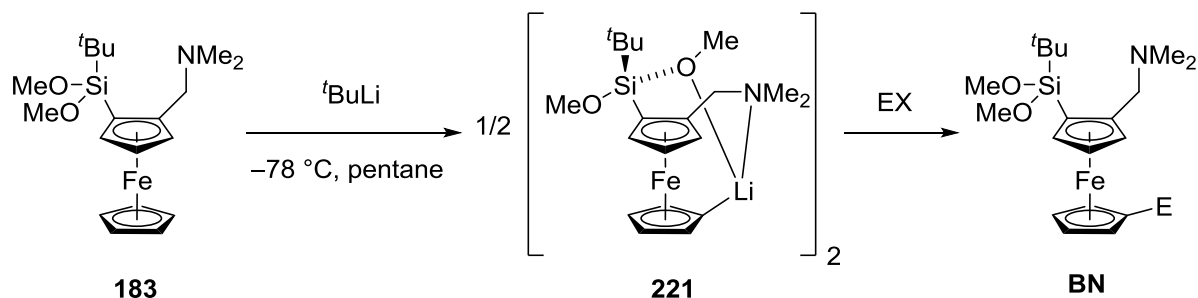


Scheme 5: The aminosilanedioles are generated *in situ* from the dimethoxysilanes **AL**. With smaller substituents they condense immediately and disiloxanedisiloxides **AW** are formed

Starting from a symmetrically substituted dimethoxysilane with **two aminoferrocenyl substituents**, the **unusual non-aggregating aminosiloxide 202** was isolated. This allows a rare view of the bonding situation in the monomeric siloxide, with particular interest in the role of the amine groups. It should be noted that the aminosiloxide in **202** occurs as a neutral ligand. Besides the siloxides of the uncondensed aminosilanedioles **AQ** and **AV**, the disiloxanedisiloxides **AW** were obtained. These feature an **uncommon molecular structural motif with C₂-symmetry**, although these were racemates. Typically, siloxides form mixed aggregates, incorporating mono cations. Thanks to the **protonated amine ligands, these ammonium siloxy ligands are formally uncharged** and thus do not rely on the attachment of further metal centers for charge balancing.

Novel regioselectivity at disubstituted ferrocenes

The last chapter covers the **unexpected lithiation** observed at the dimethoxysilane **183** in the **1'-position** (Scheme 6). Starting from the elucidation of the molecular structure **221**, the **development of a synthetic procedure to planar chiral 1'-derivatized ferrocenes BN** was achieved.



Scheme 6: Dimethoxysilane **183** can be lithiated at the lower Cp ring.

By combining the **findings from the molecular structures in the solid state and reaction barriers obtained by DFT calculations**, this lithiation behavior could be attributed to a pre-coordination effect caused by the combined amine and methoxy groups (Figure 4). This precoordination even overcomes the classical DOM effect. Experimentally, the 1'-lithiation could already be applied to several substrates, showing the **immense synthetic scope** of this reaction.

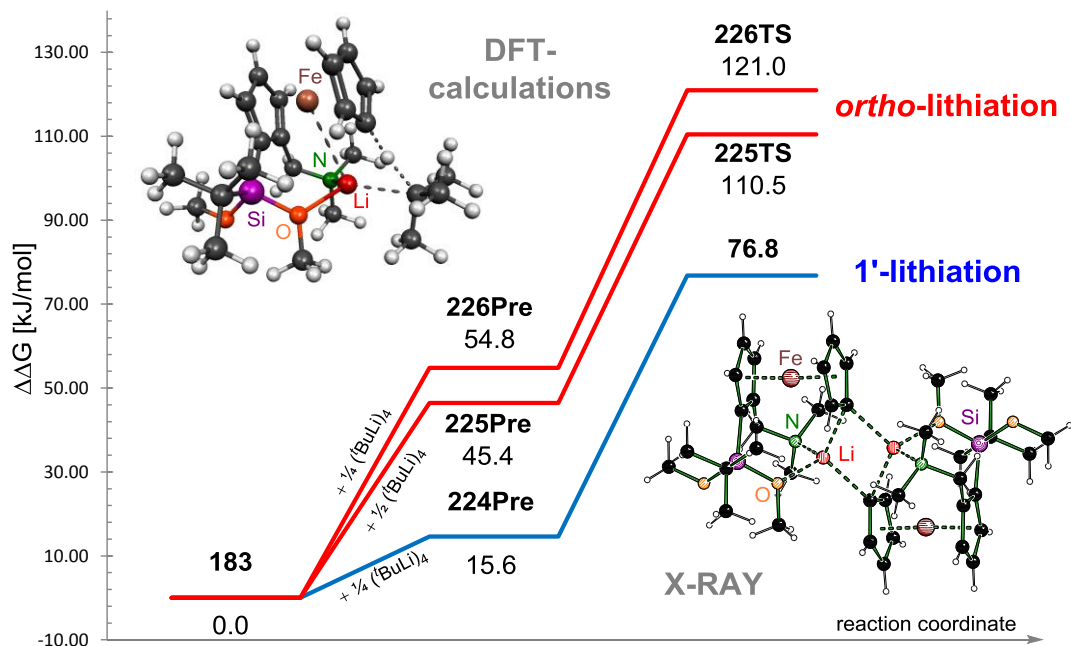


Figure 4: By combining DFT methods and solid state structures, the reactivity leading to 1'-lithiated products could be understood [M062X/6-31+G(d)].

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle Reaktionen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Argon 5.0 der *Firma Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden zuvor im evakuierten Zustand (10^{-2} bar) ausgeheizt. Bei Reaktionen ohne feuchtigkeits- oder luftempfindliche Reagenzien wurde auf diese Maßnahmen verzichtet.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Butyllithium-Reagenzien waren Produkte der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor; das verwendete VE-Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel D_2O , d-Benzol, d-THF, d-Aceton, d-DMSO, d-Toluol und d-Chloroform waren Produkte der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma-Aldrich GmbH*, *ABCR*, und *Acros*.

6.1.1.4 NMR-Spektrometer

Die Spektrometer Avance DPX-300 (300 MHz), Avance DRX-400 (400 MHz) und Avance DRX-500 (500 MHz) sind Geräte der Firma *Bruker*; weiterhin wurde auf dem Spektrometer Inova 500 der Firma *Varian* gemessen. Zur Auswertung und Bearbeitung der Spektren wurde das Programm ACD/NMR Processor von *ACD/Labs* in der Version 12.01 verwendet.

6.1.1.5 1H -NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): Wasser ($\delta = 4.79$), Benzol ($\delta = 7.15$), THF (Methyl-Signal $\delta = 2.31$), Aceton ($\delta = 2.05$), DMSO ($\delta = 2.50$), Toluol (Methyl-Signal $\delta = 2.09$), Chloroform ($\delta = 7.27$). Die Anzahl der Wasserstoff-Atome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{XY}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, sept = Septett, m = Multiplett, b = breites Signal.

6.1.1.6 ^{13}C -NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): Benzol ($\delta = 7.15$), Toluol (Methyl-Signal $\delta = 2.09$). Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -Breitbandenkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch DEPT- oder HSQC-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Bei den Signalen handelt es sich um Singulettssignale.

6.1.1.7 ^{29}Si -NMR-Spektren

Locksubstanzen: Benzol ($\delta = 7.15$), Toluol (Methyl-Signal $\delta = 2.09$), Standard: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -Breitbandenkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich um Singulettssignale.

6.1.1.8 GC/EI-MS

Verwendet wurde das 7890A GC System der Firma *Agilent Technologies* mit der Software MSD Chem Station E.02.02.1431 von *Agilent Technologies*. Das Temperaturprogramm: 50 °C (1 min), dann 40 °C/min bis 300 °C (5 min), Laufzeit 12.25 min; Detektor: EI(+)/MS mit 70 eV. Den m/z -Werten der Molekülonen und den angegebenen ausgewählten Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{120}Sn).

6.1.1.9 Diverse weitere Geräte und Methoden

Elementaranalysen

Gerät vario MicroCube der Firma *elementar*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Pulverdiffraktometrie

Siemens D5005 mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Die Simulation der Pulverdiffraktogramme erfolgte auf Grundlage der im Einkristall bestimmten Elementarzellen mit dem Programm Mercury CSD 3.8-RC2.

ESI-MS

Durchgeführt auf einem *Thermo Scientific* TSQ.

Schmelzpunkte

Gerät zur Schmelzpunktbestimmung *Büchi* M-560.

Drehwerte

Durchgeführt auf einem *Perkin-Elmer* 241 Polarimeter der Firma *PerkinElmer*.

6.1.1.10 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Bruker Diffraktometer: *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter Flächenzähler-CMOS-Detektor: *Photon100* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle $1\mu\text{S}$ Cu bzw. Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*. Verwendeten Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2016.9-0) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*.

Oxford Diffraktometer: *CrysAlis CCD* der Firma *Oxford Diffraction Ltd.* Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt: *CrysAlis* (Oxford, 2008; Datensammlung); *CrysAlis RED* (Oxford, 2008; Zellbestimmung und Verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*, die Strukturverfeinerung mit *SHELXS*.^[129] Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX*.¹³⁰ Tabellen der Atomkoordinaten sind im Anhang zu finden: U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL*-Programms verwendet mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 und CH und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$.

Für die Selektion luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle wurde das *X-TEMP 2 System* in Kombination mit einem *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet.^[131] Für die Montage wurden *MicroMounts* bzw. *MicroLoops* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.

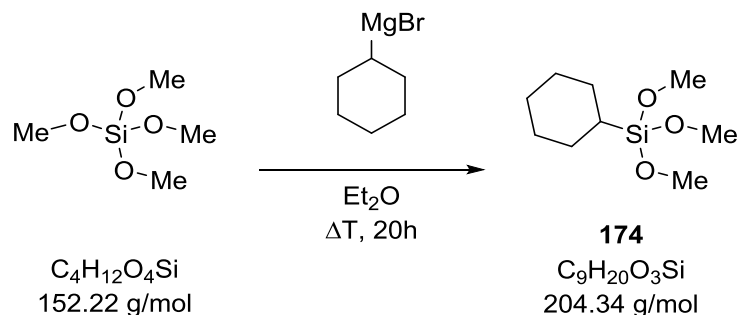
6.1.1.11 Angaben zu den quantenmechanischen Studien

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm *Gaussian 09* Revision E.^[132] Die *Gaussian Job Files* (gjf, Eingabedateien) wurden mit dem Interface aus *GaussView* (Firma *Semichem, Inc.*, 2009) erstellt. Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzoptimierung lieferte keine imaginären Frequenzen. Zum Vergleich von Energien wurden stets nullpunktskorrigierte Energien (ZPE) herangezogen. Übergangszustände wurden ebenfalls mit *GaussView* konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnung lieferte genau eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach.

6.2 Synthesevorschriften

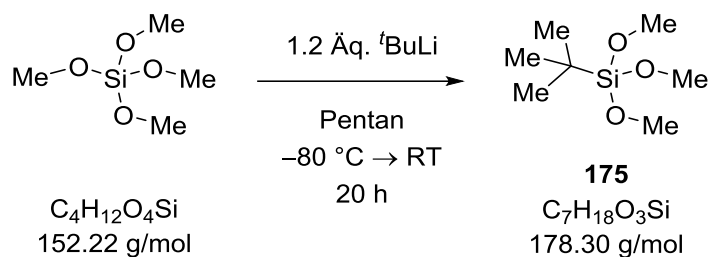
6.2.1 Trimethoxysilane und Vorstufen

6.2.1.1 Cyclohexyltrimethoxysilan 174^[102]



Cyclohexylmagnesiumbromid wird nach einer Standard-GRIGNARD-Prozedur mit Magnesiumspänen (1.1 Äq., 2.50 g, 103 mmol) und Cyclohexylbromid (1.0 Äq., 15.0 g, 92.0 mmol) in Diethylether (100 ml) hergestellt. Nach weiterem Erhitzen zum Rückfluss für 30 Minuten wird die Reaktionsmischung bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (1.0 Äq., 14.0 g, 92.0 mmol) in Diethylether (100 ml) kannuliert und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats entfernt. Der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation (Sdp.: 90 °C/25 mbar) gereinigt und Cyclohexyltrimethoxysilan (13.5 g, 66.1 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten.

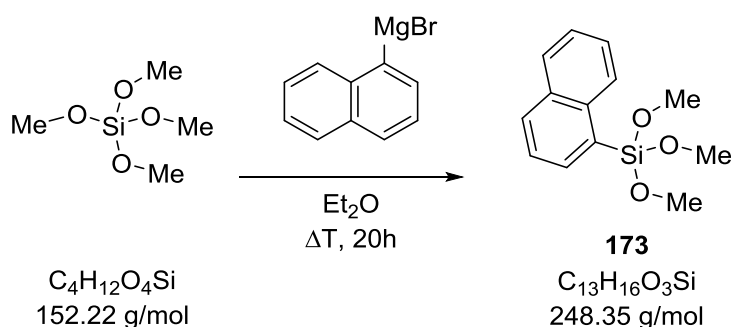
Ausbeute	72%
Siedepunkt	ca. 90 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.83-1.35 (m, 6 H; CH), 1.62-1.78 (m, 5 H; CH), 3.59 (s, 9 H; OMe)
¹³C-NMR (150 MHz, C₆D₆)	23.3 (1 C; CH ₂ Si), 27.5 (1 C; CH ₂), 27.6, 28.4 (2x2 C; CH ₂), 50.9 (SiOMe ₃)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-45.5
GC/EI-MS	204 (9) [M ⁺], 173 (1) [M ⁺ - OMe], 121 (100) [Si(OMe) ₃ ⁺], 91 (93), [HSi(OMe) ₂ ⁺]

6.2.1.2 *tert*-Butyltrimethoxysilan **175**^[102]

tert-Butyllithium (1.2 Äq., 36.8 ml einer 1.9 M Lösung in Pentan, 70.0 mmol) wird bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (1.0 Äq., 8.87 g, 58.3 mmol) in Pentan (250 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 h gerührt. Anschließend werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: $60\text{ }^\circ\text{C}$; Druck: 25 mbar). *tert*-Butyltrimethoxysilan (**175**) (7.83 g, 43.9 mmol) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute	88%
Siedepunkt	ca. $60\text{ }^\circ\text{C}$ (0.2 mbar)
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6)	1.13 (s, 9 H; CMe_3), 3.47 (s, 9 H; OMe)
$^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6)	18.4 (1 C; CMe_3), 27.0 (3 C; CMe_3), 51.4 (3 C; OMe)
$^{29}\text{Si-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6)	-45.6
GC/EI-MS	178 (8) [M^+], 147 (1) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 121 (100) [$\text{Si}(\text{OMe})_3^+$], 91 (91) [$\text{HSi}(\text{OMe})_2^+$]

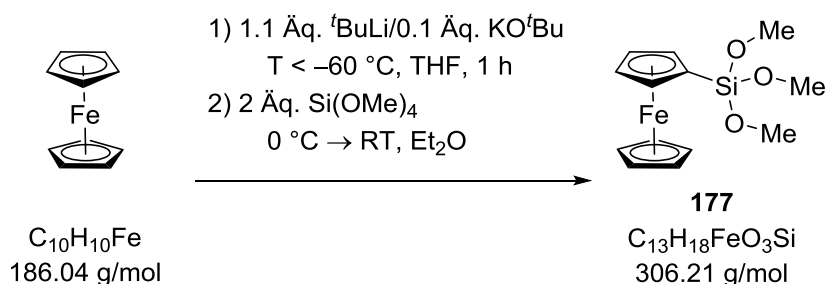
6.2.1.3 1-Naphthyltrimethoxysilan 173^[102]



1-Naphthylmagnesiumbromid wird nach einer Standard-GRIGNARD-Prozedur mit Magnesiumspänen (0.9 Äq., 1.93 g, 79.2 mmol) und 1-Naphthylbromid (1.0 Äq., 18.2 g, 88.0 mmol) in THF (100 ml) hergestellt. Nach weiterem Erhitzen zum Rückfluss für 30 Minuten wird die Reaktionsmischung bei 0 °C unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (1.2 Äq., 16.1 g, 106 mmol) in THF (250 ml) kannuliert und für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats entfernt. Der Rückstand wird in Pentan (300 ml) aufgenommen und ein zweites Mal filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Temperatur: 80 °C; Druck: 0.2 mbar). 1-Naphthyltrimethoxysilan (13.3 g, 53.6 mmol) wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute	41%
Siedepunkt	ca. 80 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	3.49 (s, 9 H; OMe), 7.25-7.43 (m, 3 H; Np-H), 7.63-7.72 (m, 2 H; Np-H), 8.16-8.18, 8.64-8.67 (m, 2x1 H; Np-H)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	50.9 [3 C; Si(OMe) ₃], 125.7, 126.4, 127.2 (2x1 C; Np-CH), 129.3 (1 C; Np-C), 129.4, 129.4, 132.0 (3x1 C; Np-CH), 134.3 (Np-C), 136.9 (1 C; Np-CH), 138.2 (Np-C)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-52.7
GC/EI-MS	248 (100) [M ⁺], 233 (1) [M ⁺ - Me], 217 (28) [M ⁺ - OMe], 128 (67) [NpH ⁺], 90 (37) [Si(OMe) ₂ ⁺]

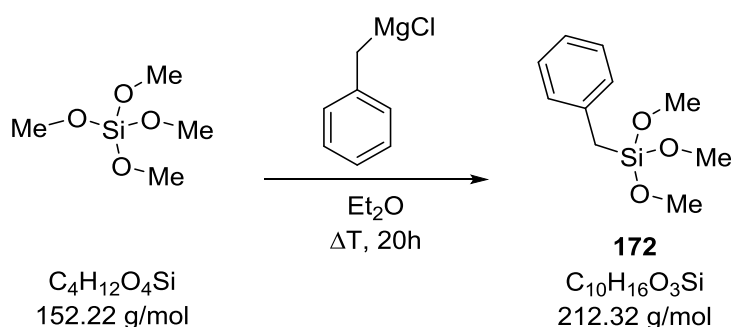
6.2.1.4 Ferrocenyltrimethoxysilan 177



In 50 mL THF werden 4.00 g (21.5 mmol) Ferrocen und 241 mg (0.1 Äq.) Kalium-*tert*-butanolat gelöst. Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ werden 12.4 mL (1.1 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde gerührt, wobei die Temperatur nicht $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ überschreiten darf. 6.5 mL (2 Äq.) Tetramethoxysilan werden in 500 mL Diethylether gelöst und auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das metallierte Ferrocen wird nach Ablauf der Reaktionszeit langsam (mindestens über 15 Minuten) zu dem gelösten Silan kannuliert. Nach abgeschlossener Überführung wird für weitere 3 Stunden gerührt. Anschließend werden alle festen Bestandteile der Reaktionslösung abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Kugelrohrdestillation (ab ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}/0.2 \text{ mbar}$, verbliebenes Ferrocen sublimiert ab ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}/0.2 \text{ mbar}$) als rotes Öl isoliert (3.44 g, 11.24 mmol).

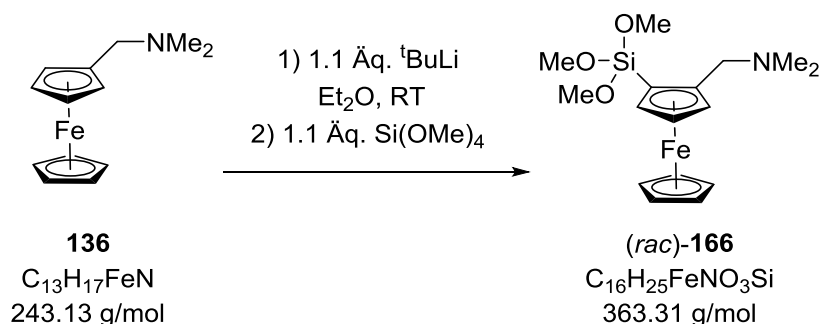
Ausbeute	52%
Siedepunkt	ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.2 mbar)
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6)	3.55 (s, 9 H, OMe), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.19-4.21 (m, 2 H, <i>meta</i> -C), 4.30-4.31 (m, 2 H, <i>ortho</i> -C)
$^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6)	51.0 (3 C, OMe), 61.5 (1 C, <i>ipso</i> -C), 69.5 (5 C, Cp), 71.9, 74.4 (2x1 C, <i>meta</i> -C bzw. <i>ortho</i> -C)
$^{29}\text{Si-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6)	-47.0
GC/EI-MS	306 (100) [M^+], 275 (13) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 211 (36) [$\text{M}^+ - \text{Cp} - \text{OMe}$], 185 [Fc^+], 121 (13) [Si(OMe)_3^+]
Elementaranalyse	Berechnet: C 50.99 H 5.92
	Gemessen: C 51.4 H 5.8

6.2.1.5 Benzyltrimethoxysilan 172^[102]



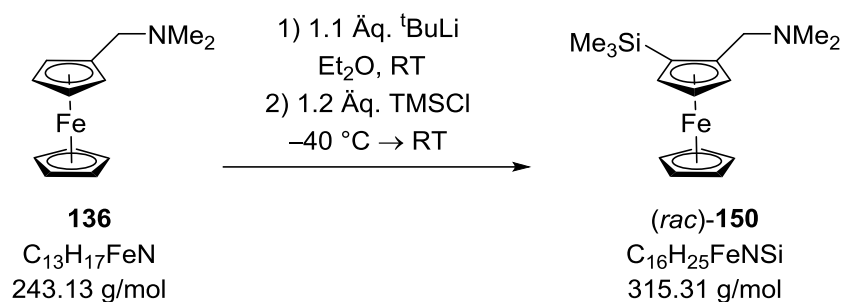
Benzylmagnesiumchlorid wird nach einer GRIGNARD-Prozedur mit Magnesiumspänen (4.00 g, 165 mmol, 1.0 Äq.) und Benzylchlorid (20.8 g, 165 mmol, 1.0 Äq.) in Diethylether (200.0 mL) hergestellt. Das GRIGNARD-Reagenz wird über 30 Minuten bei Rückfluss gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von Tetramethoxysilan (50.2 g, 330 mmol, 2.0 Äq.) in Diethylether bei einer Temperatur von 0 °C (200 mL) gegeben und für 20 h gerührt. Anschließend werden alle festen Bestandteile der Reaktionslösung abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt nach Kugelrohrdestillation (Sdp.: 110 °C/0.2 mbar) als klares Öl (14.4 g, 67.6 mmol) erhalten.

Ausbeute	41%
Siedepunkt	ca. 110 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	2.24 (s, 2 H; CH ₂), 3.57 [s, 9 H; Si(OMe) ₃], 7.04- 7.29 (m, 5 H; Ar-H).
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-47.1
GC/EI-MS	212 (49) [M ⁺], 181 (8) [M ⁺ – OMe], 121 (100) [Si(OMe) ₃ ⁺], 91 (100) [Bz ⁺]

6.2.1.6 (*rac*)-FcNSi(OMe)₃ (*rac*)-166

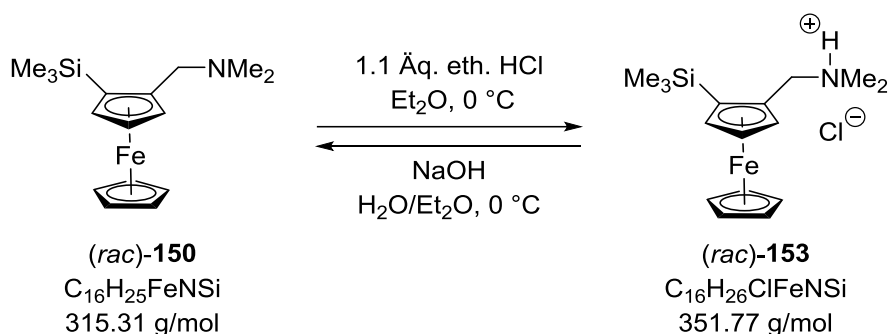
In 50 mL Diethylether werden 4.00 g (16.44 mmol) Dimethylaminomethylferrocen (**136**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. 9.5 mL (1.1 Äq.) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) werden zugegeben und das Gemisch 1 Stunde gerührt. Zu der Suspension werden bei 0 °C 2.7 mL (1.1 eq) Tetramethoxysilan zugegeben und über Nacht gerührt (Reaktionskontrolle findet via GC-MS statt). Anschließend werden alle festen Bestandteile der Reaktionslösung abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Kugelrohrdestillation (0.2 mbar/ca. 160 °C, verbliebenes FcN kommt bei ca. 140 °C) als orangenes Öl erhalten (3.40 g, 9.36 mmol).

Ausbeute	54%
Siedepunkt	ca. 140 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)	2.15 (s, 6 H, NMe ₂), 2.99, (ABd, 1 H, ² J _{HH} =12.3 Hz, CH ₂), 3.60 [s, 9 H, Si(OMe) ₃], 3.74 (ABd, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz, CH ₂), 4.16 (s, 5 H, Cp-H), 4.17 (s, 1 H, C ₅ H ₃), 4.27-4.28, 4.30-4.31 (m, 2x1 H, C ₅ H ₃)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	45.6 (2 C; NMe ₂), 51.1 (1 C; OMe ₃), 59.8 (1 C; CH ₂ N), 69.2 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 70.2 (5 C; C ₅ H ₅), 71.3, 74.5, 75.7 (3x1 C; C ₅ H ₃), 91.2 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-47.2
GC/EI-MS	363 (100) [M ⁺], 349 (4) [M ⁺ - Me], 319 (60) [M ⁺ - NMe ₂], 289 (69) [MH ⁺ - NMe ₂ - OMe], 242 (42) [FcN ⁺], 121 (16) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 52.90 H 6.94 N 3.86
	Gemessen: C 53.3 H 6.9 N 3.9

6.2.1.7 (rac)-FcNTMS (rac)-150^[105]

Zu einer Lösung von 5.00 g (20.6 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**136**) in 100 mL Diethylether werden bei RT und unter Rühren 11.9 mL (1.1 Äq., 22.7 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) hinzugegeben. Nach 20 min wird die Suspension auf $-40\text{ }^\circ C$ gekühlt und 2.68 g (1.2 Äq., 24.7 mmol) Trimethylchlorosilan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für weitere 20 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 5 Vol.-% TEA) wird das Produkt als dunkelrotes Öl (5.17 g, 16.4 mmol, 80%) erhalten.

