

Abstract zur Dissertation von Jonathan Orphéo Bauer

Mit der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen einfachen, hoch stereokontrollierten Zugang zu N,O-funktionalisierten siliciumchiralen Organosilanen in guten bis exzellenten optischen Reinheiten über eine diastereoselektive nucleophile Substitutionsreaktion mit Organolithiumreagenzien zu schaffen. Die gleichzeitige Anwesenheit reaktiver, direkt an Silicium gebundener Amino- und Methoxygruppen ermöglichte es im Anschluss, ganz gezielt eine stereochemische Information auf andere Verbindungssysteme zu übertragen, wobei über die Wahl des Reagenzes die Chemoselektivität dieser stereospezifischen Transformationen gesteuert werden konnte. Die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktionen an Aminomethoxysilanen, die ein asymmetrisch substituiertes Siliciumzentrum besitzen, machte einen wesentlichen Bestandteil der Untersuchungen aus und ist darüber hinaus von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Substitutionsreaktionen an Siliciumzentren im Allgemeinen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass Silanole und aromatische Alkohole chemoselektiv die Aminofunktion unter Inversion der Konfiguration und Erhalt der konfigurativen Einheitlichkeit am stereogenen Siliciumzentrum austauschen und man so zu hoch enantiomerenangereicherten Methoxysiloxanen gelangt, eine nun siliciumchirale Struktureinheit mit zwei unterschiedlichen Si–O-Funktionen, wie sie unter anderem auch die Struktur von Polysiloxanmaterialien diktieren.

Ein weiteres Vorhaben beschäftigte sich mit der asymmetrischen Synthese von siliciumchiralen N,O-Silanen, die eine zusätzliche koordinierende Gruppe in geminaler Position zum Siliciumzentrum tragen. Der Aufbau von siliciumzentrierter Chiralität im Zuge des neu etablierten Verfahrens verlief dabei mit exzellenter Stereokontrolle und führte mithin in nur einer Stufe zu einem einzigen Stereoisomer. Aufgrund der funktionellen Beschaffenheit und der vom Siliciumzentrum ausgestrahlten Asymmetrie trat in diesem Verbindungstyp ein interessantes Koordinationsverhalten zum Vorschein, so dass es erstmals gelang, eine chirale und monomere Alkyl-lithiumspezies mit einem vierfach und asymmetrisch koordinierten Lithiumzentrum, welchem zudem eine definierte Konfiguration zugewiesen werden konnte, zu erzeugen.

Das Verständnis von Reaktionen, die zu einem kontrollierten Aufbau eines Chiralitätszentrums mit einheitlicher Konfiguration führen, bildet oftmals die Grundlage für eine zielgerichtete Entwicklung von stereoselektiven Synthesewegen. Substitutionsreaktionen an schwereren hauptgruppenelementorganischen Verbindungen verlaufen nicht selten über höherkoordinierte Intermediate, welche oftmals langlebig genug sind, um intramolekulare Isomerisierungsprozesse zu durchlaufen. In Reaktionen, die zu einem stereokontrollierten Aufbau von elementzentrierter Chiralität führen, kann das stereochemische Ergebnis daher entscheidend von der konfigurativen Stabilität der auftretenden Zwischenstufen mitbestimmt werden. Wie Isomerisierungsprozesse in die Entstehung einer definierten Konfiguration an einem Siliciumzentrum im Zuge einer stereokontrollierten nucleophilen Substitutionsreaktion eingreifen können, setzte sich das letzte Kapitel der Dissertation genauer auseinander. Dabei lieferten stereochemische Überlegungen zusammen mit quantenchemischen Rechnungen ein schlüssiges, mit experimentellen Daten im Einklang stehendes mechanistisches Bild auf der Grundlage eines intramolekularen Permutationsmechanismus.