

**(β -AMINOALKYL)SILANE:
SYNTHESE UND HYDROLYSEUNTERSUCHUNGEN VON
 C_{α} -, C_{β} -, C_{γ} - UND C_{ζ} -FUNKTIONALISIERTEN
ALKOXY(AMINOALKYL)SILANEN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Julia Ehbets
aus Berlin

Würzburg 2016

Eingereicht am 04.03.2016

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Radius

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke

2. Prüfer: Prof. Dr. U. Radius

3. Prüfer:

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von April 2012 bis September 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	3
3	Ergebnisse.....	6
3.1	Synthesen.....	6
3.1.1	Darstellung von β -Aminosilanen	6
3.1.2	Darstellung von α -Aminosilanen	11
3.1.3	Darstellung von γ -Aminosilanen	12
3.1.4	Darstellung von α -, β - und γ -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($n = 1-3$; $\text{X} = \text{NMe}_3^+/\Gamma, \text{N}(\text{H})\text{COOMe}, \text{N}(\text{Me})\text{COOMe}$).....	14
3.1.5	Darstellung von ζ -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_6\text{X}$ ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{Me}$)	15
3.2	Hydrolyseexperimente	17
3.2.1	Modellbetrachtungen	17
3.2.2	Experimentelle Methoden	21
3.2.3	Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen.....	21
4	Zusammenfassung	40
5	Summary.....	43
6	Experimenteller Teil.....	46
6.1	Arbeits- und Messtechnik.....	46
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik	46
6.1.2	Messtechnik	46
6.2	Synthesen.....	49
6.3	Kinetikexperimente.....	74
7	Literaturverzeichnis	75

8 Anhang	78
8.1 Daten zu den Hydrolyseexperimenten	78
8.1.1 Co-Hydrolyse von Methoxysilanen mit unterschiedlichen C _n -Linkern (n = 1–3).....	78
8.1.2 Co-Hydrolyse von β-funktionalisierten Methoxysilanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X	100
8.1.3 Hydrolyse und Co-Hydrolyse von ζ-funktionalisierten Methoxysilanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X	105
8.1.4 Co-Hydrolyse von Isopropoxysilanen mit unterschiedlichen C _n -Linkern (n = 1–3).....	106
8.1.5 Co-Hydrolyse von <i>t</i> -Butoxysilanen mit unterschiedlichen C _n -Linkern (n = 1–3).....	115
8.1.6 Co-Hydrolyse von Silanen mit unterschiedlichen Alkoxygruppen (MeO, <i>i</i> PrO, <i>t</i> BuO).....	124
8.2 pH-Titrationsen	129
8.3 Abkürzungsverzeichnis	130
8.4 Formelregister	132
Danksagung	135

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten gewann die Verbindungsklasse der Alkoxy(aminoalkyl)silane als Ausgangsstoff für Amino-funktionalisierte Polysiloxane in weiten Bereichen der Technik zunehmend an Bedeutung. Die Amino-Gruppe erhöht beispielsweise die Haftfähigkeit und die Hydrophilie solcher Organopolysiloxane maßgeblich, weshalb diese unter anderem auch vielfache Anwendung in der Textilindustrie oder im Bereich Personal Care finden.^[1] Durch Hydrolyse der Si-OR-Funktion und anschließende, spontan ablaufende Kondensation der entstandenen Silanol-Einheiten lassen sich je nach Alkoxy-Gehalt zwei- oder drei-dimensional beliebig vernetzte Polysiloxane generieren.^[2] Zudem zeichnen sich diese Verbindungen durch den Besitz von zwei grundverschiedenen reaktiven Gruppen aus. Während die Alkoxysilyl-Funktion eine Anbindung anorganischer Substrate ermöglicht, kann die stickstoffhaltige funktionelle Gruppe des Alkylrestes Reaktionen mit organischen Materialien eingehen.^[3] Mithilfe dieser hybriden Eigenschaft gelang es der Firma WACKER Chemie AG vor einigen Jahren, das erste thermoplastische Siliconelastomer GENIOMER zu synthetisieren. Es verbindet die Funktionen eines organischen Thermoplasten (thermoplastische Verarbeitung) mit typischen Siliconeigenschaften (Siliconhaptik, wasserabweisend, hohe Transparenz, uvm.) und bietet ein bisher nicht möglich gewesenes Eigenschaftsprofil.^[4] Der strukturelle Aufbau besteht aus Silicium-Weichsegmenten, die zur Elastizität des Kettenpolymers beitragen, und aus organischen Hartsegmenten, wie in diesem Fall spezielle Harnstoff-Derivate (Abb. 1.1).

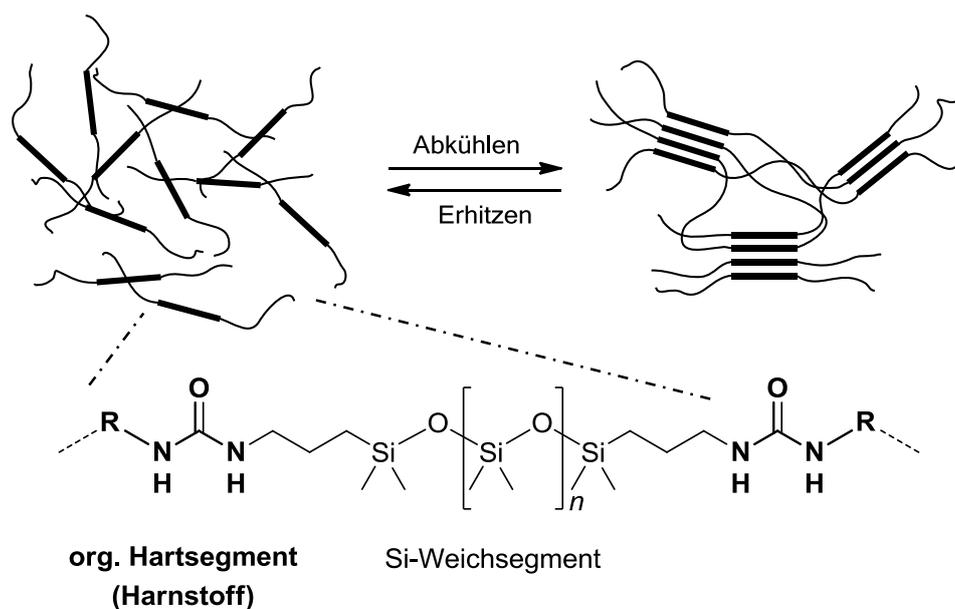
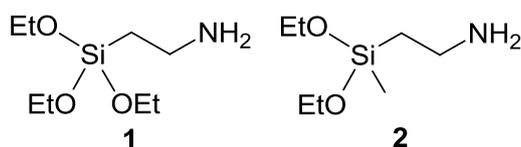


Abb. 1.1. Darstellung einer thermoreversiblen Vernetzung^[4] mit Einblick in die Struktur des siliconbasierten Thermoplasten GENIOMER.

Die Flexibilität des Weichsegmentes ermöglicht die Ausbildung reversibler N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoff-Einheiten, die dem Polymer seine thermoplastischen Eigenschaften verleihen. Die Darstellung eines solchen Block-Copolymers erfolgt über die Umsetzung von organischen Diisocyanaten ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$; $\text{R} = \text{Organyl}$) mit Aminoalkyl-terminierten Polysiloxanen („Aminöle“),^[5] welche wiederum über die Kondensationsreaktion eines Silanol-endständigen Polydimethylsiloxans mit dem entsprechenden Alkoxy(aminoalkyl)diorganylsilan synthetisiert werden („Stopperungsreaktion“).^[6] Da γ -Aminosilane des Typs $\text{ROSiR}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{Organyl}$) aufgrund ihrer Stabilität leicht zugänglich sind, besteht eine solche molekulare Brücke zwischen organischem Polymer und anorganischer Einheit zumeist aus einem Propylenspacer.^[2] Im Vergleich zu den reaktiveren α -funktionalisierten Silanen führt die hohe Stabilität der γ -Silane jedoch zu längeren Reaktionszeiten der Stopperung. Da die entsprechenden α -Aminosilane unter den erforderlichen protischen Bedingungen allerdings nur eine begrenzte Stabilität aufweisen (Si–C-Bindungsspaltung), stellen sie daher keine Alternative zu den bisher eingesetzten γ -Aminosilanen dar.^[7] Analoge β -Aminosilane sind diesbezüglich zwar stabiler, ihre Synthese ist jedoch nicht ausreichend erforscht. Die bislang einzigen Vertreter dieser Substanzklasse stellen das (2-Aminoethyl)triethoxysilan (**1**) und das (2-Aminoethyl)diethoxymethylsilan (**2**) dar (*Schema 1.1*), welche durch Umsetzung des entsprechenden (2-Chlorethyl)silans mit Ammoniak synthetisiert wurden.^[8–10]



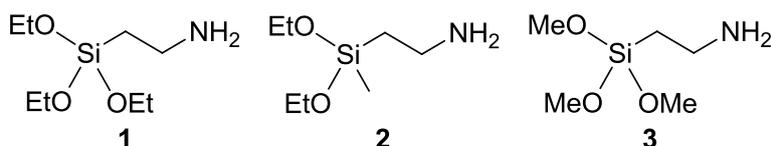
Schema 1.1

Die geringen Ausbeuten von **1** und **2** mit maximal 50% werden zum einen auf die Bildung von sekundären Aminen des Typs $(\text{EtO})_{3-n}\text{Si}(\text{Me})_n(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_n\text{Si}(\text{EtO})_{3-n}$ ($n = 0, 1$) zurückgeführt, zum anderen unterliegen (2-Chlorethyl)silane einer sogenannten „ β -Eliminierung“. Diese wurde ausführlich in den Arbeiten von L. H. Sommer et al. untersucht und tritt bei der Umsetzung von (2-Chlorethyl)silanen mit nukleophilen Reagenzien unter Si–C-Bindungsspaltung und Ethylenbildung ein.^[11]

Da noch keine alternative Synthesemethode zu Alkoxy(2-aminoethyl)silanen entwickelt werden konnte, wurde die Forschung an neuartigen β -Aminosilanen bislang nicht weiterverfolgt. Der Einsatz solcher Verbindungen in der Polymerchemie lässt jedoch auf ein breites Anwendungsgebiet hoffen.

2 Zielsetzung

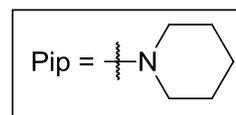
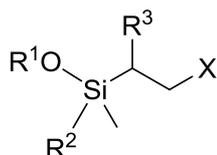
Um den aktuellen synthetischen Bestand an β -Aminosilanen zu erweitern, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von neuartigen Alkoxy(2-aminoethyl)silanen synthetisiert werden. Hierzu sollte zunächst die Synthese der bereits literaturbekannten Tri- und Diethoxysilane **1** und **2** (*Schema 2.1*) durch Druckaminierungsreaktionen entsprechender (2-Chlorethyl)silane reproduziert werden. Anschließend sollte das bisher unbekannte Trimethoxysilan **3** (*Schema 2.1*) über diese Synthesemethode dargestellt werden.



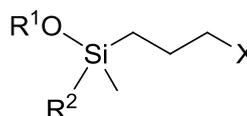
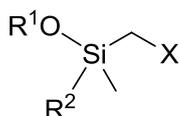
Schema 2.1

Der Fokus der geplanten synthetischen Arbeiten sollte jedoch auf der Darstellung von Monoalkoxysilanen des Typs $\text{ROSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$) liegen, welche für die lineare Kettenstruktur eines Block-Copolymers erforderlich sind. Weiterhin gewährleistet die primäre Amino-Gruppe ($-\text{NH}_2$) nach der Copolymerisation die Fähigkeit, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, mit deren Hilfe die Materialeigenschaften maßgeblich gesteuert werden können. Im Hinblick auf die industrielle Synthese solcher Polymere sollte die hydrolytische $\text{Si}-\text{OC}$ -Bindungsspaltung in derartigen β -Silanen im Vergleich zu analogen α - und γ -Aminosilanen mechanistisch erforscht werden. Ziel war es, durch systematische experimentelle Untersuchungen die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von dem Abstand der funktionellen Gruppe X zu dem Silicium-Atom (C_1 : α ; C_2 : β ; C_3 : γ), der Art des stickstoffhaltigen Substituenten X und der Alkoxy-Abgangsgruppe ($\text{MeO}, i\text{PrO}, t\text{BuO}$) sowie von dem pH-Wert der Reaktionslösung aufzuklären.

Dazu sollte eine Reihe von β -Silanen (**4b–18b**) sowie analogen α - (**8a, 11a, 14a–18a**) und γ -Silanen (**4c, 6c–8c, 11c, 13c–18c**) in möglichst effizienten Synthesen mit hoher Reinheit dargestellt werden (*Schema 2.2*).



	R ¹	R ²	R ³	X
4b	Me	Me	H	NH ₂
5b	Me	Me	Me	NH ₂
6b	Me	Me	H	N(H)Me
7b	Me	Me	H	NMe ₂
8b	<i>i</i> Pr	Me	H	NH ₂
9b	<i>i</i> Pr	Me	Me	NH ₂
10b	<i>i</i> Pr	Me	H	NMe ₂
11b	<i>t</i> Bu	Me	H	NH ₂
12b	<i>t</i> Bu	Me	Me	NH ₂
13b	<i>t</i> Bu	Me	H	NMe ₂
14b	Me	<i>t</i> Bu	H	NH ₂
15b	<i>t</i> Bu	Me	H	Pip
16b	Me	Me	H	NMe ₃ ⁺ I ⁻
17b	Me	Me	H	N(H)COOMe
18b	Me	Me	H	N(Me)COOMe



	R ¹	R ²	X
8a	<i>i</i> Pr	Me	NH ₂
11a	<i>t</i> Bu	Me	NH ₂
14a	Me	<i>t</i> Bu	NH ₂
15a	<i>t</i> Bu	Me	Pip
16a	Me	Me	NMe ₃ ⁺ I ⁻
17a	Me	Me	N(H)COOMe
18a	Me	Me	N(Me)COOMe

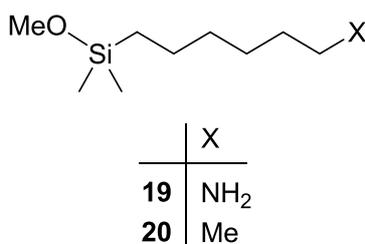
	R ¹	R ²	X
4c	Me	Me	NH ₂
6c	Me	Me	N(H)Me
7c	Me	Me	NMe ₂
8c	<i>i</i> Pr	Me	NH ₂
11c	<i>t</i> Bu	Me	NH ₂
13c	<i>t</i> Bu	Me	NMe ₂
14c	Me	<i>t</i> Bu	NH ₂
15c	<i>t</i> Bu	Me	Pip
16c	Me	Me	NMe ₃ ⁺ I ⁻
17c	Me	Me	N(H)COOMe
18c	Me	Me	N(Me)COOMe

Schema 2.2

Anhand der Methoxysilane **4b**, **6b** und **7b** sollten die unterschiedlichen Effekte der primären, sekundären und tertiären Aminfunktion (X = NH₂, N(H)Me, NMe₂) auf die Hydrolyse-reaktivität untersucht werden. Der Austausch der Methoxy-Abgangsgruppe von **4b** und **7b** durch eine Isopropoxy- (**8b**, **10b**) oder *t*-Butoxy-Einheit (**11b**, **13b**) sollte die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Art der Alkoxy-Abgangsgruppen aufklären. Ebenfalls sollte die Auswirkung eines zusätzlich erhöhten sterischen Effektes durch Einführung einer Methyl-

Gruppe in α -Position (**5b**, **9b**, **12b**) erforscht werden. Die Hydrolyseuntersuchung des Silans **14b** zielte auf einen Vergleich der Reaktivität des Methoxysilans **4b** und dessen *t*-Butoxy-Analogons **11b** ab. Die Piperidino-Funktion ($X = \text{Pip}$) des Silans **15b** besitzt zwar eine mit der Dimethylamino-Funktion ($X = \text{NMe}_2$) vergleichbar hohe Protonenaffinität, allerdings sollte die Ausbildung einer intramolekularen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung zur Alkoxy-Abgangsgruppe aufgrund der hohen sterischen Hinderung stark gehemmt sein. Weiterhin sollten die nichtbasischen Silane **16b–18b** hinsichtlich ihres Hydrolyseverhaltens untersucht werden. Hierbei stellt die ionische Verbindung **16b** ($X = \text{NMe}_3^+$) das einzige nichtprotonierbare β -Silan dar, zugleich besitzt sie aufgrund der positiven Ladung der Ammonium-Funktion den stärksten elektronenziehenden Effekt. Der Vergleich der beiden Carbamate **17b** ($X = \text{N(H)COOMe}$) und **18b** ($X = \text{N(Me)COOMe}$) sollte Rückschlüsse auf den Einfluss des Protons am Stickstoffatom geben. Mit einer Auswahl analoger α - und γ -Derivate sollte der Effekt unterschiedlicher Alkylen-Spacer zwischen Silicium-Atom und funktioneller Gruppe studiert werden.

Ein weiteres Ziel war die Synthese des ζ -Silans **19** ($X = \text{NH}_2$) und des *n*-Heptylsilans **20** ($X = \text{Me}$) (Schema 2.3). Aufgrund des großen Abstandes zwischen funktioneller Gruppe und Silicium-Atom (C_6 -Linker) sollte sich selbst die stark elektronenziehende Amino-Gruppe (**19**) nicht auf die Reaktivität am Silicium-Atom auswirken. Durch einen direkten Vergleich mit Verbindung **20** sollte dies überprüft werden.



Schema 2.3

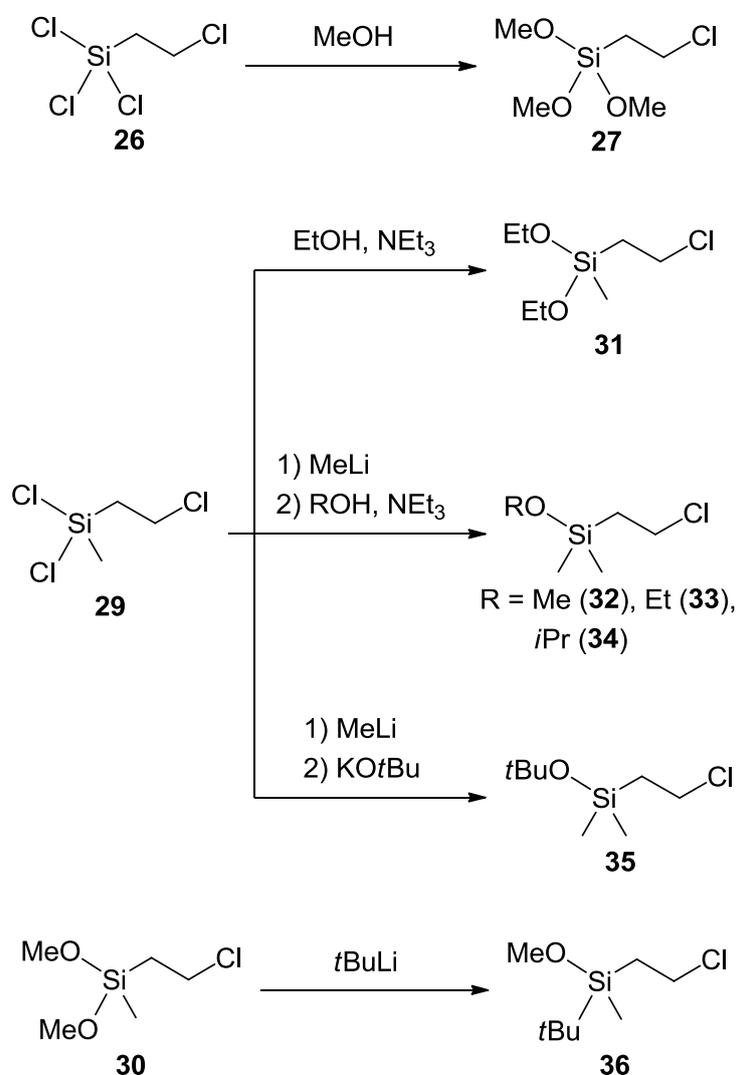
Um die Eignung der Zielverbindungen für kinetische Untersuchungen sicherzustellen, lag der Fokus dieser Synthesearbeiten auf der Gewinnung von sehr reinen Substanzen, wodurch bewusst Ausbeuteverluste in Kauf genommen wurden.

3 Ergebnisse

3.1 Synthesen

3.1.1 Darstellung von β -Aminosilanen

Die β -Aminosilane **1–3**, **4b**, **6b–8b**, **10b**, **11b** und **13b–15b** wurden gemäß den *Schemata 3.1*, *3.2* und *3.5–3.7* ausgehend von Trichlor(2-chlorethyl)silan (**26**), Dichlor(2-chlorethyl)methylsilan (**29**) und (2-Chlorethyl)dimethoxymethylsilan (**30**) in jeweils mehrstufigen Synthesen dargestellt. Zunächst wurden die entsprechenden Tri-, Di- und Monoalkoxysilane **27** bzw. **31–36** gemäß *Schema 3.1* dargestellt.

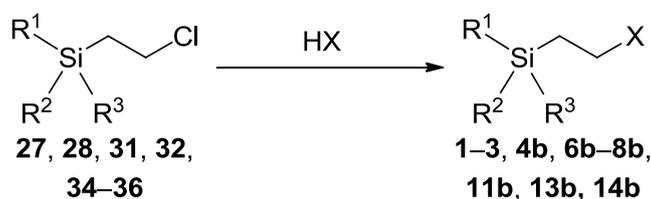


Schema 3.1

Durch Umsetzung von **26** mit 3.0 Mol-Äquivalenten Methanol in *n*-Hexan konnte (2-Chlorethyl)trimethoxysilan (**27**) mit einer Ausbeute von 90% synthetisiert werden. Die Reaktion von

29 mit 2.0 Mol-Äquivalenten Ethanol und Triethylamin in Diethylether lieferte (2-Chlor-ethyl)diethoxymethylsilan (**31**) mit einer Ausbeute von 83%. Zur Darstellung der Monoalkoxysilane **32–35** wurde Verbindung **29** zunächst mit 1.0 Mol-Äquivalenten Methyllithium zu dem nicht isolierten Silan $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ umgesetzt. Dessen anschließende Reaktion mit Triethylamin und dem entsprechenden Alkohol in Diethylether lieferte dann das Methoxysilan **32** (Ausbeute 82%), das Ethoxysilan **33** (Ausbeute 52%) bzw. das Isopropoxysilan **34** (Ausbeute 57%). Durch Umsetzung von $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ mit Kalium-*tert*-butanolat in Diethylether wurde das entsprechende *t*-Butoxysilan **35** mit einer Ausbeute von 69% dargestellt. *t*-Butyl(2-chlorethyl)methoxymethylsilan (**36**) konnte durch Reaktion von Verbindung **30** mit stöchiometrischen Mengen *t*-Butyllithium in Diethylether/*n*-Pentan mit einer Ausbeute von 54% erhalten werden.

Die β -Aminosilane (2-Aminoethyl)triethoxysilan (**1**), (2-Aminoethyl)diethoxymethylsilan (**2**), (2-Aminoethyl)trimethoxysilan (**3**), Methoxydimethyl[2-(methylamino)ethyl]silan (**6b**), [2-(Dimethylamino)ethyl]methoxydimethylsilan (**7b**), (2-Aminoethyl)*t*-butoxydimethylsilan (**11b**), *t*-Butoxy[2-(dimethylamino)ethyl]dimethylsilan (**13b**) und (2-Aminoethyl)*t*-butylmethoxymethylsilan (**14b**) wurden dann ausgehend von den entsprechenden (2-Chlor-ethyl)silanen **27, 28, 31, 32** und **34–36** gemäß *Schema 3.2* durch Druckaminierungsreaktionen im Autoklaven dargestellt.



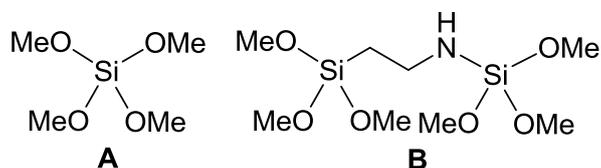
Edukt	Produkt	R ¹	R ²	R ³	X	Ausbeute
28	1	EtO	EtO	EtO	NH ₂	48%
31	2	EtO	EtO	Me	NH ₂	12%
27	3	MeO	MeO	MeO	NH ₂	14%
32	4b	MeO	Me	Me	NH ₂	–
32	6b	MeO	Me	Me	N(H)Me	37%
32	7b	MeO	Me	Me	NMe ₂	57%
34	8b	<i>i</i> PrO	Me	Me	NH ₂	–
35	11b	<i>t</i> BuO	Me	Me	NH ₂	44%
35	13b	<i>t</i> BuO	Me	Me	NMe ₂	74%
36	14b	MeO	<i>t</i> Bu	Me	NH ₂	27%

Schema 3.2

Hierbei wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt. Geringere Temperaturen führten

bei gleichbleibender Reaktionszeit zu unvollständigem Umsatz des Eduktes, und erhöhte Temperaturen oder längere Reaktionszeiten hatten eine gesteigerte Nebenproduktbildung zur Folge. Durch einen hohen Überschuss an Amin wurde die Nebenreaktion zu sekundären Aminen (Bsp.: Verbindung **B** (Schema 3.3) und **C** (Schema 3.4)) weitestmöglich unterdrückt. Bei diesen Synthesen wurden ca. 40–70 Mol-Äquivalente an Ammoniak eingesetzt, während bei Reaktionen mit Methyl- oder Dimethylamin nur ca. 10–20 Mol-Äquivalente verwendet werden. Die Nebenproduktbildung konnte jedoch nicht vollständig verhindert werden und stieg mit geringerer sterischer Hinderung am Silicium-Atom und/oder an der Amino-Gruppe. Der jeweilige Druck der Reaktion war abhängig von der eingesetzten Menge an Amin und lag zwischen 12 und 65 bar.

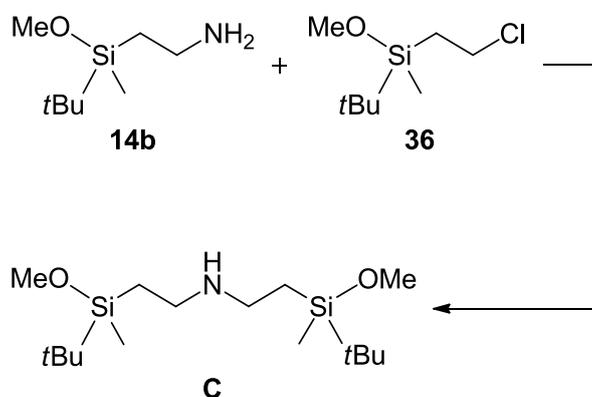
Während die Ausbeute der bereits bekannten Synthese von (2-Chlorethyl)triethoxysilan (**1**) von 38%^[10] auf 48% gesteigert werden konnte, zeigten die Synthesen der Silane **2** und **3** deutlich geringere Ausbeuten von 12% bzw. 14%. Für die Synthese von **3** konnten die Nebenprodukte **A** und **B** (Schema 3.3) durch qualitative Analyse (GC/MS, NMR) identifiziert werden. Die spektroskopischen Daten (siehe Kapitel 6.2) deuten auf das Tetramethoxysilan **A** und das sekundäre Amin **B** hin, deren Bildungen auf Si–C-Bindungsspaltung zurückzuführen sind.



Schema 3.3

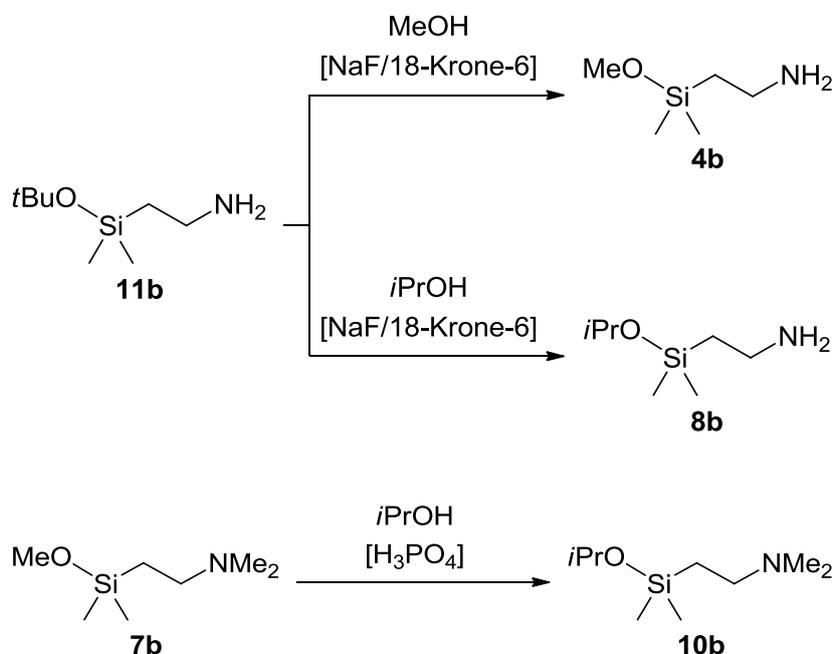
Mittels einer Autoklaven-Reaktion von **32** bzw. **34** mit überschüssigem Ammoniak konnten die Zielverbindungen (2-Aminoethyl)methoxydimethylsilan (**4b**) und (2-Aminoethyl)isopropoxydimethylsilan (**8b**) aufgrund hoher Nebenproduktbildung nicht isoliert werden. Die Umsetzung von **32** mit Methylamin oder Dimethylamin lieferte dagegen die gewünschten β -Aminosilane **6b** und **7b** mit vergleichsweise akzeptablen Ausbeuten von 37% und 57%. Die erhöhte sterische Hinderung an der Alkoxy-Funktion durch *i*PrO/*t*BuO-Austausch ermöglichte die Isolierung des (2-Aminoethyl)*t*-butoxydimethylsilans (**11b**) mit einer Ausbeute von 44%. Auch hier konnte durch einen hohen Überschuss an Ammoniak (ca. 70 Mol-Äquivalente) die Bildung von sekundärem Amin (GC/MS-Analyse) nicht vollständig unterdrückt werden. Bei gleichbleibendem sterischen Anspruch der Alkoxy-Funktion und Verwendung von ca. 20 Mol-Äquivalenten Dimethylamin konnte für *t*-Butoxy[2-(dimethylamino)ethyl]dimethylsilan (**13b**) sogar eine Ausbeute von 74% erreicht werden. (2-Aminoethyl)*t*-butylmethoxymethylsilan (**14b**) wurde durch Umsetzung von **36** mit ca. 55 Mol-Äquivalenten Ammoniak mit einer

Ausbeute von 27% erhalten. Diese geringe Ausbeute deutet wiederum auf eine verstärkte Reaktion des Produktes **14b** mit dem Edukt **36** hin (*Schema 3.4*). Die Identität des resultierenden Amins Bis{2-[(*t*-butylmethoxymethylsilyl)ethyl]}amin (**C**) wurde durch NMR-Spektroskopie sowie durch GC/MS- und Elementaranalyse sichergestellt.



Schema 3.4

Die β -Aminosilane (2-Aminoethyl)methoxydimethylsilan (**4b**), (2-Aminoethyl)isopropoxydimethylsilan (**8b**) und [2-(Dimethylamino)ethyl]isopropoxydimethylsilan (**10b**) wurden ausgehend von **11b** bzw. **7b** gemäß *Schema 3.5* durch Fluorid-katalysierte Alkohololyse dargestellt.

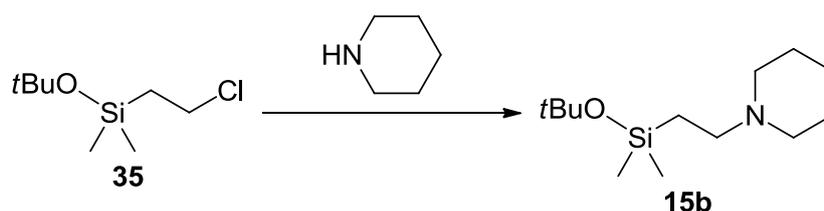


Schema 3.5

Wie bereits erwähnt, konnten die Verbindungen **4b** und **8b** nicht durch die Autoklaven-Reaktion von **32** bzw. **34** mit Ammoniak synthetisiert werden. Daher wurde **11b** mit Methanol

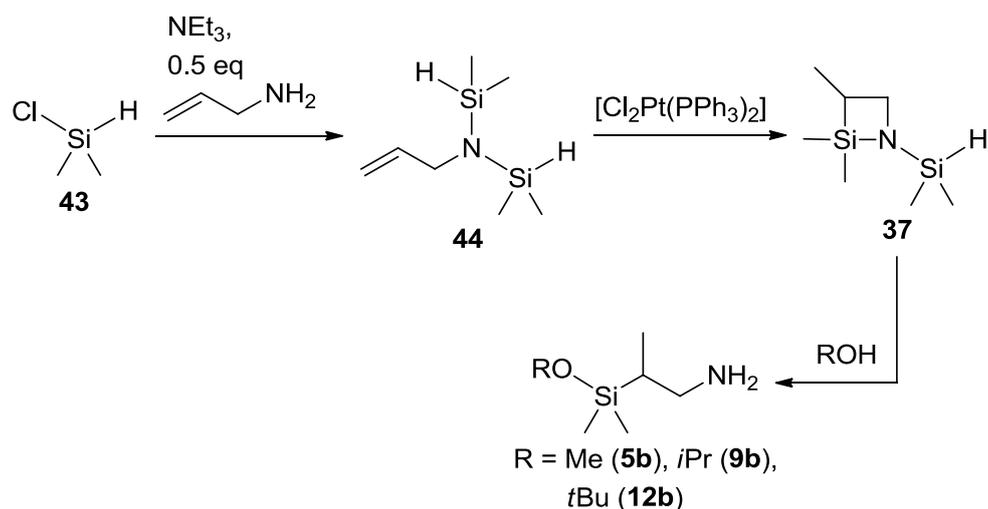
(**4b**) bzw. Isopropanol (**8b**) in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumfluorid und 18-Krone-6 umgesetzt. Diese Solvolyse-Reaktionen ermöglichten sowohl die Darstellung des gewünschten Methoxysilans **4b** mit einer Ausbeute von 70% als auch die des entsprechenden Isopropoxysilans **8b** mit 67%. Durch Umsetzung von **7b** mit Isopropanol in Gegenwart katalytischer Mengen 85%iger Phosphorsäure konnte das entsprechende Isopropoxysilan **10b** mit einer Ausbeute von 52% synthetisiert werden.

t-Butoxydimethyl(2-piperidinoethyl)silan (**15b**) wurde gemäß *Schema 3.6* ausgehend von Verbindung **35** dargestellt. Die Umsetzung von **35** mit 3.0 Mol-Äquivalenten Piperidin in *t*-Butanol lieferte die Zielverbindung **15b** mit einer Ausbeute von 57%.



Schema 3.6

Die in α -Position verzweigten β -Aminosilane (3-Aminoprop-2-yl)methoxydimethylsilan (**5b**), (3-Aminoprop-2-yl)isopropoxydimethylsilan (**9b**) und (3-Aminoprop-2-yl)*t*-butoxydimethylsilan (**12b**) wurden jeweils ausgehend von Chlordimethylsilan (**43**) in einer dreistufigen Synthese gemäß *Schema 3.7* dargestellt.



Schema 3.7

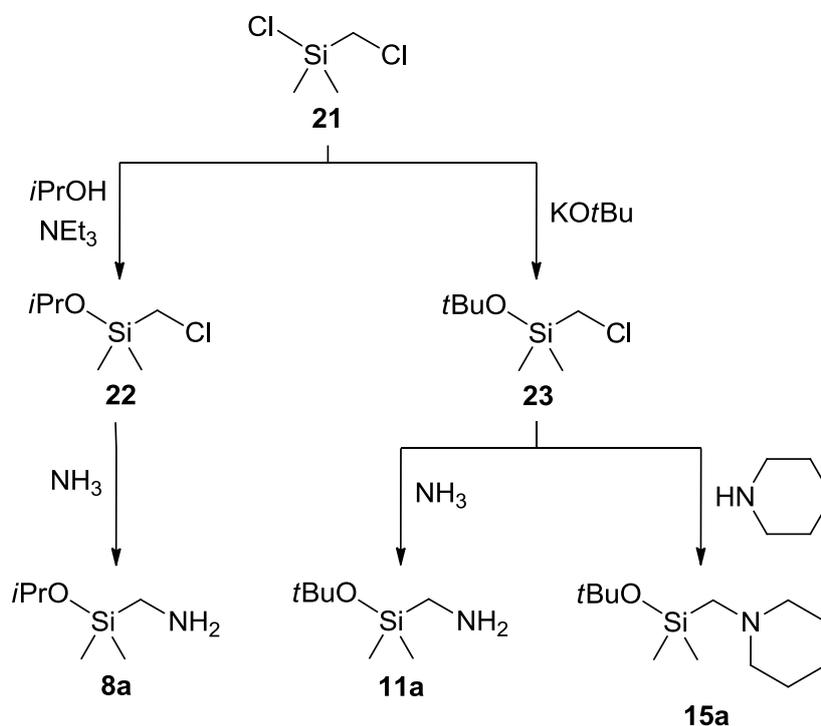
Hierzu wurde zunächst Verbindung **43** gemäß Lit. [12] mit Triethylamin und 0.5 Mol-Äquivalenten Allylamin in *n*-Hexan zu *N,N*-Bis(dimethylsilyl)allylamin (**44**, Ausbeute 85%) umgesetzt. Die anschließende Platin-katalysierte [Cl₂Pt(PPh₃)₂] intramolekulare

Hydrosilylierungsreaktion von **44** gemäß Lit. [12] lieferte die Zwischenstufe 1-Dimethylsilyl-2,2,3-trimethyl-2-silazetidin (**37**) mit einer Ausbeute von 73%, welche schließlich mit 2.0 Mol-Äquivalenten des entsprechenden Alkohols in die Zielverbindungen **5b** (Ausbeute 67%), **9b** (Ausbeute 88%) bzw. **12b** (Ausbeute 88%) überführt wurde.

Die Identitäten der Verbindungen **1–3**, **4b–15b**, **27**, **31–36** und **C** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt. Die Verbindungen **A** und **B** wurden ausschließlich mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.1.2 Darstellung von α -Aminosilanen

Die α -Aminosilane (Aminomethyl)isopropoxydimethylsilan (**8a**), (Aminomethyl)-*t*-butoxydimethylsilan (**11a**) und *t*-Butoxydimethyl(piperidinomethyl)silan (**15a**) wurden gemäß *Schema 3.8* ausgehend von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**21**) jeweils in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

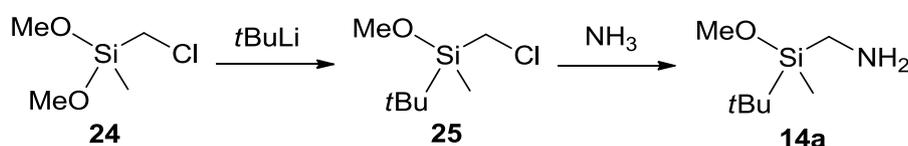


Schema 3.8

Durch Umsetzung des Chlorsilans **21** mit Isopropanol und Triethylamin bzw. mit Kalium-*tert*-butanolat in Diethylether wurden die entsprechenden Alkoxysilane **22** (Ausbeute 71%) und **23** (Ausbeute 63%)^[13] erhalten. Deren weitere Umsetzung mit ca. 70 Mol-Äquivalenten

Ammoniak im Autoklaven führte dann zu **8a** (Ausbeute 48%) bzw. **11a** (Ausbeute 40%). Die Umsetzung von **23** mit 3.0 Mol-Äquivalenten Piperidin in *t*-Butanol lieferte Verbindung **15a** mit einer Ausbeute von 61%.

Ausgehend von (Chlormethyl)dimethoxymethylsilan (**24**) wurde (Aminomethyl)*t*-butylmethoxymethylsilan (**14a**) in einer zweistufigen Synthese gemäß *Schema 3.9* dargestellt. Durch Umsetzung von **24** mit stöchiometrischen Mengen *t*-Butyllithium in einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan wurde zunächst die Zwischenstufe *t*-Butyl(chlormethyl)methoxymethylsilan (**25**) mit einer Ausbeute von 37% synthetisiert. Die anschließende Umsetzung von **25** mit einem Überschuss an Ammoniak im Autoklaven lieferte die Zielverbindung **14a** mit einer Ausbeute von 53%.

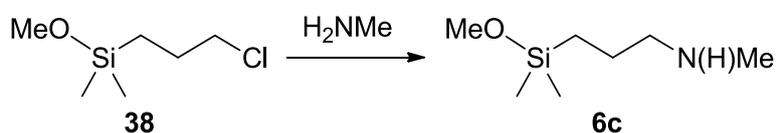


Schema 3.9

Die Identitäten der Verbindungen **8a**, **11a**, **14a**, **15a**, **22**, **23** und **25** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

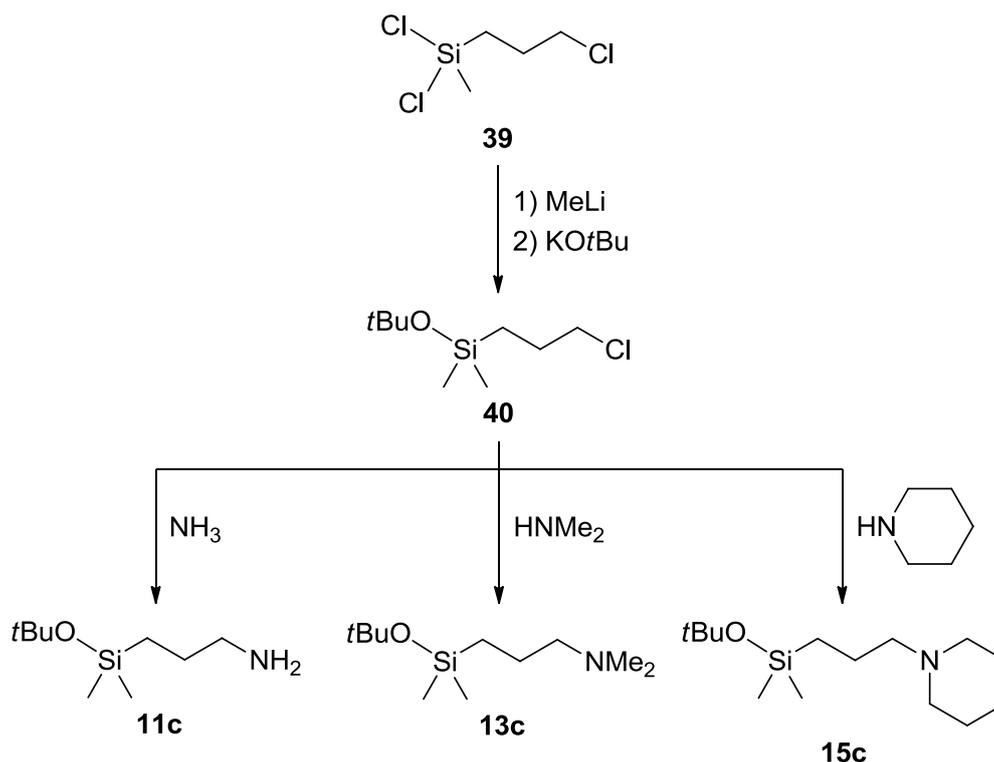
3.1.3 Darstellung von γ -Aminosilanen

Das γ -Aminosilan Methoxydimethyl[3-(methylamino)propyl]silan (**6c**) wurde gemäß *Schema 3.10* ausgehend von (3-Chlorpropyl)methoxydimethylsilan (**38**) dargestellt. Durch Umsetzung von **38** mit ca. 30 Mol-Äquivalenten Methylamin im Autoklaven wurde Verbindung **6c** mit einer Ausbeute von 86% erhalten.



Schema 3.10

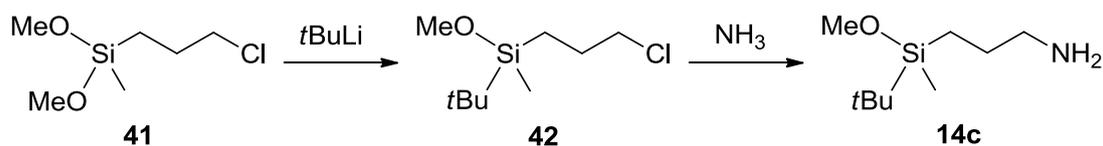
Ausgehend von Dichlor(3-chlorpropyl)methylsilan (**39**) wurden die γ -Aminosilane (3-Aminopropyl)*t*-butoxydimethylsilan (**11c**), *t*-Butoxy[3-(dimethylamino)propyl]dimethylsilan (**13c**) und *t*-Butoxydimethyl(3-piperidinopropyl)silan (**15c**) gemäß *Schema 3.11* in einer jeweils dreistufigen Synthese dargestellt.



Schema 3.11

Durch Methylierung mit stöchiometrischen Mengen Methyllithium und anschließender Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat in Diethylether wurde Verbindung **39** zunächst in das *t*-Butoxy(3-chlorpropyl)dimethylsilan (**40**) überführt (Ausbeute 63%). Die Zielverbindungen **11c** und **13c** wurden dann durch Umsetzung von **40** mit ca. 50 Mol-Äquivalenten Ammoniak bzw. 20 Mol-Äquivalenten Dimethylamin im Autoklaven mit Ausbeuten von 58% bzw. 80% erhalten. Die Umsetzung von **40** mit 3.0 Mol-Äquivalenten Piperidin in *t*-Butanol lieferte Verbindung **15c** mit einer Ausbeute von 67%.

Das γ -Aminosilan (3-Aminopropyl)*t*-butylmethoxymethylsilan (**14c**) wurde ausgehend von (3-Chlorpropyl)dimethoxymethylsilan (**41**) in einer zweistufigen Synthese gemäß *Schema 3.12* dargestellt.

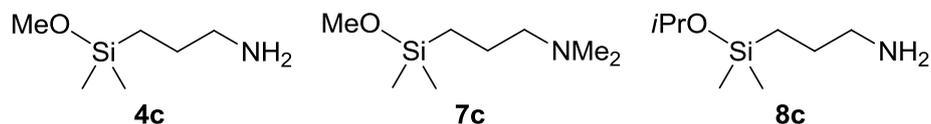


Schema 3.12

Durch Umsetzung von **41** mit stöchiometrischen Mengen *t*-Butyllithium in einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan wurde zunächst die Zwischenstufe *t*-Butyl(3-chlorpropyl)-methoxymethylsilan (**42**) mit einer Ausbeute von 78% synthetisiert. Die anschließende

Umsetzung von **42** mit ca. 70 Mol-Äquivalenten Ammoniak im Autoklaven lieferte dann die Zielverbindung **14c** mit einer Ausbeute von 67%.

Die γ -Aminosilane **4c** und **8c** (Schema 3.13) wurden von der Firma Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt, während das bereits bekannte [3-(Dimethylamino)propyl]methoxydimethylsilan (**7c**) (Schema 3.13) gemäß Lit. [14] synthetisiert wurde.

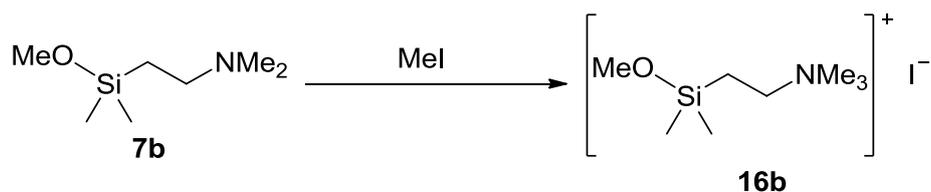


Schema 3.13

Die Identitäten der Verbindungen **6c**, **11c**, **13c–15c**, **40** und **42** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

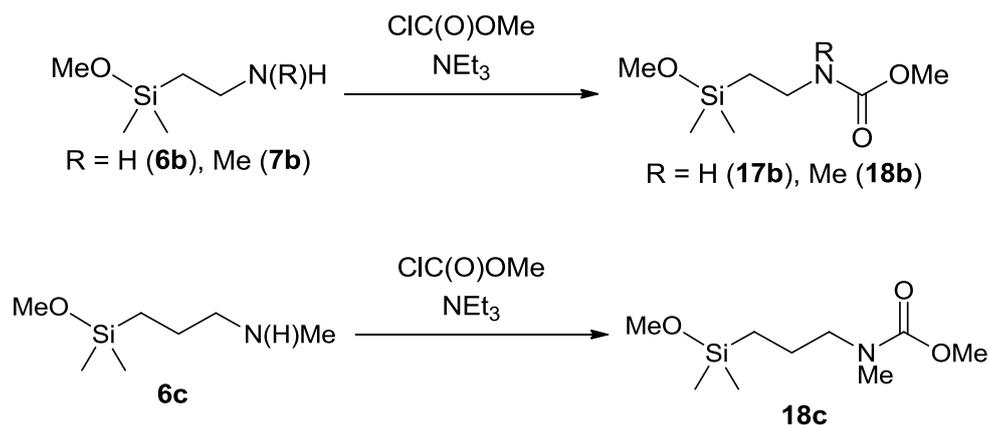
3.1.4 Darstellung von α -, β - und γ -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($n = 1-3$; $\text{X} = \text{NMe}_3^+/\text{I}^-$, $\text{N}(\text{H})\text{COOMe}$, $\text{N}(\text{Me})\text{COOMe}$)

[(Methoxydimethylsilyl)ethyl]trimethylammoniumiodid (**16b**) wurde ausgehend von **7b** gemäß Schema 3.14 dargestellt. Durch Umsetzung von **7b** mit Iodmethan in Acetonitril analog Lit. [15] konnte das entsprechende Ammoniumsalz **16b** mit einer Ausbeute von 56% erhalten werden.



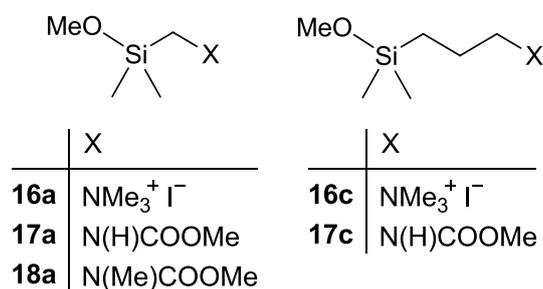
Schema 3.14

Methoxy{2-[(methoxycarbonyl)amino]ethyl}dimethylsilan (**17b**), Methoxy{2-[(methoxycarbonyl)methylamino]ethyl}dimethylsilan (**18b**) und Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)methylamino]propyl}dimethylsilan (**18c**) wurden ausgehend von **6b**, **7b** bzw. **6c** gemäß Schema 3.15 dargestellt. Durch Reaktion von **6b**, **7b** bzw. **6c** mit stöchiometrischen Mengen Methylchlorformiat und Triethylamin als Hilfsbase in *n*-Pentan wurden die β -Carbamate **17b** und **18b** sowie das γ -Carbamat **18c** mit Ausbeuten von jeweils 81% synthetisiert.



Schema 3.15

Die bereits bekannten Silane [(Methoxydimethylsilyl)methyl]trimethylammoniumiodid (**16a**), [3-(Methoxydimethylsilyl)propyl]trimethylammoniumiodid (**16c**) Methoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (**17a**), Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)amino]propyl}-dimethylsilan (**17c**) und Methoxy{[(methoxycarbonyl)methylamino]methyl}dimethylsilan (**18a**) (Schema 3.16) wurden gemäß Lit. [14] synthetisiert.



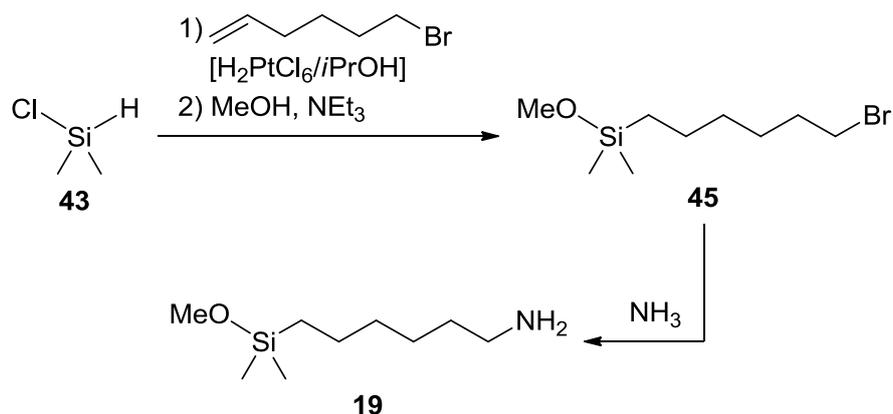
Schema 3.16

Die Identitäten der Verbindungen **16b–18b** und **18c** wurden mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

3.1.5 Darstellung von ζ-Silanen des Strukturtyps MeOSiMe₂(CH₂)₆X (X = NH₂, Me)

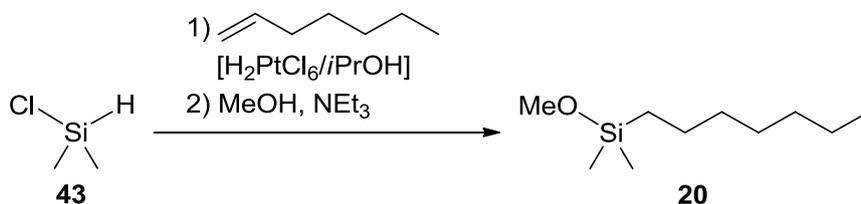
Das ζ-Aminosilan (6-Aminohexyl)methoxydimethylsilan (**19**) wurde ausgehend von Chlordimethylsilan (**43**) gemäß Schema 3.17 in einer dreistufigen Synthese dargestellt. Der erste Schritt stellte eine Hydrosilylierung des nach Lit. [16] synthetisierten 6-Brom-1-hexens mit **43** in Toluol dar. Als Katalysator diente die durch Isopropanol aktivierte Hexachloroplatinsäure (0.1 M). Durch anschließende Umsetzung mit Methanol und Triethylamin in Diethylether wurde die Zwischenstufe (6-Bromhexyl)methoxydimethylsilan (**45**) mit einer Ausbeute von 75% erhalten, welche dann durch Umsetzung mit ca. 60 Mol-Äquivalenten

Ammoniak im Autoklaven in die Zielverbindung **19** überführt wurde (Ausbeute 51%).