Ausbeute	80%
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.37 (s, 9 H; SiMe ₃), 2.03 (s, 6 H; NMe ₂), 2.65 (ABd, ² J _{HH} =12.3 Hz, 1 H; CH ₂), 3.57 (ABd, ² J _{HH} =12.3 Hz, 1 H; CH ₂), 3.98 (s, 5 H; Cp-H), 3.98-3.99, 4.08-4.10, 4.13-4.15 (m, 3x1 H; Cp-H)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	0.7 (3 C; SiMe ₃), 45.0 (2 C; NMe ₂), 60.5 (1 C; CH ₂), 69.4 (5 C; Cp), 69.9 (1C; ipso-Cp), 72.5, 74.4, 75.2 (3x1 C; Cp), 90.9 (1 C; ortho-Cp)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-3.4
GC/EI-MS	315 (61) [M ⁺], 271 (60) [M ⁺ - NMe ₂], 256 (17) [M ⁺ - CH ₂ NMe ₂], 242 (100) [FcN ⁺], 121 (29) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 60.95% H 7.99% N 4.44%
	Gemessen: C 61.2% H 8.0% N 4.6%

6.2.1.8 (*rac*)-FcNTMS·HCl (*rac*)-153^[105]**Fällung**

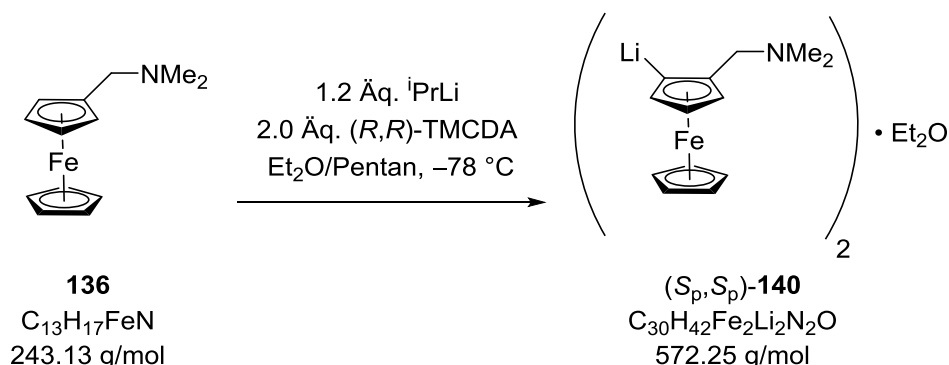
Zu einer Lösung von 5.17 g (15.7 mmol) (*rac*)-2-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)-1-(trimethylsilyl)ferrocen (**150**) in 20 mL Diethylether wird bei 0 °C unter Argonatmosphäre 9,0 mL (18.0 mmol, 1.1 Äq., 2.0 M in Diethylether) etherische HCl zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen am Vakuum wird das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff (5.41 g, 15.4 mmol, 98%) erhalten.

Freisetzung

Das in 80 mL Wasser gelöste Hydrochlorid **153** (5.27 g, 15.0 mmol) wird bei 0 °C mit verdünnter wässriger NaOH-Lösung versetzt, bis die Reaktionslösung stark basisch (pH \geq 10) reagiert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt (4.42 g, 14.1 mmol, 94%) wird als rotes Öl erhalten.

Ausbeute	98%		
Schmelzpunkt	176 °C (Zersetzung)		
¹H-NMR (300 MHz, D₂O)	0.27 (s, 9 H; SiMe ₃), 2.71 (s, 6 H; NMe ₂), 3.87 (ABd, ² J _{HH} =12.3 Hz, 1 H; CH ₂), 4.39 (ABd, ² J _{HH} =12.3 Hz, 1 H; CH ₂), 4.23 (s, 5 H; Cp-H), 4.26-4.29, 4.54-4.56, 4.60-4.62 (m, 3x1 H; Cp-H)		
¹³C-NMR (60 MHz, D₂O)	0.7 (3 C; SiMe ₃), 45.0 (2 C; NMe ₂), 60.5 (1 C; CH ₂), 69.4 (5 C; Cp), 69.9 (1C; ipso-Cp), 72.5, 74.4, 75.2 (3x1 C; Cp), 90.9 (1 C; ortho-Cp)		
²⁹Si-NMR (60 MHz, D₂O)	-4.1		
Elementaranalyse	Berechnet: C 54.63%	H 7.45%	N 3.98%
	Gemessen: C 54.6%	H 7.8%	N 4.0%

6.2.1.9 Allgemeine Synthesevorschrift für enantiomerenreines Aminoferrocenyllithium (S_p, S_p)-**140**^[35]

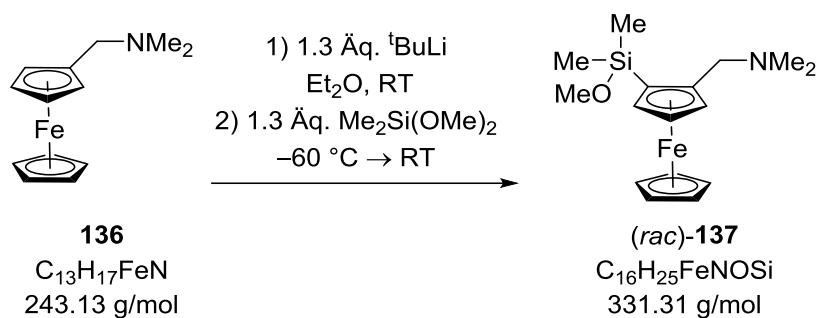


1 g (4.11 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**136**) und 1.4 g (8.22 mmol, 2.0 Äq.) (*R,R*)-TMEDA werden in einem SCHLENK-Rohr vorgelegt und im Vakuum ausgegast. 6 mL Diethylether werden zugegeben und die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von 7 mL (4.93 mmol, 1.2 Äq., 0.7 M in Pentan) *iso*-Propyllithium wird die Reaktionslösung mehrmals intensiv geschüttelt, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten, wobei die Temperatur nicht über $-60\text{ }^\circ\text{C}$ steigen darf. Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ liefert nach ca. 5 Tage orange-rote Kristalle des Ferrocenyllithiums (S_p, S_p)-**140**. Bei längerer Standzeit kristallisiert zudem das (*R,R*)-TMEDA in Form blass gelber Kristalle. Zur Aufarbeitung wird die Lösung entnommen, die roten Kristalle dreimal mit 5 mL vorgekühltem Diethylether gespült, die Kristalle schließlich in 10 mL Diethylether suspendiert und das gewünschte Elektrophil (0.8-1.0 Äq.) zugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zur Synthese der racemischen Verbindungen.

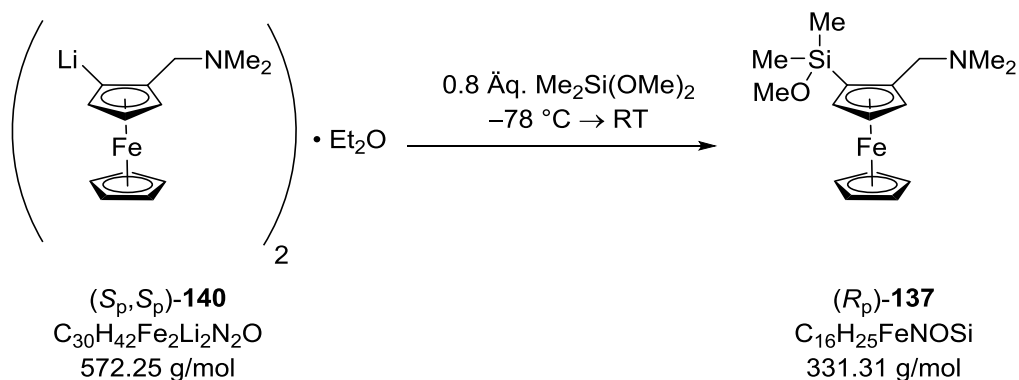
6.2.2 Monomethoxysilane

6.2.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift racemische Ferrocenylmethoxysilane

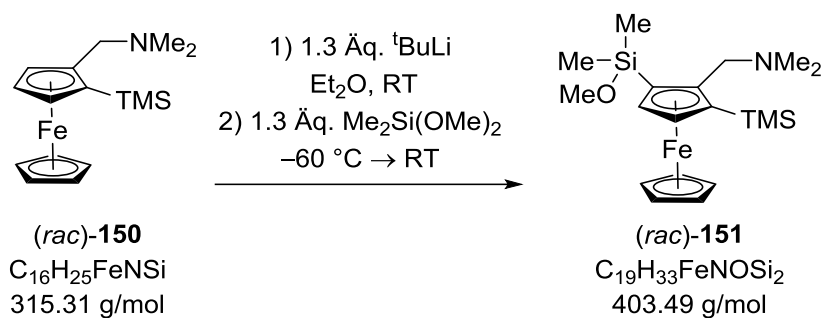
Zu einer Lösung von 4.00 g (16.5 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**136**) in 100 mL Diethylether wird bei RT und unter Rühren 9.6 mL (1.1 Äq., 18.2 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) hinzugegeben und für 20 min bei RT gerührt. Zu der Suspension wird gegebenenfalls unter Kühlung das entsprechende Elektrophil (1.3 Äq.) zugegeben, langsam auf RT aufgewärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O : Et_3N = 6:2:1) werden die Produkte als Öle oder kristalline Feststoffe mit meist intensiver rötlicher Farbe erhalten.

6.2.2.2 (*rac*)-Me₂FcNSiOMe (*rac*)-137^[101]

Ausbeute	61%
Siedepunkt	ca. 110 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)	0.45, 0.47 (s, 2x3 H; SiMe), 2.07 (s, 6 H; NMe ₂), 2.78, 3.60 (ABd, 2 H, ² J _{HH} = 12.3 Hz; CH ₂ NMe ₂), 3.45 (s, 3 H; SiOMe), 4.01 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.09-4.10, 4.12-4.13, 4.20-4.21 (m, 3x1 H; C ₅ H ₃)
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)	-0.3, -0.2 (2x1 C; SiMe ₂), 45.4 (2 C; NMe ₂), 50.9 (1 C; OMe), 60.2 (1 C; CH ₂ N), 69.7 (5 C; C ₅ H ₅), 70.4 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 70.5, 74.6, 75.4 (3x1 C; C ₅ H ₃), 90.9 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	10.6
GC/EI-MS	331 (92) [M ⁺], 316 (4) [M ⁺ - Me], 287 (34) [M ⁺ - NMe ₂], 273 (8) [M ⁺ - CH ₂ NMe ₂], 242 (100) [FcN ⁺], 121 (25) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]

6.2.2.3 (*R_p*)-Me₂FcNSiOMe (*R_p*)-137^[101]

Ausbeute	57%
Spez. Drehwert [α] _D ²⁵	+16.0 °mL/g dm (Benzol, 55.4 mg/10 mL)

6.2.2.4 (*rac*)-Me₂FcNTMSSiOMe (*rac*)-151^[105]

Ausbeute 84%

Schmelzpunkt 50 °C

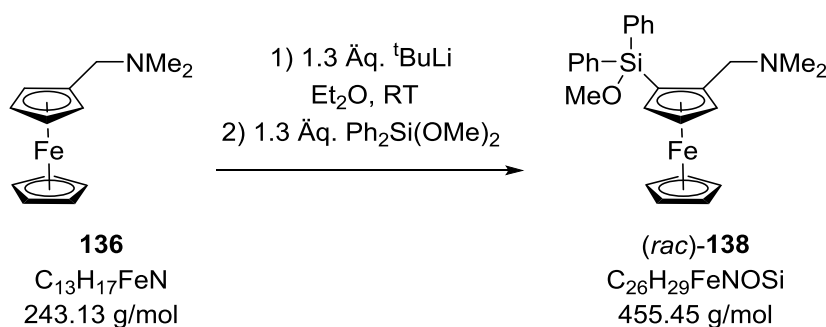
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) 0.37 (s, 9 H; SiMe₃), 0.39, 0.45 (s, 2x3 H; SiMe₂), 2.02 (s, 6 H; NMe₂), 3.20, 3.33 (ABd, 2x1 H, ²J_{HH} = 12.4 Hz; CH₂), 3.38 (s, 3 H; OMe), 3.98-4.00 (m, 1 H; Cp-H), 4.03 (s, 5 H; C₅H₅), 4.15-4.16, 4.19-4.20 (m, 2x1 H; Cp-H)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆) -0.2, 0.4 (2x1 C; SiMe₂), 1.1 (3 C; SiMe₃), 45.1 (2 C; NMe₂), 50.7 (1 C; OMe₃), 59.9 (1 C; CH₂N), 70.0 (5 C; C₅H₅), 73.9, 76.5 (2x1 C; C₅H₃Si), 76.9, 77.4 (2x1 C; C₅H₃), 96.4 (1 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) -4.5 (SiMe₃), 10.5 (SiOMe)

GC/EI-MS 403 (100) [M⁺], 388 (6) [M⁺ - Me], 359 (79) [M⁺ - NMe₂], 330 (37) [M⁺ - TMS], 314 (18) [M⁺ - SiMe₂OMe], 121 (16) [Fe(C₅H₅)⁺]

Elementaranalyse^{xxiii}

Berechnet: C	57.25%	H	8.52%	N	3.03%
Gemessen: C	57.1	H	8.3	N	3.1

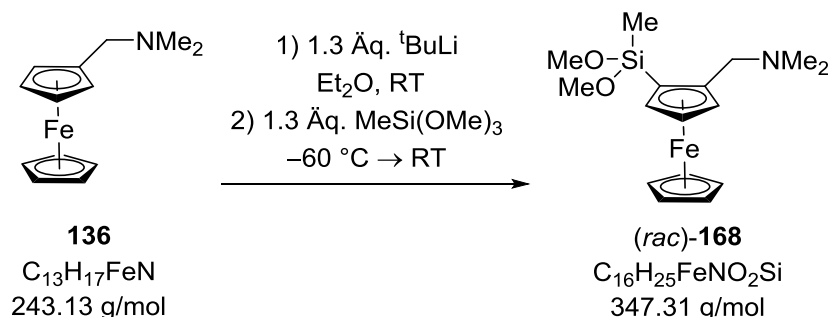
6.2.2.5 (*rac*)-Ph₂FcNSiOMe (*rac*)-138^[101]

^{xxiii} Verbindung nur als wachsartigen Feststoff erhalten. Für die Elementaranalyse **151**•Aceton angenommen.

Ausbeute	85%
¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)	2.02 (s, 6 H; NMe ₂), 2.76, 3.63 (ABd, 2x1 H, ² J _{HH} = 12.3 Hz; CH ₂ NMe ₂), 3.56 (s, 3 H; SiOMe), 4.05 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.14-4.16, (m, 2 H; C ₅ H ₃), 4.28-4.29 (m, 1 H; C ₅ H ₃), 7.19-7.26 (m, 6 H; Ph-H), 7.82-7.84, 7.93-7.95 (m, 2x2 H; Ph-H)
¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆)	45.5 (2 C; NMe ₂), 52.2 (1 C; OMe ₃), 59.8 (1 C; CH ₂ N), 70.1 (5 C; C ₅ H ₅), 70.1 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 71.2, 74.8, 76.7 (3x1 C; C ₅ H ₃), 91.4 (1 C; C ₅ H ₃ C), 130.2, 130.3 (2x1 C; <i>para</i> -C ₆ H ₅), 135.7 (1 C; <i>ipso</i> -C ₆ H ₅), 136.0 (4 C; <i>ortho/meta</i> -C ₆ H ₅), 136.5 (1 C; <i>ipso</i> -C ₆ H ₅), 136.8 (4 C; <i>ortho/meta</i> -C ₆ H ₅)
²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆D₆)	-7.1
GC/EI-MS	412 (100) [M ⁺ - NMe ₂], 121 (1) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]

6.2.3 Dimethoxysilane

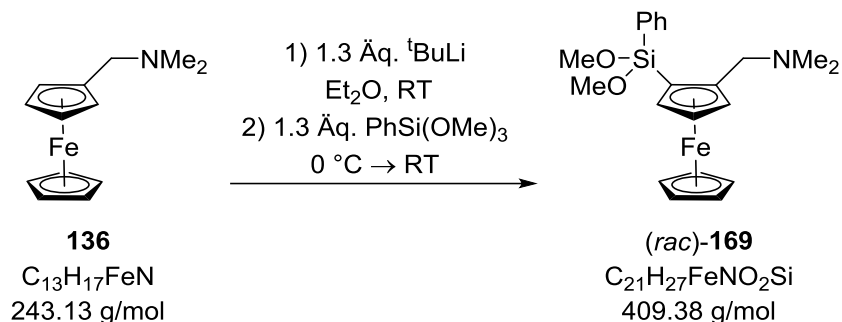
6.2.3.1 (*rac*)-MeFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-168^[101]



Ausbeute	51%
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)	0.46 (s, 3 H; SiMe), 2.11 (s, 6 H; NMe ₂), 2.85, 3.73 (ABd, 2x1 H, ² J _{HH} = 12.3 Hz; CH ₂ NMe ₂), 3.52, 3.55 (s, 2x3 H; SiOMe), 4.08 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.13-4.14, 4.19-4.20, 4.22-4.23 (m, 1 H; C ₅ H ₃)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-3.0 (1 C; SiMe), 45.5 (2 C; NMe ₂), 50.7, 50.8 (2x1 C; OMe), 60.0 (1 C; CH ₂ N), 67.0 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 70.0 (5 C; C ₅ H ₅), 70.8, 74.5, 75.5 (3x1 C; C ₅ H ₃), 91.1 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆)	-9.6

GC/EI-MS 347 (100) [M⁺], 303 (24) [M⁺ – NMe₂], 273 (72) [M⁺ – CH₂NMe₂ – Me], 242 (80) [FcN⁺], 121 (19) [Fe(C₅H₅)⁺]

6.2.3.2 (*rac*)-PhFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-169^[101]



Ausbeute 72%

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) 2.09 (s, 6 H; NMe₂), 2.83, 3.71 (ABd, ²J_{HH} = 12.2 Hz, 2x1 H; CH₂), 3.60, 3.63 (s, 3 H; OMe), 4.06 (s, 5 H; Cp-H), 4.12-4.14, 4.18-4.20, 4.23-4.25 (m, 3x1 H; Cp-H), 7.25-7.32 (m, 2 H; Ph-H), 7.99-8.02 (m, 2 H; Ph-H)

¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆) 45.5 (2 C; NMe₂), 51.3, 51.5 (2x1 C; OMe₃), 59.8 (1 C; CH₂N), 66.0 (1 C; C₅H₃Si), 70.1 (5 C; C₅H₅), 71.1, 74.7, 76.2 (3x1 C; C₅H₃), 91.2 (1 C; C₅H₃C), 130.5 (1 C; *para*-C₆H₅), 135.4 (1 C; *ipso*-C₆H₅), 135.8 (4 C; *ortho/meta*-C₆H₅)

²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆) –22.8

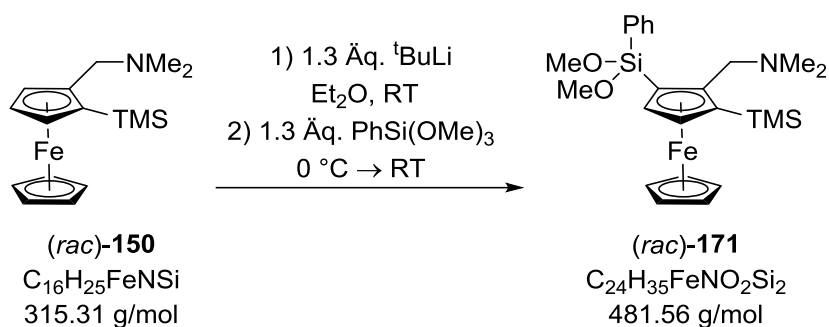
GC/EI-MS 409 (100) [M⁺], 394 (2) [M⁺ – Me], 365 (13) [M⁺ – NMe₂], 333 (48) [M⁺ – Ph], 242 (37) [FcN⁺], 121 (11) [Fe(C₅H₅)⁺]

6.2.3.3 (*R_p*)-PhFcNSi(OMe)₂ (*R_p*)-169^[101]

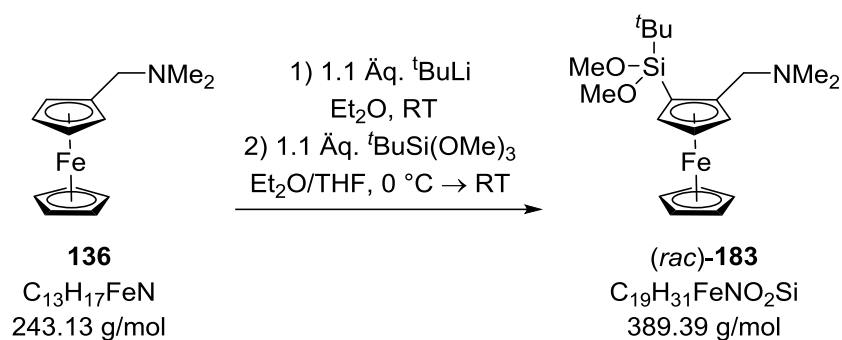


Ausbeute	39%
Schmelzpunkt	70 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.2.3, Seite108
Spez. Drehwert $[\alpha]_D^{25}$	+61.3 °mL/g dm (C ₆ H ₆ , 62.5 mg/10 mL)

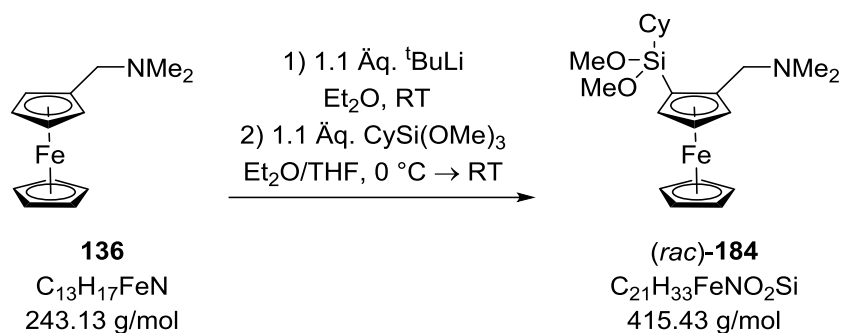
6.2.3.4 (*rac*)-PhFcNTMSSi(OMe)₂ (*rac*)-171^[105]



Ausbeute	82%
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.37 (s, 9 H; SiMe ₃), 1.98 (s, 6 H; NMe ₂), 3.26, 3.44 (Abd, 2x1 H, ² J _{HH} = 12.3 Hz; CH ₂), 3.54, 3.59 (s, 2x3 H; OMe), 4.10 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.19-4.21, 4.39-4.41 (m, 2x1 H; Cp-H), 7.23-7.28 (m, 3 H; Ph-H), 7.89-7.91 (m, 2 H; Ph-H)
¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆)	0.9 (3 C; SiMe ₃), 45.0 (2 C; NMe ₂), 51.3, 51.4 (2x1 C; OMe ₃), 59.5 (1 C; CH ₂ N), 69.8 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 70.4 (5 C; C ₅ H ₅), 76.7 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 74.7, 76.2 (2x1 C; C ₅ H ₂), 96.7 (1 C; C ₅ H ₃ C), 128.5 (2 C; <i>ortho/meta</i> -C ₆ H ₅), 130.5 (1 C; <i>para</i> -C ₆ H ₅), 135.6 (2 C; <i>ortho/meta</i> -C ₆ H ₅), 135.8 (1 C; <i>ipso</i> -C ₆ H ₅)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-23.7 [Si(OMe) ₂], -4.4 (SiMe ₃)
GC/EI-MS	481 (100) [M ⁺], 437 (28) [M ⁺ - NMe ₂], 408 (21) [M ⁺ - TMS], 333 (82) [M ⁺ - NMe ₂ - TMS - OMe], 121 (20) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 59.86 H 7.33 N 2.91 Gemessen: C 60.1 H 7.5 N 2.7

6.2.3.5 (*rac*)-^tBuFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-183

Ausbeute	41%
Siedepunkt	ca. 160 °C (0.2 mbar)
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	1.19 (s, 9 H, CMe ₃), 2.16 (s, 6 H; NMe ₂), 2.97, 3.67 (ABd, ² J _{HH} = 13 Hz, 2x1 H; CH ₂), 3.64, 3.69 (s, 2x3 H; OMe), 4.11 (s, 5 H; Cp), 4.12-4.17 (m, 2 H; Cp), 4.32-4.33 (m, 1 H; Cp)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	20.6 (1 C; SiCMe ₃), 27.6 (3 C; SiCMe ₃), 45.9 (2 C; NMe ₂), 51.9, 52.9 (2x1 C; OMe), 59.9 (1 C; CH ₂), 65.8 (1 C; ipso-Cp), 70.0 (5 C; Cp), 70.9, 74.0, 75.7 (3x1 C; Cp), 91.1 (1 C; ortho-Cp)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-13.7
GC/EI-MS	389 (93) [M ⁺], 345 (17) [M ⁺ - NMe ₂], 289 (82) [MH ⁺ - NMe ₂ - ^t Bu], 242 (100) [FcN ⁺], 121 (17) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.61 H 8.02 N 3.60 Gemessen: C 58.6 H 8.0 N 3.5

6.2.3.6 (*rac*)-CyFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-184

Ausbeute

87%

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)

1.17-2.04 (m, 11 H; C₆H₁₁), 2.13 (s, 6 H; NMe₂), 2.86, 3.73 (ABd, ²J_{HH} = 12.2 Hz, 2x1 H; CH₂), 3.62, 3.65 (s, 2x3 H; Si(OMe)₂), 4.13 (s, 5 H; Cp-H), 4.15-4.16, 4.19-4.20, 4.25-4.26 (m, 3x1 H; Cp-H)

