

**Metallierte stereogene Kohlenstoff-Zentren:
Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität spezieller
Organometall-Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Daniel Schildbach

aus Hamm (Westfalen)

Würzburg 2002

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation.

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung.

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Damit das Mögliche entsteht, muss immer wieder das Unmögliche versucht werden.

Hermann Hesse (1877-1962)

Meiner lieben Familie

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
aromat. H	H -Atome der Phenylsubstituenten
Äquiv.	Stoffmengen äquivalent
a. u.	atomic units (atomare Einheiten)
Bn	Benzylrest
br	breites Signal
sec-BuLi	sekundär- Butyllithium
tert-BuLi	tertiär- Butyllithium
D	Deuteriumatom (^2H)
D #	Diastereomer mit der Nummer #
d	Dublett
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
e. r.	Enantiomerenverhältnis („ enantiomeric ratio “)
d. r.	Diastereomerenverhältnis („ diastereomeric ratio “)
Δ	Temperatureinwirkung
EI	Hetero e lement
<i>epi</i>	Epimer
<i>ent</i>	Enantiomer
GCMS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kombination
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>i</i>	ipso
i. V.	im V akuum
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Lsg.	L ösung
M	M etall-Zentrum
<i>m</i>	meta
m	M ultiplett
Me	M ethylrest
min	M inute(n)
NMR	N uclear M agnetic R esonance (Spectroscopy)

<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
ppm	parts per million
Ph	Phenylrest
q	Quartett
R, R', R ¹ etc.	Organylrest (solange nicht an Ort und Stelle anders definiert)
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
SCF	Self-Consistent Field
s	Singulett
SMP	(S)-2-Methoxymethylpyrrolidin
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i>-Tetramethylethylendiamin
verd.	verdünnt
X	Halogenatom
ZPVE	Zero-Point-Vibrational-Energy (Nullpunkt-Schwingungsenergie)

Alle Einheiten, mit der Ausnahme Ångstrom (Å), wurden nach der SI-Konvention verwendet.

Für die Nomenklatur chemischer Verbindungen wurden die IUPAC-Richtlinien herangezogen. In Fällen, in denen diese nicht eindeutig anwendbar waren, wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Bei der Nomenklatur von (Aminomethyl)silanen wurde zweckmäßig das Silan als Grundkörper verwendet, auch wenn dies nicht völlig in Einklang mit IUPAC-Richtlinien ist.

Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Ihnen wurden die Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration in Klammern vorangestellt, wenn diese vollständig bekannt waren. Dabei wurde im Fall mehrerer stereogener Zentren in einer Silaneinheit zuerst die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums genannt, dann die des permanenten stereogenen Zentrums. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet.

Teil A..... 2

Metallierte stereogene Kohlenstoff-Zentren: Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität spezieller Organometall-Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen

Teil B..... 223

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von speziellen (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen

Teil A

**Metallierte stereogene Kohlenstoff-Zentren:
Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität
spezieller Organometall-Verbindungen der
Haupt- und Nebengruppen**

Inhaltsverzeichnis Teil A

1	EINLEITUNG UND HINFÜHRUNG ZUM THEMA	7
1.1	Einleitung	7
1.2	Hinführung zum Thema	12
2	KENNTNISSTAND	20
2.1	Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle	20
2.2	Darstellung enantiomerenangereicherter Metallalkyle (Metall ungleich Lithium).....	41
2.3	Quantenchemische Untersuchungen zu Deprotonierungsmechanismen.....	45
2.4	Quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität der absoluten Konfiguration am stereogenen metallierten Zentrum	46
3	ZIELSETZUNG	49
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	54
4.1	Untersuchungen am achiralen Benzyl(dimethyl(piperidinomethyl)silan (56)	54
4.1.1	Untersuchungen zur Regioselektivität der Lithiierung von 56	54
4.1.2	Beschreibungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von 57 ·THF und 66	59
4.2	Untersuchungen am chiralen Benzyl[(<i>S</i>)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(<i>S</i>)- 3]	65
4.2.1	Darstellung von [(<i>R</i>)-Lithiophenylmethyl][(<i>S</i>)-2-(methoxymethyl)- pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(<i>R,S</i>)- 4] in unpolaren Lösungsmitteln	66
4.2.2	Strukturuntersuchungen der Lithium-Verbindung [(<i>R,S</i>)- 4] in polaren koordinierenden Lösungsmitteln	67
4.2.3	Beschreibungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von (<i>R,S</i>)- 4 ·TMEDA und (<i>R,S</i>)- 4 ·DABCO.....	70
4.2.4	Vergleich der Einkristall- Röntgenstrukturanalysen von (<i>R,S</i>)- 4 ·TMEDA, (<i>R,S</i>)- 4 ·DABCO und (<i>R,S</i>)- 4	74
4.2.5	Darstellung von [(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl- [(<i>S</i>)-(1-phenylethyl)]silan [(<i>S,S</i>)- 34] durch Umsetzung von (<i>R,S</i>)- 4 mit Iodmethan	76
4.2.6	Darstellung von [(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)- pyrrolidinomethyl]dimethyl[(<i>S</i>)-(1-phenylethyl)]silan-HI [(<i>S,S</i>)- 34 ·HI].....	80
4.2.7	Beschreibung der Molekülstruktur von [(<i>S,S</i>)- 34 ·HI].....	81

4.2.8	Spaltung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(S)-(1-phenylethyl)]silan [(S,S)- 34] zu (S)-1-Phenylethanol [(S)- 6]	83
4.2.9	Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan (69).....	89
4.2.10	Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methyl(trimethylstannomethyl)(1-phenylethyl)]silan (75)	93
4.2.11	Darstellung von (Deuterophenylmethyl)-[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (77)	96
4.2.12	Metathesereaktionen von (R,S)- 4 zu diastereomerenangereicherten Quecksilber(II)alkylen.....	100
4.2.13	Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der diastereomerenangereicherten Quecksilber(II)alkyle (S,S)- 80 und (R,S)- 80	104
4.2.14	Demercurierungs-Lithierungsreaktionen der Verbindung 80 zur Abschätzung der konfigurativen Stabilität des Lithiumalkyls (R,S)- 4	107
4.2.15	Metathesereaktionen von (R,S)- 4 zu diastereomerenangereicherten Palladium(II)alkylen...	111
4.2.16	Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der diastereomerenangereicherten Palladium(II)alkyle (<i>trans</i> ,S,S,R)- 82 und (<i>cis</i> ,S,S,S)- 83	115
4.3	Experimente mit Ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(S)- 35]	119
4.3.1	Darstellung von (1-Tributylstanno)ethyl-[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan (37)	120
4.3.2	Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl][(1-trimethylsilyl)ethyl]diphenylsilan (84)	121
4.4	Experimente mit <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59]	123
4.4.1	Darstellung von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59]	123
4.4.2	Reaktion von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59] mit <i>tert</i> -Butyllithium und Chlortrimethylsilan	124
4.4.3	Synthese von <i>N</i> -Trimethylsilyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 86]	130
4.4.4	Reaktion von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59] mit <i>tert</i> -Butyllithium in THF und Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan.....	130
5	QUANTENCHEMISCHE STUDIEN AM LITHIERTEN (AMINOMETHYL)BENZYLSILAN (R,S)-4 UND DESSEN DERIVATEN _____	133
5.1	Allgemeine Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen	133
5.2	Betrachtungen zur Selektivität und zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen von (R,S)- 4 mit Hilfe der Elektronendichteverteilung, des elektrostatischen Potentials und der Grenzorbitale	134

5.3	Selektivität der Bildung des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls (<i>R,S</i>)- 4	138
5.3.1	Deprotonierung des (Aminomethyl)benzylsilans (<i>S</i>)- 3	139
5.3.2	Stabilität der absoluten Konfiguration von (<i>R,S</i>)- 4	143
5.4	Vergleich von berechneter und experimenteller Molekülstruktur sowie Untersuchung der Stabilität der absoluten Konfiguration von (<i>R,S</i>)- 4 ·DABCO	149
6	ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY	153
6.1	Zusammenfassung	153
6.2	Summary	164
7	EXPERIMENTALTEIL	175
7.1	Allgemeine Angaben	175
7.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	175
7.1.2	Messtechnik	176
7.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	179
7.2	Experimente mit Benzyl­dimethyl­(piperidinomethyl)silan (56)	182
7.2.1	Benzyl­(chlormethyl)­dimethyl­silan (64)	182
7.2.2	Benzyl­methyl­(trimethyl­stannomethyl­)(piperidinomethyl)silan (65)	182
7.2.3	(Lithiophenylmethyl)dimethyl­(piperidinomethyl)silan (58 ·THF) und Dimethyl­[(trimethyl­stanno)phenylmethyl­](piperidinomethyl)silan (67) – Methode 1	184
7.2.4	Dimethyl­[(trimethyl­stanno)phenylmethyl­](piperidinomethyl)silan (67) – Methode 2	186
7.2.5	Thermische Umwandlung von 57 ·THF in 58 ·THF	186
7.2.6	Hexa­{[(<i>o</i> -lithiophenyl)lithiomethyl­]dimethyl­[piperidinomethyl­]silan} (66)	188
7.3	Experimente mit Benzyl­[(<i>S</i>)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl­]dimethyl­silan [(<i>S</i>)- 3]	189
7.3.1	[(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl­]methyl­diphenyl­silan (<i>S</i>)- 3	189
7.3.2	[(<i>R</i>)-Lithiophenylmethyl­][(<i>S</i>)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl­]dimethyl­silan [(<i>R,S</i>)- 4]	190
7.3.3	Di­{[(<i>R</i>)-lithiophenylmethyl­]­}dimethyl­ {[(<i>S</i>)-2-methoxymethyl­]pyrrolidinomethyl­}silan}­μ-TMEDA [(<i>R,S</i>)- 4 ·TMEDA]	190
7.3.4	[(<i>R</i>)-Lithiophenylmethyl­]­}dimethyl­ {[(<i>S</i>)-2-methoxymethyl­]pyrrolidinomethyl­}silan­DABCO [(<i>R,S</i>)- 4 ·DABCO]	192
7.3.5	[(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)- pyrrolidinomethyl­]­}dimethyl­[(<i>S</i>)-(1-phenylethyl)]silan·HI [(<i>S,S</i>)- 34 ·HI]	193
7.3.6	[(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl­]­}dimethyl­[(<i>S</i>)-1-phenylethyl]silan [(<i>S,S</i>)- 34]	194
7.3.7	(<i>S</i>)-1-Phenylethanol [(<i>S</i>)- 6] durch Spaltung von (<i>S,S</i>)- 34	195

7.3.8	[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(S)-(1-phenylethyl)silan [(S,S)- 34]	197
7.3.9	[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]- dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan (69)	199
7.3.10	[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidino- methyl]methyl(trimethylstannomethyl)(1-phenylethyl)silan (75)	200
7.3.11	(Deuterophenylmethyl)[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (77)	202
7.3.12	[(Chlormercurio)phenylmethyl]- [(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (80)	204
7.3.13	Demercurierung/Lithiierung an [(Chlormercurio)- phenylmethyl][(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (80)	205
7.3.14	<i>trans</i> -Dichlorbis(dimethylsulfid)palladium(II) (81)	206
7.3.15	Me ₂ Si(CH ₂ SMP-κO,κN){(S, <i>cis</i>)-[CHPh(PdCl)]} [(<i>cis</i> ,S,S,S)- 83]	207
7.4	Experimente mit [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylethylsilan [(S)- 5]	208
7.4.1	(1-Tributylstanno)ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan (37)	208
7.4.2	[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl][(1-trimethylsilyl)ethyl]diphenylsilan (84)	209
7.5	Experimente mit <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59]	210
7.5.1	<i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59]	210
7.5.2	Reaktion von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59] mit <i>tert</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Pentan und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan	211
7.5.3	Reaktion von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59] mit <i>tert</i> -Butyllithium in Toluol- <i>d</i> ⁸ und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan	212
7.5.4	Reaktion von <i>N</i> -Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)- 59] mit <i>tert</i> -Butyllithium in THF und Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan	213
8	LITERATURVERZEICHNIS TEIL A	214

ANHANG TEIL A **247**

Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen 247

Daten der Quantenchemischen Berechnungen 267

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

1.1 Einleitung

„Viele Organolithiumverbindungen sind für Reaktionen zur enantioselektiven Knüpfung von C-C-Bindungen [...] bemerkenswert nützlich. Um die Methode zu verstehen und gezielt zu verbessern, ist es notwendig, genaue Informationen über die Struktur der an diesen Reaktionen beteiligten lithiierten Spezies zu haben.“ (Prof. P. Beak 1998 in einem Artikel über Festkörperstrukturen enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle) [1]

Stark polare Metallalkyl-Verbindungen spielen in der präparativen organischen und anorganischen Chemie eine bedeutende Rolle und sind zu klassischen Synthesereagentien geworden. Gerade Alkyllithium-Verbindungen (RLi) sowie die verwandten Alkylmagnesium- bzw. Grignardreagentien (R_2Mg , $RMgX$; $X = Cl, Br, I$) sind aus den Bereichen der metallorganischen Chemie heute nicht mehr wegzudenken. Ihr Anwendungsgebiet ist vielfältig, umfasst aber hauptsächlich Substitutions- und Deprotonierungsreaktionen.¹ Die Übergänge zwischen organischer und anorganischer Chemie sind hier fließend.[2]

Durch die Kombination einer hohen Reaktivität und der guten Löslichkeit in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln stellen Organolithium-Verbindungen die wichtigsten polaren Metallalkyle dar. Als bedeutendste Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Methyllithium, sowie *n*-, *sec*- und *tert*-Butyllithium zu nennen, die im großtechnischen Maßstab hergestellt werden können.[3]

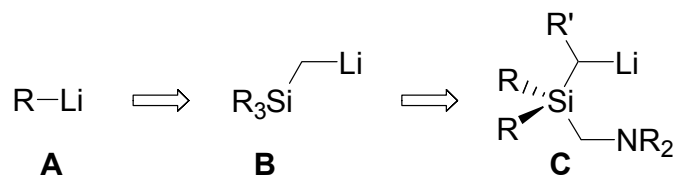
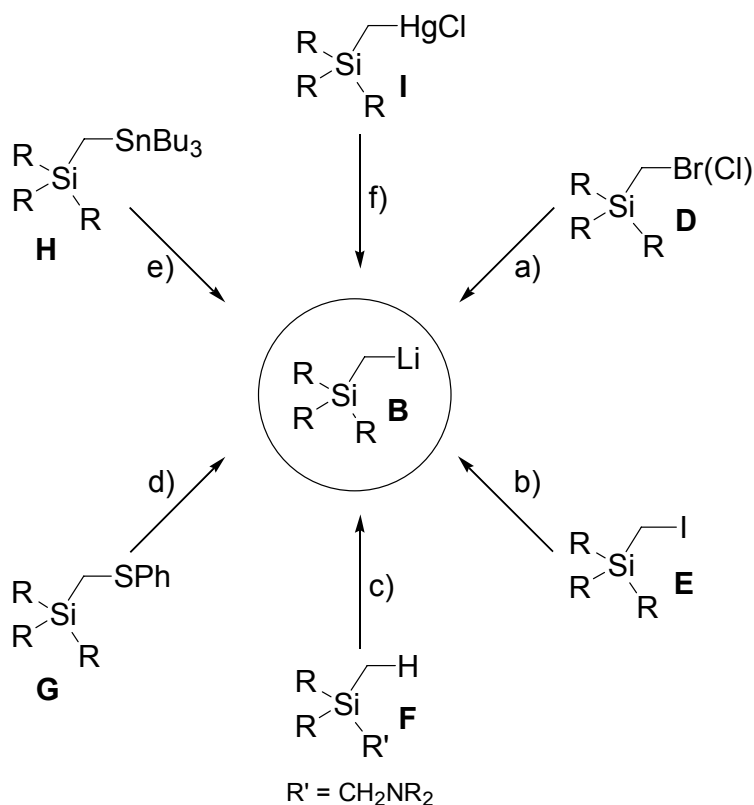


Abb. 1 Übergang Lithiumalkyl (**A**) zu (Lithiomethyl)silan (**B**) und (Aminomethyl)(lithiomethyl)silan (**C**).

¹ Die Strukturformeln der in dieser Arbeit gezeigten Metallalkyl-Verbindungen zeigen nicht deren reale Molekülstruktur, sondern spiegeln vielmehr die Reaktivität dieser Moleküle wider.

Trotz der breiten Anwendung von unsubstituierten Alkylsilan-Verbindungen (**A**) birgt die Verwendung α -heteroatom-substituierter Vertreter, z. B. von (Lithiomethyl)- (**B**) bzw. (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanen (**C**) (Abb. 1), einige entscheidende Vorteile: a) Vermeidung der β -H-Eliminierung (ein allgegenwärtiges Problem bei der Synthese stark polarer Metallalkyle), b) große Vielfalt möglicher synthetischer Zugänge zu Carbosilan-Bausteinen, c) Möglichkeiten spezieller Funktionalisierung (z. B. Peterson-Olefinierung oder Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung), d) Stabilisierungseffekte von vicinalen Silicium-Zentren auf α -metallierte Zentren, und e) Möglichkeit zur Steuerung von Reaktivität und Löslichkeit dieser Verbindungen durch die Wahl geeigneter Substituenten am Siliciumatom.[4,5]



a) + 2 Li, – LiBr (LiCl); b) + 2 *tert*-BuLi, – *tert*-BuH, – LiI, – C₄H₈; c) + BuLi, – BuH;
 d) + 2 LiC₁₀H₈, – LiSPh, – 2 C₁₀H₈; e) + BuLi, – SnBu₄; f) + 2 BuLi, – HgBu₂, – LiCl
 (C₄H₈ = 2-Methylpropen, C₁₀H₈ = Naphthalin)

Schema 1 Wichtige Synthesemethoden für (Lithiomethyl)silane vom Typ **B**.

Die Darstellung von Alkyl-Lithium-Verbindungen, gezeigt für (Lithiomethyl)silane vom Typ **B**, erfolgt großtechnisch vor allem durch Halogen-Lithium-Austausch (a und b), [6,7] im Labormaßstab vorwiegend durch Halogen-Lithium-Austausch sowie durch Deprotonierung (c).[8] Ebenfalls sehr bedeutsam sind die reduktive Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsspaltung (d) [9] sowie die Zinn- (e) [10] bzw. die Quecksilber-Lithium-Austauschreaktion (f) [11] (Schema 1).

Aufgrund der typischen Reaktivität eines Lithiumalkyls als starke Base oder Nucleophil hat sich nicht zuletzt in Lehrbüchern das weitverbreitete Bild eines „nackten Carbanions“ festgesetzt.[12] Dieses Bild trifft jedoch nicht zu. Das wird unterstrichen durch das ausgeprägteste Merkmal der polaren Lithiumorganyle, sowohl in Lösung als auch im festen Zustand, definierte, oft komplexe Aggregate $(LiR)_n$ zu bilden (n insbesondere 2, 4, 6, ∞).[2]

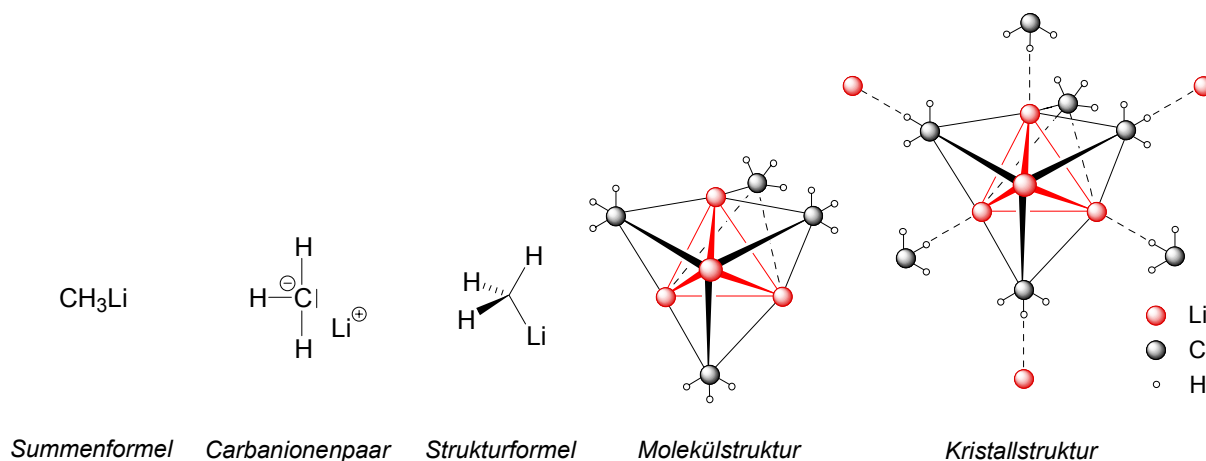


Abb. 2 Verschiedene Möglichkeiten der Beschreibung des Methyllithiums, abgeleitet von Reaktivität, Eigenschaft oder Struktur.

tert-Butyllithium beispielsweise bildet im Festkörper ein Tetramer der Gestalt $[(H_3C)_3CLi]_4$ aus. Dabei überkappen die vier *tert*-Butylgruppen die jeweils vier Dreiecksflächen eines Li_4 -Tetraeders. *tert*-Butyllithium löst sich in gängigen Kohlenwasserstoffen (üblicherweise sind Lösungen in *n*-Pentan im Handel). Eine ebenfalls tetramere Struktur zeigt das Methyllithium. Die Kristallstruktur von festem Methyllithium kann als kubisch raumzentrierte Packung von $[H_3CLi]_4$ -Einheiten beschrieben werden, in denen die Methylgruppen ebenfalls die Dreiecksflächen von Li_4 -Tetraedern überkappen (Abb. 2 und 3). Eine Betrachtung der Li-C-Abstände in

der Festkörperstruktur von Methyllithium zeigt jedoch, dass die Methylgruppe einer $[\text{H}_3\text{CLi}]_4$ -Einheit auch mit den Lithium-Zentren des jeweils benachbarten Li_4 -Tetraeders wechselwirkt. Diese intermolekularen Wechselwirkungen sind beim Methyllithium viel stärker, so dass es sich im Gegensatz zu *tert*-Butyllithium nur in Diethylether löst (Lösungen in Diethylether sind im Handel). Darüber hinaus sind diese weitreichenden intermolekularen Kräfte ebenfalls für die vergleichsweise geringe Flüchtigkeit von Methyllithium verantwortlich.[2,3,13]

Die Kristallstruktur des schwerer löslichen Methyllithiums wurde im Jahr 1964,[14] die von hexamerem *n*-Butyllithium und des *tert*-Butyllithiums erst im Jahr 1993 aufgeklärt.[15] Dies verdeutlicht, dass das Züchten, die Präparation sowie die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen solch sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen eine große Herausforderung darstellt. Eigens zu diesem Zweck entwickelte Anlagen zur Tieftemperatur-Präparation dieser Einkristalle machten die Strukturaufklärung der leichter löslichen Vertreter *n*- und *tert*-Butyllithium sogar erst möglich.[16]

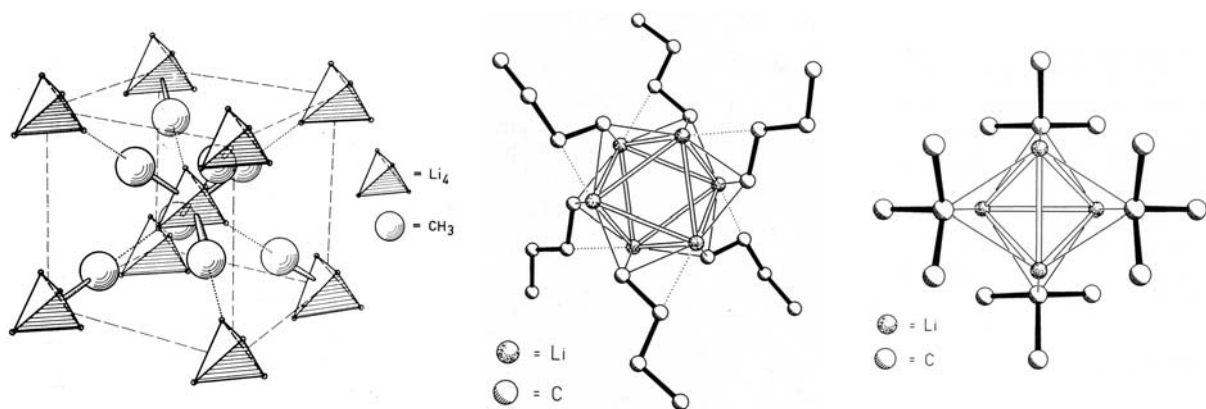


Abb. 3 Kristallstruktur von Methyllithium,[14] Molekülstrukturen von *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium [15] im Kristall (v. l. n. r.).