Schema 3.17

Das ζ -Silan Heptylmethoxydimethylsilan (**20**) wurde ebenfalls ausgehend von Chlordimethylsilan (**43**) in einer Eintopfsynthese gemäß *Schema 3.18* dargestellt. Durch eine Platin-katalysierte Hydrosilylierungsreaktion von 1-Hepten mit **43** in Toluol wurde zunächst die Si-Heptyl-Funktion aufgebaut. Durch anschließende Umsetzung mit Methanol und Triethylamin in Diethylether wurde dann die Zielverbindung **20** mit einer Gesamtausbeute von 71% erhalten.



Schema 3.18

Die Identitäten der Verbindungen **19**, **20** und **45** wurden mittels NMR-Spektroskopie (1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) sichergestellt.

3.2 Hydrolyseexperimente

3.2.1 Modellbetrachtungen

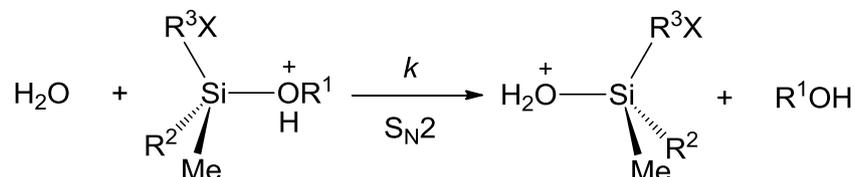
Bisherige kinetische Untersuchungen der Hydrolyse von Alkoxysilanen zeigten, dass die Hydrolysegeschwindigkeit durch den pH-Wert, das Lösungsmittel, die Temperatur sowie den sterischen und elektronischen Effekten beeinflusst wird.^[17,18] Generell kann die pH-Abhängigkeit (in dieser Arbeit wird der pD-Wert verwendet; siehe Kapitel 3.2.2) der Hydrolysegeschwindigkeit in zwei voneinander getrennte Bereiche unterteilt werden. Während die Hydrolysegeschwindigkeit unter sauren Bedingungen ($pD < 7.0$) mit dem pD-Wert sinkt, steigt sie im basischen Bereich ($pD > 7.0$) an.^[17,18] Dieses Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit auch für die nichtbasischen Silane **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c** und **20** und das basische ζ -Aminosilan **19** beobachtet. Die basischen α -, β - und γ -Aminosilane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c** und **15a–15c** zeigten jedoch eine zusätzliche pD-abhängige Unterteilung des Hydrolyseverhaltens unter basischen Bedingungen, die durch den jeweiligen pK_s -Wert (9.0–10.1; Abb. 8.99, 8.100) definiert werden kann. Demnach steigt die Hydrolysegeschwindigkeit im Bereich $pD = 7 - pK_s$ an, während sie im weiteren Verlauf bis zu einem pD-Wert von 12.5 sinkt. Die Ergebnisse der Hydrolyseexperimente mit den nichtbasischen (**16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**), den basischen (**4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**) und den länger-kettigen Silanen (**19**, **20**) werden in Kapitel 3.2.3 separat diskutiert.

Um den Mechanismus der Hydrolyse von Alkoxysilanen unter sauren und basischen Bedingungen zu beschreiben, wurden in einer vorangegangenen Forschungsarbeit unserer Arbeitsgruppe bereits verschiedene Modelle aufgestellt.^[19] Hierbei wurde im Sauren ein H_2O -Molekül als Nukleophil und das protonierte Silan (Protonierung entweder an der Alkoxy-Abgangsgruppe und/oder an der funktionellen Gruppe) als Elektrophil betrachtet. Im Basischen ging man von einem unprotonierten Silan als Elektrophil aus, während ein OH^- -Ion als Nukleophil fungierte.^[19] Diese Modellbetrachtungen werden im Folgenden auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Silane angewandt.

Mechanistisch betrachtet können die Silane unter sauren Bedingungen in Modell I (*Schema 3.19*) und II (*Schema 3.20*) eingeteilt werden, in denen H_2O das Nukleophil darstellt. In diesem pH-Bereich liegen die Alkoxy(aminoalkyl)silane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c** und **19** vollständig an der funktionellen Gruppe protoniert vor, verhalten sich daher ähnlich den Ammoniumsalzen **16a–16c** und sind zusätzlich an der Alkoxy-Abgangsgruppe protoniert. Das nichtbasische Silan **20** wird in diesem pH-Bereich

ebenfalls zu einem gewissen Anteil an der Alkoxy-Gruppe protoniert. Das Elektrophil der Reaktion stellt folglich gemäß *Schema 3.19* ein Silan der allgemeinen Formel $(R^1OH^+)SiR^2Me(R^3X)$ ($R^1 = Me, iPr, tBu$; $R^2 = Me, tBu$; $R^3 = (CH_2), (CH_2)_2, (CHMe)CH_2, (CH_2)_3, (CH_2)_6$; $X = NH_3^+, NMeH_2^+, NMe_2H^+, PipH^+, NMe_3^+, Me$) dar.

Modell I:



Schema 3.19

Unter der Annahme, dass ein großer Überschuss an Wasser vorhanden ist, wird von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgegangen und die Kinetik der S_N2 -Reaktion von Modell I nach Gleichung 1 beschrieben ($r =$ Reaktionsgeschwindigkeit, $k =$ „mikroskopische“ Geschwindigkeitskonstante, $k_{exp} =$ „makroskopische“ Geschwindigkeitskonstante)

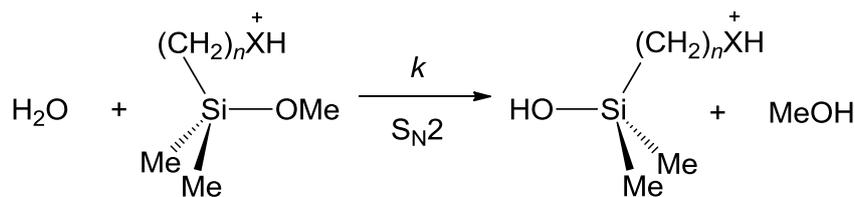
$$r = k \cdot [H_2O] \cdot [(R^1OH^+)SiR^2Me(R^3X)] = k_{exp} \cdot [R^1OSiR^2Me(R^3X)] \quad (1)$$

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [R^1OSiR^2Me(R^3X)]}{[(R^1OH^+)SiR^2Me(R^3X)]} \quad (2)$$

$$k_{exp} = \frac{k \cdot [H_2O]}{K_S} \cdot [H_3O^+] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{exp} \sim -1 \cdot \text{pH}) \quad (3)$$

Mit der Säurekonstante K_S des an der Alkoxy-Gruppe protonierten Silans (Gleichung 2) kann Gleichung 1 in Gleichung 3 überführt werden, die eine Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante von der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante (beeinflusst durch die Länge der Alkylkette und der funktionellen Gruppe X), von der thermodynamischen Größe K_S (beschreibt den Grad der Protonierung der Abgangsgruppe) und vom pH-Wert zeigt. Die Carbamatosilane **17a–17c** und **18a–18c** liegen unter sauren Bedingungen zu einem gewissen Anteil beinahe ausschließlich an der funktionellen Gruppe protoniert vor. Das Elektrophil der Reaktion stellt gemäß *Schema 3.20* ein Silan der allgemeinen Formel $MeOSiMe_2(CH_2)_nXH^+$ ($n = 1–3$; $X = N(H)COOMe, N(Me)COOMe$) dar.

Modell II:



Schema 3.20

Das Hydrolysemodell II kann mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung gemäß den Gleichungen 4–6 beschrieben werden.

$$r = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{XH}^+] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] \quad (4)$$

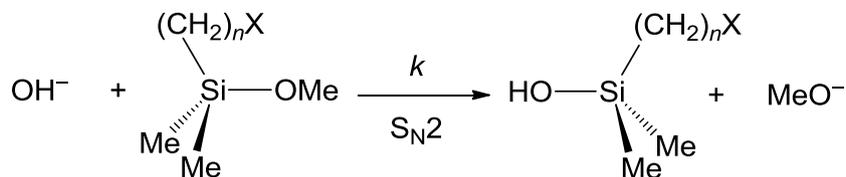
$$K_{S'} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}]}{[\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{XH}^+]} \quad (5)$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{k \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_{S'}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{\text{exp}} \sim -1 \cdot \text{pH}) \quad (6)$$

Die thermodynamische Größe $K_{S'}$ beschreibt hierbei den Grad der Protonierung der funktionellen Gruppe.

Unter basischen Bedingungen können die Silane in Modell III (Schema 3.21) und IV (Schema 3.22) eingeteilt werden, in denen OH^- als Nukleophil fungiert. In diesem pH-Bereich liegen die Silane **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c** und **20** vollständig unprotoniert vor. Das langkettige Silan **19** stellt hierbei einen Sonderfall dar, denn es wird aufgrund seiner Basizität ($\text{p}K_{S'} \sim 10$) zu einem gewissen Anteil an der funktionellen Gruppe protoniert. Allerdings hat diese Protonierung, wie experimentell bestätigt wurde (siehe Kapitel 3.2.3.3), keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante, sodass sie außer Acht gelassen werden kann. Das Elektrophil der Reaktion stellt gemäß Schema 3.21 ein Silan der allgemeinen Formel $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}$ (für $n = 1\text{--}3$: $\text{X} = \text{NMe}_3^+$, $\text{N}(\text{H})\text{COOMe}$, $\text{N}(\text{Me})\text{COOMe}$; für $n = 6$: $\text{X} = \text{Me}$, NH_3^+) dar.

Modell III:



Schema 3.21

Wieder unter der Annahme, dass ein großer Überschuss an Wasser vorhanden ist, wird von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgegangen, und die Kinetik der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von Modell III kann nach Gleichung 7 und 8 beschrieben werden.

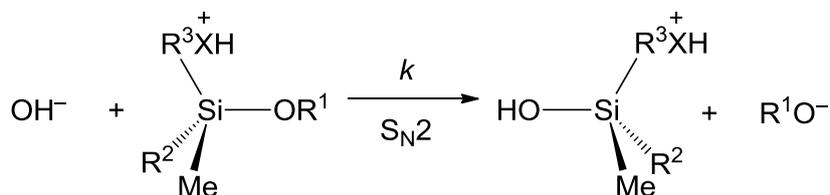
$$r = k \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] \quad (7)$$

$$k_{\text{exp}} = k \cdot [\text{OH}^-] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{\text{exp}} \sim +1 \cdot \text{pH}) \quad (8)$$

Nach Gleichung 8 ist die experimentelle Geschwindigkeitskonstante lediglich von der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante und dem pH-Wert abhängig.

Die α -, β - und γ -Aminosilane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c** und **15a–15c** werden, entsprechend dem ζ -Aminosilan **19**, unter basischen Bedingungen zu einem gewissen Anteil an der funktionellen Gruppe protoniert (aktivierte Spezies). Aufgrund des kürzeren Abstandes zwischen funktioneller Gruppe und Silicium-Atom werden die Geschwindigkeitskonstanten dieser Silane von der Protonierung an X beeinflusst. Das Elektrophil der Reaktion stellt demnach gemäß *Schema 3.22* ein Silan der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{OSiR}^2\text{Me}(\text{R}^3\text{XH}^+)$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, t\text{Bu}$; $\text{R}^3 = (\text{CH}_2), (\text{CH}_2)_2, (\text{CHMe})\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_3$; $\text{X} = \text{NH}_2, \text{N}(\text{H})\text{Me}, \text{NMe}_2, \text{Pip}$) dar.

Modell IV:



Schema 3.22

Das Hydrolysemodell IV kann mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung gemäß Gleichung 9 beschrieben werden.

$$r = k \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{R}^1\text{OSiR}^2\text{Me}(\text{R}^3\text{XH}^+)] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{R}^1\text{OSiR}^2\text{Me}(\text{R}^3\text{X})] \quad (9)$$

Gleichung 9 zeigt, dass die experimentelle Geschwindigkeitskonstante sowohl von der Konzentration des Hydroxidions $[\text{OH}^-]$ als auch des protonierten Silans $[\text{R}^1\text{OSiR}^2\text{Me}(\text{R}^3\text{XH}^+)]$ abhängt. Diese kontroverse Abhängigkeit kann in die Bereiche $\text{pH} = 7 - \text{p}K_S$ und $\text{pH} = \text{p}K_S - 12.5$ aufgeteilt werden. Im erstgenannten Bereich – pH-Werte unterhalb des jeweiligen $\text{p}K_S$ -Wertes – liegen mehr als 50% der Moleküle an der funktionellen Gruppe protoniert vor, und die OH^- -Konzentration ist gering. Aufgrund der hohen Konzentration an protoniertem Silan kann diese näherungsweise als konstant angenommen werden, und aus der steigenden OH^- -Konzentration hin zu höheren pH-Werten resultiert eine positive pH-Abhängigkeit. Im zweiten Bereich – pH-Werte oberhalb des jeweiligen $\text{p}K_S$ -Wertes – liegen weniger als 50% der Moleküle an der funktionellen Gruppe protoniert vor, während die OH^- -Konzentration verhältnismäßig hoch ist. Da nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung die Konzentration des protonierten Silans mit steigendem pH-Wert sinkt, resultiert trotz der steigenden

OH⁻-Konzentration eine negative pH-Abhängigkeit. Die theoretischen Werte von +1 und -1 (Steigungen der Linearfunktionen) stellen hierbei die Maximalwerte dar. Der Übergangsbereich dieser kontroversen pH-Abhängigkeiten spiegelt sich in den experimentellen Ergebnissen durch Abweichungen vom theoretischen Modell wider (siehe Kapitel 3.2.3.2). Der Hydrolysemechanismus der untersuchten basischen Silane sollte sich unter stark basischen Bedingungen (pH > 12.5) dem Modell III annähern.

3.2.2 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Hydrolysekinetik von der funktionellen Gruppe X, dem Abstand zwischen Silicium-Atom und funktioneller Gruppe X (CH₂, (CH₂)₂, (CHMe)CH₂, (CH₂)₃ oder (CH₂)₆; α-, β-, γ- oder ζ-Silan) und dem pD-Wert wurden eine Vielzahl an ¹H-NMR-Messungen durchgeführt. Die Hydrolyseexperimente wurden in Mischungen aus CD₃CN und D₂O bei 25 °C durchgeführt, um ein homogenes Reaktionssystem zu garantieren. Ein hoher Überschuss an Wasser (D₂O) bezogen auf das Silan bzw. die Silane ermöglichte die Auswertung der Experimente nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung und unterdrückte die Kondensationsreaktionen resultierender Silanole zu den entsprechenden Disiloxanen. Unter Verwendung der CD₃CN/D₂O-Mischung (5:1 (v/v)) wurde in den durchgeführten Hydrolyseexperimenten ein molares Silan:D₂O:CD₃CN-Verhältnis von 1:90:150 eingestellt. Zur Bestimmung der pD-Werte der jeweiligen Reaktionslösungen wurden während der Hydrolyse Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen, um die Kinetik nicht durch die pD-Wert-Messung zu beeinflussen. Da die pD-Werte in deuterierten organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen bestimmt wurden, entsprechen sie nicht den exakten pD-Werten. Allerdings stellt diese direkte Bestimmung der pD-Werte eine gute Näherung dar und erlaubt zuverlässige Aussagen über die sauren oder basischen Eigenschaften der Reaktionslösung.^[20,21]

3.2.3 Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen

Die Hydrolyseexperimente wurden als Co-Hydrolyseexperimente von zwei Silanen durchgeführt, um eine exakte Vergleichbarkeit der k_{exp} -Werte bei einem gegebenen pD-Wert zu gewährleisten. Eine Ausnahme stellte hierbei das Hydrolyseexperiment mit Silan **20** dar, welches unter sauren Bedingungen ohne einen direkten Vergleich vermessen wurde. Die pD-Werte der Hydrolysesysteme unter basischen Bedingungen wurden entweder mit Triethylamin (**16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**) oder, falls die Amine **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**,

8a–8c, 9b, 11a–11c, 12b, 14a–14c, 15a–15c und **19** in der Mischung enthalten waren, mit DCl eingestellt. Die pD-Werte der Hydrolysesysteme unter sauren Bedingungen wurden mit Ameisensäure (**16a–16c, 17a–17c, 18a–18c, 20**) oder, im Falle der Amine **11a–11c, 12b** und **14a–14c**, mit DCl eingestellt. Da pD-Werte im Bereich $pD < 7$ in Anwesenheit von basischen Aminen sehr schwer einzustellen sind, konnten nur wenige Messungen (siehe Abb. 3.5; **11a–11c, 12b, 14a–14c**) unter sauren Bedingungen durchgeführt werden. Die erhaltenen pD-abhängigen experimentellen kinetischen Daten sind in den Abbildungen 3.2–3.7 zusammengefasst. Dazu wurden die dekadischen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten (die k_{exp} -Werte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit zuvor in die Einheit $[s^{-1}]$ umgerechnet) gegen die pD-Werte aufgetragen. Aufgrund der direkten Proportionalität zwischen k_{exp} und $[D_3O^+]$ (Gleichung 3 und 6) wurde die Steigung der Ausgleichsgeraden unter sauren Bedingungen auf -1 festgelegt. Für die Silane **16a–16c, 17a–17c, 18a–18c, 19** und **20** wurde aufgrund der direkten Proportionalität zwischen k_{exp} und $[OD^-]$ (Gleichung 8) die Steigung der Ausgleichsgeraden unter basischen Bedingungen auf $+1$ festgelegt. Aufgrund der direkten Proportionalität sowohl zwischen k_{exp} und $[OD^-]$ als auch zwischen k_{exp} und $[R^1OSiR^2Me(R^3XH^+)]$ (Gleichung 9) wurden die Steigungen der Ausgleichsgeraden für die basischen α -, β - und γ -Aminosilane **4b, 4c, 5b, 6b, 6c, 7b, 7c, 8a–8c, 9b, 11a–11c, 12b, 14a–14c** und **15a–15c** im Bereich $pD = 7 - pK_S$ auf $+0.3, +0.5$ und $+1$ und im Bereich $pD = pK_S - 12.5$ auf $-0.3, -0.5$ und -1 festgelegt.

In Abbildung 3.1 ist das zugrunde gelegte Reaktionsprofil der S_N2 -Reaktion unter basischen Bedingungen am Beispiel eines Silans des Typs $MeOSiMe_2(CH_2)_2NXY$ gezeigt. Das Reaktionsprofil zeigt einen Übergangskomplex (TC), welcher zwischen einem vorangehenden (preTS) und einem nachfolgenden Übergangszustand (postTS) liegt. Die berechneten Reaktionsbarrieren (siehe Tabelle 3.2) entsprechen dem ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt relativ zu den Reaktanden.^[22]

Die experimentell bestimmten k_{exp} -Werte sind für die pD-Werte 5, 9 und 11 zusammen mit den berechneten Reaktionsbarrieren (preTS), den berechneten Energien der Übergangskomplexe (TC) relativ zu den Reaktanden und den berechneten Protonenaffinitäten in den Tabellen 3.1 und 3.2 angegeben.^[22]

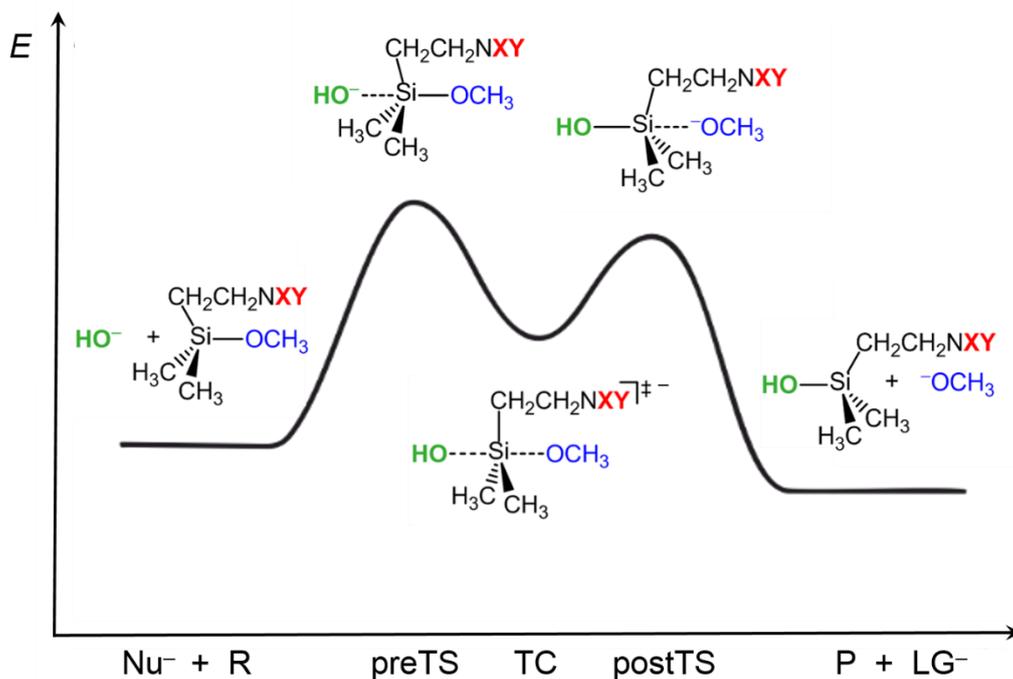
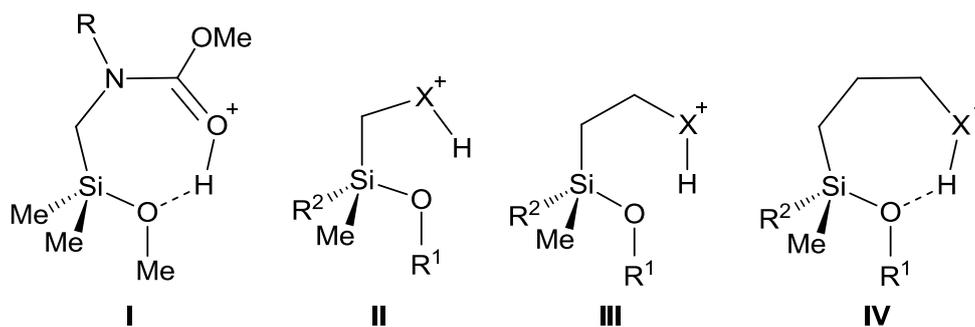


Abb. 3.1. Reaktionsprofil der S_N2 -Reaktion eines Nucleophils (Nu^-) mit einem elektrophilen Substrat $MeOSiMe_2(CH_2)_2NXY$ (R) mit der Abgangsgruppe CH_3O^- (LG^-) und der funktionellen Gruppe NXY entlang der Reaktionskoordinate zum Produkt (P).

Die Modellstrukturen, die zur Berechnung der Protonenaffinitäten der funktionellen Gruppen in α -, β - und γ -Silanen herangezogen wurden (siehe Tabelle 3.1), sind in *Schema 3.23* angegeben.



Schema 3.23

Tabelle 3.1. k_{exp} -Werte bei pD = 5 und berechnete Protonenaffinitäten für die Silane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**, **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**, **19** und **20**.¹

Verbindung	k_{exp} [h ⁻¹] (Steigung) ^[a]	Protonenaffinität [kcal mol ⁻¹]	
	(pD = 5)	Alkoxy- Abgangsgruppe	funktionelle Gruppe
4b (β-NH ₂ , SiOMe)	-	6.7 ^[b]	41.5 ^[c]
4c (γ-NH ₂ , SiOMe)	-	5.5 ^[b]	38.6 ^[d]
5b (β-NH ₂ , SiOMe [αMe])	-	-	-
6b (β-N(H)Me, SiOMe)	-	5.7 ^[b]	42.5 ^[c]
6c (γ-N(H)Me, SiOMe)	-	6.4 ^[b]	39.1 ^[d]
7b (β-NMe ₂ , SiOMe)	-	8.3 ^[b]	40.0 ^[c]
7c (γ-NMe ₂ , SiOMe)	-	6.0 ^[b]	37.5 ^[d]
8a (α-NH ₂ , SiOiPr)	-	-	-
8b (β-NH ₂ , SiOiPr)	-	-	-
8c (γ-NH ₂ , SiOiPr)	-	-	-
9b (β-NH ₂ , SiOiPr [αMe])	-	-	-
11a (α-NH ₂ , SiOtBu)	1.34 (pD = 4) ^[f]	11.8 ^[b]	42.7 ^[e]
11b (β-NH ₂ , SiOtBu)	2.72 (pD = 4) ^[f]	9.6 ^[b]	40.7 ^[c]
11c (γ-NH ₂ , SiOtBu)	>90	8.5 ^[b]	37.3 ^[d]
12b (β-NH ₂ , SiOtBu [αMe]) ^[g]	0.0191 ± 0.3773 (-1)	-	-
14a (α-NH ₂ , SiOMe [tBu]) ^[g]	0.00280 ± 0.04913 (-1)	-	-
14b (β-NH ₂ , SiOMe [tBu]) ^[g]	0.00429 ± 0.04126 (-1)	-	-
14c (γ-NH ₂ , SiOMe [tBu]) ^[g]	0.00701 ± 0.04559 (-1)	-	-
15a (α-Pip, SiOtBu)	-	-	-
15b (β-Pip, SiOtBu)	-	-	-
15c (γ-Pip, SiOtBu)	-	-	-
16a (α-NMe ₃ ⁺ , SiOMe) ^[g]	0.0767 ± 0.0251 (-1)	1.5	-
16b (β-NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	2.25 ± 0.10 (-1)	4.7	-
16c (γ-NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	4.95 ± 0.17 (-1)	7.9	-
17a (α-N(H)COOMe, SiOMe)	30.0 ± 0.1 (-1)	5.0 ^[b,h]	16.6 ^[h,i]
17b (β-N(H)COOMe, SiOMe)	15.1 ± 0.1 (-1)	-	-
17c (γ-N(H)COOMe, SiOMe)	3.01 ± 0.05 (-1)	-	-
18a (α-N(Me)COOMe, SiOMe)	1158 ± 0.03 (-1)	-	20.2 ^[h,i]
18b (β-N(Me)COOMe, SiOMe)	24.8 ± 0.1 (-1)	-	-
18c (γ-N(Me)COOMe, SiOMe)	2.27 ± 0.04 (-1)	-	-
19 (ζ-NH ₂ , SiOMe)	-	-	-
20 (ζ-Me, SiOMe)	1.32 ± 0.05 (-1)	-	-

[a] Steigungen der linearen Funktionen der k_{exp} -Werte. [b] Berechnete Protonenaffinitäten ohne Einbeziehung der Protonierung an der funktionellen Gruppe. [c] Berechnet für die Modellstruktur **III**. [d] Berechnet für die Modellstruktur **IV**. [e] Berechnet für die Modellstruktur **II**. [f] Dieser k_{exp} -Wert entspricht einem Messwert bei pD = 4. [g] Aufgrund unvermeidbarer Ungenauigkeiten des Messaufbaus und/oder zu geringer Messanzahl sind die Standardfehler sehr kleiner k_{exp} -Werte verhältnismäßig groß. [h] Diese Daten wurden Lit. [14] entnommen. [i] Berechnet für die Modellstruktur **I**.

¹ Die theoretischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. J. Poater und Herrn Prof. Dr. F. M. Bickelhaupt, Department of Theoretical Chemistry, Amsterdam Center for Multiscale Modeling der VU University Amsterdam, durchgeführt.

Tabelle 3.2. k_{exp} -Werte bei pD = 9 und 11 und berechnete Reaktionsbarrieren und Energien der Übergangskomplexe relativ zu den Reaktanden (TC) für die Silane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**, **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**, **19** und **20**.¹

Verbindung	k_{exp} [h ⁻¹] (Steigung) ^[a]	k_{exp} [h ⁻¹] (Steigung) ^[a]	Reaktions- barriere [kcal mol ⁻¹] (in H ₂ O)	TC [kcal mol ⁻¹] (in H ₂ O)
	(pD = 9)	(pD = 11)		
4b (β-NH ₂ , SiOMe)	5.53 ± 0.03 (1)	12.6 ± 0.05 (-0.5)	13.6 ^[b]	7.2 ^[b]
4c (γ-NH ₂ , SiOMe)	8.76 ± 0.04 (1)	9.20 ± 0.05 (-0.7)	14.4 ^[b]	8.2 ^[b]
5b (β-NH ₂ , SiOMe [αMe])	4.62 ± 0.03 (1)	4.89 ± 0.08 (-0.5)	14.9 ^[b]	10.7 ^[b]
6b (β-N(H)Me, SiOMe)	5.67 ± 0.06 (1)	32.4 ± 0.05 (-0.5)	11.8 ^[b]	5.4 ^[b]
6c (γ-N(H)Me, SiOMe)	1.20 ± 0.02 (0.5)	3.08 ± 0.04 (-0.4)	14.7 ^[b]	7.3 ^[b]
7b (β-NMe ₂ , SiOMe)	4.61 ± 0.03 (1)	3.48 ± 0.05 (-0.5)	12.4 ^[b]	5.6 ^[b]
7c (γ-NMe ₂ , SiOMe)	0.899 ± 0.069 (0.3)	0.324 ± 0.048 (-0.3)	13.6 ^[b]	6.2 ^[b]
8a (α-NH ₂ , SiOiPr)	17.6 ± 0.1 (1)	43.0 ± 0.1 (-0.5)	-	-
8b (β-NH ₂ , SiOiPr)	0.911 (pD = 9.5) ^[c]	0.550 ± 0.057 (-0.5)	-	-
8c (γ-NH ₂ , SiOiPr)	3.72 ± 0.09 (1)	2.06 ± 0.07 (-1)	-	-
9b (β-NH ₂ , SiOiPr [αMe])	0.239 ± 0.060 (1)	0.151 ± 0.108 (-0.5)	-	-
11a (α-NH ₂ , SiOiBu)	1.59 ± 0.22 (1)	11.8 ± 0.1 (-0.5)	16.9 ^[b]	14.4 ^[b]
11b (β-NH ₂ , SiOiBu) ^[d]	0.00274 ± 0.05673 (1)	0.0193 ± 0.0407 (-0.5)	18.9 ^[b]	15.8 ^[b]
11c (γ-NH ₂ , SiOiBu)	0.208 ± 0.054 (1)	0.355 ± 0.059 (-1)	19.1 ^[b]	16.6 ^[b]
12b (β-NH ₂ , SiOiBu [αMe]) ^[d]	0.00305 ± 0.11584 (1)	0.00603 ± 0.11166 (-0.5)	20.2 ^[b]	17.7 ^[b]
14a (α-NH ₂ , SiOMe [tBu])	10.6 (pD = 9) ^[c]	3.57 ± 0.04 (-0.5)	-	-
14b (β-NH ₂ , SiOMe [tBu]) ^[d]	0.00275 ± 0.01644 (1)	0.00388 ± 0.07374 (-0.5)	-	-
14c (γ-NH ₂ , SiOMe [tBu]) ^[d]	0.0545 ± 0.0591 (1)	0.0574 ± 0.1458 (-1)	-	-
15a (α-Pip, SiOiBu)	28.8 (pD = 9) ^[c]	27.0 ± 0.1 (-0.5)	-	-
15b (β-Pip, SiOiBu) ^[d]	0.00451 (pD = 9) ^[c]	0.00389 ± 0.09401 (-0.5)	-	-
15c (γ-Pip, SiOiBu)	0.000130 (pD = 9) ^[c]	keine Reaktion	-	-
16a (α-NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	-	21.4 (pD = 10.3) ^[c]	-	0.8
16b (β-NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	-	6.16 ± 0.06 (1)	-	3.1
16c (γ-NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	-	0.751 ± 0.097 (1)	-	6.1
17a (α-N(H)COOMe, SiOMe)	-	5.77 ± 0.08 (1)	-	-
17b (β-N(H)COOMe, SiOMe)	-	0.120 ± 0.039 (1)	-	-
17c (γ-N(H)COOMe, SiOMe)	-	0.0225 ± 0.0082 (1)	-	-
18a (α-N(Me)COOMe, SiOMe)	-	0.409 ± 0.079 (1)	-	-
18b (β-N(Me)COOMe, SiOMe) ^[d]	-	0.0868 ± 0.0718 (1)	-	-
18c (γ-N(Me)COOMe, SiOMe) ^[d]	-	0.0202 ± 0.0534 (1)	-	-
19 (ζ-NH ₂ , SiOMe) ^[d]	-	0.00609 ± 0.17066 (1)	-	-
20 (ζ-Me, SiOMe) ^[d]	-	0.00336 ± 0.15652 (1)	-	-

[a] Steigungen der linearen Funktionen der k_{exp} -Werte. [b] Berechnete Reaktionsbarrieren für die lineare Konformation des Silans ohne Einbeziehung der Protonierung an der funktionellen Gruppe. [c] Dieser k_{exp} -Wert entspricht einem Messwert bei dem in Klammern angegebenem pD-Wert. [d] Aufgrund unvermeidbarer Ungenauigkeiten des Messaufbaus und/oder zu geringer Messanzahl sind die Standardfehler sehr kleiner k_{exp} -Werte verhältnismäßig groß.

¹ Die theoretischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. J. Poater und Herrn Prof. Dr. F. M. Bickelhaupt, Department of Theoretical Chemistry, Amsterdam Center for Multiscale Modeling der VU University Amsterdam, durchgeführt.

3.2.3.1 Kinetik der Hydrolyse der nichtbasischen Silane **16a–16c**, **17a–17c** und **18a–18c**

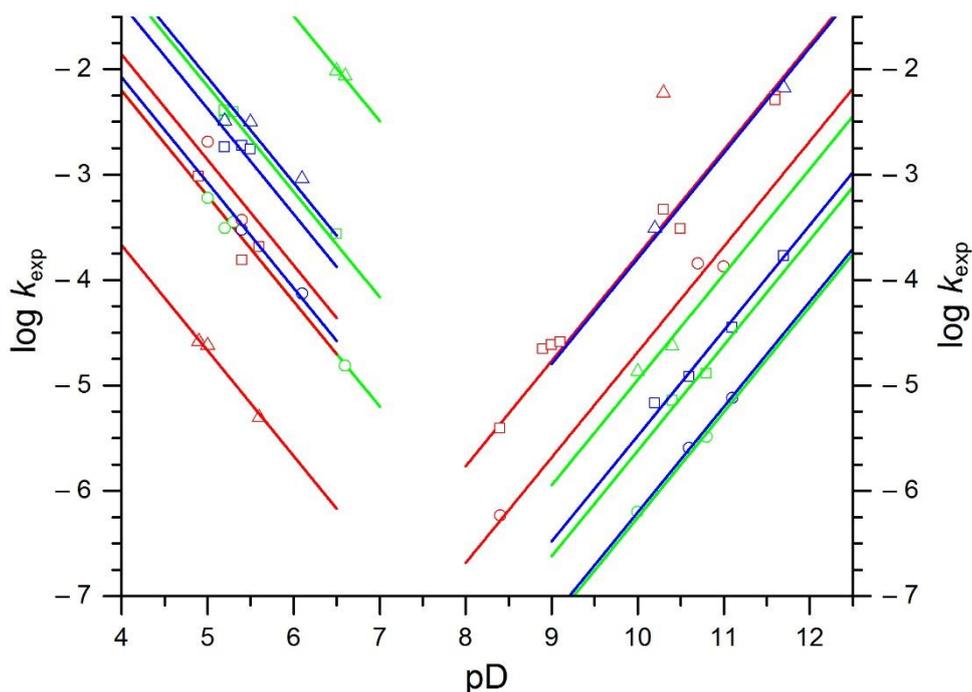


Abb. 3.2. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der α -, β - und γ -Silane **16a** (α - NMe_3^+ , SiOMe, \triangle), **16b** (β - NMe_3^+ , SiOMe, \square), **16c** (γ - NMe_3^+ , SiOMe, \circ), **17a** (α -N(H)COOMe, SiOMe, \triangle), **17b** (β -N(H)COOMe, SiOMe, \square), **17c** (γ -N(H)COOMe, SiOMe, \circ), **18a** (α -N(Me)COOMe, SiOMe, \triangle), **18b** (β -N(Me)COOMe, SiOMe, \square) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, SiOMe, \circ) als Funktion der pD -Werte.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zeigen die ermittelten Hydrolysegeschwindigkeiten der nichtbasischen Silane **16a–16c**, **17a–17c** und **18a–18c** unter sauren Bedingungen eine negative (Steigung -1) und unter basischen Bedingungen eine positive pD -Abhängigkeit (Steigung $+1$) (siehe Abb. 3.2). Vorab ist zu erwähnen, dass die aus einer früheren Arbeit^[14] ermittelten k_{exp} -Werte der Silane **16a**, **16c**, **17a**, **17c** und **18a** mit denen aus vorliegender Arbeit sehr gut übereinstimmen und sich die Geschwindigkeitskonstanten der β -Silane **16b–18b** und des γ -Silans **18c** in die beobachtete Reihenfolge der Reaktivitäten einreihen. Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der experimentell (k_{exp} -Werte bei $pD = 5, 11$) und theoretisch bestimmten Daten aus Tabelle 3.1 und 3.2 diskutiert.

Unter sauren Bedingungen nimmt die Reaktivität der kationischen Silane **16a–16c** ($X = \text{NMe}_3^+$) in der Reihenfolge γ ($k_{\text{exp}} = 4.95 \text{ h}^{-1}$) $>$ β ($k_{\text{exp}} = 2.25 \text{ h}^{-1}$) $>$ α ($k_{\text{exp}} = 7.67 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) ab, wobei das α -Silan um zwei Größenordnungen langsamer hydrolysiert als das entsprechende β - und γ -Silan. Im Gegensatz dazu zeigen die k_{exp} -Werte der Carbamate **17a–17c** ($X = \text{N(H)COOMe}$) und **18a–18c** ($X = \text{N(Me)COOMe}$) die umgekehrte Reihenfolge der Reaktivitäten ($\alpha > \beta > \gamma$). Hierbei reagiert das α -Silan mit der NMe-Einheit **18a** ($k_{\text{exp}} = 1158 \text{ h}^{-1}$) deutlich schneller als

das entsprechende NH-Analogon **17a** ($k_{\text{exp}} = 30.0 \text{ h}^{-1}$), während für die jeweiligen β - und γ -Silanpaare **17b** ($k_{\text{exp}} = 15.1 \text{ h}^{-1}$)/**18b** ($k_{\text{exp}} = 24.8 \text{ h}^{-1}$) und **17c** ($k_{\text{exp}} = 3.01 \text{ h}^{-1}$)/**18c** ($k_{\text{exp}} = 2.27 \text{ h}^{-1}$) verhältnismäßig ähnliche k_{exp} -Werte beobachtet wurden.

Die experimentellen Beobachtungen unter sauren Bedingungen lassen sich wie folgt erklären: Unter sauren Bedingungen wird die Hydrolysegeschwindigkeit der kationischen Silane **16a–16c** hauptsächlich durch die Protonenaffinitäten der Methoxy-Abgangsgruppe ($\gamma\text{-NMe}_3^+$: $7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ > $\beta\text{-NMe}_3^+$: $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ > $\alpha\text{-NMe}_3^+$: $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestimmt, die mit zunehmender Stärke des elektronenziehenden Effektes der funktionellen Gruppe X auf das Silicium-Zentrum abnimmt. Für die Carbamate kann zwischen der Protonierung an der Methoxy-Abgangsgruppe und der Protonierung des Carbonyl-Sauerstoffatoms der funktionellen Gruppe unterschieden werden. Die berechneten Protonenaffinitäten des α -Silans **17a** (MeO: $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; N(H)COOMe: $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) deuten auf eine bevorzugte Protonierung an der funktionellen Gruppe hin, welche eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu der Methoxy-Abgangsgruppe ausbilden kann. Eine solche H-Brücke unterstützt den Austritt der Abgangsgruppe und führt demnach zu einer Beschleunigung der Hydrolyse. Im Falle der α -Silane **17a** und **18a** resultiert die bevorzugte Ausbildung eines 7-Rings (Struktur **I**, *Schema 3.23*), während die 8- und 9-Ringe im Falle der entsprechenden β - und γ -Silane weniger begünstigt sind. Demnach bestätigt der Protonentransfer zwischen der protonierten funktionellen Gruppe und der Abgangsgruppe die experimentell ermittelte Reihenfolge der Hydrolyseaktivitäten $\alpha > \beta > \gamma$ und wird daher als dominierender Effekt betrachtet, während der entgegengesetzte Effekt der Protonenaffinitäten der Methoxy-Abgangsgruppen vernachlässigt werden kann. Der Vergleich der berechneten Protonenaffinitäten der funktionellen Gruppen von **17a** (16.6 h^{-1}) und **18a** (20.2 h^{-1}) stimmt ebenfalls mit dem größeren k_{exp} -Wert von **18a** gegenüber **17a** überein. Je nach Basizität der funktionellen Gruppe liegen die Carbamate in größeren oder kleineren Anteilen (N(Me)COOMe > N(H)COOMe) protoniert vor, und ihre Hydrolysegeschwindigkeit wird folglich mehr oder weniger beschleunigt.

Unter basischen Bedingungen zeigt das kationische α -Silan **16a** (pD = 10.3, $k_{\text{exp}} = 21.4 \text{ h}^{-1}$) einen größeren k_{exp} -Wert als das entsprechende β -Silan **16b** (pD = 11, $k_{\text{exp}} = 6.16 \text{ h}^{-1}$), welches wiederum um eine Größenordnung schneller hydrolysiert als das γ -Silan **16c** (pD = 11, $k_{\text{exp}} = 7.51 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$). Demnach hydrolysieren die kationischen Silane unter basischen pD-Werten in umgekehrter Reihenfolge ($\alpha > \beta > \gamma$), als unter sauren Bedingungen beobachtet wurde. Im basischen Milieu erfolgt keine Protonierung, und die k_{exp} -Werte der Silane werden hauptsächlich durch die Elektrophilie des Silicium-Zentrums kontrolliert. Die Stärke der

Elektrophilie nimmt mit steigendem elektronenziehendem Effekt der funktionellen Gruppe X auf das Silicium-Atom zu. Aufgrund der unterschiedlichen Entfernungen zwischen dem Silicium-Atom und der funktionellen Gruppe X ($n = 1, 2, 3$) reagieren Silane mit gleicher X-Funktion unter basischen Bedingungen generell in der Reihenfolge $\alpha > \beta > \gamma$. Die berechneten Energien der intermediären Übergangskomplexe (TC) der kationischen Silane **16a–16c** (α -NMe₃⁺: 0.8 kcal mol⁻¹ < β -NMe₃⁺: 3.1 kcal mol⁻¹ < γ -NMe₃⁺: 6.1 kcal mol⁻¹) bestätigen dies. Weiterhin wurde beobachtet, dass α -Silane meist einen deutlich größeren Einfluss der elektronegativen Gruppen auf die Hydrolysegeschwindigkeit erfahren als entsprechende β - und γ -Silane. Dies zeigt beispielsweise der Reaktivitätsvergleich der Carbamate **17a–17c** und **18a–18c**. Während das α -Silan mit der NH-Einheit **17a** ($k_{\text{exp}} = 5.77 \text{ h}^{-1}$) deutlich schneller hydrolysiert als das entsprechende NMe-Analogon **18a** ($k_{\text{exp}} = 4.09 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$), zeichnen sich die jeweiligen β - und γ -Silanpaare **17b** ($k_{\text{exp}} = 1.20 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$)/**18b** ($k_{\text{exp}} = 8.68 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) und **17c** ($k_{\text{exp}} = 2.25 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$)/**18c** ($k_{\text{exp}} = 2.02 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) durch verhältnismäßig ähnliche k_{exp} -Werte aus. Auffällig ist, dass trotz höherer Basizität des NMe-Carbamates **18a** eine größere Ratenkonstante für das NH-Analogon **17a** festgestellt wurde. Unter diesen stark basischen Bedingungen spielt die Basizität der Carbamate eine untergeordnete Rolle, da keine Protonierung der funktionellen Gruppen stattfindet. Die erhöhte Reaktivität von **17a** ist auf die NH-Einheit zurückzuführen, welche in der Lage ist, eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem sich nähernden Nukleophil OD⁻ auszubilden. Auf diese Weise wird in der räumlichen Nähe des elektrophilen Silicium-Zentrums eine hohe lokale Konzentration des Nukleophils erzeugt, die zu einer vergrößerten Hydrolysegeschwindigkeit führt. Durch den formalen Austausch der N(H)COOMe-Funktion durch eine N(Me)COOMe-Einheit ist eine solche H-Brücke nicht mehr möglich. Unter basischen Bedingungen stellt das kationische Silan **16a** (α -NMe₃⁺) mit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante von 21.4 h⁻¹ das reaktivste unter den nichtbasischen Silanen dar. Der Grund für diese äußerst hohe Reaktivität ist die dauerhaft positiv geladene funktionelle Gruppe, welche zum einen eine sehr hohe Elektrophilie des Silicium-Zentrums zur Folge hat und zum anderen, bedingt durch Austausch von OD⁻-Anionen mit dem ursprünglichen Gegenion Γ^- , zu einer hohen lokalen Konzentration des Nukleophils in der Umgebung des Silicium-Atoms führt.

3.2.3.2 Kinetik der Hydrolyse der basischen Silane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c** und **15a–15c**

Verglichen mit den nichtbasischen Silanen zeigen die basischen Silane ($pK_S = 9.0\text{--}10.1$)^[23] unter sauren Bedingungen ein ähnliches Hydrolyseverhalten (negative pD-Abhängigkeit mit einer Steigung der Linearfunktion von -1), während sie unter basischen Bedingungen eine wechselnde pD-Abhängigkeit aufweisen (siehe Abb. 3.3–3.6). Während die Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $pD = 7$ bis zum jeweiligen pK_S -Wert ansteigen, wurde eine negative pD-Abhängigkeit vom pK_S -Wert bis $pD = 12.5$ beobachtet ($pD = pK_S \rightarrow \text{max. } k_{\text{exp}}$ -Wert). Um dieses Verhalten erklären zu können, müssen zunächst die zugrundeliegenden Effekte konkretisiert werden. Gemäß der Henderson-Hasselbalch-Gleichung liegen bei diesem pD-Wert 50% der Moleküle an der Amino-Gruppe protoniert vor. Diese Protonierung führt zu einer stark elektronenziehenden, positiv geladenen Ammonium-Gruppe, welche die Elektrophilie des Silicium-Zentrums und somit die Reaktivität des Silans erhöht. Zusätzlich ist die protonierte funktionelle Gruppe, wie bereits im Falle der Carbamate diskutiert, zu der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zur Alkoxy-Abgangsgruppe ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) befähigt, die den Austritt der Abgangsgruppe unterstützt und somit zu einer weiteren Beschleunigung der Hydrolyse führt. Da Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt in nahezu linearer Anordnung vorliegen, erfährt eine solche H-Brücke in den resultierenden siebengliedrigen Ringen der γ -Silane (*Schema 3.23*, Struktur **IV**) eine deutlich höhere Stabilität als in den hypothetischen fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen der α - und β -Silane. Für Letztere werden daher die nichtcyclischen Strukturen **II** und **III** (*Schema 3.23*) angenommen. Für basische (Aminoalkyl)silane folgt aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung bei $pD = pK_S$ eine äquimolare Zusammensetzung an aktiviertem (protoniertem) Silan (Elektrophil) und Hydroxid-Anion (Nukleophil), wodurch die k_{exp} -Werte das Maximum erreichen. Zusammenfassend werden die Hydrolysegeschwindigkeiten der α -, β - und γ -Aminosilane unter basischen Bedingungen durch zwei unabhängige Parameter kontrolliert – die Elektrophilie des Silicium-Zentrums (α -, β - und γ -Silane) und die Ausbildung einer intramolekularen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung zwischen der protonierten Amino-Funktion und der Alkoxy-Abgangsgruppe (γ -Silane). Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der experimentell (k_{exp} -Werte bei $pD = 5, 9, 11$) und theoretisch bestimmten Daten aus Tabelle 3.1 und 3.2 diskutiert.

Das Hydrolyseverhalten der β - und γ -funktionalisierten Methoxysilane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b** und **7c** wurde ausschließlich im Basischen bestimmt (Abb. 3.3), da sich die Einstellung von sauren pD-Werten mittels DCl als schwierig erwies. Bei Verwendung der schwächeren

Ameisensäure führte die erforderliche hohe Konzentration der organischen Säure zu verfälschten Ergebnissen. Aufgrund ihrer sehr hohen k_{exp} -Werte (nicht erfassbar für den in dieser Studie verwendeten Messaufbau) wurden die entsprechenden α -Silane nicht untersucht.

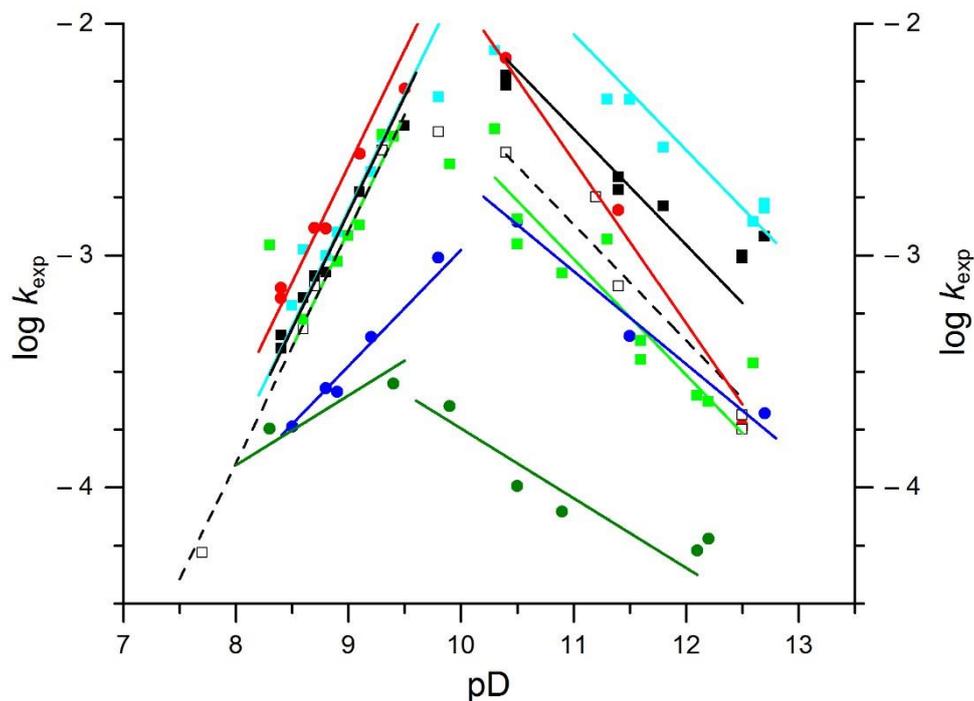


Abb. 3.3. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der β -Silane **4b** (β -NH₂, SiOMe, ■), **5b** (β -NH₂ [α Me], SiOMe, □), **6b** (β -N(H)Me, SiOMe, ■), **7b** (β -NMe₂, SiOMe, ■) und der γ -Silane **4c** (γ -NH₂, SiOMe, ●), **6c** (γ -N(H)Me, SiOMe, ●), **7c** (γ -NMe₂, SiOMe, ●) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der problematischen Einstellung saurer pD-Werte wurden diese (Aminoalkyl)silane ausschließlich unter basischen Bedingungen untersucht.

In dem pD-Bereich unterhalb der pK_S -Werte wurden für die β -Silane **4b–7b** nahezu identische Geschwindigkeitskonstanten ($pD = 9$, $k_{\text{exp}} = 4.61\text{--}5.67 \text{ h}^{-1}$) ermittelt, während die unterschiedlichen Amino-Gruppen die Hydrolyse der entsprechenden γ -Silane stärker beeinflussen. Demnach weist das Silan **4c** (γ -NH₂, $k_{\text{exp}} = 8.76 \text{ h}^{-1}$) bei einem pD-Wert von 9 eine deutlich höhere Reaktivität auf als seine Derivate **6c** (γ -N(H)Me, $k_{\text{exp}} = 1.20 \text{ h}^{-1}$) und **7c** (γ -NMe₂, $k_{\text{exp}} = 8.99 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$). Auch die Steigungen der Linearfunktionen der logarithmierten k_{exp} -Werte verringern sich mit abnehmender Protonenzahl an der funktionellen Gruppe im Falle der γ -Silane (**4c**: +1 > **6c**: +0.5 > **7c**: +0.3).

In diesem pD-Bereich ist die Konzentration an protoniertem Silan verhältnismäßig hoch (> 50%) und sinkt in Richtung des pK_S -Wertes. Trotzdem wurde für alle Silane eine positive pD-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit beobachtet, welche die dominierende Einflussnahme der steigenden Nukleophilkonzentration verdeutlicht. Wie in Kapitel 3.2.1 (Modell IV) beschrieben, wird angenommen, dass die hohe Konzentration an protonierter Spezies als nahezu konstant angesehen werden kann und diese daher die Ratenkonstanten nur

in geringem Maße beeinflusst. Die positive Ladung der Ammonium-Gruppe induziert einen vergleichbar starken elektronenziehenden Effekt, resultierend in ähnlicher Elektrophilie und Reaktivität der β -Silane **4b–7b**. Die k_{exp} -Werte der protonierten γ -Silane hingegen unterscheiden sich deutlich aufgrund der mit abnehmender Protonenzahl ($\text{NH}_2 > \text{N(H)Me} > \text{NMe}_2$) statistisch verringerten Fähigkeit der funktionellen Gruppen, eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) mit der Abgangsgruppe einzugehen. Diese Tatsache führt somit zu unterschiedlichen Konzentrationen an aktivierten γ -Silanen. Die im Falle der Methylamino- und Dimethylamino-funktionalisierten γ -Silane geringeren Konzentrationen konkurrieren stärker mit dem entgegengesetzten Effekt der steigenden Nukleophilkonzentration und ergeben die von +1 abweichenden Steigungen der linearen $\log k_{\text{exp}}$ -Wert-Funktionen.