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)

27.0, 27.8, 28.0, 28.3, 28.9, 28.9 (6x1 C; C₆H₁₁), 45.7 (2 C; NMe₂), 51.4, 51.5 (2x1 C; OMe₃), 60.0 (1 C; CH₂N), 66.5 (1 C; C₅H₃Si), 70.0 (5 C; C₅H₅), 70.7, 74.2, 75.7 (3x1 C; C₅H₃), 91.0 (1 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

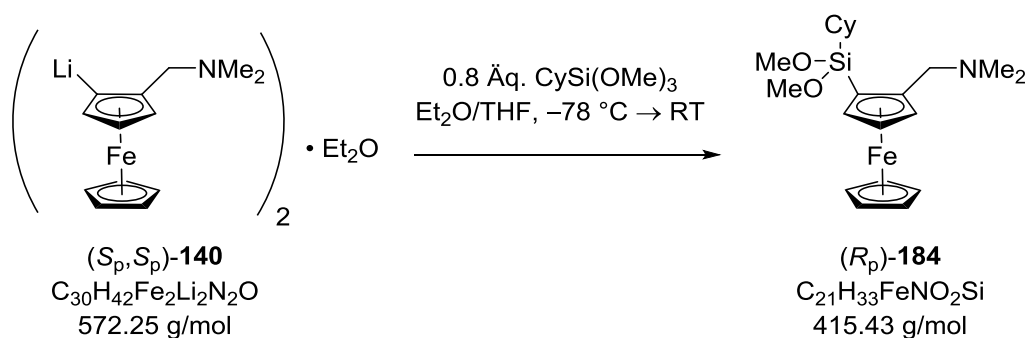
-14.2

GC/EI-MS

415 (100) [M⁺], 370 (50) [MH⁺ - NMe₂], 289 (85) [MH⁺ - NMe₂ - Cy], 242 (100) [FcN⁺]

Elementaranalyse

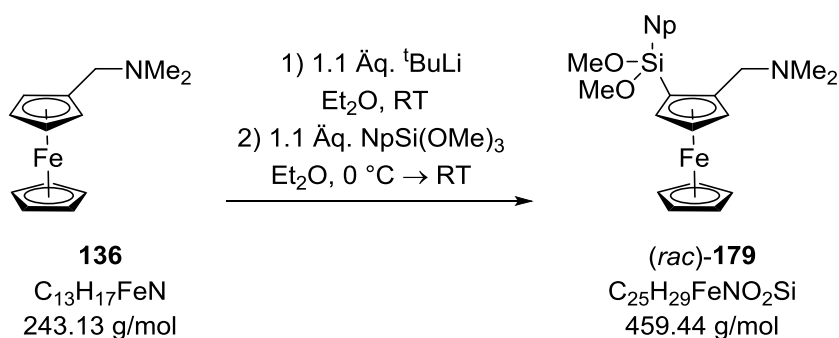
Berechnet:	C	60.72	H	8.01	N	3.37
Gemessen:	C	60.7	H	8.0	N	3.4

6.2.3.7 (*R_p*)-CyFcNSi(OMe)₂ (*R_p*)-184

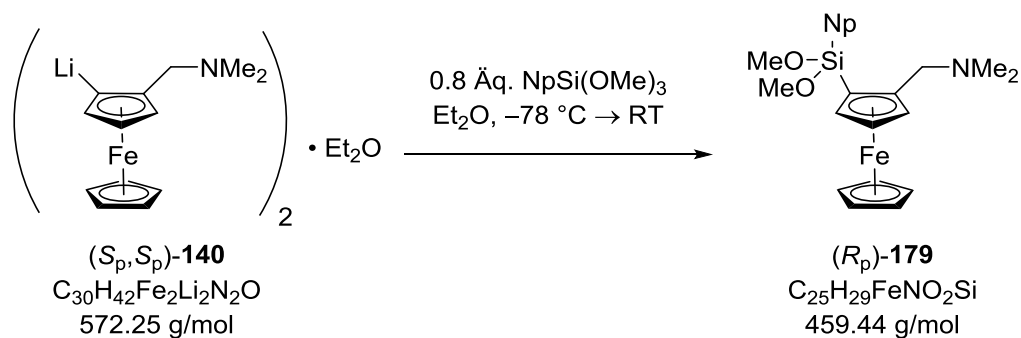
Ausbeute

41%

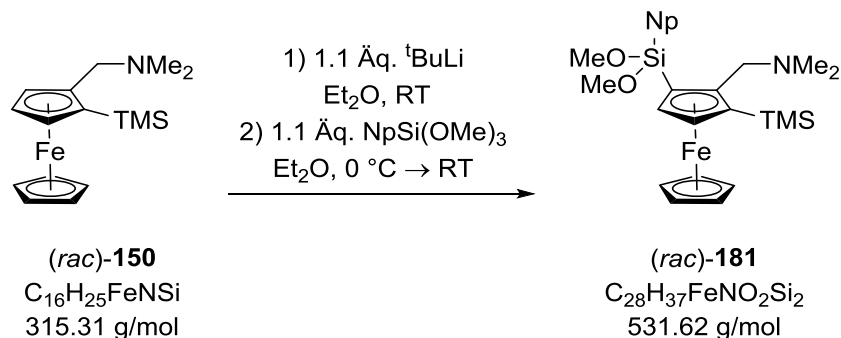
Spez. Drehwert [α]_D²⁵+28.4 °mL/g dm (C₆H₆, 132.6 mg/11 mL)

6.2.3.8 (*rac*)-NpFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-179

Ausbeute	86%
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.2.1, Seite 103
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	2.11 (s, 6 H; NMe ₂), 2.95, 3.83 (ABd, ² J _{HH} = 12.3 Hz, 2x1 H; CH ₂), 3.65, 3.69 (s, 2x3 H; OMe), 3.96 (s, 5 H; Cp-H), 4.04-4.06, 4.15-4.17, 4.27-4.28 (m, 3x1 H; Cp-H), 7.26-7.43 (m, 3 H; Np-H), 7.67-7.75 (m, 2 H; Np-H), 8.20-8.23, 8.82-8.85 (m, 2x1 H; Np-H)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	45.6 (2 C; NMe ₂), 51.2, 51.6 (2x1 C; OMe), 59.9 (1 C; CH ₂), 66.9 (1 C; ipso-Cp), 70.2 (5 C; Cp), 71.2, 74.6, 76.3 (3x1 C; Cp), 91.3 (1 C; ortho-Cp), 123.6, 126.2, 126.7, 129.4, 130.1, 131.4 (6x1 C; Np-H), 133.9, 134.4 (2x1 C; Np), 136.3 (1 C; Np-H), 138.3 (1 C; Np)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-20.8
GC/EI-MS	306 (100) [M ⁺], 275 (13) [M ⁺ - OMe], 211 (36) [M ⁺ - Cp-OMe], 185 [Fc ⁺], 121 (13) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 65.36 H 6.36 N 3.05
	Gemessen: C 65.4 H 6.6 N 3.2

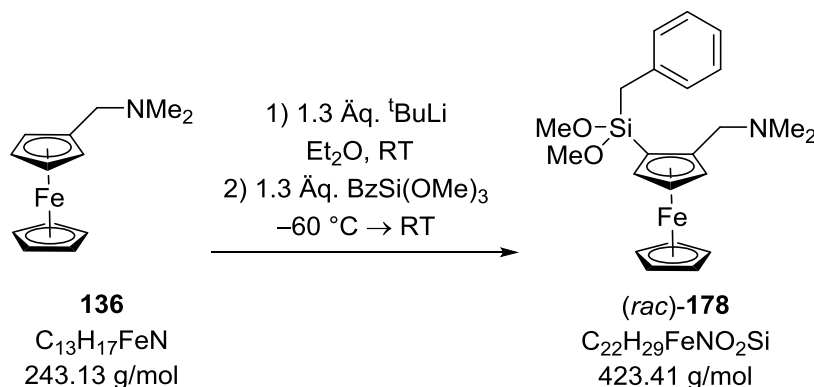
6.2.3.9 (*R_p*)-NpFcNSi(OMe)₂ (*R_p*)-179

Ausbeute	47%
Schmelzpunkt	103 °C
Spez. Drehwert [α] _D ²⁵	+101.4 °mL/g dm (C ₆ H ₆ , 67.7 mg/10 mL)

6.2.3.10 (*rac*)-NpFcNTMSSi(OMe)₂ (*rac*)-181^[105]

Ausbeute	75%
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.36 (s, 9 H; SiMe ₃), 1.95 (s, 6 H; NMe ₂), 3.33, 3.59 (ABd, ² J _{HH} = 12.9 Hz, 2x1 H; CH ₂), 3.60, 3.61 (s, 2x3 H; OMe), 4.07 (s, 5 H; Cp-H), 4.11-4.14, 4.33-4.35 (m, 2x1 H; Cp-H), 7.23-7.29 (m, 1 H; Np-H), 7.33-7.40 (m, 2 H; Np-H), 7.65-7.69, 7.71-7.75, 8.17-8.20, 8.71-8.75 (m, 5x1 H; Np-H)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	0.9 (3 C; SiMe ₃), 44.9 (2 C; NMe ₂), 51.4, 51.6 (2x1 C; OMe), 59.7 (1 C; CH ₂), 69.9 (1 C; Cp-Si), 70.4 (5 C; Cp), 71.0 (1 C; Cp-Si), 77.6, 78.1 (2x1 C; Cp-H), 90.9 (1 C; <i>ortho</i> -Cp), 125.7, 126.2, 126.8, 129.5, 129.7, 131.4 (6x1 C; Np-CH), 133.8, 134.4 (2x1 C; Np-C), 136.4 (1 C; Np-CH), 138.1 (1 C; Np-C)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-21.5 [Si(OMe) ₂], -4.0 (SiMe ₃)

Elementaranalyse	Berechnet: C	63.26	H	7.02	N	2.63
	Gemessen: C	63.3	H	7.0	N	2.6

6.2.3.11 (*rac*)-BnFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-178

Ausbeute 79%

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)

2.12 (s, 6 H; NMe_2), 2.56, 2.60 (ABd, $^2J_{HH} = 14.1$ Hz, 2x1 H; CH_2Ph), 2.77, 3.78 (ABd, $^2J_{HH}=12.3$ Hz, 2x1 H; CH_2N), 3.49 (s, 6 H; OMe), 4.05-4.06, 4.08-4.09 (m, 2x1 H; Cp-H), 4.09 (s, 5 H; Cp-H), 4.18-4.19 (m, 1 H; Cp-H), 7.04-7.06 (m, 1 H; Ph-H), 7.18-7.22 (m, 2 H; Ph-H), 7.33-7.35 (m, 2 H; Ph-H)

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)

24.9 (1 C; CH_2Ph) 45.6 (2 C; NMe_2), 51.3, 51.4 (2x1 C; OMe), 60.0 (1 C; CH_2N), 66.0 (1 C; C_5H_3Si), 70.0 (5 C; C_5H_5), 70.8, 74.5, 75.8 (3x1 C; C_5H_3), 91.0 (1 C; C_5H_3C), 125.1 (1 C; *para*- C_6H_5), 128.8, 129.9 (2x2 C; *ortho/meta*- C_6H_5), 139.4 (1 C; *ipso*- C_6H_5)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

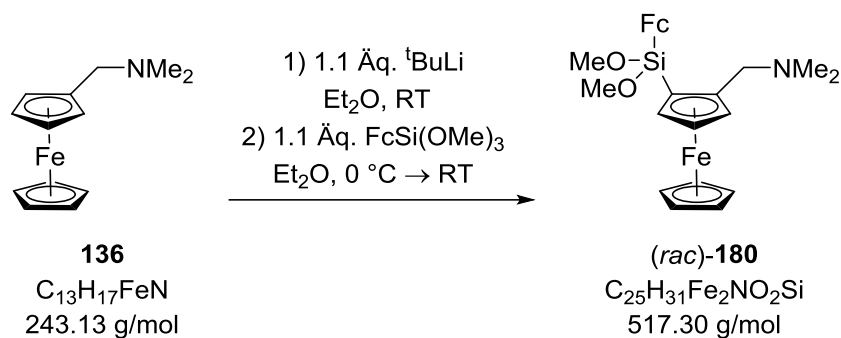
-17.0

GC/EI-MS

423 (100) [M^+], 378 (80) [$M^+ - HNMe_2$], 347 (25) [$MH^+ - C_6H_5$], 342 (67) [nicht zugeordnet], 289 (50) [nicht zugeordnet], 242 (7) [FcN^+], 121 (16) [$Fe(C_5H_5)^+$], 91 (16) [Bz^+]

Elementaranalyse

Berechnet: C	62.41	H	6.90	N	3.31
Gemessen: C	62.6	H	6.9	N	3.3

6.2.3.12 (*rac*)-FcFcNSi(OMe)₂ (*rac*)-180

Ausbeute

81%

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)

2.16 (s, 6 H; NMe₂), 2.83, 3.82 (ABd, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 2x1 H; NCH₂), 3.63, 3.74 (s, 2x3H; SiOMe₃), 4.08 (m, 5 H; CpH), 4.15-4.17 (m, 1 H; CpH), 4.19 (m, 5 H; CpH), 4.24-4.29 (m, 4 H; CpH), 4.38-4.39, 4.58-4.59 (m, 2x1 H; FeCH)

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)

45.7 (2 C; NMe₂), 51.4, 51.5 (2x1 C; OMe), 59.9 (1 C; CH₂), 67.2, 67.3 (2x1 C; Cp-Si), 69.5, 70.1 (2x5 C; C₅H₅), 71.0, 71.5, 71.6, 74.3, 74.7, 74.9, 76.1 (7x1 C; CpH), 90.9 (1 C; CpC)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-17.8

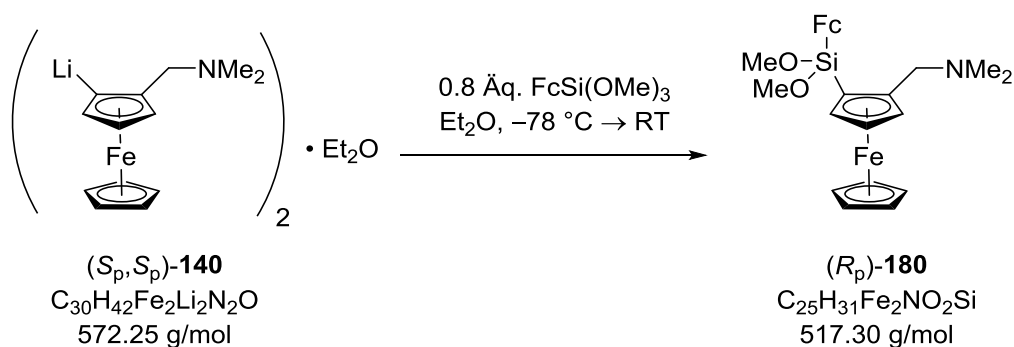
GC/EI-MS

517 (100) [M⁺], 275 (15) [M⁺ - FcN], 242 (31) [FcN⁺], 121 (22) [Fe(C₅H₅)⁺]

Elementaranalyse

Berechnet: C 58.05 H 6.04 N 2.71

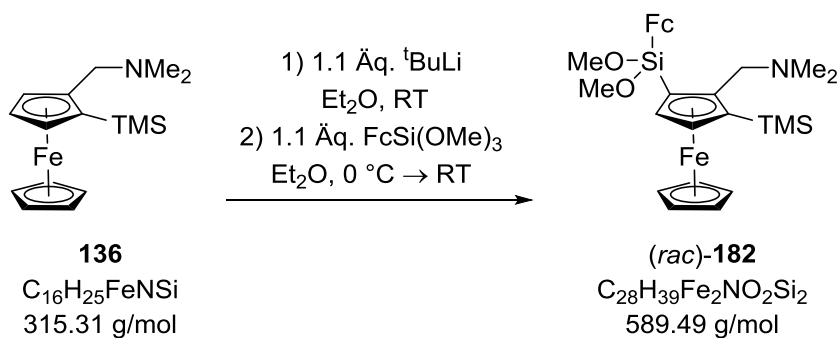
Gemessen: C 58.2 H 6.4 N 2.8

6.2.3.13 (*R_p*)-FcFcNSi(OMe)₂ (*R_p*)-180

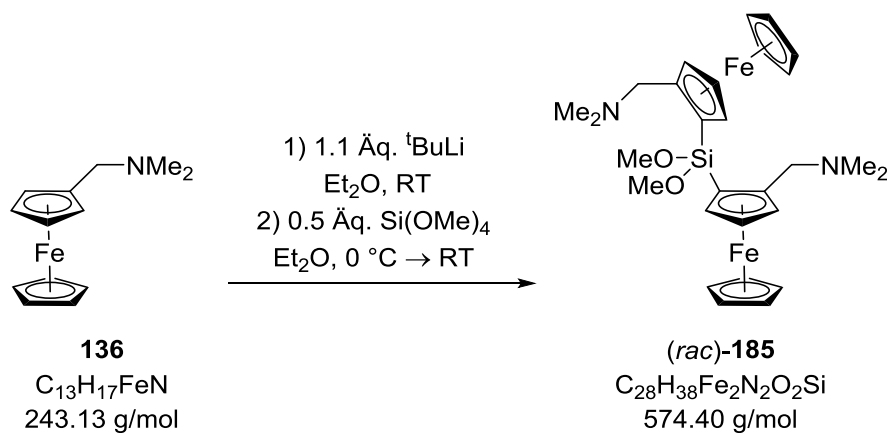
Ausbeute

68%

Spez. Drehwert [α]_D²⁵+39.2 °mL/g dm (C₆H₆, 48.7 mg/10 mL)

6.2.3.14 (*rac*)-FcFcNTMSSi(OMe)₂ (*rac*)-182^[105]

Ausbeute	81%
Schmelzpunkt	78 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.2.1, Seite 104
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.39 (s, 9 H; SiMe ₃), 2.12 (s, 6 H; NMe ₂), 3.36, 3.50 (ABd, ² J _{HH} = 12.3 Hz, 2x1 H; NCH ₂), 3.61, 3.72 (s, 2x3H; SiOMe ₃), 4.08, 4.21 (m, 5 H; CpH), 4.21-4.22 (m, 1 H; CpH), 4.23-4.27 (m, 2 H; CpH), 4.32-4.33 (m, 1 H; CpH), 4.38-4.40 (m, 2x1 H; FeCH)
¹³C-NMR (76 MHz, C₆D₆)	1.0 (3 C; SiMe ₃), 45.3 (2 C; NMe ₂), 51.4, 51.4 (2x1 C; OMe), 59.7 (1 C; CH ₂), 68.6 (1 C; Cp-Si), 69.5, 70.5 (2x5 C; C ₅ H ₅), 70.7 (1 C; Cp-Si), 71.3 (1 C; Cp-H), 71.7 (1 C; Cp-Si), 74.2, 74.8, 76.6, 77.7, 78.0 (5x1 C; Cp-H), 96.5 (1 C; Cp-C)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-18.1 [Si(OMe) ₂], -4.1 (SiMe ₃)
GC/EI-MS	544 (32) [M ⁺ - NMe ₂ - Me], 513 (92) [M ⁺ - NMe ₂ - OMe - Me], 441 (51) [M ⁺ - CH ₂ NMe ₂ - OMe - SiMe ₃], 388 (83) [M ⁺ - FcN - Me], 314 (54) [M ⁺ - FcSi(OMe) ₂], 121 (100) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 57.05 H 6.67 N 2.38 Gemessen: C 57.0 H 6.6 N 2.2

6.2.3.15 (rac)-(FcN)₂Si(OMe)₂ (rac)-185

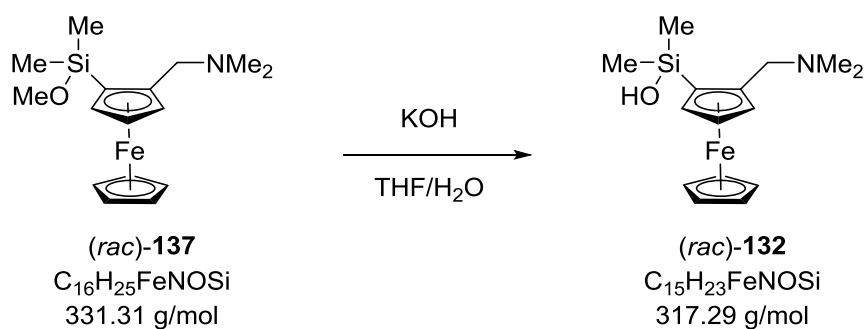
Ausbeute	91%
Schmelzpunkt	90 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.2.2, Seite 106
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	2.19 (s, 12H; NMe ₂), 2.84, 3.99 (ABd, ² J _{HH} = 12.1 Hz, 2x2 H; CH ₂), 3.71, 3.87 (s, 2x3 H; SiOMe ₃), 4.15 (s, 10 H; C ₅ H ₅), 4.21-4.23, 4.26-4.27, 4.76-4.77 (m, 3x2 H; CpH)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	45.9 (4 C; NMe ₂), 51.1, 51.7 (2x1 C; OMe), 60.9 (2 C; CH ₂), 68.2 (2 C; Cp-Si), 70.1 (10 C; C ₅ H ₅), 70.9, 74.7, 76.6 (3x2 C; CpH), 90.7 (2 C; CpC)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-16.4
GC/EI-MS	529 (100) [M ⁺ - NMe ₂], 515 (22) [M ⁺ - (C ₅ H ₅)], 485 (58) [M ⁺ - 2 (NMe ₂)], 243 (46) [FcNH ⁺], 121 (41) [Fe(C ₅ H ₅) ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.55 H 6.67 N 4.88
	Gemessen: C 58.6 H 6.7 N 4.9

6.2.4 Hydrolysereaktionen zu Silanolen und partiell kondensierten Siloxanen

6.2.4.1 Allgemeine Hydrolysevorschrift einfacher Methoxysilane in THF

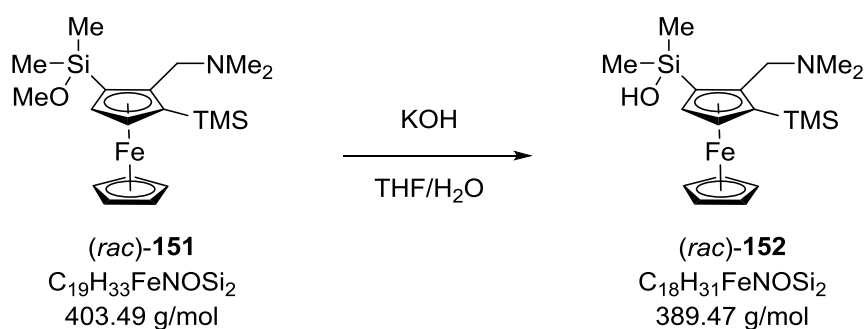
In 60 mL THF werden 4 g des zu hydrolysierenden Methoxysilans gelöst. 3 g Kaliumhydroxid werden in 60 mL Wasser gelöst und hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Der Reaktionsfortschritt ist über Dünnschichtchromatographie (Pentan:Et₂O:Et₃N = 3:2:1) verfolgbar. Bei abgeschlossener Reaktion werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und schließlich alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.^{XXIV} Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O:Et₃N = 3:2:1) werden die Produkte als Öle oder kristalline Feststoffe mit meist orange-rötlicher Farbe erhalten.

6.2.4.2 Me₂FcNSiOH (*rac*)-132^[101]



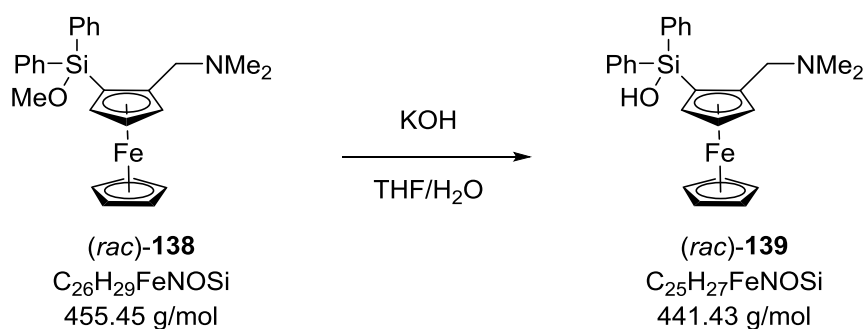
Ausbeute	92%
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)	0.43, 0.62 (s, 2x3 H; SiMe ₂), 1.84 (s, 6 H; NMe ₂), 2.42, 3.73 (ABd, 2 H, ² J _{HH} = 12.4 Hz; CH ₂ N), 3.95-3.96 (m, 1 H; C ₅ H ₃), 3.99 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 3.95-3.96, 4.02-4.03, 4.05-4.07 (m, 3x1 H; C ₅ H ₃), OH nicht beobachtet
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	2.1, 4.1 (2x1 C; SiMe ₂), 44.2 (2 C; NMe ₂), 60.4 (1 C; CH ₂ N), 69.5 (5 C; C ₅ H ₅), 69.7 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 73.8, 74.5, 75.2 (3x1 C; C ₅ H ₃), 89.3 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	7.9

^{XXIV} Die Dimethylsilanole sollten nicht über längeren Zeitraum oder zu stark erhitzt werden, da dies die Kondensation stark beschleunigt

6.2.4.3 Me₂FcNTMSSiOH (*rac*)-152

Ausbeute	64%
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)	0.27 (s, 9 H; SiMe ₃), 0.46, 0.61 (s, 2x3 H; SiMe ₂), 1.88 (s, 6 H; NMe ₂), 2.78, 3.76 (ABd, 2 H, ² J _{HH} = 12.6 Hz; CH ₂ N), 4.00 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.05-4.06, 4.16-4.14 (m, 2x1 H; C ₅ H ₃), 6.72 (sbr, 1 H; OH)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	1.6 (3 C; SiMe ₃), 2.4, 3.6 (2x1 C; SiMe ₂), 44.5 (2 C; NMe ₂), 60.2 (1 C; CH ₂ N), 69.9 (5 C; C ₅ H ₅), 73.4 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 76.4, 77.4 (2x1 C; C ₅ H ₃) 78.1 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 94.4 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	-4.3 (SiMe ₃), 7.6 (SiOH)
Elementaranalyse^{xxv}	Berechnet: C 56.32 H 8.51 N 3.28
	Gemessen: C 56.7 H 8.3 N 3.2

^{xxv} **152** wurde nur als wachsartiger Feststoff erhalten, es konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Für die Elementaranalyse wurde **152**·1/2 Et₂O angenommen.