Die Reaktivität eines Lithiumalkyls wird durch den Aggregationsgrad und die jeweils ausgebildete Festkörperstruktur entscheidend beeinflusst, und es ist naheliegend, dass diese beiden Faktoren wiederum von der Wahl des Lösungsmittels abhängen: polar oder unpolar, koordinierend oder nicht koordinierend. Als Beispiel sei die Reaktion von Benzol mit *n*-Butyllithium genannt. Vergleicht man die pK_a -Werte der beiden Verbindungen Benzol ($\text{pK}_a = 43$) und *n*-Butan ($\text{pK}_a \approx 50$), so sollte die Deprotonierungsreaktion aus thermodynamischer Sicht bereitwillig ablaufen.

Tatsächlich verläuft diese Reaktion jedoch unmessbar langsam und ist kinetisch stark gehemmt (Diskrepanz zwischen Gleichgewichtslage und präparativ nützlicher Reaktionsgeschwindigkeit); eine rasche Deprotonierung erfolgt erst nach Zugabe koordinierender Zusätze, wie z. B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Kalium-*tert*-butylat (vgl. Lochmann-Schlosser-Base).[2] Durch den Zusatz solcher Additive werden größere Aggregate in kleinere bzw. unsymmetrische, und dadurch reaktivere Bruchstücke aufgespalten.[17,18] Die genauen Zusammenhänge sowie die Reaktionsmechanismen dieser komplizierten Verbindungen werden jedoch auch heute nur wenig verstanden, da die Molekülstrukturen in Lösung selten bekannt sind und entsprechende „Sonden“ zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen noch fehlen.[19]

1.2 Hinführung zum Thema

Da polare Metallalkyl-Verbindungen sehr reaktive Alkyltransfer-Reagentien darstellen, bemüht man sich seit Anfang der achtziger Jahre, enantiomerenangereicherte Organolithium-Verbindungen² vom Typ **K** darzustellen, bei denen das lithiierte Kohlenstoff-Zentrum ein stereogenes Zentrum ist (Abb. 4).

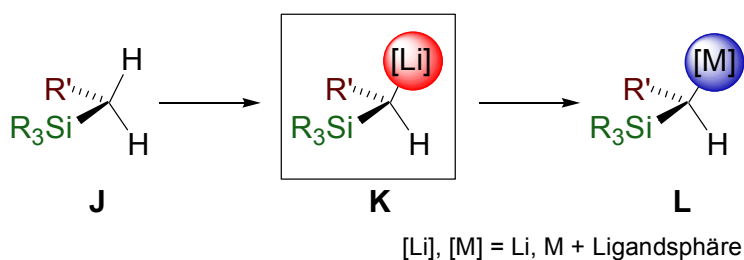


Abb. 4 Enantiomerenangereicherte Metallalkyle vom Typ **L**, gebildet aus enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen vom Typ **K**.

Zwar gehen erste Studien auf die Jahre zwischen 1950 und 1960 zurück,[20] jedoch werden als erste wegweisende Arbeiten auf diesem Gebiet die Systeme von *W. C. Still* und Mitarbeitern angesehen (1980).[21] Das Forschungsziel ist, dieses stereogene Kohlenstoff-Zentrum direkt an ein reaktives Lithium-Zentrum (Lithiumkomplexfragment) zu binden, um es in einem weiteren Reaktionsschritt auf organische Moleküle, Heteroelementsysteme oder Metallkomplexfragmente [M] zu übertragen (Abb. 4).

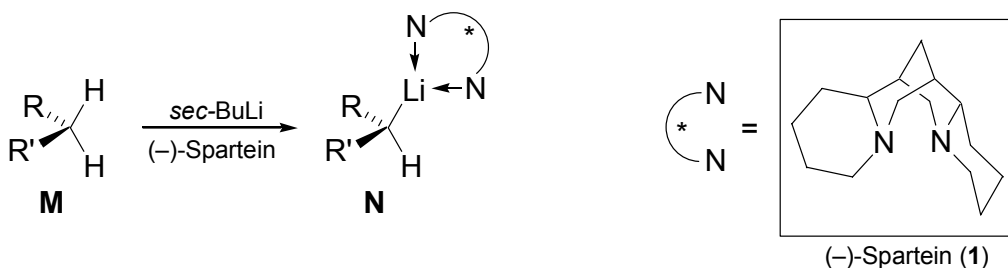
Die Darstellung enantiomerenangereicherter Organolithium-Verbindungen durch Deprotonierung kann *kinetisch* oder *thermodynamisch* kontrolliert werden. Bei einer kinetisch kontrollierten Reaktionsführung kommt es zur selektiven Abstraktion eines der beiden enantio- oder diastereotopen Protonen bei tiefen Temperaturen. Im Gegensatz dazu findet bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktionsführung eine Equilibrierung stereoisomerer Lithiumalkyle statt, die zuvor durch eine

² Allgemein und in erläuternden Schemata spricht man von *enantiomerenangereicherten* Metallalkylen. Formal handelt es sich im "Realfall" aber nahezu immer um *diastereomerenangereicherte* Metallalkyle, da diese neben dem metallierten Kohlenstoff-Zentrum weitere stereogene Zentren enthalten (innerhalb des Moleküls oder eines Aggregats).

unselektive Deprotonierung erhalten wurden (viele in der Literatur beschriebene Beispiele sind diesbezüglich allerdings nicht einzuordnen bzw. wurden nicht daraufhin untersucht). Darauf aufbauend werden zur Generierung stereogener lithierter Kohlenstoff-Zentren auf Grundlage der Deprotonierung hauptsächlich vier Strategien angewendet:

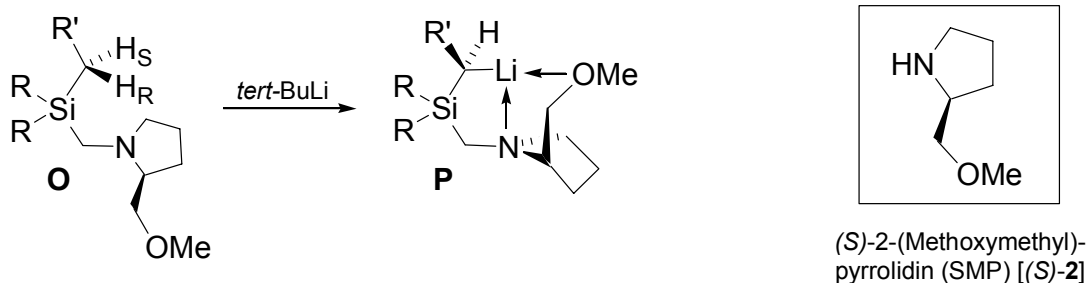
1. enantiotop-differenzierende Deprotonierung,
2. diastereotop-differenzierende Deprotonierung,
3. Epimerisierung diastereomerer Lithiumalkyle,
4. Deprotonierung stereogener tertiärer Kohlenstoff-Zentren.

Zu 1.: Bei der kinetisch kontrollierten *enantiotop-differenzierenden Deprotonierung* eines achiralen Substrats kommt es zur *intermolekularen* Wechselwirkung zwischen einem chiralen Auxiliar, wie z. B. (–)-Sparteinein (**1**), (Schema 2) und der achiralen Alkylolithiumbase (die asymmetrische Totalsynthese des Lupinen-Alkaloids Sparteine, durch die beide Stereoisomere zugänglich sind, wurde erst kürzlich publiziert [22]). Durch die dadurch gebildete stark basische diastereomerenreine Koordinations-Verbindung Butyllithium:(–)-Sparteinein kann bei tiefen Temperaturen sehr selektiv eines der beiden enantiotopen Protonen der Verbindung **M** abstrahiert werden. Durch die anschließende *intermolekulare* Stabilisierung des neu entstandenen lithierten Zentrums in **N** durch das Auxiliar kann *eine* absolute Konfiguration dieses stereogenen Zentrums stabilisiert werden (Schema 2).[23]



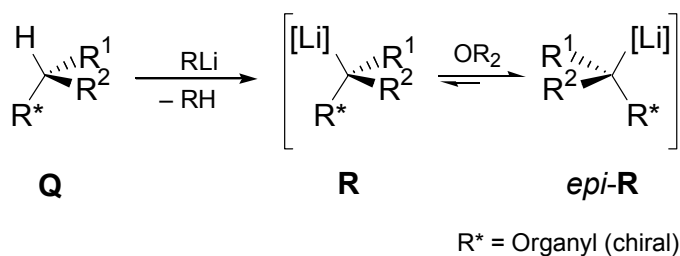
Schema 2

Zu 2.: Bei der kinetisch kontrollierten *diastereotop-differenzierenden Deprotonierung* ist das Edukt ein chirales Molekül, z. B. vom Typ **O**, das durch das Vorhandensein eines permanenten und vordefinierten stereogenen Zentrums mindestens zwei acide diastereotope Protonen H_S und H_R besitzt (Schema 3). Durch die Wahl geeigneter Alkyllithiumbasen und des entsprechenden Lösungsmittels ist es bei tiefen Temperaturen möglich, sehr selektiv eines der beiden diastereotopen Protonen des chiralen (Aminomethyl)silans vom Typ **O** zu abstrahieren. Besonders hohe Diastereomerenverhältnisse sind dabei auf die Vorkoordination der Alkyllithiumbase durch *intermolekulare Wechselwirkungen* mit dem chiralen Substituenten des Systems zurückzuführen (Complex Induced Proximity Effect, CIPE [24]). Der chirale Substituent, der auch in der eigenen Arbeitsgruppe hauptsächlich zum Einsatz kommt, ist der (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl- oder kurz SMP-Substituent [(*S*)-**2**].[25] Durch die anschließende *intramolekulare Stabilisierung* des neu entstandenen lithiierten Kohlenstoff-Zentrums durch den Aminomethyl-„Henkel“ (Side-Arm Donation) kann *eine* absolute Konfiguration dieses stereogenen Zentrums stabilisiert werden.



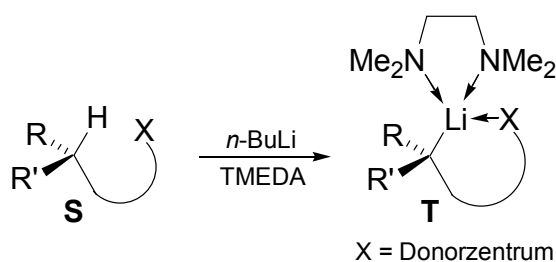
Schema 3

Zu 3.: Eine thermodynamisch kontrollierte *Epimerisierung enantiomerer oder diastereomerer Lithiumalkyle* ist sowohl intermolekular – z. B. durch (–)-Sparteïn (1) induziert – als auch intramolekular – z. B. durch den SMP-Substituenten [(*S*)-**2**] induziert – möglich. Meist in polaren Lösungsmitteln kommt es bei höheren Temperaturen zu einer Epimerisierung diastereomerer Lithiumalkyle **R** und *epi-R*, die zuvor durch unselektive Deprotonierung erhalten wurden. Der Grad der Anreicherung hängt dabei vom Energieunterschied der beiden Stereoisomere ab (Schema 4).[23]



Schema 4

Zu 4.: Bei der *Deprotonierung stereogener tertiärer Kohlenstoff-Zentren* steht nur noch ein Proton eines enantiomerenreinen organischen Edukts vom Typ **S** zur Abstraktion zur Verfügung. Von großer Bedeutung hierbei ist die *intra-* und *intermolekulare* Stabilisierung des neu gebildeten stereogenen lithiierten Kohlenstoff-Zentrums in **T**, da keine chirale Induktion mehr zugegen ist (Schema 5).[23] Die vier Darstellungsmethoden enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle durch Deprotonierung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Schema 5

Tab. 1 Darstellungsmethoden von enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen durch Deprotonierung.

Methode	Kontrolle der Reaktion und Reaktionsbedingungen	
Enantiotop-differenzierende Deprotonierung	<u>Kinetisch</u> ,	unpolares Solvens, -78 - -90 °C
Diastereotop-differenzierende Deprotonierung	<u>Kinetisch</u> ,	unpolares Solvens, -78 - -90 °C
Epimerisierung diastereomerer Lithiumalkyle	<u>Thermodynamisch</u> ,	polares Solvens, -30 - 0 °C
Deprotonierung stereogener tertiärer Kohlenstoff-Zentren	<u>Kinetisch</u> ,	polares Solvens, -78 - 0 °C

In der eigenen Arbeitsgruppe wird überwiegend die Variante der diastereotop-differenzierenden Deprotonierung eingesetzt. Die stereochemische Information wird dabei durch ein permanentes stereogenes Kohlenstoff-Zentrum im SMP-Substituenten in das System eingebracht. Der Vorteil dieses zweizähligen Liganden liegt in der Möglichkeit, die Base auf einer „Seite“ des Moleküls vorzukoordinieren, als Grundlage für eine selektive Deprotonierung. Durch die beiden koordinierenden „Henkel“ wird die stereochemische Information besonders effektiv auf das eingeführte Lithium-Zentrum übertragen und das metallierte Zentrum stabilisiert (Schema 3). Die Vorzüge der (Aminomethyl)(metallomethyl)silane vom Typ **U** sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

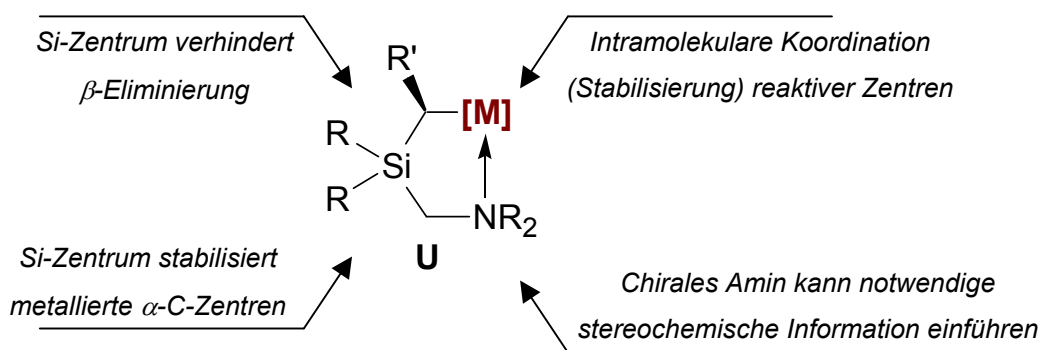
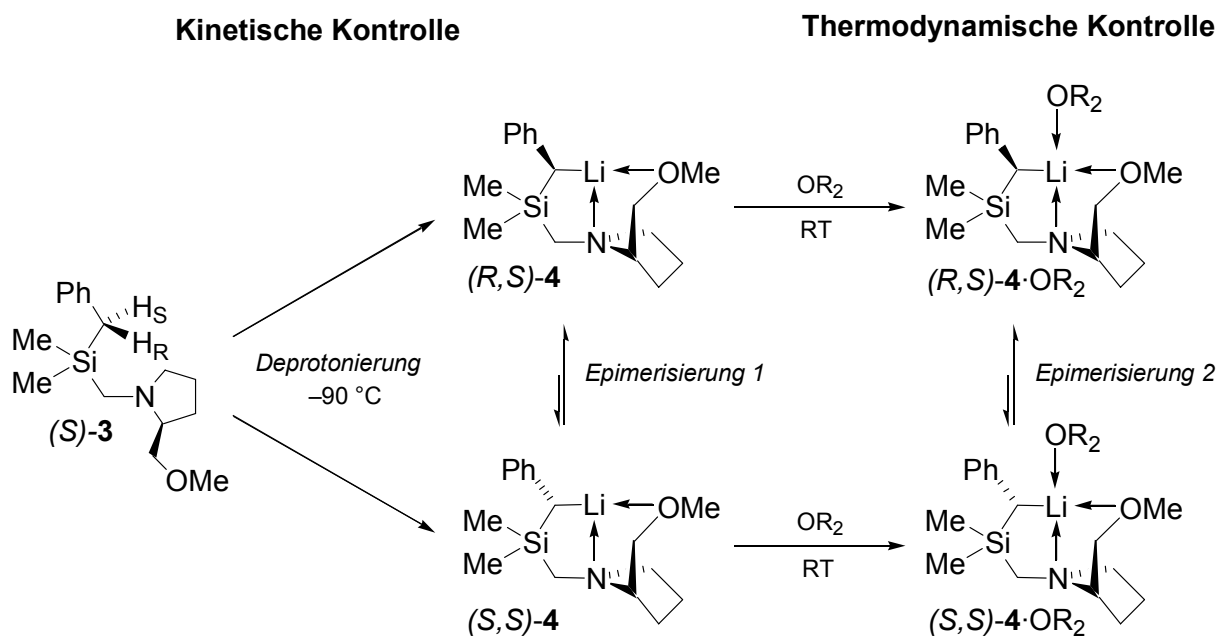


Abb. 5 Stabilisierungseffekte in (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen vom Typ **U**.

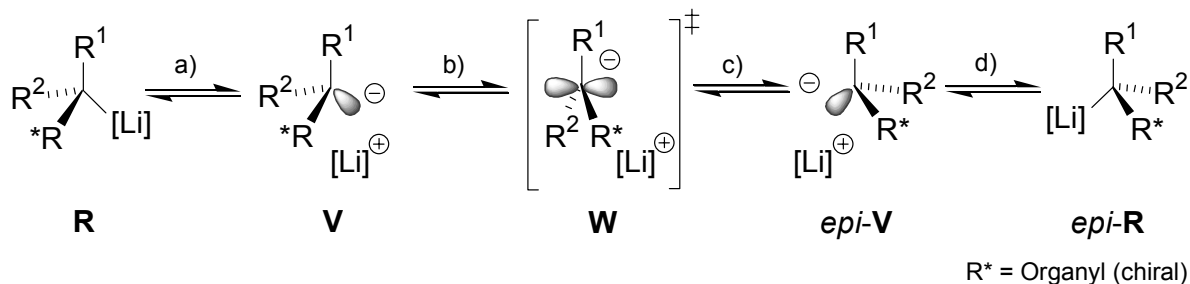
Die niedrige Inversionsbarriere des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums von unsubstituierten oder „einfachen“ Lithium-Carbanionen-Paaren stellt das Hauptproblem bei der Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle dar. Nach dem Aufbau eines stereogenen metallierten Zentrums kann dieses schon bei sehr tiefen Temperaturen durch Enantiomerisierungsprozesse seine Stereoinformation verlieren. Von Aminen, die zu Carbanionen isoelektronisch sind, ist bekannt, dass sie eine so geringe Inversionsbarriere besitzen, dass es bereits bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) zum Verlust der stereochemischen Information kommt. In Lösung treten zudem Probleme auf, welche im Kristallverband nicht vorhanden sind. Durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kann es zum Aufbrechen der Festkörperstruktur und zur Ausbildung neuer Aggregate kommen.