Beim Übergang von pD 9 zu pD 11 wurden unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten der β -Silane **4b–7b** beobachtet, während sich die Reaktivitätsordnung der γ -Silane **4c**, **6c** und **7c** ($\gamma\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 9.20 \text{ h}^{-1} > \gamma\text{-N(H)Me}$, $k_{\text{exp}} = 3.08 \text{ h}^{-1} > \gamma\text{-NMe}_2$, $k_{\text{exp}} = 3.24 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) bei beiden pD-Werten ähnlich verhält. Interessanterweise ist Verbindung **6b** ($\beta\text{-N(H)Me}$) mit einem k_{exp} -Wert von 32.4 h^{-1} die reaktivste unter den β -Silanen. Das entsprechende NH_2 -Analogon **4b** ($k_{\text{exp}} = 12.6 \text{ h}^{-1}$) hydrolysiert wie erwartet schneller als sein sterisch anspruchsvolleres Derivat **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], $k_{\text{exp}} = 4.89 \text{ h}^{-1}$) und als **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, $k_{\text{exp}} = 3.48 \text{ h}^{-1}$). Eine weitere Besonderheit der β -Silane sind ihre verhältnismäßig flachen Steigungen (-0.5) der linearen $\log k_{\text{exp}}$ -Funktionen.

Im pD-Bereich oberhalb der pK_s -Werte liegt der geringere Anteil ($< 50\%$) der Silane an der Amino-Gruppe protoniert vor, wobei die Nukleophilkonzentration $[\text{OD}^-]$ sehr hoch ist und in Richtung des pD-Wertes 12.5 weiter zunimmt. Wird $[\text{OD}^-]$ nun als konstant betrachtet, überwiegt der Einfluss der abnehmenden Konzentration an aktivierter (protonierter) Spezies auf die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse und resultiert in den negativen pD-Abhängigkeiten der logarithmierten k_{exp} -Werte. Allerdings verdeutlichen die flachen Steigungen der Linearfunktionen der β -Silane, dass deren nichtprotonierte Spezies ebenfalls eine ausreichend hohe Reaktivität besitzt, sodass die steigende Nukleophilkonzentration eine konkurrierende Auswirkung auf die Abnahme der entsprechenden k_{exp} -Werte ausübt. Die Reihenfolge der k_{exp} -Werte untereinander (**6b** $>$ **4b** $>$ **7b**) korreliert mit der unterschiedlichen Basizität ihrer funktionellen Gruppen (**6b**, $\text{pK}_\text{s} = 10.1 >$ **4b**, $\text{pK}_\text{s} = 9.9 >$ **7b**, $\text{pK}_\text{s} = 9.3$; Abb. 8.99), welche durch die entsprechenden berechneten Protonenaffinitäten der β - und γ -Silane **6** (**b**: $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, **c**: $39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$), **4** (**b**: $41.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, **c**: $38.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **7** (**b**: $40.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, **c**: $37.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestätigt wurde. Des Weiteren resultiert die α -Methylierung der Aminoalkyl-Gruppe von **4b** (\rightarrow **5b**) aufgrund sterischer Ursachen in einer

reduzierten Reaktivität des Derivates **5b**, was mit den berechneten Reaktionsbarrieren von **4b** (13.6 kcal mol⁻¹) und **5b** (14.9 kcal mol⁻¹) übereinstimmt. Die Reaktivitätsunterschiede der γ -Silane (**4c** > **6c** > **7c**) hingegen korrelieren nicht mit ihrer unterschiedlichen Basizität, sondern, wie in dem pD-Bereich unterhalb der pK_S-Werte beobachtet, mit der Fähigkeit zur Ausbildung der intramolekularen N–H···O-Wasserstoffbrückenbindung. Dies wird auch hier durch die voneinander abweichenden Steigungen (**4c**, NH₂: -0.7 > **6c**, N(H)Me: -0.4 > **7c**, NMe₂: -0.3) deutlich. Weiterhin hydrolysieren alle β -Silane bei einem pD-Wert von 11 schneller als ihre entsprechenden γ -Analoge. Dies lässt darauf schließen, dass die Ratenkonstanten in diesem pD-Bereich hauptsächlich durch die Elektrophilie der Silicium-Zentren kontrolliert werden. Die berechneten Reaktionsbarrieren der entsprechenden Silane belegen den allgemeinen Trend der k_{exp} -Werte ($\beta > \gamma$). Entgegen diesen Berechnungen wurde jedoch bei pD-Werten unterhalb des pK_S-Wertes (pD = 9) für das γ -Silan **4c** (8.76 h⁻¹) ein höherer k_{exp} -Wert ermittelt als für das entsprechende β -Silan **4b** (5.53 h⁻¹). Da der Einfluss der Protonierung auf die Hydrolysegeschwindigkeit in diesem pD-Bereich zunimmt und das γ -Silan mit der NH₂-Funktion (**4c**) aufgrund der größeren Protonenzahl eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung der H-Brückenbindung besitzt als seine Methylamino- und Dimethylamino-Derivate, hydrolysiert **4c** hier etwas schneller als sein elektrophileres β -Analogon **4b**. Vereinzelt Unstimmigkeiten zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Daten tauchen bei dem Vergleich der Reaktionsbarrieren zwischen den β -Silanen **7b** (12.4 kcal mol⁻¹) und **4b** (13.6 kcal mol⁻¹) sowie zwischen dem γ -Silan **7c** (13.6 kcal mol⁻¹) und seinen Derivaten **4c** (14.4 kcal mol⁻¹) und **6c** (14.7 kcal mol⁻¹) auf. Diese Diskrepanzen sind auf die Modellsysteme der theoretischen Berechnungen zurückzuführen, bei denen die Protonierung der funktionellen Gruppe und demzufolge die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht berücksichtigt wurden.

Des Weiteren wurde die Reaktivität durch Einführung sterisch anspruchsvollerer Gruppen reduziert, um die Vermessung der Hydrolysegeschwindigkeit einiger α -Silane zu ermöglichen. Hierzu wurde die Methoxy-Abgangsgruppe durch eine Isopropoxy- (**8a–8c**, **9b**; Abb. 3.4) oder *t*-Butoxy-Funktion (**11a–11c**, **12b**; Abb. 3.5) sowie eine der Methyl-Einheiten durch einen *t*-Butyl-Substituenten (**14a–14c**; Abb. 3.5) ersetzt.

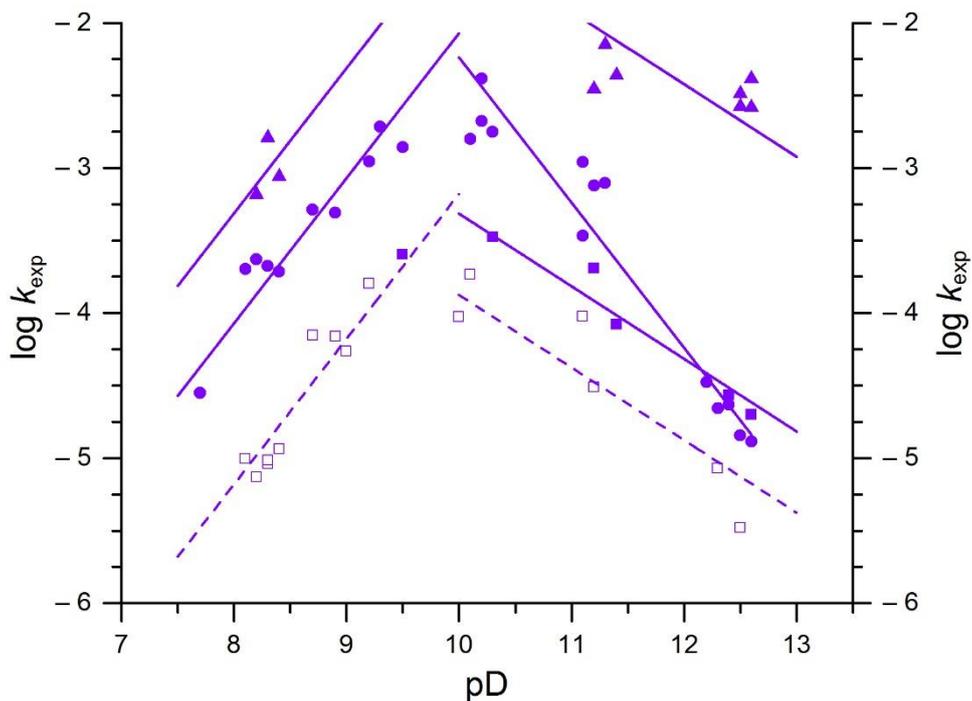


Abb. 3.4. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte des α -Silans **8a** (α -NH₂, SiOiPr, ▲), der β -Silane **8b** (β -NH₂, SiOiPr, ■) und **9b** (β -NH₂ [α Me], SiOiPr, □) und des γ -Silans **8c** (γ -NH₂, SiOiPr, ●) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der problematischen Einstellung saurer pD-Werte wurden diese (Aminoalkyl)silane ausschließlich unter basischen Bedingungen untersucht.

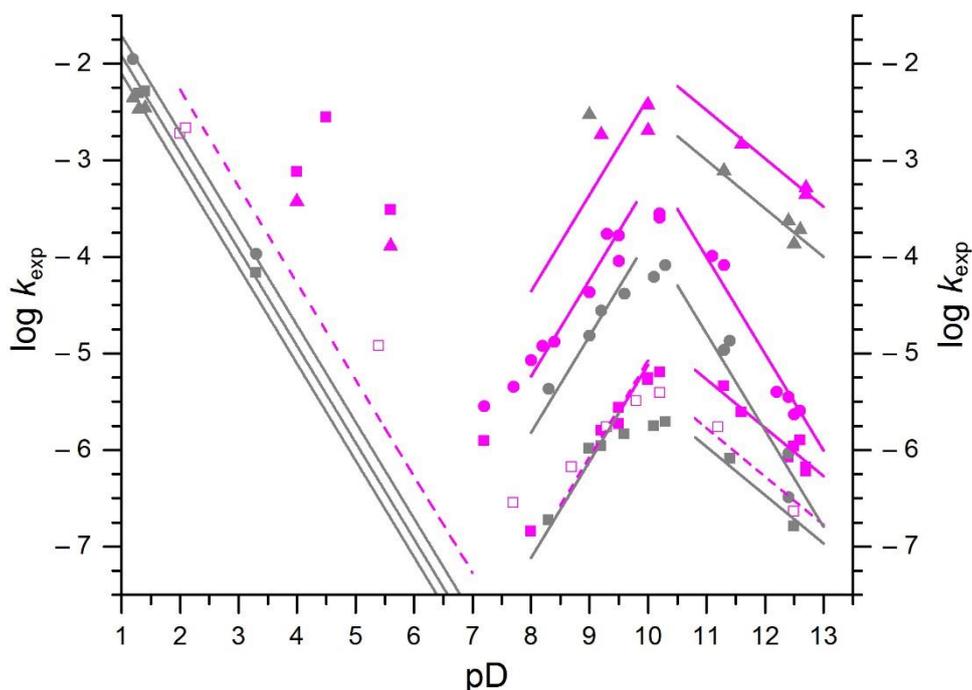


Abb. 3.5. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der α -Silane **11a** (α -NH₂, SiOtBu, ▲) und **14a** (α -NH₂ [*t*Bu], SiOMe, ▲), der β -Silane **11b** (β -NH₂, SiOtBu, ■), **12b** (β -NH₂ [α Me], SiOtBu, □) und **14b** (β -NH₂ [*t*Bu], SiOMe, ■) und der γ -Silane **11c** (γ -NH₂, SiOtBu, ●) und **14c** (γ -NH₂ [*t*Bu], SiOMe, ●) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse konnten die k_{exp} -Werte des Silans **11c** unter sauren Bedingungen nicht bestimmt werden.

Aufgrund der bisher beibehaltenen elektronischen Beschaffenheit der Alkoxy-Funktion (MeO) sollte letztere Variation einen klaren Vergleich zwischen diesen Isopropoxy- und *t*-Butoxy- und den zuvor diskutierten Methoxysilanen ermöglichen. Ferner konnten mithilfe dieser strukturellen Modifikationen einige erfolgreiche Messungen von (Aminoalkyl)silanen (**11a–11c**, **12b** und **14a–14c**) unter sauren Bedingungen durchgeführt werden.

Die Ratenkonstanten der α -, β - und γ -Silane **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b** und **14a–14c** zeigen entlang der basischen pD-Skala einen mit den Ergebnissen für die entsprechenden Methoxysilane (Abb. 3.3) vergleichbaren Hydrolyseverlauf ($pK_s = \text{Maximum}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit konzentriert sich der nächste Abschnitt zunächst auf die Interpretation des Hydrolyseverhaltens der Isopropoxy- und *t*-Butoxysilane unter basischen Bedingungen, anschließend werden die Ergebnisse für die Verbindungen **14a–14c** (SiOMe, [*t*Bu]) und das Hydrolyseverhalten unter sauren Bedingungen diskutiert.

Bei einem pD-Wert von 9 ist die Reaktivität der α -Silane **8a** ($k_{\text{exp}} = 17.6 \text{ h}^{-1}$) und **11a** ($k_{\text{exp}} = 1.59 \text{ h}^{-1}$) signifikant höher als die der jeweiligen γ -Silane (**8c**, $k_{\text{exp}} = 3.72 \text{ h}^{-1}$; **11c**, $k_{\text{exp}} = 2.08 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$), welche wiederum schneller hydrolysieren als die β -Silane **8b** (pD = 9.5, $k_{\text{exp}} = 9.11 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) und **11b** ($k_{\text{exp}} = 2.74 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Das selbe Reaktivitätsverhalten ($\alpha > \gamma > \beta$) wurde für diese Silane bei pD-Werten oberhalb des pK_s -Wertes beobachtet. Die α -Methylierung des β -Silans **12b** ($k_{\text{exp}} = 3.05 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) weist bei pD 9 im Vergleich mit **11b** keine erwähnenswerte Auswirkung auf die Hydrolysegeschwindigkeit auf, wohingegen unter stark basischen Bedingungen (pD = 11) eine deutlich reduzierte Reaktivität der verzweigten Silane **9b** ($k_{\text{exp}} = 1.51 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) und **12b** ($k_{\text{exp}} = 6.03 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) im Vergleich zu ihren linearen Analoga **8b** ($k_{\text{exp}} = 5.50 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) und **11b** ($k_{\text{exp}} = 1.93 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) ermittelt wurde. Trotz der hohen Standardfehler einiger dieser Datenpunkte (siehe Tabelle 3.1) können die resultierenden Tendenzen, vergleichbar mit denen des Methoxysilan-Paares **4b/5b**, zur Diskussion herangezogen werden. Dieses Verhalten sagt aus, dass die Beeinflussung der Hydrolysekinetik durch erhöhten sterischen Anspruch in α -Position für aktivierte β -Silane (pD = 9) vernachlässigbar ist, während sie für die nichtprotonierte Spezies an Bedeutung gewinnt. Demnach wird die Annahme unterstützt, dass der beschleunigende Effekt der protonierten funktionellen Gruppe um einiges einflussreicher in dem pD-Bereich unterhalb des pK_s -Wertes (pD = 9) ist, als oberhalb (pD = 11). Im Widerspruch hierzu hydrolysieren die Isopropoxysilane **8a–8c** sowohl bei pD = 9 als auch bei pD = 11 deutlich schneller als deren sterisch anspruchsvolleren *t*-Butoxy-Derivate **11a–11c**. Die sehr sperrigen verzweigten Alkoxy-Substituenten befinden sich in nächster Nähe des Silicium-Zentrums, weshalb der sterische Anspruch (*i*PrO < *t*BuO) in diesen Silanen einen höheren Einfluss auf die

Hydrolysegeschwindigkeit haben sollte als in den Silanen mit α -Methyl-Substitution (**5b**, **9b**, **12b**). Interessanterweise zeigt der Vergleich der einzelnen Silanserien gleicher Alkoxy-Gruppen untereinander, dass sich die α -, β - und γ -Silane der Isopropoxy- sowie der *t*-Butoxysilane durch eine grundsätzlich andere Reaktivitätsverteilung ($\alpha > \gamma > \beta$) verglichen mit den entsprechenden Methoxysilanen ($(\alpha >)^{[14]} \beta > \gamma$) auszeichnen. Die erhöhte Reaktivität der γ -Silane **8c** und **11c** gegenüber den β -Analoga **8b** und **11b** unter basischen Bedingungen lässt sich wie folgt erklären: Durch den steigenden sterischen Anspruch der Abgangsgruppen ($\text{MeO} < i\text{PrO} < t\text{BuO}$) wird der Angriff des Nucleophils auf das elektrophile Silicium-Zentrum zunehmend beeinträchtigt und hat somit eine Reduzierung der Hydrolysegeschwindigkeit zur Folge. Die Protonierung der funktionellen Gruppe jedoch erhöht wiederum die Ratenkonstanten aufgrund der positiv geladenen, stark elektronenziehenden Ammonium-Gruppen ($\alpha \gg \beta > \gamma$). Eine zusätzliche Beschleunigung erfahren die γ -Silane durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (Struktur **IV**, *Schema 3.23*). Die k_{exp} -Werte von **8b**, **8c**, **11b** und **11c** zeigen, dass die unterschiedliche Elektrophilie der Silicium-Atome in diesen β - und γ -Silanen die Hydrolysegeschwindigkeit nur gering beeinflusst, im Gegensatz zu der Ausbildung einer N–H \cdots O-Bindung, welche den Austritt der Abgangsgruppe (reduzierte Reaktionsbarriere des postTS) unterstützt. Weiterhin wird angenommen, dass die cyclische Struktur **IV** der γ -Silane ebenfalls reduzierte Reaktionsbarrieren des preTS (geschwindigkeitsbestimmend) hervorruft, indem der Rückseitenangriff durch die Wegdrehung der Aminoalkyl-Kette bevorzugt wird. Die berechneten Reaktionsbarrieren der Silane **11a** (16.9 kcal mol⁻¹), **11b** (18.9 kcal mol⁻¹) und **11c** (19.1 kcal mol⁻¹) stimmen mit der experimentell ermittelten deutlich höheren Reaktivität des α -Silans **11a** überein. Der Widerspruch der nahezu identischen Reaktionsbarrieren von Silan **11b** und **11c** mit ihren k_{exp} -Werten wird auf die für die Berechnungen verwendeten Modellsysteme zurückgeführt, bei denen die Protonierung an der funktionellen Gruppe vernachlässigt wurde. Demnach beschreiben die berechneten Reaktionsbarrieren lediglich die unterschiedlichen elektronenziehenden Effekte der unprotonierten Amino-Gruppen auf das Silicium-Zentrum der α -, β - und γ -Silane. Eine erhöhte Reaktivität der γ -Silane gegenüber den β -Silanen tritt folglich auf, sobald der nukleophile Angriff in dem Maße beeinträchtigt ist, dass die geringfügig höhere Elektrophilie eines β -Silans vernachlässigbar wird und die Beschleunigung des γ -Silans durch eine intramolekulare N–H \cdots O-Bindung überwiegt.

Um die Frage zu klären, ob der Grund für diese unerwartete Reaktivität ($\gamma > \beta$) tatsächlich auf dem gehinderten Nucleophilangriff beruht und nicht ein Ergebnis der veränderten elektronischen Eigenschaften der Alkoxy-Abgangsgruppe ($\text{MeO} \rightarrow i\text{PrO}/t\text{BuO}$) ist, wurde die Hydrolysekinetik der Silane **14a–14c** untersucht. Diese besitzen eine Methoxy-

Abgangsgruppe, die einen klaren Vergleich mit den Silanen **4b**, **4c**, **6b**, **6c**, **7b** und **7c** ($(\alpha >)^{[14]} \beta > \gamma$) zulässt, und eine Silicium-gebundene *t*-Butyl-Gruppe, welche eine mit den Silanen **11a–11c** ($\alpha > \gamma > \beta$) vergleichbare sterische Hinderung erzeugt. Wie erwartet hydrolysiert das γ -Silan **14c** ($k_{\text{exp}} = 5.45 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) bei einem pD-Wert von 9 deutlich langsamer als das entsprechende α -Silan **14a** ($k_{\text{exp}} = 10.6 \text{ h}^{-1}$) und um eine Größenordnung schneller als sein β -Analogon **14b** ($k_{\text{exp}} = 2.75 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Dieses Reaktivitätsverhalten ($\alpha > \gamma > \beta$) wurde ebenfalls in dem Bereich $\text{pD} > \text{p}K_{\text{s}}$ ($\text{pD} = 11$) gefunden und bestätigt die Annahme, dass die sperrigen Isopropoxy- und *t*-Butoxy-Abgangsgruppen aufgrund ihrer sterischen Abschirmung des Silicium-Zentrums die beschleunigende Wirkung der N–H \cdots O-Bindungen in γ -Silanen hervorheben.

Unter sauren Bedingungen ($\text{pD} = 4$) folgen die Ratenkonstanten der *t*-Butoxysilane **11a–11c** derselben Reihenfolge (**11c**, $\gamma\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1} > \mathbf{11b}$, $\beta\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 2.72 \text{ h}^{-1} > \mathbf{11a}$, $\alpha\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 1.34 \text{ h}^{-1}$), wie sie bereits für die kationischen Silane **16a–16c** (α -, β - und $\gamma\text{-NMe}_3^+$) beobachtet wurde. Dementsprechend sollte das Hydrolyseverhalten von **11a–11c** unter eindeutig sauren Bedingungen ebenfalls hauptsächlich durch die Protonenaffinitäten der Alkoxy-Gruppe beeinflusst werden. Die entsprechenden Berechnungen (**11a**: $11.8 \text{ kcal mol}^{-1} > \mathbf{11b}$: $9.6 \text{ kcal mol}^{-1} > \mathbf{11c}$: $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) berücksichtigten jedoch keine zusätzliche Protonierung an der funktionellen Gruppe, so dass sie nicht den experimentellen Ergebnissen entsprechen. Für die *t*-Butyl-substituierten Methoxysilane **14a–14c** wurde eine vergleichbare Reaktivitätsordnung unter sauren Bedingungen ($\text{pD} = 5$) gefunden (**14c**, $\gamma\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 7.01 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} > \mathbf{14b}$, $\beta\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 4.29 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} > \mathbf{14a}$, $\alpha\text{-NH}_2$, $k_{\text{exp}} = 2.80 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), welche die Ergebnisse für die Verbindungen **11a–11c** unterstützt. Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs durch eine α -Methyl-Gruppe reagiert das verzweigte β -Silan **12b** ($k_{\text{exp}} = 1.91 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) langsamer als sein unverzweigtes Analogon **11b**.

Eine modifizierte Serie von *t*-Butoxysilanen, deren γ -Vertreter nicht zur Ausbildung einer intramolekularen N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung befähigt sind, sollte im Sinne der bisher diskutierten Modelle gemäß der Reaktivitätsabfolge $\alpha > \beta > \gamma$ hydrolysieren. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Hydrolyseverhalten der (Piperidinoalkyl)silane **15a–15c** unter basischen Bedingungen ermittelt (Abb. 3.6). Die sperrige Abgangsgruppe (*t*BuO) wurde zur Erhaltung eines, verglichen mit den Methoxysilanen, gehinderten Nukleophilangriffes eingesetzt, während aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der funktionellen Gruppe ein Ringschluss mittels N–H \cdots O-Bindung nahezu unmöglich ist.

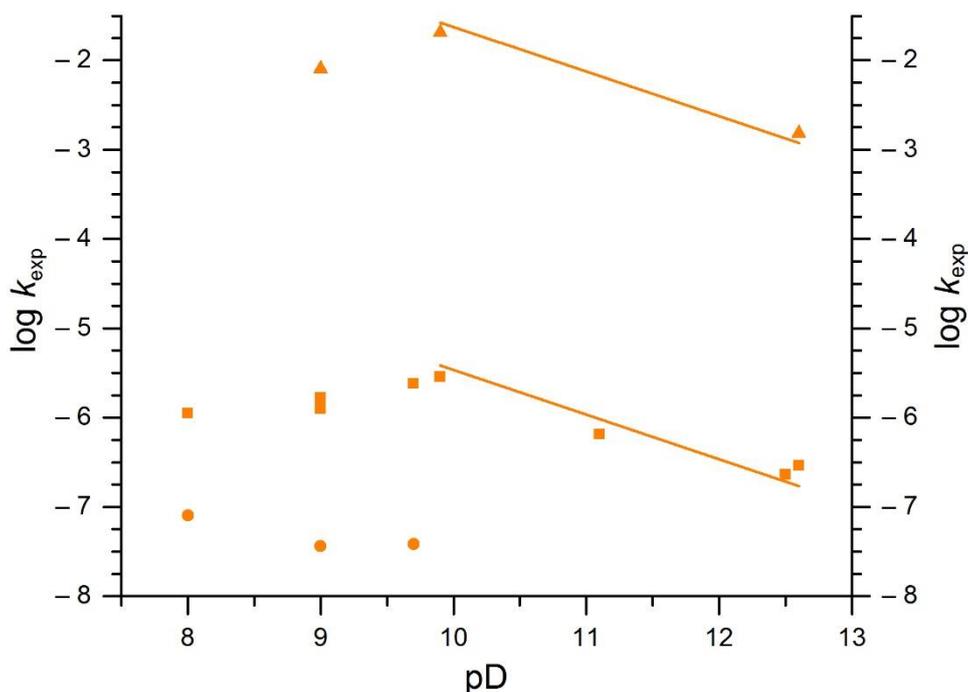


Abb. 3.6. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte des α -Silans **15a** (α -Pip, SiO_tBu, \blacktriangle), des β -Silans **15b** (β -Pip, SiO_tBu, \blacksquare) und des γ -Silans **15c** (γ -Pip, SiO_tBu, \bullet) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der problematischen Einstellung saurer pD-Werte wurden diese (Aminoalkyl)silane ausschließlich unter basischen Bedingungen untersucht. Aufgrund der sehr langsamen Hydrolyse wurden die k_{exp} -Werte des Silans **15c** im Bereich pD = 10–13 nicht bestimmt.

Die experimentellen Daten bei pD 9 zeigen eine deutlich erhöhte Reaktivität des α -Silans **15a** ($k_{\text{exp}} = 28.8 \text{ h}^{-1}$) gegenüber dem entsprechenden β -Silan **15b** ($k_{\text{exp}} = 4.51 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), welches wiederum tatsächlich schneller hydrolysiert als das γ -Silan **15c** ($k_{\text{exp}} = 1.30 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$). Der gleiche Trend wurde in dem pD-Bereich oberhalb der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte (pD = 11) beobachtet und bestätigt somit den zuvor beschriebenen Interpretationsansatz der erhöhten γ -Reaktivität bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Silicium-gebundener Substituenten. Da den ermittelten logarithmierten k_{exp} -Werten im Bereich pD = 8–10 keine sinnvollen Steigungen ihrer Linearfunktionen zugeordnet werden konnten, entsprechen die Daten aus Tabelle 3.1 der entsprechenden Messung bei pD = 9. Diese weitgehend konstanten k_{exp} -Werte der Silane **15b** und **15c** sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, die aus ihren äußerst langsamen Hydrolysegeschwindigkeiten resultieren.

3.2.3.3 Kinetik der Hydrolyse der Silane **19** und **20**

Abschließend sollte das unterschiedliche Hydrolyseverhalten der basischen (**4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**) und der nichtbasischen Silane (**16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**) genauer erforscht werden, um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Hydrolysereaktion zu gewinnen. Hierzu wurden das basische ζ -Aminosilan **19** und das entsprechende Methyl-funktionalisierte nichtbasische ζ -Silan **20** kinetisch untersucht (Abb. 3.7). Aufgrund der langen Alkylkette (C_6) zwischen funktioneller Gruppe (**19**, NH_2 ; **20**, Me) und Silicium-Zentrum sollten elektronische Effekte auf die Elektrophilie vernachlässigbar sein. Des Weiteren kann eine intramolekulare $N-H\cdots O$ -Bindung des an der Amino-Funktion protonierten Silans **19** ebenfalls ausgeschlossen werden.

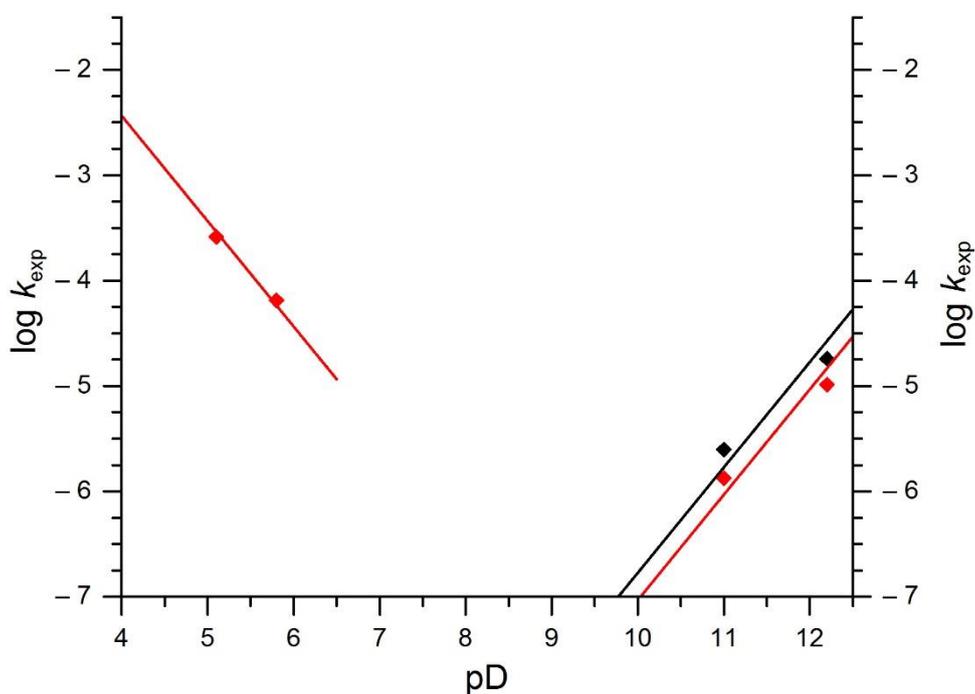


Abb. 3.7. $\log k_{exp}$ -Werte der Silane **19** (ζ - NH_2 , SiOMe, \blacklozenge) und **20** (ζ -Me, SiOMe, $\color{red}\blacklozenge$) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der problematischen Einstellung saurer pD-Werte wurde das Silan **19** ausschließlich unter basischen Bedingungen untersucht.

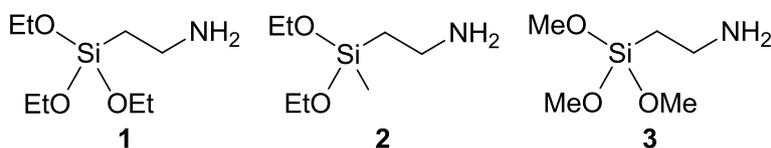
Unter sauren Bedingungen nimmt die Geschwindigkeitskonstante des Silans **20** mit steigenden pD-Werten ab, wie dies bereits für die nichtbasischen und basischen Silane beobachtet wurde. Der k_{exp} -Wert von 1.32 h^{-1} bei pD 5 ist nur unwesentlich kleiner als die Ratenkonstanten der γ -Silane **16c** ($k_{exp} = 4.95\text{ h}^{-1}$), **17c** ($k_{exp} = 3.01\text{ h}^{-1}$) und **18c** ($k_{exp} = 2.27\text{ h}^{-1}$) und bestätigt demnach die analoge Reaktivität von Silan **20**. Unter basischen Bedingungen zeigen die k_{exp} -Werte des basischen Silans **19** ($k_{exp} = 6.09 \times 10^{-3}\text{ h}^{-1}$) und dessen nichtbasischen Analogons **20** ($k_{exp} = 3.36 \times 10^{-3}\text{ h}^{-1}$) eine positive lineare pD-Abhängigkeit mit der Steigung +1. Daraus

lässt sich schließen, dass der im Basischen wechselnde Hydrolyseverlauf der Silane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c** und **15a–15c** nicht ausschließlich durch die hohen pK_s -Werte begründet werden kann, sondern zusätzlich eine ausreichende Kommunikation zwischen funktioneller Gruppe und Silicium-Zentrum des Moleküls gegeben sein muss. Die etwas höhere Reaktivität des Silans **19** im Vergleich zu **20** könnte auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Aminfunktion und dem sich nähernden Nukleophil zurückgeführt werden, die den nukleophilen Angriff begünstigt (siehe Kapitel 3.2.3.1, Reaktivitätsvergleich der Silane **17a** und **18a**).

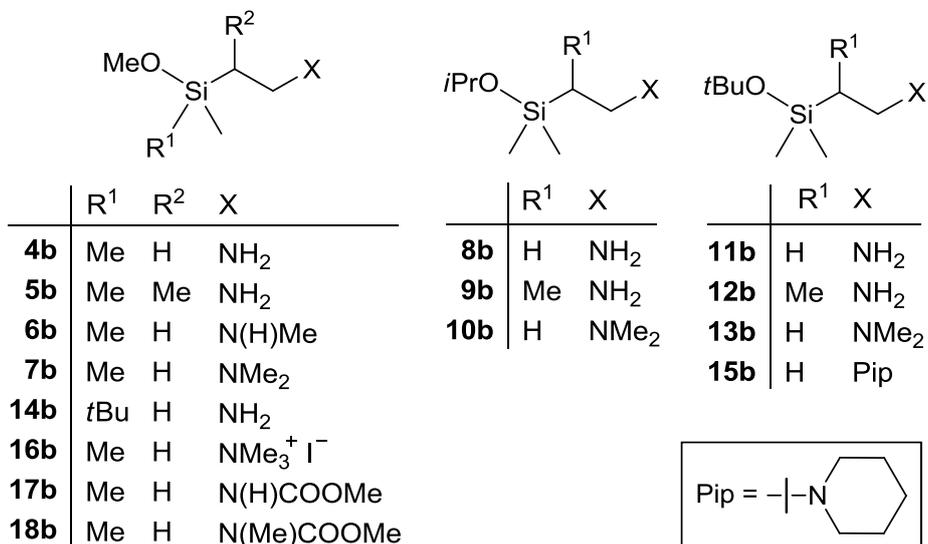
4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese sowie die Eigenschaften einer Serie von organofunktionellen α -, β -, γ - und ζ -Silanen, mit einem Fokus auf Alkoxy(aminoalkyl)silanen. Der Großteil dieser Modellstrukturen wurde anschließend hinsichtlich ihrer Hydrolysekinetik in Abhängigkeit der Art der funktionellen Gruppe X (NMe₃⁺, N(H)COOMe, N(Me)COOMe, NH₂, N(H)Me, NMe₂, Pip, Me), des Abstandes des Substituenten X zu dem Silicium-Atom (α -, β -, γ - und ζ -Position), der Alkoxy-Abgangsgruppe am Silicium-Atom (MeO, *i*PrO, *t*BuO) und des pD-Wertes der Reaktionslösung systematisch untersucht.

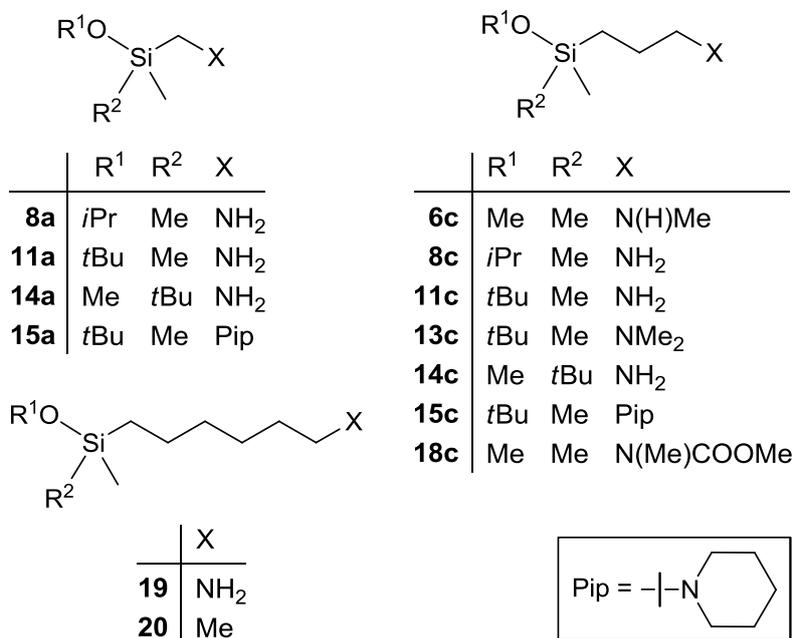
Eine große Herausforderung dieser Studie war die Synthese von β -Amino-funktionalisierten Alkoxysilanen, deren Chemie aufgrund ihrer Labilität bisher kaum erforscht ist. Die einzigen literaturbekannten Vertreter stellten bislang das Trialkoxysilan (EtO)₃Si(CH₂)₂NH₂ (**1**) und sein Dialkoxy-Derivat (EtO)₂SiMe(CH₂)₂NH₂ (**2**) dar, welche durch Reaktion des entsprechenden 2-(Chlorethyl)silans mit Ammoniak unter hohem Druck im Autoklaven zugänglich sind. Unter Verwendung dieser Synthesemethode konnte sowohl die Synthese der Silane **1** und **2** reproduziert, als auch das Trimethoxy-Analogon (MeO)₃Si(CH₂)₂NH₂ (**3**) erstmals dargestellt werden.



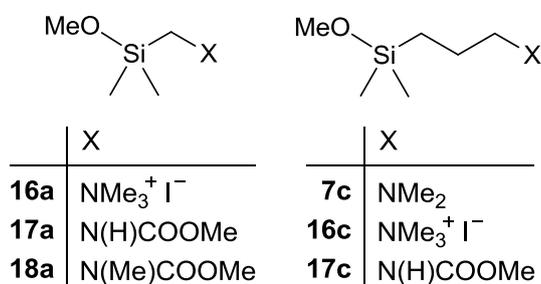
Darüber hinaus wurde eine Serie von organofunktionellen Monoalkoxysilanen des Typs RORSiMe(CH₂)₂X und ROSiMe₂C(H)MeCH₂X (**4b–18b**) im präparativen Maßstab analyserein dargestellt.



Des Weiteren wurden die entsprechenden α -Silane **8a**, **11a**, **14a** und **15a**, die γ -Silane **6c**, **8c**, **11c**, **13c–15c** und **18c** sowie die ζ -Silane **19** und **20** erstmals dargestellt.



Weiterhin wurden die bereits literaturbekannten α -Silane **16a–18a** und γ -Silane **7c**, **16c** und **17c** für die Verwendung in den Hydrolyseexperimenten synthetisiert.



Die Charakterisierung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen erfolgte mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-NMR) und Elementaranalysen (C, H, N) bzw. HRMS-Experimente.

Die hydrolytische Spaltung der Si–OC-Bindung in Alkoxy(aminoalkyl)silanen stellt einen technisch sehr wichtigen Schlüsselschritt in der Synthese von Amino-funktionalisierten Polysiloxanen dar. Um den Mechanismus dieser Si–OC-Bindungsspaltung besser zu verstehen, wurden die Alkoxysilane **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**, **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**, **19** und **20** hinsichtlich ihrer Hydrolysekinetik in CD₃CN/D₂O unter sauren und basischen Bedingungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

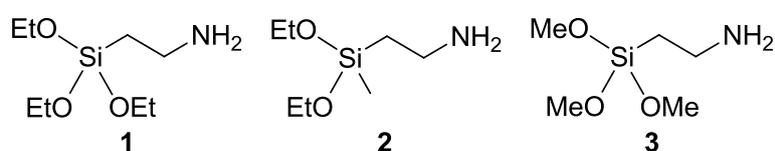
untersucht.

Die Ergebnisse dieser Struktur–Reaktivitäts-Studie zeigten, dass die beobachteten unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten das Resultat mehrerer Faktoren sind, wie beispielsweise elektronische und sterische Effekte, der große Einflusses des pD-Wertes und auch intramolekulare N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der protonierten Amino-Gruppe und der Alkoxy-Abgangsgruppe. Da der Einfluss dieser Effekte auf die Reaktivität der untersuchten α -, β -, γ - und ζ -Silane sehr unterschiedlich ist, kann kein klarer Zusammenhang zwischen der Hydrolyseaktivität und der Positionierung der stickstoffhaltigen funktionellen Gruppe (α -, β -, γ - und ζ -Position) erkannt werden. Die jeweils beobachtete Reaktivität entspricht vielmehr einer Summe aller zuvor genannten Teileffekte.

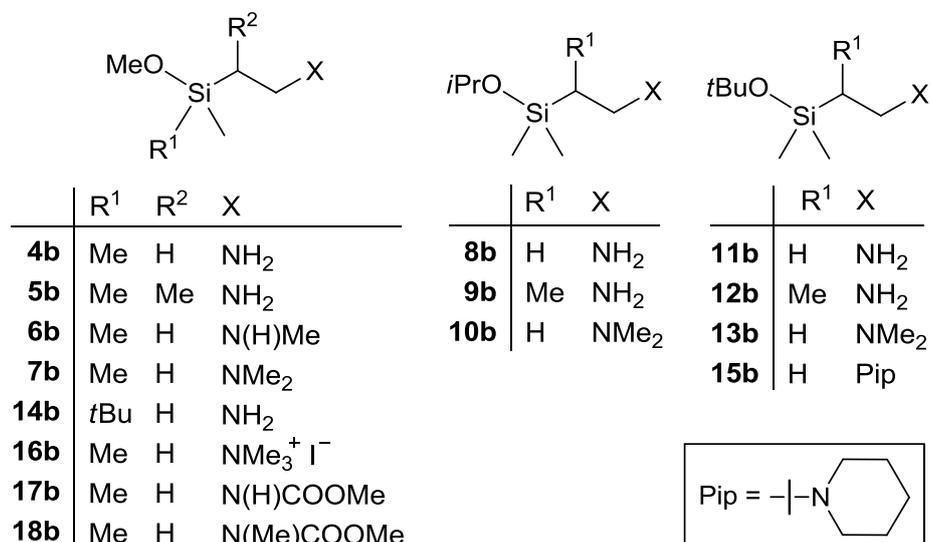
Die Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, ermöglichen ein verbessertes grundlegendes Verständnis der Reaktivität von funktionalisierten α -, β -, γ - und ζ -Silanen, und sind für die Silicon-Industrie von großem Interesse, da sie eine gezieltere Anwendung der α -, β - und γ -Aminosilane in der Synthese von technisch wichtigen Amino-funktionalisierten Polysiloxanen erlauben.

5 Summary

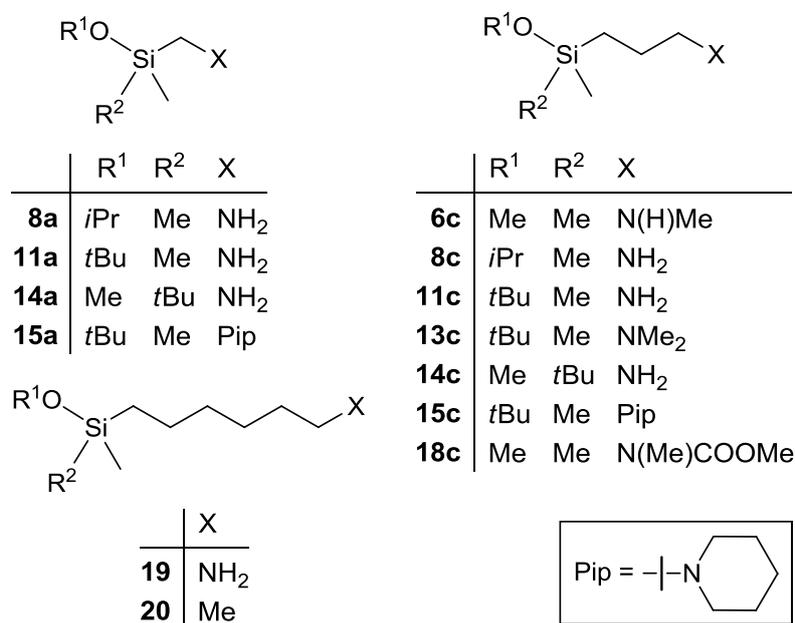
This thesis deals with the synthesis and properties of a series of organofunctional α -, β -, γ -, and ζ -silanes, with a focus on alkoxy(aminoalkyl)silanes. The majority of these model compounds were systematically investigated for their hydrolysis kinetics, depending on the functional group X (NMe_3^+ , N(H)COOMe , N(Me)COOMe , NH_2 , N(H)Me , NMe_2 , Pip, Me), the spacer between X and the silicon atom (α -, β -, γ -, and ζ -position of the functional group), the alkoxy leaving group at the silicon atom (MeO, *i*PrO, *t*BuO), and the pD value of the reaction mixture. One of the major challenges of this study was the synthesis of β -amino-functionalized alkoxy-silanes, the chemistry of which was mainly due to stability issues not well established yet. Until now, the trialkoxysilane $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**1**) and its dialkoxyderivative $(\text{EtO})_2\text{SiMe}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**2**) were the only representatives of this type described in the literature. They were synthesized by reaction of the respective 2-(chloroethyl)silane and ammonia under high pressure in an autoclave. Using this synthetic method, the synthesis of the silanes **1** and **2** could be reproduced and the trimethoxyanalogue $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**3**) could be prepared for the first time.



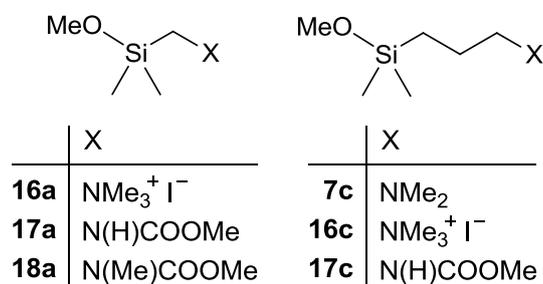
Furthermore, a series of organofunctional monoalkoxysilanes of the formula type $\text{RORSiMe}(\text{CH}_2)_2\text{X}$ and $\text{ROSiMe}_2\text{C(H)MeCH}_2\text{X}$ (**4b–18b**) was synthesized on a preparative scale in analytically pure form.



Also, the corresponding α -silanes **8a**, **11a**, **14a**, and **15a**, the γ -silanes **6c**, **8c**, **11c**, **13c–15c**, and **18c**, and the ζ -silanes **19** and **20** were prepared for the first time.



In addition, the well known α -silanes **16a–18a** and γ -silanes **7c**, **16c**, and **17c** were synthesized for their use in the hydrolysis experiments.



All the compounds synthesized in this study were characterized by NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ¹⁵N, and ²⁹Si NMR) and elemental analysis (C, H, N) or HRMS experiments.

The hydrolytic cleavage of the Si–OC bond of alkoxy(aminoalkyl)silanes represents a technically very important key step in the synthesis of amino-functionalized polysiloxanes. To get a better understanding of the mechanism of this Si–OC bond cleavage, the alkoxy-silanes **4b**, **4c**, **5b**, **6b**, **6c**, **7b**, **7c**, **8a–8c**, **9b**, **11a–11c**, **12b**, **14a–14c**, **15a–15c**, **16a–16c**, **17a–17c**, **18a–18c**, **19**, and **20** were studied for their hydrolysis kinetics in CD₃CN/D₂O under acidic and basic conditions, using ¹H NMR spectroscopy as the analytical tool.

The results of these structure–reactivity studies clearly demonstrate that the different hydrolysis reactivities observed are the result of a number of parameters, such as electronic and steric

effects, the strong impact of the pD value, and intramolecular N–H···O hydrogen bonds between the protonated amino group and the alkoxy leaving group. These parameters affect the hydrolysis reactivity of the α -, β -, γ -, and ζ -silanes in an unpredictable manner, so that no clear correlation between the hydrolysis reactivity and the position of the nitrogen-containing functional group (α -, β -, γ -, and ζ -position) can be found. The observed reactivity is rather a summation of all the aforementioned parameters.

The insight gained from this work allows for a much clearer conceptual understanding of the reactivity of functionalized α -, β -, γ -, and ζ -silanes. These findings are also of great interest for silicone industry as they allow for a more directed application of α -, β -, and γ -aminosilanes for the preparation of the technically important class of amino-functionalized polysiloxanes.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Bimsstein/Sicapent gefüllte Trockentürme geleitet, um dieses wasser- und sauerstofffrei zu erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Alle eingesetzten Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit [ppm] angegeben. Kopplungskontanten sind als absolute Werte angegeben.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer, Typ GKR-50 mit Glasrohrofen, der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

6.1.2 Messtechnik

¹H-NMR-Spektren

Geräte Bruker AV III HD 300 (300.2 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), CD₃CN (interner Standard CHD₂CN, $\delta = 1.94$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$); Messtemperatur ca. 25 °C. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente [¹H,¹H-COSY, ¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC), ¹⁵N,¹H-HMBC, ²⁹Si,¹H-COSY] unterstützt; die Ergebnisse sind in den

entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der Spinsysteme (AA'XX', AA'MM'XX', AMNXY, AB₃XY, A₃MNXY, A₃EFOPZ₂) erfolgte für jeweils ein Beispiel (**32**, **40**, **C**, **5b**, **36**, **42**) mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH.^[24]

¹³C-NMR-Spektren

Geräte Bruker AV III HD 300 (75.5 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), CD₃CN (interner Standard CD₃CN, $\delta = 118.3$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente [¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC), ¹³C,¹³C-INADEQUATE] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte Bruker AV III HD 300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, CD₃CN, [D₆]DMSO, CD₂Cl₂ (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹⁵N-NMR-Spektren

Geräte Bruker AV III HD 300 (50.4 MHz) und Avance 500 (50.7 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, CD₃CN, [D₆]DMSO, CD₂Cl₂ (externer Standard H₂NC(O)H, $\delta = -268.0$); Messtemperatur ca. 25 °C. Alle ¹⁵N-NMR-Spektren wurden zweidimensional mit Hilfe von Inverskorrelation (¹⁵N,¹H-HMBC) aufgenommen.

Elementaranalyse

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments und Gerät VarioMicro der Firma Elementar, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI-HRMS)

Gerät Finnigan MAT90, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg.

Gaschromatographie

Gaschromatograph des Typs GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (15 m, Innendurchmesser 0.32 mm): Zebron ZB-1 der Firma Phenomenex; Flussrate: 0.67 ml min⁻¹; Injektor: Split (30 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:10, 220 °C; Detektor: FID, 320 °C; Trägergas: N₂.
Gaschromatograph des Typs GC-2010 der Firma Shimadzu; Säule (15 m, Innendurchmesser 0.25 mm): FS-OV-1-CB der Firma Ziemer; Flussrate 0.83 ml min⁻¹; Injektor: Split (45 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:50, 220 °C; Detektor (FID) 320 °C; Trägergas: N₂.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

- a) Gaschromatograph: Modell Varian 450-GC der Firma Varian Inc.; Säule (30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm) des Typs FactorFour VF-5ms der Firma Varian Inc.; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Injektor: Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas: He.
- b) Quadrupol-Massenspektrometer: Modell Varian 320-MS der Firma Varian Inc.; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Moleküle und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ³⁵Cl, ⁷⁹Br).

6.2 Synthesen

Allgemeine Synthesevorschrift für Autoklaven-Reaktionen

Ein 250-ml-Druckreaktor, ausgestattet mit einem über einen rostfreien Stahlschlauch verbundenen Dreiwegehahn, wurde 1 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Nach Abkühlen auf 20 °C unter Argon-Atmosphäre wurde das halogenierte Alkylsilan in den Reaktor gegeben. Anschließend wurde die Argon-Atmosphäre unter vermindertem Druck entfernt und der Autoklav entsprechend der nachfolgenden Synthese mit gasförmigem Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin geflutet. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt, bevor die gewünschte Menge an entsprechendem Amin-Gas durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff im Reaktor kondensiert wurde. Nach Auftauen des Reaktors auf 20 °C wurde die Reaktion, wie in den jeweiligen Abschnitten beschrieben, gestartet.

(2-Aminoethyl)triethoxysilan (1)

Eine Mischung aus **28** (24.3 g, 107 mmol) und Ammoniak (72.0 g, 4.23 mol) wurde in einem Autoklaven 14 h bei 100 °C und 65 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (80 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 10.7 g (51.6 mmol, 48%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 60 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.93 (br. s, 2 H; NH₂), 0.96 (δ_A, teilweise überlappt mit NH₂) und 2.97 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XN), 1.25 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 9 H; OCH₂CH₃), 3.87 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H; OCH₂CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 16.9 (SiCH₂), 18.5 (OCH₂CH₃), 37.7 (CH₂N), 58.4 (OCH₂CH₃). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): δ = -351.2. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -46.6.

C ₈ H ₂₁ NO ₃ Si (207.34)	Ber.	C 46.34	H 10.21	N 6.76
	Gef.	C 46.58	H 10.31	N 6.97

(2-Aminoethyl)diethoxymethylsilan (2)

Eine Mischung aus **31** (13.3 g, 67.6 mmol) und Ammoniak (57.0 g, 3.35 mol) wurde in einem Autoklaven 4 h bei 100 °C und 60 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend

mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 1.42 g (8.01 mmol, 12%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 29 °C/2 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24$ (s, 3 H; SiCH_3), 0.91 (br. s, 2 H; NH_2), 0.92 (δ_{A} , teilweise überlappt mit NH_2) und 2.89 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 1.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H; OCH_2CH_3), 3.78 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4 H; OCH_2CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.1$ (SiCH_3), 18.6 (OCH_2CH_3), 20.0 (SiCH_2), 37.7 (CH_2N), 58.1 (OCH_2CH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -351.2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.73$.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ (177.32)	Ber.	C 47.42	H 10.80	N 7.90
	Gef.	C 47.20	H 10.63	N 7.80

(2-Aminoethyl)trimethoxysilan (3)

Eine Mischung aus **27** (11.3 g, 61.2 mmol) und Ammoniak (59.6 g, 3.50 mol) wurde in einem Autoklaven 8 h bei 100 °C und 60 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 1.48 g (8.96 mmol, 15%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.91$ – 0.96 (δ_{A} , überlappt mit NH_2) und 2.92 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 0.94 (br. s, 2 H; NH_2), 3.54 (s, 9 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.5$ (SiCH_2), 37.4 (CH_2N), 50.2 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -351.6$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -43.0$.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si}$ (165.26)	Ber.	C 36.34	H 9.15	N 8.48
	Gef.	C 35.98	H 9.16	N 8.40

Verbindung **A** wurde als Nebenprodukt aus der Synthese zu **3** erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.54$ (s, 12 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 50.8$ (OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -78.6$. Die physikalischen und spektroskopischen Daten von **A** stimmten mit den bekannten Daten von Tetramethoxysilan^[25] überein.