6.2.4.4 Ph₂FcNSiOH (*rac*)-139^[101]**Ausbeute**

86%

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)

1.85 (s, 6 H; NMe₂), 2.45, 3.94 (ABd, 2x1 H, ²J_{HH} = 12.5 Hz; CH₂), 3.71 (s, 5 H; C₅H₅), 3.98-3.99, 4.10-4.11, 4.22-4.23 (m, 3x1 H; C₅H₃), 7.18-7.28 (m, 6 H; Ph-H), 7.86-7.87, 8.16-8.17 (m, 2x2 H; Ph-H), OH nicht beobachtet

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)

43.9 (2 C; NMe₂), 60.6 (1 C; CH₂N), 70.1 (5 C; C₅H₅), 70.3 (1 C; C₅H₃), 70.8 (1 C; C₅H₃Si), 73.6, 76.3 (2x1 C; C₅H₃), 89.9 (1 C; C₅H₃C), 130.0, 130.1 (2x1 C; *para*-C₆H₅), 135.4, 135.6 (2x4 C; *ortho/meta*-C₆H₅), 139.4, 140.4 (2x1 C; *ipso*-C₆H₅).

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-12.6

6.2.4.5 Allgemeine Vorschriften für die Hydrolyse von Dimethoxysilanen

Hydrolysevorschrift A: Basen-katalysierte Hydrolyse

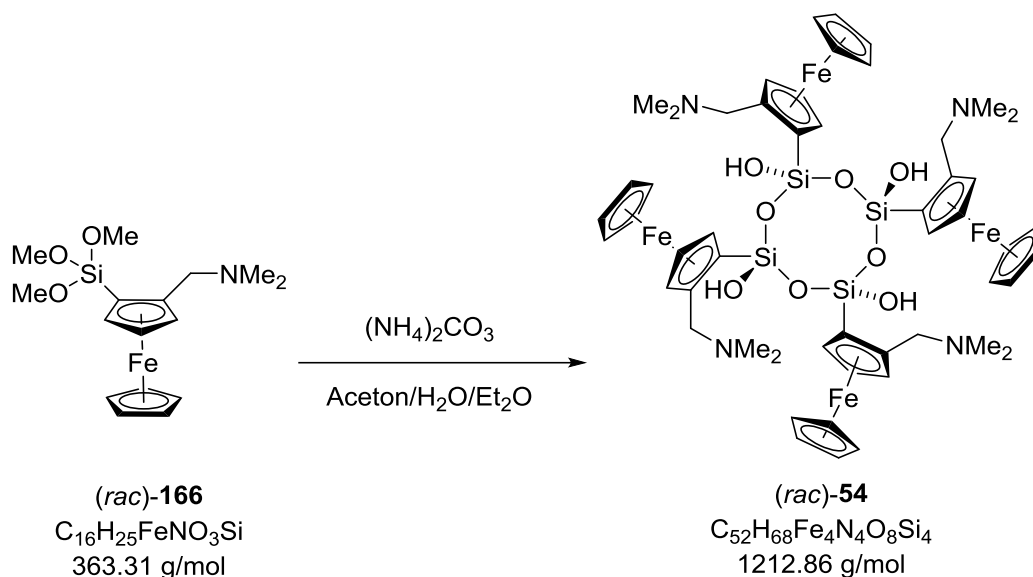
In 25 mL Diethylether werden 5.00 g des zu hydrolysierenden Dimethoxysilans gelöst, in 25 mL Aceton und 50 mL Wasser 2 g Ammoniumcarbonat oder 1 g Kaliumhydroxid. Die Lösungen werden vereinigt und das Gemisch für 24 h intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert.

Hydrolysevorschrift B: Säure-katalysierte Hydrolyse

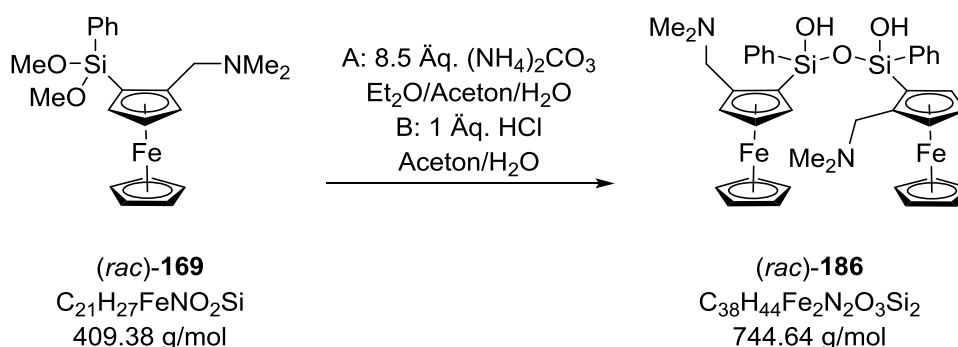
In 50 mL Aceton werden 5 g des zu hydrolysierenden Dimethoxysilans gelöst und 12 mL 1 M Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Zur Aufarbeitung wird gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert.

Hydrolysevorschrift C: Magnesiumchlorid-vermittelte Hydrolyse

In 5 mL Aceton werden 500 mg des zu hydrolysierenden Dimethoxysilans gelöst. 200 mg Magnesiumchlorid wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und zu der Siloxanlösung gegeben. Dem Gemisch wird Aceton zugegeben, bis nur noch eine homogene Phase vorliegt und diese bei Raumtemperatur gelagert. Nach ein bis 3 Tagen bilden sich rote Kristalle, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Bei Bildung farbloser Magnesiumchlorid-Kristalle zwischen den orangefarbenen Kristallen wird das Produkt nach Umkristallisation aus Diethylether erhalten.

6.2.4.6 Kristallisation von $[\text{FcNSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (*rac*)-54

Hydrolyse nach Hydrolysevorschrift A. Die Diskussion der erhaltenen Kristallstruktur findet in Kapitel 5.2.1 auf Seite 97 statt.

6.2.4.7 (*rac*)- $[\text{PhFcNSi}(\text{OH})]_2\text{O}$ (*rac*)-186**Ausbeute**

47% nach Hydrolysevorschrift A, 15% nach Hydrolysevorschrift B

Schmelzpunkt

185 °C

Festkörperstruktur

Kapitel 5.2.3.1, Seite 112

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6)

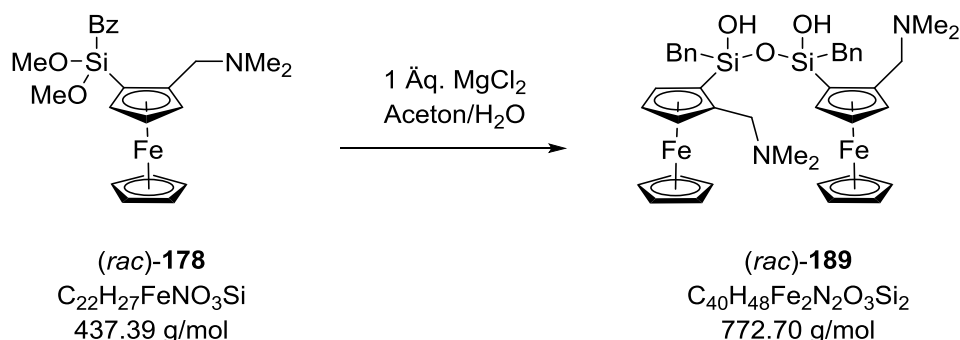
2.05 (s, 12 H; NMe_2), 2.61, 4.44 (ABd, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, 2x2 H; CH_2), 3.96-3.99 (Signale überlagern, 10+2+2 H; Cp-H), 4.12 (s, 2 H; Cp-H), 7.21-7.23 (m, 2 H; *para*-Ph-H), 7.28-7.30 (m, 4 H; *meta*-Ph-H), 8.19-8.21 (m, 4 H, *ortho*-Ph-H), OH nicht beobachtet

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

2.21 (s, 12 H; NMe_2), 2.79, 4.14 (ABd, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 2x2 H; CH_2), 3.75 (s, 10; Cp-H), 4.06-4.12 (m, 6 H; Cp-

	<i>H</i>), 7.38-7.41 (m, 6 H; <i>Ph-H</i>), 7.87-7.90 (m, 4 H, <i>Ph-H</i>), 9.66 (sbr, 2 H; <i>OH</i>)
¹³ C-NMR (60 MHz, C ₆ D ₆)	44.7 (4 C; NMe ₂), 59.9 (2 C; CH ₂), 70.1 (10 C; <i>Cp</i>), 70.90, 70.93 (2x2 C; <i>Cp-H/Cp-C</i>), 75.0, 77.6 (2x2 C; <i>Cp-H</i>), 87.7 (2 C; <i>Cp-Si</i>), 128.7 (4 C; <i>meta-Ph</i>), 130.0 (2 C; <i>para-Ph</i>), 135.0 (4 C; <i>ortho-Ph</i>), 139.5 (2 C; <i>ipso-Ph</i>)
²⁹ Si-NMR (60 MHz, C ₆ D ₆)	-33.1
²⁹ Si-NMR (60 MHz, CDCl ₃)	-34.2
Elementaranalyse	Berechnet: C 61.29 H 5.96 N 3.76
	Gemessen: C 60.7 H 6.1 N 3.8

6.2.4.8 (*rac*)-[BnFcNSi(OH)]₂O (*rac*)-189

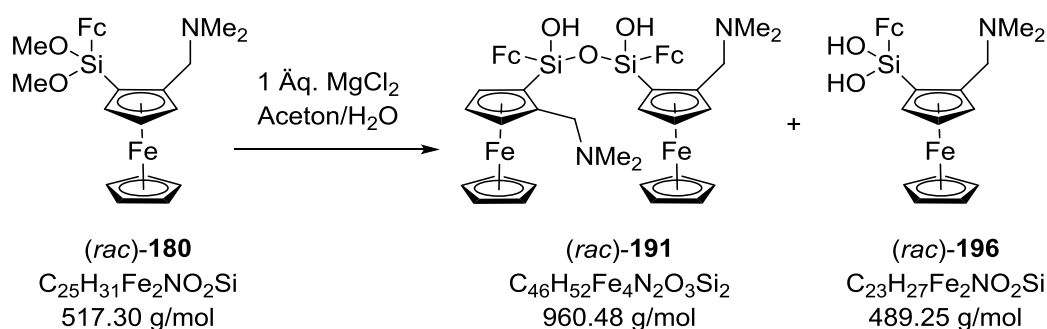


Ausbeute	90% nach Hydrolysevorschrift C
Schmelzpunkt (Zers.)	200 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.3.2, Seite 118
¹ H-NMR (400 MHz, C ₆ D ₆)	1.81 (s, 12 H; NMe ₂), 2.44, 2.56 (ABd, ² J _{HH} = 13.7 Hz, 2x1 H; CH ₂ Ph), 2.48, 4.34 (ABd, ² J _{HH} = 11.6 Hz, 2x1 H; CH ₂ N), 3.98-4.00, 4.05-4.06, 4.14-4.16 (m, 3x2 H; <i>Cp-H</i>), 4.15 (s, 10 H; <i>Cp-H</i>), 6.95-6.98 (m, 2 H; <i>Ph-H</i>), 7.07-7.10 (m, 4 H; <i>Ph-H</i>), 7.26-7.28 (m, 4 H; <i>Ph-H</i>), 8.9 (sbr, 2 H; <i>OH</i>)
¹³ C-NMR (101 MHz, C ₆ D ₆)	27.0 (2 C; CH ₂ Ph) 44.7 (4 C; NMe ₂), 59.6 (2 C; CH ₂), 70.0 (10 C; <i>Cp</i>), 71.0, 75.2, 75.5 (3x1 C; <i>Cp-H</i>), 88.1 (2 C; <i>Cp-Si</i>), 124.5 (2 C; <i>para-Ph</i>), 128.3, 130.0 (2x4 C; <i>ortho/meta-Ph</i>), 139.7 (2 C; <i>ipso-Ph</i>)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6)	-26.9						
Elementaranalyse	Berechnet:	C	62.18	H	6.26	N	3.63
	Gemessen:	C	61.2	H	6.3	N	3.4

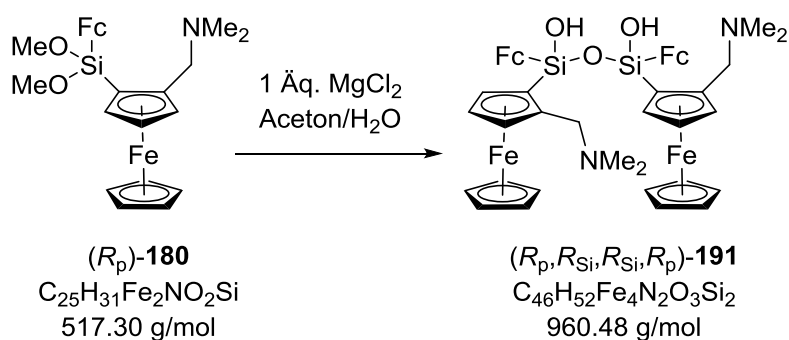
6.2.4.9 $[\text{FcFcNSi}(\text{OH})]_2\text{O}$ (*rac*)-191 und $\text{FcFcNSi}(\text{OH})_2$ (*rac*)-196

Racemisches Gemisch der Diastereomere^{xxvi}



Ausbeute 29% Gemisch Silandiol (*rac*)-196 und Siloxandiol (*rac*)-191 nach Hydrolysevorschrift C

Enantiomerenreines (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-191



Ausbeute 53% nach Hydrolysevorschrift C

Schmelzpunkt (Zers.) 250 °C

Festkörperstrukturen Kapitel 5.2.3.3, Seite 122 und folgende.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) 2.26 (s, 12 H; NMe_2), 2.76, 4.48 (ABd, 2x2 H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz; CH_2), 4.01-4.03 (m, 2 H; Cp-*H*), 4.08-4.09 (m, 4 H; Cp-*H*), 4.12, 4.17 (s, 2x10 H; C_5H_5), 4.30-4.31,

^{xxvi} Eine eindeutige Zuordnung der Signale im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum ist für das Gemisch nicht möglich.

4.47-4.49, 4.58-4.59, 4.66-4.67 (m, 4x2 H; Cp-H), 9.28 (sbr, 2 H; OH)

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)

45.6 (br, 4 C; NMe₂), 60.1 (2 C; CH₂), 69.1, 70.1 (2x10 C; C₅H₅), 70.8 (2 C; CpSi), 71.3, 71.4, 71.6 (3x2 C; CpH), 72.8 (2 C; CpSi), 74.0, 74.2, 75.8, 78.2 (4x2 C; CpH), 87.1, 100.7 (2x2 C; CpC)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-30.4

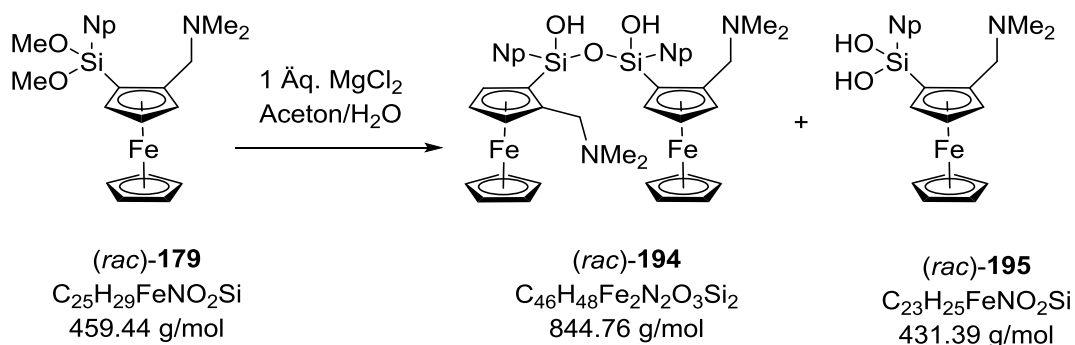
Elementaranalyse

Berechnet: C 57.52 H 5.46 N 2.92

Gemessen: C 57.5 H 5.5 N 2.8

6.2.4.10 [NpFcNSi(OH)₂O] (rac)-194 und NpFcNSi(OH)₂ (rac)-195

Racemisches Gemisch der Diastereomere^{xxvii}



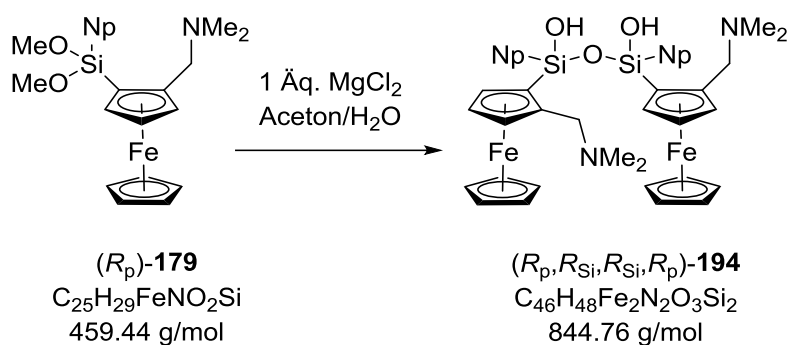
Ausbeute

78% Gemisch Silandiol **195** und Siloxandiol **194** nach Hydrolysevorschrift C

²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)

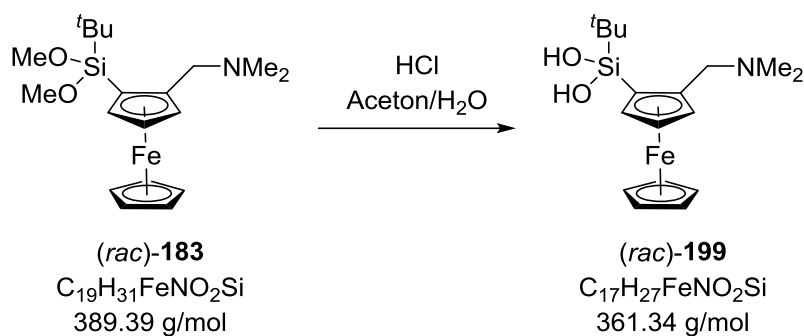
-22.4 (Disiloxandiol **194**), -32.9 (Silandiol **195**)

^{xxvii} Eine eindeutige Zuordnung der Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum ist für das Gemisch nicht möglich.

Enantiomerenreins (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-194


Ausbeute	96% nach Hydrolysevorschrift C
Schmelzpunkt	210 °C
Festkörperstrukturen	Kapitel 5.2.3.4, Seite 135 und folgende
1H-NMR (400 MHz, C_6D_6)	2.19 (s, 12 H; NMe_2), 2.72, 4.67 (ABd, 2x2 H, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz; CH_2), 3.76-3.76 (m, 2 H; Cp- H), 3.86 (s, 10 H; C_5H_5), 3.92-3.94 (m, 4 H; Cp- H), 7.04-7.08, 7.26-7.29, 7.43-7.46 (m, 3x2 H; Np- H), 7.70-7.76 (m, 4 H; Np- H), 8.53-8.55, 8.81-8.83 (m, 2x2 H; Np- H), 10.31 (sbr; 2 H; OH)
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6)	44.2 (4 C; NMe_2), 59.8 (2 C; CH_2), 66.3 (2 C; <i>ipso</i> -Cp), 70.3 (10 C; Cp), 71.1, 75.4, 78.1 (3x2 C; Cp), 87.8 (1 C; <i>ortho</i> -Cp), 125.6, 126.0, 126.4, 129.0, 130.8, 131.8 (6x2 C; Np- H), 134.4 (2 C; Np), 135.1 (2 C; Np- H), 138.1, 138.2 (1 C; Np)
^{29}Si-NMR (80 MHz, C_6D_6)	-32.9
Elementaranalyse^{xxviii}	Berechnet: C 65.36 H 6.36 N 3.05
	Gemessen: C 65.4 H 6.2 N 3.1

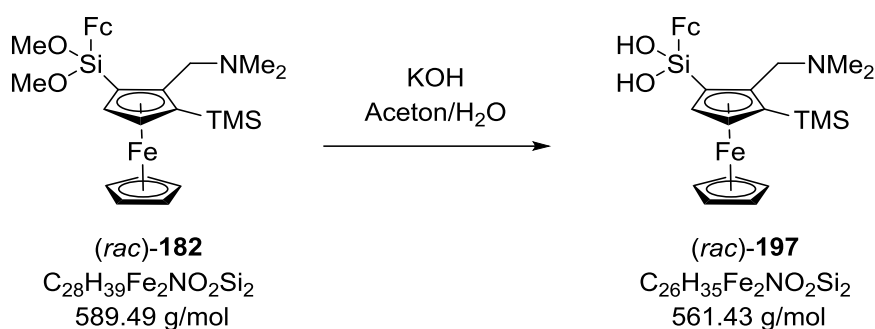
^{xxviii} Elementaranalyse (R_p, R_{Si}, R_{Si}, R_p)-194 $\cdot Et_2O$

6.2.4.11 (*rac*)-^tBuFcNSi(OH)₂ (*rac*)-**199**

In 10 mL Aceton werden 186 mg (0.478 mmol, 1.0 Äq.) **183** gelöst und 5 mL 1 M Salzsäure zugegeben. Die Suspension wird über Nacht intensiv bei Raumtemperatur gerührt (Dabei kann es zur Grünfärbung kommen. Diese ist reversibel und hebt sich im Zuge der Aufarbeitung auf). Zum Aufarbeiten wird KOH-Lösung zugegeben, bis die wässrige Phase basisch reagiert und diese dann mit Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Das Silandiol **199** wird nach Umkristallisieren aus Diethylether als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten (120 mg, 0.332 mmol).

Ausbeute	69%
Schmelzpunkt	118 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.2.3.6, Seite 141
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)	1.31 (s, 9 H; CMe ₃), 1.86 (s, 6 H; NMe ₂), 2.42, 3.92 (ABd, 2x1 H, ² J _{HH} = 12.4 Hz; CH ₂), 3.92-3.94, 4.07-4.08 (m, 2x1 H; Cp-H), 4.17 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.29-4.31 (m, 1 H; Cp-H)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	19.7 (1 C; CMe ₃), 27.0 (3 C; CMe ₃), 44.0 (2 C; NMe ₂), 60.2 (1 C; CH ₂), 69.5 (1 C; Cp-H), 69.6 (1 C; Cp-Si), 70.1 (5 C; C ₅ H ₅), 73.8, 75.7 (1 C; Cp-H), 100.7 (Cp-C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	-11.5
Elementaranalyse	Berechnet: C 57.41 H 7.71 N 3.35
	Gemessen: C 57.5 H 7.8 N 3.2

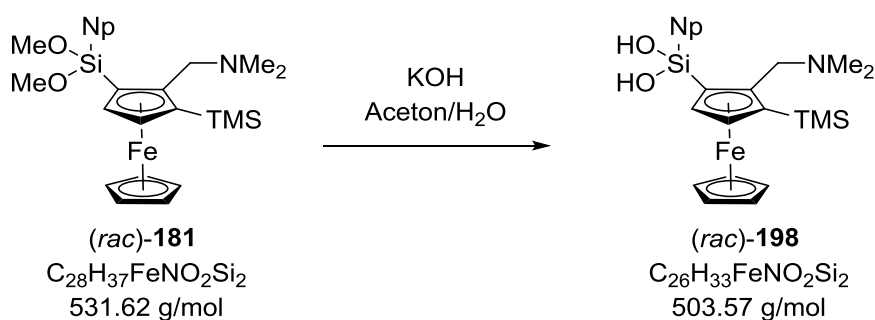
6.2.4.12 Kristallisation von $(rac)\text{-}[\text{FcFcNTMSSi}(\text{OH})_2]\text{O}$ $(rac)\text{-}197$ ^[105]



Festkörperstruktur

Kapitel 5.2.3.5, Seite 139

6.2.4.13 Kristallisation von $(rac)\text{-}[\text{NpFcNTMSSi}(\text{OH})_2]\text{O}$ $(rac)\text{-}198$ ^[105]

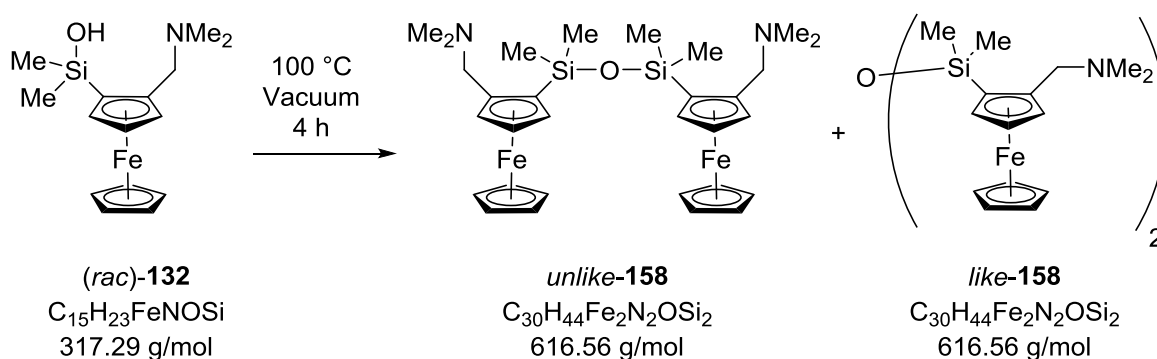


Festkörperstruktur

Kapitel 5.2.3.5, Seite 139

6.2.5 Kondensationsreaktionen zu Siloxanen

6.2.5.1 Thermische Kondensation von Silanol 132 zu 158



In einer Kugelrohrdestille wird das Silanol **132** bei angelegtem Vakuum für 4 h bei 100 °C erhitzt. Das Kondensationsprodukt kann ohne weitere Aufreinigung als hochviskoses, rot-braunes Öl erhalten werden. Im Fall des racemischen Silanols wird ein 2:1-Gemisch der Diastereomere erhalten, welches sich nicht chromatographisch trennen lässt. Im Fall des (R_p) -Silanols wird nur das saubere (R_p, R_p) -Siloxan erhalten.