Zur Verdeutlichung ist in Schema 6 das in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich bearbeitete System gezeigt, das (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3**. Durch eine kinetisch kontrollierte diastereotop-differenzierende Deprotonierung in einem unpolaren Solvens (z. B. *n*-Pentan oder Toluol) wird bei tiefen Temperaturen selektiv das Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** erhalten. Zwar ist ein Epimerisierungsprozess denkbar, der nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur beide möglichen Diastereomere (*R,S*)-**4** und (*S,S*)-**4** ineinander überführt (Epimerisierung 1), jedoch liegt die Aktivierungsbarriere für diesen Prozess in unpolaren Lösungsmitteln so hoch, dass er im Falle der Verbindung (*R,S*)-**4** bei dieser Temperatur noch nicht abläuft (abgeschätzt durch Dichtefunktional-Studien; die detaillierten Ergebnisse sind in Kapitel 5 zu finden).[26]



Setzt man ein polares koordinierendes Lösungsmittel zu (z. B. THF oder Diethylether), so sinkt die Aktivierungsbarriere der Equilibrierung (Epimerisierung 2) so weit ab, dass diese *thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung* das Diastereomerenverhältnis bei Raumtemperatur kontrolliert. So ist die hohe Anreicherung des thermodynamisch stabileren Epimers möglich, welches im Falle des gezeigten Systems das Stereoisomer (*R,S*)-**4**-OR₂ darstellt (Schema 6).[26]

Um die Epimerisierungsprozesse von diastereomerenangereicherten Lithiumalkylen gezielt beeinflussen zu können, muss eine Vorstellung über die durchlaufenen Zwischenstufen vorhanden sein. Nach dem heutigen Wissensstand geht man für monomere Einheiten, die wie das eigene System stark intramolekular koordinativ stabilisiert sind, von folgendem Mechanismus aus (Schema 7):



Schema 7

Das Lithium-Zentrum wird nach dem Aufbrechen möglicher Aggregate aus dem Molekül **R** abgelöst und es entsteht ein Lithium-Carbanionenpaar **V** (Schritt a). Durch Inversion über einen planaren Übergangszustand **W** (Schritt b) wird das enantiomere Lithium-Carbanionenpaar *epi-V* gebildet (Schritt c), welches durch die anschließende Fixierung des Lithium-Zentrums (Schritt d) zum Enantiomer *epi-R* des ursprünglichen Lithiumalkyls **R** wird. Durch die *intramolekulare* Koordination (Fixierung) des Metalls durch den (Aminomethyl)substituenten in (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen vom Typ **U** (Abb. 5) wird Schritt a) des Epimerisierungsprozesses, die Metallablösung, und somit der gesamte Prozess gleichermaßen unterdrückt.

Es ist wichtig, deutlich zwischen zwei Fällen zu unterscheiden. Im Falle der kinetisch kontrollierten diastereotop-differenzierenden Deprotonierung wird durch Vorkoordination der Alkylolithiumbase sehr selektiv eines zweier möglicher epimerer (Lithiomethyl)silane gebildet. Ein Verlust an Selektivität durch Epimerisierungsprozesse soll vermieden werden. Bei der thermodynamisch kontrollierten Epimerisierung macht man sich diese Equilibrierung jedoch zunutze. Es wird durch einen solchen Prozess das hohe Diastereomerenverhältnis erst eingestellt, da hier ein Epimer gegenüber dem anderen thermodynamisch stabilisiert ist. Die Voraussetzung ist also eine hohe Inversionsbarriere am metallierten Kohlenstoff-Zentrum im ersten Fall und eine niedrige im zweiten Fall (ausschlaggebend ist meist

das gewählte Lösungsmittel). Die aus beiden Ansätzen erhaltenen Hauptstereoisomere müssen nicht notwendigerweise die gleiche relative Konfiguration haben.

Zusammenfassend sind beim Studium der Transformationen enantiomerenangereicherter Metallalkyle **vier Punkte** maßgebend:

- **Struktur**

Die Kenntnis der Molekülstruktur der Metallalkyl-Verbindung ist essentiell, um Aussagen über die Reaktivität, die Selektivität und letztendlich den stereochemischen Verlauf ihrer Reaktionen machen zu können. Die Molekülstruktur im Festkörper ist die einzig verlässliche Quelle zur Aufklärung der absoluten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum.

- **Reaktivität**

Nicht zuletzt durch das verwendete Lösungsmittel und die stark davon abhängige Molekülgestalt des Metallalkyls kann dessen Reaktivität empfindlich beeinflusst werden.

- **Selektivität**

Um Metallalkyle zu erhalten, die hochgradig selektiv umgesetzt werden können, müssen die die Selektivität bestimmenden Faktoren beobachtet und Selektivitäten genau hinterfragt werden. An dieser Stelle sind quantenchemische Methoden hilfreich.

- **Stereochemischer Verlauf**

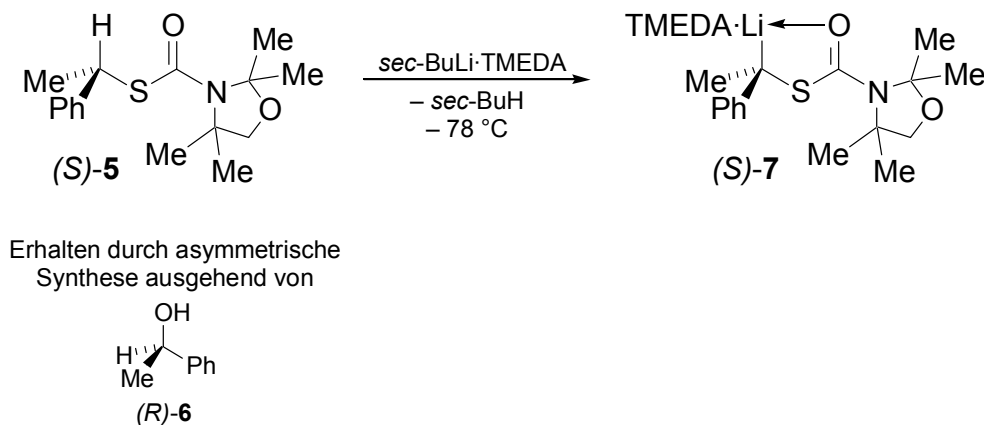
Durch die Bestimmung der absoluten Konfigurationen der Produkte kann der gesamte stereochemische Verlauf (Retention oder Inversion der Konfiguration) einer Umsetzung aufgeklärt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiumalkyle

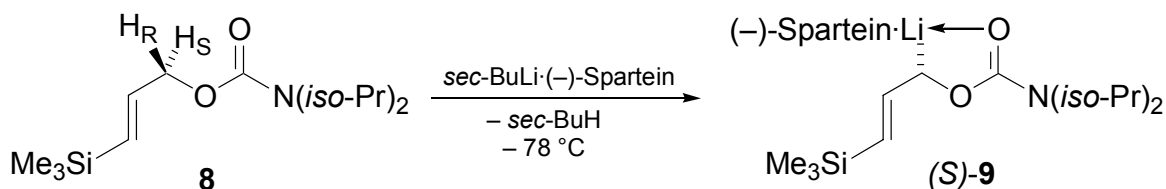
In den rund zwanzig letzten Jahren wurde über einige substituierte enantiomerenangereicherte Lithiumalkyle berichtet. Die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden kürzlich in Übersichtsartikeln von *A. Basu* und *S. Thayumana- van* (2002), *D. Hoppe* und *T. Hense* (1997) und *P. Beak et al.* (1996) zusammengefasst.[23,27,28] Im folgenden Kapitel sollen Studien vorgestellt werden, die eine Grundlage für die eigene Forschung darstellen. Laut der kürzlich erschienenen Übersichtsartikel wurden bis dato nur wenige hoch enantiomerenangereicherte Lithiumalkyle veröffentlicht, deren absolute Konfigurationen am metallierten Kohlenstoff-Zentrum eindeutig durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnten. Daher soll das Augenmerk auf Arbeiten gelenkt werden, in denen die Kristallstrukturbestimmung eines enantiomerenangereicherten Metallalkyls dessen absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoffatom sowie dessen Molekülstruktur im Kristall darlegt. Auf diese Verbindungen wird im Folgenden besonders hingewiesen werden.

Der Arbeitskreis um *D. Hoppe* beschäftigt sich mit der Synthese enantiomerenangereicherter lithierter Carbamate und Thiocarbamate. Einige Vertreter dieser Verbindungen sind bei 0 °C für einige Minuten in ihrer Konfiguration am metallierten Kohlenstoffatom stabil.[23] Zur Darstellung dieser Verbindungstypen bedient sich die Arbeitsgruppe dabei der enantiotop-differenzierenden Deprotonierung [induziert durch (–)-Sparteïn (**1**)] und der Deprotonierung stereogener tertiärer Kohlenstoff-Zentren (siehe Kapitel 1.2). Das lithierte Kohlenstoff-Zentrum erfährt dabei sowohl eine inter- als auch eine intramolekulare Stabilisierung.



Schema 8

Durch asymmetrische Synthese wurde das Thiocarbamat (S)-**5** erhalten, welches anschließend bei tiefen Temperaturen mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA deprotoniert werden konnte (1997).[29] Das Lithium-Zentrum der lithiierten Verbindung (S)-**7** wird intramolekular durch das Carbonyl-Sauerstoffatom sowie intermolekular durch das zweizählige Amin stabilisiert. Auch nach Aufbewahren der Lösung von (S)-**7** bei 0 °C für zehn Minuten konnten in Abfangreaktionen e. r.-Werte von über 99.5:0.5 registriert werden (als Abfangreagenzien kamen Alkohole und deuterierte Alkohole, Säurechloride, Anhydride sowie Chlorsilane zum Einsatz) (Schema 8). Das bedeutet, dass die Lithium-Verbindung über diesen Zeitraum bei dieser Temperatur konfiguratv stabil ist. Die absoluten Konfigurationen von zwei Abfangprodukten konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mittels anomaler Röntgenbeugung bestimmt werden.



Schema 9

Die Allyllithium-Verbindung (S)-**9** konnte durch Deprotonierung des Carbamats **8** mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart von (-)-Sparteine (**1**) in Form von Einkristallen gewonnen werden (1991) (Schema 9).[30] Dabei kristallisierte ausschließlich das (S)-Enantiomer (S)-**9** als Sparteine-Addukt. So konnte die Arbeitsgruppe mittels

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die absolute Konfiguration am stereogenen Kohlenstoff-Zentrum eindeutig bestimmen (Abb. 6).

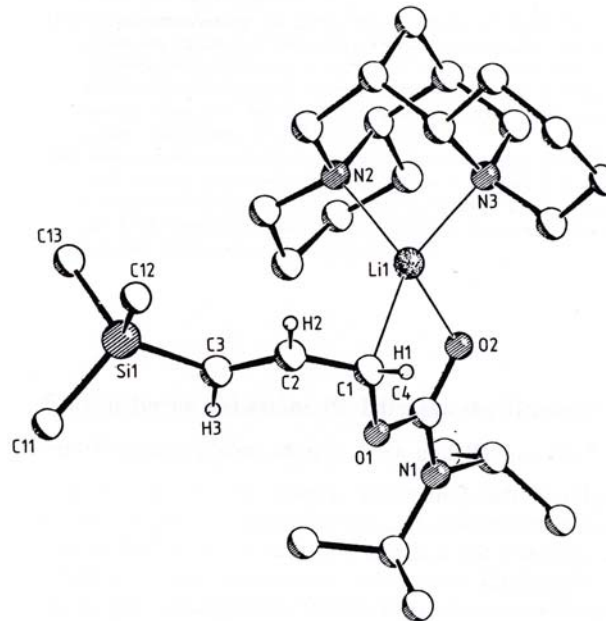
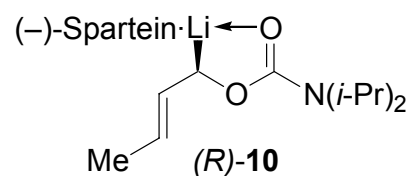


Abb. 6 Molekülstruktur von Verbindung (S)-**9** im Kristall.[30]

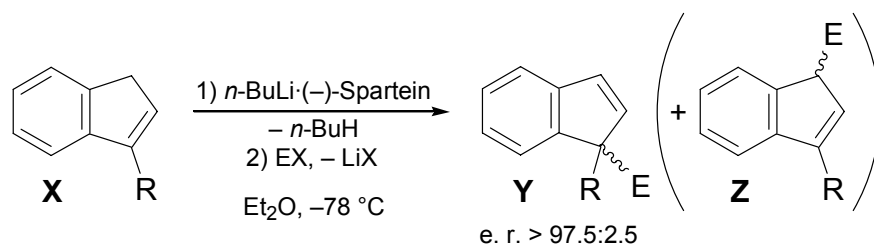
Im Falle des verwandten lithiierten Carbamats (*R*)-**10** (Me statt Me₃Si in Schema 9) kristallisiert unter ansonsten gleichen Bedingungen das Enantiomer mit der entgegengesetzten Konfiguration am lithiierten Kohlenstoff-Zentrum. Die Strukturanalyse der Verbindung (*R*)-**10** (Schema 10) ist jedoch nicht beschrieben worden.[30]



Schema 10

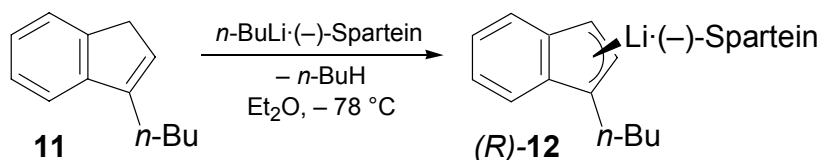
In der gleichen Arbeitsgruppe konnten unterschiedlich substituierte 1-Alkylindene mit *sec*-Butyllithium·(-)-Sparteine selektiv lithiiert und anschließend mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden (1995).[31] Als Elektrophile kamen dabei

Säurechloride und – nach Transmetallierung mit Tetra(*iso*-propoxy)titan – Aldehyde und Ketone zum Einsatz. Das Enantiomerenverhältnis e. r. bezogen auf das Regioisomer vom Typ **Y** war in allen Fällen größer 97.5:2.5 (Schema 11).



R = Me, *n*-Bu

E = MeOC(O)Cl, MeC(O)Cl, H₂C=CHC(O)Cl, PhC(O)Cl, PhCHO/Ti(*iso*-PrO)₄,
tert-BuCHO/Ti(*iso*-PrO)₄, *iso*-PrCHO/Ti(*iso*-PrO)₄, MeC(O)Me/Ti(*iso*-PrO)₄



Schema 11

Ein zweites mögliches Regioisomer konnte nur in zwei Reaktionen beobachtet werden, in denen das 3-Regioisomer **Z** zu 65 bzw. zu 69 % gebildet wurde. Im Falle des lithiierten 1-(*n*-Butyl)indens (*R*)-**12** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung (*R*)-**12** im Kristall offenbart eine η^3 -artige Überkappung der Atome C1-C3 durch das Lithium·(-)-Sparteine-Komplexfragment. Weiterhin ergibt sich aus der Strukturanalyse eine (*R*)-Konfiguration des metallierten stereogenen Kohlenstoff-Zentrums C(1) (Abb. 7).

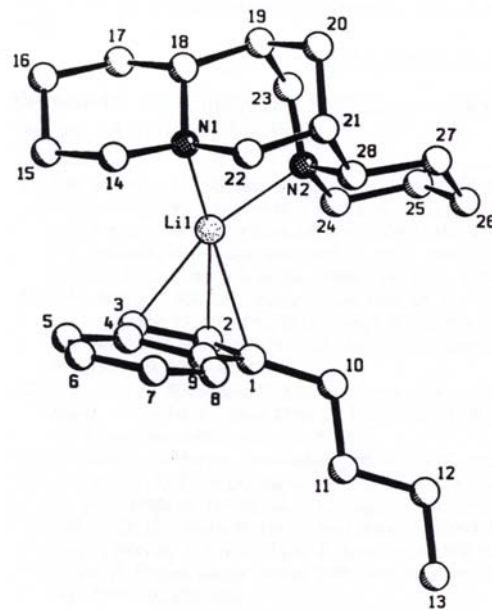
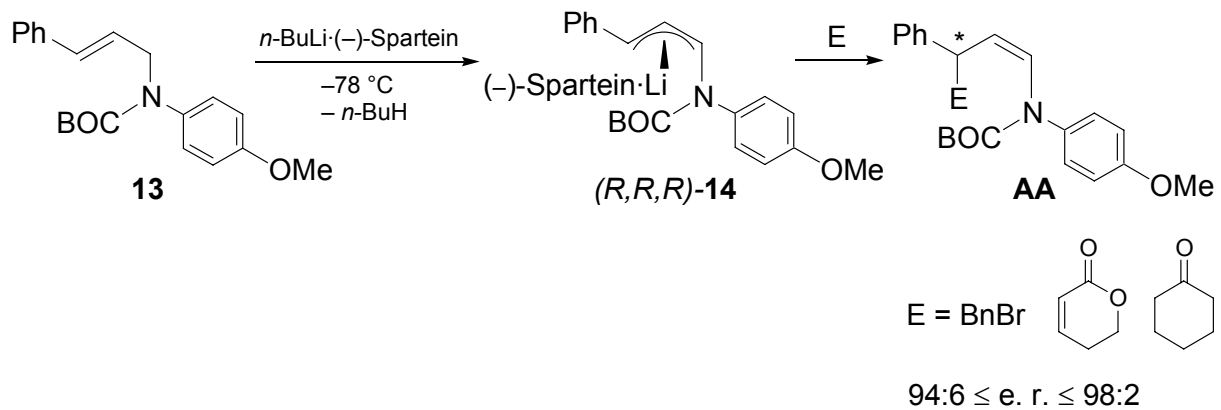


Abb. 7 Molekülstruktur von Verbindung (*R*)-**12** im Kristall.[31]

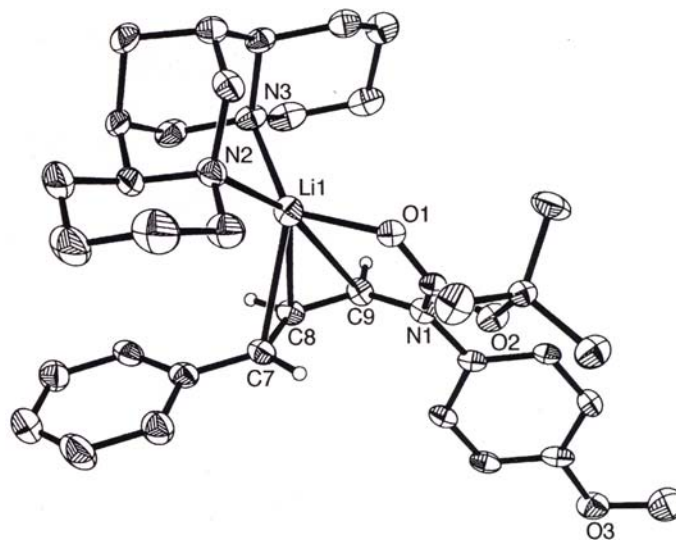
Führt man die Lithierung nicht in Diethylether, sondern in THF durch, so kristallisiert interessanterweise nicht das (–)-Sparteïn-Addukt (*R*)-**12**, sondern das dreifache THF-Addukt aus der Reaktionsmischung aus. Auch diese Molekülstruktur im Kristall wurde beschrieben, obgleich sie durch das Fehlen des (–)-Sparteïns (**1**) achiral ist.[31]

Die Arbeitsgruppe um *P. Beak* befasst sich ebenfalls mit der durch (–)-Sparteïn (**1**) induzierten enantiotop-differenzierenden Deprotonierung. Auch in dieser Arbeitsgruppe konnte ein enantiomerenangereichertes Lithiumalkyl in einkristalliner Form erhalten und anschließend röntgenkristallographisch untersucht werden (1998).[1] Bei der Ausgangsverbindung handelt es sich um das aminosubstituierte Zimtsäure-Derivat **13**, welches nach der Deprotonierung mittels *n*-Butyllithium·(–)-Sparteïn (**1**) bei tiefen Temperaturen in die enantiomerenangereicherte Allyllithium-Verbindung (*R,R,R*)-**14** übergeht (Schema 12).



Schema 12

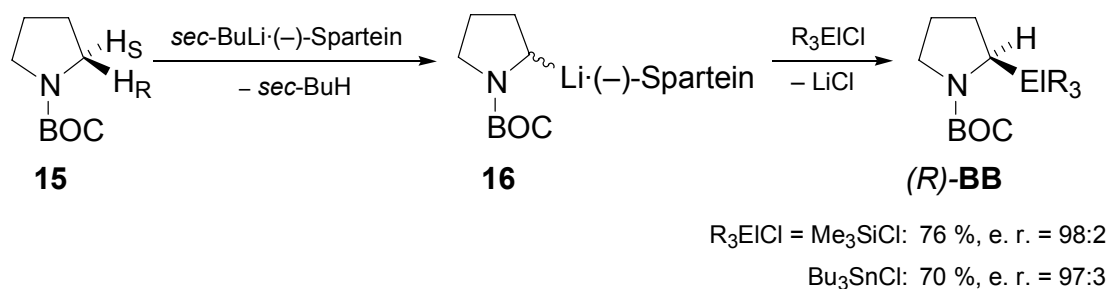
Auch im Falle der Verbindung $(R,R,R)\text{-14}$ zeigt sich in der Molekülstruktur im Kristall (Abb. 8), dass das Lithium- $(-)$ -Sparteine-Komplexfragment (koordiniert durch das chirale Diamin) selektiv die *re*-Seite der Allyleinheit η^3 -artig überkappt (den formal drei stereogenen metallierten Kohlenstoff-Zentren C7-C9 kann jeweils die (R) -Konfiguration zugeordnet werden).

Abb. 8 Molekülstruktur von Verbindung $(R,R,R)\text{-14}$ im Kristall.[1]

In Abfangreaktionen mit organischen Elektrophilen, wie Halogenalkanen, Estern und Ketonen wurden hohe Selektivitäten mit e. r.-Werten zwischen 96:4 und 98:2 beobachtet. Dabei schließen die Autoren im Falle des Halogenalkans (Brommethyl)-

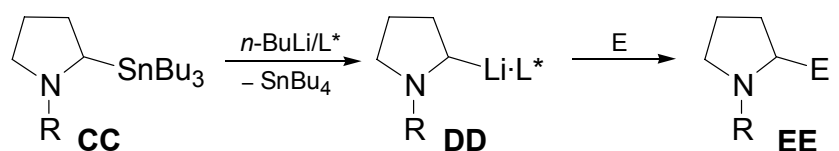
benzol auf eine Substitution unter Inversion, im Falle der Carbonyl-Verbindungen auf eine Substitution unter Retention der Konfiguration (Schema 12).[1]

In der gleichen Arbeitsgruppe wird eine weitere, für die präparative Synthesechemie sehr wichtige, Methode verfolgt. So ist es *P. Beak* und Mitarbeitern gelungen, durch eine (-)-Sparteïn-induzierte enantiotop-differenzierende Deprotonierung chirale, substituierte Pyrrolidine darzustellen (1991).[32] Die Gesamtreaktion, bei der das *N*-BOC-Pyrrolidin **15** zunächst mit *sec*-Butyllithium·(-)-Sparteïn deprotoniert und anschließend mit Chlortrimethylsilan bzw. Tributylchlorstannan umgesetzt wurde, gelang in einer Ausbeute von maximal 76 % und einem maximalen Produktverhältnis von e. r. = 98:2 (Schema 13).