Verbindung **B** wurde als Nebenprodukt aus der Synthese zu **3** erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.86$ (δ_{A}) and 2.90 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{A}\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{X}\text{N}$), 1.24 (br. s, 1 H; NH), 3.50 (s, 9 H; NSiOCH_3), 3.53 (s, 9 H; CSiOCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): 15.7 (SiCH_2), 35.6 (CH_2N), 50.1 (NSiOCH_3), 50.5 (CSiOCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -355.3$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -43.4$ (CSiOCH_3), -64.4 (NSiOCH_3).

(2-Aminoethyl)methoxydimethylsilan (4b)

Zu einer Lösung von **11b** (13.5 g, 77.0 mmol) in Methanol (44.2 g, 1.38 mol) wurden unter Rühren bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ 18-Krone-6 (213 mg, 806 μmol) und Natriumfluorid (50.0 mg, 1.19 mmol) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abtrennen der gelösten Feststoffe mittels Kondensation der Reaktionsmischung wurde das Kondensat mittels Destillation vom Lösemittel befreit und der erhaltene Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 7.20 g (54.0 mmol, 70%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $47\text{ }^\circ\text{C}/14\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.78 (br. s, 2 H; NH_2), 0.82 (δ_{A} , teilweise überlappt mit NH_2) und 2.80 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{A}\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{X}\text{N}$), 3.37 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (SiCH_3), 21.8 (SiCH_2), 37.9 (CH_2N), 49.9 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -350.8$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.2$.

HRMS (EI) für $[\text{M}^+ (^{12}\text{C}_5^{1}\text{H}_{15}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{28}\text{Si})]$

Ber. 133.09174 m/z

Gef. 133.09156 m/z

(3-Aminopropyl)methoxydimethylsilan (4c)

Diese Verbindung wurde von Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(3-Aminoprop-2-yl)methoxydimethylsilan (5b)

Zu einer Lösung von **37** (6.75 g, 38.9 mmol) in Diethylether (70 ml) wurde unter Rühren bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ Methanol (2.50 g, 78.0 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Destillation entfernt und der erhaltene Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute: 4.35 g (29.5 mmol, 76%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $40\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 3 H; SiCH_3), 0.19 (s, 3 H; SiCH_3), 0.79 (br. s, 2 H; NH_2), 0.87 (δ_{A}), 1.08 (δ_{B}), 2.65 (δ_{X}) und 2.89 (δ_{Y}) (AB_3XY -System, $^3J_{\text{AB}} = 7.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{AX}} = 8.1\text{ Hz}$, $^3J_{\text{AY}} = 5.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{XY}} = 12.2\text{ Hz}$, 6 H;

$\text{SiCH}_A(\text{C}(\text{H}_B)_3)\text{CH}_X\text{H}_Y\text{N}$, 3.38 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.8$ (SiCH_3), -3.7 (SiCH_3), 12.1 (CHCH_3), 25.3 (CHCH_3), 44.9 (CH_2N), 50.2 (OCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -359.2$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.9$.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (147.29)	Ber.	C 48.93	H 11.63	N 9.51
	Gef.	C 48.62	H 11.45	N 9.70

Methoxydimethyl[2-(methylamino)ethyl]silan (6b)

Eine Mischung aus **32** (15.2 g, 99.5 mmol) und Methylamin (58.0 g, 1.87 mol) wurde in einem Autoklaven 1.5 h bei 100 °C und 14 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Methylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (150 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 30 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 5.46 g (37.1 mmol, 37%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 30 °C/10 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.45 (br. s, 1 H; *NH*), 0.90 (δ_A) und 2.69 (δ_X) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 2.37 (s, 3 H; NCH_3), 3.39 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (SiCH_3), 17.8 (SiCH_2), 36.5 (NCH_3), 47.5 (CH_2N), 50.0 (OCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -349.3$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.5$.

HRMS (EI) für $[\text{M}^+ (^{12}\text{C}_6^{1}\text{H}_{17}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{28}\text{Si})]$	Ber.	147.10739 m/z
	Gef.	147.10748 m/z

Methoxydimethyl[3-(methylamino)propyl]silan (6c)

Eine Mischung aus **38** (10.0 g, 60.0 mmol) und Methylamin (60.0 g, 1.93 mol) wurde in einem Autoklaven 7 h bei 100 °C und 20 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Methylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (120 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 30 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 8.34 g (51.7 mmol, 86%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 62 °C/10 mbar. — ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.50 (br. s, 1 H; *NH*), 0.69 (δ_A), 1.61 (δ_M) und 2.57 (δ_X) ($\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -System, 6 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_M\text{H}_M\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 2.41 (s, 3 H; NCH_3), 3.40 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (SiCH_3), 13.7 (SiCH_2), 23.9 (SiCH_2CH_2), 36.6 (NCH_3), 50.0

(OCH₃), 55.5 (CH₂N). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -355.7$. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 18.0$.

C ₇ H ₁₉ NOSi (161.32)	Ber.	C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef.	C 52.52	H 12.01	N 8.90

[2-(Dimethylamino)ethyl]methoxydimethylsilan (7b)

Eine Mischung aus **32** (10.4 g, 68.1 mmol) und Dimethylamin (33.0 g, 732 mmol) wurde in einem Autoklaven 5 h bei 100 °C und 17 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 30 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 6.28 g (38.9 mmol, 57%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 34 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.20$ (s, 6 H; SiCH₃), 0.93 (δ_A) und 2.43 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A-CH_XH_XN), 2.20 (s, 6 H; NCH₃), 3.40 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.2$ (SiCH₃), 15.2 (SiCH₂), 45.0 (NCH₃), 50.0 (OCH₃), 54.8 (CH₂N). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -352.3$. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 17.5$.

C ₇ H ₁₉ NOSi (161.32)	Ber.	C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef.	C 51.92	H 11.93	N 8.90

[3-(Dimethylamino)propyl]methoxydimethylsilan (7c)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(Aminomethyl)isopropoxydimethylsilan (8a)

Eine Mischung aus **22** (8.10 g, 48.6 mmol) und Ammoniak (73.4 g, 4.31 mol) wurde in einem Autoklaven 5 h bei 100 °C und 59 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 3.43 g (23.3 mmol, 48%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 35 °C/30 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.21$ (s, 6 H; SiCH₃), 0.71 (br. s, 2 H; NH₂), 1.20 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 2.21 (s, 2 H; SiCH_2), 4.00 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (SiCH_3), 26.1 (CHCH_3), 31.5 (SiCH_2), 65.1 (CHCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -376.9$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.9$.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (147.29)	Ber.	C 48.93	H 11.63	N 9.51
	Gef.	C 48.55	H 11.81	N 9.70

(2-Aminoethyl)isopropoxydimethylsilan (8b)

Zu einer Lösung von **11b** (4.00 g, 22.8 mmol) in Isopropanol (27.3 g, 454 mmol) wurde unter Rühren bei 20 °C 18-Krone-6 (60 mg, 227 μmol) und Natriumfluorid (30 mg, 714 μmol) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 5 d bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20 °C wurden die gelösten Feststoffe mittels Kondensation der Reaktionsmischung abgetrennt. Das Kondensat wurde mittels Destillation vom Lösemittel befreit und der erhaltene Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 2.45 g (15.2 mmol, 67%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 44 °C/13 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.82 (δ_{A}) und 2.80 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 0.88 (br. s, 2 H; NH_2), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 3.95 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.9$ (SiCH_3), 22.8 (SiCH_2), 26.1 (CHCH_3), 38.0 (CH_2N), 64.8 (CHCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -350.5$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.4$.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (161.32)	Ber.	C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef.	C 52.40	H 11.89	N 8.60

(3-Aminopropyl)isopropoxydimethylsilan (8c)

Diese Verbindung wurde von Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(3-Aminoprop-2-yl)isopropoxydimethylsilan (9b)

Zu einer Lösung von **37** (11.0 g, 63.4 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C Isopropanol (7.66 g, 127 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Destillation entfernt und der erhaltene Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute: 9.80 g (55.9 mmol, 88%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/5 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.21$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.85 (δ_{A} ; teilweise überlappt mit NH_2), 1.10 (δ_{B}), 2.67 (δ_{X}) und 2.95 (δ_{Y}) (AB_3XY -System, 6 H; $\text{SiCH}_A(\text{C}(\text{H}_B)_3)\text{CH}_X\text{H}_Y\text{N}$), 0.88 (br. s, 2 H; NH_2), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 3.36

(sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (SiCH_3), -2.5 (SiCH_3), 12.2 (CHCH_3), 25.8 (CHCH_3), 26.0 (OCCH_3), 45.0 (CH_2N), 64.9 (OCCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -359.2$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.3$.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (175.35)	Ber.	C 54.80	H 12.07	N 7.99
	Gef.	C 54.62	H 12.20	N 8.25

[2-(Dimethylamino)ethyl]isopropoxydimethylsilan (10b)

Eine Mischung aus **7b** (1.00 g, 6.20 mmol), Isopropanol (1.00 g, 16.6 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (2.89 mg, 25.1 μmol) wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Isopropanol gegeben und die Mischung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute: 607 mg (3.21 mmol, 52%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 45 °C/10 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.27$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.00 (δ_{A}) und 2.51 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{X}'\text{N}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 2.24 (s, 6 H; NCH_3), 3.99 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.0$ (SiCH_3), 16.1 (SiCH_2), 26.1 (CHCH_3), 45.0 (NCH_3), 54.9 (CH_2N), 64.8 (CHCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -352.4$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.0$.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (189.37)	Ber.	C 57.08	H 12.24	N 7.40
	Gef.	C 56.85	H 12.16	N 7.33

(Aminomethyl)t-butoxydimethylsilan (11a)

Eine Mischung aus **23** (2.00 g, 11.1 mmol) und Ammoniak (13.2 g, 775 mmol) wurde in einem Autoklaven 5 h bei 100 °C und 59 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (60 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 720 mg (4.46 mmol, 40%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 50 °C/15 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.66 (br. s, 2 H; NH_2), 1.31 (s, 9 H; CCH_3), 2.23 (s, 2 H; SiCH_2). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.3$ (SiCH_3), 32.1 (CCH_3), 32.9 (SiCH_2), 72.1 (CCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -376.2$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.1$.

C ₇ H ₁₉ NOSi (161.32)	Ber.	C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef.	C 52.38	H 11.79	N 8.70

(2-Aminoethyl)t-butoxydimethylsilan (11b)

Eine Mischung aus **35** (10.7 g, 54.9 mmol) und Ammoniak (67.0 g, 3.93 mol) wurde in einem Autoklaven 8 h bei 100 °C und 58 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (120 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 4.26 g (24.3 mmol, 44%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 42 °C/3 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 6 H; SiCH₃), 0.85 (δ_A) und 2.84 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A-CH_XH_X-N), 0.90 (br. s, 2 H; NH₂), 1.29 (s, 9 H; CCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.6 (SiCH₃), 24.6 (SiCH₂), 32.1 (CCH₃), 38.2 (CH₂N), 72.1 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -350.2. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 6.3.

C ₈ H ₂₁ NOSi (175.35)	Ber.	C 54.80	H 12.07	N 7.99
	Gef.	C 54.37	H 12.06	N 8.33

(3-Aminopropyl)t-butoxydimethylsilan (11c)

Eine Mischung aus **40** (24.0 g, 115 mmol) und Ammoniak (91.0 g, 5.34 mol) wurde in einem Autoklaven 15 h bei 100 °C und 62 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (200 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 12.7 g (67.1 mmol, 58%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 26 °C/0.6 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 6 H; SiCH₃), 0.63 (δ_A), 1.50 (δ_M) und 2.66 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, 6 H; SiCH_AH_A-CH_MH_M-CH_XH_X-N), 0.73 (br. s, 2 H; NH₂), 1.31 (s, 9 H; CCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.1 (SiCH₃), 16.1 (SiCH₂), 28.5 (SiCH₂CH₂), 32.2 (CCH₃), 45.9 (CH₂N), 72.0 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -358.2. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 7.4.

C ₉ H ₂₃ NOSi (189.37)	Ber.	C 57.08	H 12.24	N 7.40
	Gef.	C 57.20	H 12.20	N 7.70

(3-Aminoprop-2-yl)t-butoxydimethylsilan (12b)

Zu einer Lösung von **37** (7.00 g, 40.4 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C *t*-Butanol (5.98 g, 80.7 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 4 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Destillation entfernt und der erhaltene Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute: 6.70 g (35.4 mmol, 88%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/1 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 (s, 3 H; SiCH₃), 0.23 (s, 3 H; SiCH₃), 0.80 (δ_A), 1.08 (δ_B), 2.67 (δ_X) und 2.97 (δ_Y) (AB₃XY-System, 6 H; SiCH_A(C(H_B)₃)CH_XH_YN), 0.92 (br. s, 2 H; NH₂), 1.28 (s, 9 H; CCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.24 (SiCH₃), -0.15 (SiCH₃), 12.2 (CHCH₃), 26.8 (CHCH₃), 32.1 (CCH₃), 45.1 (CH₂N), 72.0 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): δ = -358.6. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 8.0.

C ₉ H ₂₃ NOSi (189.37)	Ber.	C 57.08	H 12.24	N 7.40
	Gef.	C 56.81	H 12.23	N 7.44

t-Butoxy[2-(dimethylamino)ethyl]dimethylsilan (13b)

Eine Mischung aus **35** (9.44 g, 48.5 mmol) und Dimethylamin (45.0 g, 1.00 mol) wurde in einem Autoklaven 16 h bei 100 °C und 12 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 7.30 g (35.9 mmol, 74%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 50 °C/0.2 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 (s, 6 H; SiCH₃), 0.96 (δ_A) und 2.49 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XN), 1.31 (s, 9 H; CCH₃), 2.23 (s, 6 H; NCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.5 (SiCH₃), 17.7 (SiCH₂), 32.2 (CCH₃), 45.0 (NCH₃), 55.1 (CH₂N), 72.1 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): δ = -352.6. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 6.7.

C ₁₀ H ₂₅ NOSi (203.40)	Ber.	C 59.05	H 12.39	N 6.89
	Gef.	C 58.73	H 12.52	N 7.10

t-Butoxy[3-(dimethylamino)propyl]dimethylsilan (13c)

Eine Mischung aus **40** (5.33 g, 25.5 mmol) und Dimethylamin (24.9 g, 552 mmol) wurde in einem Autoklaven 16 h bei 100 °C und 12 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und

anschließend mit *n*-Pentan (70 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 4.44 g (20.4 mmol, 80%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/0.1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.79 (δ_{A}), 1.73 (δ_{M}) und 2.36 (δ_{X}) (AA' MM' XX' -System, 6 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_M\text{H}_M\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 1.33 (s, 9 H; CCH_3), 2.27 (s, 6 H; NCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.2$ (SiCH_3), 16.5 (SiCH_2), 22.2 (SiCH_2CH_2), 32.2 (CCH_3), 45.6 (NCH_3), 63.4 (CH_2N), 72.0 (CCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -356.2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.3$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ (217.43)	Ber.	C 60.77	H 12.52	N 6.44
	Gef.	C 60.78	H 12.59	N 6.40

(Aminomethyl)t-butylmethoxymethylsilan (14a)

Eine Mischung aus **25** (8.70 g, 48.1 mmol) und Ammoniak (76.0 g, 4.46 mol) wurde in einem Autoklaven 5 h bei 100 °C und 60 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (200 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 4.10 g (25.4 mmol, 53%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 65 °C/10 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 3 H; SiCH_3), 0.57 (br. s, 2 H; NH_2), 1.11 (s, 9 H; CCH_3), 2.24 (δ_{A}) und 2.36 (δ_{B}) (AB-System , $^2J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz, 2 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{N}$), 3.50 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.7$ (SiCH_3), 18.7 (CCH_3), 26.5 (CCH_3), 27.7 (SiCH_2), 51.4 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -376.7$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.7$.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (161.32)	Ber.	C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef.	C 52.51	H 11.66	N 8.50

(2-Aminoethyl)t-butylmethoxymethylsilan (14b)

Eine Mischung aus **36** (22.5 g, 116 mmol) und Ammoniak (111 g, 6.52 mol) wurde in einem Autoklaven 7 h bei 100 °C und 60 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (200 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt,

mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 5.50 g (31.4 mmol, 27%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 41 °C/1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.14$ (δ_{A}), 0.77 (δ_{M} ; teilweise überlappt mit NH_2), 0.94 (δ_{N}), 2.81 (δ_{X}) und 2.86 (δ_{Y}) (A_3MNXY -System, 7 H; $\text{Si}(\text{C}(\text{H}_{\text{A}})_3)\text{CH}_{\text{M}}\text{H}_{\text{N}}\text{CH}_{\text{X}}\text{H}_{\text{Y}}\text{N}$), 1.06 (s, 9 H; CCH_3), 3.43 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.3$ (SiCH_3), 18.3 (SiCH_2), 18.8 (CCH_3), 26.4 (CCH_3), 38.3 (CH_2N), 51.2 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -349.7$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.6$.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (175.35)	Ber.	C 54.80	H 12.07	N 7.99
	Gef.	C 54.98	H 11.93	N 8.10

Verbindung **C** wurde als Nebenprodukt aus der Synthese zu **14b** erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.21$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.79 (δ_{A}), 0.96 (δ_{M}), 1.12 (δ_{N} ; teilweise überlappt mit CCH_3), 2.89 (δ_{X}) und 2.91 (δ_{Y}) (AMNXY -System, $^2J_{\text{MN}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{MY}} = 10.8$ Hz, $^3J_{\text{NX}} = 6.0$ Hz, $^2J_{\text{XY}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 0.9$ Hz, $^3J_{\text{AY}} = 0.4$ Hz, 10 H; $\text{SiCH}_{\text{M}}\text{H}_{\text{N}}\text{CH}_{\text{X}}\text{H}_{\text{Y}}\text{NH}_{\text{A}}$), 1.11 (s, 18 H; CCH_3), 3.49 (s, 6 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.2$ (SiCH_3), 14.5 (SiCH_2), 18.9 (CCH_3), 26.4 (CCH_3), 45.6 (CH_2N), 51.2 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -325.4$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.0$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{Si}_2$ (333.66)	Ber.	C 57.60	H 11.78	N 4.20
	Gef.	C 57.56	H 11.53	N 4.57

(3-Aminopropyl)t-butylmethoxymethylsilan (14c)

Eine Mischung aus **42** (13.2 g, 63.2 mmol) und Ammoniak (73.0 g, 4.29 mol) wurde in einem Autoklaven 5 h bei 100 °C und 60 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (120 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 8.05 g (42.5 mmol, 67%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 50 °C/1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ (δ_{A}), 0.58 (δ_{E}), 0.75 (δ_{F} ; teilweise überlappt mit NH_2), 1.49 (δ_{O}), 1.55 (δ_{P}) und 2.64 (δ_{Z}) (A_3EFOPZ_2 -System, 9 H; $\text{Si}(\text{C}(\text{H}_{\text{A}})_3)\text{CH}_{\text{E}}\text{H}_{\text{F}}\text{CH}_{\text{O}}\text{H}_{\text{P}}\text{C}(\text{H}_{\text{Z}})_2$), 1.09 (s, 9 H; CCH_3), 3.45 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (SiCH_3), 9.5 (SiCH_2), 19.0 (CCH_3), 26.5 (CCH_3), 28.5 (SiCH_2CH_2), 46.0 (CH_2N), 51.2 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -358.3$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.7$.

C ₉ H ₂₃ NOSi (189.37)	Ber.	C 57.08	H 12.24	N 7.40
	Gef.	C 57.43	H 12.43	N 7.50

t-Butoxydimethyl(piperidinomethyl)silan (**15a**)

Zu einer Lösung von **23** (10.0 g, 55.3 mmol) in *t*-Butanol (40 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Piperidin (14.1 g, 166 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei 85 °C gerührt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 25 ml eingengt, mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch für 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 7.78 g (33.9 mmol, 61%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 63 °C/6 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (s, 6 H; SiCH₃), 1.36 (s, 9 H; CCH₃), 1.39–1.47 (m, 2 H; NCH₂CH₂CH₂), 1.63–1.70 (m, 4 H; NCH₂CH₂CH₂), 2.02 (s, 2 H; SiCH₂), 2.49–2.53 (m, 4 H; NCH₂CH₂CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.4 (SiCH₃), 24.4 (NCH₂CH₂CH₂), 26.9 (NCH₂CH₂CH₂), 32.2 (CCH₃), 53.1 (SiCH₂), 58.8 (NCH₂CH₂CH₂), 72.3 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): δ = -339.4. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 7.8.

C ₁₂ H ₂₇ NOSi (229.44)	Ber.	C 62.82	H 11.86	N 6.10
	Gef.	C 62.60	H 11.56	N 6.38

t-Butoxydimethyl(2-piperidinoethyl)silan (**15b**)

Zu einer Lösung von **35** (10.0 g, 51.3 mmol) in *t*-Butanol (50 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Piperidin (13.1 g, 154 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei 85 °C gerührt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 25 ml eingengt, mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch für 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 7.10 g (29.2 mmol, 57%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/1 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 (s, 6 H; SiCH₃), 1.05 (δ_A) und 2.60 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XN), 1.34 (s, 9 H; CCH₃), 1.46–1.50 (m, 2 H; NCH₂CH₂CH₂), 1.65–1.69 (m, 4 H; NCH₂CH₂CH₂), 2.43–2.47 (m, 4 H; NCH₂CH₂CH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.5 (SiCH₃), 17.2 (SiCH₂), 25.2 (NCH₂CH₂CH₂), 26.6 (NCH₂CH₂CH₂), 32.2 (CCH₃), 54.5 (NCH₂CH₂CH₂), 54.6 (SiCH₂CH₂), 72.0 (CCH₃). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -327.8.

— ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.0$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{NOSi}$ (243.46)	Ber.	C 64.13	H 12.01	N 5.75
	Gef.	C 64.33	H 11.68	N 5.95

t-Butoxydimethyl(3-piperidinopropyl)silan (**15c**)

Zu einer Lösung von **40** (10.0 g, 47.9 mmol) in *t*-Butanol (40 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Piperidin (12.2 g, 144 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei 85 °C gerührt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 25 ml eingengt, mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch für 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 8.25 g (32.0 mmol, 67%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/0.5 mbar. — ^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.78 (δ_A), 1.78 (δ_M) und 2.44 (δ_X , teilweise überlappt mit $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (AA' MM' XX'-System, 6 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_M\text{H}_M\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 1.33 (s, 9 H; CCH_3), 1.43–1.54 (m, 2 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.64–1.71 (m, 4 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.46–2.49 (m, 4 H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.2$ (SiCH_3), 16.7 (SiCH_2), 21.6 (SiCH_2CH_2), 25.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.2 (CCH_3), 55.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 63.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 72.0 (CCH_3). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -330.6$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.3$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{NOSi}$ (257.49)	Ber.	C 65.30	H 12.13	N 5.44
	Gef.	C 65.57	H 12.07	N 5.44

[*(Methoxydimethylsilyl)methyl*]trimethylammoniumiodid (**16a**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

[2-(*Methoxydimethylsilyl*)ethyl]trimethylammoniumiodid (**16b**)

Zu einer Lösung von **7b** (2.00 g, 12.4 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C unter Lichtausschluss frisch destilliertes Iodmethan (11.4 g, 80.3 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss und Rühren 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden das Lösungsmittel und der Überschuss an Iodmethan unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 × 15 ml) gewaschen und anschließend mit Acetonitril (10 ml) versetzt. Die

erhaltene Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese wurde langsam auf 20 °C abgekühlt, 3 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt und anschließend auf –20 °C gekühlt und dann weitere 17 h bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration bei –20 °C isoliert, mit *n*-Pentan (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.10 g (6.93 mmol, 56%) eines farblosen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.16 (s, 6 H; SiCH₃), 1.08 (δ_A) und 3.35 (δ_X; teilweise überlappt mit OCH₃), (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A·CH_XH_X·N), 2.99 (s, 9 H; NCH₃), 3.38 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = –2.5 (SiCH₃), 10.1 (SiCH₂), 50.0 (OCH₃), 51.0 (t, ¹J_{NC} = 3.5 Hz, NCH₃), 62.6 (t, ¹J_{NC} = 2.0 Hz, CH₂N). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, [D₆]DMSO): δ = –330.2. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = 17.3.

C ₈ H ₂₂ INOSi (303.25)	Ber.	C 31.69	H 7.31	N 4.62
	Gef.	C 31.88	H 7.47	N 4.84

[3-(Methoxydimethylsilyl)propyl]trimethylammoniumiodid (**16c**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methoxy[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (**17a**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methoxy{2-[(methoxycarbonyl)amino]ethyl}dimethylsilan (**17b**)

Zu einer Lösung von **4b** (7.54 g, 56.6 mmol) und Triethylamin (5.73 g, 56.6 mmol) in *n*-Pentan (400 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Methylchlorformiat (5.36 g, 56.7 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 8.75 g (45.7 mmol, 81%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 75 °C/0.1 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, CD₃CN): δ = 0.09 (s, 6 H; SiCH₃), 0.88 (δ_A) und 3.16 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A·CH_XH_X·N), 3.39 (s, 3 H; SiOCH₃), 3.56 (s, 3 H; COCH₃), 5.46 (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃CN): δ = –2.4 (SiCH₃), 18.2 (SiCH₂), 37.2 (CH₂N), 50.6 (SiOCH₃), 52.1 (COCH₃), 157.7 (COCH₃). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, CD₃CN): δ = –293.7. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₃CN): δ = 17.6.

C ₇ H ₁₇ NO ₃ Si (191.30)	Ber.	C 43.95	H 8.96	N 7.32
	Gef.	C 44.33	H 8.90	N 7.10

Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)amino]propyl}dimethylsilan (17c)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methoxy{[(methoxycarbonyl)methylamino]methyl}dimethylsilan (18a)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [14] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methoxy{2-[(methoxycarbonyl)methylamino]ethyl}dimethylsilan (18b)

Zu einer Lösung von **6b** (5.25 g, 35.6 mmol) und Triethylamin (3.61 g, 35.7 mmol) in *n*-Pentan (300 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Methylchlorformiat (3.37 g, 35.7 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 20 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 5.91 g (28.8 mmol, 81%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 75 °C/0.1 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 0.09 (s, 6 H; SiCH₃), 0.90 (δ_A) und 3.31 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A-CH_XH_X-N), 2.81 (s, 3 H; NCH₃), 3.39 (s, 3 H; SiOCH₃), 3.60 (s, 3 H; COCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = -2.4 (SiCH₃), 15.4 und 15.9 (SiCH₂, zwei Rotationsisomere), 33.3 und 33.9 (NCH₃, zwei Rotationsisomere), 44.8 und 45.1 (CH₂N, zwei Rotationsisomere), 50.5 (SiOCH₃), 52.7 (COCH₃), 157.2 (COCH₃). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CD₃CN): δ = -299.6. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₃CN): δ = 17.4.

C ₈ H ₁₉ NO ₃ Si (205.33)	Ber.	C 46.80	H 9.33	N 6.82
	Gef.	C 47.07	H 9.57	N 7.00

Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)methylamino]propyl}dimethylsilan (18c)

Zu einer Lösung von **6c** (10.0 g, 62.0 mmol) und Triethylamin (6.27 g, 62.0 mmol) in *n*-Pentan (800 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C Methylchlorformiat (5.86 g, 62.0 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 11.0 g (50.1 mmol, 81%) einer farblosen

Flüssigkeit; Sdp. 80 °C/0.1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.07$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.51 (δ_{A}), 1.52 (δ_{M}) und 3.18 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{MM}'\text{XX}'$ -System, 6 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A\text{CH}_M\text{H}_M\text{CH}_X\text{H}_X\text{N}$), 2.83 (s, 3 H; NCH_3), 3.38 (s, 3 H; SiOCH_3), 3.60 (s, 3 H; COCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = -2.6$ (SiCH_3), 13.2 (SiCH_2), 21.9 und 22.3 (SiCH_2CH_2 , zwei Rotationsisomere), 34.3 und 34.8 (NCH_3 , zwei Rotationsisomere), 52.1 und 52.5 (CH_2N , zwei Rotationsisomere), 50.5 (SiOCH_3), 52.8 (COCH_3), 157.6 (COCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, CD_3CN): $\delta = -303.2$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_3CN): $\delta = 18.7$.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (219.36)	Ber.	C 49.28	H 9.65	N 6.39
	Gef.	C 49.04	H 9.83	N 6.60

(6-Aminohexyl)methoxydimethylsilan (19)

Eine Mischung aus **45** (7.00 g, 27.6 mmol) und Ammoniak (26.4 g, 1.55 mol) wurde in einem Autoklaven 30 min bei 100 °C und 57 bar gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Ammoniaks) und anschließend mit *n*-Pentan (60 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen (3×10 ml) und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 2.67 g (14.1 mmol, 51%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 85 °C/0.1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.67 (br. s, 2 H; NH_2), 0.69–0.73 (m, 2 H; SiCH_2), 1.33–1.53 (m, 8 H; $\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}$), 2.64 (m, 2 H; CH_2N), 3.41 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (SiCH_3), 16.3 (SiCH_2), 23.6 (CCH_2C), 27.0 (CCH_2C), 33.7 (CCH_2C), 34.3 (CCH_2C), 42.7 (CH_2N), 50.0 (OCH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, CD_3CN): $\delta = -358.1$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.8$.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NOSi}$ (189.37)	Ber.	C 57.08	H 12.24	N 7.40
	Gef.	C 56.91	H 12.17	N 7.70

Heptylmethoxydimethylsilan (20)

Zu einer Lösung von **43** (10.0 g, 106 mmol) und Hept-1-en (8.64 g, 88.0 mmol) in Toluol (120 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C eine 0.1 M Lösung von Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat in Isopropanol ($53 \mu\text{L}$, $5.28 \mu\text{mol}$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 140 °C gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und der Überschuss an **43** mittels Destillation entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Destillation bei 70 °C und 0.5 mbar vom Katalysator befreit und in Diethylether (400 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren bei 0 °C Triethylamin (8.90 g, 88.0 mmol) und

Methanol (2.82 g, 88.0 mmol) getropft, und das resultierende Gemisch wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 11.8 g (62.6 mmol, 71%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 39 °C/0.6 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.71–0.74 (m, 2 H; SiCH_2), 1.01–1.04 (m, 3 H; CCH_3), 1.37–1.55 (m, 10 H; $\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{C}$), 3.42 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (SiCH_3), 14.3 (CCH_3), 16.4 (SiCH_2), 23.1 (CCH_2), 23.6 (CCH_2), 29.5 (CCH_2), 32.2 (CCH_2), 33.8 (CCH_2), 50.0 (OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.8$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (188.39)	Ber.	C 63.76	H 12.84
	Gef.	C 63.72	H 12.87

Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (21)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(Chlormethyl)isopropoxydimethylsilan (22)

Zu einer Lösung von **21** (20.0 g, 140 mmol) und Triethylamin (15.6 g, 154 mmol) in Diethylether (300 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C Isopropanol (9.24 g, 154 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 2 h bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 16.5 g (99.0 mmol, 71%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/13 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 2.65 (s, 2 H; SiCH_2), 3.93 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.0$ (SiCH_3), 25.8 (CHCH_3), 30.0 (SiCH_2), 65.7 (CHCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.7$.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClOSi}$ (166.72)	Ber.	C 43.23	H 9.07
	Gef.	C 43.30	H 9.10

t-Butoxy(chlormethyl)dimethylsilan (**23**)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [14] synthetisiert. Zu einer Lösung von **21** (20.0 g, 140 mmol) in Diethylether (200 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (18.8 g, 168 mmol) und Diethylether (200 ml) gegeben und die Reaktionsmischung 30 min bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 15.9 g (88.0 mmol, 63%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 47 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 6 H; SiCH₃), 1.26 (s, 9 H; CCH₃), 2.77 (s, 2 H; SiCH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.7 (SiCH₃), 31.9 (SiCH₂), 32.1 (CCH₃), 73.3 (CCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 2.5.

C ₇ H ₁₇ ClOSi (180.75)	Ber.	C 46.52	H 9.48
	Gef.	C 46.18	H 9.55

(Chlormethyl)dimethoxymethylsilan (**24**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

t-Butyl(chlormethyl)methoxymethylsilan (**25**)

Zu einer Lösung von **24** (10.8 g, 69.8 mmol) in Diethylether (200 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei -100 °C eine 1.9 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Pentan (37.0 ml, 70.3 mmol *t*BuLi) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 4.70 g (26.0 mmol, 37%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 54 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 3 H; SiCH₃), 0.99 (s, 9 H; CCH₃), 2.70 (δ_A) und 2.81 (δ_B) (AB-System, ²J_{AB} = 14.0 Hz, 2 H; SiCH_AH_BCl), 3.45 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -8.8 (SiCH₃), 18.6 (CCH₃), 26.2 (CCH₃), 27.0 (SiCH₂), 51.7 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.0.

C ₇ H ₁₇ ClOSi (180.75)	Ber.	C 46.52	H 9.48
	Gef.	C 46.82	H 9.63

Trichlor(2-chlorethyl)silan (26)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(2-Chlorethyl)trimethoxysilan (27)

Zu einer Lösung von **26** (25.0 g, 126 mmol) in *n*-Hexan (25 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Methanol (14.4 g, 449 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 40 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Erwärmen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 2 h Argon durch die Lösung geleitet (Austreiben des Chlorwasserstoffs). Das Lösemittel und überschüssige Methanol wurden mittels Destillation entfernt, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 20.9 g (113 mmol, 90%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $40\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (δ_{A}) und 3.69 (δ_{X}) ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System, 4 H; $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{X}'\text{Cl}$), 3.40 (s, 9 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.6$ (SiCH_2), 41.2 (CH_2Cl), 50.3 (OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -47.7$

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Si}$ (184.69)	Ber.	C 32.52	H 7.09
	Gef.	C 32.20	H 7.08

(2-Chlorethyl)triethoxysilan (28)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Dichlor(2-chlorethyl)methylsilan (29)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(2-Chlorethyl)dimethoxymethylsilan (30)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(2-Chlorethyl)diethoxymethylsilan (31)

Zu einer Lösung von **29** (15.0 g, 84.5 mmol) und Triethylamin (17.1 g, 169 mmol) in Diethylether (800 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ethanol (7.79 g, 169 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether ($3 \times 100\text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die

Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 13.8 g (70.1 mmol, 83%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 38 °C/2 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.09 (s, 3 H; SiCH₃), 1.16 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H; CH₂CH₃), 1.33 (δ_A) und 3.69 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XCl), 3.62 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H; CH₂CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -4.4 (SiCH₃), 18.4 (CH₂CH₃), 21.0 (SiCH₂), 41.9 (CH₂Cl), 58.2 (CH₂CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -10.8.

C ₇ H ₁₇ ClO ₂ Si (196.75)	Ber.	C 42.73	H 8.71
	Gef.	C 42.93	H 9.05

(2-Chlorethyl)methoxydimethylsilan (32)

Zu einer Lösung von **29** (20.1 g, 113 mmol) in Diethylether (400 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (71 ml, 113 mmol MeLi) getropft. Nach Abtrennen des Feststoffes wurden nacheinander jeweils in einer Portion bei 0 °C Triethylamin (11.4 g, 113 mmol) und Methanol (3.62 g, 113 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 14.1 g (92.3 mmol, 82%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 (s, 6 H; SiCH₃), 1.20 (δ_A) und 3.56 (δ_X) (AA'XX'-System, ²J_{AA'} = 10.8 Hz, ³J_{AX} = 5.6 Hz, ³J_{AX'} = 11.9 Hz, ²J_{XX'} = 14.3 Hz, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XCl), 3.21 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (SiCH₃), 22.5 (SiCH₂), 42.2 (CH₂Cl), 49.9 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.0.

C ₅ H ₁₃ ClOSi (152.70)	Ber.	C 39.33	H 8.58
	Gef.	C 39.72	H 8.98

(2-Chlorethyl)ethoxydimethylsilan (33)

Zu einer Lösung von **29** (20.2 g, 114 mmol) in Diethylether (350 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (71 ml, 114 mmol MeLi) getropft. Nach Abtrennen des Feststoffes wurden nacheinander jeweils in einer Portion bei 0 °C Triethylamin (11.5 g, 114 mmol) und Ethanol (5.25 g, 114 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen.

Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 9.90 g (59.4 mmol, 52%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 44 °C/20 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.03 (s, 6 H; SiCH₃), 1.12 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 1.23 (δ_A) und 3.59 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A-CH_XH_X-Cl), 3.46 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H; CH₂CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.9 (SiCH₃), 18.7 (CH₂CH₃), 23.0 (SiCH₂), 42.4 (CH₂Cl), 58.3 (CH₂CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.5.

C₆H₁₅ClOSi (166.72) Ber. C 43.23 H 9.07

 Gef. C 43.29 H 9.19

(2-Chlorethyl)isopropoxydimethylsilan (34)

Zu einer Lösung von **29** (10.3 g, 58.0 mmol) in Diethylether (200 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (37 ml, 59.2 mmol MeLi) getropft. Nach Abtrennen des Feststoffes wurden nacheinander jeweils in einer Portion bei 0 °C Triethylamin (5.90 g, 58.3 mmol) und Isopropanol (3.50 g, 58.2 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 5.92 g (32.8 mmol, 57%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 6 H; SiCH₃), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6 H; CHCH₃), 1.24 (δ_A) und 3.62 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_A-CH_XH_X-Cl), 3.79 (sept, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1 H; CHCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.3 (SiCH₃), 23.5 (SiCH₂), 25.8 (CHCH₃), 42.5 (CH₂Cl), 65.1 (CHCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 10.2.

C₇H₁₇ClOSi (180.75) Ber. C 46.52 H 9.48

 Gef. C 46.23 H 9.54

t-Butoxy(2-chlorethyl)dimethylsilan (35)

Zu einer Lösung von **29** (29.5 g, 166 mmol) in Diethylether (250 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (105 ml, 166 mmol MeLi) getropft. Nach Abtrennen des Feststoffes wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (18.6 g, 166 mmol) und Diethylether (300 ml) zu der Reaktionslösung gegeben und die erhaltene Mischung 30 min bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und

verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 22.4 g (115 mmol, 69%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 40 °C/8 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.10 (s, 6 H; SiCH₃), 1.19 (s, 9 H; CCH₃), 1.27 (δ_A) und 3.67 (δ_X) (AA'XX'-System, 4 H; SiCH_AH_ACH_XH_XCl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.2 (SiCH₃), 25.2 (SiCH₂), 31.9 (CCH₃), 42.9 (CH₂Cl), 72.4 (CCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 4.0.

C ₈ H ₁₉ ClOSi (194.78)	Ber.	C 49.33	H 9.83
	Gef.	C 49.42	H 9.58

t-Butyl(2-chlorethyl)methoxymethylsilan (36)

Zu einer Lösung von **30** (40.0 g, 237 mmol) in Diethylether (400 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei –30 °C eine 1.9 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Pentan (125 ml, 238 mmol *t*BuLi) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei –30 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 25.0 g (128 mmol, 54%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 53 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = –0.04 (δ_A), 1.22 (δ_M), 1.40 (δ_N), 3.60 (δ_X) und 3.68 (δ_Y) (A₃MNXY-System, ⁴J_{AN} = 0.3 Hz, ²J_{MN} = 14.3 Hz, ³J_{MX} = 5.3 Hz, ³J_{MY} = 12.7 Hz, ³J_{NX} = 12.7 Hz, ³J_{NY} = 5.2 Hz, ²J_{XY} = 10.7 Hz, 7 H; Si(C(H_A)₃)CH_MH_NCH_XH_YCl), 0.91 (s, 9 H; CCH₃), 3.26 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –7.7 (SiCH₃), 18.7 (CCH₃), 19.4 (SiCH₂), 26.0 (CCH₃), 42.8 (CH₂Cl), 51.2 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.5.

C ₈ H ₁₉ ClOSi (194.78)	Ber.	C 49.33	H 9.83
	Gef.	C 49.09	H 9.98

1-Dimethylsilyl-2,2,3-trimethyl-2-silaazetidin (37)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [12] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(3-Chlorpropyl)methoxydimethylsilan (38)

Diese Verbindung wurde von Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Dichlor(3-chlorpropyl)methylsilan (39)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

t-Butoxy(3-chlorpropyl)dimethylsilan (40)

Zu einer Lösung von **39** (25.1 g, 131 mmol) in Diethylether (300 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (82 ml, 131 mmol MeLi) getropft. Nach Abtrennen des Feststoffes wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (14.8 g, 132 mmol) und Diethylether (180 ml) zu der Reaktionslösung gegeben und die erhaltene Mischung 30 min bei 0 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 17.1 g (81.9 mmol, 63%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 50 °C/6 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 (s, 6 H; SiCH₃), 0.61 (δ_A), 1.78 (δ_M) und 3.31 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 14.6 Hz, ³J_{AM} = 4.7 Hz, ³J_{AM'} = 12.2 Hz, ²J_{MM'} = 14.2 Hz, ³J_{MX} = 6.6 Hz, ³J_{MX'} = 7.3 Hz, ²J_{XX'} = 11.2 Hz, 6 H; SiCH_AH_A·CH_MH_M·CH_XH_X·Cl), 1.27 (s, 9 H; CCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (SiCH₃), 16.4 (SiCH₂), 27.6 (SiCH₂CH₂), 32.1 (CCH₃), 47.8 (CH₂Cl), 72.2 (CCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 6.6.

C ₉ H ₂₁ ClOSi (208.80)	Ber.	C 51.77	H 10.14
	Gef.	C 51.86	H 10.12

(3-Chlorpropyl)dimethoxymethylsilan (41)

Diese Verbindung wurde von Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

t-Butyl(3-chlorpropyl)methoxymethylsilan (42)

Zu einer Lösung von **41** (30.4 g, 166 mmol) in Diethylether (700 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 1 h bei -30 °C eine 1.9 M Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Pentan (87.6 ml, 166 mmol *t*BuLi) getropft und die Reaktionsmischung 1 h bei -30 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 27.0 g (129 mmol, 78%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 50 °C/2 mbar. — ¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆): δ = 0.06 (δ_A), 0.55 (δ_E), 0.71

(δ_F), 1.73 (δ_O), 1.79 (δ_P) und 3.27 (δ_Z) (A_3EFOPZ_2 -System, $^4J_{AF}/^4J_{EZ}/^4J_{FZ} = 0-0.5$ Hz (exakte Kopplungskonstanten konnten nicht bestimmt werden), $^2J_{EF} = 14.7$ Hz, $^3J_{EO} = 4.5$ Hz, $^3J_{EP} = 12.6$ Hz, $^3J_{FO} = 12.6$ Hz, $^3J_{FP} = 4.6$ Hz, $^2J_{OP} = 14.0$ Hz, $^3J_{OZ} = 6.9$ Hz, $^3J_{PZ} = 6.8$ Hz, 9 H; $Si(C(H_A)_3)CH_EH_FCH_OH_PC(H_Z)_2Cl$), 1.02 (s, 9 H; CCH_3), 3.37 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.7$ ($SiCH_3$), 10.0 ($SiCH_2$), 18.9 (CCH_3), 26.3 (CCH_3), 27.6 ($SiCH_2CH_2$), 47.8 (CH_2Cl), 51.2 (OCH_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.9$.

$C_9H_{21}ClOSi$ (208.80)	Ber.	C 51.77	H 10.14
	Gef.	C 51.81	H 10.04

Chlordimethylsilan (43)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (ABCR) zur Verfügung und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

N,N-Bis(dimethylsilyl)allylamin (44)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [12] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(6-Bromhexyl)methoxydimethylsilan (45)

Zu einer Lösung von **43** (22.6 g, 239 mmol) und 6-Bromhex-1-en (19.5 g, 120 mmol) in Toluol (170 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C eine 1 M Lösung von Hexachloroplatinsäure Hexahydrat in Isopropanol (62 μ L, 62 μ mol $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) getropft und die Reaktionsmischung 2.5 h bei 140 °C gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und der Überschuss an **43** mittels Destillation entfernt. Der Rückstand wurde mittels Destillation bei 85 °C und 0.1 mbar vom Katalysator befreit und in Diethylether (450 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren bei 0 °C Triethylamin (12.1 g, 121 mmol) und Methanol (3.85 g, 120 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 \times 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 22.8 g (90.0 mmol, 75%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/0.1 mbar. — 1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, 6 H; $SiCH_3$), 0.62–0.65 (m, 2 H; $SiCH_2$), 1.22–1.33 (m, 4 H; $SiCH_2CH_2CH_2$ und $CH_2CH_2CH_2Br$), 1.35–1.41 (m, 2 H; $SiCH_2CH_2$), 1.60–1.66 (m, 2 H; CH_2CH_2Br), 3.08–3.11 (m, 2 H; CH_2Br), 3.40 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ ($SiCH_3$), 16.2 ($SiCH_2$), 23.3 ($SiCH_2CH_2$), 28.1 ($CH_2CH_2CH_2Br$), 32.7

(SiCH₂CH₂CH₂), 32.9 (CH₂CH₂Br), 33.7 (CH₂Br), 50.0 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 17.7$.

C ₉ H ₂₁ BrOSi (253.25)	Ber.	C 42.68	H 8.36
	Gef.	C 43.08	H 8.34

6.3 Kinetikexperimente

Alle ^1H -NMR-Spektren für die Kinetikexperimente wurden bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ an einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker AV HD 300 (^1H , 300.2 MHz) mit einer Akquisitionszeit von 10.0 s und einer "Sweepweite" von 10 ppm aufgenommen. Mindestens vier "Scans" (im Falle von langsamen Hydrolysereaktionen acht "Scans") pro Spektrum wurden mit einem 30° -Puls und einer Wiederholrate von 30 s aufgenommen. Der Startpunkt der Akquisition wurde aus den "audit-Files" entnommen und als Zeitpunkt der Messung für die Auswertung verwendet.

Für die Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen wurden ein oder zwei Silane (jeweils $500\text{ }\mu\text{mol}$; die jeweilige Zusammensetzung ist in Kapitel 8.1 angegeben) in einen 25-ml-Schlenkkolben gegeben und in einer Portion mit der entsprechenden $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung, die bereits die geeignete Menge Säure oder Base enthielt (5.0 ml; die jeweilige Zusammensetzung ist in Kapitel 8.1 angegeben), versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 s gerührt, und anschließend wurde 1.0 ml der Reaktionslösung mit einer Spritze in das NMR-Röhrchen überführt. Weitere Proben (jeweils 0.5 ml) wurden in regelmäßigen Abständen entnommen und für die pD-Wert-Messung verwendet. Die pD-Werte wurden mit einem pH-Meter des Typs Mettler Toledo MP 220 bestimmt. Die Glaselektrode wurde über einen Zeitraum von sieben Tagen in D_2O konditioniert und vor dem Gebrauch mit Standard-Puffermischungen mit einem pD-Wert nahe dem pD-Wert der zu bestimmenden Lösung kalibriert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) I. Yilgör, A. K. Sha'aban, W. P. Steckle, Jr., D. Tyagi, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, *Polymer* **1984**, 25, 1800–1816. b) C. M. Leir, J. J. Hoffman, L. A. Tushaus, G. T. Wiederholt (Minnesota Mining and Manufacturing Company), EP 0250248B1, **1987**. c) M. M. Joyner, *Textile Asia* **1989**, 6, 55–58. d) A. Bereck, D. Riegel, A. Setz, B. Weber, M. Münter, J. Bindl, P. Habereeder, K. G. Huhn, H. J. Lautenschlager, G. Preiner, *Textilveredelung* **1996**, 31, 241–245. e) A. Bereck, B. Weber, D. Riegel, J. Bindl, P. Habereeder, K. G. Huhn, H.-J. Lautenschlager, G. Preiner, *Textilveredelung* **1997**, 32, 135–137. f) A. Bereck, D. Riegel, B. Weber, J. Mosel, J. Bindl, P. Habereeder, K. G. Huhn, H.-J. Lautenschlager, G. Preiner, *Textilveredelung* **1997**, 32, 138–141. g) O. Schäfer, B. Pachaly, S. Delica, W. Schindler (Consortium für elektrochemische Industrie GmbH), DE 10137855A1, **2003**. h) A. Bauer, O. Schäfer, J. Weis in *Organosilicon Chemistry V* (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pp. 659–663. i) E. Yilgor, T. Eynur, M. Bakan, I. Yilgor, G. L. Wilkes, *Polymer Preprints* **2009**, 50, 812–813.
- [2] GENIOSIL[®]–Organofunktionelle Silane von WACKER, Broschüre der Wacker Chemie AG, http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_EN.pdf.
- [3] V. Stanjek, R. Weidner in: *Silicon for the Chemical and Solar Industry X* (Hrsg.: H. A. Øye, H. Brekken, L. Nygaard), Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2010**, S. 1–12.
- [4] GENIOMER[®]–Siliconbasierte Thermoplaste: Filmstars mit vielen Talenten, Broschüre der Wacker Chemie AG, http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6320_DE.pdf
- [5] C. M. Leir, J. J. Hoffman (Minnesota Mining and Manufacturing Company), US 5461134, **1995**.
- [6] a) C. Piskoti, US 4633002, **1986**. b) P. C. Hupfield, A. Surgenor, S. Westall (Dow Corning Corporation), US 7238768 B2, **2007**. c) E. Fritz-Langhals (Wacker Chemie AG), DE 102012207062A1, **2013**.
- [7] V. Stanjek, C. Briehn, R. Weidner (Consortium für elektrochemische Industrie GmbH), DE 102004059378A1, **2006**.
- [8] V. Fialová, V. Bažant, V. Chvalovský, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1973**, 38, 3837–3844.

- [9] C.-D. Seiler, H.-P. Schwarz, H.-J. Kotzsch, H.-J. Vahlensteck (Dynamit Nobel Aktiengesellschaft), US 4152346, **1979**.
- [10] N. A. Brunelli, S. A. Didas, K. Venkatasubbaiah, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13950–13953.
- [11] a) L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1083–1085. b) L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2869–2872. c) L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1613–1618.
- [12] M. Tachikawa (Dow Corning Asia, Ltd.), EP 0661290 A1, **1995**.
- [13] S. P. Hopper, M. J. Tremelling, E. W. Goldman, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 247–256.
- [14] A. Berkefeld, C. Fonseca Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 2721–2737.
- [15] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, R. Ahlrichs, U. Schneider, W. S. Sheldrick, J. Hahn, F. Kiesgen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2060–2077.
- [16] R. Kadyrov, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1002–1012.
- [17] Übersichtsarbeiten zur Hydrolyse von Alkoxysilanen: a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science—The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, **1990**, S. 97–233. b) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72. c) F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [18] a) R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5705–5712. b) E. Akerman, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 298–305. c) E. Akerman, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 373–381. d) B. Bøe, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 255–260. e) K. J. McNeil, J. A. Walsh, R. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1859–1865. f) E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1983**, *24*, 200–201. g) I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, *Mater. Lett.* **1985**, *3*, 493–496. h) M. Shirai, K. Moriya, Y. Kawazoe, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2211–2214. i) K. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3827–3830. j) D. J. Oostendorp, G. L. Bertand, J. O. Stoffer, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 171–191. k) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524–1540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420–1436. l) M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkewicz, J. Schramm, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 155–164. m) F. Beari, M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkewicz,

- H. W. Siesler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 208–216.
- [19] A. Berkefeld, Der Silicium- α -Effekt: Experimentelle Untersuchungen der Hydrolyse von C_{α} - und C_{γ} -funktionalisierten Alkoxytriorganylsilanen, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [20] Literatur zu pH-Werten von organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen: a) J.-L. Brisset, *Rev. Roum. Chim.* **1983**, 28, 941–949. b) S. Rondinini, P. Longhi, P. R. Mussini, T. Mussini, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1693–1702. c) S. Rondinini, A. Nese, *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 1499–1505. d) J. Barbosa, V. Sanz-Nebot, *Mikrochim. Acta* **1994**, 116, 131–141. e) P. R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1007–1014. f) L. G. Gagliardi, C. B. Castells, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3180–3187.
- [21] Literatur zu dem Einfluss des Deuterium-Isotopeneffekts auf den pH-Wert (\rightarrow pD-Wert): a) P. K. Glasoe, F. A. Long, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 188–190. b) R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3806–3809. c) P. Salomaa, L. L. Schaleger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1–7. d) R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2750–2753. e) A. K. Convington, M. Paabo, R. A. Robinson, R. G. Bates, *Anal. Chem.* **1968**, 40, 700–706. f) M. Paabo, R. Bates, *Anal. Chem.* **1969**, 41, 283–285. g) A. Krężel, W. Bal, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 161–166.
- [22] J. Ehbets, S. Lorenzen, C. Mahler, R. Bertermann, A. Berkefeld, J. Poater, E. Fritz-Langhals, R. Weidner, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [23] Die pK_S -Werte der Verbindungen **4b**, **4c**, **6b**, **7b**, **7c**, **8c**, **11b** und **11c** wurden mittels pH-Titration mit Chlorwasserstoff in CH_3CN/H_2O [5:1 (v/v)] bei 25 °C bestimmt (siehe Anhang Abb. 8.99 und 8.100).
- [24] a) Programm *WIN-Daisy 4.05*; Bruker-Franzen GmbH, Bremen, Germany, **1998**. b) U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 46–49.
- [25] Z. Huang, Y. Li, Q. Tian, Z. Zhang, X. Li, X. Liang, L. Du, *J. Fluorine Chem.* **2014**, 158, 6–10.