Ausbeute

Quantitativ

*unlike-158*¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)

0.54, 0.57 (s, 2x6 H; SiMe₂), 2.12 (s, 12 H; NMe₂), 2.79, 3.65 (ABd, 2x2 H, ²J_{HH} = 12.3 Hz; CH₂N), 4.06 (s, 10 H; C₅H₅), 4.13-4.15, (m, 2 H; C₅H₃), 4.20-4.22 (m, 4 H; C₅H₃), OH nicht beobachtet

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)

2.8, 2.9 (2x2°C; SiMe₂), 45.6 (4 C; NMe₂), 60.4 [2 C; CH₂N)], 69.7 (10 C; C₅H₅), 70.3 (2 C; C₅H₃), 72.4 (2 C; C₅H₃Si), 74.6, 75.4 (2x2 C; C₅H₃), 90.4 (2 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-0.25

*(R_p, R_p)-158/ like-158*¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆)

0.54, 0.56 (2xs, 6 H; SiMe₂), 2.13 (s, 12 H; NMe₂), 2.79, 3.67 (ABd, 2x2 H, ²J_{HH} = 12.4 Hz; CH₂N), 4.08 (s, 10 H; C₅H₅), 4.14-4.15, (m, 2 H; C₅H₃), 4.20-4.22 (m, 4 H; C₅H₃), OH nicht beobachtet

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)

2.7, 2.9 (2x2°C; SiMe₂), 45.6 (4 C; NMe₂), 60.4 [2 C; CH₂N)], 69.7 (10 C; C₅H₅), 70.3 (2 C; C₅H₃), 72.4 (2 C; C₅H₃Si), 74.6, 75.4 (2x2 C; C₅H₃), 90.4 (2 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-0.17

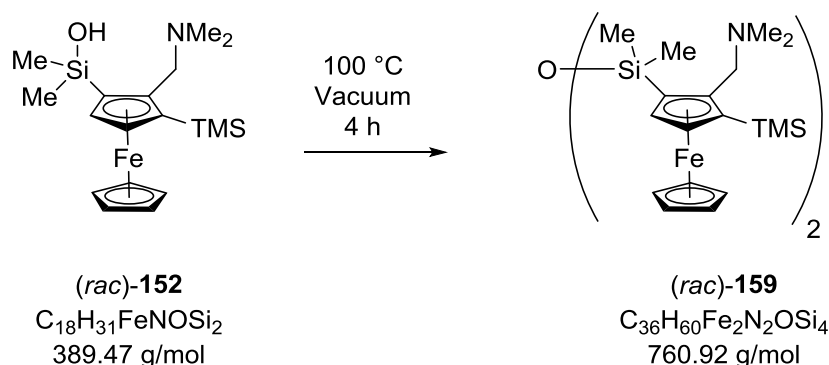
ESI-MS

m/z (%) = 617 (5) [MH⁺], 572 (100) [M⁺ - NMe₂], 199 (15) [Fe(C₅H₅)(C₅H₃)CH₂⁺]

Elemental analysis

Calc.: C	58.44	H	7.19	N	4.54
Found: C	58.8	H	7.5	N	4.5

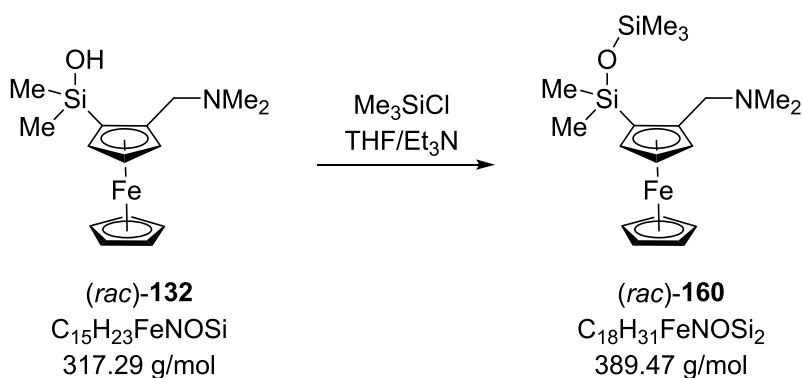
6.2.5.2 Thermische Kondensation von Silanol 152 zu 159



In einer Kugelrohrdestille wird das Silanol **152** bei angelegtem Vakuum für 4 h bei 100 °C erhitzt. Das Kondensationsprodukt kann ohne weitere Aufreinigung als hochviskoses, rot-braunes Öl erhalten werden. Es wird hauptsächlich das *like*-Diastereomer erhalten, welches nach einigen Tagen kristallisiert.

Ausbeute	Quantitativ
Festkörperstruktur	Kapitel 5.1.4, Seite 65
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆)	0.39 (s, 18 H; SiMe ₃), 0.56 (s, 12 H; SiMe ₂), 2.07 (s, 12 H; NMe ₂), 3.28, 3.35 (ABd, 2x2 H, ² J _{HH} = 12.5 Hz; CH ₂), 4.10 (s, 10 H; C ₅ H ₅), 4.17, 4.32 (d, 2x2 H, ² J _{HH} = 2.2 Hz; Cp-H)
¹³C-NMR (60 MHz, C₆D₆)	1.2 (6 C; SiMe ₃), 3.62, 3.64 (2x2 C; SiMe ₂), 45.3 (4 C; NMe ₂), 60.1 (CH ₂), 69.4, 69.7 (2x2 C; C ₅ H ₃ Si), 70.0 (10 C; C ₅ H ₅), 76.1, 76.4, 77.0, 77.4 (4x1 C; C ₅ H ₃), 95.8 (2 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆)	-4.5 (SiMe ₃), -0.5 (SiO)
Elementaranalyse	Berechnet: C 61.29 H 5.96 N 3.76 Gemessen: C 60.7 H 6.1 N 3.8

6.2.5.3 Synthese des Siloxans (*rac*)-160 aus dem Silanol (*rac*)-132

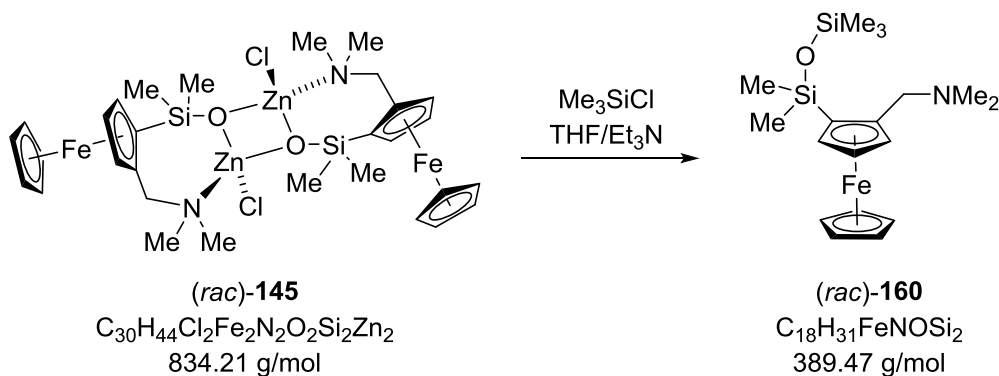


In 5 mL THF werden 192 mg (0.605 mmol, 1.0 Äq.) **132** gelöst, anschließend 160 µL (1.21 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylchlorosilan und 175 µL (1.21 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben. Es bildet sich eine Suspension, welche für 1 h weitergerührt wird. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Nach

anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O:Et₃N = 6:2:1) wird das Produkt (184 mg, 0.472 mmol) als rotes Öl erhalten.

Ausbeute	78%
¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)	0.20 (s, 9 H; SiMe ₃), 0.45, 0.48 (s, 2x3 H; SiMe ₂), 2.10 (s, 6 H; NMe ₂), 2.80, 3.61 (ABd, 2 H, ² J _{HH} = 12.3 Hz; CH ₂ N), 4.04 (s, 5 H; C ₅ H ₅), 4.08-4.09, 4.12-4.13, 4.21-4.22 (m, 3x1 H; C ₅ H ₃)
¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆)	2.6 (2 C; SiMe ₂), 2.7, 2.9 (2x1 C; SiMe ₂), 45.5 (2 C; NMe ₂), 60.2 (1 C; CH ₂ N), 69.6 (5 C; C ₅ H ₅), 70.3 (1 C; C ₅ H ₃), 72.1 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 74.5, 75.2 (2x1 C; C ₅ H ₃), 90.6 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆D₆)	0.2 (SiMe ₂), 6.6 (SiMe ₃)
GC/EI-MS	m/z (%) = 389 (90) [M ⁺], 345 (58) [M ⁺ - NMe ₂], 242 (100) [FcN ⁺]
Elementaranalyse	Berechnet: C 55.51 H 8.02 N 3.60 Gemessen: C 55.6 H 8.0 N 3.5

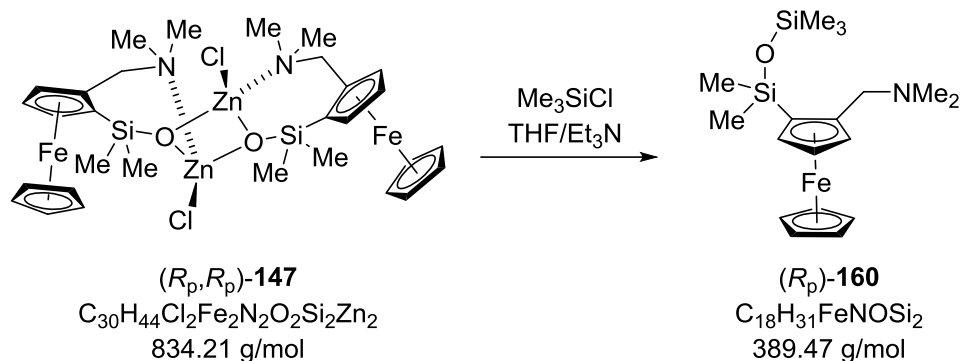
6.2.5.4 Synthese des Siloxans (*rac*)-160 aus dem *trans*-Siloxid 145



In 5 mL THF wurden 138 mg (0.165 mmol, 1.0 Äq.) **145** suspendiert. Anschließend wurden 132 µL (0.724 mmol, 4.4 Äq.) Trimethylchlorsilan und 132 µL (0.953 mmol, 5.8 Äq.) Triethylamin zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt (110 mg, 0.284 mmol) konnte rein ohne weitere Aufreinigung erhalten werden.

Ausbeute 86%

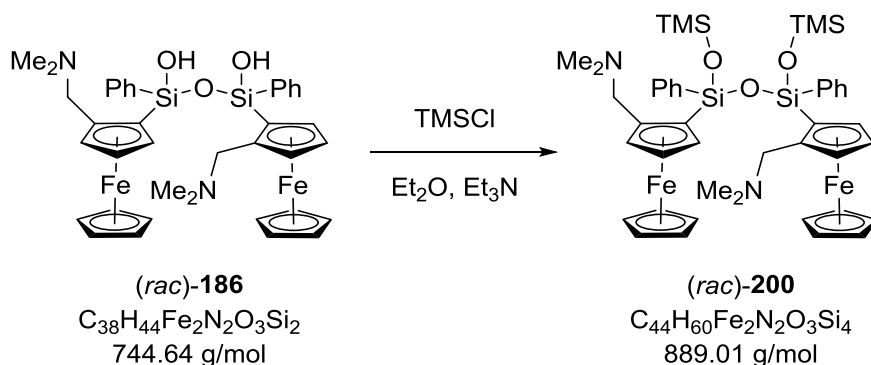
6.2.5.5 Synthese des Siloxans (R_p)-160 aus dem *cis*-Siloxid 147



In 5 mL Toluol wurden 72 mg (0.084 mmol, 1.0 Äq.) **147** suspendiert. Anschließend wurden 44 μ L (0.347 mmol, 4.1 Äq.) Trimethylchlorosilan zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt (60 mg, 0.154 mmol) konnte rein ohne weitere Aufreinigung erhalten werden.

Ausbeute 92%

6.2.5.6 Trisiloxan (*rac*)-200



Synthese analog zu 6.2.5.3.

Ausbeute 94%

Schmelzpunkt 130 °C

Festkörperstruktur Kapitel 5.2.4, Seite 146

1H -NMR (600 MHz, C_6D_6) 0.18 (s, 18 H; $SiMe_3$), 2.11 (s, 12 H; NMe_2), 2.67, 3.42 (ABd, 2x2 H, $^2J_{HH} = 12.3$ Hz; CH_2), 4.01 (s, 10 H; C_5H_5), 4.19-4.20, 4.20-4.21, 4.52-4.53 (m, 3x2 H; Cp-H), 7.28-

7.30 (m, 2 H; Ph-*H*), 7.36-7.39 (m, 4 H; Ph-*H*), 8.26-8.27 (m, 4 H; Ph-*H*)

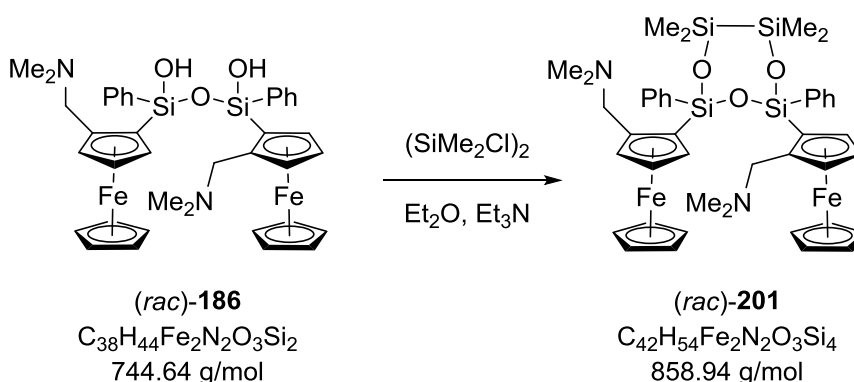
¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆) 2.6 (6 C; SiMe₂), 46.1 (4 C; NMe₂), 59.8 (2 C; CH₂N), 69.9 (2 C; C₅H₃Si), 70.0 (10 C; C₅H₅), 70.6, 75.0, 76.1 (3x2 C; C₅H₃), 90.2 (2 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆D₆) -43.3, 8.5 (SiMe₃)

Elementaranalyse Berechnet: C 59.45 H 6.80 N 3.15

Gemessen: C 59.1 H 6.8 N 3.2

6.2.5.7 Cyclosiloxan (*rac*)-201



Synthese analog zu 6.2.5.3.

Ausbeute 96%

Schmelzpunkt 102 °C

Festkörperstruktur Kapitel 5.2.4, Seite 147

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆) 0.25, 0.45 (s, 2x6 H; SiMe₂), 2.01 (s, 12 H; NMe₂), 2.78, 3.27 (ABd, 2x2 H, ²J_{HH} = 12.6 Hz; CH₂), 4.01 (s, 10 H; C₅H₅), 4.05-4.06, 4.22-4.23, 4.31-4.32 (m, 3x2 H; Cp-*H*), 7.27-7.29 (m, 2 H; Ph-*H*), 7.34-7.36 (m, 4 H; Ph-*H*), 8.26-8.27 (m, 4 H; Ph-*H*)

¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆) 2.8, 3.0 (2x2 C; SiMe₂), 45.7 (4 C; NMe₂), 59.6 (2 C; CH₂N), 69.2 (2 C; C₅H₃Si), 70.0 (10 C; C₅H₅), 70.7, 74.6, 75.5 (3x2 C; C₅H₃), 90.7 (2 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (119 MHz, C₆D₆) -37.2, 3.1 (SiMe₃)

Elementaranalyse^{XXIX}	Berechnet: C 58.98	H 6.64	N 3.13
	Gemessen: C 59.0	H 6.7	N 3.3

6.2.6 Siloxide

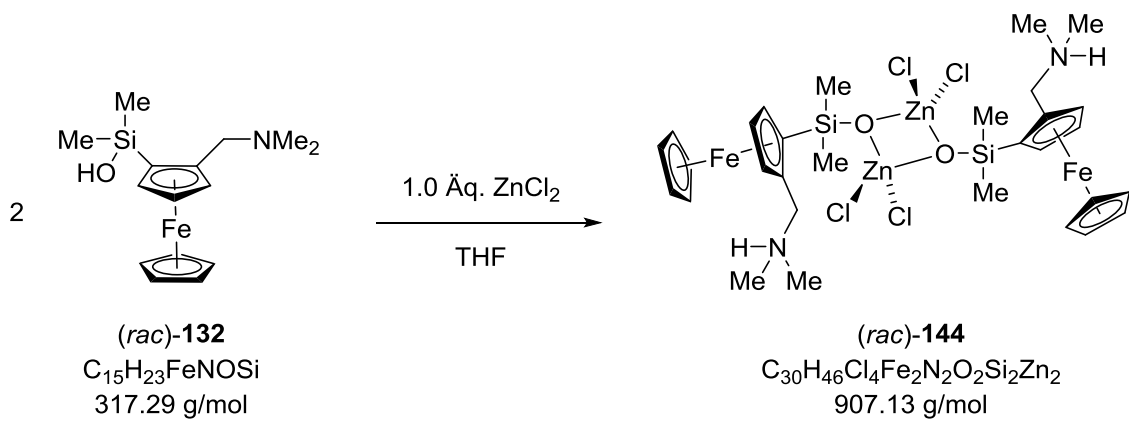
6.2.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift ausgehend von Aminosilanolen

In jeweils 5 mL THF werden 1 g des Silanols und 1.0 Äq. des Zinksalzes vollständig aufgelöst. Die beiden Lösungen werden vorsichtig vereinigt und bei Raumtemperatur gelagert. Nachdem die ersten Kristallkeime auftreten, wird 1.0 Äq. Triethylamin vorsichtig hinzugegeben. Nach sieben Tagen können die Kristalle aus der Mutterlauge entnommen, mit Wasser und Diethylether gespült und im Vakuum getrocknet werden.

6.2.6.2 Allgemeine Kristallisationsvorschrift ausgehend von Aminodimethoxysilanen

In jeweils ca. 2 mL Aceton werden 100 mg des Dimethoxysilans und 1.0 Äq. des Zinksalzes vollständig aufgelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach ein bis zwei Tagen werden die Siloxide als rote Kristalle erhalten.

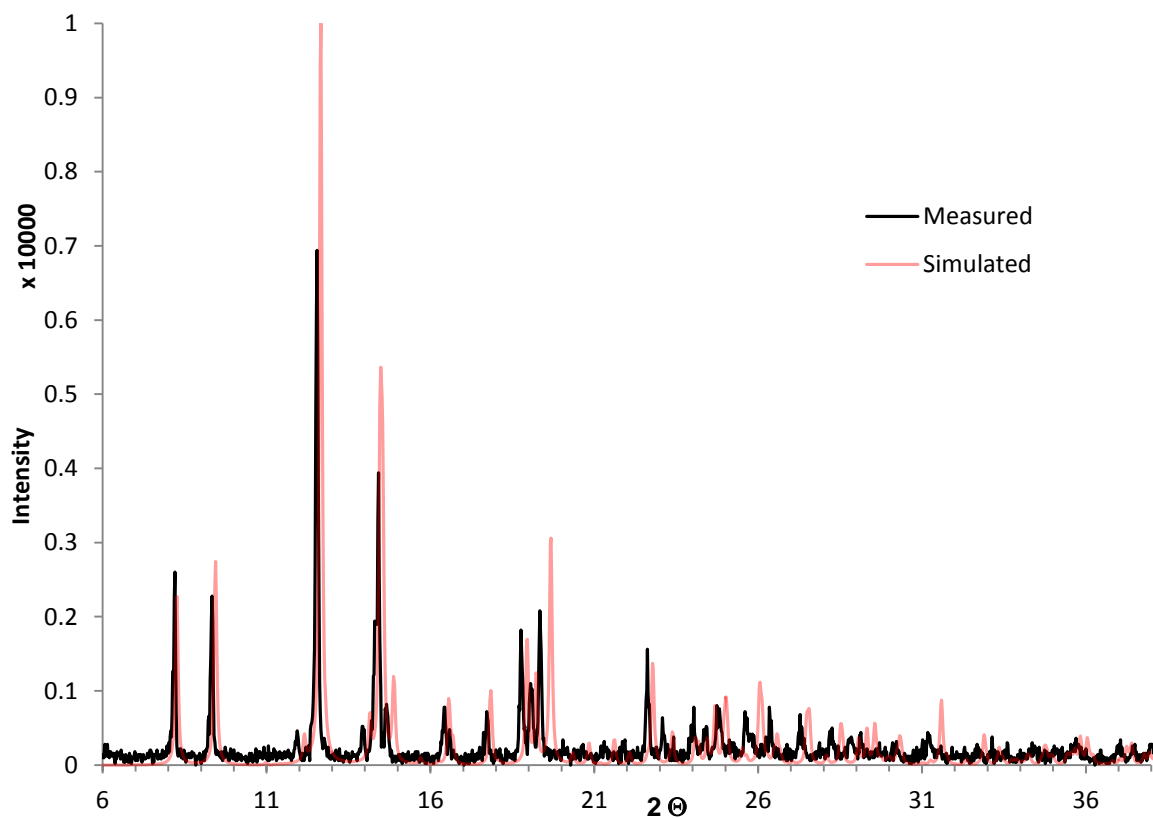
^{XXIX} Für die Elementaranalyse **201**·1/2 Et₂O.