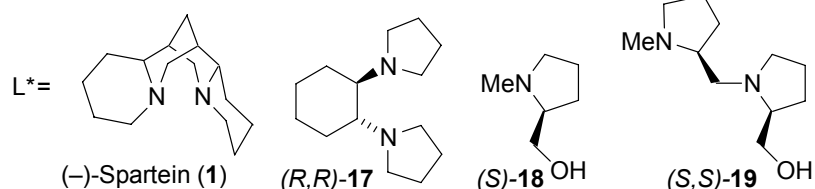


Schema 13

In einem kombinierten Ansatz nutzten *I. Coldham* und Mitarbeiter die Zinn-Lithium-Austauschreaktion an 1-(Tributylstanno)-*N*-organylpyrrolidinen des Typs **CC** in Verbindung mit chiralen Auxiliaren, wie z. B. (-)-Sparteïn (**1**), zur Darstellung enantio-merenangereicherter 1-Lithiopyrrolidine vom Typ **DD** (2002).[33] Dazu wurde das entsprechend substituierte Pyrrolidin **CC** mit *n*-Butyllithium bei -30 °C in Gegenwart des jeweiligen chiralen Auxiliars umgesetzt [Schema 14; im Falle der Alkohole (*S*)-**18** und (*S,S*)-**19** wurden diese zuvor separat mit einem Äquivalent der Alkylolithiumbase behandelt].



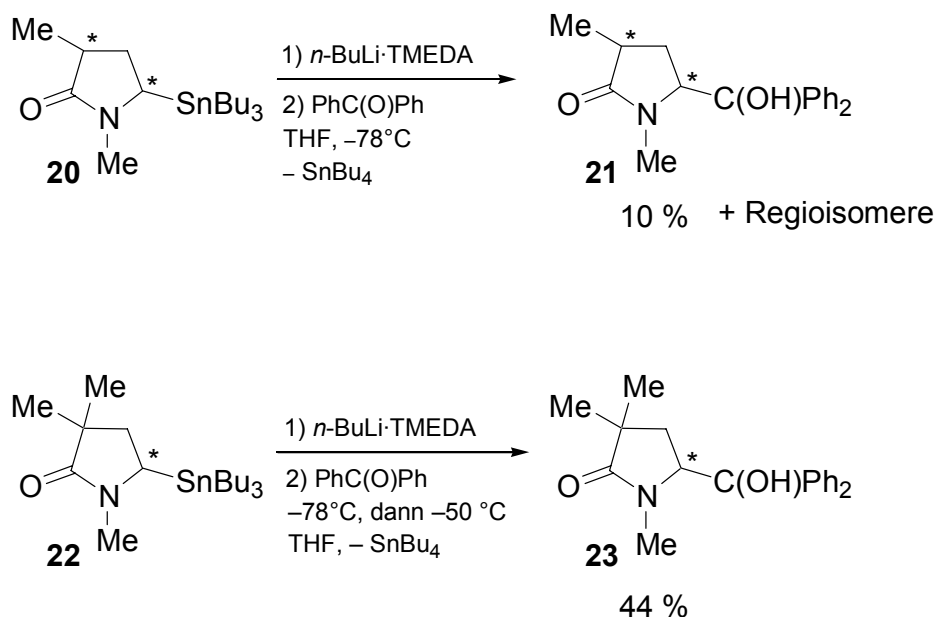
59:41 ≤ e. r. ≤ 97:3

R = Et, *iso*-Bu, *n*-Oct, CH₂-(*tert*-Bu)E = Me₃SiCl, PhNCO, CO₂, Me₂CO, Bu₃SnCl, Me₂SO₄, *p*-MeOC₆H₄CHO

Schema 14

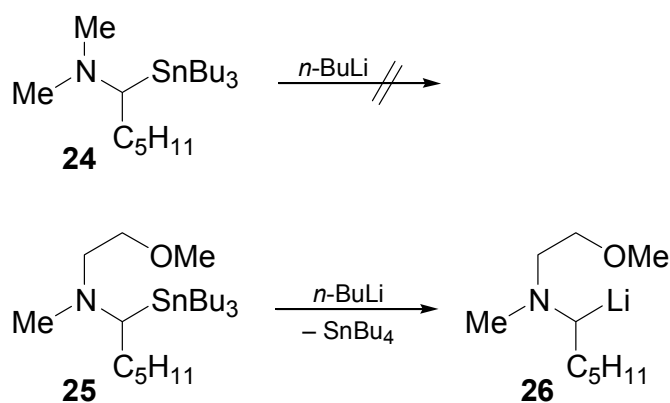
In anschließenden Abfangreaktionen bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die intermediär auftretende und nicht isolierte Lithium-Verbindung vom Typ **DD** mit verschiedenen Abfangreagenzien umgesetzt. Dabei konnten vor allem mit (-)-Sparteine (**1**) und dem chiralen Alkohol (*S,S*)-**19** gute Enantiomerenverhältnisse erzielt werden (Schema 14).

Ebenfalls der Zinn-Lithium-Austauschreaktion widmet sich eine Arbeit von *R. Gawley* und *D. M. Iula* (2000).[34] Hier wird deutlich, wie wichtig eine intramolekulare Aktivierung für die Lithiierung ist, indem dadurch der stark polare Übergangszustand der Metallierungsreaktion stabilisiert wird. Dies kann z. B. durch eine Carbonylgruppe im Lactam **20** geschehen. Im Gegensatz zu den geschilderten Arbeiten von *I. Coldham* und *P. Beak* gelang hier eine Lithiierung in 2-Position des substituierten Pyrrolidinringes nur in 10 %, durch Optimierung in 44 % Ausbeute durch Veränderung der Reaktionstemperatur. Neben nicht umgesetztem Edukt wurden verschiedene Regioisomere in der Reaktionsmischung bestimmt (Schema 15).



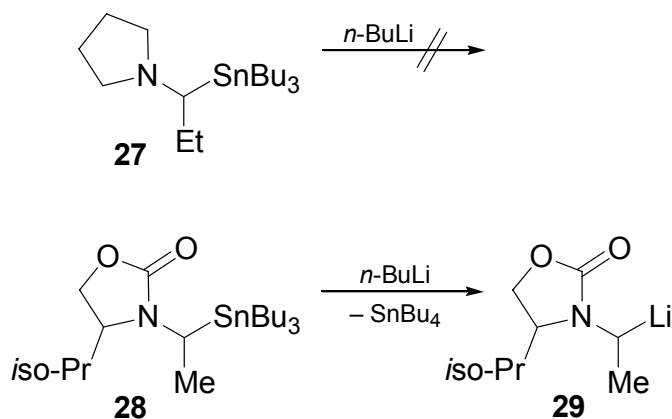
Schema 15

Die Notwendigkeit einer aktivierenden Gruppe in Nachbarschaft des zu metallierenden Zentrums geht auch aus Arbeiten von *J. M. Chong* und Mitarbeitern hervor, die zeigten, dass das (Tributylstannomethyl)amin **24** nicht durch Zinn-Lithium-Austauschreaktion metalliert werden kann, sehr wohl aber das (Methoxyethyl)(tributylstannomethyl)amin **25** (Schema 16). [35]



Schema 16

Gleiches gilt für das *N*-(Tributylstannomethyl)pyrrolidin **27**, das ebenfalls nicht auf diese Weise lithiiert wird, während das cyclische *N*-(Tributylstannomethyl)carbammat **28** glatt zum cyclischen *N*-(Lithiomethyl)carbammat **29** reagiert (Schema 17).[36]



Schema 17

Einen anderen Ansatz, bei dem die stereochemische Information bereits im Substrat vorhanden ist, wählt die Gruppe um *H. Ahlbrecht*. Wie in der eigenen Arbeitsgruppe kommt hier das chirale Amin (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-**2**] zum Einsatz. Die Motivation liegt in der Darstellung chiraler Homo-enolat-Äquivalente zur Synthese chiraler Carbonyl-Verbindungen im Rahmen von Naturstoffsynthesen.[37] Soll eine Kohlenstoff-Kette durch C-C-Verknüpfung am β -C-Atom einer Carbonyl-Verbindung synthetisiert werden (**HH**), lässt sich dies über ein chirales Homo-enolat **GG** verwirklichen, wozu sich Allylmetallreagentien vom Typ **FF** als Homo-enolat-Äquivalente besonders eignen (Abb. 9).

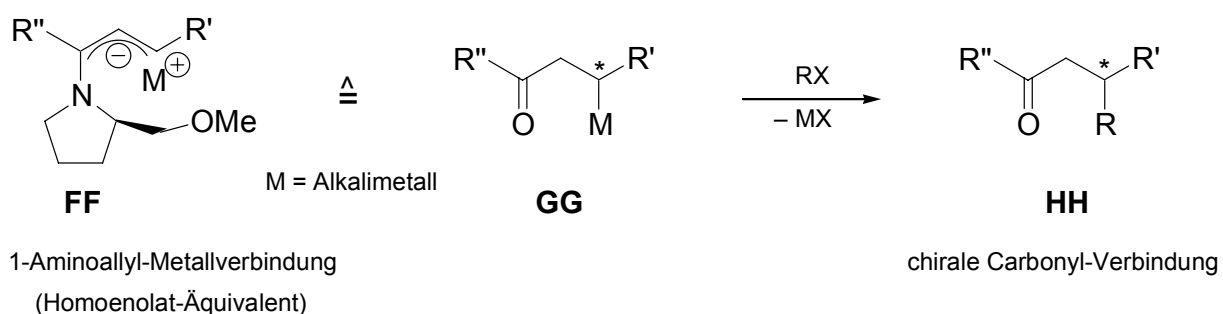
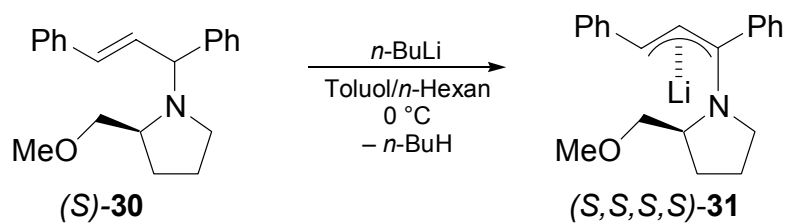


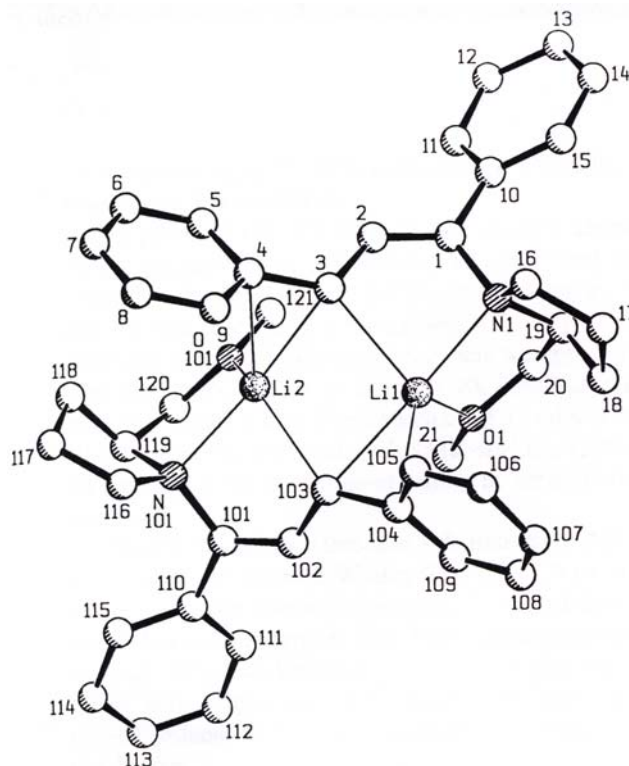
Abb. 9 Allylmetallreagentien als Homo-enolat-Äquivalente.

Durch Deprotonierung des chiralen 3-Aminopropens (*S*)-**30** mit *n*-Butyllithium konnte das Lithiumalkyl (*S,S*)-**31** erhalten werden, das sowohl als Benzyl- als auch als Allyllithium-Verbindung angesehen werden kann (1990) (Schema 18).[38]

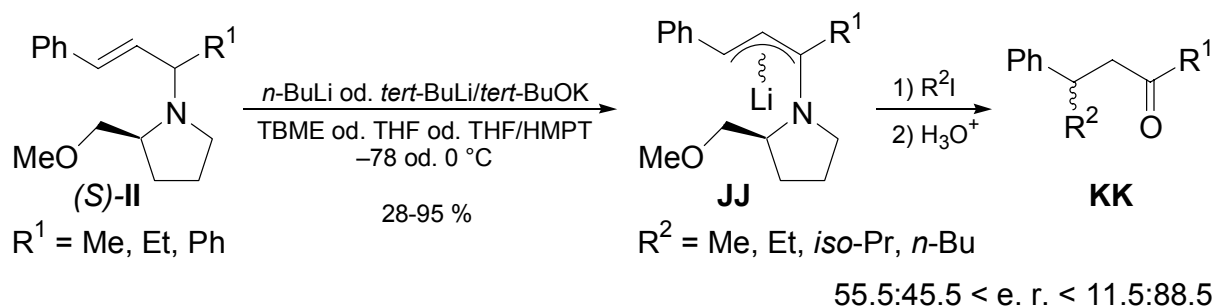


Schema 18

Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der diastereomerenreinen kristallinen Verbindung (S,S,S,S)-**31** konnte eine dimere Struktur (zentraler Li-C-Li-C-Ring) im Festkörper bestimmt werden, bei der das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(3) in (S)-Konfiguration vorliegt und das Lithium-Zentrum durch den SMP-Substituenten auf einer Seite der Allyleinheit „gehalten“ wird. Weiterhin wurde durch kryoskopische Messungen eine monomere Struktur in Ethern als Lösungsmittel belegt (Abb. 10).

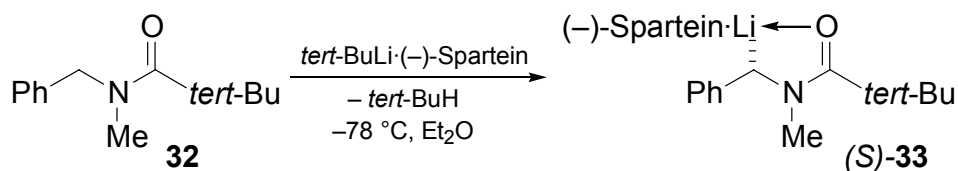
Abb. 10 Molekülstruktur von Verbindung (S,S,S,S)-**31** im Kristall.[38]

Da die erhaltene Lithium-Verbindung (*S,S,S,S*)-**31**, wie weitere Vertreter ihres Typs, nach Alkylierungsreaktionen in chirale 3-Alkylketone überführt werden sollte, sind Enantiomerenverhältnisse dieser Reaktionen dokumentiert (Schema 19).



Schema 19

In der Literatur findet man einige enantiomerenangereicherte Benzylolithium-Verbindungen dokumentiert.[39] Neben der bereits von *D. Hoppe* und Mitarbeitern beschriebenen Benzylolithium-Verbindung (*S*)-**7** (Schema 8) gelang *H. Ahlbrecht* und Mitarbeitern ebenfalls eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des enantiomerenreinen substituierten Benzylolithium-(–)-Sparteine-Komplexes (*S*)-**33** (1993) (Schema 20).[40]



Schema 20

Die Benzylolithium-Verbindung (*S*)-**33**, die durch Deprotonierung von *N*-Benzyl-*N*-methylpivalamid (**32**) mit *tert*-Butyllithium-(–)-Sparteine hergestellt wurde, ist im Kristall am metallierten benzylicen Kohlenstoff-Zentrum C(1) (*S*)-konfiguriert. Weiterhin ist

dieses Kohlenstoff-Zentrum pyramidalisiert und zeigt so eine Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit³ von 341° (Abb. 11).

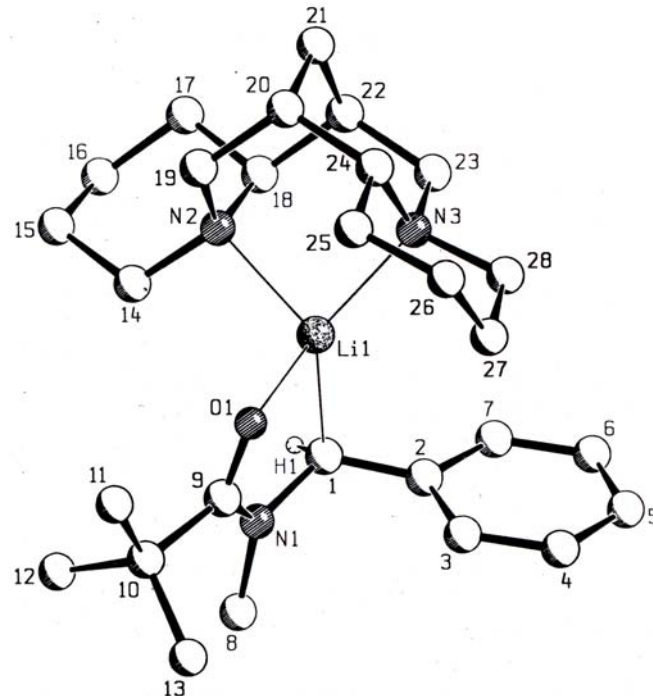


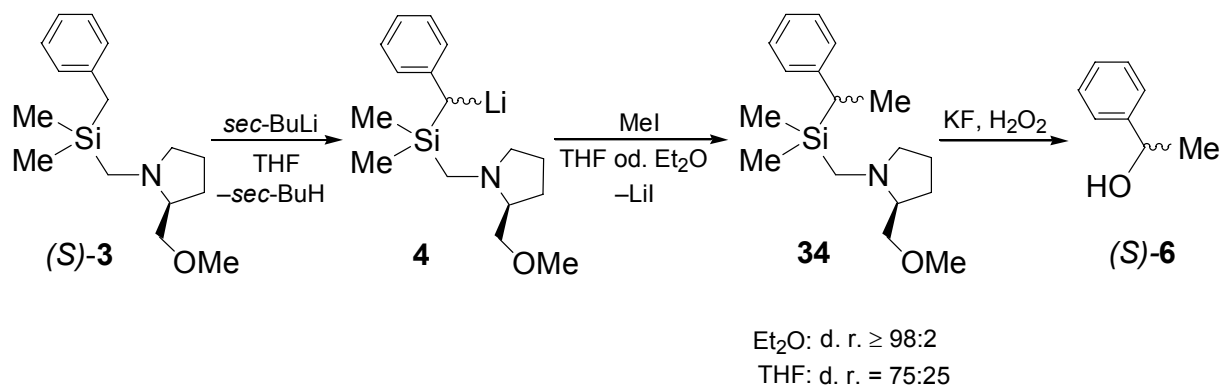
Abb. 11 Molekülstruktur von Verbindung (S)-33 im Kristall.[40]

Eine für die eigene Arbeit grundlegende Studie stammt von der Arbeitsgruppe um *T. H. Chan* (1989). Als Ausgangsverbindung für die Darstellung des heteroatomsubstituierten Lithiumalkyls (*R,S*)-4 wählte die Arbeitsgruppe Benzyl-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*S*)-3].[41] Transformationen, ausgehend von [(*R*)-Lithiophenylmethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*R,S*)-4], mit verschiedenen Elektrophilen wurden untersucht.[41a]

Das (Aminomethyl)silan (*S*)-3 wurde hierzu mit *sec*-Butyllithium in THF lithiiert und mit einer Reihe von Halogenalkanen in hohen Ausbeuten und hohen d. r.-Werten abgefangen. Sehr genau betrachtet wurde die Reaktion mit Iodmethan (Schema 21). Für die epimeren Abfangprodukte der Lithium-Verbindung wurde in THF zunächst ein Diastereomerenverhältnis von d. r. = 75 : 25 gefunden. Wurde das gleiche

³ Als „carbanionische“ Einheit wird das metallierte Kohlenstoff-Zentrum mit den drei kovalent gebundenen Kohlenstoff- oder Heteroelement-Zentren ohne das koordinierte Metall-Zentrum bezeichnet.

Experiment dagegen in Diethylether durchgeführt, war ein Diastereomerenverhältnis von $d. r. \geq 98 : 2$ festzustellen; ein deutlicher Lösungsmittelleffekt auf den stereochemischen Verlauf dieser Experimente wurde somit beobachtet.



Schema 21

Innerhalb dieser und folgender Studien konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Auxiliar zum Aufbau des stereogenen metallierten Kohlenstoff-Zentrums, das (Aminomethyl)silyl-Fragment, nach der Funktionalisierung in α -Position abgespalten werden kann. Die oxidative Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung (*Tamao*-Reaktion) gelang in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Selektivität. Dabei entstanden hoch enantiomerenangereicherte chirale Benzylalkoholderivate. Reagierte dazu [(*S,S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl(1-phenylethyl)silan [(*S,S*)-**34**] mit Wasserstoffperoxid und Kaliumfluorid in einer THF-Methanol-Mischung über mehrere Stunden bei Raumtemperatur, so wurde die Silicium-Kohlenstoff-Bindung oxidativ gespalten und das entsprechende Fluorsilan und 1-Phenylethanol gebildet. Nach *T. H. Chan* entsteht dabei in hoher Ausbeute und sehr selektiv (*S*)-Phenylethanol [(*S*)-**6**]. Die absolute Konfiguration des Alkohols wurde hierbei durch Gaschromatographie an einer chiralen Säule bestimmt. Allerdings konnten keine Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Lithium-Verbindung oder ihrer Derivate durchgeführt werden. Deshalb gelang es *T. H. Chan et al.* nicht, die absoluten Konfigurationen des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** sowie des methylierten (Aminomethyl)benzylsilans (*S,S*)-**34** ohne stereochemische Spekulation zu bestimmen. Der stereochemische Verlauf der Reaktion konnte so nicht eindeutig aufgeklärt werden. Aufgrund der (*S*)-Konfiguration des entstandenen (*S*)-(-)-Phenylethanol [(*S*)-**6**],

welches „...im allgemeinen unter Retention aus dem methylierten (Aminomethyl)-benzylsilan (S,S)-**34** gebildet wird...“,[41a] schloss der Autor auf eine (S)-Konfiguration von Verbindung (S,S)-**34**. Gleichzeitig ging *T. H. Chan* davon aus, dass das Lithium-Zentrum sowohl durch das Stickstoff- als auch durch das Sauerstoffatom des Pyrrolidin-Liganden koordiniert wird und sich bevorzugt das Diastereomer bildet, bei dem die Phenylgruppe exo zum bicyclischen Ringsystem steht. Diesem Molekül ist eine (S)-Konfiguration zuzuordnen [entspricht (S,S)-**4**]. Dem würde eine Alkylierung unter Retention der Konfiguration entsprechen (Abb.12 oben).