8 Anhang

8.1 Daten zu den Hydrolyseexperimenten

8.1.1 Co-Hydrolyse von Methoxysilanen mit unterschiedlichen C_n -Linkern ($n = 1-3$)

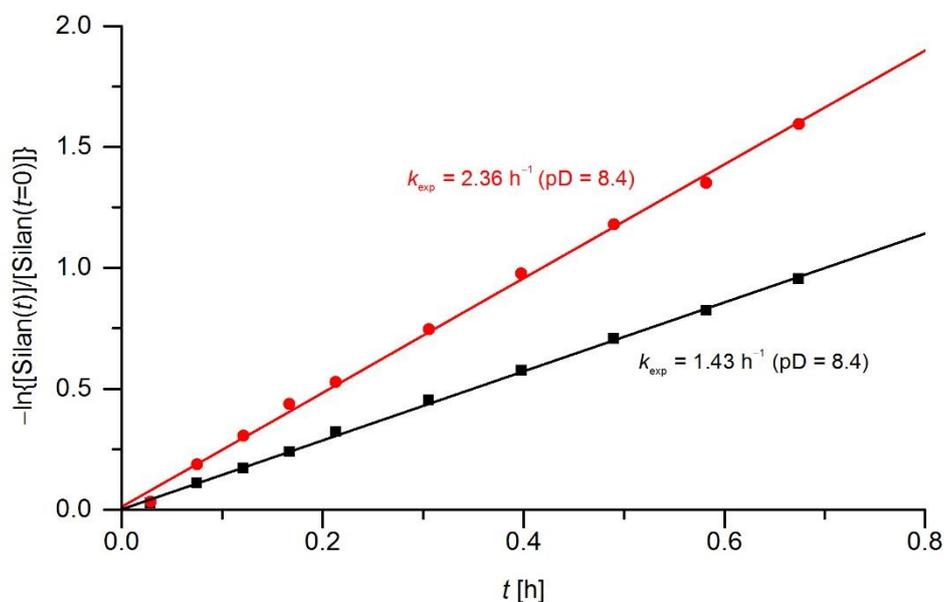


Abb. 8.1. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCl}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.2 .

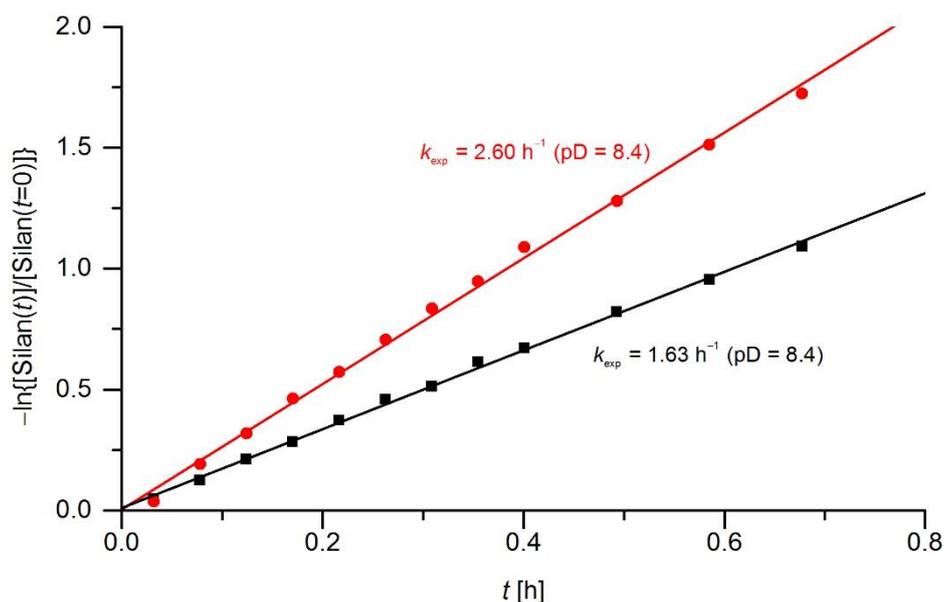


Abb. 8.2. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von

Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.1 .

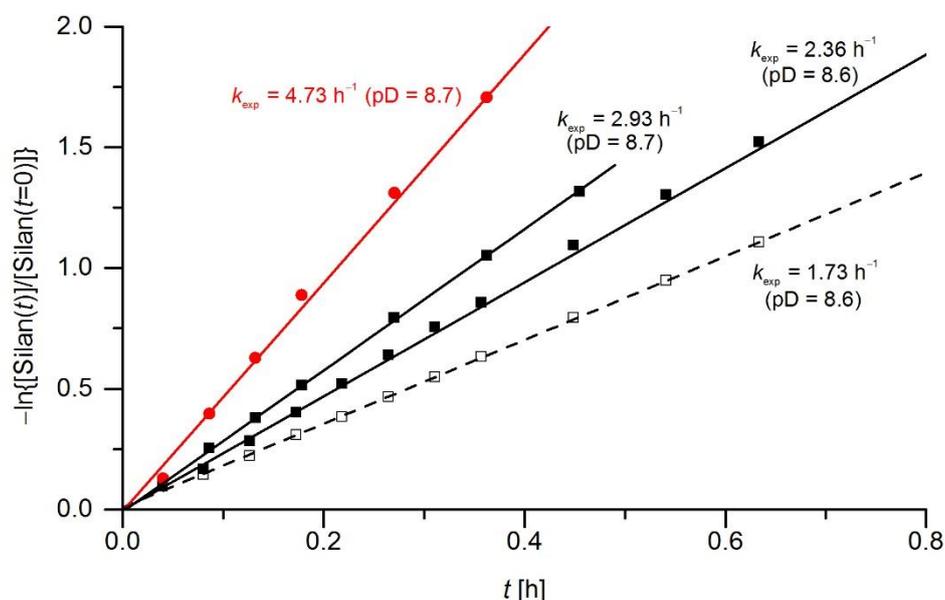


Abb. 8.3. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■), **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{5b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 8.6 ± 0.1 . b) $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 8.7 ± 0.1 .

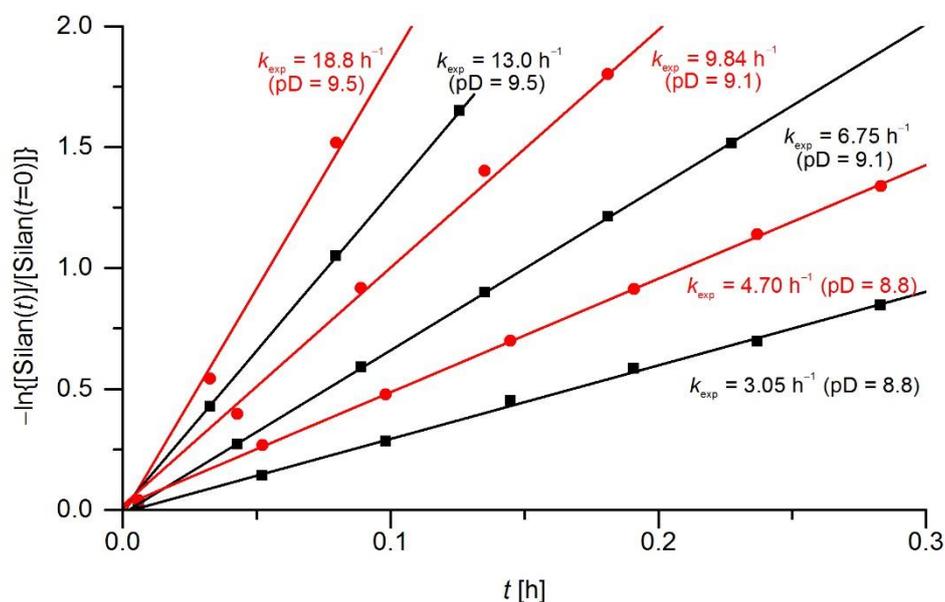


Abb. 8.4. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.8 ± 0.3 . b) $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.1 ± 0.1 . c) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.5 ± 0.1 .

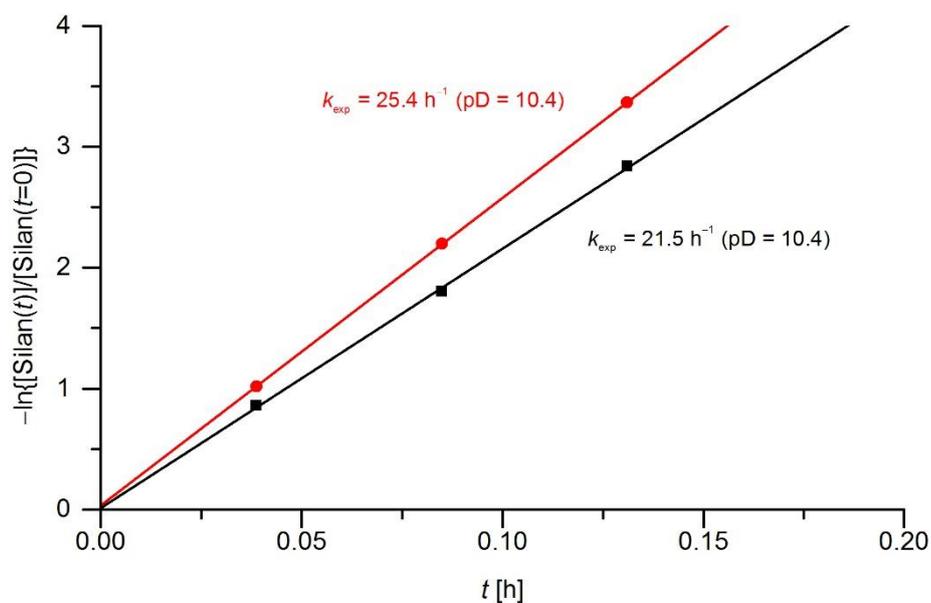


Abb. 8.5. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** (β -NH₂, ■) und **4c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4b] = [4c] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 8.5×10^{-2} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.4 ± 0.1 .

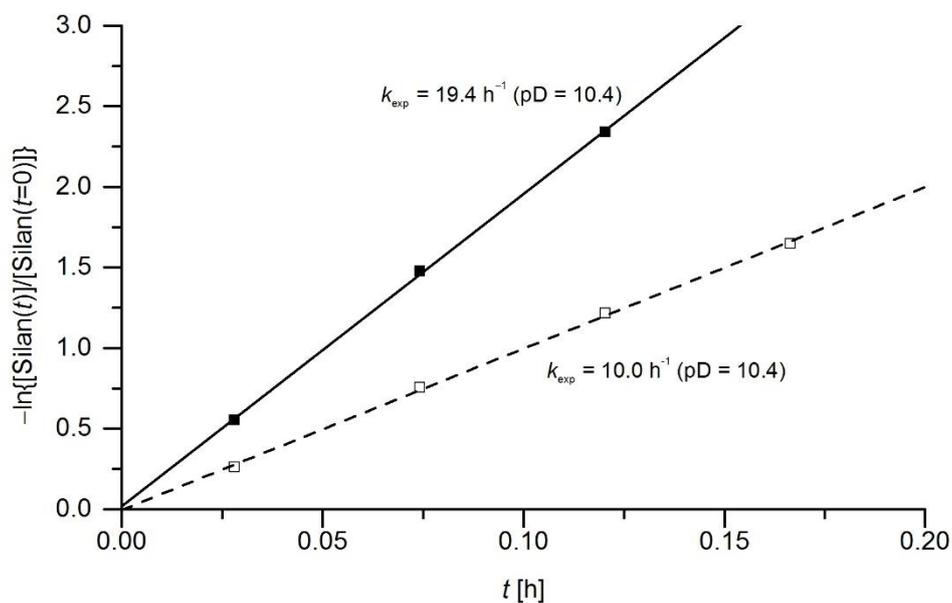


Abb. 8.6. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** (β -NH₂, ■) und **5b** (β -NH₂ [α Me], □) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4b] = [5b] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 8.5×10^{-2} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.4 ± 0.1 .

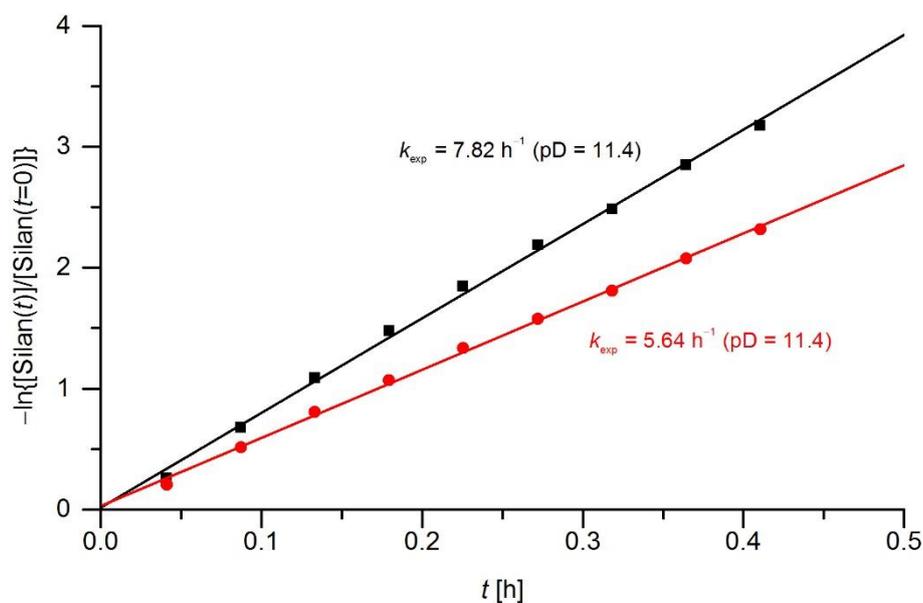


Abb. 8.7. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** (β -NH₂, ■) und **4c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4b] = [4c] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 8.5×10^{-3} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.1 .

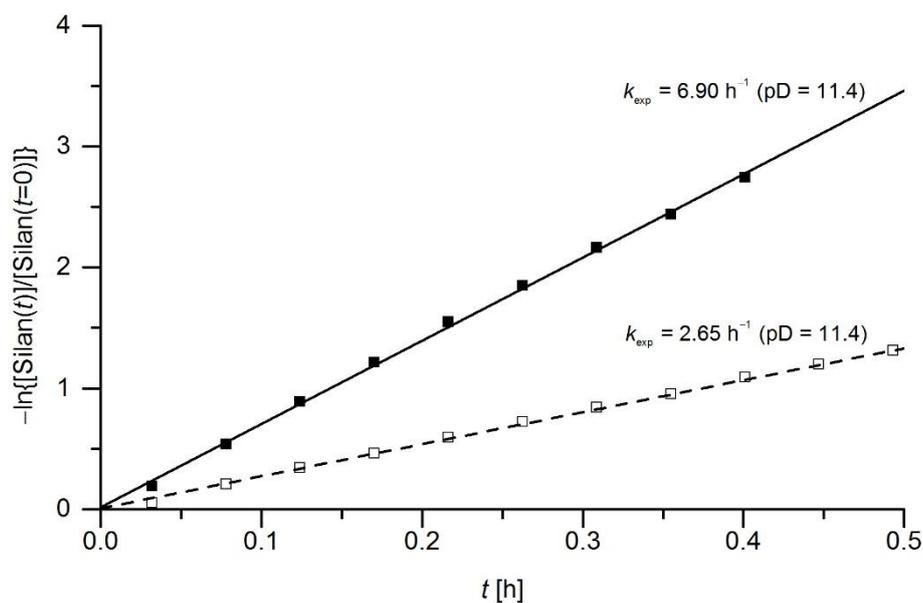


Abb. 8.8. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** (β -NH₂, ■) und **5b** (β -NH₂ [αMe], □) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4b] = [5b] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 8.5×10^{-3} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.1 .

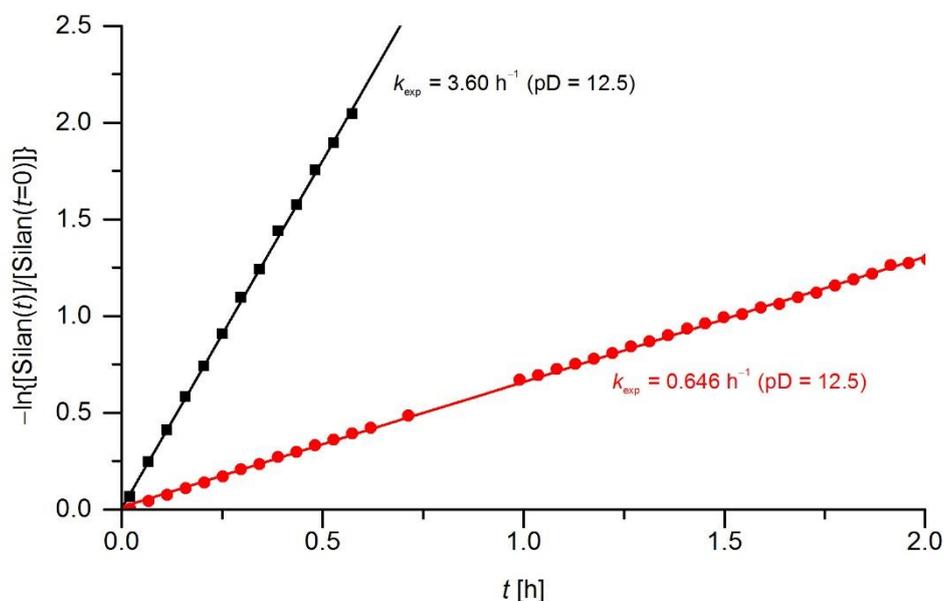


Abb. 8.9. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

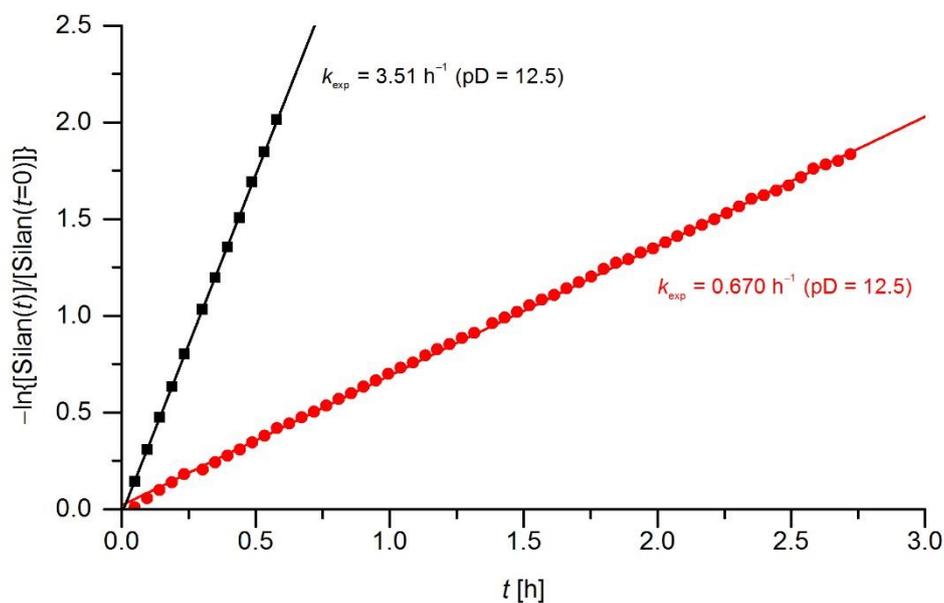


Abb. 8.10. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **4c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{4c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

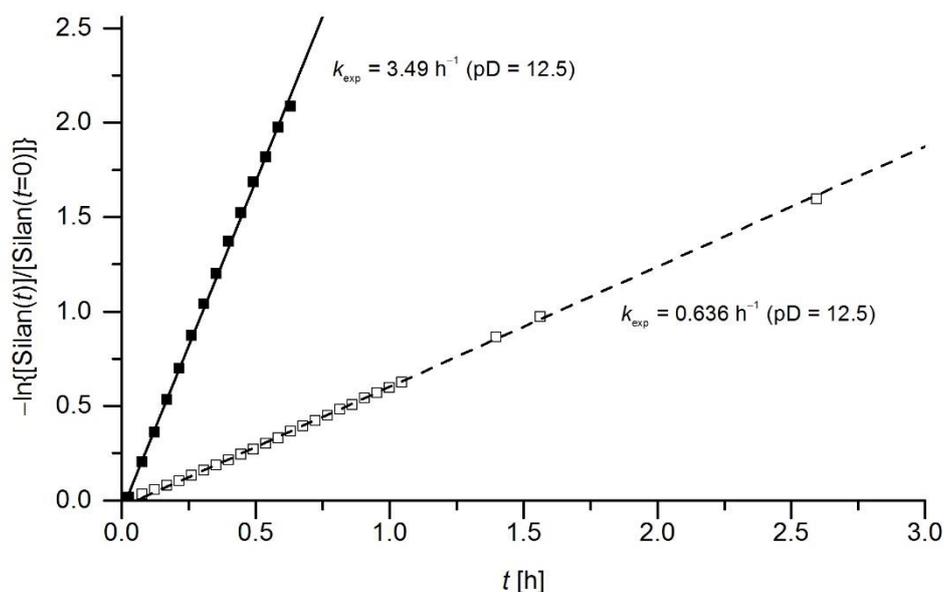


Abb. 8.11. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■) und **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{5b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

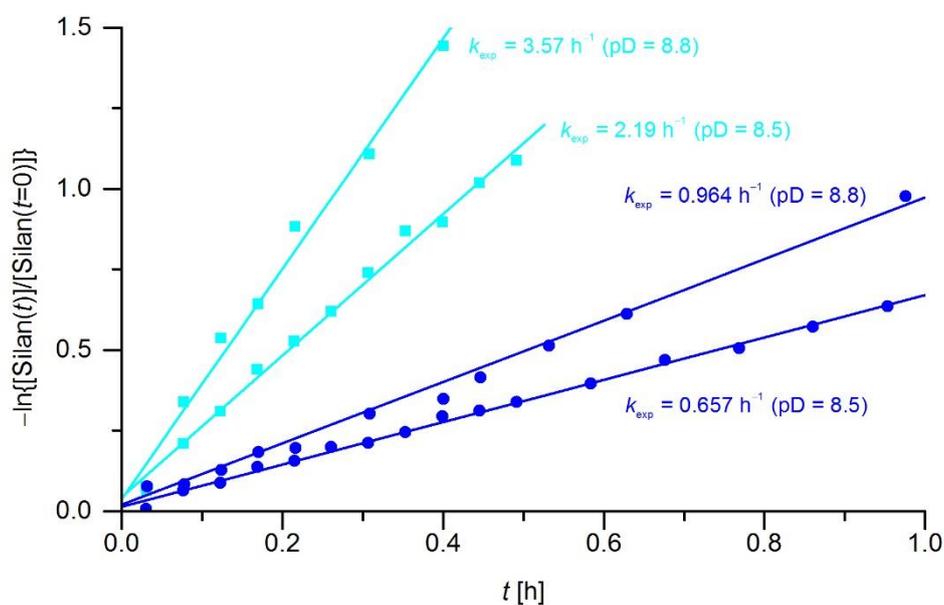


Abb. 8.12. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** ($\beta\text{-N(H)Me}$, ■) und **6c** ($\gamma\text{-N(H)Me}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{6c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 2.1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.5 ± 0.2 . b) $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.8 ± 0.1 .

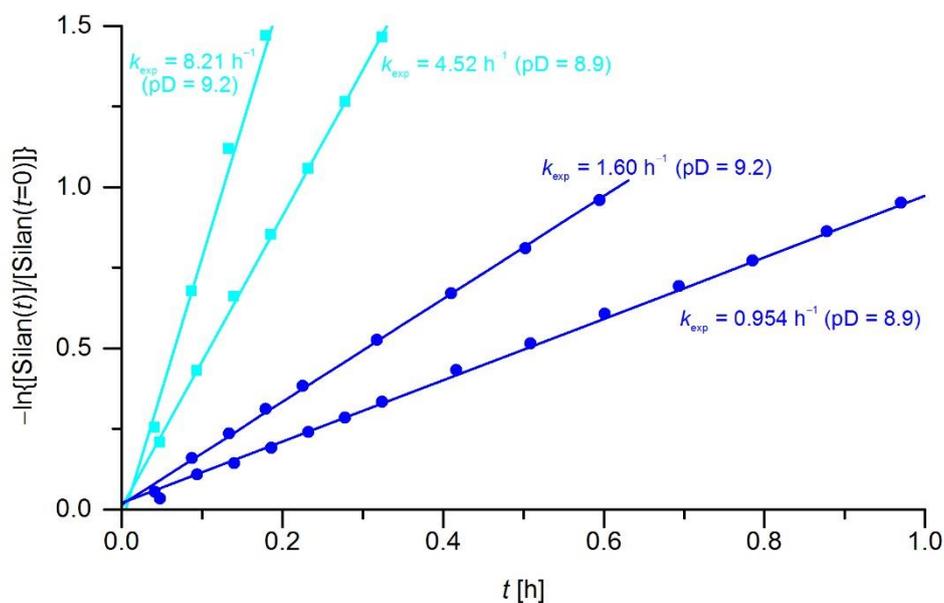


Abb. 8.13. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** (β -N(H)Me, \blacksquare) und **6c** (γ -N(H)Me, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{6c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 2.1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.9 ± 0.1 . b) $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.2 ± 0.1 .

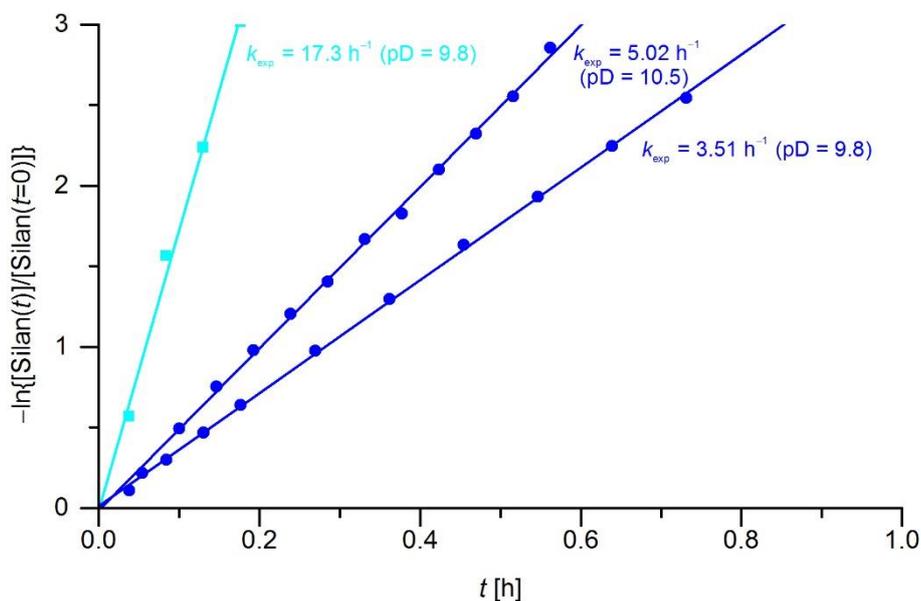


Abb. 8.14. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** (β -N(H)Me, \blacksquare) und **6c** (γ -N(H)Me, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{6c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.1 . b) $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **6b** nicht bestimmt werden.

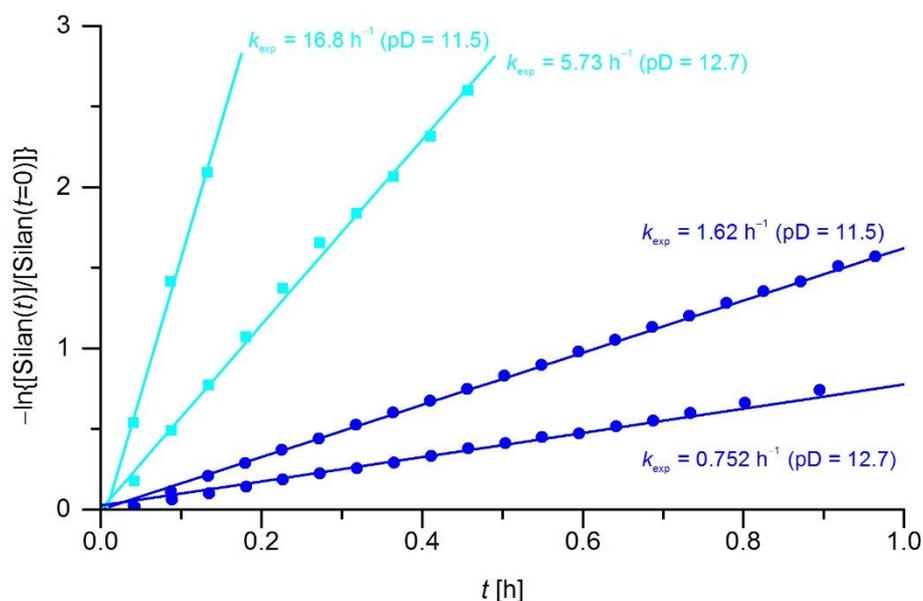


Abb. 8.15. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** (β -N(H)Me, \blacksquare) und **6c** (γ -N(H)Me, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{6c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.5 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.7 ± 0.1 .

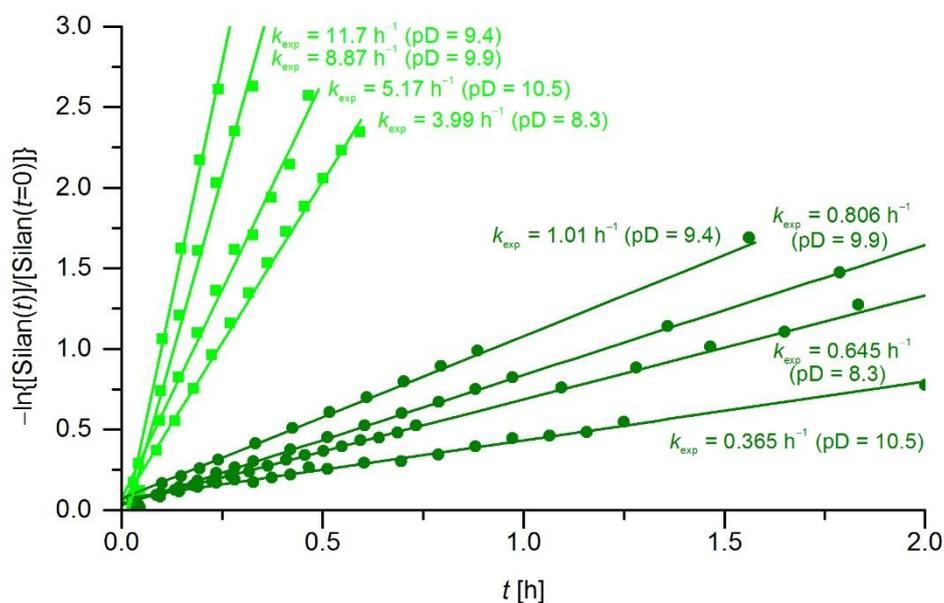


Abb. 8.16. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** (β -NMe₂, \blacksquare) und **7c** (γ -NMe₂, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{7c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.3 ± 0.2 . b) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.4 ± 0.1 . c) $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.9 ± 0.1 . d) $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 .

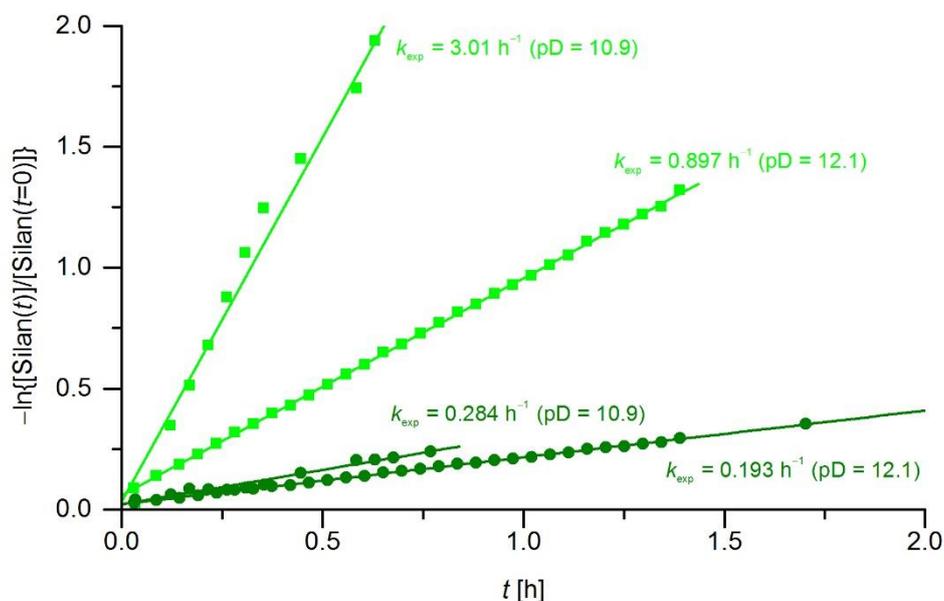


Abb. 8.17. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** (β -NMe₂, ■) und **7c** (γ -NMe₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{7c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.9 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.1 ± 0.1 .

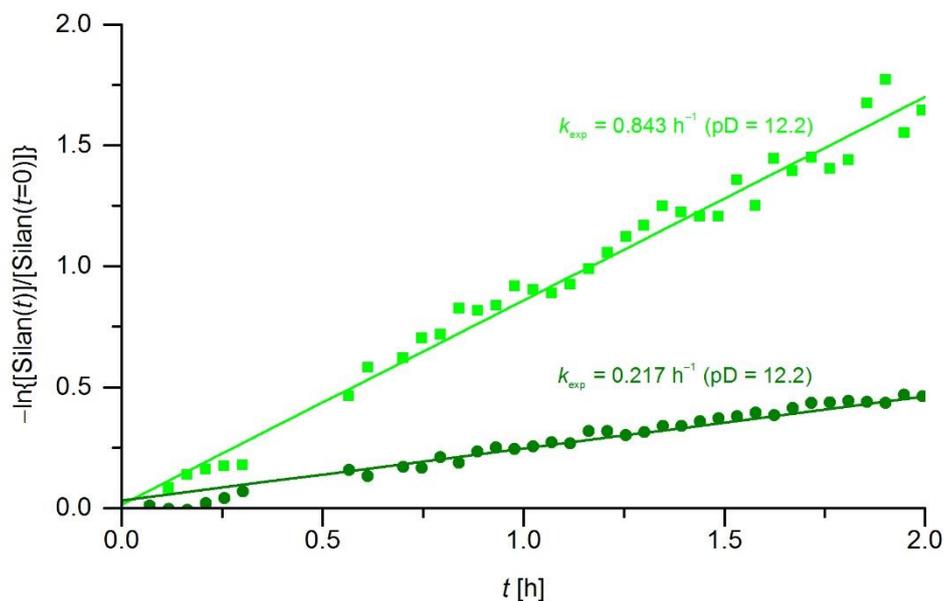


Abb. 8.18. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** (β -NMe₂, ■) und **7c** (γ -NMe₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{7c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.2 ± 0.1 .

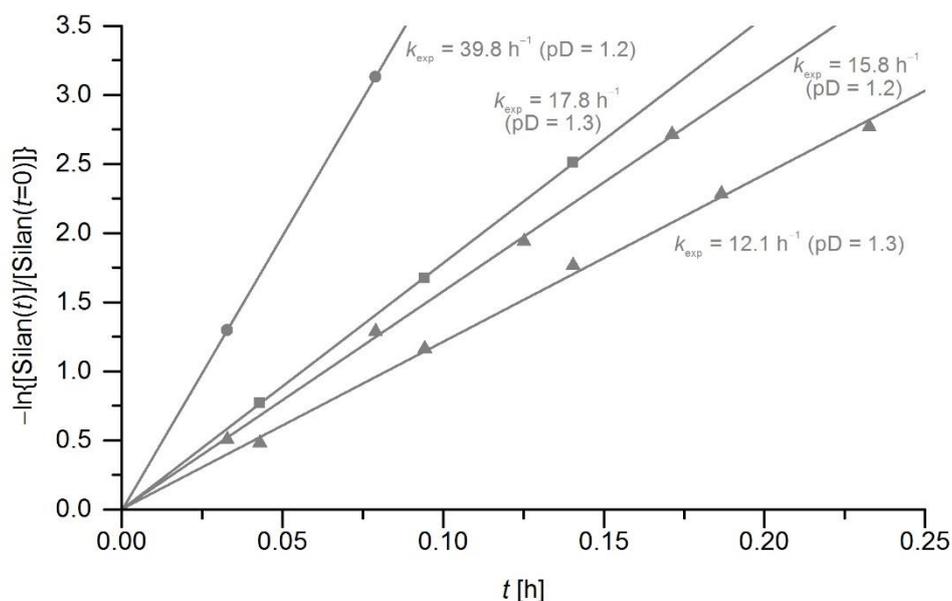


Abb. 8.19. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** ($\alpha\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \blacktriangle), **14b** ($\beta\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \blacksquare) und **14c** ($\gamma\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{14a}] = [\mathbf{14c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 1.2 ± 0.2 . b) $[\mathbf{14a}] = [\mathbf{14b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 1.3 ± 0.1 .

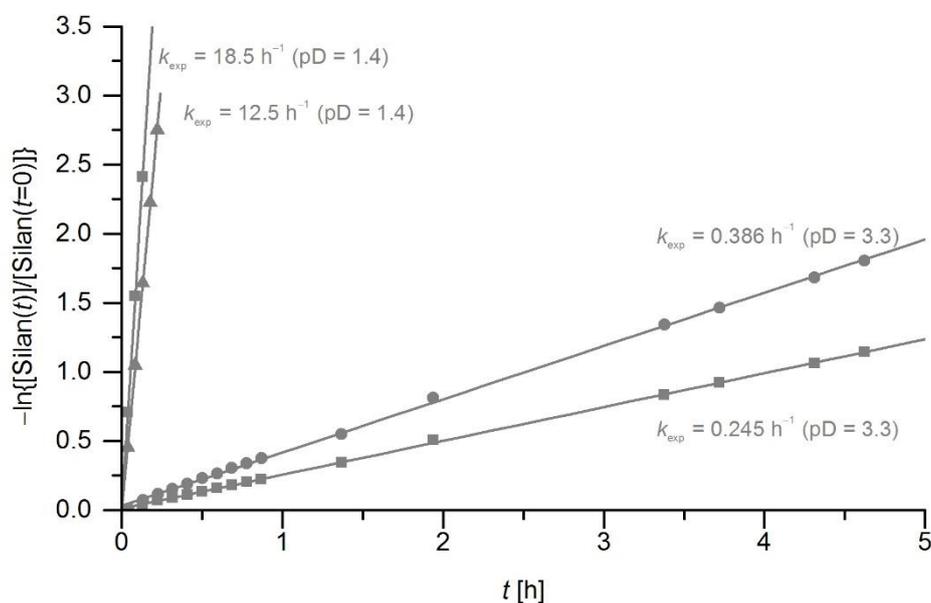


Abb. 8.20. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** ($\alpha\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \blacktriangle), **14b** ($\beta\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \blacksquare) und **14c** ($\gamma\text{-NH}_2$ [$t\text{Bu}$], \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{14a}] = [\mathbf{14b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 1.4 ± 0.3 . b) $[\mathbf{14b}] = [\mathbf{14c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 3.3 ± 0.2 .

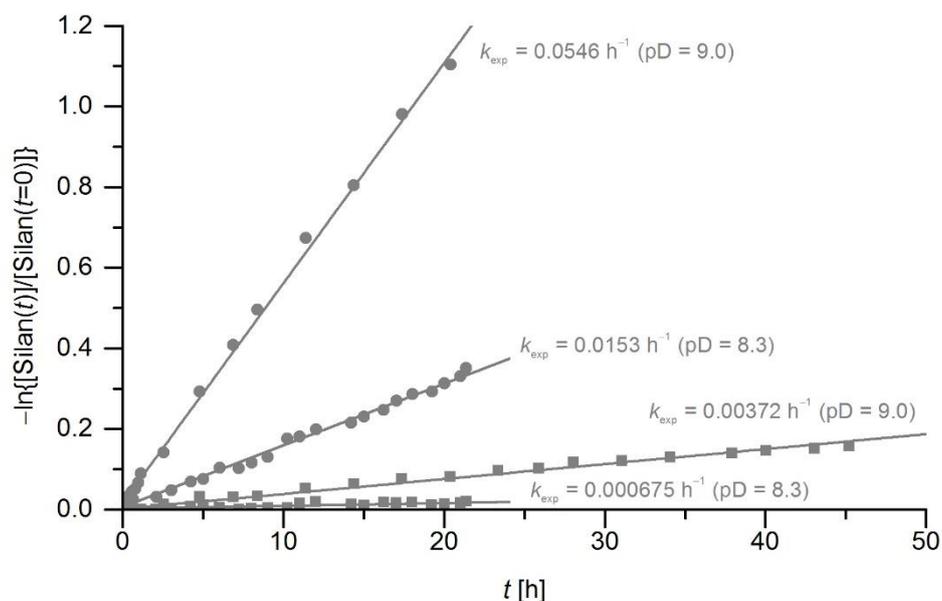


Abb. 8.21. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14b** (β -NH₂ [*t*Bu], ■) und **14c** (γ -NH₂ [*t*Bu], ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [14b] = [14c] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [DCI] = 1.9×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 8.3 ± 0.2 . b) [DCI] = 1.8×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.1 .

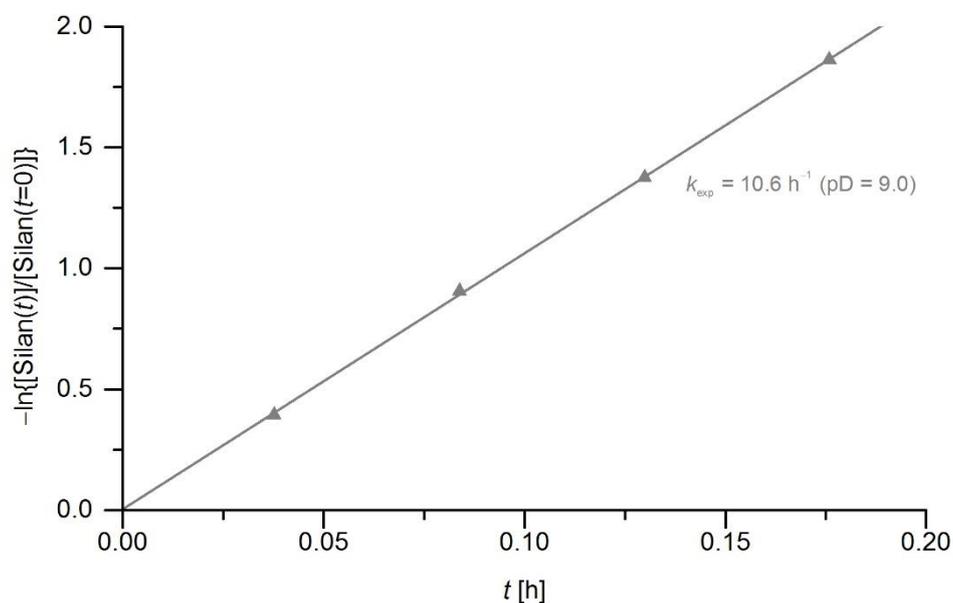


Abb. 8.22. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** (α -NH₂ [*t*Bu], ▲) und **14b** (β -NH₂ [*t*Bu]) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [14a] = [14b] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 1.8×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.2 . Aufgrund der sehr langsamen Hydrolyse wurde der k_{exp} -Wert von Verbindung **14b** nicht bestimmt.

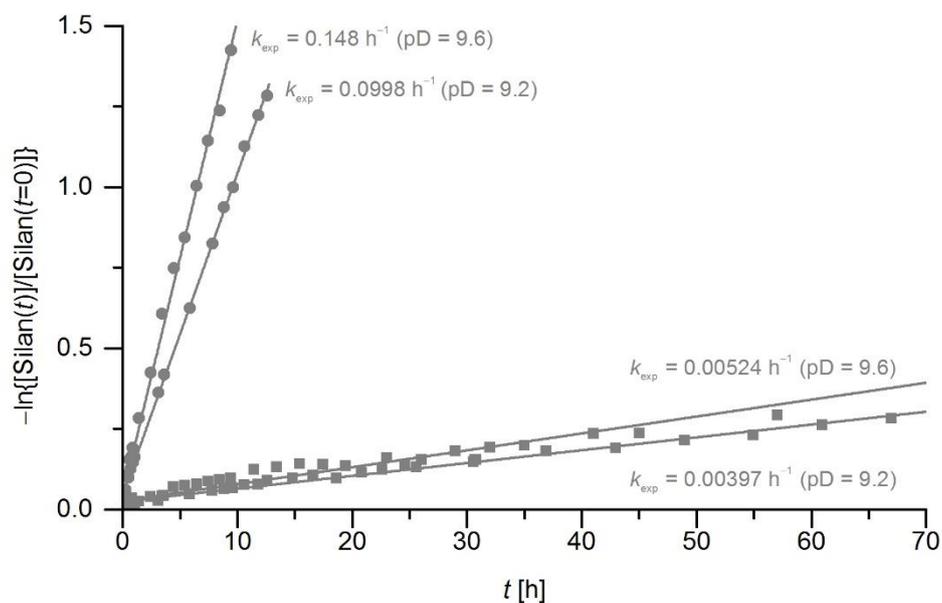


Abb. 8.23. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14b** (β-NH₂ [*t*Bu], ■) und **14c** (γ-NH₂ [*t*Bu], ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{14b}] = [\mathbf{14c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.2 ± 0.2 . b) $[\text{DCI}] = 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.6 ± 0.2 .

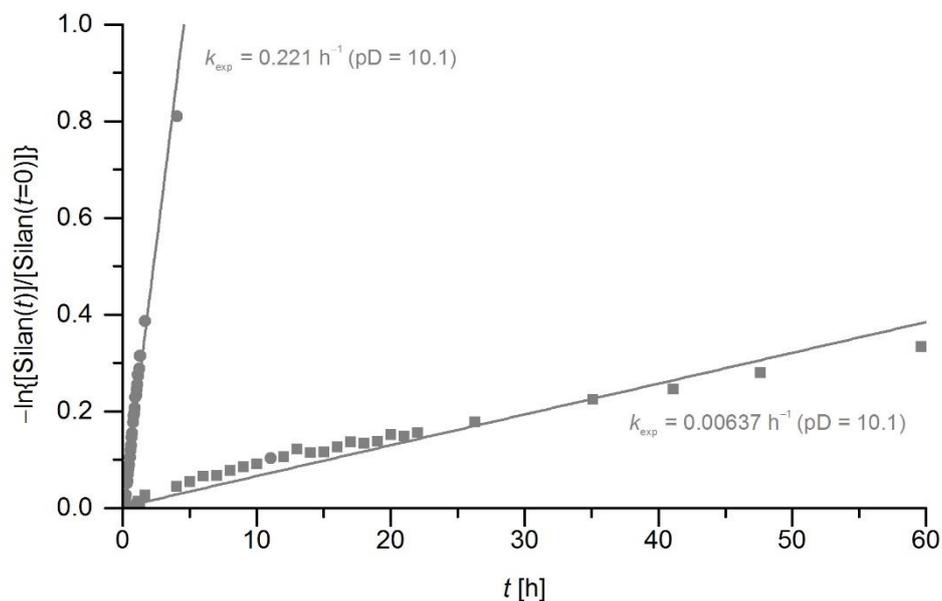


Abb. 8.24. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14b** (β-NH₂ [*t*Bu], ■) und **14c** (γ-NH₂ [*t*Bu], ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{14b}] = [\mathbf{14c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.1 ± 0.1 .

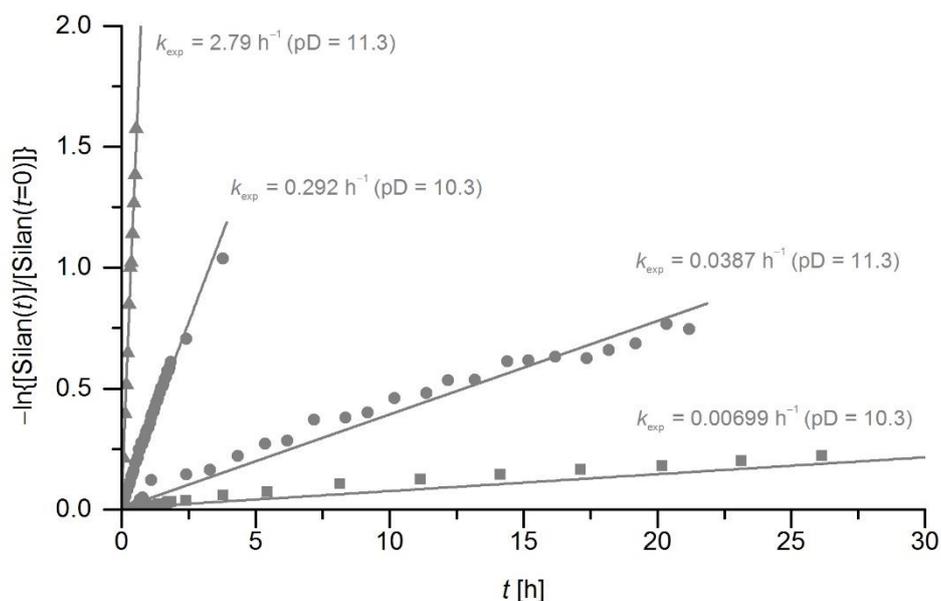


Abb. 8.25. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** (α -NH₂ [*t*Bu], ▲), **14b** (β -NH₂ [*t*Bu], ■) und **14c** (γ -NH₂ [*t*Bu], ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [**14b**] = [**14c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.3 ± 0.1 . b) [**14a**] = [**14c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.2 .

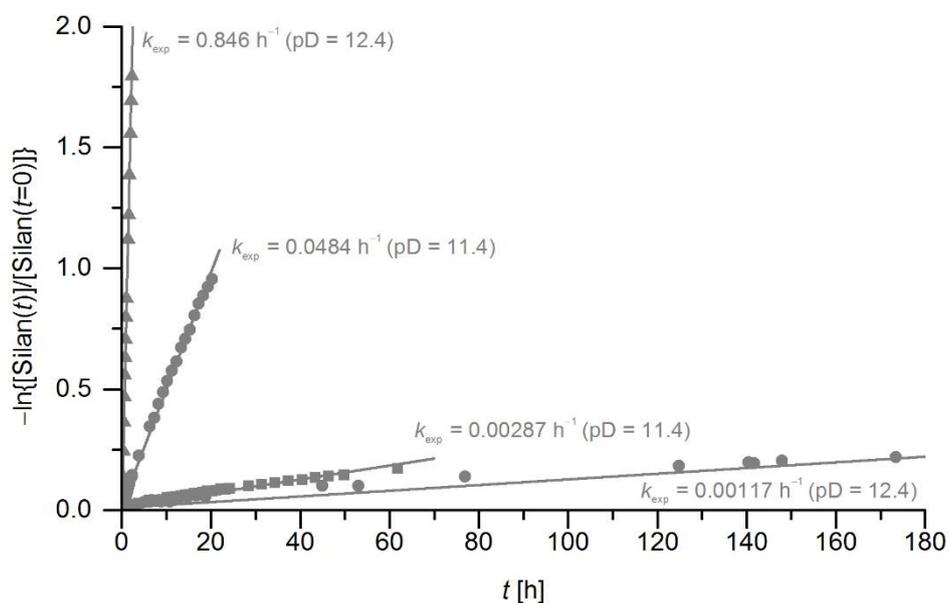


Abb. 8.26. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** (α -NH₂ [*t*Bu], ▲), **14b** (β -NH₂ [*t*Bu], ■) und **14c** (γ -NH₂ [*t*Bu], ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) [**14b**] = [**14c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.1 . b) [**14a**] = [**14c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.4 ± 0.1 .

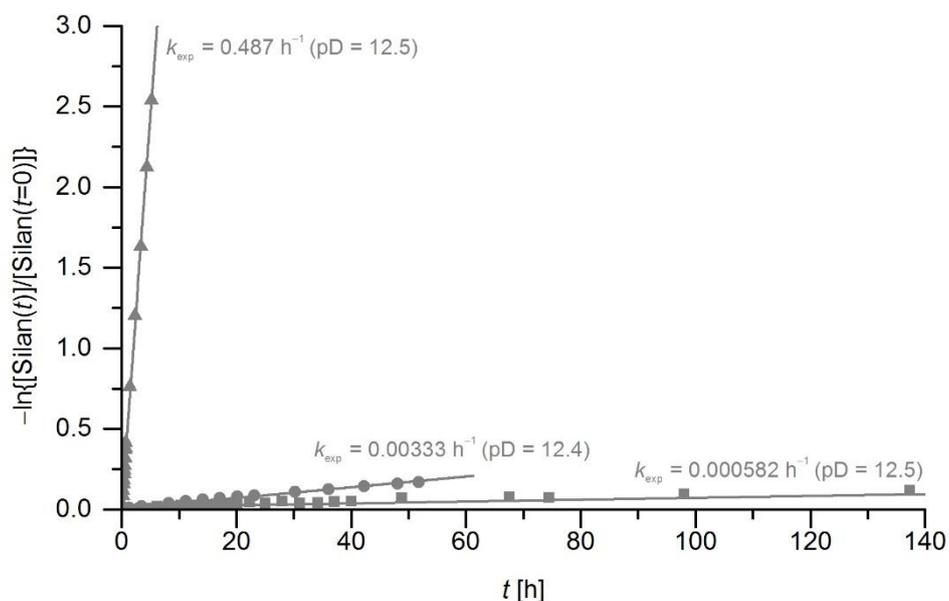


Abb. 8.27. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** ($\alpha\text{-NH}_2$ [*t*Bu], ▲), **14b** ($\beta\text{-NH}_2$ [*t*Bu], ■) und **14c** ($\gamma\text{-NH}_2$ [*t*Bu], ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend. a) [**14b**] = [**14c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 12.4 ± 0.1 . b) [**14a**] = [**14b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 . Aufgrund der sehr langsamen Hydrolyse wurde der k_{exp} -Wert von Verbindung **14b** bei pD = 12.4 nicht bestimmt.