6.2.6.3 DÄSCHLEIN-Siloxid (*rac*)-144

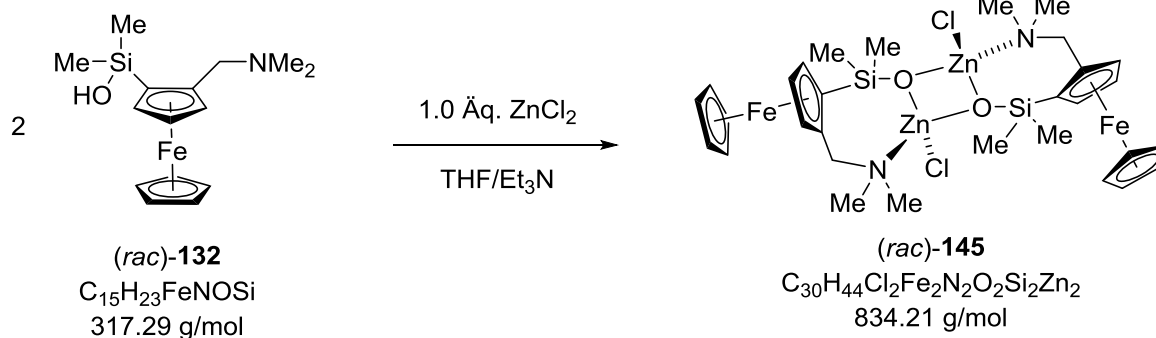
Ausbeute 60%

Schmelzpunkt (Zers.) 235 °C

Festkörperstruktur Kapitel 5.1.5.1, Seite 72

Pulverdiffraktogramm

Elementaranalyse	Berechnet: C	39.72	H	5.11	N	3.09
	Gefunden: C	39.8	H	5.1	N	2.9

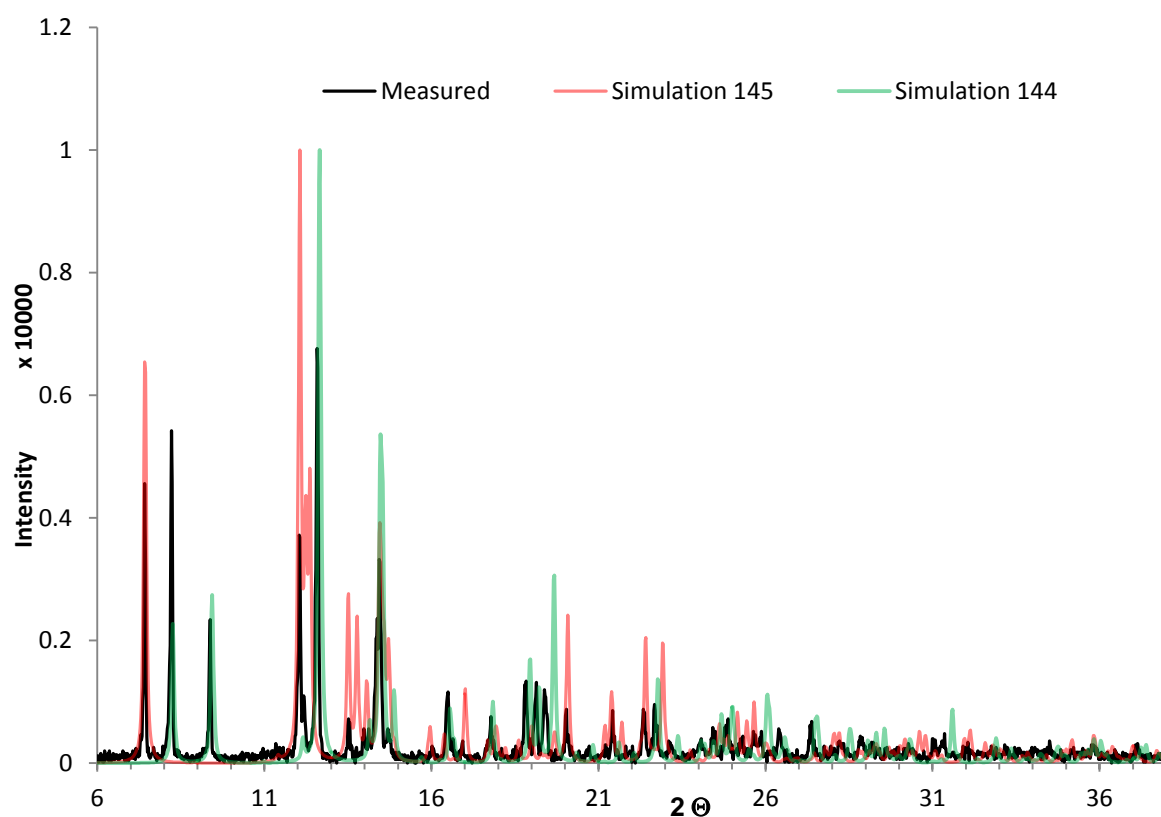
6.2.6.4 *trans*-Siloxid (*rac*)-145

Ausbeute 62%

Schmelzpunkt (Zers.) 240 °C

Festkörperstruktur Kapitel 5.1.5.2, Seite 76

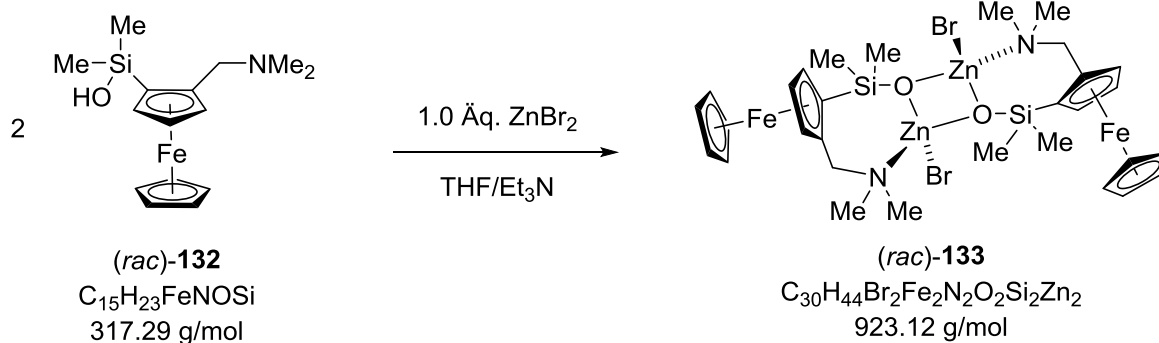
Pulverdiffraktogramm^{xxx}



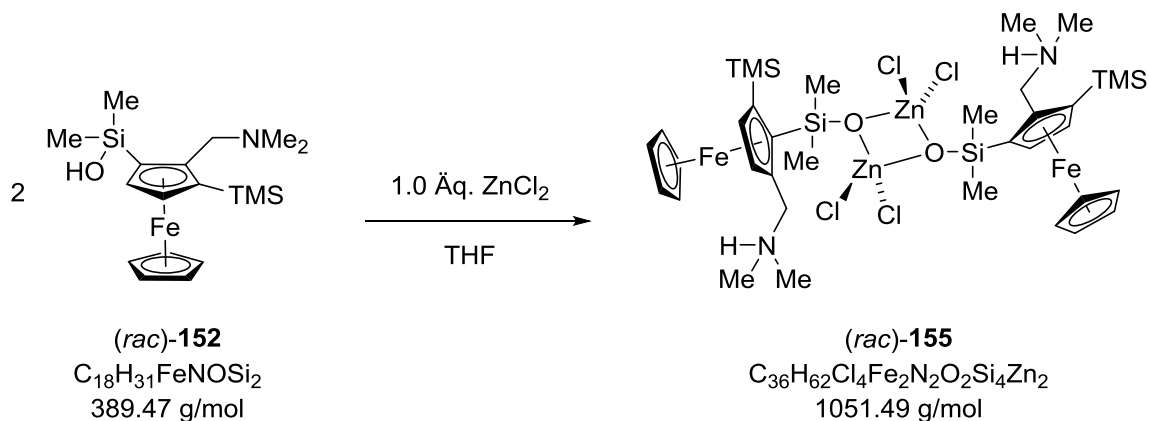
Elementaranalyse Berechnet: C 43.19 H 5.32 N 3.36

Gefunden: C 39.4 H 5.2 N 3.1

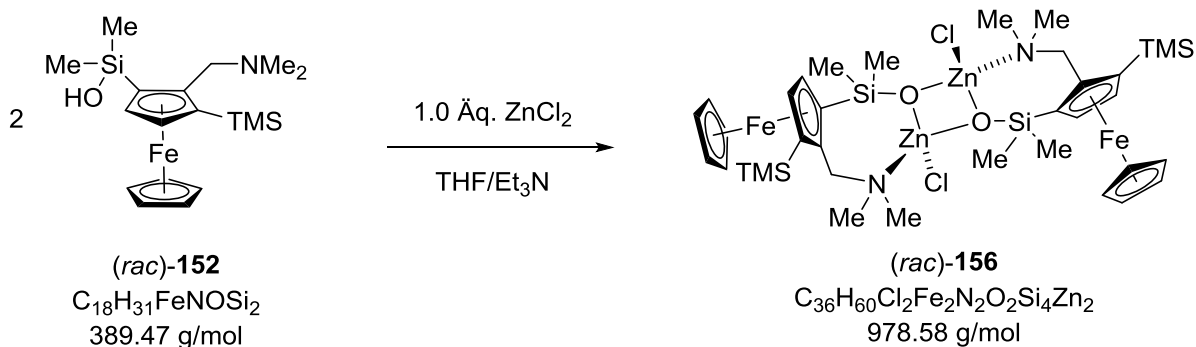
^{xxx} Das Pulverdiffraktogramm zeigt ein Gemisch aus *trans*-Siloxid **145** (rot) und DÄSCHLEIN-Siloxid **144** (grün).

6.2.6.5 *trans*-Siloxid (*rac*)-133^[101]

Ausbeute	58%
Schmelzpunkt (Zers.)	185 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.1.5.2, Seite 76
¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)	0.42 0.71 (s, 2x6 H; SiMe ₂), 2.04, 2.30 (s, 2x6 H; NMe ₂), 2.60, 4.17 (ABd, 4 H, ² J _{HH} = 12.6 Hz; CH ₂ N), 3.87-3.88, 3.97-3.98 (m, 2 H; C ₅ H ₃), 4.04 (s, 10 H; C ₅ H ₅), 4.10-4.11 (m, 2 H; C ₅ H ₃)
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)	4.3, 5.4 (2x2 C; SiMe ₂), 46.1, 49.5 (2x2 C; NMe ₂), 61.8 (2 C; CH ₂ N), 69.4 (10 C; C ₅ H ₅), 71.2, 74.3, 75.3 (3x2 C; C ₅ H ₃), 76.0 (2 C; C ₅ H ₃ Si), 84.4 (2 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	7.4
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.55 H 6.67 N 4.88
	Gemessen: C 58.6 H 6.7 N 4.9

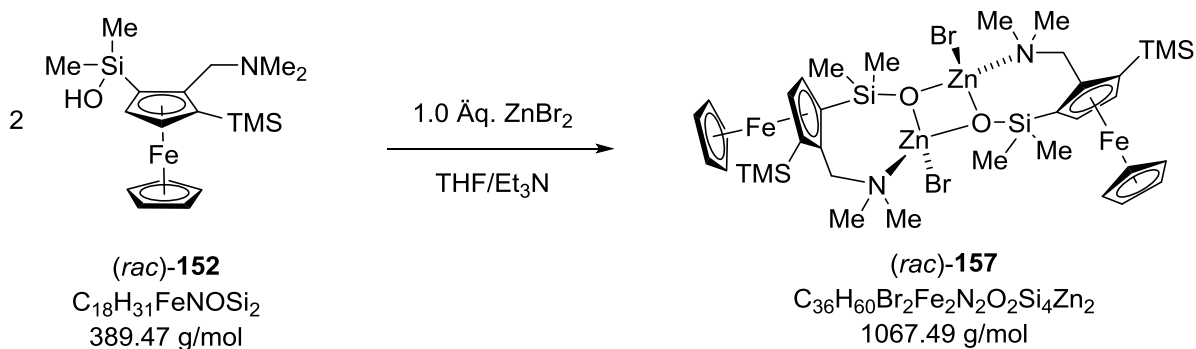
6.2.6.6 Kristallisation von DÄSCHLEIN Siloxid (*rac*)-155

Festkörperstruktur Kapitel 5.1.5.1, Seite 72

6.2.6.7 Kristallisation von *trans*-Siloxid (*rac*)-156

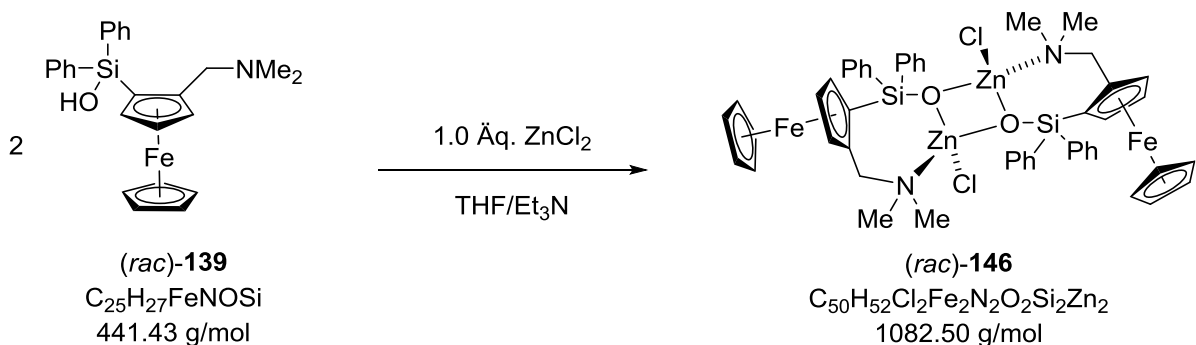
Festkörperstruktur

Kapitel 5.1.5.2, Seite 77

6.2.6.8 Kristallisation von *trans*-Siloxid (*rac*)-157

Festkörperstruktur

Kapitel 5.1.5.2, Seite 78

6.2.6.9 *trans*-Siloxid (*rac*)-146

Ausbeute

52%

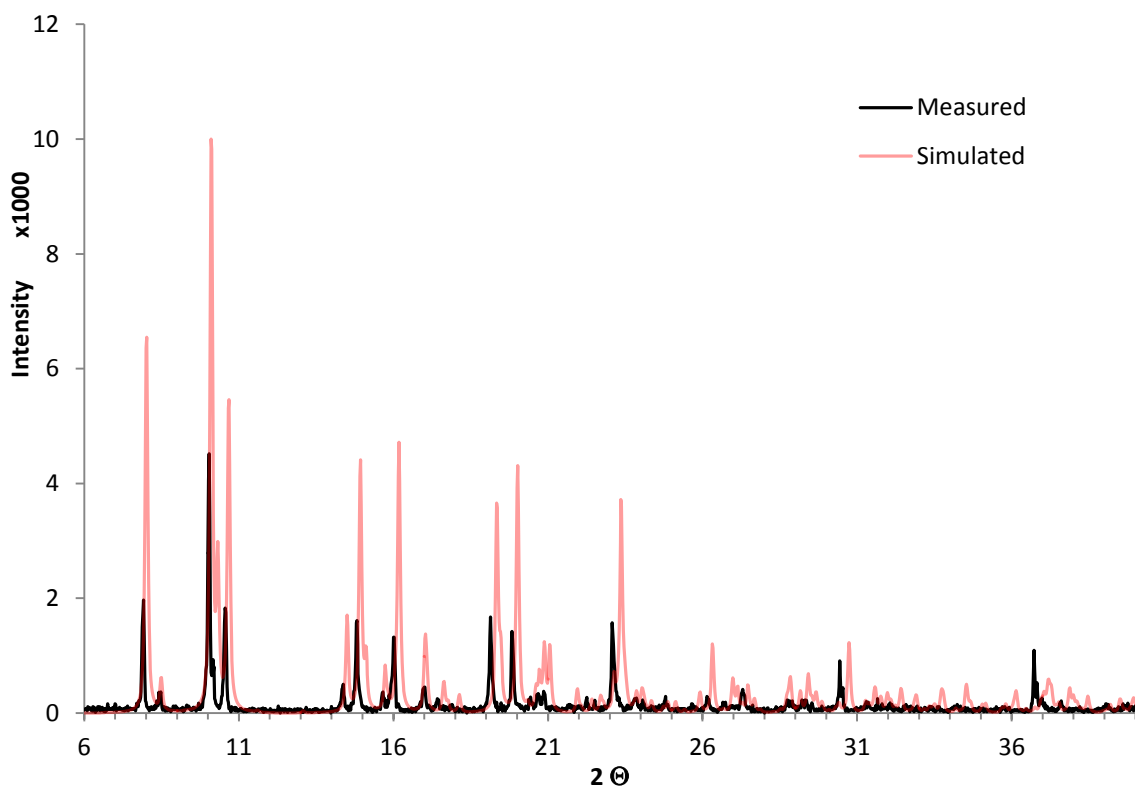
Schmelzpunkt (Zers.)

250 °C

Festkörperstruktur

Kapitel 5.1.5.2, Seite 79

Pulverdiffraktogramm

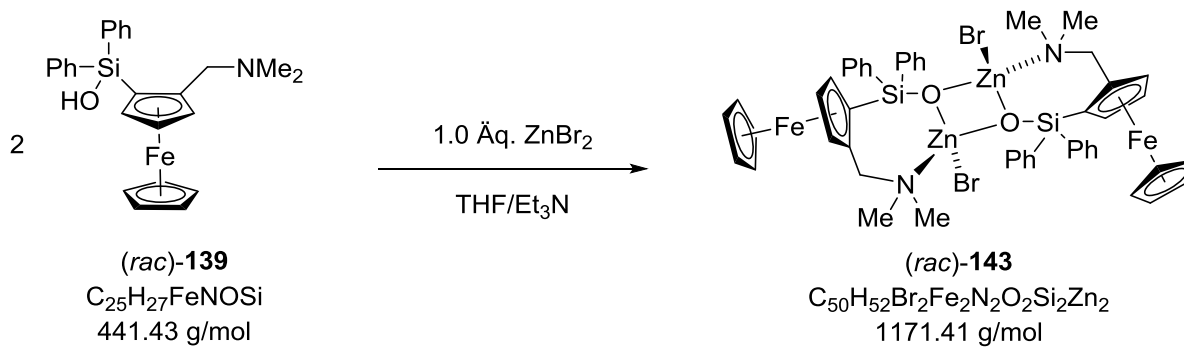


Elementaranalyse

Berechnet: C 55.48 H 4.84 N 2.59

Gefunden: C 55.6 H 5.0 N 2.6

6.2.6.10 *trans*-Siloxid (*rac*)-143

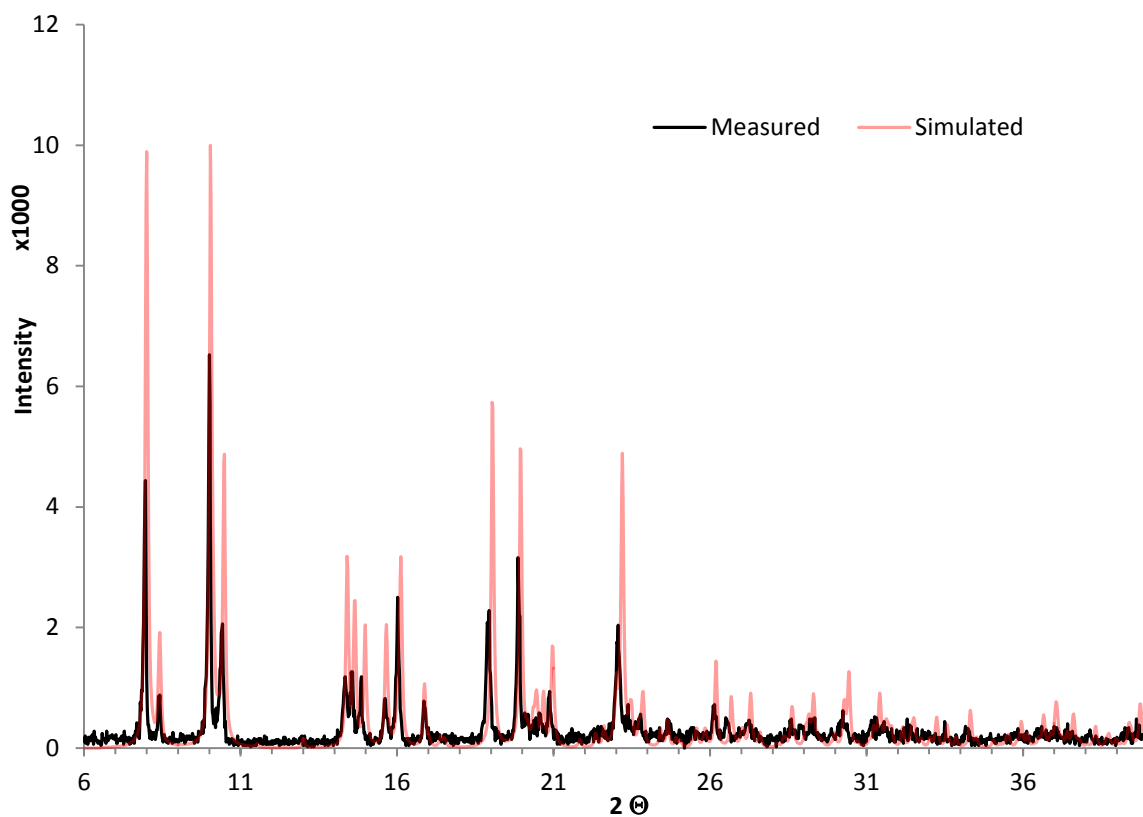


Ausbeute 73%

Schmelzpunkt (Zers.) 250 °C

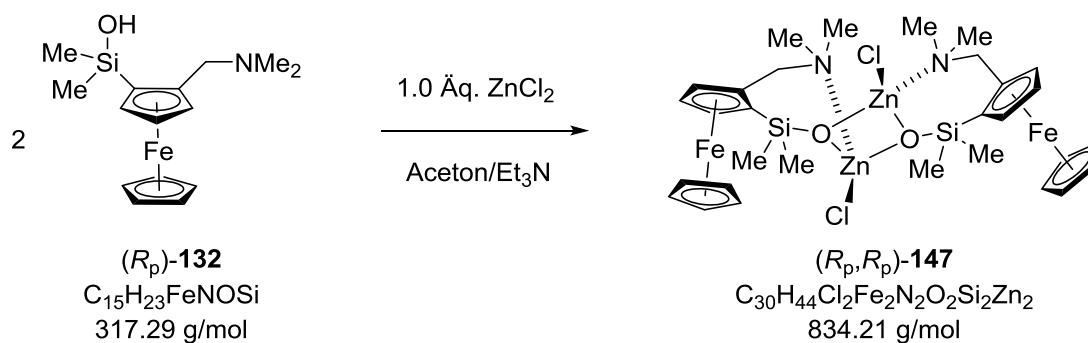
Festkörperstruktur Kapitel 5.1.5.2, Seite 80

Pulverdiffraktogramm


Elementaranalyse

Berechnet: C 51.27 H 4.47 N 2.39

Gefunden: C 51.2 H 4.6 N 2.3

6.2.6.11 cis-Siloxid (R_p, R_p)-147

Ausbeute

30%

Schmelzpunkt (Zers.)

240 °C

Festkörperstruktur

Kapitel 5.1.5.3, Seite 81

 1H -NMR (600 MHz, C_6D_6)

 0.27, 0.50, 0.63, 0.72 (s, 4x3 H; $SiMe_2$), 1.85, 2.00, 2.33, 2.36 (s, 4x3 H; NMe_2), 2.50, 2.60 (ABd, 2x1 H, $^2J_{HH} = 12.7$ Hz; CH_2N), 3.76, 3.86 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 3.90 (s,

5 H; C_5H_5), 3.91, 4.02 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 4.07 (s, 5 H; C_5H_5), 4.08, 4.14 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 4.16, 4.27 (ABd, 2x1 H, $^2J_{HH} = 12.7$ Hz; CH_2N)

^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6)

1.3, 4.1, 4.4, 5.3 (4x1 C; $SiMe_2$), 44.7, 45.5, 49.5, 50.4 (4x1 C; NMe_2), 61.6, 61.7 (2x1 C; CH_2N), 69.1, 69.4 (2x5 C; C_5H_5), 70.4, 71.2, 74.4, 75.1 (4x1 C; C_5H_3), 75.3 (1 C; C_5H_3Si), 75.4 (1 C; C_5H_3), 75.5 (1 C; C_5H_3Si), 76.7 (1 C; C_5H_3), 83.4, 84.7 (2x1 C; C_5H_3C)

^{29}Si -NMR (80 MHz, C_6D_6)

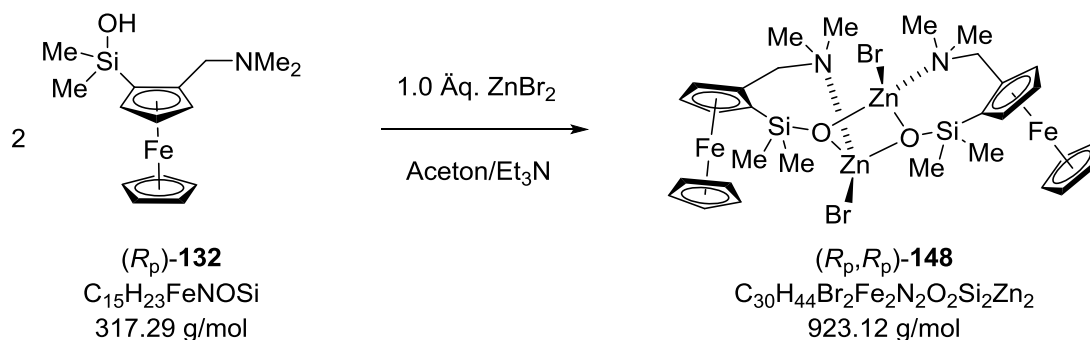
6.1, 7.6

Elementaranalyse

Berechnet: C 43.19 H 5.32 N 3.36

Gemessen: C 41.5 H 5.4 N 3.0

6.2.6.12 *cis*-Siloxid (R_p, R_p)-148



Ausbeute

54%

Schmelzpunkt (Zers.)