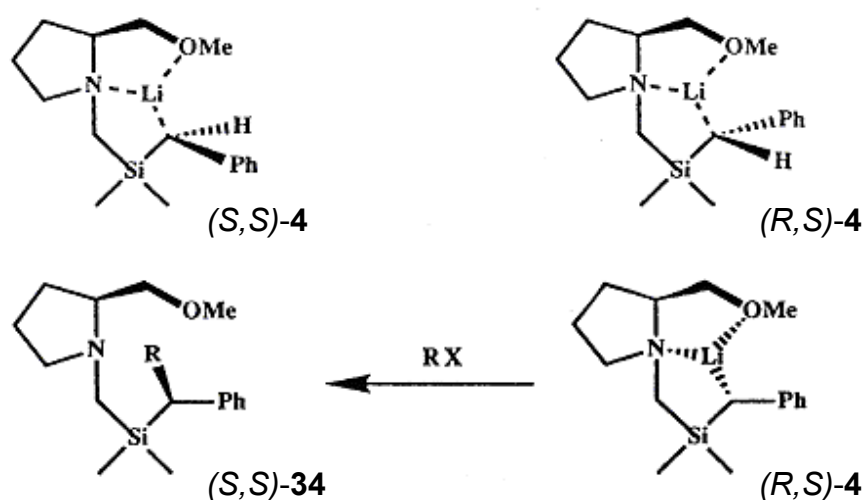


Abb. 12 Graphische Darstellung der Verbindungen (R,S)-**4** und (S,S)-**4** durch *T. H. Chan et al.*[41a]

Ausgehend vom (S)-konfigurierten Lithiumalkyl (S,S)-**4** folgerten *T. H. Chan et al.*, dass die Alkylierung unter Retention verlaufen sollte, da bei der Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung wieder ein (S)-konfiguriertes Produkt (S,S)-**34** entstehen müsste. Dies steht jedoch im Widerspruch zur graphischen Abbildung des Reaktionsverlaufes in der entsprechenden Publikation, in der das alkylierte Silan (S,S)-**34** offensichtlich unter Inversion der absoluten Konfiguration aus einem (R,S)-konfigurierten Lithiumalkyl gebildet wird (Abb. 12 unten). Durch diese Unstimmigkeiten in der stereochemischen Argumentationsfolge ist die Interpretation dieser Ergebnisse kaum nachzuvollziehen.

K. Lehmen aus der eigenen Arbeitsgruppe erhielt Einkristalle der Verbindung (R,S)-**4**, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten, und konnte so die

Festkörperstruktur des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** aufklären (Abb. 13).[42] Das Molekül bildet im Festkörper ein Koordinationspolymer durch π -Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Zentrum der einen und dem aromatischen System der benachbarten Silaneinheit aus. Das Lithium-Zentrum wird durch die beiden Stickstoff- und Sauerstoff-Donorzentren des SMP-Substituenten intramolekular koordiniert. Dem lithiierten Kohlenstoff-Zentrum der aus dem unpolaren Lösungsmittel Toluol kristallisierten Lithium-Verbindung konnte die (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden.[43] Ergebnisse von Abfangreaktionen sowie stereochemische Verläufe dieser Transformationen von (*R,S*)-**4** lagen jedoch nicht vor.

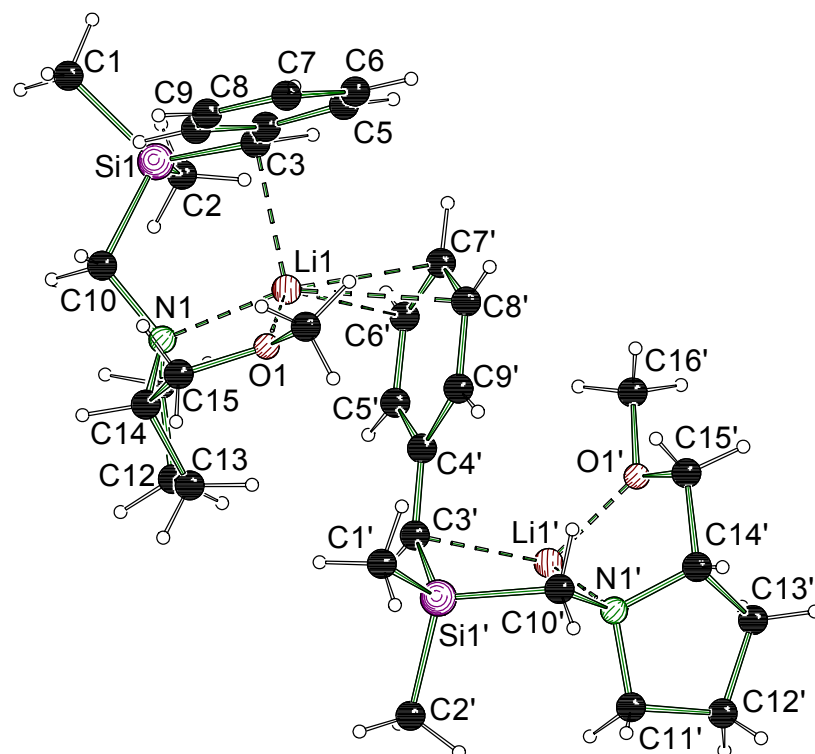


Abb. 13 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*R,S*)-**4** im Kristall [42,43] (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(3) 1.797(7), Li(1)-C(3) 2.269(14), C(3)-C(4) 1.419(9), N(1)-Li(1) 2.183(12), O(1)-Li(1) 1.949(13), C(3)-Si(1)-C(10) 107.9(3), C(3)-C(4)-C(5)-C(9) 180(1), Si(1)-C(3)-C(4)-C(5) 9(1), C(9)-C(4)-C(3)-Si(1) 9(1), Si(1)-C(3)-C(4)-H(3) 174(5), Li(1)-C(3)-C(4)-C(5) 85.6(7), Li(1)-C(3)-C(4)-C(9) 94.4(7), Li(1)-C(3)-Si(1)-C(4) 104.1(7).

Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnten *G. Fraenkel* und Mitarbeiter zeigen (1999), dass das lithiierte Benzylsilan (*R,S*)-**4** in THF über einen Temperaturbereich von -93 bis $+27$ °C als Monomer und in Form nur eines Diastereomers vorliegt.[45] Auch von diesen Autoren wurden sterische Wechselwirkungen zur Abschätzung der räumlichen Struktur im Festkörper herangezogen. Dabei wurde fälschlicherweise

davon ausgegangen, dass Benzyl- und (Methoxymethyl)-Substituent zu verschiedenen Seiten zeigen (siehe Abb. 14), was sich in einer angenommenen graphisch dargestellten (*S*)-Konfiguration am lithiierten Kohlenstoff-Zentrum niederschlägt.

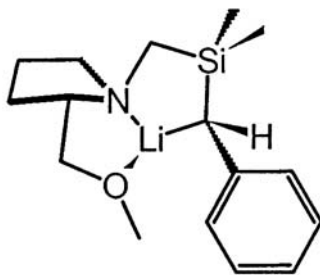
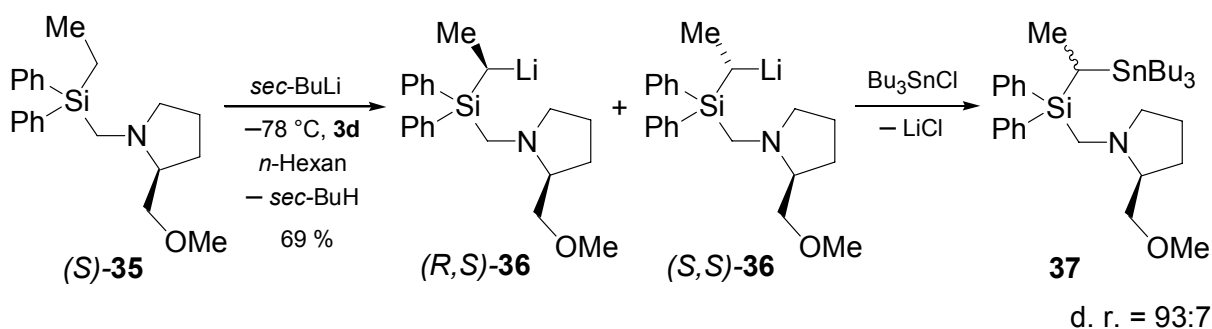


Abb. 14 Graphische Darstellung der Verbindung (*S,S*)-**4** durch G. Fraenkel *et al.* mit falscher absoluter Konfiguration.[45a]

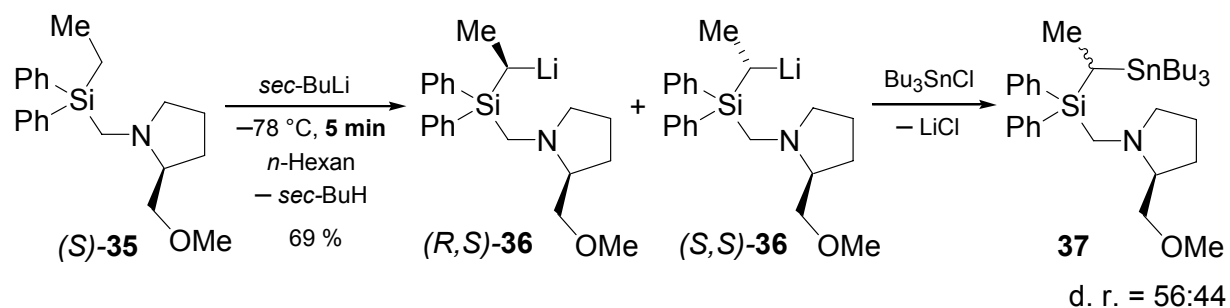
B. C. Abele aus der eigenen Arbeitsgruppe stellte erstmals das hoch enantiomerenangereicherte [(*R*)-1-Lithioethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*R,S*)-**36**] dar (1997).[46] Hierbei wurde die Anreicherung eines der möglichen Diastereomere (*R,S*)-**36** in Lösung durch eine kinetisch kontrollierte Deprotonierung (*sec*-Butyllithium, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 Tage) ermöglicht. Dabei konnte in Abfangreaktionen mit Tributylchlorstannan ein Diastereomerenverhältnis von d. r. = 93:7 des gebildeten (Tributylstannomethyl)silans **37** beobachtet werden (Schema 22).



Schema 22

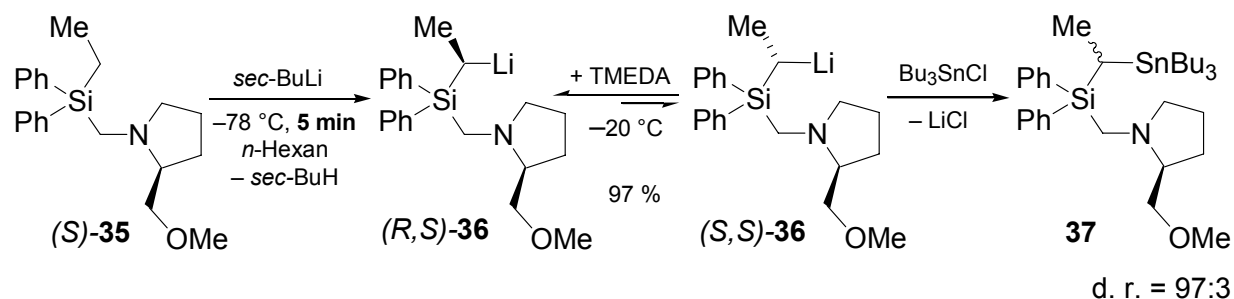
Durch Reaktionszeiten von nur wenigen Minuten bei der Deprotonierungsreaktion wurden die Epimere des (Tributylstannomethyl)silans **37** in einem Verhältnis von d. r. = 56:44 erhalten. Dabei zeigt sich, wie wichtig tiefe Reaktionstemperaturen bei

der Deprotonierung für die kinetisch kontrollierte Produktbildung sind. Auch verdeutlicht das Ergebnis, dass hauptsächlich die Selektivität der Deprotonierung das Produkt-Diastereomerenverhältnis bestimmt, und nicht etwa das Vorhandensein eines nahezu enantiomerenreinen chiralen Aminosubstituenten im Molekül (Schema 23).[42]



Schema 23

Darüber hinaus konnte das maximale Diastereomerenverhältnis von d. r. = 97:3 durch eine rasche Deprotonierungsreaktion gefolgt von einer thermodynamisch kontrollierten Epimerisierung (TMEDA; $-20\text{ }^\circ\text{C}$) (Schema 24) erzielt werden. Abfangreaktionen des in *n*-Pentan/Toluol über mehrere Stunden konfigurationsstabilen (1-Lithioethyl)silans $(R,S)\text{-36}$ mit Tributylchlorstannan und NMR-spektroskopische Untersuchungen der Produkte machten hierbei eine stereochemische Interpretation der Ergebnisse möglich.



Schema 24

K. Lehmen gelang durch eine kinetisch kontrollierte Deprotonierung mit *sec*-Butyllithium in *n*-Pentan bei einer Reaktionsdauer von vier Tagen und einer

Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Isolierung von (R,S) -**36** in Form von Einkristallen (2001). Untersuchungen der Festkörperstruktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergaben eine dimere Struktur, was diese Verbindung zu einem „Exoten“ unter den enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen macht. Das Dimer bildet sich hierbei aus zwei (R) -konfigurierten (Lithiomethyl)silaneinheiten, die über einen zentralen Li-C-Li-C-Ring verbunden sind. Es ergibt sich eine C_2 -Drehachse senkrecht auf der durch den 4-Ring aufgespannten Ebene (Abb. 15).[42]

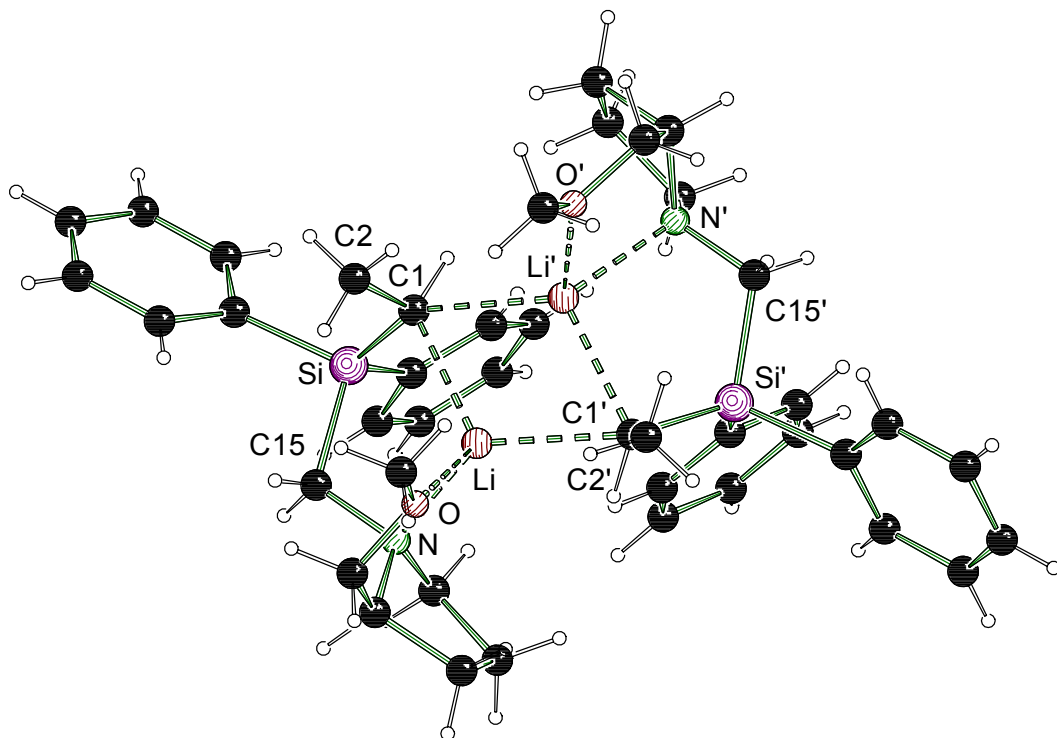
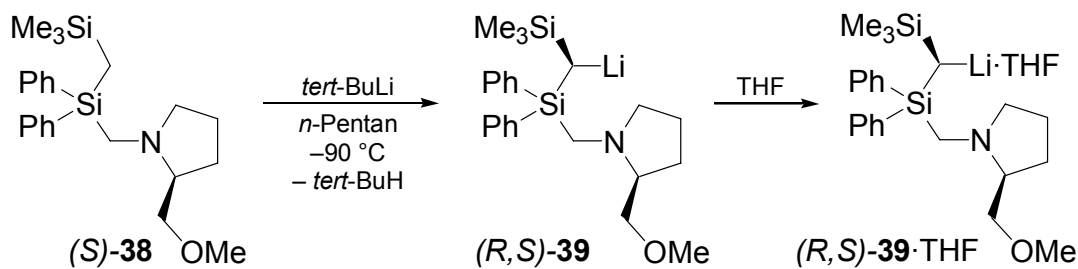


Abb. 15 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (R,S) -**36** im Kristall [42] (*Schaka*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Si-C(1) 1.824(3), Li-C(1) 2.286(4), Li-C(1') 2.316(5), N-Li 2.148(5), O-Li 2.047(5), C(1)-Si-C(15) 109.14(11).

In der eigenen Arbeitsgruppe konnten weiterhin die Festkörperstrukturen zweier hoch diastereomerenangereicherter lithierter [(Trimethylsilyl)methyl]silane (R,S) -**39** und (R,S) -**39**·THF per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Durch Deprotonierung von (S) -**38** mit *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen erhielt *K. Lehmen* in unpolaren Lösungsmitteln das Lithiumalkyl (R,S) -**39**. Durch Versetzen einer Lösung von (R,S) -**39** mit wenig THF konnte ebenfalls das THF-Addukt dieser Lithium-Verbindung (R,S) -**39**·THF kristallisiert werden (Schema 25 und Abb. 16).



Schema 25

Da beide Verbindungen im Kristall die (*R*)-Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum aufweisen, sind somit sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln die absoluten „Startkonfigurationen“ für Transformationen dieser Verbindungen bekannt. Dies ist insofern von Bedeutung, als Abfangreaktionen der beiden lithiierten [(Trimethylsilyl)methyl]silane (*R,S*)-39 und (*R,S*)-39·THF in polaren und unpolaren Lösungsmitteln entgegengesetzte stereochemische Verläufe nehmen (z. B. Reaktion mit Chlortrimethylstannan – THF: Inversion, Toluol: Retention).[42]

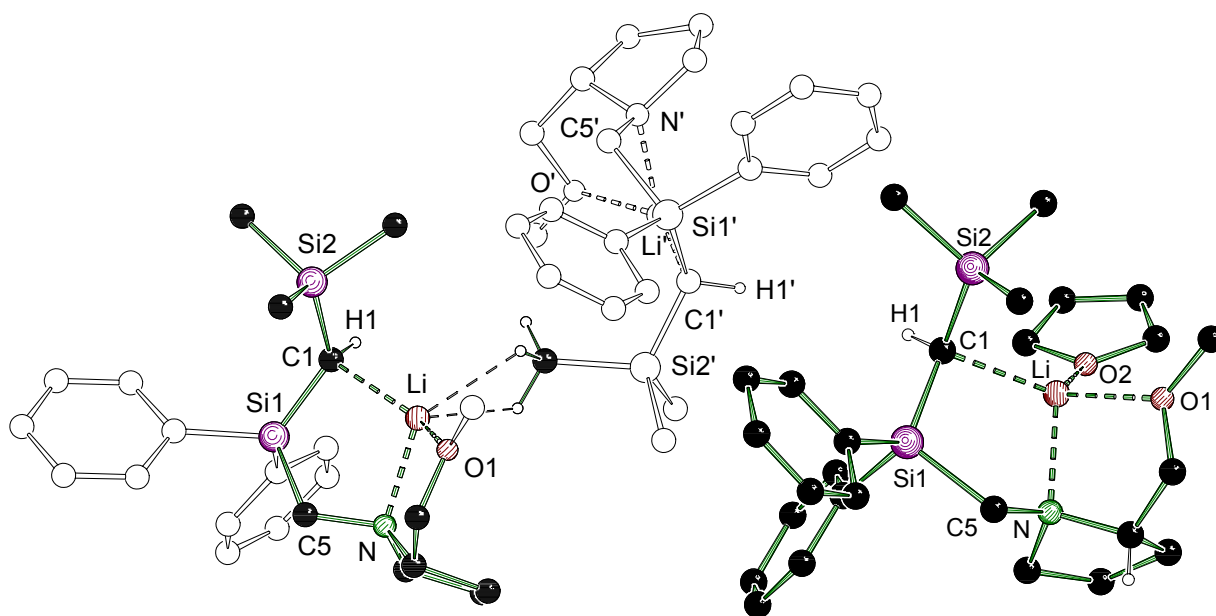
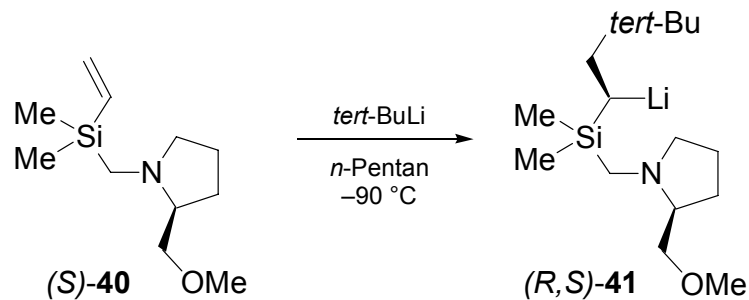


Abb. 16 Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen (*R,S*)-39 (links) und (*R,S*)-39·THF (rechts) im Kristall [42] (*Schakal*-Darstellungen).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (*R,S*)-39: Si(1)-C(1) 1.800(4), Li-C(1) 2.176(6), N-Li 2.098(7), O-Li 1.970(7), C(1)-Si(1)-C(5) 109.7(2); Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (*R,S*)-39·THF: Si(1)-C(1) 1.789(4), Li-C(1) 2.195(8), N-Li 2.106(7), O(1)-Li 2.079(8), O(2)-Li 1.955(8), C(1)-Si(1)-C(5) 109.6(2).