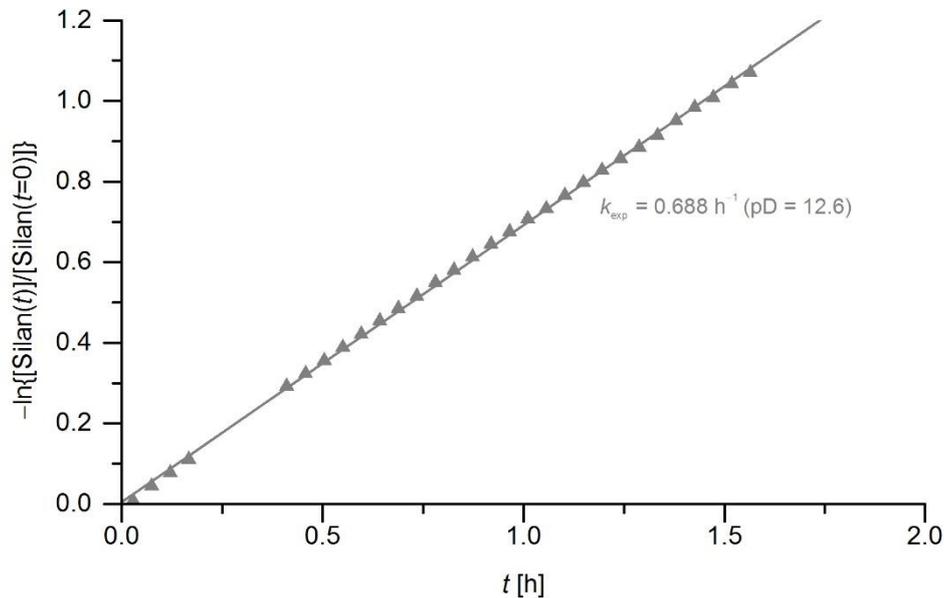


Abb. 8.28. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **14a** ($\alpha\text{-NH}_2$ [*t*Bu], ▲) und **14b** ($\beta\text{-NH}_2$ [*t*Bu]) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**14a**] = [**14b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.1 . Aufgrund der sehr langsamen Hydrolyse wurde der k_{exp} -Wert von Verbindung **14b** nicht bestimmt.

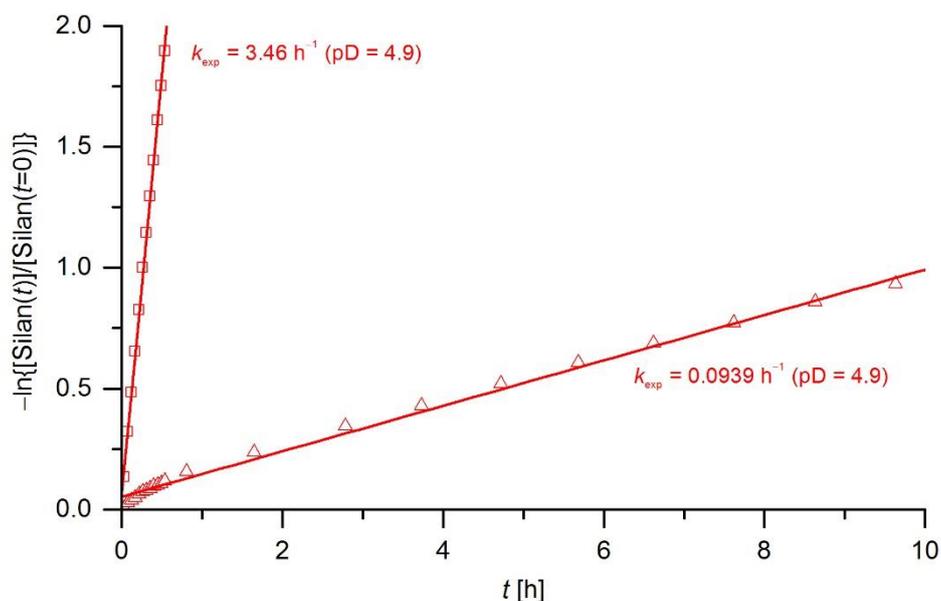


Abb. 8.29. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, Δ) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{16a}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.2 .

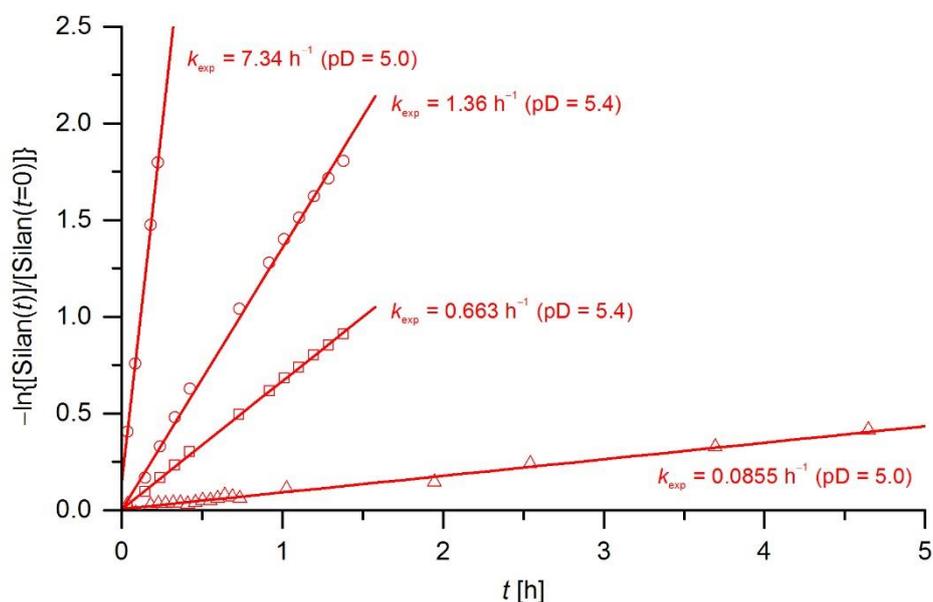


Abb. 8.30. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, Δ), **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) und **16c** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. a) $[\mathbf{16a}] = [\mathbf{16c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.2 . b) $[\mathbf{16b}] = [\mathbf{16c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.4 ± 0.1 .

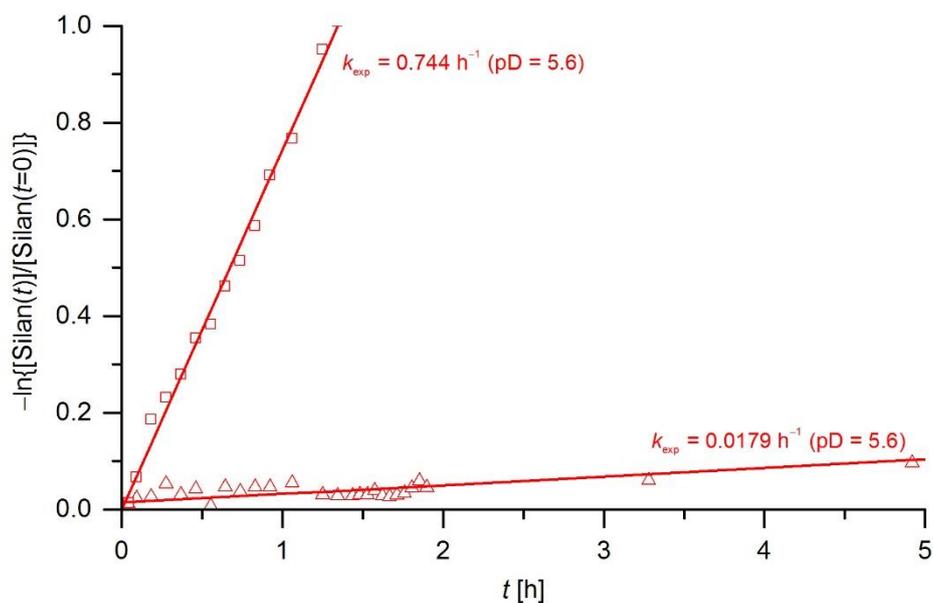


Abb. 8.31. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, \triangle) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{16a}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.6 ± 0.2 .

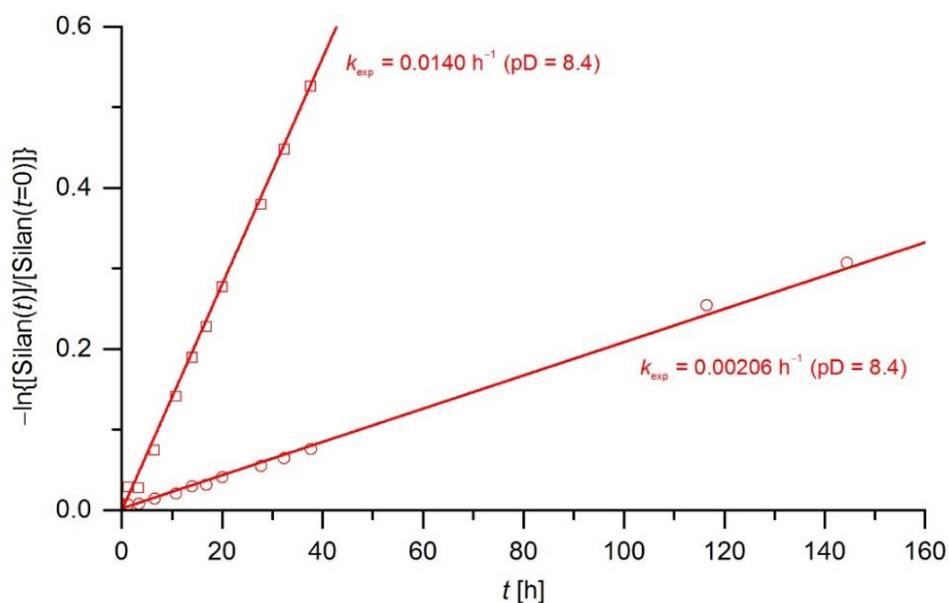


Abb. 8.32. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) und **16c** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{16b}] = [\mathbf{16c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.2 .

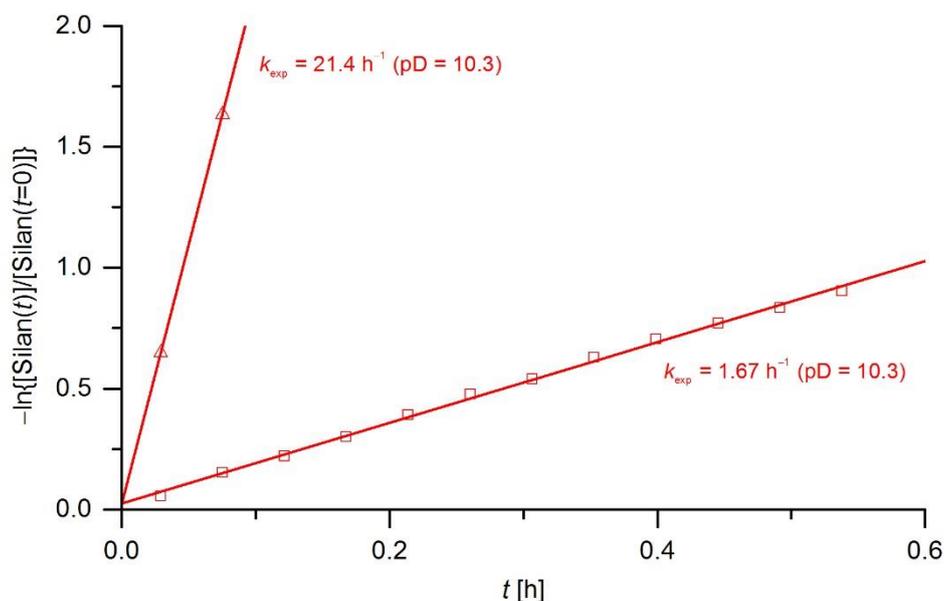


Abb. 8.33. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, \triangle) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{16a}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. $[\text{NEt}_3] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.3 ± 0.1 .

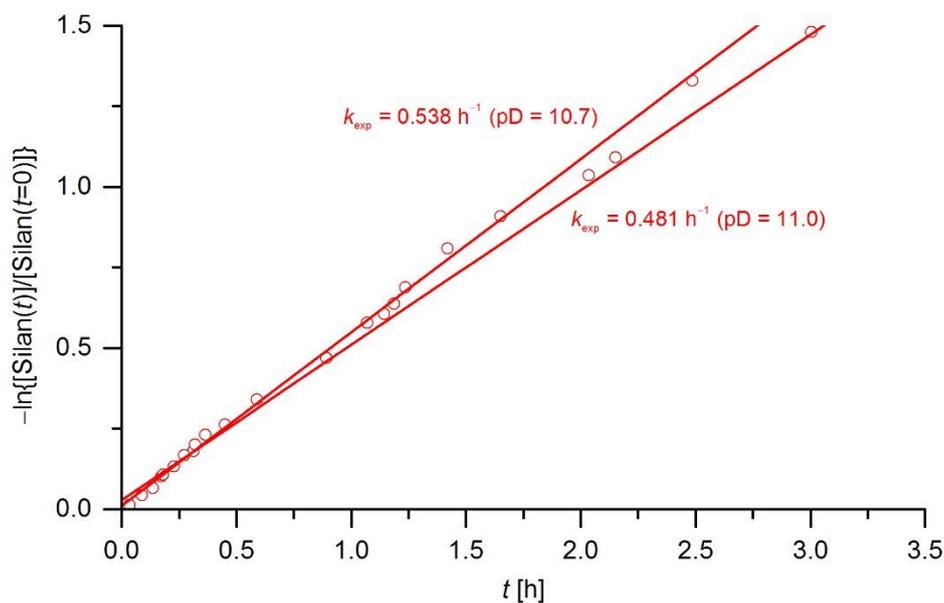


Abb. 8.34. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **16a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$) und **16c** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{16a}] = [\mathbf{16c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. a) Mittlerer pD-Wert 10.7 ± 0.2 . b) Mittlerer pD-Wert 11.0 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **16a** nicht bestimmt werden.

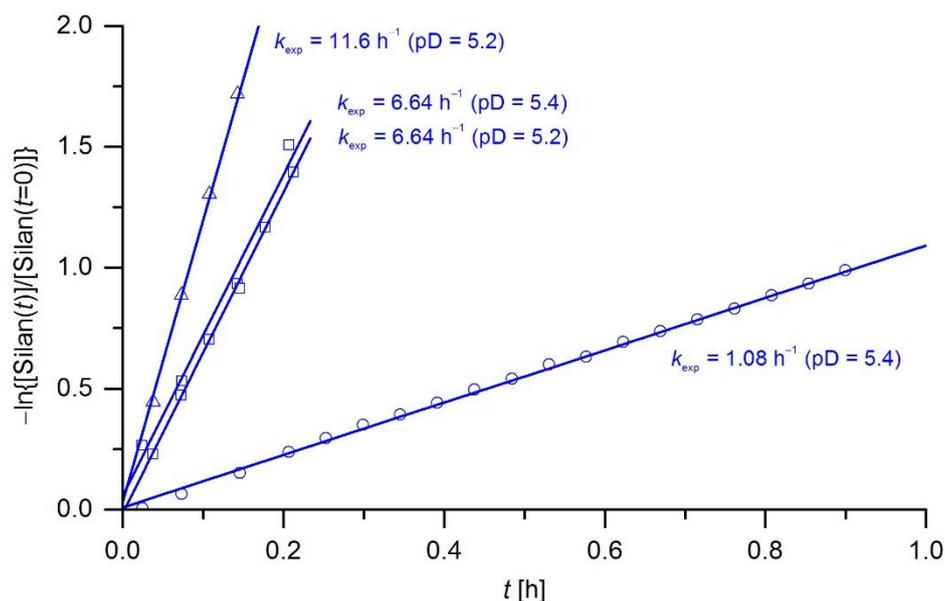


Abb. 8.35. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **17a** (α -N(H)COOMe, Δ), **17b** (β -N(H)COOMe, \square) und **17c** (γ -N(H)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. a) $[\mathbf{17a}] = [\mathbf{17b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.2 ± 0.2 . b) $[\mathbf{17b}] = [\mathbf{17c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.4 ± 0.1 .

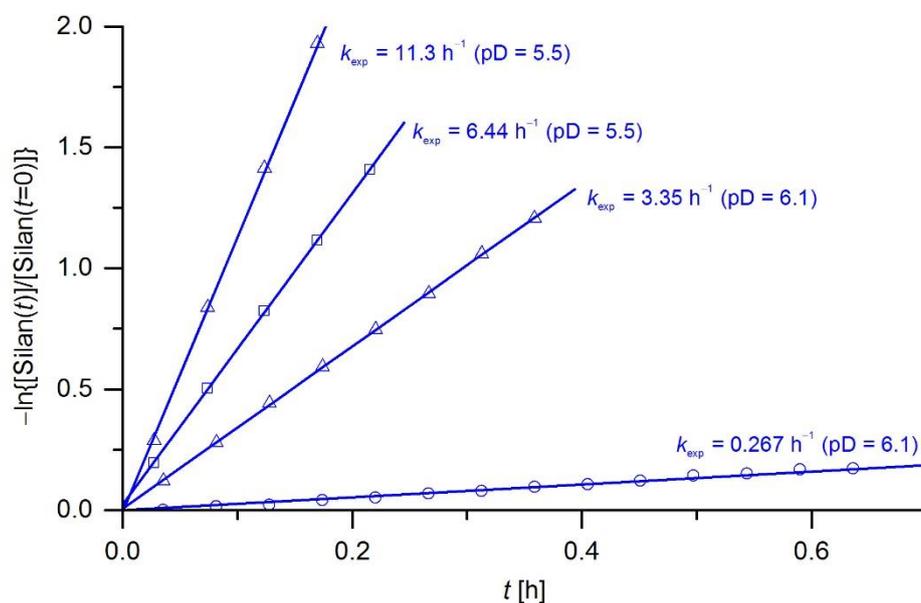


Abb. 8.36. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **17a** (α -N(H)COOMe, Δ), **17b** (β -N(H)COOMe, \square) und **17c** (γ -N(H)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{17a}] = [\mathbf{17b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 5.5 ± 0.1 . b) $[\mathbf{17a}] = [\mathbf{17c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 6.1 ± 0.2 .

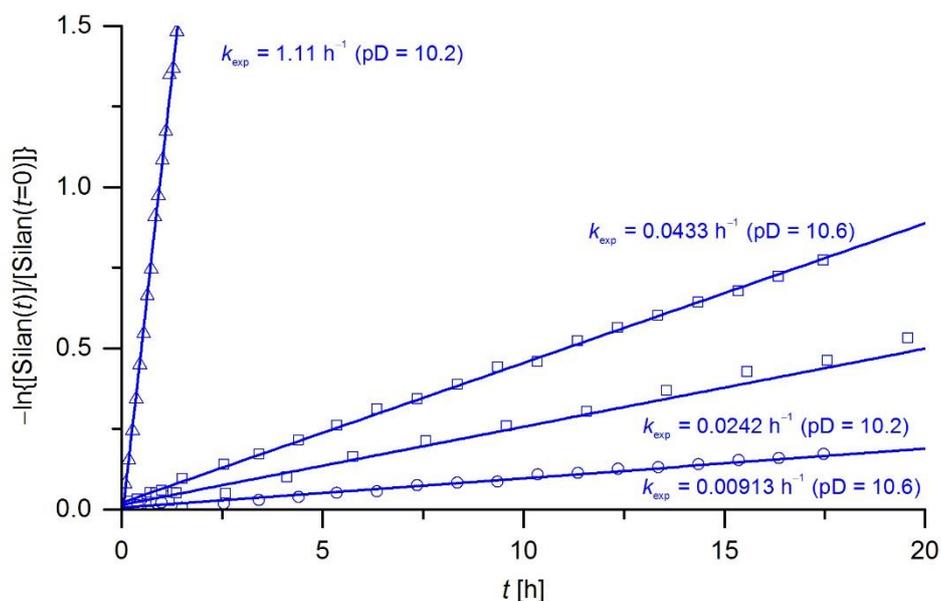


Abb. 8.37. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **17a** (α -N(H)COOMe, Δ), **17b** (β -N(H)COOMe, \square) und **17c** (γ -N(H)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. a) [**17a**] = [**17c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.2 ± 0.1 . b) [**17b**] = [**17c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{NEt}_3] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.6 ± 0.1 .

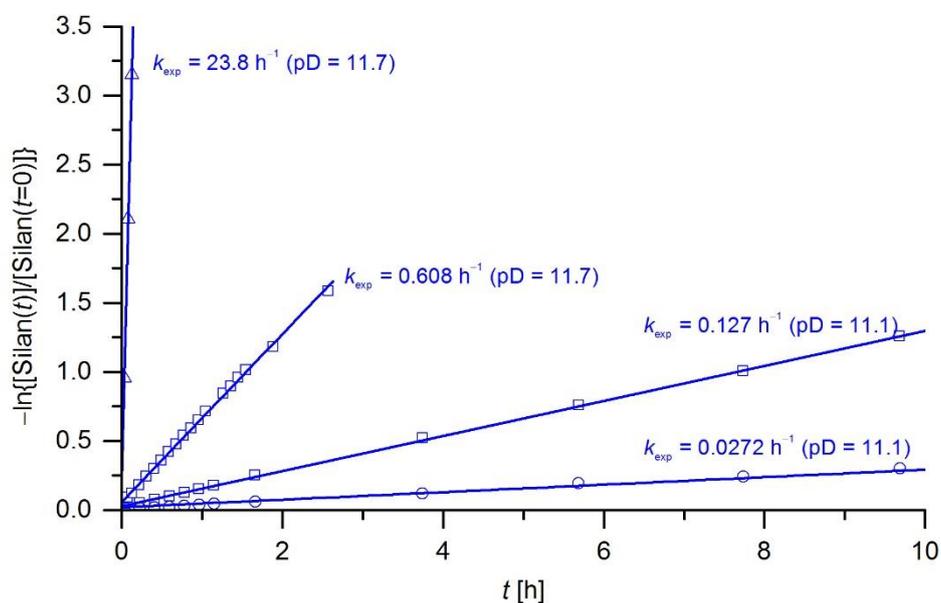


Abb. 8.38. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **17a** (α -N(H)COOMe, Δ), **17b** (β -N(H)COOMe, \square) und **17c** (γ -N(H)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. a) [**17b**] = [**17c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.1 ± 0.2 . b) [**17a**] = [**17b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.7 ± 0.1 .

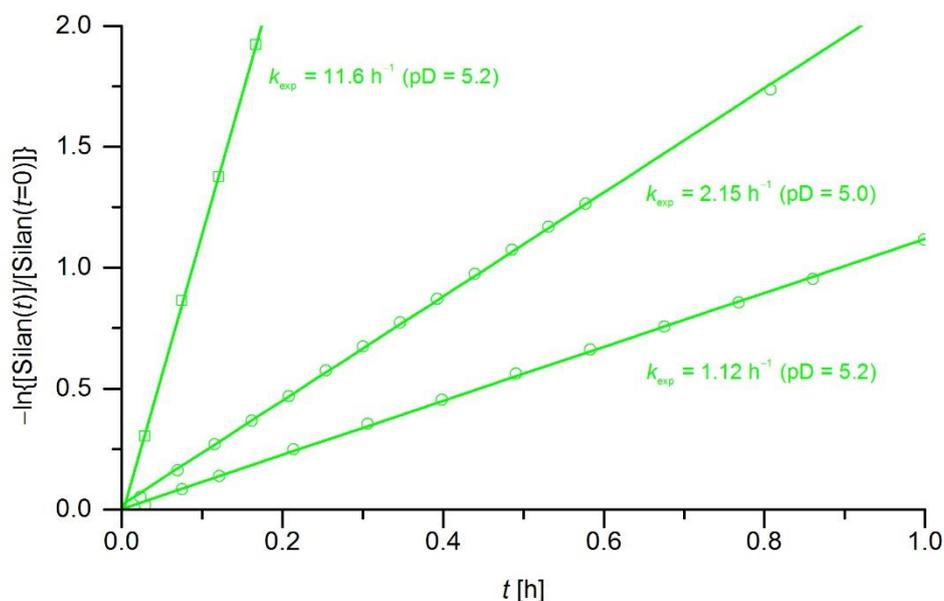


Abb. 8.39. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18a** (α -N(Me)COOMe), **18b** (β -N(Me)COOMe, \square) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, \circ) in CD_3CN/D_2O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[HCOOH] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. a) $[18a] = [18c] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . b) $[18b] = [18c] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 5.2 ± 0.2 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **18a** nicht bestimmt werden.

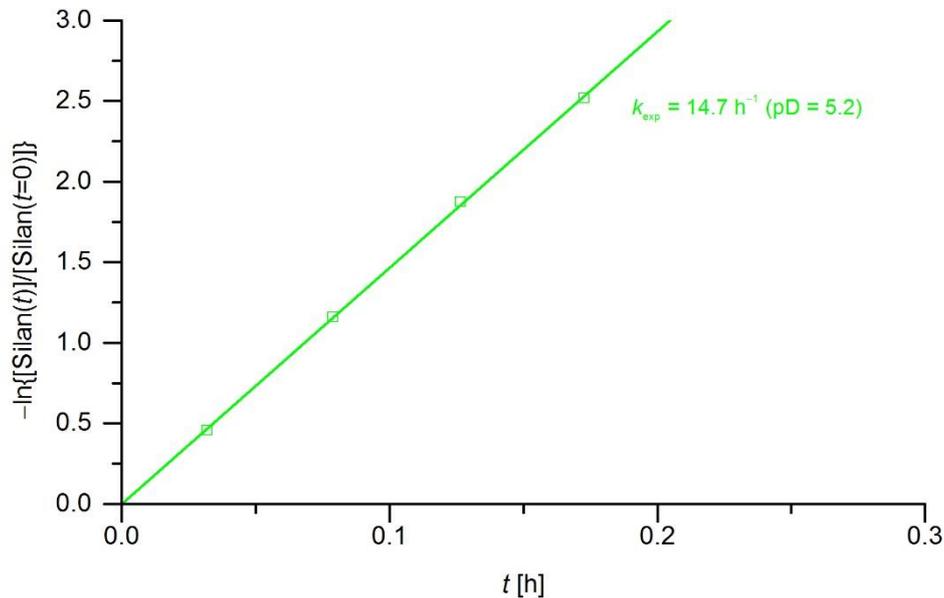


Abb. 8.40. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18a** (α -N(Me)COOMe) und **18b** (β -N(Me)COOMe, \square) in CD_3CN/D_2O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[18a] = [18b] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[HCOOH] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.2 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **18a** nicht bestimmt werden.

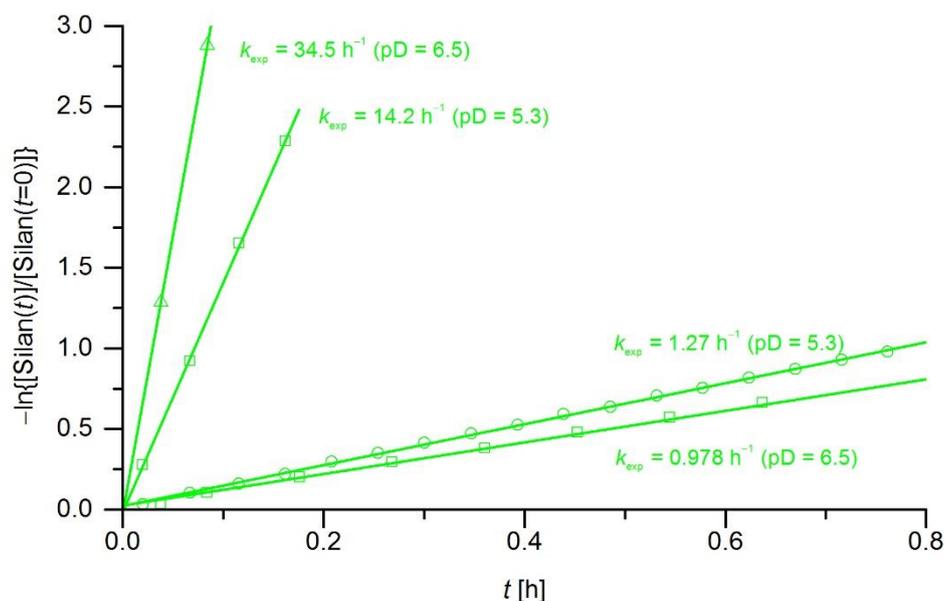


Abb. 8.41. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18a** (α -N(Me)COOMe, \triangle), **18b** (β -N(Me)COOMe, \square) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. a) $[\mathbf{18b}] = [\mathbf{18c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.3 ± 0.2 . b) $[\mathbf{18a}] = [\mathbf{18b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{HCOOH}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.5 ± 0.1 .

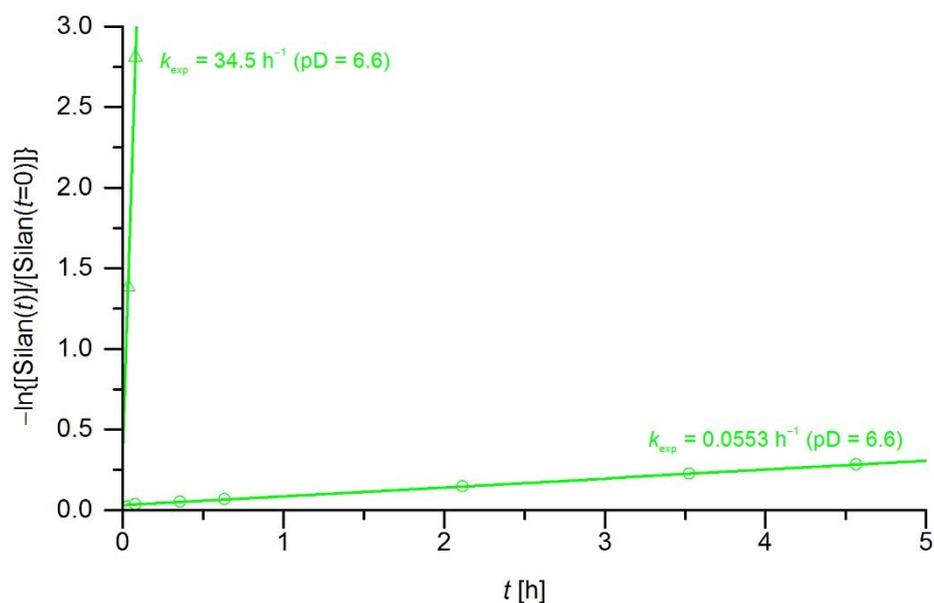


Abb. 8.42. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18a** (α -N(Me)COOMe, \triangle) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{18a}] = [\mathbf{18c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.6 ± 0.3 .

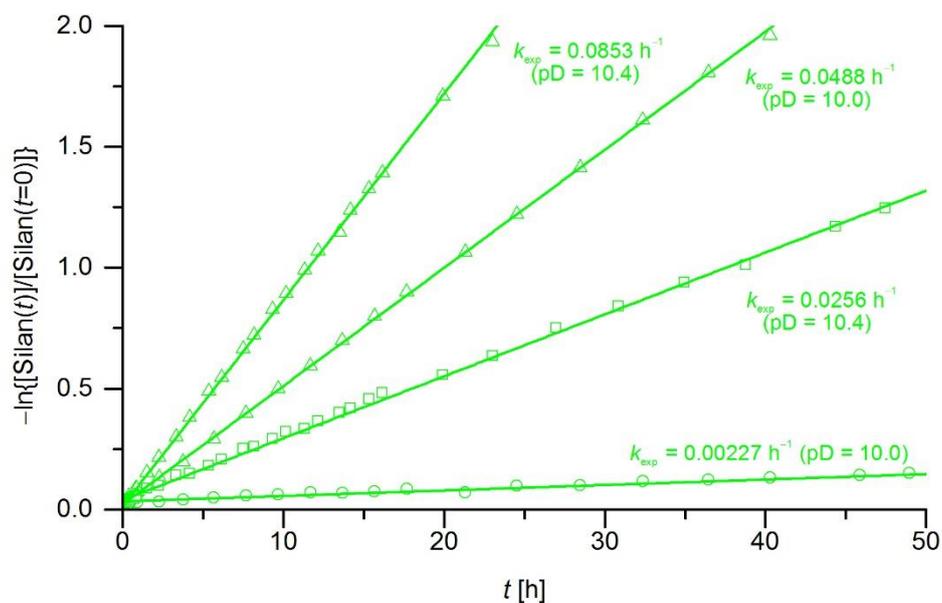


Abb. 8.43. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18a** (α -N(Me)COOMe, \triangle), **18b** (β -N(Me)COOMe, \square) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend. a) $[\mathbf{18a}] = [\mathbf{18c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.1 . b) $[\mathbf{18a}] = [\mathbf{18b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 10.4 ± 0.1 .

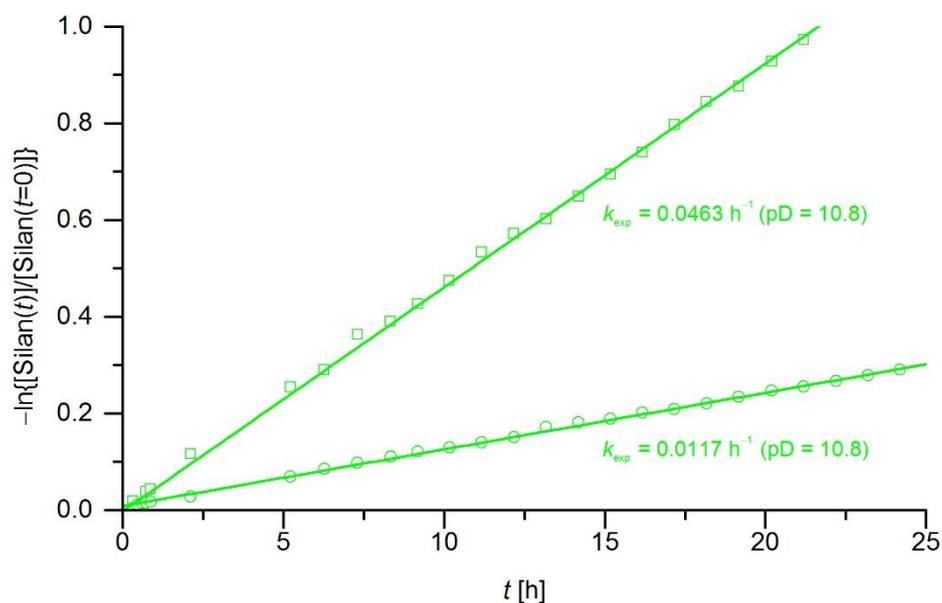


Abb. 8.44. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **18b** (β -N(Me)COOMe, \square) und **18c** (γ -N(Me)COOMe, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{18b}] = [\mathbf{18c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 10.8 ± 0.1 .

8.1.2 Co-Hydrolyse von β -funktionalisierten Methoxysilanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X

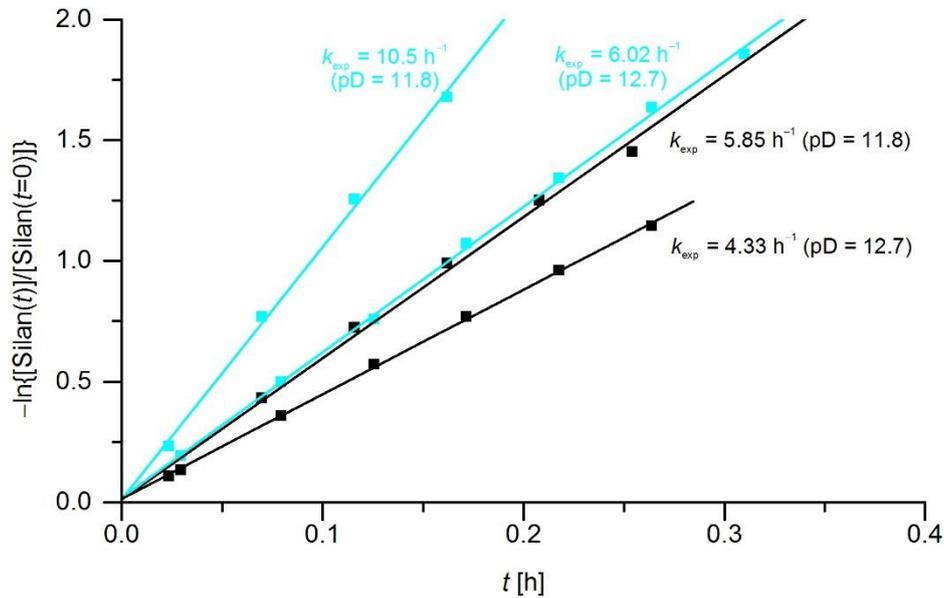


Abb. 8.45. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **4b** (β -NH₂, ■) und **6b** (β -N(H)Me, ■) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{4b}] = [\mathbf{6b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.8 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.7 ± 0.1 .

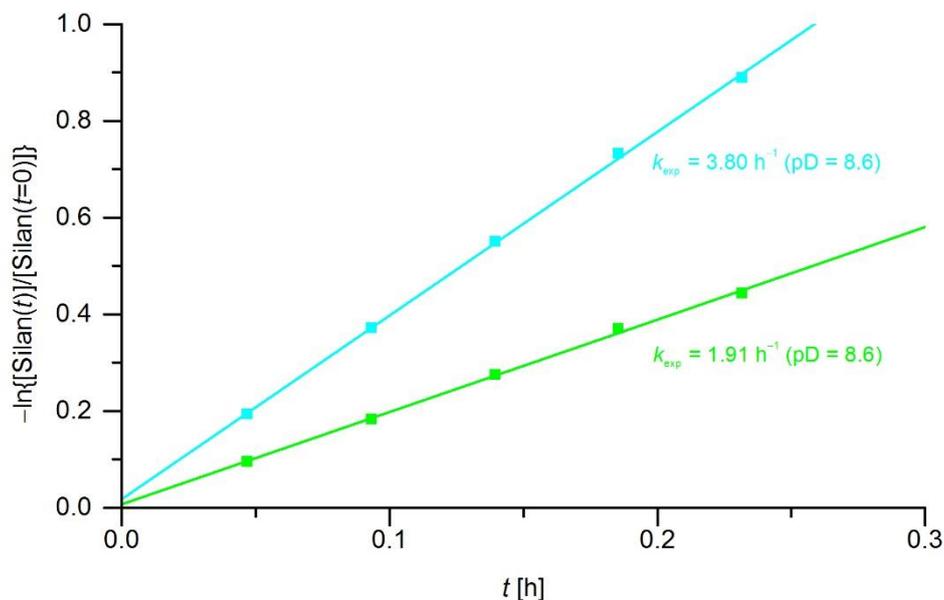


Abb. 8.46. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** (β -N(H)Me, ■) und **7b** (β -NMe₂, ■) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.6 ± 0.1 .

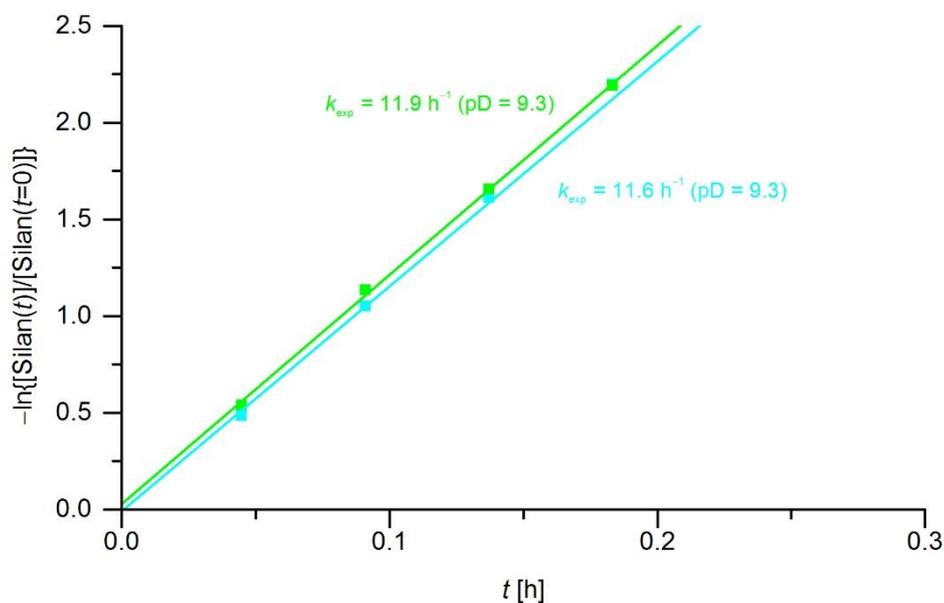


Abb. 8.47. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** ($\beta\text{-N(H)Me}$, ■) und **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, ■) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.3 ± 0.1 .

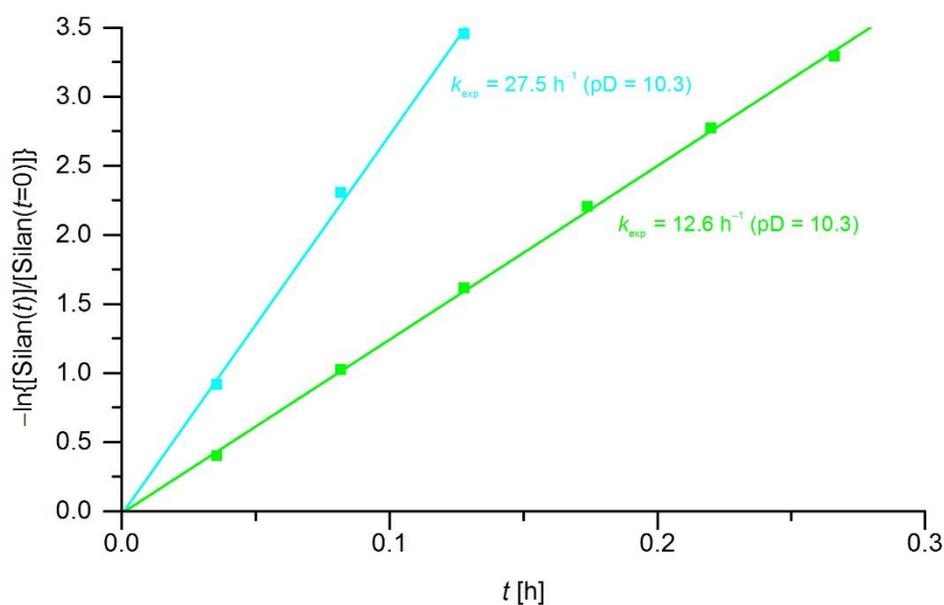


Abb. 8.48. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** ($\beta\text{-N(H)Me}$, ■) und **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, ■) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.3 ± 0.1 .

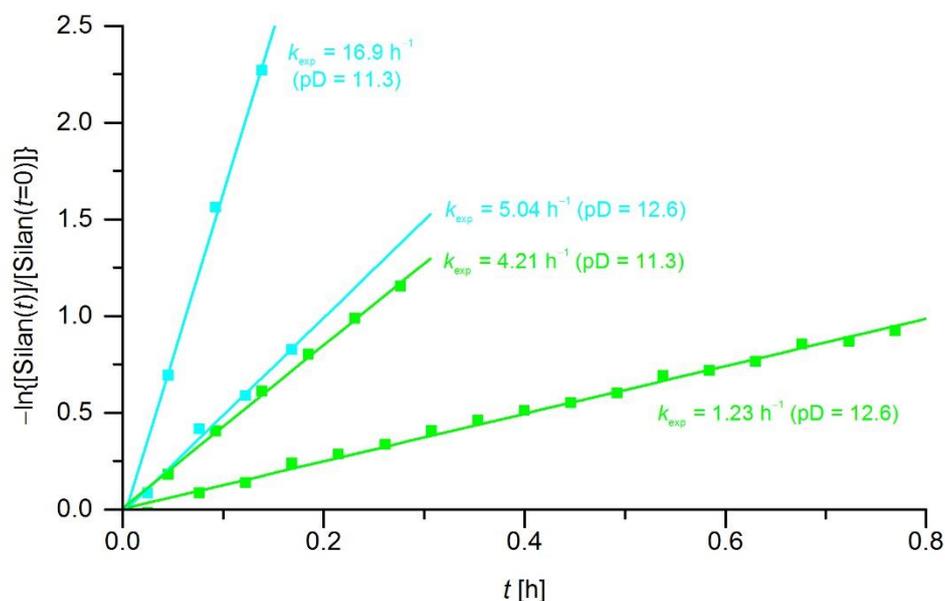


Abb. 8.49. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **6b** ($\beta\text{-N(H)Me}$, \blacksquare) und **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, \blacksquare) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.1 .

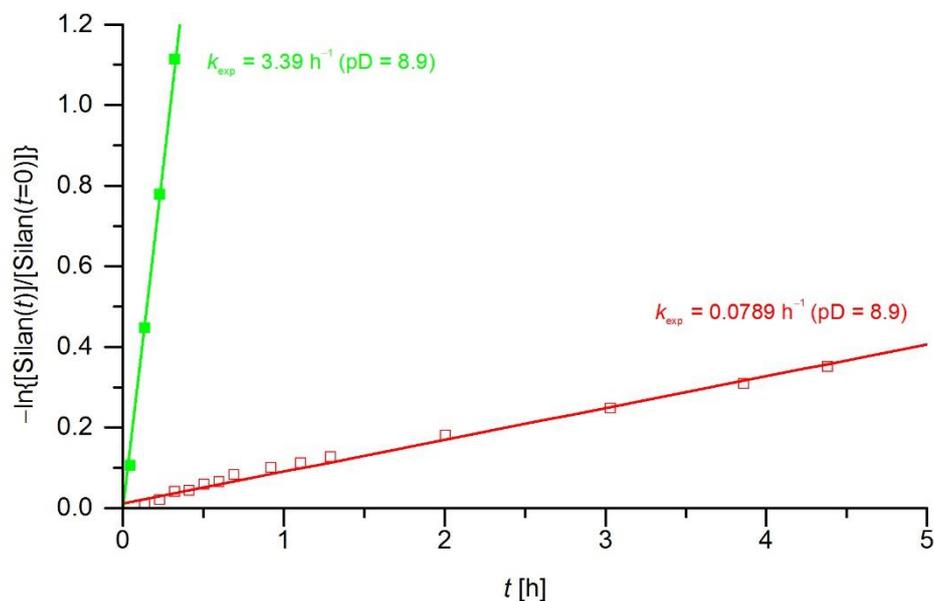


Abb. 8.50. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, \blacksquare) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.9 ± 0.1 .

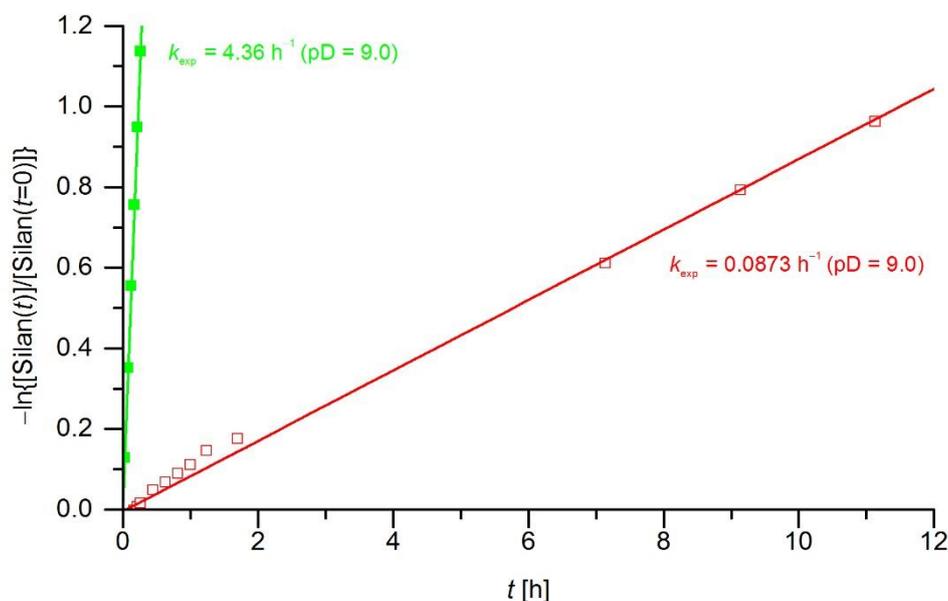


Abb. 8.51. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, \blacksquare) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.1 .

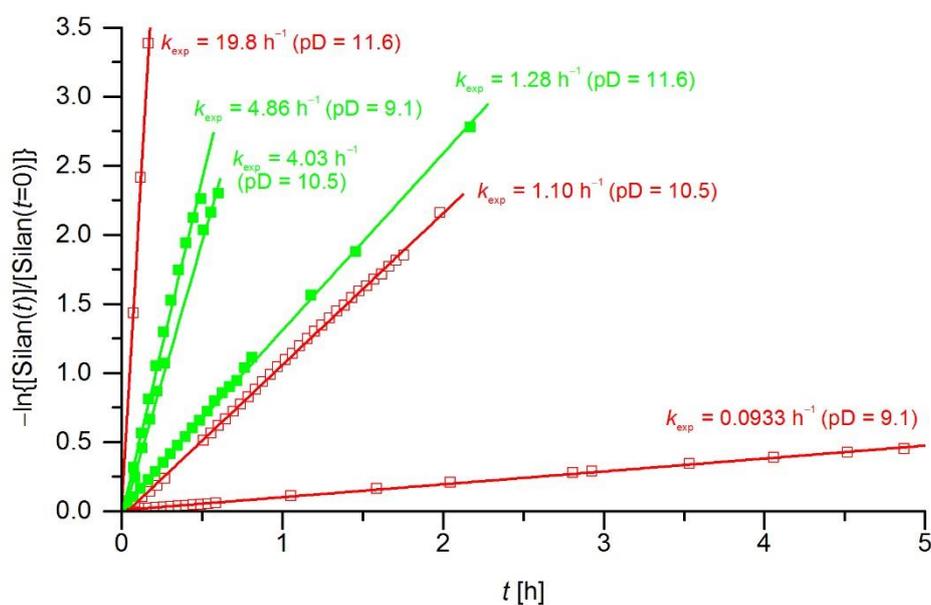


Abb. 8.52. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, \blacksquare) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.1 ± 0.1 . b) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 . c) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.2 .

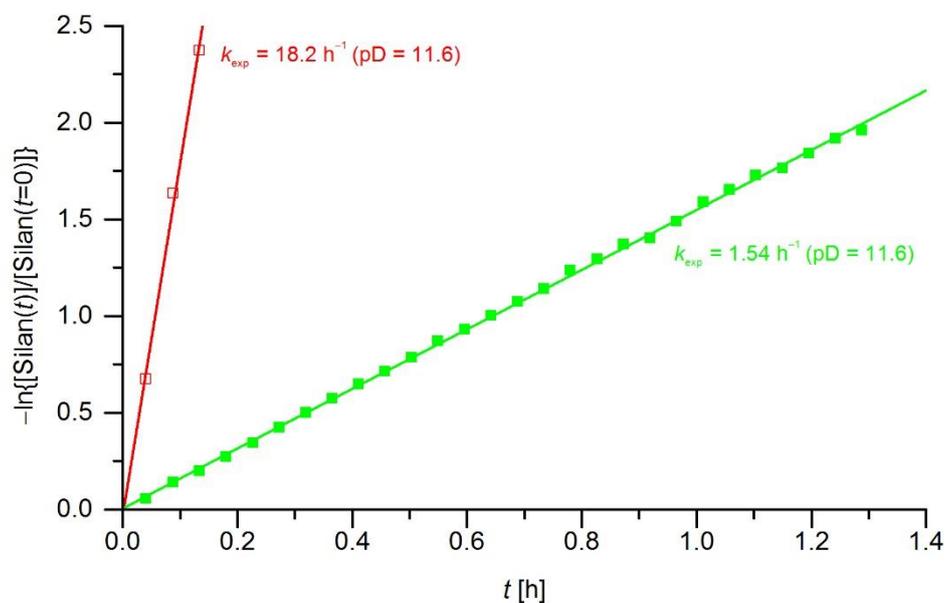


Abb. 8.53. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **7b** ($\beta\text{-NMe}_2$, ■) und **16b** ($\beta\text{-NMe}_3^+$, □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{7b}] = [\mathbf{16b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.2 .

8.1.3 Hydrolyse und Co-Hydrolyse von ζ -funktionalisierten Methoxysilanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X

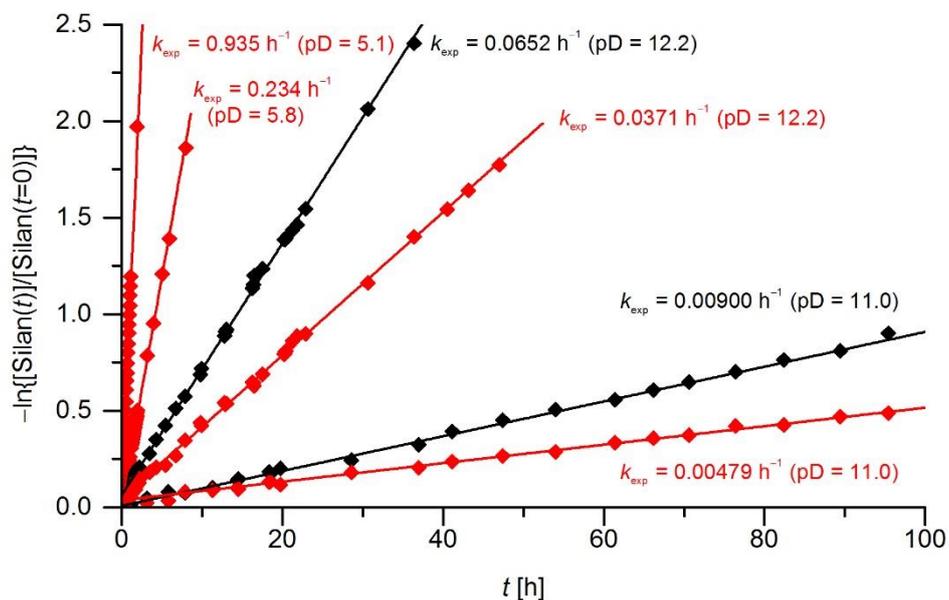


Abb. 8.54. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **19** (ζ -NH₂, \blacklozenge) und **20** (ζ -Me, \blacklozenge) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**19**] = [**20**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Hydrolyse von **20**; der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. [HCOOH] = $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.1 ± 0.2 . b) Hydrolyse von **20**; der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. [HCOOH] = $9.7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.8 ± 0.1 . c) Co-Hydrolyse von **19** und **20**; der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.0 ± 0.1 . d) Co-Hydrolyse von **19** und **20**; der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.2 ± 0.1 .