185 °C

Festkörperstruktur

Kapitel 5.1.5.3, Seite 81

1H -NMR (600 MHz, C_6D_6)

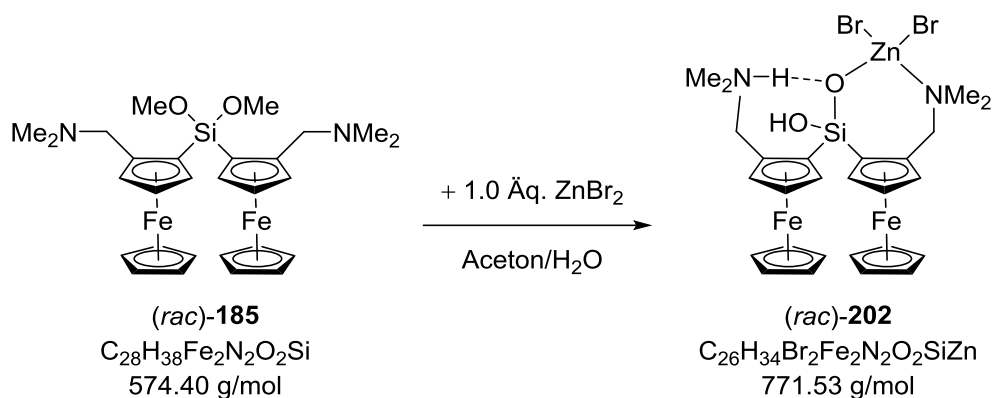
0.29, 0.50, 0.65, 0.74 (s, 4x3 H; $SiMe_2$), 1.87, 1.98, 2.32, 2.35 (s, 4x3 H; NMe_2), 2.49, 2.62 (ABd, 2x1 H, $^2J_{HH} = 12.6$ Hz; CH_2N), 3.76, 3.86 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 3.90 (s, 5 H; C_5H_5), 3.90, 4.03 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 4.07 (s, 5 H; C_5H_5), 4.08, 4.15 (sb, 2x1 H; C_5H_3), 4.16, 4.30 (ABd, 2x1 H, $^2J_{HH} = 12.6$ Hz; CH_2N)

^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6)

1.6, 4.3, 4.7, 5.6 (4x1 C; $SiMe_2$), 44.7, 46.1, 49.5, 51.0 (4x1 C; NMe_2), 61.5, 61.7 (2x1 C; CH_2N), 69.1, 69.4 (2x5 C; C_5H_5), 70.4, 71.2, 74.4, 75.1 (4x1 C; C_5H_3), 75.2 (1 C; C_5H_3Si), 75.5 (1 C; C_5H_3), 75.6 (1 C; C_5H_3Si), 76.9 (1 C; C_5H_3), 83.3, 84.6 (2x1 C; C_5H_3C)

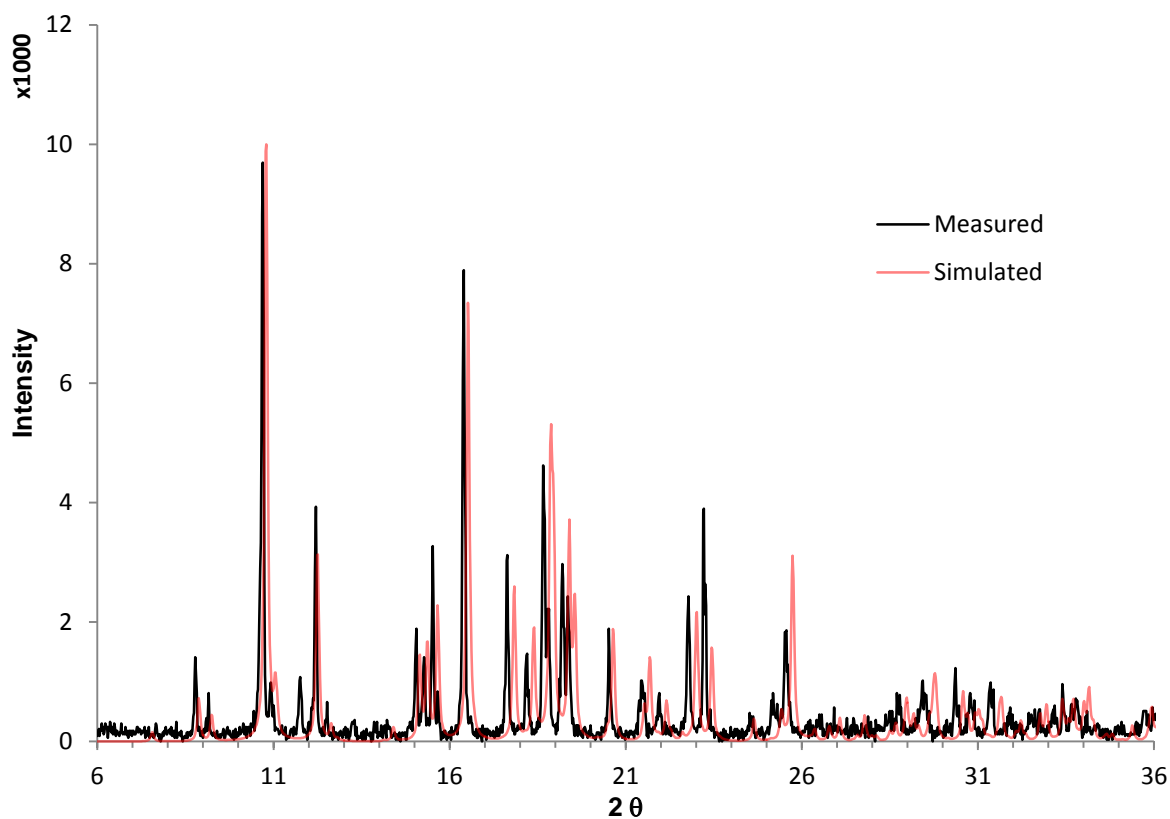
$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6)	6.3, 7.8						
Elementaranalyse	Berechnet:	C	39.03	H	4.80	N	3.03
	Gemessen:	C	38.6	H	4.9	N	3.1

6.2.6.13 Nicht-aggregierende Siloxid (*rac*)-202



In jeweils 5 mL Aceton werden 497 mg (0.866 mmol, 1.0 Äq.) Dimethoxysilan **185** und 195 mg (0.866 mmol, 1.0 Äq.) Zinkbromid gelöst und die beiden Lösungen vereinigt. Die Reaktionslösung wird für 6 Monate bei Raumtemperatur in einem Gefäß mit perforierten Deckel gelagert, wobei das Lösungsmittel langsam entweicht. Das Produkt wird nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels als rote Kristalle isoliert (668 mg, 0.866 mmol)

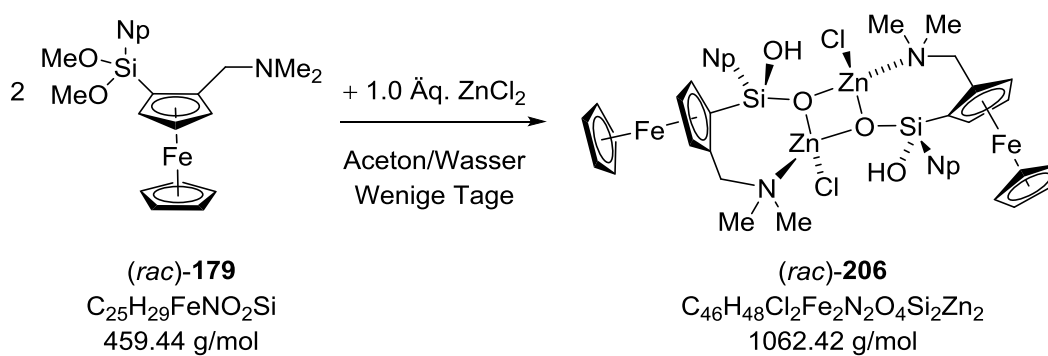
Ausbeute	99%
Schmelzpunkt (Zers.)	246 °C
Festkörperstruktur	Kapitel 5.3.2, Seite 151
Pulverdiffraktogramm	



Elementaranalyse

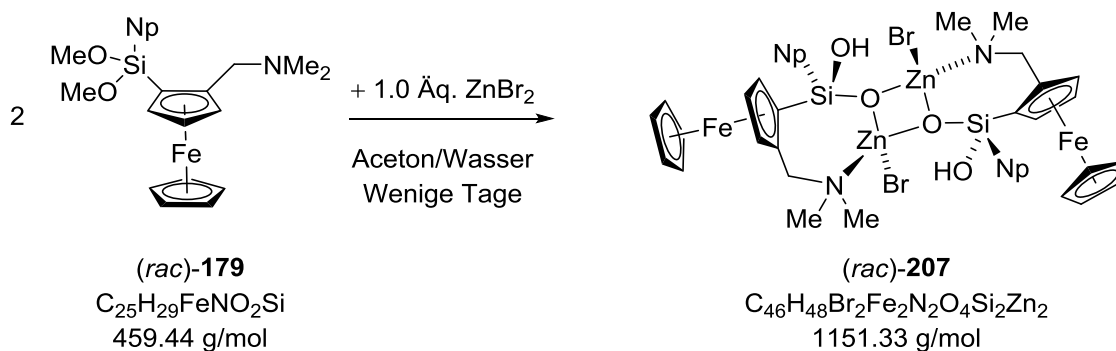
Berechnet:	C	40.48	H	4.44	N	3.63
Gemessen:	C	38.8	H	4.7	N	3.6

6.2.6.14 Kristallisation von *trans*-Silanoloxid (*rac*)-206



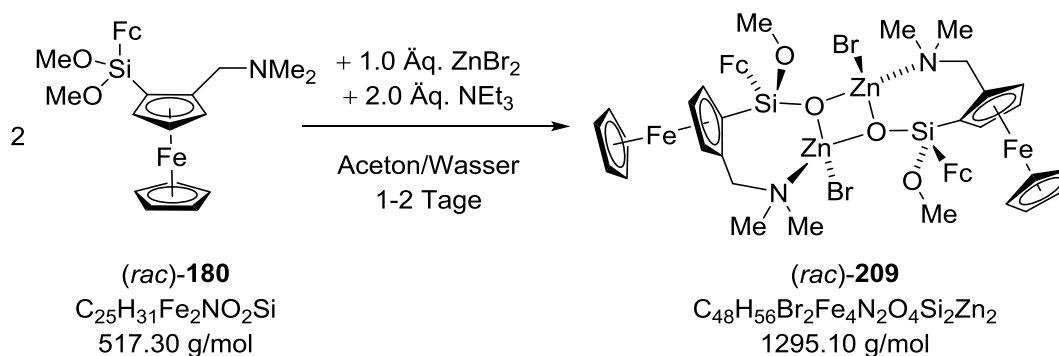
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.1, Seite 156

6.2.6.15 Kristallisation von *trans*-Silanoloxid (*rac*)-207

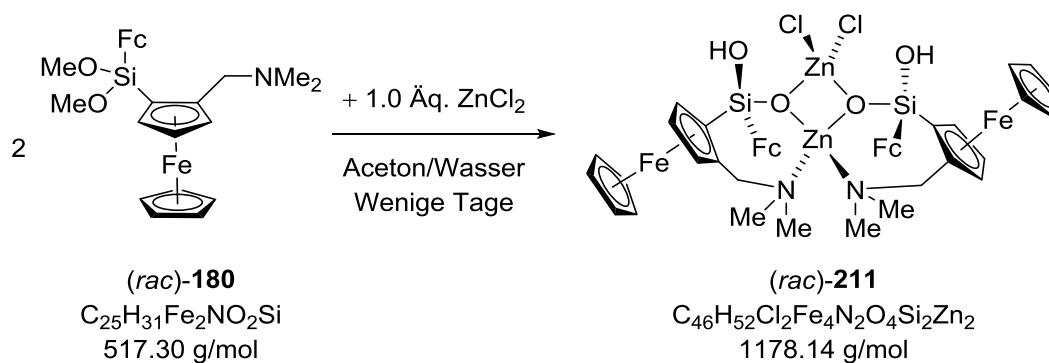
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.1, Seite 157

6.2.6.16 Kristallisation von *trans*-Methoxysiloxid (*rac*)-209

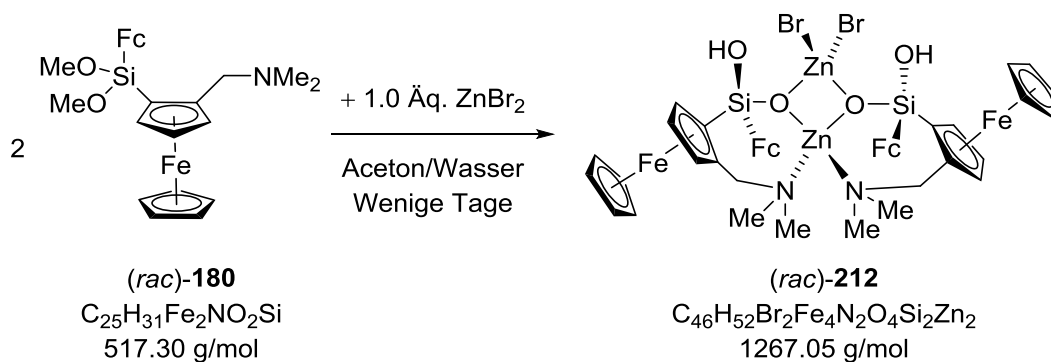
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.2, Seite 160

6.2.6.17 Kristallisation von C_2 -Silanoloxid (*rac*)-211

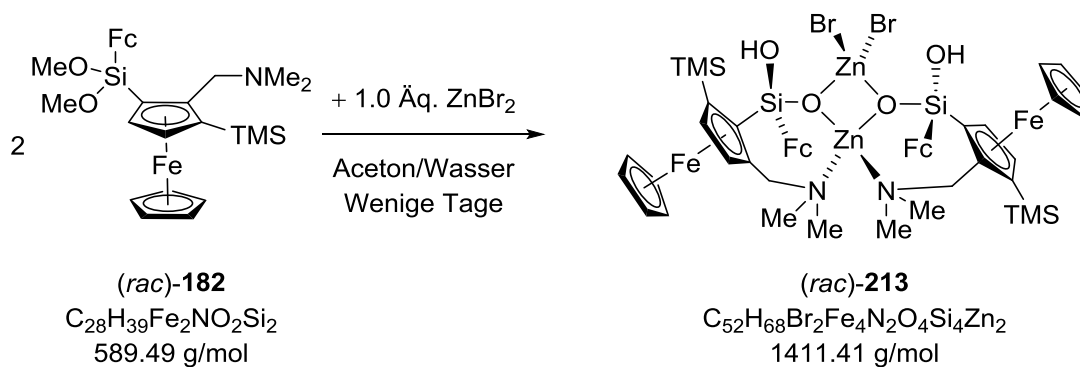
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.3, Seite 162

6.2.6.18 Kristallisation von C₂-Silanoloxid (*rac*)-212

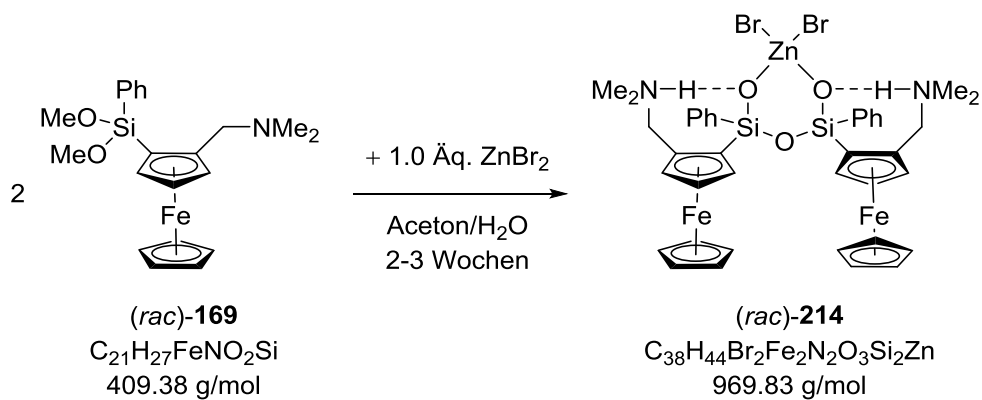
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.3, Seite 162

6.2.6.19 Kristallisation von C₂-Silanoloxid (*rac*)-213

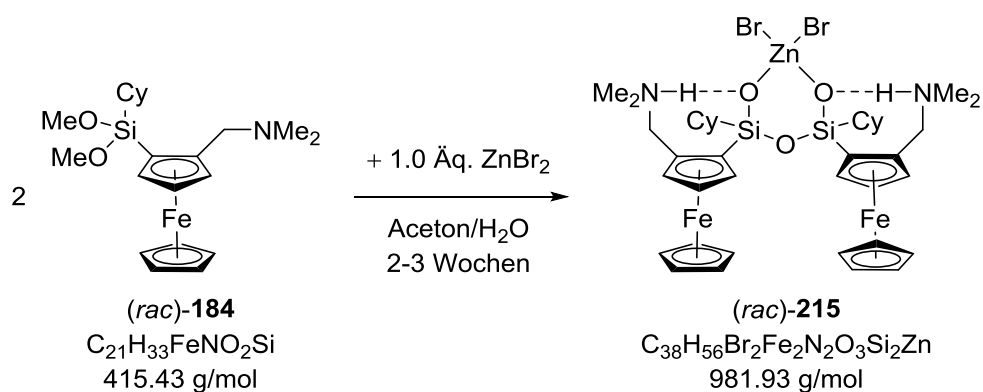
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.3.3, Seite 164

6.2.6.20 Kristallisation von Disiloxandisiloxid (*rac*)-214

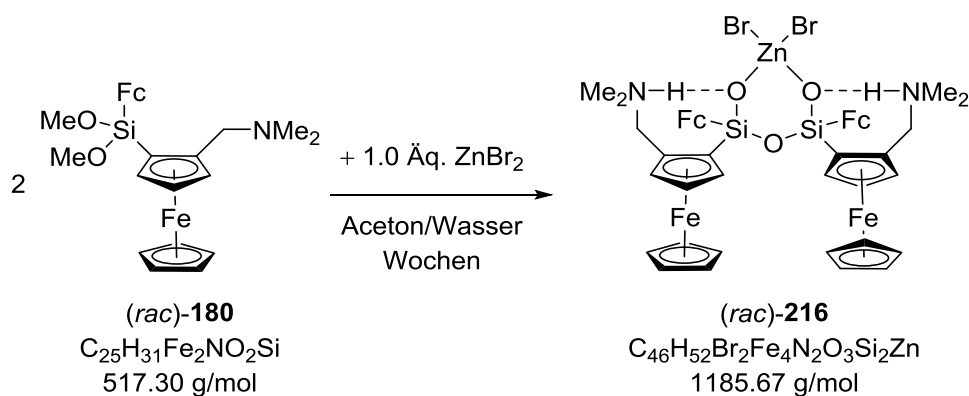
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.4, Seite 168

6.2.6.21 Kristallisation von Disiloxandisiloxid (*rac*)-215

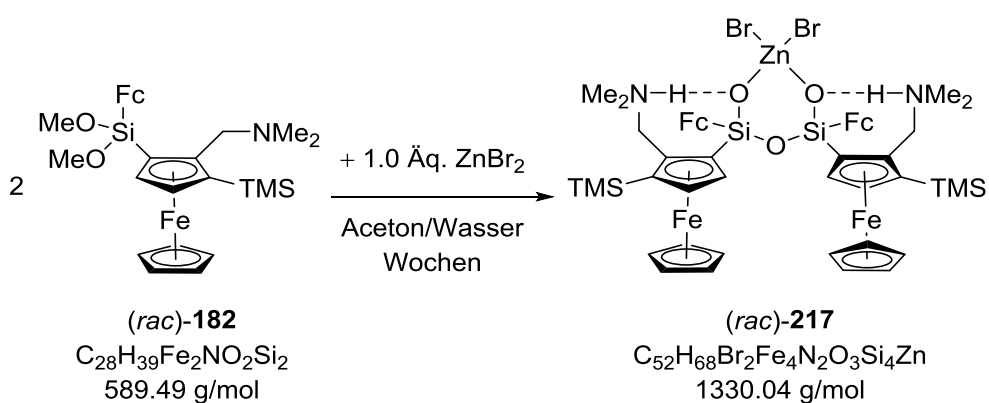
Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.4, Seite 168

6.2.6.22 Kristallisation von Disiloxandisiloxid (*rac*)-216

Festkörperstruktur

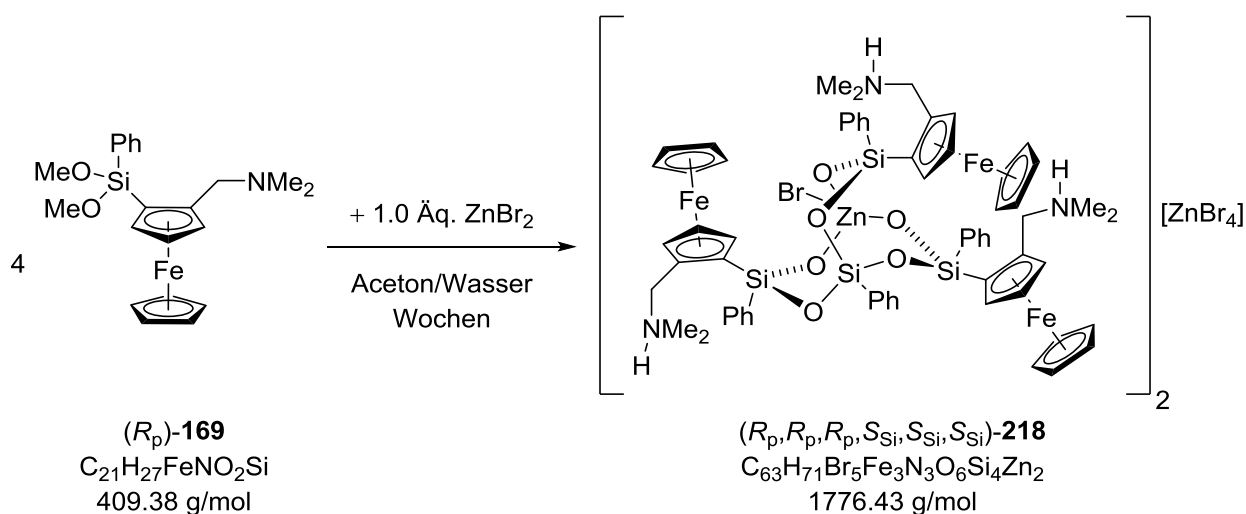
Kapitel 5.3.4, Seite 170

6.2.6.23 Kristallisation von Disiloxandisiloxid (*rac*)-217

Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.4, Seite 171

6.2.6.24 Kristallisation des C_3 -symmetrischen Trisiloxids ($R_p, R_p, R_p, S_{Si}, S_{Si}, S_{Si}$)-218

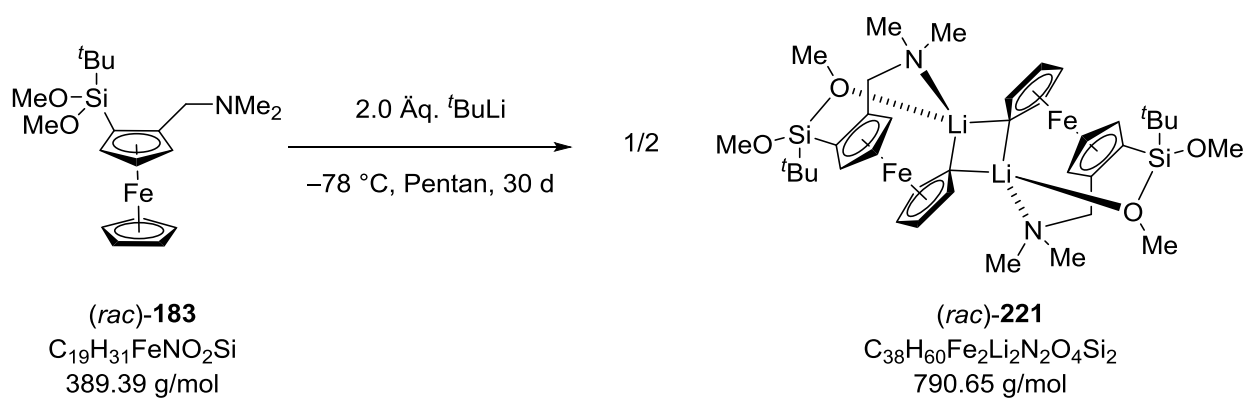


Festkörperstruktur

Kapitel 5.3.5, Seite 175

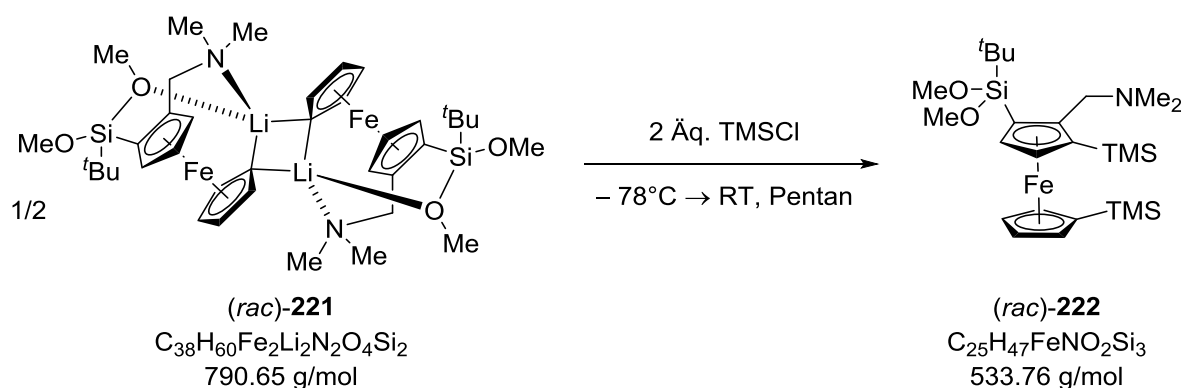
6.2.7 1'-Derivatisierung an Aminoferrocenen

6.2.7.1 Kristallisation von (*rac*)-221



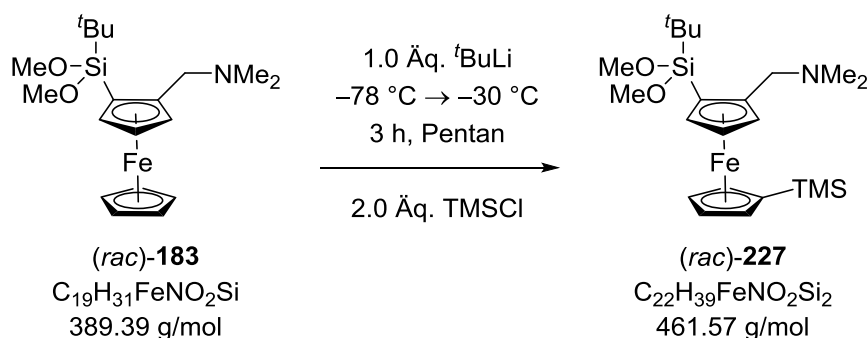
In 5 mL Pentan werden 100 mg (0.257 mmol, 1.0 Äq.) **183** gelöst. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.2 mL *tert*-Butyllithium (ca. 2 Äq., 1.9 M in Pentan) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 d gelagert, bis kristalline orangefarbene Stäbchen erhalten wurden. Die Diskussion der kristallographischen Strukturbestimmung findet in Kapitel 5.4.1 statt.

6.2.7.2 Abfangreaktion von (*rac*)-**221** mit TMSCl zu (*rac*)-**222**



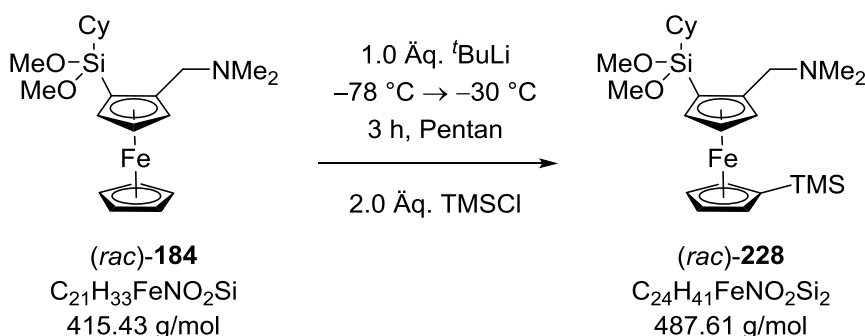
Die aus Vorschrift 6.2.7.1 in der Reaktionslösung bei -78°C vorliegenden Kristalle **221** wurden mit $66 \mu\text{L}$ (56.5 mg , 0.52 mmol , 2.0 Äq.) Trimethylchlorsilan versetzt und anschließend für zwei Stunden gerührt. Dabei wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Zur Aufarbeitung wurde gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Pentan: Et_2O : Et_3N = 6:2:1) gereinigt. Das Produkt wurde als rotes Öl erhalten (88 mg , 0.165 mmol).