Außergewöhnlich ist die Reaktion des Vinylsilans (*S*)-**40** mit *tert*-Butyllithium. In diesem Fall wird das hoch diastereomerenangereicherte (1-Lithio-3,3-dimethylbutyl)silan (*R,S*)-**41** durch Addition der Alkylolithium-Verbindung an die Doppelbindung der Ausgangsverbindung gebildet (Schema 26).[42]



Schema 26

Auch in diesem Fall gelang es *K. Lehmen*, die Molekülstruktur der Verbindung (*R,S*)-**41** im Kristall und damit die (*R*)-Konfiguration am lithiierten Kohlenstoff-Zentrum aufzuklären (Abb. 17).

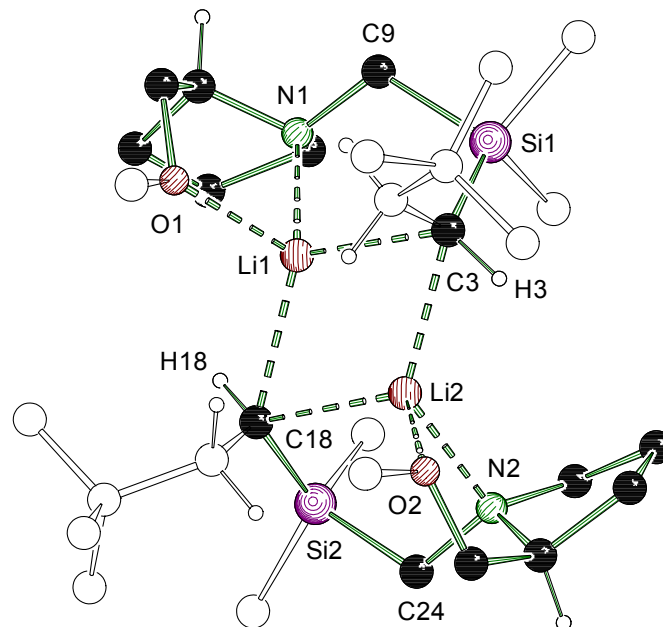
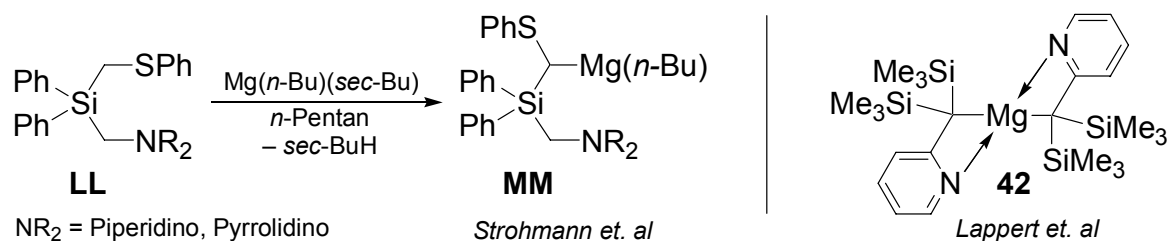


Abb. 17 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung (*R,S*)-**41** im Kristall [42] (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(3) 1.811(4), Si(2)-C(18) 1.801(4), Li(1)-C(3) 2.363(7), Li(2)-C(18), Li(1)-C(18) 2.336(8), Li(2)-C(3) 2.291(8), Li(1)-Li(2) 2.55(1), N(1)-Li(1) 2.105(7), N(2)-Li(2) 2.079(8), O(1)-Li(1) 2.103(8), O(2)-Li(2) 2.133(7), C(3)-Si(1)-C(9) 107.8(2), C(18)-Si(2)-C(24) 107.5(2).

2.2 Darstellung enantiomerenangereicherter Metallalkyle (Metall ungleich Lithium)

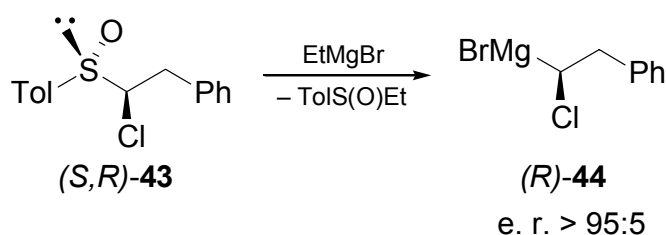
Die Darstellung einiger Magnesiumdialkyl-Verbindungen gelingt durch direkte Deprotonierung mit der kommerziell erhältlichen Base Dibutylmagnesium [Mg(*n*-Bu)(*sec*-Bu), meist als 1.0 M Lösung in *n*-Heptan]. Beispiele hierzu konnten in der eigenen Arbeitsgruppe (2000) [47] sowie in der Gruppe um *M. F. Lappert* (1986) [48] synthetisiert werden. Dabei handelt es sich bei Verbindung **42** um eine homoleptische symmetrische Verbindung, während die heteroleptischen Verbindungen vom Typ **MM** asymmetrisch am Magnesium-Zentrum substituiert sind (Schema 27). Die Schwierigkeit des Zuganges zu Verbindungen dieser Art durch Deprotonierung liegt in der relativ hohen Acidität des zu abstrahierenden Protons, da Dibutylmagnesium nicht die Basizität von *n*-Butyllithium erreicht. Enantiomerenangereicherte Magnesiumalkyle, erhalten durch Deprotonierung, sind allerdings bis dato nicht bekannt.



Schema 27

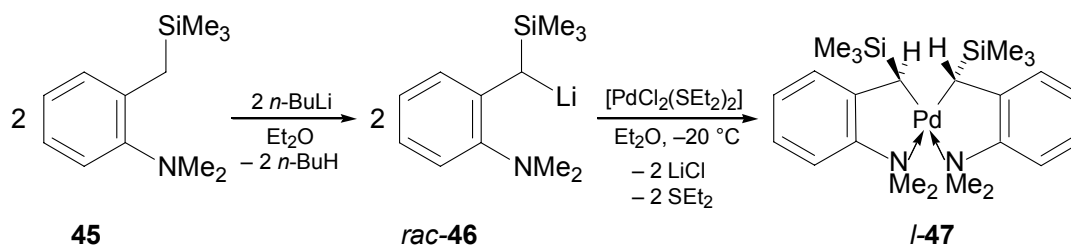
R. W. Hoffmann und Mitarbeiter konnten ein enantiomerenangereichertes Grignardreagenz darstellen (1999).[49] Die Verbindung (*R*)-**44** entsteht in einem Enantiomerenverhältnis von e. r. > 95:5 (sichergestellt durch Abfangreaktionen mit anschließender Derivatisierung) als Coprodukt neben Ethyltoluoylsulfoxid (e. r. > 98:2) (Schema 28). Wie die Untersuchungen der Arbeitsgruppe ergaben, ist die Grignard-Verbindung (*R*)-**44** unter $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ für mind. drei Stunden konfiguratv stabil. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als das Grignardmolekül (*R*)-**44** keinerlei inter- oder intramolekulare Stabilisierung durch Donorgruppen erfährt. In weiteren Untersuchungen konnte durch geeignete Derivatisierung und NMR-

Experimente mit Lanthaniden-Shift-Reagenzien der stereochemische Verlauf des Sulfoxid-Magnesium-Austauschs aufgeklärt werden. Demnach verläuft der Austausch unter Inversion am Schwefel-Zentrum und unter Retention am chloresubstituierten Kohlenstoff-Zentrum.[49b] Es stellt sich die Frage, ob die Verbindung der in Schema 28 dargestellten Molekülstruktur entspricht, und ob in diesem Zusammenhang Gleichgewichte, wie das sog. Schlenk-Gleichgewicht, [2b] eine Rolle spielen.



Schema 28

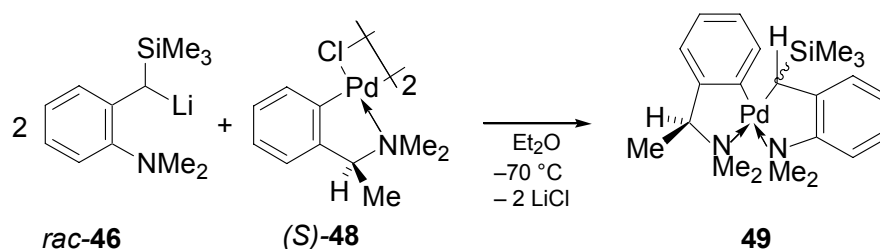
Die Gruppe um *M. Pfeffer* versucht auf verschiedenen Wegen, stereogene Kohlenstoff-Zentren direkt an Übergangsmetalle, wie z. B. Palladium, zu binden. Dabei entstehen durch intramolekulare Koordination koordinierender „Henkel“ meist palladacyclische Systeme. In Metathesereaktionen mit Lithiumalkylen kommen dabei oft „lösliche Vertreter“ des im Grunde schwerlöslichen Palladium(II)chlorids zum Einsatz, wie z. B. $[\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$, $[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ oder $[\text{PdCl}_2(\text{tht})_2]$ (THT = Tetrahydrothiophen). So beschrieben *M. Pfeffer* und Mitarbeiter bereits 1987 entsprechende Reaktionen von Alkyllithium-Verbindungen. Ein Weg beinhaltet die Umsetzung der chiralen, aber racemischen Lithium-Verbindung *rac-46* [50] in einer Metathesereaktion mit $[\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ (Schema 29).[51]



Schema 29

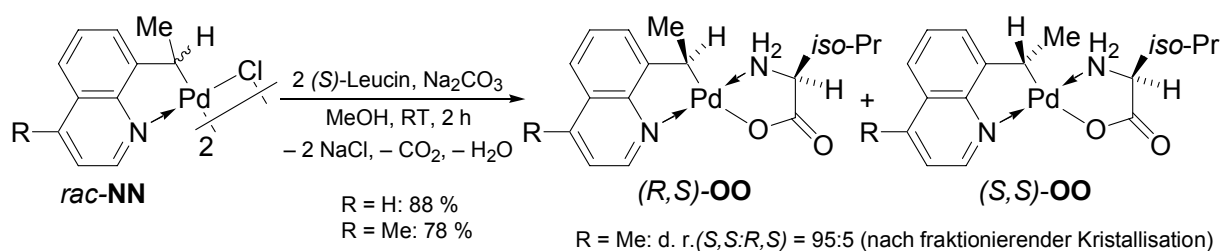
Bei der Reaktion stellt sich in der entstandenen Palladium-Verbindung **1-47** offensichtlich sehr selektiv die relative Konfiguration *like* ein (Überprüfung durch NMR-Spektroskopie), so dass diese Verbindung zwar diastereomerenrein, aber racemisch anfiel.

Eine diastereomerenangereicherte cyclometallierte Verbindung wurde dargestellt durch die Metathesereaktion der Alkyl-Lithium-Verbindung *rac*-**46** mit dem enantiomerenreinen Di- μ -chlorbis[(*S*)-1-(dimethylamino)-1-phenylethan]- κ C, κ N]-dipalladium(II) [(*S*)-**48**] (zuvor generiert aus Palladiumdichlorid und (*S*)-1-(Dimethylamino)-1-phenylethan).[51] Jedoch konnte nur ein maximales Diastereomerenverhältnis von d. r. [(*S,S*):(*S,R*)] = 89:11 erreicht werden (Schema 30).



Schema 30

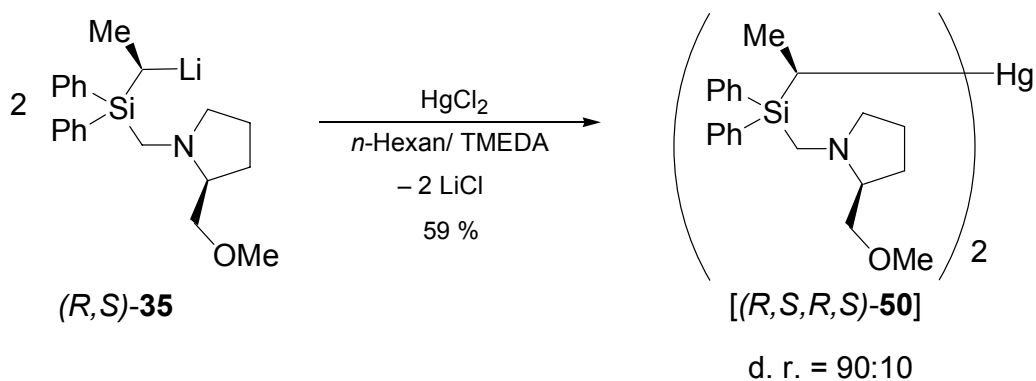
Cyclometallierte diastereomerenangereicherte Palladium(II)alkyle konnten von *M. Pfeffer* und Mitarbeitern durch Racematspaltung erzeugt werden (1994).[52] Dazu wurde das racemische cyclometallierte 8-Ethylchinolinderivat *rac*-**NN** (zuvor generiert aus 8-Ethylchinolin und Lithiumtetrachloropalladat gemäß einer früheren Arbeit von *V. I. Sokolov et al.*, 1972 [53]) mit (*S*)-Leucin (entspricht L-Leucin) umgesetzt, wobei das ursprüngliche chlorverbrückte Dimer *rac*-**NN** in zwei diastereomere (*S*)-Leucin-Komplexe (*R,S*)-**OO** und (*S,S*)-**OO** aufbrach (Schema 31).



Schema 31

Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation konnte ein Diastereomer zu 90 % angereichert werden. Die Züchtung von zur Strukturanalyse geeigneten Einkristallen und eine Assoziation mit den NMR-Spektren der verschiedenen Fraktionen ermöglichte die Zuordnung der absoluten (*S*)-Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum des Hauptdiastereomers (*R,S*)-**00**.

Der Transfer des „carbanionischen“ Fragments der diastereomerenangereicherten Lithium-Verbindung (*R,S*)-**35** auf das Nebengruppenmetall Quecksilber wurde von *K. Lehmen* durchgeführt. Dabei wurde in *n*-Hexan/TMEDA ein Diastereomerenverhältnis von d. r. = 90:10 erreicht. Es wurde (*R,S*)-**35** mit einem halben Äquivalent Quecksilber(II)chlorid in einem *n*-Hexan/TMEDA-Gemisch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und in einer Ausbeute von 59 % monomeres Bis[*(R)*-1-[[*(S)*-2-methoxymethylpyrrolidinomethyl]diphenylsilyl]ethyl]quecksilber(II) [(*R,S,R,S*)-**50**] als einkristalliner Festkörper erhalten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist dokumentiert [42].



Schema 32

2.3 Quantenchemische Untersuchungen zu Deprotonierungsmechanismen

Wie es sich bereits anhand der in den vorhergehenden Kapiteln gezeigten Beispiele verdeutlicht, lassen sich durch die Wahl eines geeigneten chiralen Auxiliars sowie durch das Einstellen der passenden Reaktionsbedingungen sehr selektive Metallierungsreaktionen durchführen, bei denen ein Stereoisomer eines Metallalkyls in hoch angereicherter Form vorliegt. Die quantenchemische Erfassung der dabei involvierten Übergangszustände ist ein wichtiges Hilfsmittel zum Verständnis dieser Selektivitäten und zum Modellieren der verwendeten Systeme. Durch immer schneller zunehmende Rechenleistungen ist es heute möglich, ausgedehntere und „wirklichkeitsnähere“ Systeme zu berechnen, als noch vor Jahren. So lassen sich nun auch die Energien von aggregierten Metallalkyl-Verbindungen mit ihren koordinierten Solvensmolekülen auf hohem Niveau berechnen – ein großer Fortschritt im Vergleich zu den „nackten“ und meist unsubstituierten „Carbanionen“, die noch vor kurzer Zeit als Modellsysteme für die Berechnung von Energien oder Reaktionspfaden mit ungeeigneten Methoden dienten.[54] Aus diesem Grund fiel im Folgenden die Wahl vorwiegend auf aktuelle Arbeiten zu diesem Thema.

K. B. Wiberg und *W. F. Bailey* widmeten sich der Berechnung des Übergangszustandes einer durch (–)-Sparteins (**1**) induzierten Deprotonierung mit *iso*-Propyllithium (2000).[55] Nachdem sich *iso*-Propyllithium in den Untersuchungen *P. Beaks et al.* als ebenso effektiv wie *sec*-Butyllithium herausgestellt hatte, wurde in den quantenchemischen Studien die symmetrische Base ohne stereogenes Zentrum bevorzugt.[32c] Bei dem betrachteten Modellsystem handelt es sich um das *N*-BOC-Pyrrolidin **15**, das von *P. Beak* und Mitarbeitern sehr selektiv in 1-Position lithiiert werden konnte (Schema 13). Entscheidend für diese Berechnungen war eine energetische Einstufung der verschiedenen möglichen Konformere des (–)-Sparteins (**1**).[56] Unter der sinnvollen Annahme, dass im Übergangszustand der Deprotonierung Base, Substrat, sowie das chirale Diamin das Lithium-Zentrum koordinieren (CIPE), konnten zwei sehr definierte jedoch nahezu energiegeliche Übergangszustände lokalisiert werden, die jeweils die entgegengesetzt konfigurierte Lithium-Verbindungen ergeben (eine Strukturformel-Darstellung zur groben Verdeutlichung der Gestalt dieser Übergangszustände findet sich in Abb. 18). Die

sich daraus ergebenden Aktivierungsbarrieren von 46 kJ/mol für die Abstraktion des *pro-S*-Wasserstoffatoms und 49 kJ/mol für die des *pro-R*-Wasserstoffatoms lassen eine selektive Deprotonierung unter kinetischer Kontrolle zu, wenn die Reaktion bei ausreichend tiefer Temperatur ausgeführt wird. Die Autoren schlussfolgern so, dass durch die enantiotop-differenzierende Deprotonierung von **15** mit *iso*-Propyllithium die (*S*)-konfigurierte Lithium-Verbindung (*S*)-**16** entsteht.

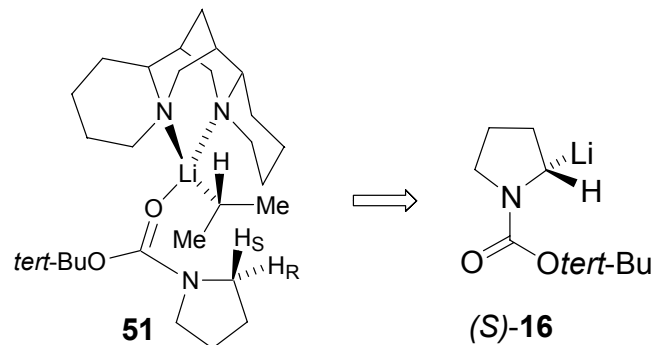


Abb. 18 Strukturformel-Darstellung eines möglichen Übergangszustands der Deprotonierung von **15** unter Bildung von (*S*)-**16**.

2.4 Quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität der absoluten Konfiguration am stereogenen metallierten Zentrum

Unsubstituierte metallierte Kohlenstoff-Zentren haben sehr niedrige Inversionsbarrieren und können eine möglicherweise vorhandene stereochemische Information leicht verlieren. Durch das Einführen von α -ständigen Heteroatomen sowie durch geeignete Substitution oder das Fixieren des Metalls am metallierten Kohlenstoff-Zentrum kann diese Inversionsbarriere erhöht werden. Mit Hilfe quantenchemischer Methoden lassen sich Aktivierungsbarrieren der Inversion stereogener metallierter Zentren für verschiedene Systeme abschätzen. Dabei kann der Mechanismus – je nach gewähltem System – variieren. Auch hier erhält man durch theoretische Ansätze wichtige Einblicke.

Aufbauend auf den Arbeiten von *K. B. Wiberg* und *W. F. Bailey* haben *F. Haeffner et al.* die Darstellung des *N*-BOC-1-Lithiopyrrolidins **16** (Synthese durch *P. Beak* und Mitarbeiter, 1991; siehe Schema 13) [32] untersucht.[24b] Während erstere den

Mechanismus der Deprotonierung studierten, wurde von *F. Haeffner et al.* das Augenmerk auf den Mechanismus der Enantiomerisierung α -heteroatom-substituierter Lithiumalkyle sowie auf die Berechnung von Enantiomerisierungsbarrieren gelegt [Dichtefunktional-Methoden, B3LYP/6-31+G(d)-Niveau]. Folgende vier Mechanismen der Enantiomerisierung der Lithium-Verbindung **16** werden dabei vorgeschlagen: 1) Lithium-Dissoziations-Assoziations-Mechanismus (vergleichbar mit dem unter 1.2 vorgestellten Mechanismus), 2) sog. „Conducted Tour Mechanismus“ mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand, 3) Enantiomerisierung über ein Dimer und 4) Enantiomerisierung über ein Trimer.

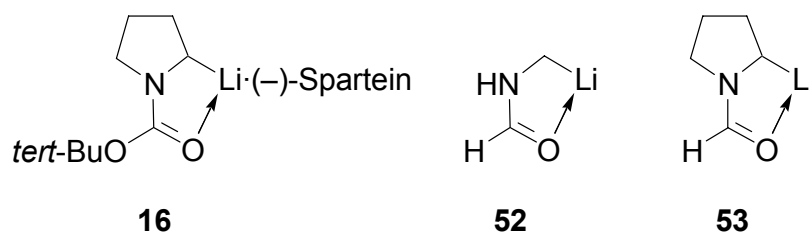


Abb. 19 Monomere Modellsysteme für die Lithium-Verbindung **16** in quantenchemischen Studien.

Dabei wurde auch die essentielle Solvatisierung in koordinierenden Lösungsmitteln berücksichtigt, indem auch die Strukturen mit solvatisierten Lithium-Zentren in ihrer Geometrie optimiert wurden (erste Koordinationssphäre des Metalls, sowie ein sog. Polarisierendes Kontinuum Modell, PCM, zur Modellierung weiterer Sphären). Für die Enantiomerisierung der Monomere **52** und **53** (Abb. 19) wurden Enantiomerisierungsbarrieren von 111 und 108 kJ/mol errechnet. Nachdem die Lithium-Verbindung **16** experimentell in unpolarem Lösungsmittel bei Raumtemperatur in ihrer absoluten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum nicht stabil ist, zeigt sich hier, dass das unkoordinierte monomere Modellsystem das reale System nicht korrekt beschreibt.