8.1.4 Co-Hydrolyse von Isopropoxysilanen mit unterschiedlichen C_n -Linkern ($n = 1-3$)

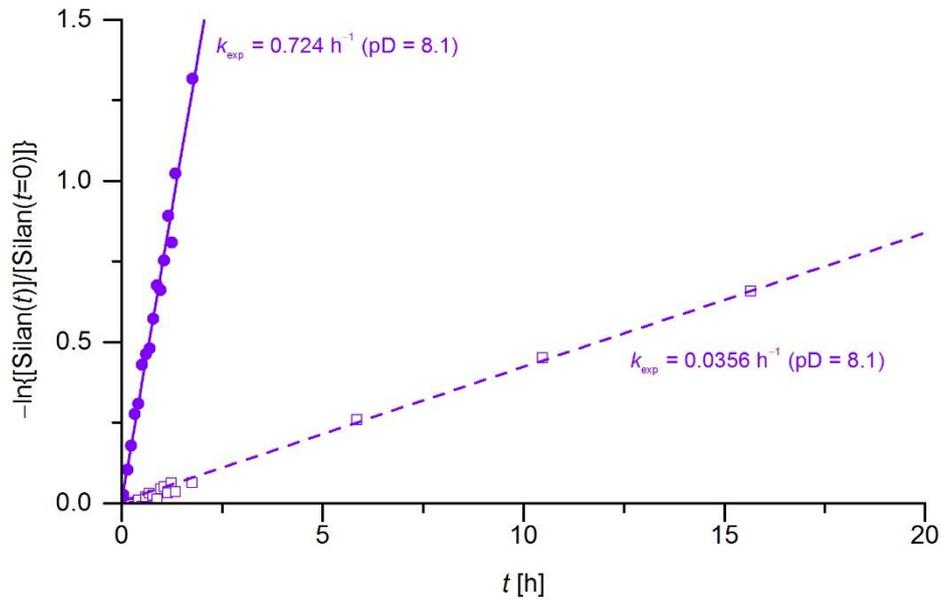


Abb. 8.55. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.1 ± 0.1 .

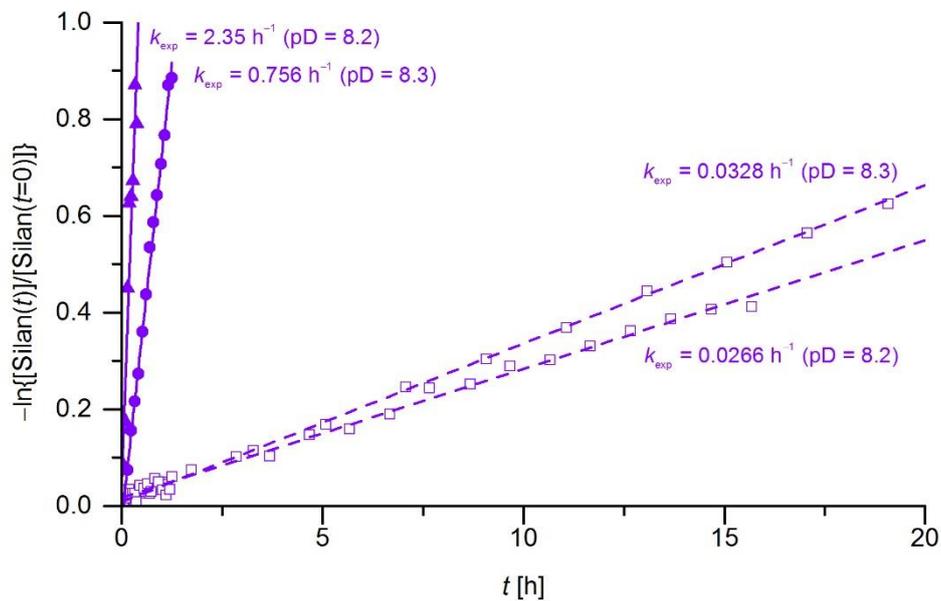


Abb. 8.56. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-NH}_2$, ▲), **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.2 ± 0.3 . b) $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.3 ± 0.1 .

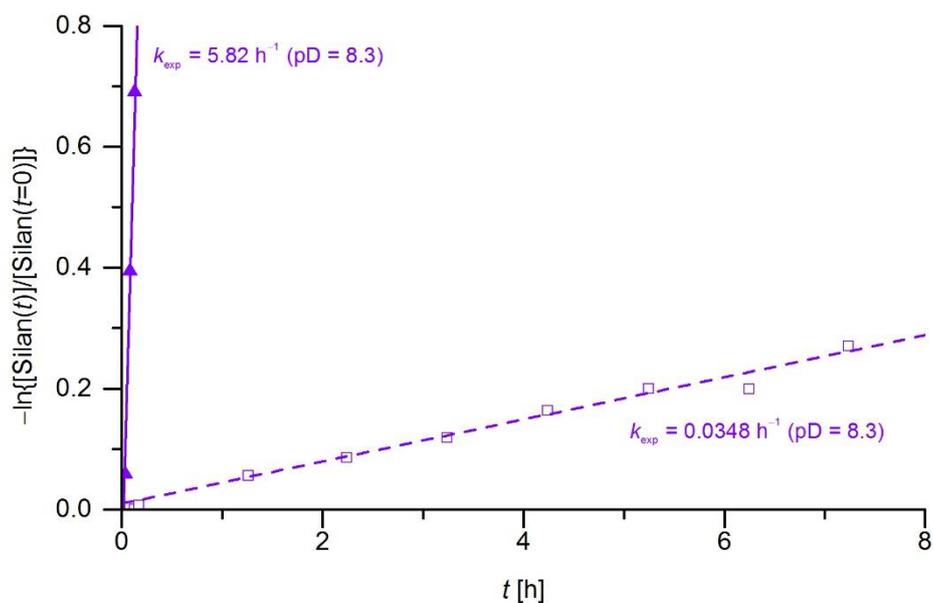


Abb. 8.57. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, ▲) und **9b** (β -NH₂ [α Me], □) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[8a] = [9b] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[DCI] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.3 ± 0.1 .

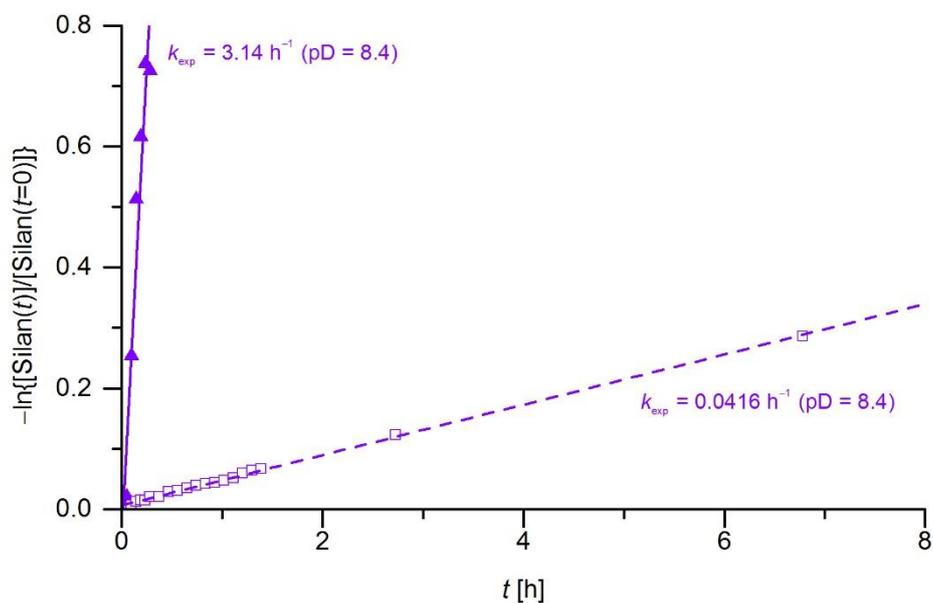


Abb. 8.58. Auftragung von $-\ln\{[Silan(t)]/[Silan(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, ▲) und **9b** (β -NH₂ [α Me], □) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[8a] = [9b] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[DCI] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.3 .

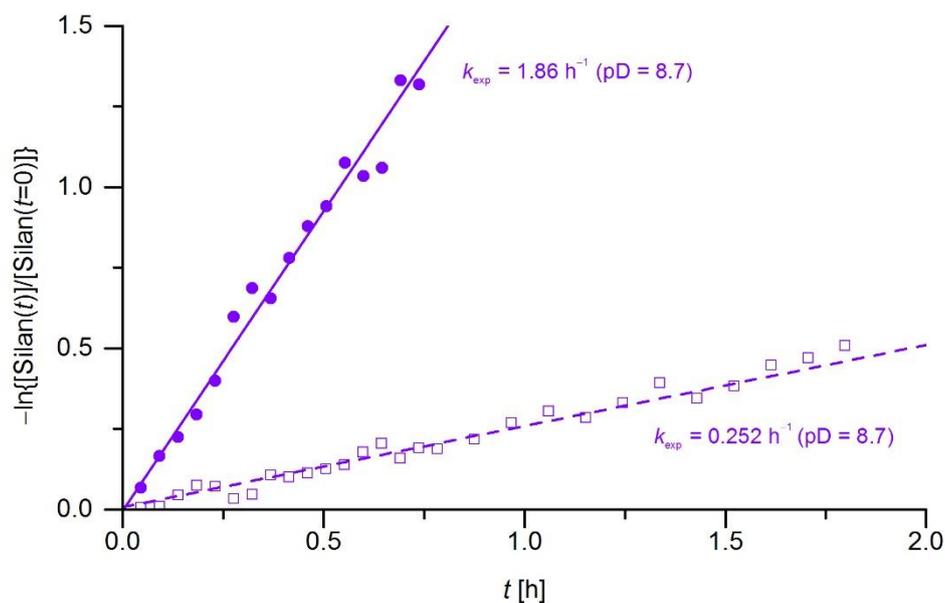


Abb. 8.59. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.7 ± 0.1 .

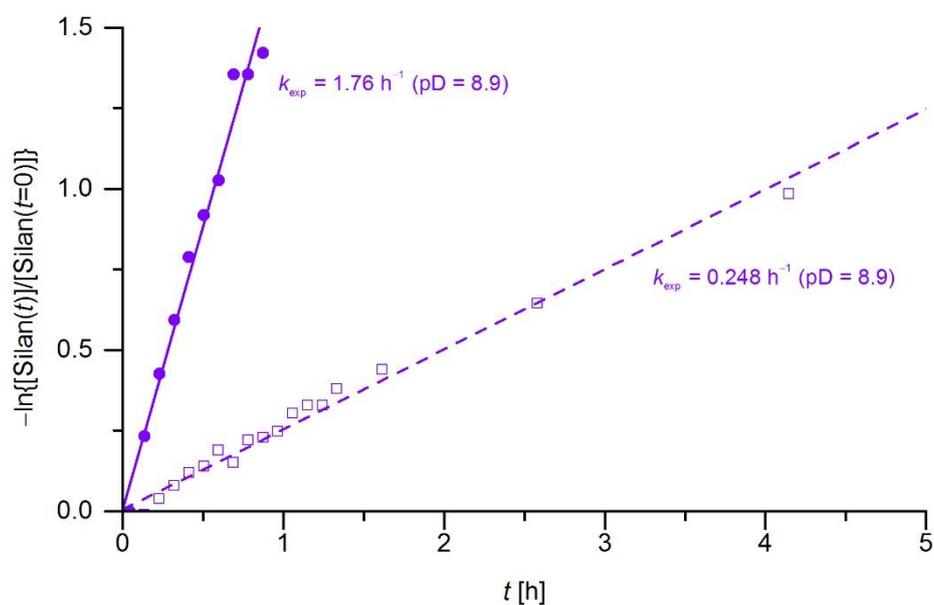


Abb. 8.60. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.9 ± 0.1 .

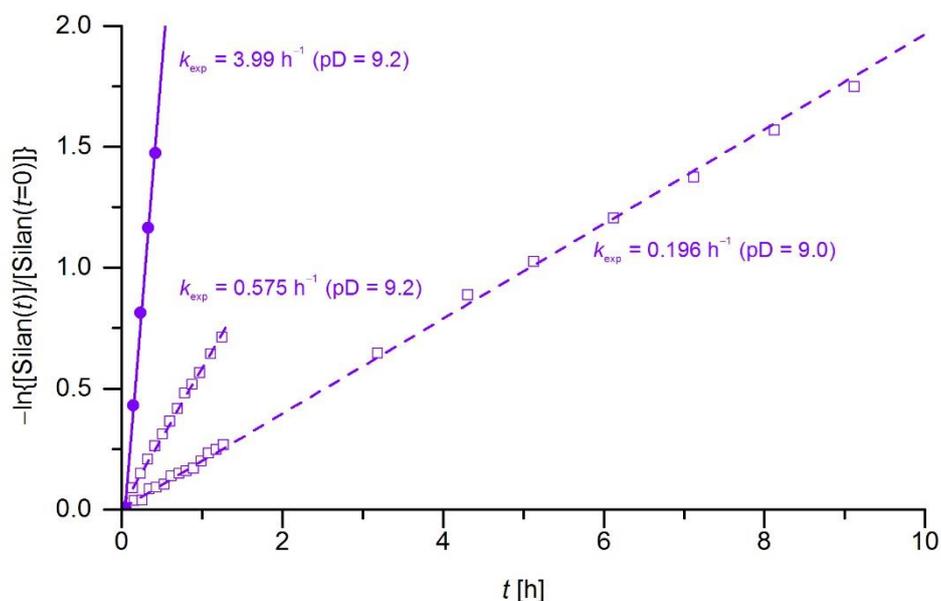


Abb. 8.61. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂), **8c** (γ -NH₂, ●) und **9b** (β -NH₂ [α Me], □) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) [**8a**] = [**9b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.1 . b) [**8c**] = [**9b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 9.2 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

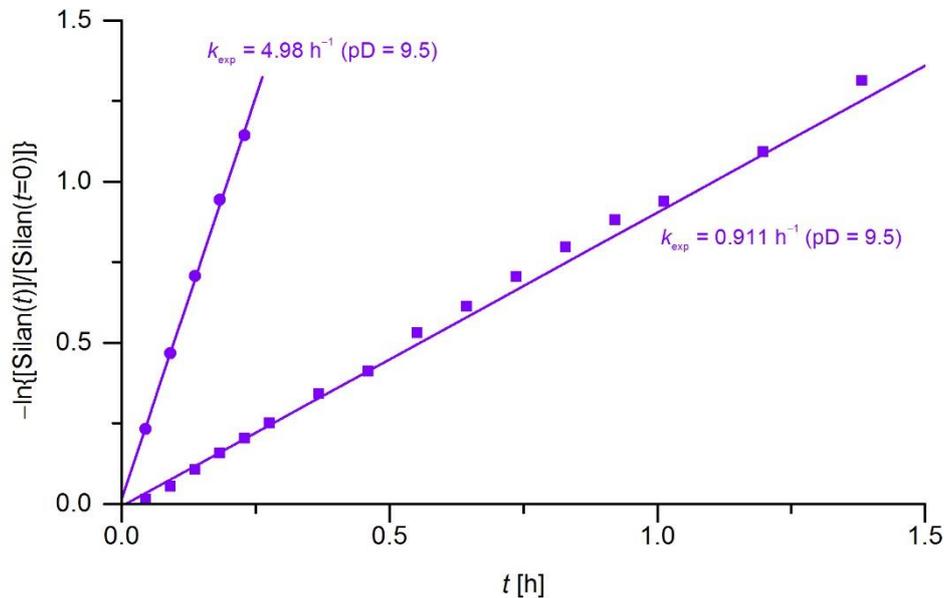


Abb. 8.62. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8b** (β -NH₂, ■) und **8c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**8b**] = [**8c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.5 ± 0.1 .

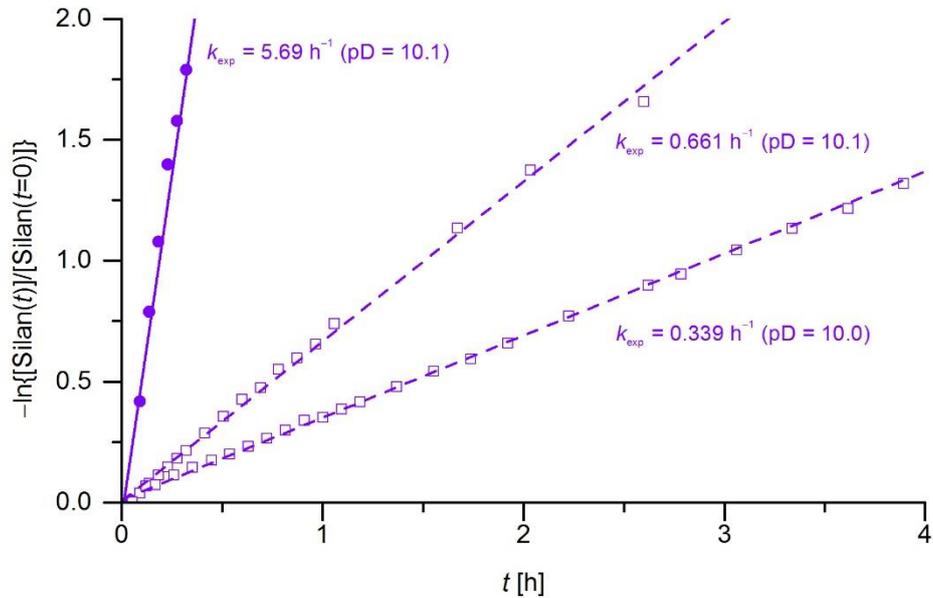


Abb. 8.63. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-NH}_2$), **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.1 . b) $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 10.1 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

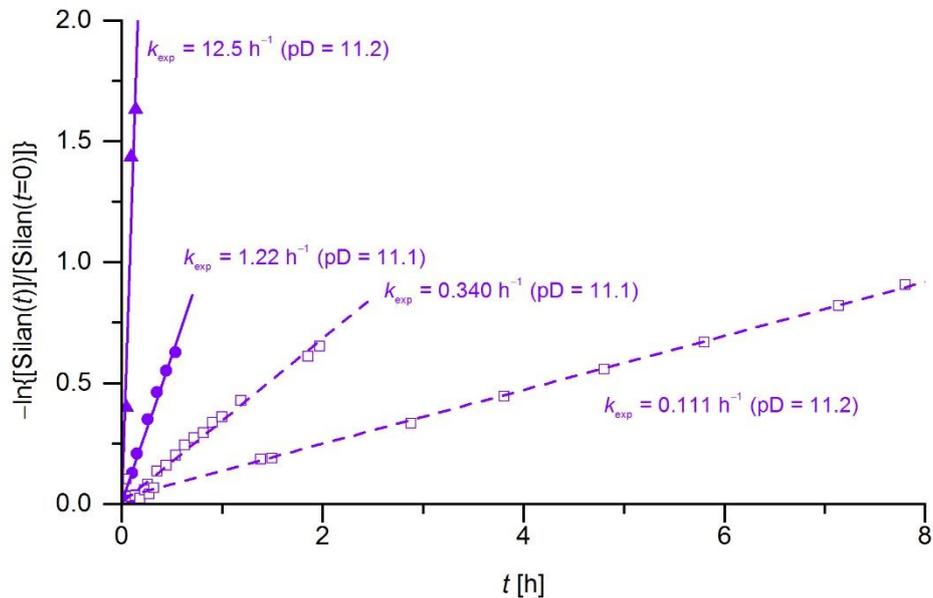


Abb. 8.64. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-NH}_2$, ▲), **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. a) $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 11.1 ± 0.1 . b) $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 11.2 ± 0.1 .

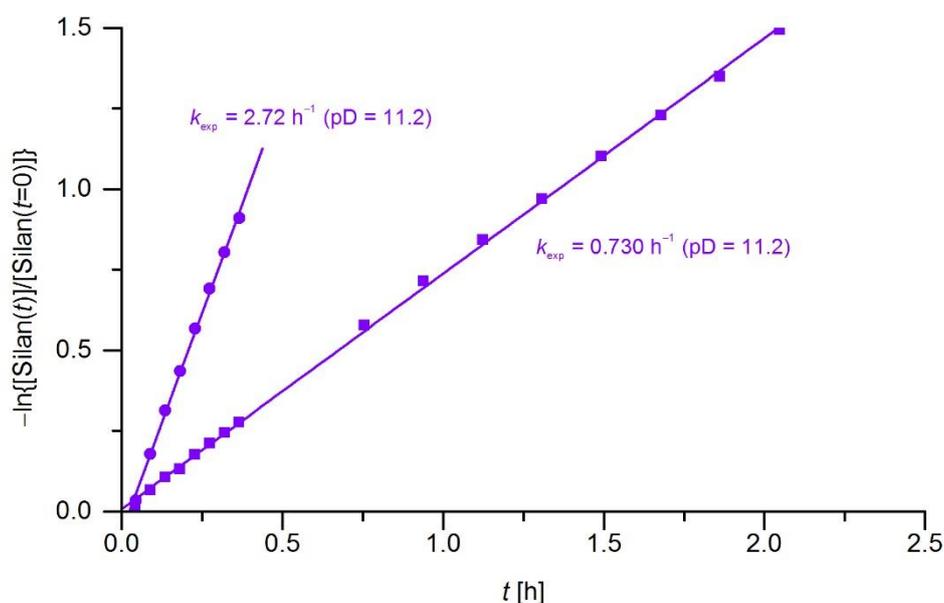


Abb. 8.65. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8b** (β -NH₂, ■) und **8c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**8b**] = [**8c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.2 ± 0.1 .

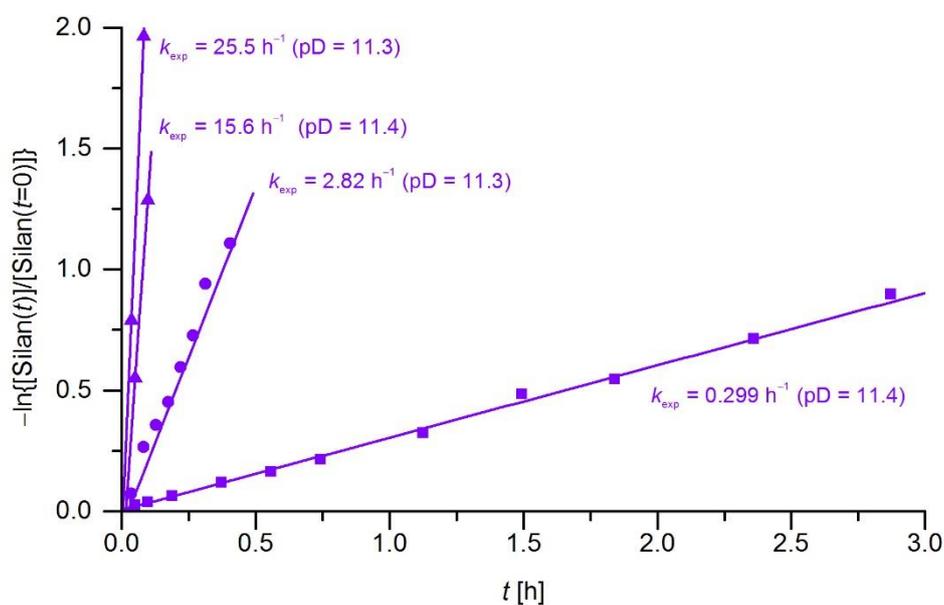


Abb. 8.66. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, ▲), **8b** (β -NH₂, ■) und **8c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [**8a**] = [**8c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.1 . b) [**8a**] = [**8b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $8.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.1 .

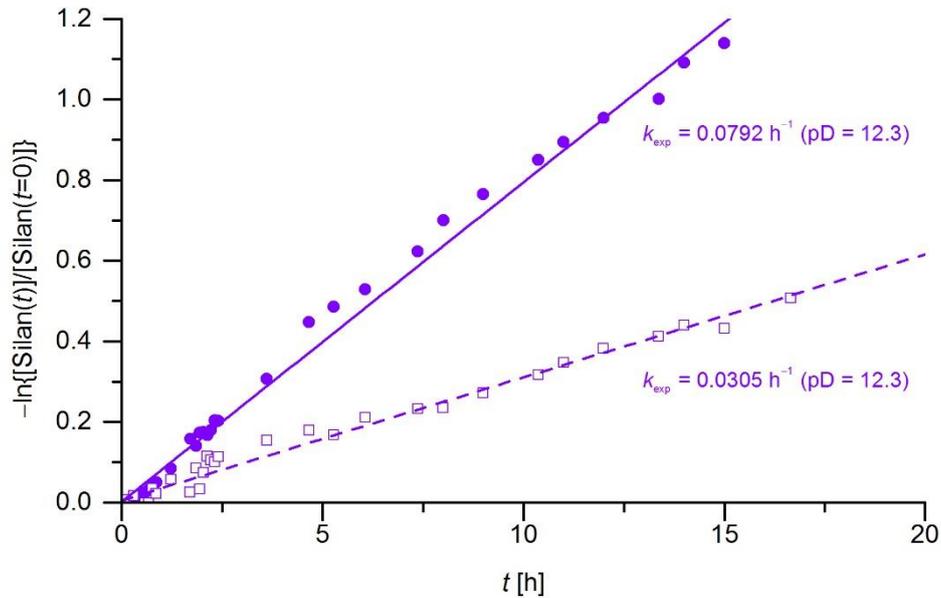


Abb. 8.67. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.3 ± 0.1 .

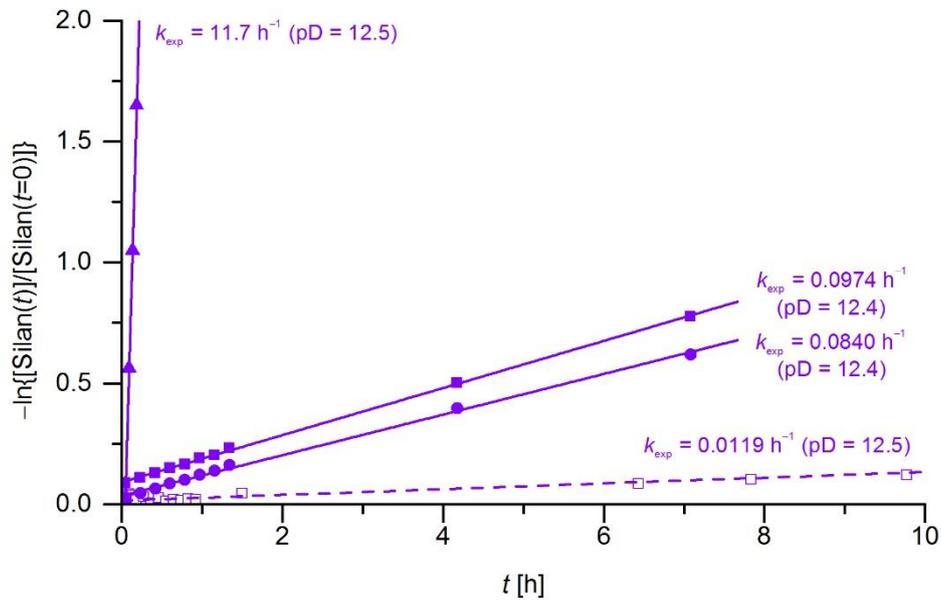


Abb. 8.68. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-NH}_2$, ▲), **8b** ($\beta\text{-NH}_2$, ■), **8c** ($\gamma\text{-NH}_2$, ●) und **9b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], □) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend. a) $[\mathbf{8b}] = [\mathbf{8c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 12.4 ± 0.1 . b) $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

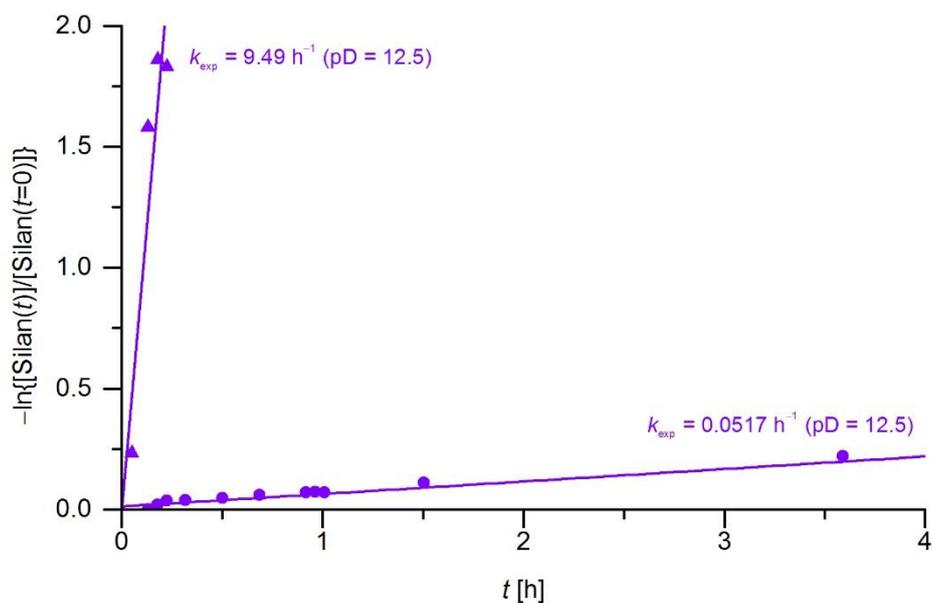


Abb. 8.69. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, \blacktriangle) und **8c** (γ -NH₂, \bullet) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{8c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

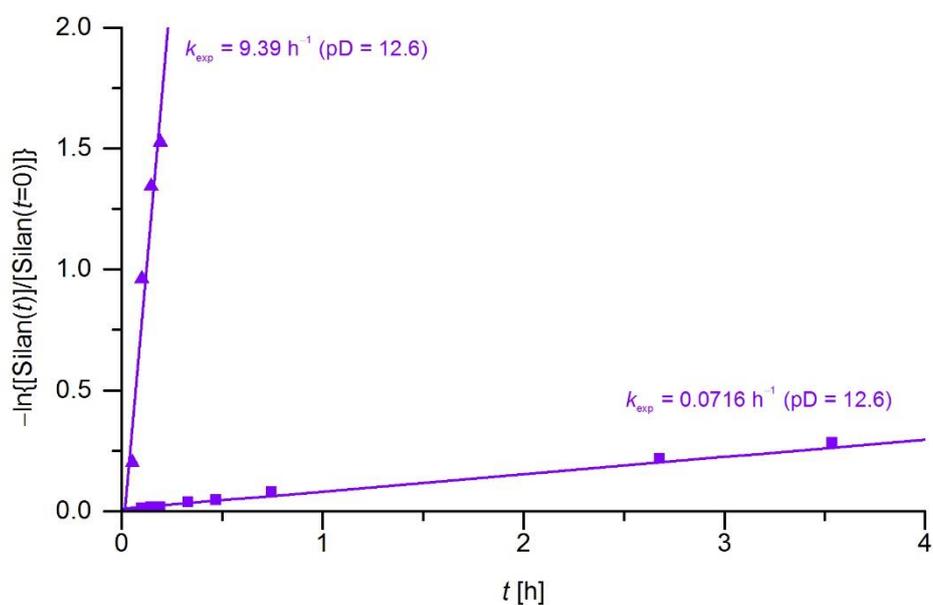


Abb. 8.70. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, \blacktriangle) und **8b** (β -NH₂, \blacksquare) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{8b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.1 .

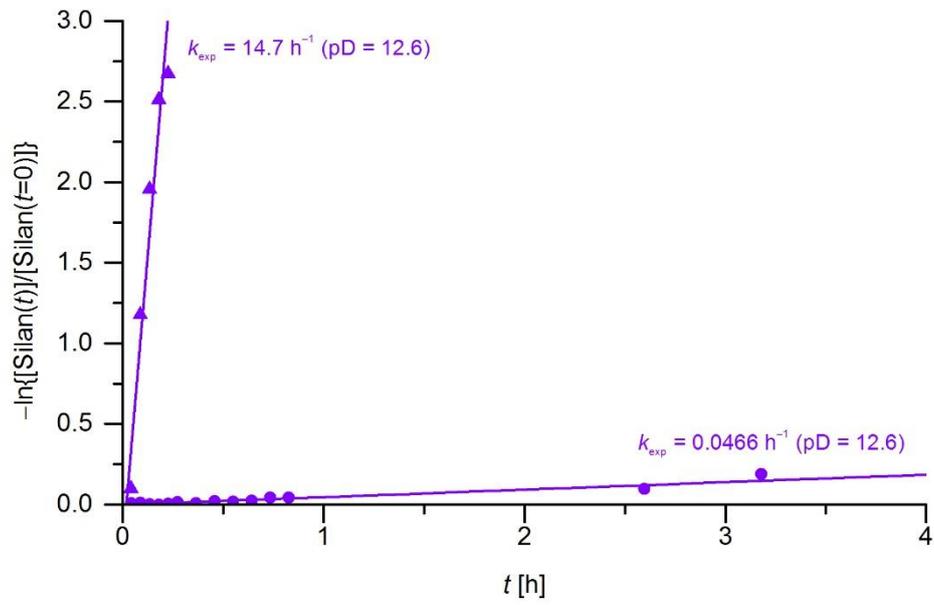


Abb. 8.71. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8a** (α -NH₂, ▲) und **8c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{8c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.1 .

8.1.5 Co-Hydrolyse von *t*-Butoxysilanen mit unterschiedlichen C_n -Linkern ($n = 1-3$)

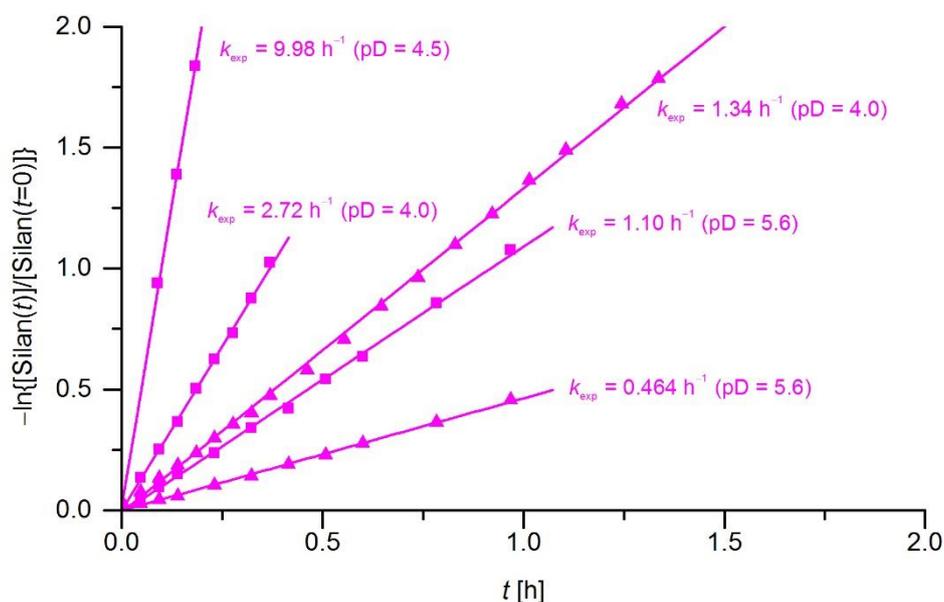


Abb. 8.72. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** ($\alpha\text{-NH}_2$, \blacktriangle), **11b** ($\beta\text{-NH}_2$, \blacksquare) und **11c** ($\gamma\text{-NH}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [**11a**] = [**11b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.0 ± 0.3 . b) [**11b**] = [**11c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $2.1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.5 ± 0.3 . c) [**11a**] = [**11b**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. [DCI] = $2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.6 ± 0.3 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **11c** nicht bestimmt werden.

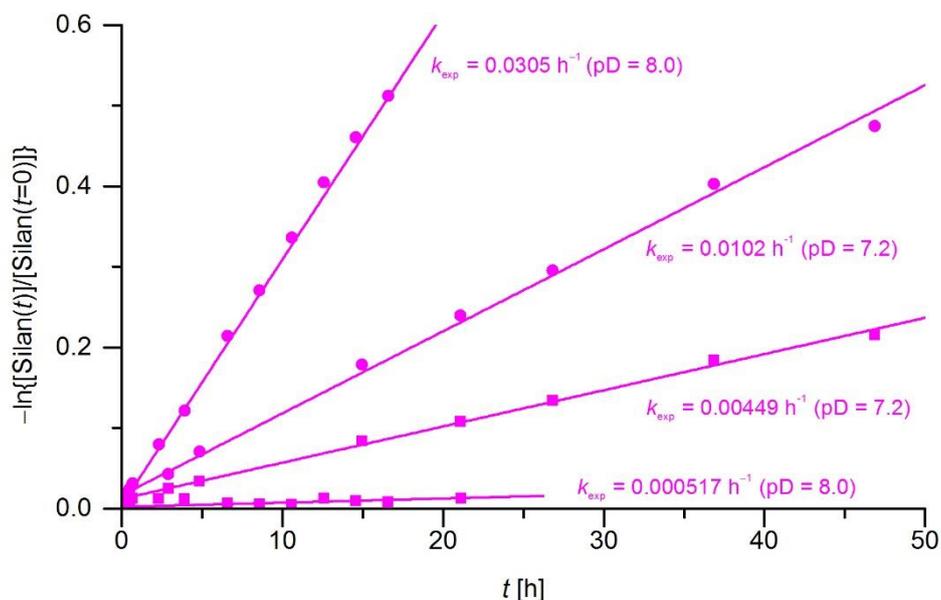


Abb. 8.73. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11b** ($\beta\text{-NH}_2$, \blacksquare) und **11c** ($\gamma\text{-NH}_2$, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**11b**] = [**11c**] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) Mittlerer pD-Wert 7.2 ± 0.3 . b) Mittlerer pD-Wert 8.0 ± 0.3 .

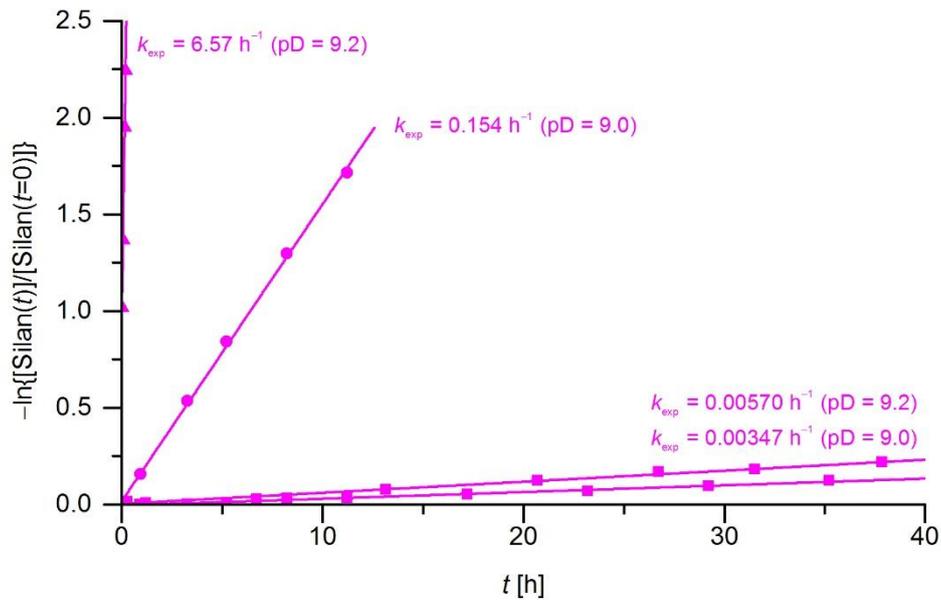


Abb. 8.74. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** ($\alpha\text{-NH}_2$, \blacktriangle), **11b** ($\beta\text{-NH}_2$, \blacksquare) und **11c** ($\gamma\text{-NH}_2$, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\mathbf{11b}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{DCl}] = 1.6 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.2 . b) $[\mathbf{11a}] = [\mathbf{11b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. $[\text{DCl}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.2 ± 0.1 .

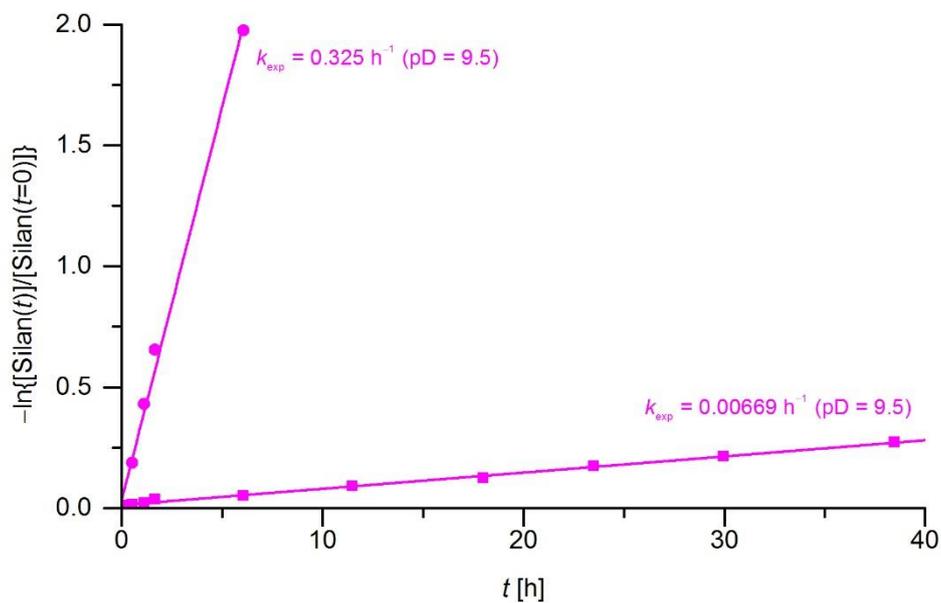


Abb. 8.75. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11b** ($\beta\text{-NH}_2$, \blacksquare) und **11c** ($\gamma\text{-NH}_2$, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{11b}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCl}] = 1.5 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.5 ± 0.1 .

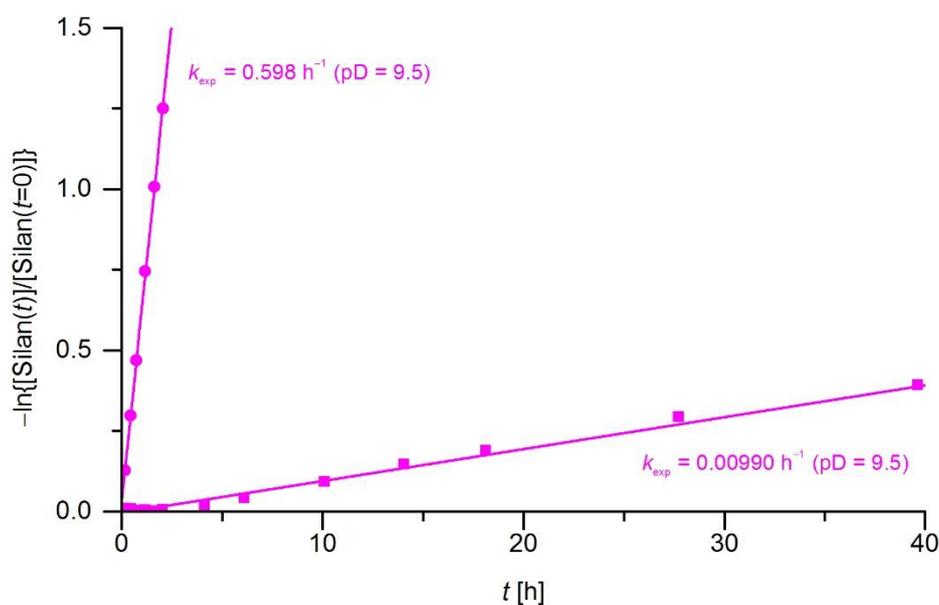


Abb. 8.76. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11b** (β -NH₂, ■) und **11c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [11b] = [11c] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 1.4×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.5 ± 0.1 .

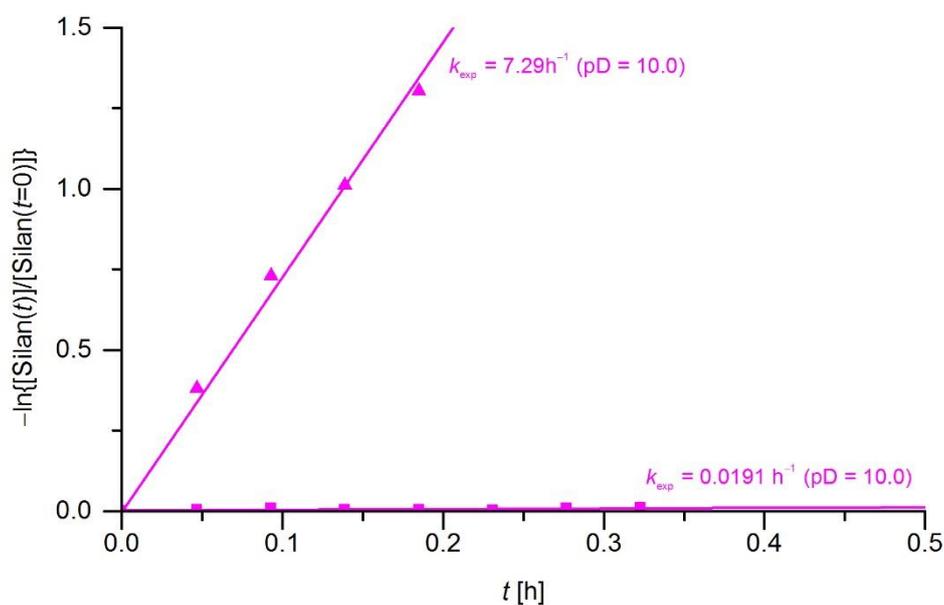


Abb. 8.77. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** (α -NH₂, ▲) und **11b** (β -NH₂, ■) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [11a] = [11b] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 1.5×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.1 .

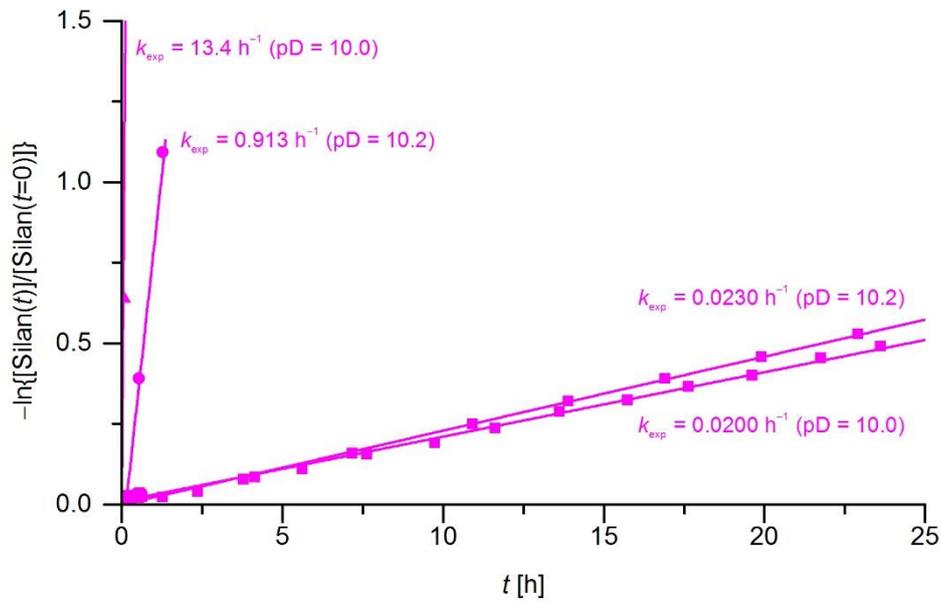


Abb. 8.78. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** (α -NH₂, ▲), **11b** (β -NH₂, ■) und **11c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [**11a**] = [**11b**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. [DCI] = 1.4×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.1 . b) [**11b**] = [**11c**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. [DCI] = 8.5×10^{-2} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.2 ± 0.1 .

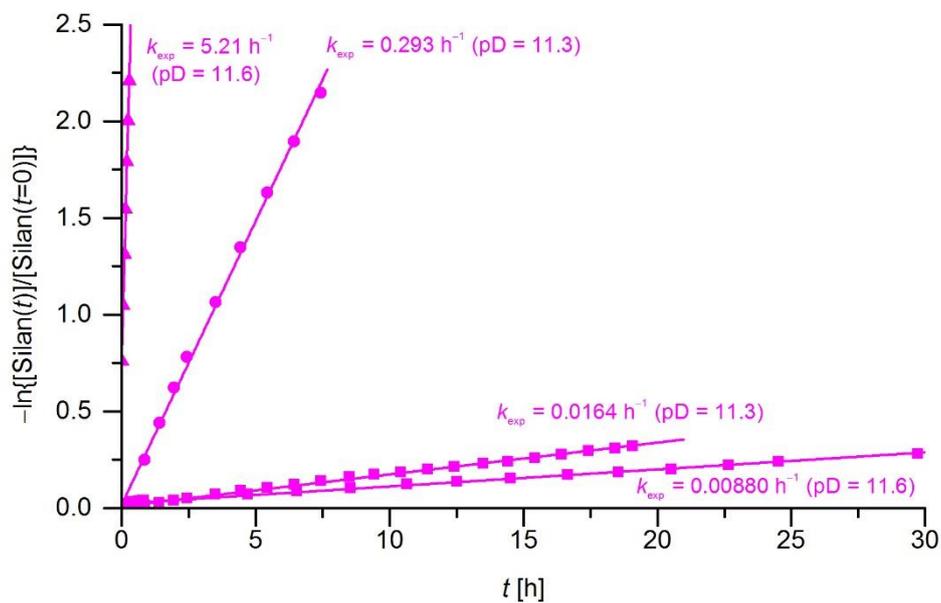


Abb. 8.79. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** (α -NH₂, ▲), **11b** (β -NH₂, ■) und **11c** (γ -NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 8.5×10^{-3} mol l⁻¹. a) [**11b**] = [**11c**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.1 . b) [**11a**] = [**11b**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.1 .

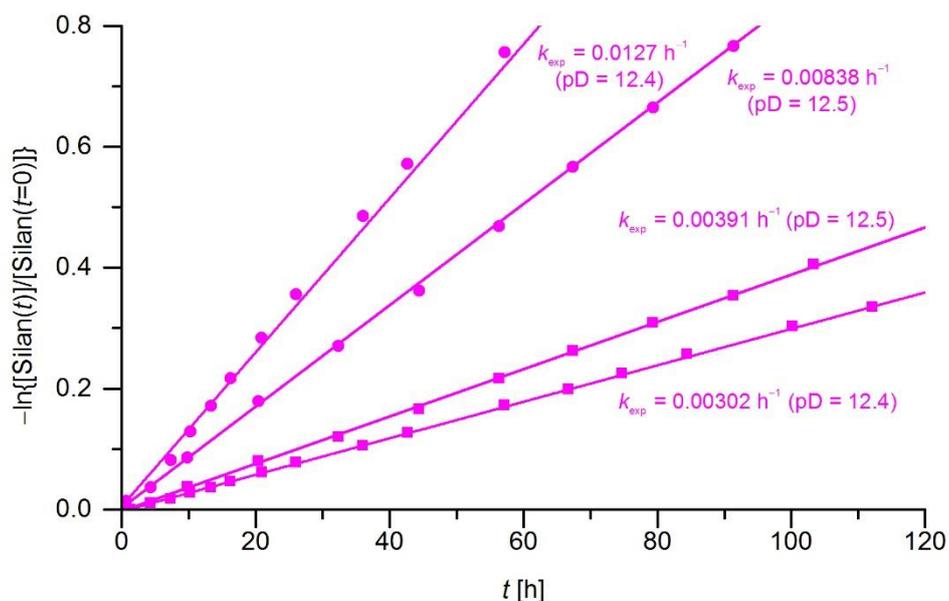


Abb. 8.80. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11b** (β-NH₂, ■) und **11c** (γ-NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [**11b**] = [**11c**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) [DCI] = 1×10^{-4} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 12.4 ± 0.1 . b) [DCI] = 1×10^{-6} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

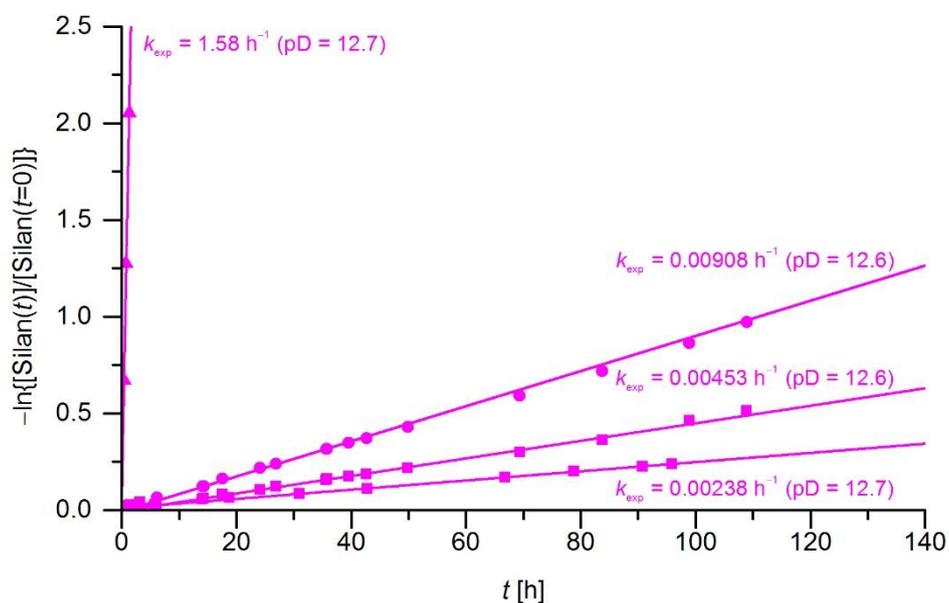


Abb. 8.81. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** (α-NH₂, ▲), **11b** (β-NH₂, ■) und **11c** (γ-NH₂, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend. a) [**11b**] = [**11c**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.2 . b) [**11a**] = [**11b**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Mittlerer pD-Wert 12.7 ± 0.1 .