Ausbeute	64%
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6)	0.37 (s, 18 H; SiMe_2), 1.10 (s, 9 H; CMe_3), 2.14 (s, 6 H; NMe_2), 3.42, 3.47 (dAB, $^2J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$, 2x1 H; CH_2), 3.61, 3.71 (s, 2x3 H; OMe), 3.94-3.95, 4.08-4.09, 4.24-4.25, 4.26-4.27, 4.65-4.66, 4.67-4.68 (m, 6x1 H; Cp-H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6)	0.5, 0.6 (2x3 C; SiMe_3), 20.7 (1 C; CMe_3), 27.6 (3 C; CMe_3), 45.7 [2 C; NMe_2], 51.6 (2 C; OMe), 59.7 (1 C; CH_2), 65.9, (1 C; $\text{C}_5\text{H}_3\text{Si}$), 70.2, 74.1, 75.1 (3x1 C; C_5H_3), 75.8, 77.0 (2x1 C; $\text{C}_5\text{H}_3\text{Si}$) 77.9, 78.3, 79.4, (3x1 C; C_5H_3), 91.8 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_3\text{C}$)
$^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6)	-13.4 [$\text{Si}(\text{OMe})_2$], -3.5 (SiMe_3), -3.3 (SiMe_3)
GC/EI-MS	533 (100) [M^+], 489 (6) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$], 476 (1) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 460 (70) [$\text{M}^+ - \text{TMS}$], 418 (20) [$\text{MH}_2^+ - \text{NMe}_2 - \text{TMS}$], 386 (37) [$\text{M}^+ - \text{Si}^{\text{tBu}}(\text{OMe})_2$]

6.2.7.3 Synthese von 1'-TMSFcN^tBuSi(OMe)₂ (*rac*)-227

In 10 mL Pentan werden 500 mg (1.284 mmol; 1.0 \u00c4q.) **183** gel\u00f6st und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gek\u00fchlt. 0.67 mL *tert*-Butyllithium (1.0 \u00c4q., 1.9 M in Pentan) werden hinzugegeben und die Reaktionsl\u00f6sung f\u00fcr 3 h ger\u00fchrt, wobei die Reaktionstemperatur langsam auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erh\u00f6ht wird. Anschließend werden 326 μL (2.568 mmol, 2.0 \u00c4q.) Trimethylchlorosilan hinzugegeben und f\u00fcr mindestens 1 h weiterger\u00fchrt, wobei der Ansatz langsam auf Raumtemperatur auftaut. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit ges\u00e4ttigter Natriumhydrogencarbonat-L\u00f6sung versetzt und die w\u00e4ssrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden \u00fcber Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle fl\u00fcchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes \u00d6l erhalten. Nach anschließender s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O:Et₃N = 6:2:1) wird das Produkt (413 mg, 0.895 mmol) als rotes \u00d6l erhalten.

Ausbeute	70%
¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)	0.29 (s, 9 H; SiMe ₃), 1.16 (s, 9 H; CMe ₃), 2.16 (s, 6 H; NMe ₂), 3.07, 3.63 (ABd, 2x1 H, ² J _{HH} = 12.6 Hz; CH ₂), 3.65, 3.69 (s, 2x3 H; OMe), 3.95-3.96, 4.11-4.12, 4.16-4.17, 4.21-4.22, 4.36-4.38, 4.40-4.41, 4.45-4.46 (m, 7x1 H; Cp-H)
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)	0.3 (3 C; SiMe ₃), 20.7 (1 C; CMe ₃), 27.6 (3 C; CMe ₃), 45.9 [2 C; NMe ₂], 51.9, 52.0 (2x1 C; OMe), 60.0 (1 C; CH ₂), 65.9 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 71.2 (1 C; C ₅ H ₃), 72.7 (1 C; C ₅ H ₃ Si), 73.2, 74.0, 74.2, 74.3, 75.2, 75.6 (6x1 C; C ₅ H ₃), 91.1 (1 C; C ₅ H ₃ C)
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)	-14.2 [Si(OMe) ₂], -3.7 (SiMe ₃)
GC/EI-MS	461 (100) [M ⁺], 446 (2) [M ⁺ - Me], 417 (12) [M ⁺ - NMe ₂], 388 (69) [M ⁺ - TMS], 346 (52) [MH ₂ ⁺ - NMe ₂ - TMS], 314 (58) [M ⁺ - Si ^t Bu(OMe) ₂]
Elementaranalyse	Berechnet: C 57.25 H 8.52 N 3.03
	Gemessen: C 57.2 H 8.5 N 3.2

6.2.7.4 Synthese von 1'-TMSFcNCySi(OMe)₂ (*rac*)-228

In 10 mL Pentan werden 500 mg (1.204 mmol; 1.0 Äq.) **184** gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 0.63 mL *tert*-Butyllithium (1.0 Äq., 1.9 M in Pentan) werden hinzugegeben und die Reaktionslösung für 3 h gerührt, wobei die Reaktionstemperatur langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wird. Anschließend werden 305 μL (2.408 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylchlorosilan hinzugegeben und für mindestens 1 h weitergerührt, wobei der Ansatz langsam auf Raumtemperatur auftaut. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O:Et₃N = 6:2:1) wird das Produkt (458 mg, 0.939 mmol) als rotes Öl erhalten.

Ausbeute

78%

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)

0.28 (s, 9 H; SiMe₃), 1.19-1.35 (m, 4 H; C₆H₁₁), 1.45-1.56 (m, 2 H; C₆H₁₁), 1.72-1.81 (m, 3 H; C₆H₁₁), 1.90-1.94, 2.03-2.06 (m, 2x1 H; C₆H₁₁) 2.13 (s, 6 H; NMe₂), 3.92, 3.72 (ABd, 2x1 H, ²J_{HH} = 12.4 Hz; CH₂), 3.63, 3.64 (s, 2x3 H; OMe), 3.97-3.98, 4.14-4.16, 4.20-4.21, 4.22-4.23, 4.29-4.30, 4.40-4.41, 4.47-4.48 (m, 7x1 H; Cp-H)

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)

0.4 (3 C; SiMe₃), 26.9, 27.8, 28.0, 28.3, 28.9, 28.9 (6x1 C; C₆H₁₁), 45.7 [2 C; NMe₂], 51.4, 51.6 (2x1 C; OMe), 60.1 (1 C; CH₂), 66.7 (1 C; C₅H₃Si), 71.1 (1 C; C₅H₃), 72.7 (1 C; C₅H₃Si), 73.3, 73.9, 74.1, 74.6, 75.0, 75.7 (6x1 C; C₅H₃), 90.9 (1 C; C₅H₃C)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

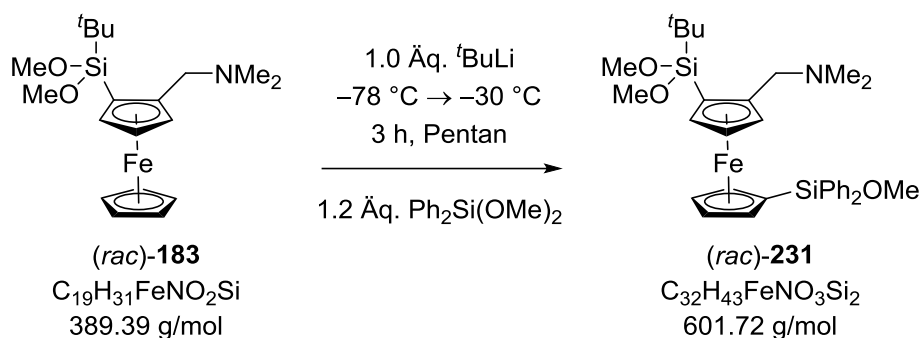
-14.3 [Si(OMe)₂], -3.7 (SiMe₃)

GC/EI-MS

487 (100) [M⁺], 442 (23) [M⁺ - HNMe₂], 414 (46) [M⁺ - TMS], 346 (35) [M⁺ - CH₂NMe₂ - C₆H₁₁], 314 (26) [MH⁺ - CH₂NMe₂ - C₆H₁₁ - OMe]

Elementaranalyse	Berechnet: C	59.12	H	8.48	N	2.87
	Gemessen: C	58.9	H	8.3	N	2.7

6.2.7.5 Synthese von 1^t-(SiPh₂OMe)FcN^tBuSi(OMe)₂ (*rac*)-231



Synthese analog zu 6.2.7.3.

Ausbeute

87%

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆)

1.16 (s, 9 H; CMe₃), 2.10 (s, 6 H; NMe₂), 2.74, 4.13 (Abd, ²J_{HH} = 12.4 Hz, 2x1 H; CH₂), 3.46, 3.55, 3.62, 3.65 (s, 4x3 H; OMe), 4.12-4.14, 4.21-4.22, 4.31-4.32, 4.34-4.35 (m, 4x1 H; Cp-H), 4.45-4.47 (m, 2 H, Cp-H), 4.61-4.62 (m, 1 H; Cp-H), 7.19-7.24 (m, 6 H; Ph-H), 7.77-7.83 (m, 4 H; Ph-H)

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆)

20.7 (1 C; CMe₃), 27.7 (3 C; CMe₃), 45.8 [2 C; NMe₂], 51.0, 51.9, 52.0 (3x1 C; OMe), 59.5 (1 C; CH₂), 66.7, 67.3, (2x1 C; C₅H₃Si), 72.2, 73.7, 74.8, 75.2, 75.6, 76.4, 76.53, (7x1 C; Cp-H), 91.3 (1 C, Cp-C), 130.5, 130.9 (2x1 C; *para*-C₆H₅), 135.7, 135.9 (2x4 C; *ortho/meta*-C₆H₅), 136.1, 136.3 (2x1 C; *ipso*-C₆H₅)

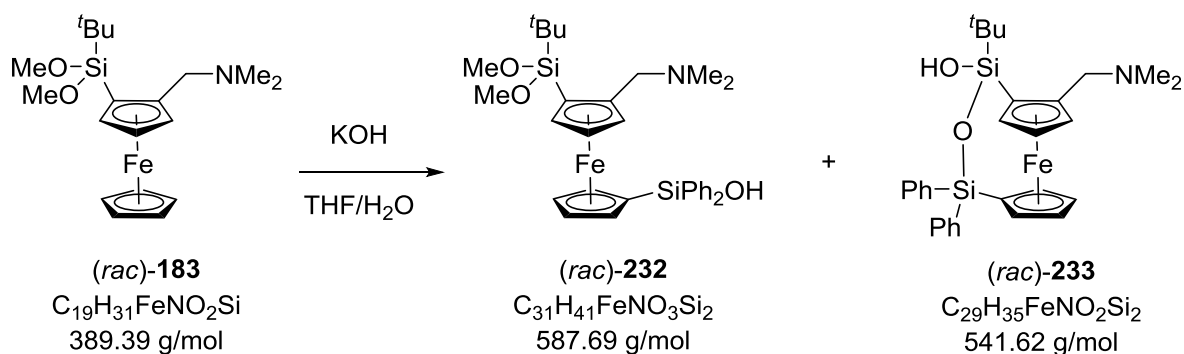
²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆)

-14.2 [Si(OMe)₂], -8.0 (SiMe₃)

Elementaranalyse

Berechnet: C	63.88	H	7.20	N	2.33
Gemessen: C	64.2	H	7.5	N	2.2

6.2.7.6 Hydrolyse von 1'-(SiPh₂OMe)FcN^tBuSi(OMe)₂ zu (rac)-232 und (rac)-233



Hydrolyse nach Kapitel 6.2.4.5 Variante A. Es wird ein Gemisch aus (rac)-232 und (rac)-233 erhalten. Diskussion der Festkörperstruktur von (rac)-233 siehe Kapitel 5.4.3, Seite 195.

Ausbeute 35% (Gemisch (rac)-232 und (rac)-233) nach Säulenchromatographie

1'-Silanol 232

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) 1.03 (s, 9 H; CMe₃), 2.19 (s, 6 H; NMe₂), AB-System nicht zuordenbar, 3.25-3.29, 3.36-3.38 (m, 2x1 H; Cp-H), 3.54, 3.63 (s, 2x3 H; OMe), 3.68-3.69, 3.94-3.95, 4.12-4.13, 4.70-4.71, 4.79-4.80 (m, 5x1 H; Cp-H), 7.95-7.98 (m, 6 H; Ph-H), 8.12-8.14 (m, 4 H; Ph-H)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) -16.2, -14.0

1,1'-Ferrocenophan 233

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) 1.41 (s, 9 H; CMe₃), 1.79 (s, 6 H; NMe₂), AB-System nicht zuordenbar, 3.84-3.85, 3.94-3.95, 3.97-3.98, 4.20-4.21, 4.23-4.24, 4.30-4.31, 4.33-4.34 (m, 7x1 H; Cp-H), 7.95-7.98 (m, 6 H; Ph-H), 8.12-8.14 (m, 4 H; Ph-H)

²⁹Si-NMR (80 MHz, C₆D₆) -20.7, -17.3

Übersicht Experimentalteil: Molekülnummern ↔ Seitenzahl

Die Verbindungen im Experimentalteil sind nach Substanzklassen sortiert und nicht aufsteigend nach ihrer Nummer. Um eine leichtere Wiederfindung zu ermöglichen, sind in der untenstehenden Tabelle alle Molekülnummern der im Experimentalteil enthaltenen Verbindungen aufsteigend sortiert und mit der Seitenzahl gekennzeichnet, auf der diese zu finden sind.

#	Seite	#	Seite
54	241	181	232
132	237	182	235
133	256	183	229
137	224	184	230
138	225	185	236
139	239	186	241
140	223	189	242
143	258	191	243
144	254	194	244-245
145	255	195	244
146	257	196	243
147	259	197	247
148	260	198	247
150	221	199	246
151	225	200	251
152	238	201	252
153	222	202	261
155	256	206	262
156	257	207	263
157	257	209	263
158	247	211	263
159	248	212	264
160	249-251	213	264
166	220	214	264
168	226	215	265
169	227	216	265
171	228	217	265
172	219	218	266
173	217	221	266
174	215	222	267
175	216	227	268
177	218	228	269
178	233	231	270
179	231	232	271
180	234	233	271

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. S. Anderson, S. P. Anderson, *Geomorphology: The Mechanics and Chemistry of Landscapes*, Cambridge University Press, **2010**.
- [2] L. Levien, C. T. Prewitt, D. J. Weidner, *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 920-930.
- [3] S. Weiner, P. M. Dove, *Rev. Mineral. Geochem.* **2003**, *54*, 1-29.
- [4] E. Bäuerlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 614-641.
- [5] E. Häckel, *Kunstformen der Natur*, Bibliographisches Institut Leipzig und Wien, **1904**.
- [6] M. Sumper, E. Brunner, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1187-1194.
- [7] C. Rücker, K. Kümmerer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 466-524.
- [8] U. Olofsson, A. Bignert, P. Haglund, *Water Res.* **2012**, *46*, 4841-4851.
- [9] a) B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838; b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
- [10] A. L. Allen, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [11] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2201-2207.
- [12] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie 5. Aufl.*, Walter de Gruyter, **2008**.
- [13] S. S. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8820-8822.
- [14] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127-149.
- [15] I. Kohlheim, D. Lange, H. Kelling, *J. prakt. Chem.* **1996**, 660-662.
- [16] V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847-5910.
- [17] P. D. Lickiss, *Advances in Inorganic Chemistry* **1995**, *42*, 147-262.
- [18] C. Elschenbroich, *Organometalchemie 6. Aufl*, VCH Weinheim, **2008**.
- [19] a) E. Wiberg, W. Simmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 330-344; b) P. D. Lickiss, S. A. Litster, A. D. Redhouse, C. J. Wisener, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 173-174; c) N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670-671.
- [20] A. Glekas, S. M. Sieburth, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3799-3801.
- [21] S. G. Koller, *Dissertation* **2015**, TU Dortmund.
- [22] a) R. Corriu, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 291-307; b) R. Corriu, J. Mas-sé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3491.
- [23] a) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271-3276; b) L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3276-3279; c) L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Loyd, C. L. Frye, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 857-861; d) L. H. Sommer, W. D. Korte, P. G. Rode-wald, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 861-868; e) L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 868-875.
- [24] R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1229-1237.
- [25] K. Yamamoto, Y. Kawanami, M. Miyazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 436-437.

- [26] A. Mori, F. Toriyama, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1999**, 549-550.
- [27] K. Igawa, J. Takeda, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132-16133.
- [28] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720-724.
- [29] J. Beckmann, D. Dakternieks, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 188-192.
- [30] M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661-1664.
- [31] G. A. Showell, D. Miller, A. K. Mandal, R. Tacke, J. Daiss, WO 2004/094436.
- [32] S. Özçubukçu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407-1409.
- [33] T. Min, J. C. Fetting, A. K. Franz, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1661-1666.
- [34] J. M. Wieting, T. J. Fisher, A. G. Schafer, M. D. Visco, J. C. Gallucci, A. E. Mattson, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 525-533.
- [35] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836-9840.
- [36] L.-C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Ikeda, M. Yoshioka, M. Biesemans, R. Willem, M. Minoura, M. Saito, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 542-548.
- [37] D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081-2178.
- [38] a) J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313-4316; b) J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4317-4324.
- [39] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741-1748.
- [40] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205-2236.
- [41] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 235-269.
- [42] a) J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5935-5940; b) F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608-620.
- [43] C. Beemelmans, R. Husmann, D. K. Whelligan, S. Özçubukçu, C. Bolm, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3373-3376.
- [44] N. T. Tran, T. Min, A. K. Franz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9897-9900.
- [45] N. T. Tran, S. O. Wilson, A. K. Franz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 186-189.
- [46] a) H. S. Rho, S. H. Oh, J. W. Lee, J. Y. Lee, J. Chin, C. E. Song, *Chem. Commun.* **2008**, 1208-1210; b) H. B. Jang, H. S. Rho, J. S. Oh, E. H. Nam, S. E. Park, H. Y. Bae, C. E. Song, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3918-3922.
- [47] N. T. Tran, S. O. Wilson, A. K. Franz, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3738-3740.
- [48] K.-J. Paeng, H. J. Jung, S. J. Cho, M. E. Lee, *Microchem. J.* **2005**, *80*, 145-149.
- [49] V. Lorenz, K. Jacob, C. Wagner, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2855-2861.
- [50] S. Nishizawa, P. Bühlmann, K. P. Xiao, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta* **1998**, *358*, 35-44.
- [51] K. Brak, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *52*, 534-561.
- [52] T. J. Auvil, A. G. Schafer, A. E. Mattson, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2633-2646.

- [53] S. Kondo, T. Harada, R. Tanaka, M. Unno, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4621-4624.
- [54] S. Kondo, Y. Bie, M. Yamamura, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 520-523.
- [55] a) S. Kondo, A. Fukada, T. Yamamura, R. Tanaka, M. Unno, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7946-7949; b) H. Liu, S. Kondo, R. Tanaka, H. Oku, M. Unno, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1301-1308; c) S. Kondo, N. Okada, R. Tanaka, M. Yamamura, M. Unno, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2754-2757.
- [56] K. M. Diemoz, S. O Wilson, A. K. Franz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18349-18353.
- [57] S. Brunña, A. F. Garrido-Castro, J. Perles, M. M. Montero-Campillo, O. M6, A. E. Kaifer, I. Cuadrado, *Organometallics* **2016**, *35*, 3507-3519.
- [58] M. Yamamura, S. Kondo, M. Unno, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 646-649.
- [59] A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *46*, 388-405.
- [60] G. K. Min, D. Hern6ndez, T. Skydstrup, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 457-470.
- [61] G. Fr6ter, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633-7703.
- [62] a) S. D6rrich, L. Gelis, S. Wolf, A. Sunderk6tter, C. Mahler, E. Guschina, R. Tacke, H. Hatt, P. Kraft, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1747-1752; b) J. Liu, Q. Zhang, P. Li, Z. Qu, S. Sun, Y. Ma, D. Su, Y. Zong, J. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3435-3440; c) J. Liu, Y. Zou, W. Fan, J. Mao, G. Chai, P. Li, Z. Qu, Y. Zong, J. Zhang, P. Kraft, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 976-982.
- [63] D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat, U. Harder, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1694-1704.
- [64] R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468-4477.
- [65] S. M. Sieburth, T. Nittoli, A. M. Mutahi, L. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 812-814.
- [66] S. M. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311-322.
- [67] M. Blunder, N. Hurkes, S. Spirk, M. List, R. Pietschnig, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 363-365.
- [68] S. H. Juers, J. Kim, B. W. Matthews, S. M. Sieburth, *Biochemistry* **2005**, *44*, 16524-16528.
- [69] a) M. P. G. Rodr6guez Ortega, M. Montejo, J. J. L6pez Gonz6les, *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 127-138; b) I. S. Ignatyev, M. Montejo, P. G. Rodr6guez Ortega, J. J. L6pez Gonz6les, *J. Mol. Mod.* **2013**, *19*, 1819-1834.
- [70] C. Krempner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1689-1698.
- [71] M. Liu, N. T. Tran, A. K. Franz, J. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 77186-7194.
- [72] F. Weinhold, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5762-5767.
- [73] S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384-4393.
- [74] R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763-774.
- [75] C. Colella, A. F. Gualtieri, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *105*, 213-221.
- [76] M. M. Levitsky, B. G. Zavin, A. N. Bilyachenko, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 847-866.

- [77] a) K. Weichert, B. Carlson, H. Reinke, C. Krempner, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11513-11515; b) B. McNerney, B. Whittlesey, D. B. Cordes, C. Krempner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14959-14964.
- [78] J. Beckmann, K. Jurkschat, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 267-300.
- [79] M. Bindl, R. Stade, E. K. Heilmann, A. Picot, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9468-9470.
- [80] a) J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11045-11057; b) J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10281-10299.
- [81] A. Manvar, D. F. O'Shea, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7259-7263.
- [82] M. Das, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1962-1965.
- [83] R. Duchateau, W. J. van Meerendonk, S. Huijser, B. B. P. Staal, M. A. van Schilt, G. Gerritsen, A. Meetsma, C. E. Koning, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Organometallics* **2007**, 26, 4204-4211.
- [84] F. Schax, C. Limberg, C. Mügge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4661-4668.
- [85] D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5155-5158.
- [86] F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1352-1356.
- [87] S. E. Denmark, A. Ambrosi, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, 19, 982-994.
- [88] S. A. Tymonko, R. C. Smith, A. Ambrosi, M. H. Ober, H. Wang, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6200-6218.
- [89] C. Krempner, H. Reinke, K. Weichert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1067-1071.
- [90] F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1352-1356.
- [91] a) F. Schax, E. Bill, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12741-12745; b) F. Schax, B. Braun, C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2124-2130.
- [92] a) K. Weichert, B. Carlson, H. Reinke, C. Krempner, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11513-11515; b) B. McNerney, B. Whittlesey, D. B. Cordes, C. Krempner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14959-14964.
- [93] a) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3452-3458; b) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 797-803.
- [94] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317-1322.
- [95] A. Willner, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2008**, 6832-6842.
- [96] A. Walstrom, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5617-560.
- [97] J. J. Davidson, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 70-77.
- [98] a) C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8074-8077; b) C. Däschlein, C. Strohmam, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1558-1566.
- [99] C. Däschlein, *Dissertation* **2009**, TU Dortmund.
- [100] M. C. Whisler, S. MacNeil, C. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2206-2225.

- [101] P. Steffen, *Dissertation* **2014**, TU Dortmund.
- [102] a) J. O. Bauer, *Dissertation* **2014**, TU Dortmund; b) J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 720-724.
- [103] J. Lauwart, E. D. Canck, D. Esquivel, J. W. Thybaut, P. Van Der Voort, G. B. Marin, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 255-264.
- [104] M. Adelhardt, M. J. Chalkley, F. W. Heinemann, J. Sutter, A. Scheurer, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2763-2765.
- [105] Y. M. Kuzu, *Bachelorarbeit* **2015**, TU Dortmund.
- [106] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617-8636.
- [107] W. Palitzsch, C. Pietzsch, K. Jacob, F. T. Edelmann, T. Gelbrich, V. Lorenz, M. Puttnat, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 139-146.
- [108] B. Rees, L. Jenner, M. Yusupov, *Acta Cryst.* **2005**, *D61*, 1299-1301.
- [109] M. E. Lee, H. M. Cho, D. J. Kang, J.-S. Lee, J. H. Kim, *Organometallics* **2002**, *21*, 4297-4299.
- [110] R. Sanders, U. T. Mueller-Westhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219-224.
- [111] D. Guillaneaux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505.
- [112] W. Palitzsch, C. Pietzsch, M. Puttnat, K. Jacob, K. Merzweiler, P. Zanello, A. Conquantini, M. Fontani, G. Rower, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 9-17.
- [113] S. A. Miller, D. D. Dykes, H. F. Polesky, *Nucleic Acids Research* **1988**, *16*, 1215.
- [114] A. Decken, F. A. LeBlanc, J. Passmore, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033-4036.
- [115] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252-6254.
- [116] M. Adelhardt, M. J. Chalkley, F. W. Heinemann, J. Sutter, A. Scheurer, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2763-2765.
- [117] a) C. Moberg, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 653-662; b) C. Moberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 248-268.
- [118] G. Quentin, *Dissertation* **2016**, TU Dortmund.
- [119] H. Wall, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] a) I. R. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4387-4406; b) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313-328.
- [121] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8167-8171.
- [122] K. Jacob, K. Merzweiler, K.-H. Thiele, F. Voigt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 191-194.
- [123] a) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580-582; b) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320-3334.
- [124] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Swiss Center for Scientific Computing, MOLEKEL 4.3*, Manno (Schweiz), **2000**.
- [125] H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 1-20.
- [126] E. R. Barth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] a) A. Farrell, R. Goddard, P. J. Guiry, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4209-4217; b) J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355-358.

- [128] a) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060-5081; b) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082-5104.
- [129] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [130] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339-341
- [131] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615; b) D. Leusser, *Dissertation 2002*, Universität Würzburg; c) G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Programm for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1990**; d) G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program für Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1990**.
- [132] Gaussian 03 (Revision D 0.1), 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. Q. 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. Nanayakara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2004**.