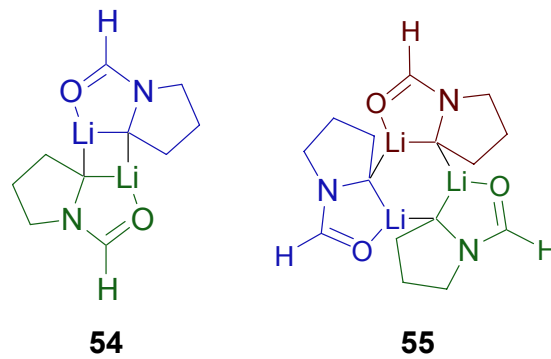


Abb. 20 Unsolvatisiertes Dimer (**54**) und unsolvatisiertes Trimer (**55**) als aggregierte Modellsysteme zur Beschreibung der Enantiomerisierung der Lithium-Verbindung **16**.

Für eine unsolvatisierte dimere Spezies (**54**) (Abb. 20) konnte allerdings eine Barriere von 95 kJ/mol errechnet werden, was für eine – wenn auch – langsame Enantiomerisierung bei Raumtemperatur spricht. In einem energie-optimierten unsolvatisierten Trimer (**55**) sinkt die Aktivierungsbarriere der Enantiomerisierung auf 53 kJ/mol ab, was die mangelnde konfigurative Stabilität der Lithium-Verbindung in unpolarer Lösung erklären würde. Durch Solvataion der Monomere (Modellsystem Dimethylether, solvatisierte Dimere oder Trimere konnten im Grundzustand nicht erfolgreich minimiert werden) wurden Energien von 74 und 71 kJ/mol erhalten (58 bzw. 66 kJ/mol für ein Polarisierendes Kontinuum Modell), die für eine Enantiomerisierung in polaren Lösungsmitteln sprechen.

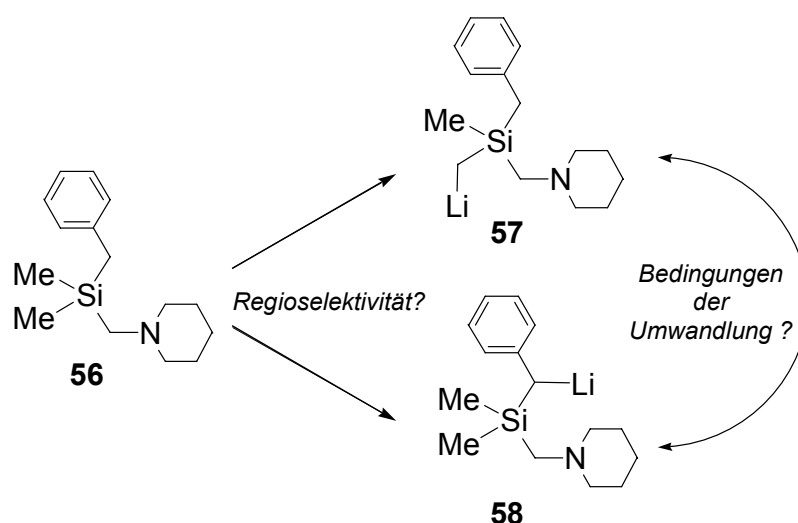
Obwohl sich die Autoren nicht festlegen, über welche Spezies die Enantiomerisierung der Lithium-Verbindung **16** verläuft, geht doch klar aus der Arbeit hervor, dass die erste Ligandsphäre des Lithiums bei einer quantenchemischen Betrachtung solcher Verbindungen berücksichtigt werden muss. Ein Polarisierendes Kontinuum Modell kann dem nicht völlig gerecht werden, es gibt lediglich den experimentellen Trend wieder. Eine systematischere Untersuchung unter der Berechnung wirklichkeitsgetreuerer Modellsysteme wäre wünschenswert.

3 Zielsetzung

Motivation der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Struktur/Reaktivitätsbeziehungen metallierter (Aminomethyl)benzylsilane. Dies sollte geschehen durch die Aufklärung der **Struktur** der metallierten Verbindungen im Kristall – wenn möglich auch in Lösung – sowie das Erfassen der **Reaktivität** gegenüber elektrophilen Verbindungen. Bei diesen Transformationen stand die Bestimmung der **Selektivität** (Regio- und Stereoselektivität) sowie des gesamten **stereochemischen Verlaufs** (bei diastereomerenangereicherten Lithiumalkylen) im Mittelpunkt des Interesses.

Untersuchungen racemischer (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane und ihrer Reaktionen mit elementorganischen Verbindungen

Im Fall von achiralem Benzoldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) sollten hauptsächlich regiochemische Fragestellungen der Lithiierung beantwortet werden. So war es ein Ziel, die Bedingungen der selektiven Darstellung jedes zweier lithiierten Regioisomere **57** und **58** des (Aminomethyl)benzylsilans zu optimieren, die in früheren Arbeiten beobachtet wurden (Schema 33).[42] Die gegenseitige Umwandlung der Regioisomere und die Aufklärung der Molekülstrukturen im Festkörper dieser lithiierten Verbindungen waren weitere Fragestellungen.

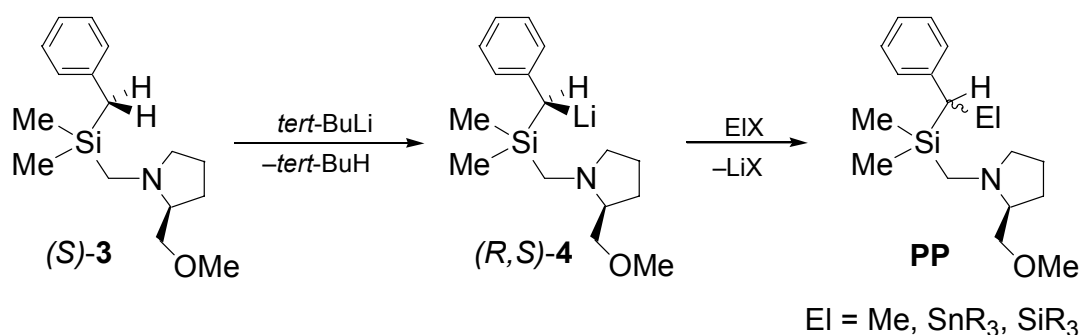


Schema 33

Die Studien mit den achiralen lithiierten Benzylsilanen **57** und **58** sollten darüber hinaus dabei helfen, das diastereomerenangereicherte lithiierte (Aminomethyl)-benzylsilan (*R,S*)-**4** und seine Transformationen besser zu verstehen.

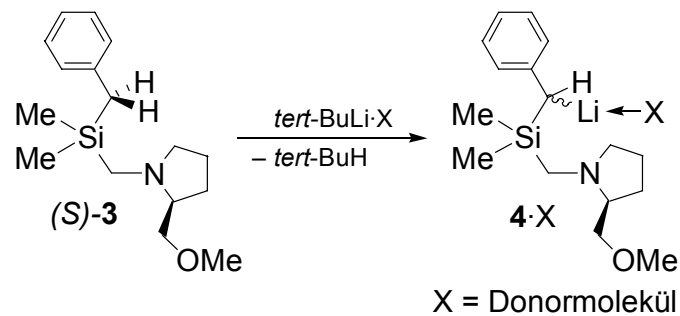
Untersuchungen diastereomerenangereicherter (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane und ihrer Reaktionen mit organischen und elementorganischen Verbindungen

Im Mittelpunkt dieser Arbeiten sollten das hoch diastereomerenangereicherte lithiierte (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-**4** und dessen Transformationen stehen, sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln. Dabei war es das Ziel, den stereochemischen Verlauf von Reaktionen dieser Lithium-Verbindung mit elektrophilen organischen Systemen, wie z. B. Iodmethan, sowie Heteroelement-Systemen, wie z. B. Chlorstannanen und –silanen, aufzuklären (Schema 34).



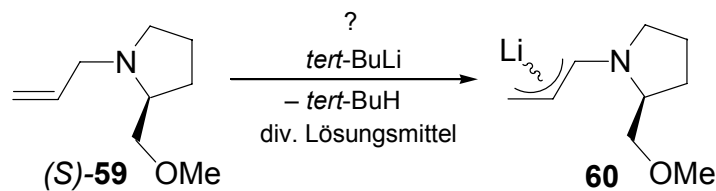
Schema 34

Dies erfordert die Kenntnis der absoluten Konfigurationen aller Reaktionspartner, wobei die Bestimmung der Molekülstrukturen der hochreaktiven donorstabilisierten lithiierten Verbindungen die größte Herausforderung darstellt. Die absolute Konfiguration der Lithium-Verbindungen vom Typ **4·X** (**X** = Donormolekül) in koordinierenden Lösungsmitteln sollte durch Kristallisation aus diesen Solventien zugänglich werden (Schema 35).



Schema 35

In diese Studien sollte das strukturverwandte SMP-Derivat, das Allylamin (S)-59, ebenfalls mit einbezogen werden. In der Literatur war von einer nicht vorhandenen Reaktivität der Verbindung (S)-59 gegenüber *tert*-Butyllithium berichtet worden.[37] Daher sollte die starke Abhängigkeit einer diastereotop-differenzierenden Deprotonierung in Allylposition vom Lösungsmittel näher betrachtet werden (Schema 36).



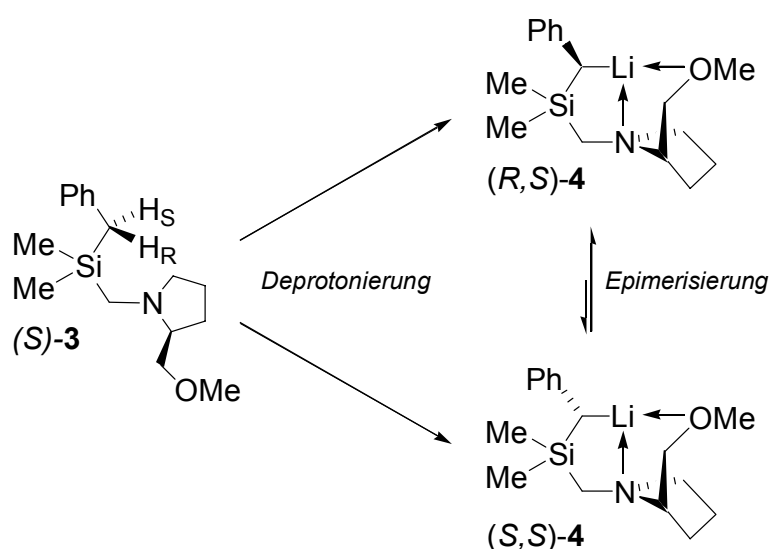
Schema 36

Die entscheidenden Frage- und Problemstellungen dieses Abschnitts lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. **Synthese** hoch diastereomerenangereicherter Alkyllithium-Verbindungen,
2. Untersuchung der **Stabilität der Konfiguration** am stereogenen metallierten Zentrum,
3. **Erfassen der Stereoselektivität** der Umsetzungen dieser Lithium-Verbindungen,
4. **Aufklärung absoluter Konfigurationen** der Edukte und Produkte und somit des **stereochemischen Verlaufs**.

Quantenchemische Studien zu Deprotonierung und Epimerisierung

Entscheidende experimentelle Fragen sind die Bedingungen der kinetisch kontrollierten Deprotonierung zur Synthese diastereomerenangereicherter Lithiumalkyle und die Stabilität der Konfiguration dieser Systeme (Epimerisierung). Quantenchemische Methoden sollten die Beantwortung dieser Fragestellungen unterstützen. Durch die Lokalisierung der bei Deprotonierung und Epimerisierung involvierten Grund- und Übergangszustände (Schema 37) sowie die Berechnung der relativen Energieunterschiede wären die entsprechenden Aktivierungsbarrieren abzuschätzen.

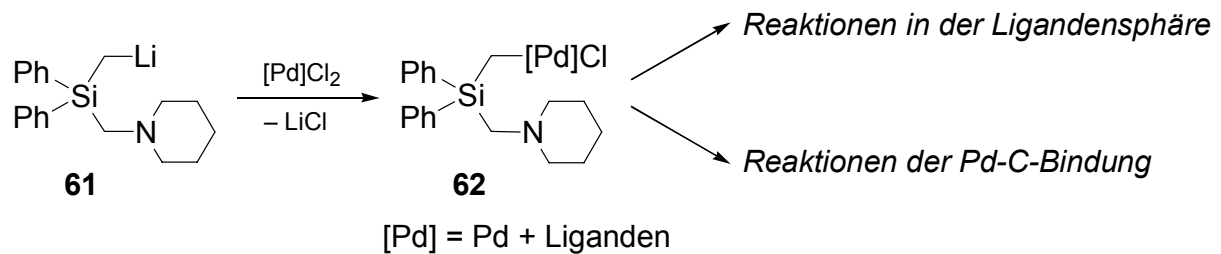


Schema 37

Studium achiraler und diastereomerenangereicherter (Aminomethyl)(metallo-methyl)silane

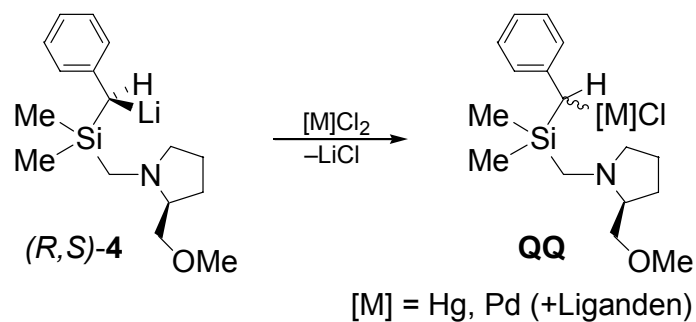
In enger Zusammenarbeit mit der spanischen Arbeitsgruppe um Prof. F. Villafañe sollte die Synthese und Charakterisierung von achiralen (Aminomethyl)(chlorpalladio-methyl)silanen, basierend auf dem System **62**, erfolgen. Besonderes Interesse galt dabei der möglichen Synthese neutraler und ionischer Komplexe, ohne dass es zu einer Palladium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung kommt, und der Strukturaufklärung der durch Ligandenaustausch erhaltenen Derivate. Darüber hinaus sollten erste

Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen an der Palladium-Kohlenstoff-Bindung durchgeführt werden (Schema 38).



Schema 38

Nachdem mit dem hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** ein System vorlag, das es erlaubt, ein stereogenes Kohlenstoff-Zentrum auf Komplexfragmente anderer Metalle zu übertragen, sollten erste Versuche dazu unternommen werden. Als potentielle Metalle kamen die Nebengruppenmetalle Quecksilber und Palladium in Frage (Schema 39).

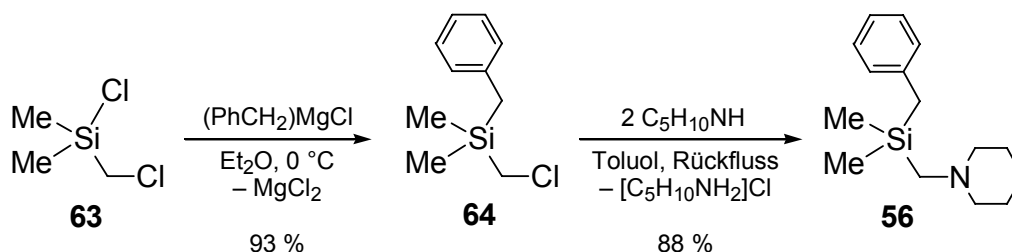


Schema 39

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Untersuchungen am achiralen Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**)

Als achirale Ausgangsverbindung für die Experimente mit racemischen lithiierten (Aminomethyl)benzylsilanen diente Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**). Zu dessen Darstellung wurde zunächst Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**63**) durch Grignardreaktion von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**64**) mit Benzylmagnesiumchlorid (aus Benzylchlorid und Magnesium) dargestellt, welches anschließend einer Aminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten Piperidin unterworfen wurde (Schema 40). In Abwandlung der Literaturvorschrift von *G. Fraenkel et al.* [45b] konnte durch Abtrennen des überschüssigen Magnesiums bei der Umsetzung des Grignardreagenzes mit Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**63**) eine Steigerung der Ausbeute von publizierten 48 auf 93 % erreicht werden. Für die Aminierung wurde auf eine in der eigenen Arbeitsgruppe etablierte Methode zurückgegriffen (Schema 40).[57]



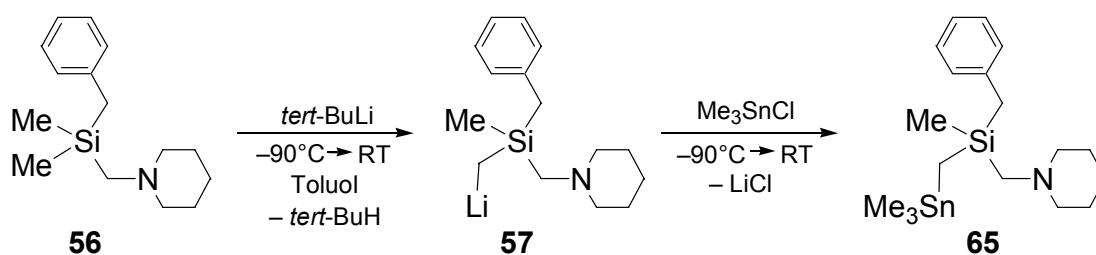
Schema 40

4.1.1 Untersuchungen zur Regioselektivität der Lithiierung von **56**

Die Art und der Grad der Aggregation von Alkylolithium-Verbindungen sind meist stark vom gewählten Lösungsmittel abhängig. Erste von *K. Lehmen* durchgeführte Versuche mit Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) zeigten, dass bei der Lithiierung dieser Verbindung zwei verschiedene regioisomere Lithiumalkyle auftreten können, die miteinander im Gleichgewicht stehen.[42] Davon war das eine

Isomer durch Deprotonierung der aciden Benzylgruppe, das andere durch Deprotonierung einer Methylgruppe am Silicium-Zentrum entstanden.

Um die Bedingungen der Bildung beider Regioisomere sowie deren Umwandlung systematisch zu untersuchen, wurden die Metallierungsreaktionen zunächst in nichtkoordinierenden, unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Dazu wurde Benzyl-dimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) in Toluol bzw. *n*-Pentan bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *tert*-Butyllithium versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, bevor es nach 30 min wieder auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Chlortrimethylstannan abgefangen wurde (Vorversuche hatten gezeigt, dass die Deprotonierung erst nach dieser Zeit quantitativ abgelaufen war). Nach der Aufarbeitung und Isolierung ergaben Reaktionskontrollen durch Nachweis von **65** per GC/MS und NMR-Spektroskopie, dass ausschließlich das unter kinetischer Kontrolle gebildete Benzyl(lithiomethyl)-methyl(piperidinomethyl)silan (**57**) entstanden war (Schema 41).[58]



Schema 41

In einem zweiten Experiment wurde nach der zuvor beschriebenen Methode metalliert, wobei nun Teile der Probe nach definierten Zeitabständen an Raumtemperatur (1 Stunde, 24 Stunden und 48 Stunden) mit Chlortrimethylstannan abgefangen wurden. Alle Reaktionskontrollen ergaben, dass auch nach einer Standzeit der Lösung von zwei Tagen an Raumtemperatur ausschließlich Benzyl(lithiomethyl)methyl(piperidinomethyl)silan (**57**) entstanden war. Auch das Erwärmen einer Lösung der Lithium-Verbindung **57** in Toluol auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2.5 Stunden brachte nach entsprechender Abfangreaktion quantitativ Benzylmethyl-(trimethylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (**65**) hervor. So konnte unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Metallierung an der Benzylposition beobachtet werden.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Zugabe eines größeren Überschusses an *tert*-Butyllithium einen Einfluss auf die Regioselektivität der Deprotonierung hatte. Dabei erhielt man durch die Untersuchung in der Reaktionslösung angefallener Einkristalle per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine außergewöhnliche Verbindung.[58] Es handelte sich dabei um das hexamere 1,3-dilithiierte (Aminomethyl)benzylsilan **66** (Abb. 21; Schilderung der Synthese: siehe Schema 44; Beschreibung der Molekülstruktur: siehe 4.1.2). Abfangreaktionen mit Chlortrimethylstannan zeigten, dass auch bei Einsatz eines zweifachen Überschusses an *tert*-Butyllithium neben Spuren der Dilithium-Verbindung **66** ausschließlich das an einer Methylgruppe substituierte Benzylmethyl(methylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (**65**) gebildet wurde.

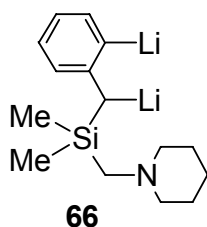
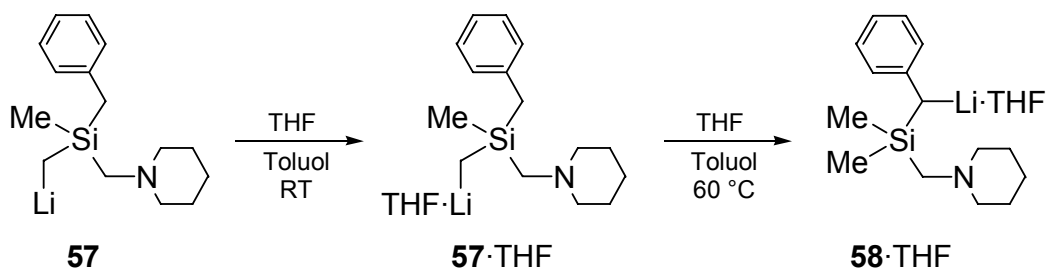


Abb 21 Die 1,3-dilithiierte Verbindung **66**, metalliert in Benzyl- und *ortho*-Position.