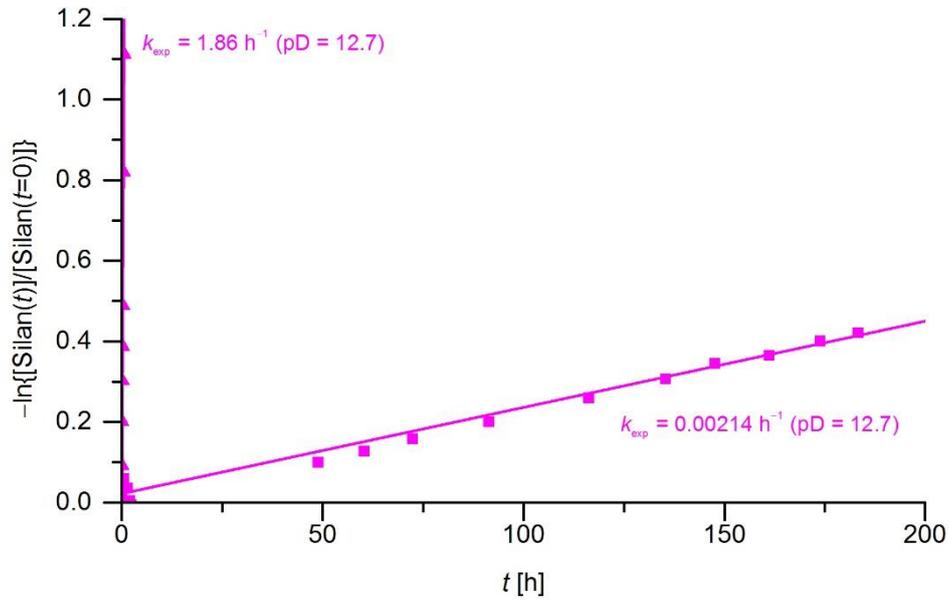


Abb. 8.82. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **11a** ($\alpha\text{-NH}_2$, \blacktriangle) und **11b** ($\beta\text{-NH}_2$, \blacksquare) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{11a}] = [\mathbf{11b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.7 ± 0.1 .

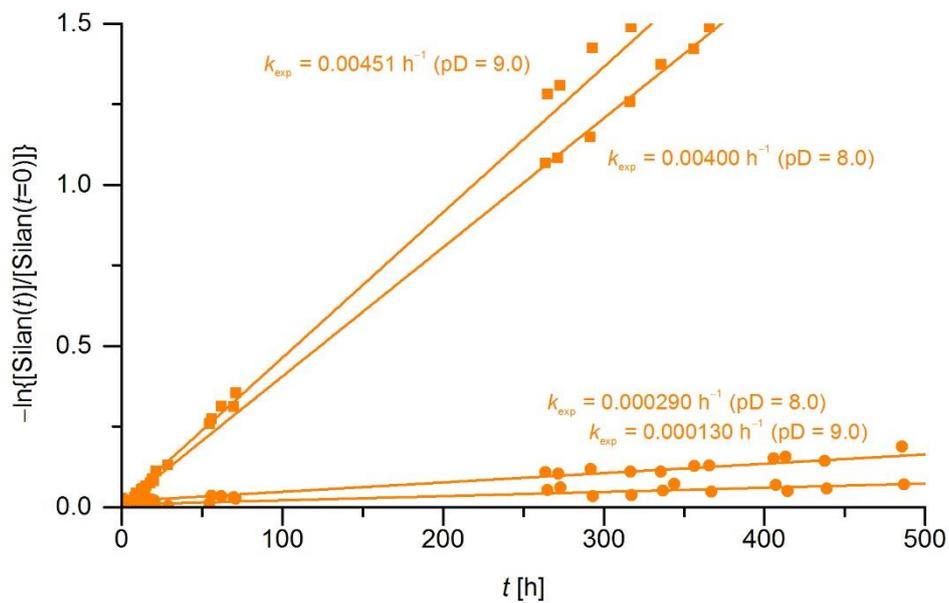


Abb. 8.83. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15b** ($\beta\text{-Pip}$, \blacksquare) und **15c** ($\gamma\text{-Pip}$, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15b}] = [\mathbf{15c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 2.3 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.0 ± 0.1 . b) $[\text{DCI}] = 1.8 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.1 .

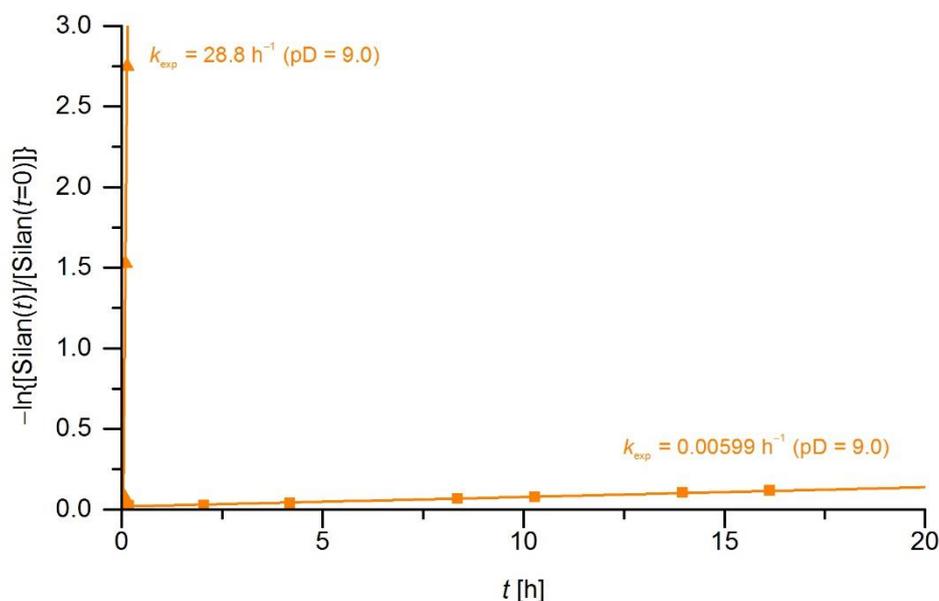


Abb. 8.84. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15a** (α -Pip, \blacktriangle) und **15b** (β -Pip, \blacksquare) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15a}] = [\mathbf{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2.3 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.0 ± 0.1 .

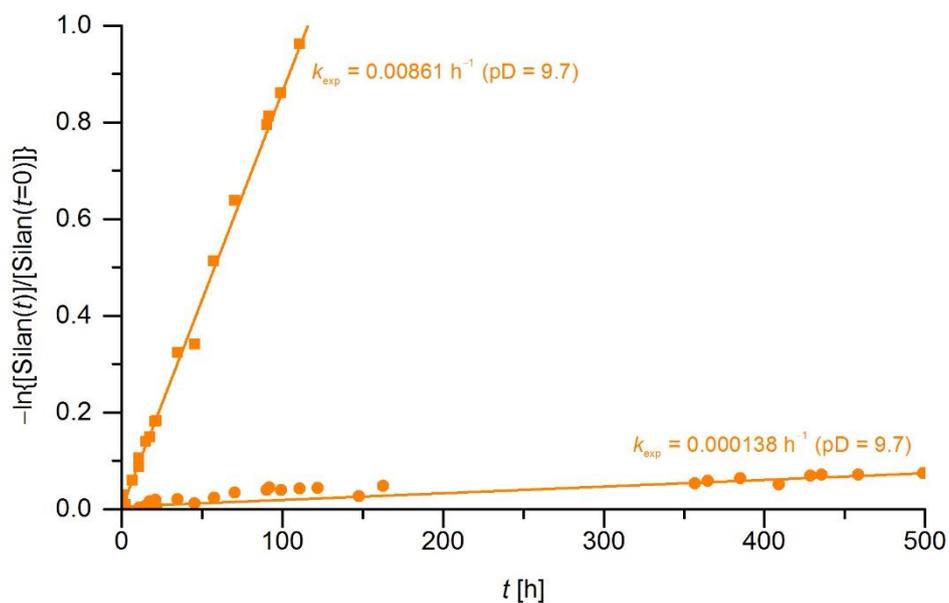


Abb. 8.85. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15b** (β -Pip, \blacksquare) und **15c** (γ -Pip, \bullet) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15b}] = [\mathbf{15c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.7 ± 0.1 .

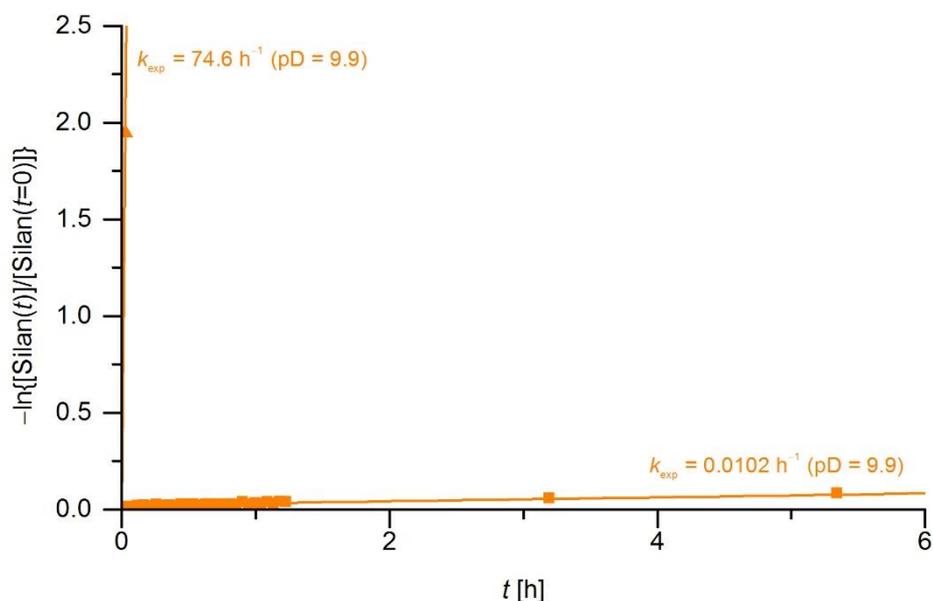


Abb. 8.86. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15a** (α -Pip, \blacktriangle) und **15b** (β -Pip, \blacksquare) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15a}] = [\mathbf{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.9 ± 0.1 .

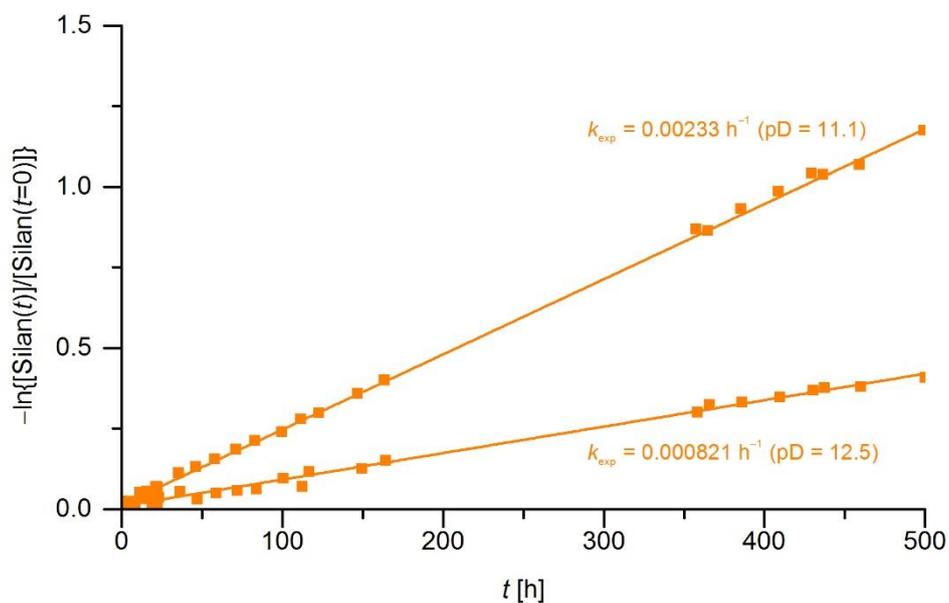


Abb. 8.87. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15b** (β -Pip, \blacksquare) and **15c** (γ -Pip) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15b}] = [\mathbf{15c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.1 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbseinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 . Aufgrund der sehr langsamen Hydrolyse wurde der k_{exp} -Wert von Verbindung **15c** nicht bestimmt.

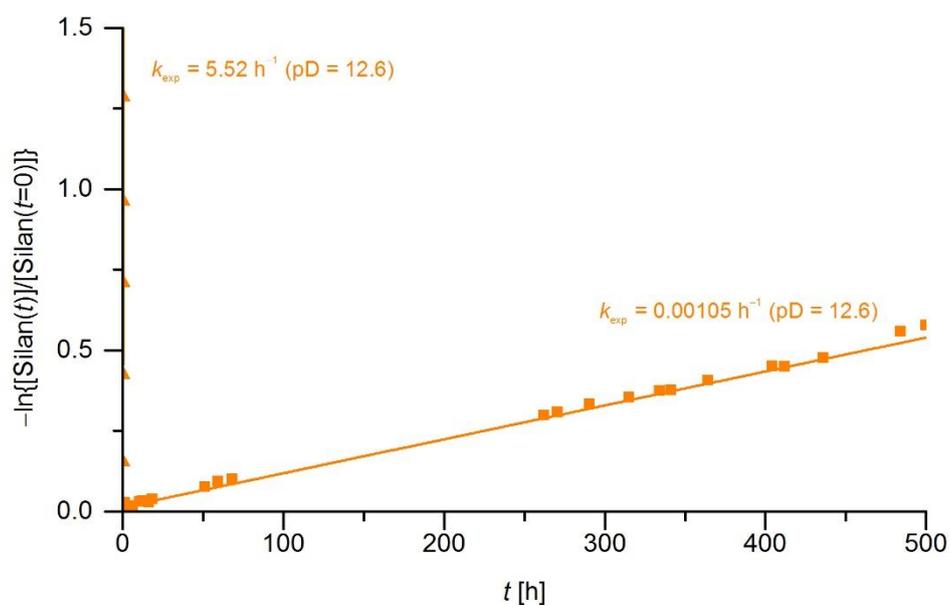


Abb. 8.88. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **15a** (α -Pip, ▲) und **15b** (β -Pip, ■) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{15a}] = [\mathbf{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.6 ± 0.2 .

8.1.6 Co-Hydrolyse von Silanen mit unterschiedlichen Alkoxygruppen (MeO, *i*PrO, *t*BuO)

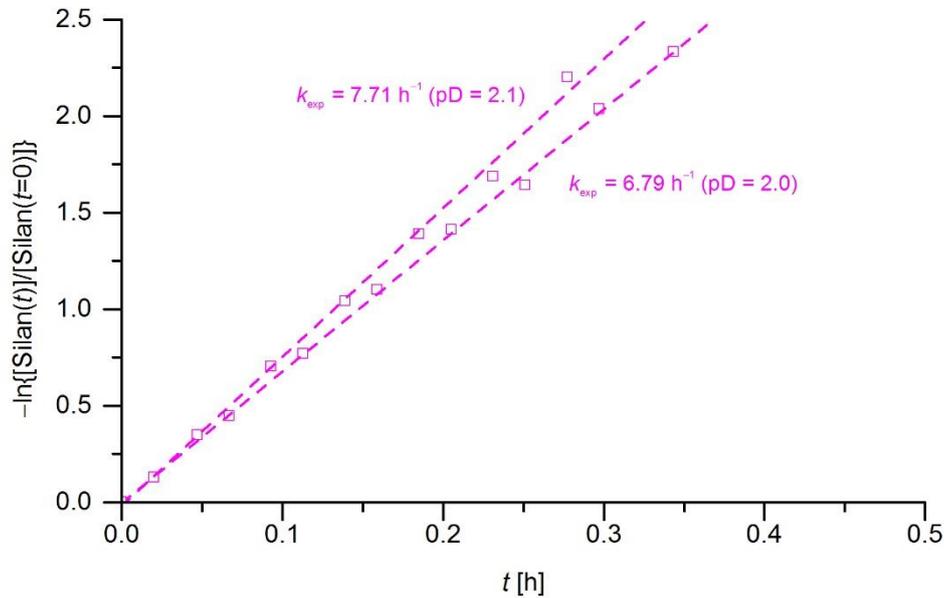


Abb. 8.89. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) Mittlerer pD-Wert 2.0 ± 0.3 . b) Mittlerer pD-Wert 2.1 ± 0.4 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **5b** nicht bestimmt werden.

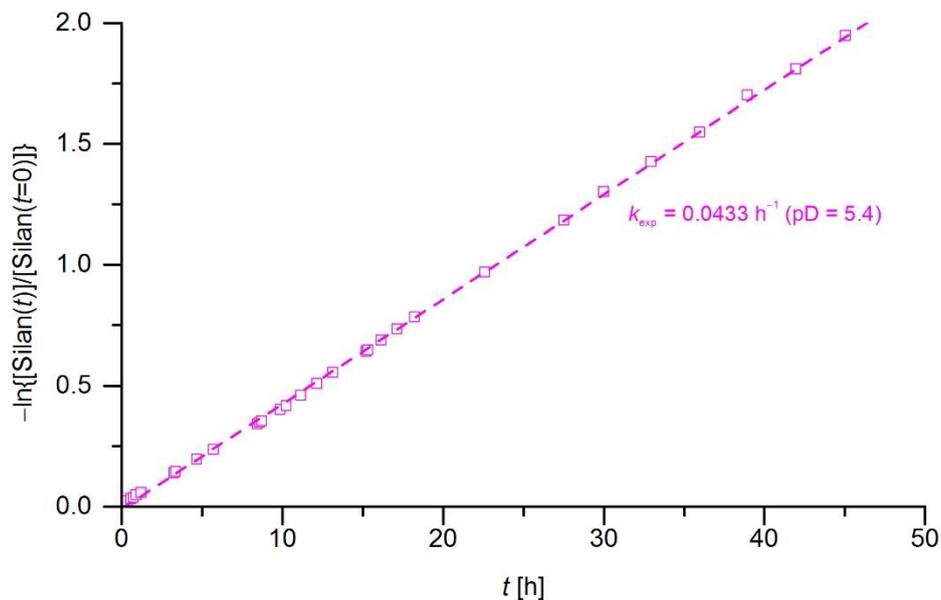


Abb. 8.90. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.4 ± 0.3 .

Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **5b** nicht bestimmt werden.

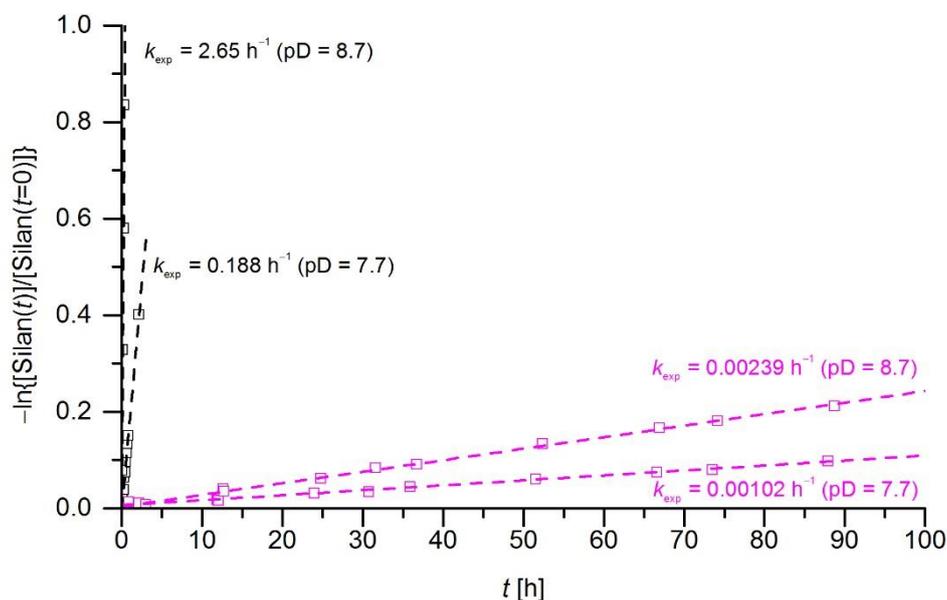


Abb. 8.91. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe, \square) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 7.7 ± 0.2 . b) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.7 ± 0.2 .

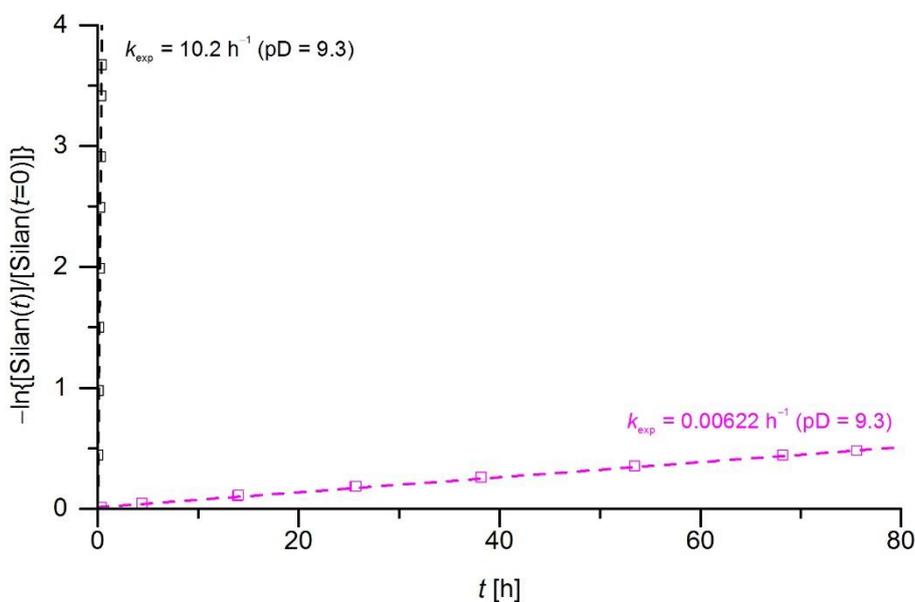


Abb. 8.92. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe, \square) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.3 ± 0.1 .

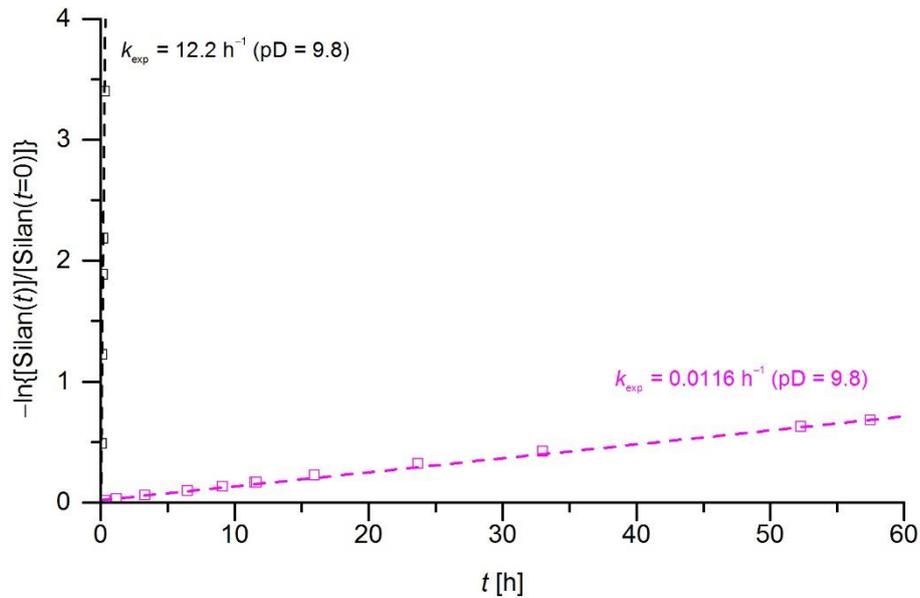


Abb. 8.93. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe, \square) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.1 .

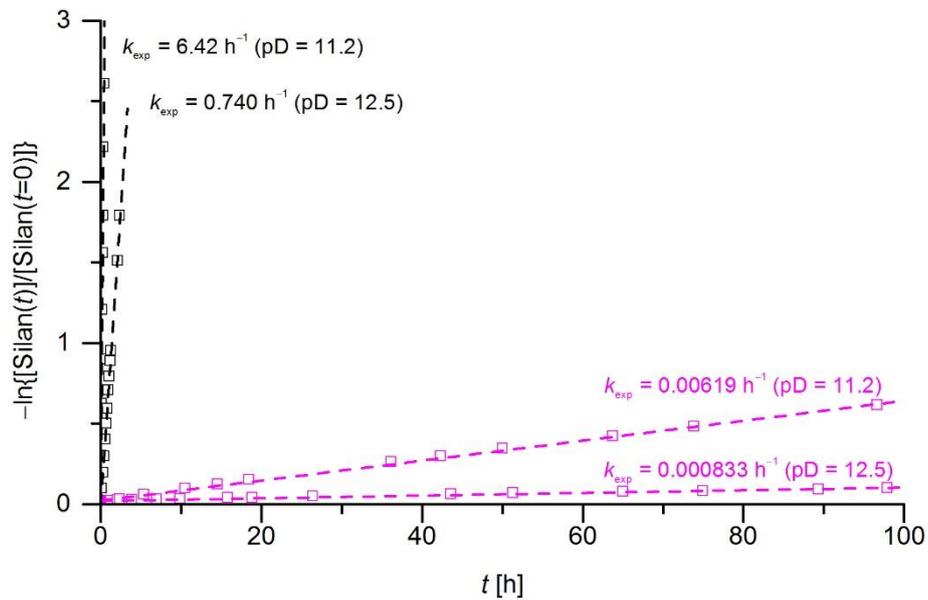


Abb. 8.94. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **5b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOMe, \square) und **12b** ($\beta\text{-NH}_2$ [αMe], SiOtBu, \square) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 25°C . $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{12b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.2 ± 0.1 . b) Der pD-Wert war selbsteinstellend; mittlerer pD-Wert 12.5 ± 0.1 .

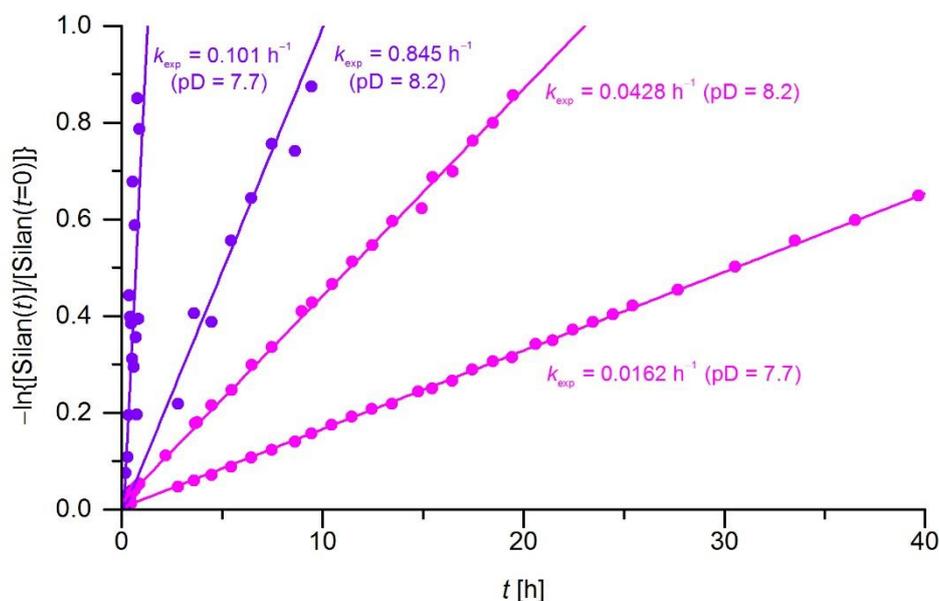


Abb. 8.95. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** (γ-NH₂, SiOiPr, ●) und **11c** (γ-NH₂, SiOiBu, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) Mittlerer pD-Wert 7.7 ± 0.3 . b) Mittlerer pD-Wert 8.2 ± 0.3 .

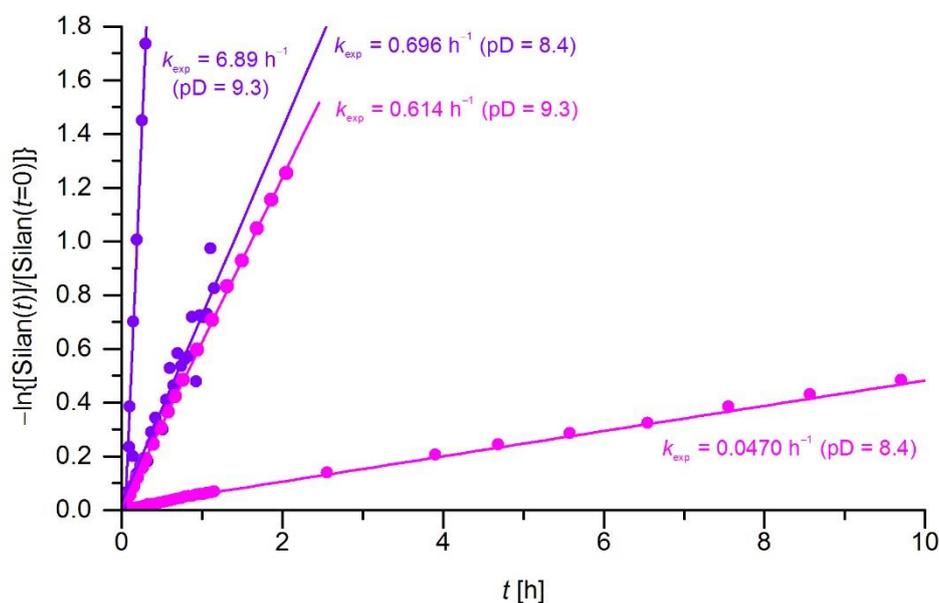


Abb. 8.96. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** (γ-NH₂, SiOiPr, ●) und **11c** (γ-NH₂, SiOiBu, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.3 . b) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.3 ± 0.1 .

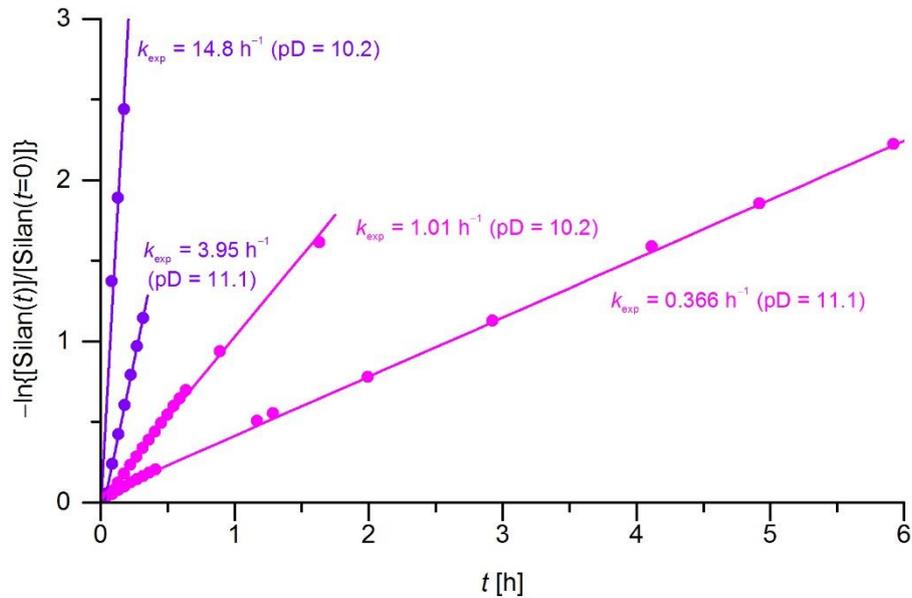


Abb. 8.97. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** (γ-NH₂, SiOiPr, ●) und **11c** (γ-NH₂, SiOiBu, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. a) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.2 ± 0.1 . b) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.1 ± 0.1 .

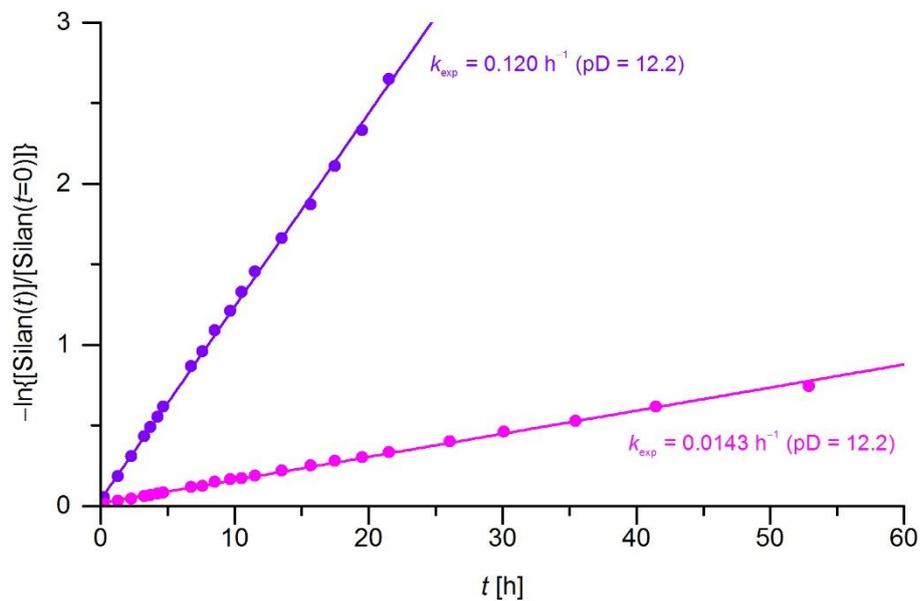


Abb. 8.98. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolysen der Verbindungen **8c** (γ-NH₂, SiOiPr, ●) und **11c** (γ-NH₂, SiOiBu, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. $[\mathbf{8c}] = [\mathbf{11c}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 12.2 ± 0.1 .

8.2 pH-Titrationen

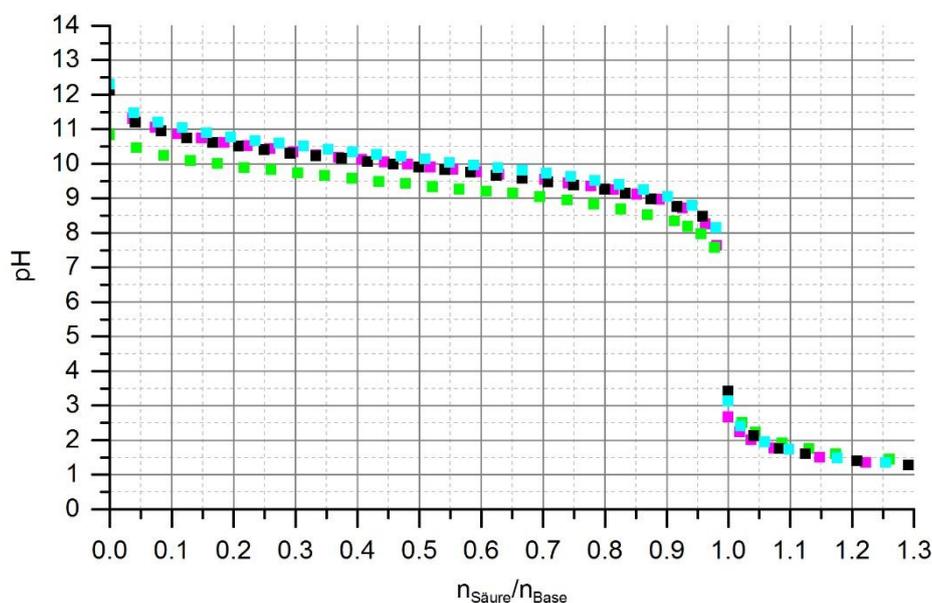


Abb. 8.99. Auftragung der gemessenen pH-Werte der Titrations von **4b** (β -NH₂, SiOMe, ■), **6b** (β -N(H)Me, SiOMe, ■), **7b** (β -NMe₂, SiOMe, ■) und **11b** (β -NH₂, SiOtBu, ■) in CH₃CN/H₂O [5:1 (v/v)] mit Chlorwasserstoff ([HCl] = 0.0167 mol l⁻¹) in CH₃CN/H₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4b] = [6b] = [7b] = [11b] = 1 × 10⁻¹ mol l⁻¹. Die pK_S-Werte ergeben sich aus dem jeweiligen pH-Wert bei $n_{\text{Saeure}}/n_{\text{Base}} = 0.5$: pK_S (**4b**) = 9.9, pK_S (**6b**) = 10.1, pK_S (**7b**) = 9.3, pK_S (**11b**) = 9.9.

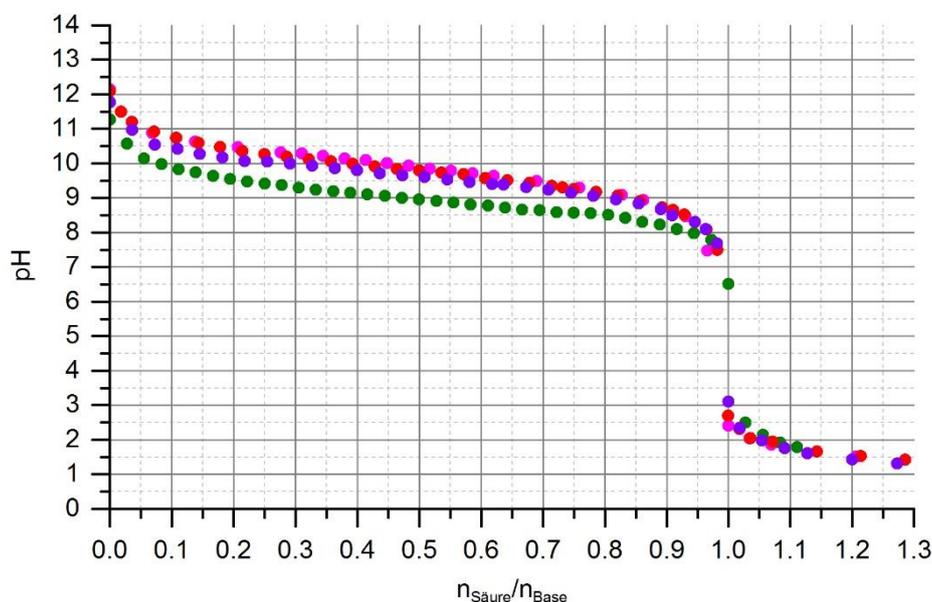


Abb. 8.100. Auftragung der gemessenen pH-Werte der Titrations von **4c** (γ -NH₂, SiOMe, ●), **7c** (γ -NMe₂, SiOMe, ●), **8c** (γ -NH₂, SiOiPr, ●) und **11c** (γ -NH₂, SiOtBu, ●) in CH₃CN/H₂O [5:1 (v/v)] mit Chlorwasserstoff ([HCl] = 0.0167 mol l⁻¹) in CH₃CN/H₂O [5:1 (v/v)] bei 25 °C. [4c] = [7c] = [8c] = [11c] = 1 × 10⁻¹ mol l⁻¹. Die pK_S-Werte ergeben sich aus dem jeweiligen pH-Wert bei $n_{\text{Saeure}}/n_{\text{Base}} = 0.5$: pK_S (**4c**) = 9.8, pK_S (**7c**) = 9.0, pK_S (**8c**) = 9.6, pK_S (**11c**) = 9.8.

8.3 Abkürzungsverzeichnis

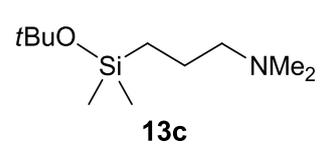
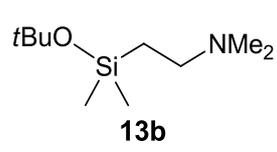
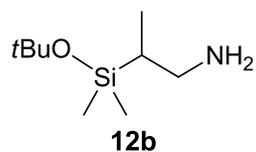
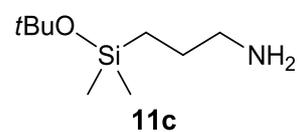
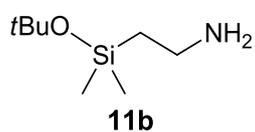
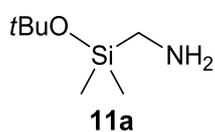
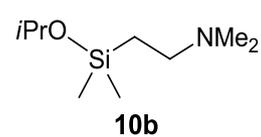
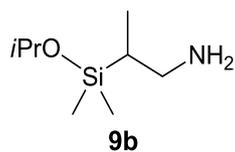
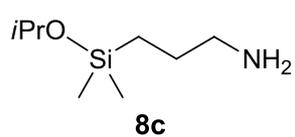
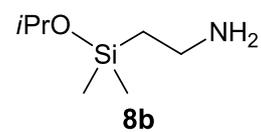
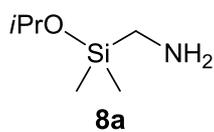
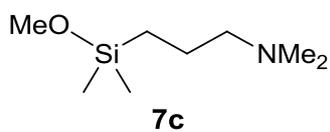
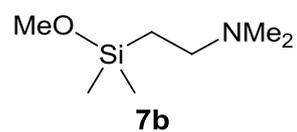
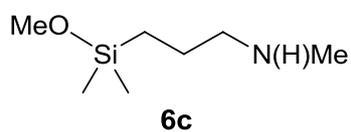
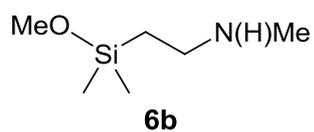
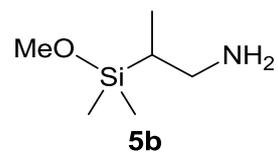
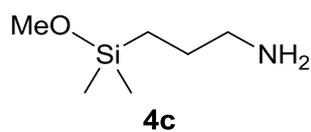
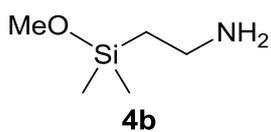
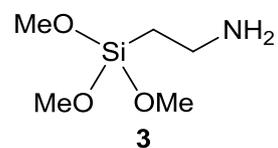
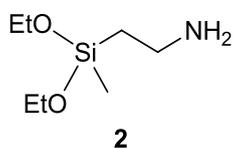
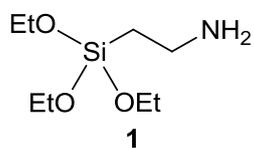
Ac	Acetyl
Abb.	Abbildung
Ber.	Berechnet
Bsp.	Beispiel
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Co	zusammen (lat. Vorsilbe)
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HR	High Resolution
Hz	Hertz
INADEQUATE	Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment
<i>i</i> Pr	Isopropyl
Lit.	Literatur
max.	maximal
M	Molar(er)
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
Pip	Piperidin
postTS	post-transition state

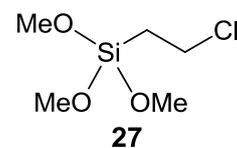
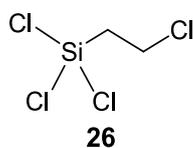
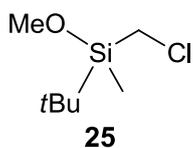
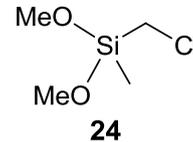
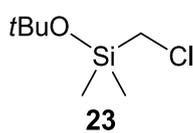
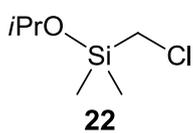
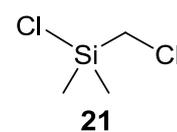
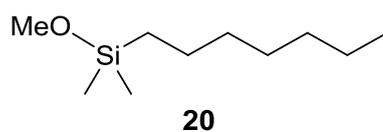
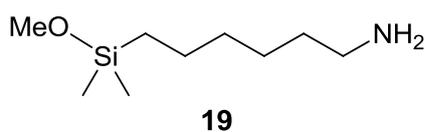
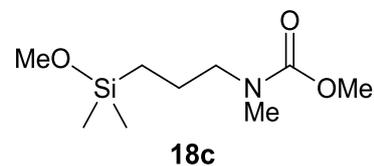
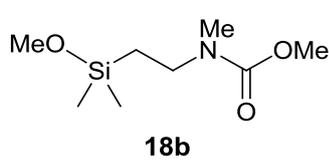
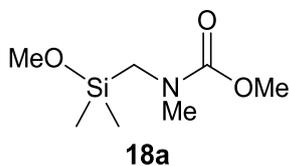
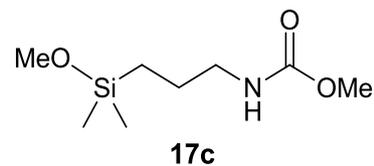
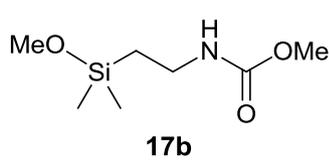
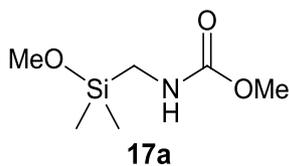
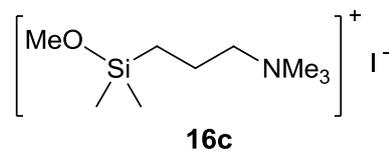
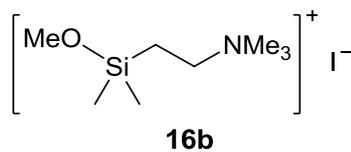
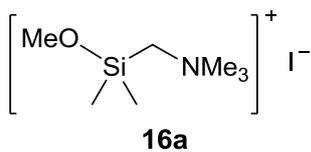
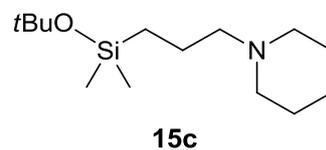
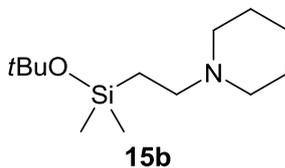
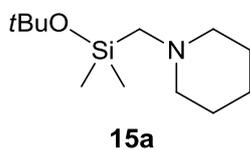
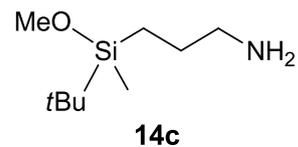
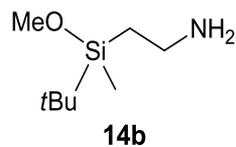
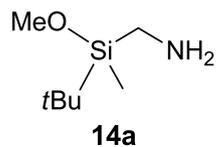
preTS	pre-transition state
ref	reference
s	Sekunden
Sdp.	Siedepunkt
S _N 2	bimolekulare nucleophile Substitution
<i>t</i>	Zeit
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TC	transition complex
TMS	Tetramethylsilan
uvm.	und Vieles mehr

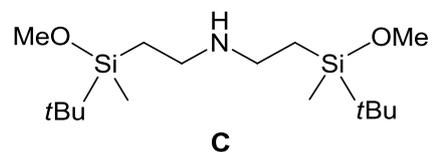
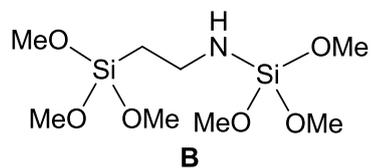
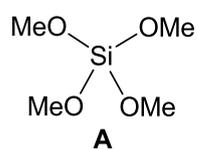
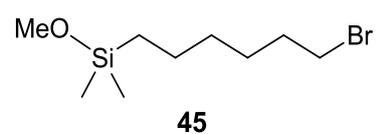
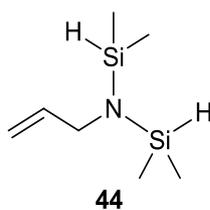
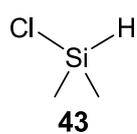
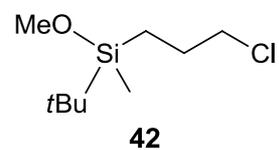
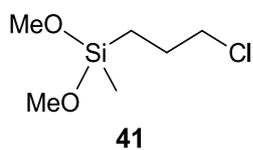
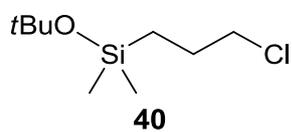
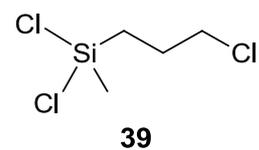
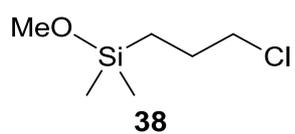
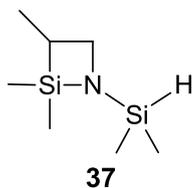
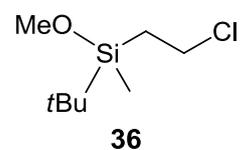
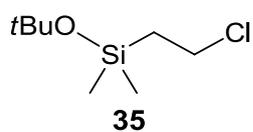
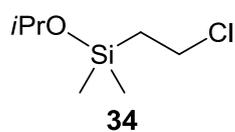
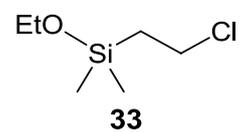
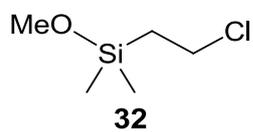
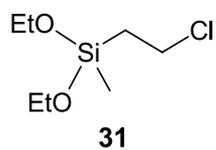
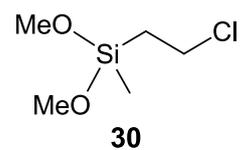
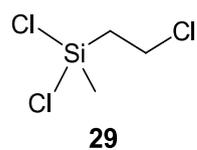
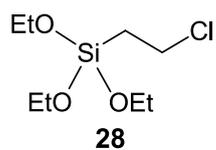
Abkürzungen mit Bezug zu NMR-spezifischen Daten:

br. s	breites Singulett
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept.	Septett
t	Triplett

8.4 Formelregister







Danksagung

An erster Stelle danke ich *Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit, dieses spannende und vielseitige Kooperationsprojekt in Zusammenarbeit mit der Firma Wacker Chemie AG bearbeiten zu können. Weiterhin bedanke ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen, die sehr gute Unterstützung sowie für den Rückhalt bei Vorträgen und Besprechungen im Verlauf meiner Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei *Frau Dr. Elke Fritz-Langhals*, *Herrn Dr. Richard Weidner* und *Herrn Dr. Jürgen Stohrer* der Firma Wacker Chemie AG für die aufschlussreichen Diskussionen während den Projekttreffen. Mein besonderer Dank gilt hierbei *Frau Dr. Elke Fritz-Langhals*, deren sehr gute Betreuung und Unterstützung zum Voranschreiten dieser Arbeit beigetragen haben.

Ebenso möchte ich mich bei *Herrn Dr. Jordi Poater* und *Herrn Prof. Dr. F. Matthias Bickelhaupt* für die große Zahl der theoretischen Berechnungen und die enge Zusammenarbeit während des Projektes bedanken.

Mein besonderer Dank gilt *Frau Sabine Lorenzen* und *Herrn Christoph Mahler*, ohne deren engagierte Unterstützung bei den Synthesen die vorliegende Arbeit in diesem zeitlichen Rahmen nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und *Frau Marie-Luise Schäfer* danke ich für die Messberechtigung am NMR-Spektrometer und das damit entgegengebrachte Vertrauen sowie der Hilfsbereitschaft bei Problemen auch an Wochenenden und Feiertagen.

Bei *Frau Sabine Lorenzen*, *Herrn Christoph Mahler* und *Herrn Dr. Stephan Wagner* bedanke ich mich für die Aufnahme der GC/MS-Spektren.

Ebenso möchte ich mich bei *Frau Liselotte Michels* und *Frau Sabine Timmroth* für die zügige Durchführung der Elementaranalysen bedanken.

Für die Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten bedanke ich mich sehr herzlich bei *Frau Loretta Tietze* und *Frau Cornelia Walter*.

Ferner möchte ich mich bei *Herrn Berthold Fertig* für die schnelle Erledigung anfallender Reparaturen und die Anfertigung diverser neuer Glasgeräte bedanken. *Herrn Alfred Schertzer* sowie den *Herren Manfred Reinhart*, *Wolfgang Obert* und *Alois Ruf* von der Zentralwerkstatt Chemie danke ich für die kompetente Unterstützung und große Hilfsbereitschaft.

Für die rasche und gründliche Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich recht herzlich bei *Herrn Dr. Konstantin Junold*, *Herrn Dr. Marcel Geyer* und *Herrn Dr. André Berkefeld*.

Ein zusätzlicher Dank gilt *Herrn Dr. André Berkefeld*, der sich stets Zeit für Diskussionen nahm und mir eine wertvolle Hilfe war.

Allen meinen *Kollegen* aus unserem Arbeitskreis, vor allem meinen Laborkollegen *Sabine Lorenzen* und *Christoph Mahler*, danke ich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre und den regen Austausch von Gedanken, Chemikalien und Glasgeräten. Ganz besonders möchte ich mich bei *Bettina Förster*, *Nadine Laskowski* und *Claudia Kobelt* für unsere lustigen „Mädelsabende“ bedanken.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie. Meinem Bruder *Florian Ehbets* und meiner Schwägerin *Julia-Maria Ehbets* danke ich dafür, dass sie immer Zeit für mich hatten und wir mit vielen schönen Kinoabenden manch anstrengende Tage in Ruhe ausklingen lassen konnten. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern *Maria* und *Joachim Ehbets*. Sie haben mir eine hervorragende Ausbildung ermöglicht und damit die Grundlage für meine Dissertation geschaffen. In jeder Lebenslage konnte ich auf ihre Unterstützung zählen. Vielen Dank für euer großes Vertrauen!