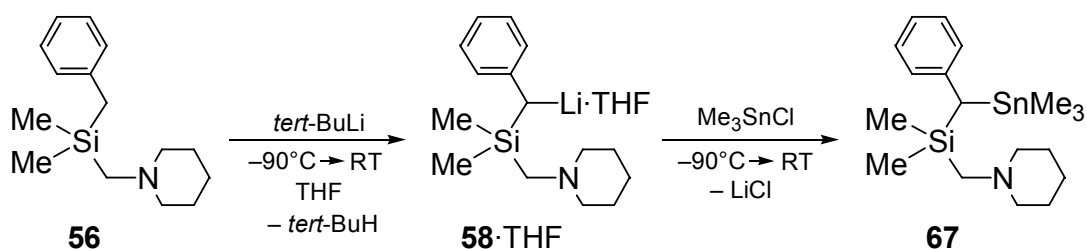
Eine solche zweifache Deprotonierung unter Bildung einer 1,3-dilithiierten Verbindung wurde von *K. Lehmen* in der eigenen Arbeitsgruppe an einem strukturverwandten Allyl(piperidinomethyl)silan beobachtet.[42]

Wie wirkte sich die Verwendung polarer koordinierender Lösungsmittel auf die Regioselektivität der Reaktion aus? Wurden einige Tropfen THF zu Verbindung **57** gegeben, fiel sofort das THF-Addukt **57**·THF als gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Erst nach Erhitzen der Mischung auf 60 °C fand unter allmählichem Auflösen dieses Feststoffes langsam eine Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Lithiumalkyl **58**·THF statt. Unter diesen Bedingungen gelang auch die Isolierung von Einkristallen, die sich nach der Untersuchung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als das dimere THF-Addukt von Benzyl(lithio-methyl)methyl(piperidinomethyl)silan (**57**·THF) herausstellten (Schema 42; Beschreibung der Molekülstruktur siehe Kapitel 4.1.2).



Schema 42

Wurde die Lithiierung von Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) direkt mit *tert*-Butyllithium im Lösungsmittel THF unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt, so konnte durch Abfangreaktionen mit Chlortrimethylstannan nach 30 min an Raumtemperatur eine quantitative Lithiierung an der Benzyloposition unter nachfolgender Bildung von Dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl](piperidinomethyl)silan (**67**) nachgewiesen werden. Die entsprechenden Reaktionskontrollen erfolgten durch GC/MS und NMR-Spektroskopie (Schema 43).



Schema 43

Um aufzuklären, ob außer THF auch andere Verbindungen, die koordinierend wirken können (z. B. die Ausgangsverbindung **56**), Einfluss auf die Regioselektivität der Lithiierung nehmen, wurde die Metallierung in Gegenwart der freien Ausgangsverbindung **56** durchgeführt. Dazu wurde die Metallierungsreaktion in Toluol mit nur 0.5 Äquivalenten *tert*-Butyllithium unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. Nachdem für eine Stunde bzw. 11 Tage bei Raumtemperatur ruhen gelassen worden war, wurde mit Chlortrimethylstannan abgefangen. Die nach einer Stunde abgefangene Probe deutete auf ein 1:1-Verhältnis zwischen Verbindung **57** und **58** hin, während die nach 11 Tagen

abgefangene Probe auf die vollständige Bildung des thermodynamisch bevorzugten Produkts **58** schließen ließ (Schema 44).

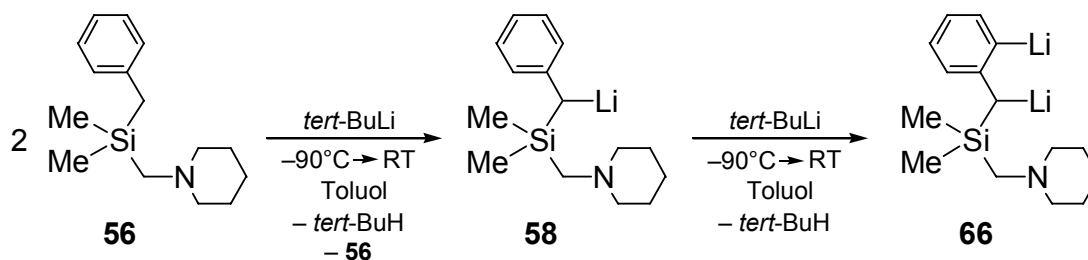
Daraus folgt, dass Spuren des nicht lithiierten Eduktes **56**, die durch eine ungenaue Reaktionsstöchiometrie, durch Hydrolyse, durch Zersetzung oder durch eine zu langsam ablaufende Lithierungsreaktion vorliegen können, eine Dirigierung des Lithium-Zentrums in die Benzylposition bewirken können.

Die Bildung der außergewöhnlichen 1,3-dilithiierten Verbindung **66** (Abb. 21) in zunächst sehr geringen Mengen ist ebenfalls auf eine zu langsam ablaufende Metallierung bei gleichzeitigem Vorliegen eines Überschusses an *tert*-Butyllithium zurückzuführen. Nachdem die Dilithium-Verbindung **66** an der Benzylposition und an der *ortho*-Position des Phenylrings lithiiert ist, kann sie nicht aus dem Benzyl(lithiomethyl)methyl(piperidinomethyl)silan (**57**) entstanden sein. Die Abfangreaktion der Reaktionsmischung, in der die Kristalle von **66** zuerst auftraten, ergab jedoch nur Benzylmethyl(trimethylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (**65**), das zuvor an der Methylgruppe lithiiert war. So muß eine geringe Menge an (Lithiophenylmethyl)dimethyl(piperidinomethyl)silan (**58**), entstanden durch freies Edukt **56** während der langsamen Monolithierung, in Gegenwart des Überschusses an *tert*-Butyllithium zur Dilithium-Verbindung **66** weiterreagiert haben.

Zur selektiven Darstellung der 1,3-Dilithium-Verbindung **66** muss zunächst (Lithiophenylmethyl)dimethyl(piperidinomethyl)silan (**58**) dargestellt werden.[58] Dazu scheidet die Methode im Lösungsmittel THF aus, da in diesem Lösungsmittel aller Wahrscheinlichkeit nach die hexamere Molekülstruktur durch koordinierende THF-Moleküle aufgebrochen würde und so eine solvensfreie Lithium-Verbindung nicht zugänglich wäre. Daher wurde zunächst das Benzyl(dimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten *tert*-Butyllithium lithiiert. Nach 12 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ waren Einkristalle im Reaktionsgefäß angefallen, die sich durch Vergleich der Zellkonstanten als kristallines (Lithiophenylmethyl)dimethyl(piperidinomethyl)silan (**58**) herausstellten, d. h. es bildete sich kein Addukt aus freiem Edukt und dieser Lithium-Verbindung. Das nicht umgesetzte Edukt konnte durch Abtrennen der Reaktionslösung von den Kristallen zurückgewonnen werden.

Durch Auflösen der isolierten Kristalle von **58** in Toluol und erneute Umsetzung mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium konnte die 1,3-Dilithium-Verbindung **66** nahezu quantitativ aus dem monolithiierten (Aminomethyl)silan **58** erhalten werden. Bereits

bei Raumtemperatur kristallisierte sie aus der Reaktionslösung in Form orange-farbener Nadeln aus (Vergleich der Zellkonstanten dieser Nadeln mit denen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse). Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln konnte sie nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (Schema 44).



4.1.2 Beschreibungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **57**·THF und **66**

Die Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung **57**·THF im Kristall. Die Verbindung kristallisierte aus einem Toluol/THF-Gemisch im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Das THF-Addukt des an der Methylgruppe monolithierten Silans **57**·THF liegt im Kristall als Dimer vor. Dabei befindet sich ein monomeres Silanmolekül in der asymmetrischen Einheit, das gesamte Dimer wird durch eine Symmetrieoperation erzeugt. Das zentrale Strukturelement ist dabei ein für dimere Lithiumalkyle charakteristischer viergliedriger Li-C-Li-C-Ring, in dessen Zentrum sich ein Inversions-Zentrum befindet. Daraus ergibt sich weiterhin, dass der Ring völlig planar ist. Durch die Rautenform des viergliedrigen Rings ergeben sich zwei verschiedene Winkel innerhalb des Ringes: Ein spitzer Li(1)-C(1)-Li(1)′-Winkel mit $67.8(2)^\circ$ sowie ein stumpfer C(1)-Li(1)′-C(1)′-Winkel mit $112.2(2)^\circ$.

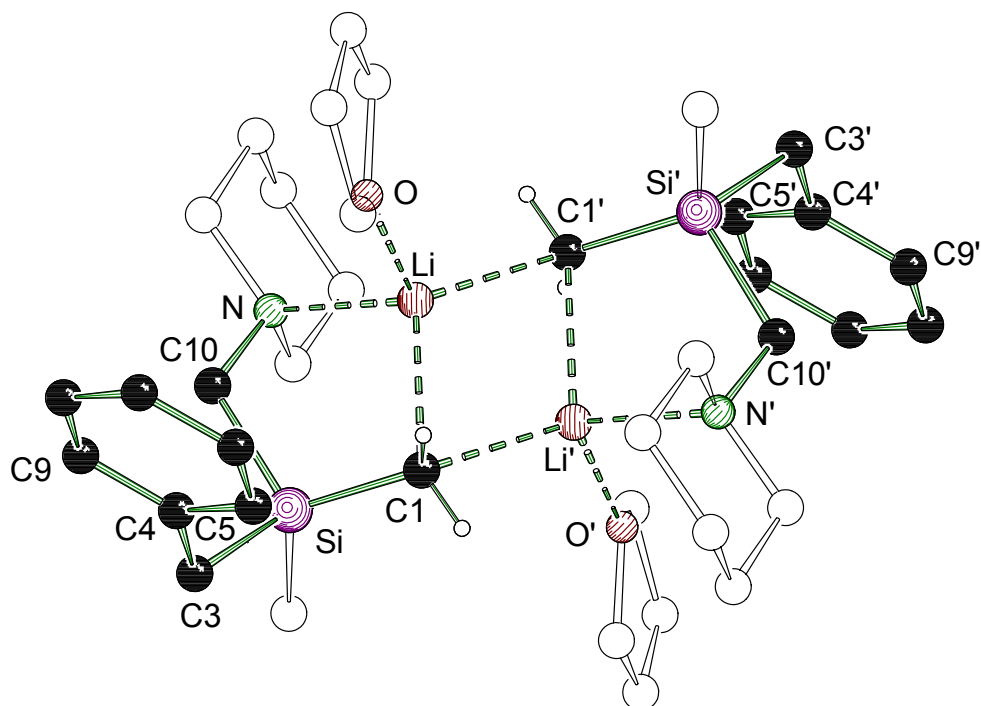


Abb. 22 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **57**·THF im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.802(3), Si-C(3) 1.914(2), Si-C(10) 1.905(3), C(3)-C(4) 1.488(3), C(4)-C(5) 1.378(4), C(4)-C(9) 1.390(4), Li-C(1) 2.207(4), Li-C(1)' 2.261(4), Li'-N 2.167(4), Li-O 1.992(4), Li-Li' 2.493(8), Li-C(1)-Li' 67.8(2), C(1)-Li'-C(1)' 112.2(2).

Das Lithium-Zentrum ist in **57**·THF sowohl intramolekular durch den Piperidino-methyl-Substituenten als auch intermolekular durch ein THF-Molekül aus dem Solvens koordiniert. Es ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am Lithium-Zentrum und man findet zwei verschiedene Kohlenstoff-Lithium-Abstände: $\text{Li}(1)\text{-C}(1) = 2.207(4)$ und $\text{Li}(1)\text{-C}(1)' = 2.261(4)$ Å.

Vergleicht man die beiden Si-C-Abstände zur lithiierten und zur nicht lithiierten Methylgruppe, so stellt man eine deutliche Verkürzung im Falle der lithiierten Methylgruppe fest: $\text{Si-C}(1) 1.802(3)$ bzw. $\text{Si-C}(2) 1.883(3)$ Å. Dies deutet auf den Stabilisierungseffekt des vicinalen Silicium-Zentrums auf das metallierte Kohlenstoff-Zentrum hin, der auf die gute Polarisierbarkeit des Siliciumatoms zurückzuführen ist.

Tab. 2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **57**·THF und **66**.

Verbindung	57 ·THF	66
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₄ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂	C ₉₀ H ₁₃₈ Li ₁₂ N ₆ Si ₆
Formelmass [g·mol ⁻¹]	650.98	1555.88
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Trigonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1̄ (2)	<i>R</i> 3̄ (148)
<i>a</i> [Å]	9.679(3)	2.6801(3)
<i>b</i> [Å]	10.877(4)	–
<i>c</i> [Å]	11.089(3)	2.2361(2)
α [°]	106.95(4)	–
β [°]	99.82(3)	–
γ [°]	111.41(4)	–
Zellvolumen [Å ³]	988.1(5)	13910.0(28)
Z	1	6
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.094	1.114
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.122	0.135
<i>F</i> (000)	356	5040
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.20 × 0.20	0.60 × 0.20 × 0.20
Messbereich 2 θ [°]	4.66-50.00	4.98-50.00
Index-Breite	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–34 ≤ <i>h</i> ≤ 35 –35 ≤ <i>k</i> ≤ 35 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	7260	33756
Unabhängige Reflexe	3255 (<i>R</i> _{int} = 0.0645)	5428 (<i>R</i> _{int} = 0.0728)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	3255 / 0 / 217	5421 / 0 / 387
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.086	1.012
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0585, <i>wR</i> 2 = 0.1634	<i>R</i> 1 = 0.0609, <i>wR</i> 2 = 0.1534
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0694, <i>wR</i> 2 = 0.1726	<i>R</i> 1 = 0.0851, <i>wR</i> 2 = 0.1696
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.434 und –0.44	0.531 und –0.344

Um die Molekülstruktur der Dilithium-Verbindung **66** zu diskutieren, ist es hilfreich, sie mit der benzylich monolithiierten Verbindung **58** zu vergleichen, deren Molekülstruktur *K. Lehmen* erhielt (Abb. 23).[42,58] Diese kristallisierte aus Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnna*.

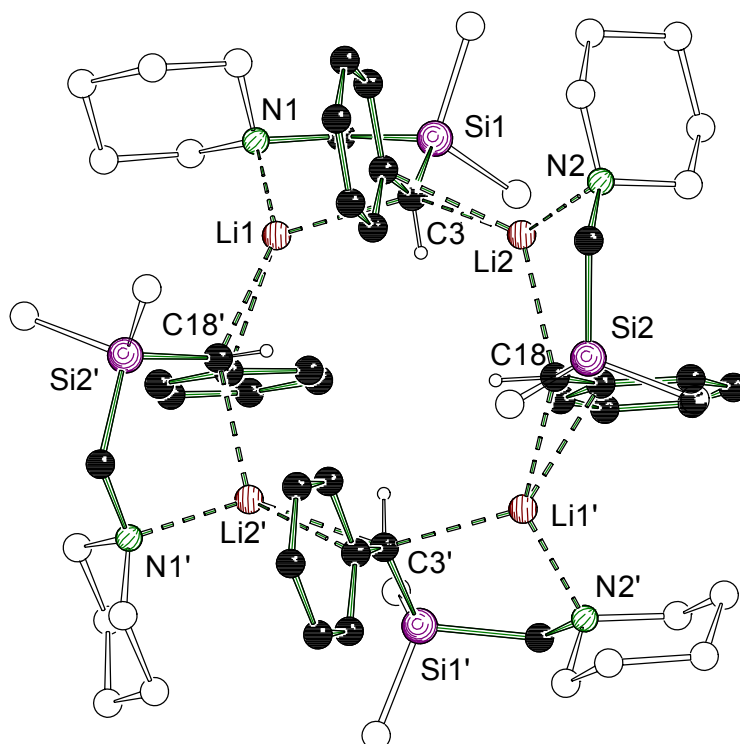


Abb.23 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der tetrameren Verbindung **58** im Kristall [42,58] (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(1) = 1.859(3), Si(1)-C(2) = 1.874(3), Si(1)-C(3) = 1.821(3), Si(1)-C(10) = 1.907(3), Si(2)-C(16) = 1.879(3), Si(2)-C(17) = 1.868(3), Si(2)-C(18) = 1.824(3), Si(2)-C(25) = 1.911(3), C(3)-C(4) = 1.453(4), C(4)-C(5) = 1.427(4), C(5)-C(6) = 1.381(4), C(6)-C(7) = 1.379(5), C(7)-C(8) = 1.385(4), C(8)-C(9) = 1.376(4), C(9)-C(4) = 1.410(4), C(18)-C(19) = 1.444(4), C(19)-C(20) = 1.427(4), C(20)-C(21) = 1.376(4), C(21)-C(22) = 1.374(4), C(22)-C(23) = 1.386(4), C(23)-C(24) = 1.380(4), C(24)-C(19) = 1.416(4), C(3)-Li(1) = 2.352(5), C(3)-Li(2) = 2.273(5), C(18)-Li(1) = 2.236(5), C(18)-Li(2) = 2.345(5), C(4)-Li(2) = 2.416(5), C(19)-Li(1)' = 2.415(5), N(1)-Li(1) = N(2)-Li(2) = 2.064(5), C(18)-Li(1)-C(3) = 121.3(2), C(3)-Li(2)-C(18) = 121.7(2), Li(1)-C(3)-Li(2) = 143.9(2), Li(1)-C(18)-Li(2)' = 143.1(2), Si(2)-C(18)-C(19)-C(20) = 2.3(4), Si(1)-C(3)-C(4)-C(5) = 1.3(4), Si(1)-C(3)-C(4)-C(9) = 2.1(2). *Siehe auch Abb. 25.*

Die Abbildung 24 zeigt die Molekülstruktur der Dilithium-Verbindung im Kristall. Das 1,3-dilithierte (Aminomethyl)silan **66** kristallisierte als Hexamer aus Toluol im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$. [58] Zwei kristallographisch unabhängige Silaneinheiten befinden sich in der asymmetrischen Einheit, von denen jede für sich ein cyclisches Hexamer durch Symmetrioperationen aufbaut (aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturparameter beider Hexamere wird nur Molekül A abgebildet und diskutiert).

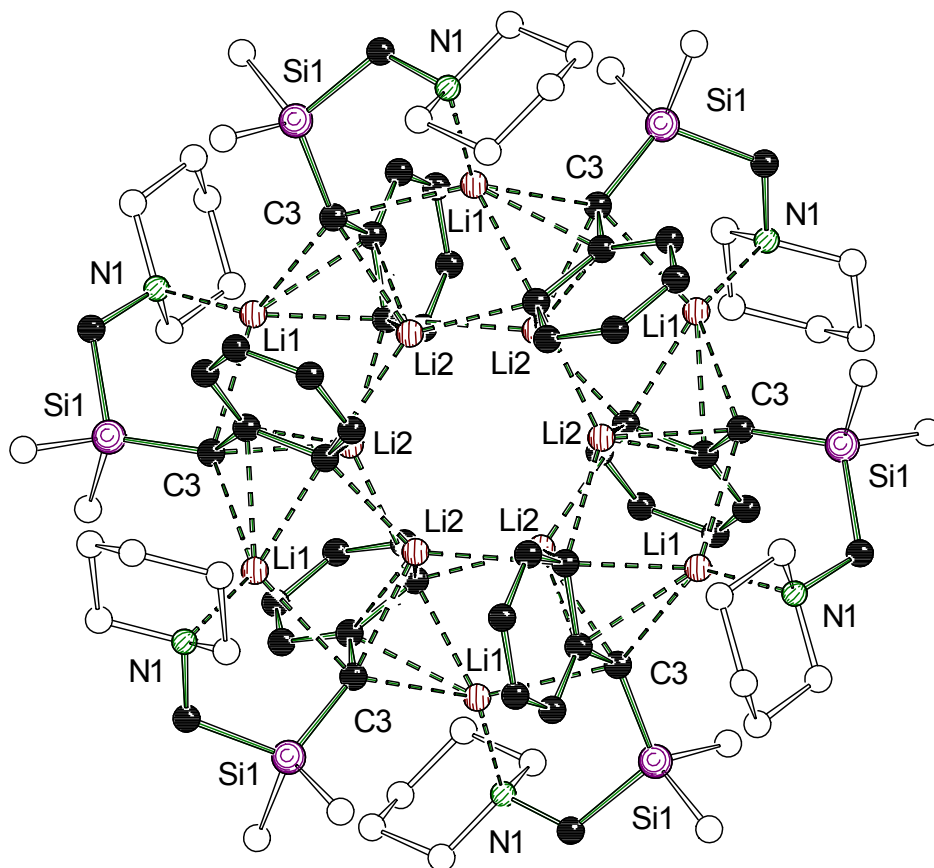


Abb. 24 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der hexameren Verbindung **66** (Molekül A) im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(1) = 1.866(4), Si(1)-C(2) = 1.865(4), Si(1)-C(3) = 1.824(2), Si(1)-C(10) = 1.905(3), C(3)-C(4) = 1.450(3), C(4)-C(5) = 1.463(3), C(5)-C(6) = 1.405(3), C(6)-C(7) = 1.402(4), C(7)-C(8) = 1.384(4), C(8)-C(9) = 1.364(4), C(9)-C(4) = 1.426(3), C(3)-Li(1) = 2.495(5), C(3)-Li(2) = 2.376(4), C(4)-Li(2) = 2.499(4), C(5)-Li(2) = 2.253(5), C(3)-Li(1)' = 2.472(5), C(4)-Li(1)' = 2.381(5), C(5)-Li(1)' = 2.238(5), C(5)-Li(2)' = 2.222(4), C(5)-Li(2)'' = 2.549(4), Li(1)-Li(2) = 2.700(6), N(1)-Li(1) = 2.087(5), C(3)-Li(1)-C(3)' = 127.8(2), Li(1)-C(3)-Li(1)' = 142.2(2), Si(1)-C(3)-C(4)-C(5) = 11.0(2), Si(1)-C(3)-C(4)-C(9) = 11.0(3). *Siehe auch Abb. 25.*

Leitet man formal die Molekülstruktur der hexameren Dilithium-Verbindung **66** von der Molekülstruktur der tetrameren Benzyl lithium-Verbindung **58** ab, so werden die *ortho*-Wasserstoffatome in **58** durch Lithium-Zentren ersetzt. Diese *ortho*-Lithium-Zentren bilden einen 6-Ring in Verbindung **66**. Gleichsam wie in der monolithierten Verbindung **58** sind die metallierten Benzyl-Kohlenstoff-Zentren Teil eines größeren „konzentrischen“ Kohlenstoff-Lithium-12-Rings. In diesem Ring liegen zwei Kohlenstoff-Lithium-Abstände vor: C(3)-Li(1) = 2.495(5) sowie C(3)'-Li(1) = 2.472(5) Å.

Wie der Detaildarstellung (Abb. 25) zu entnehmen ist, bildet jede Silaneinheit im Hexamer von Verbindung **66** Kontakte zu fünf Lithium-Zentren aus, obgleich nur Li(1)

und Li(2) formal der abgebildeten Silaneinheit zuzuordnen sind. Das Fragment Li(1)-C(3)-Li(1)' gehört dabei zu dem beschriebenen 12-Ring, während die Lithium-Zentren Li(2), Li(2)' und Li(2)'' Teil des beschriebenen 6-Rings sind. Das benzyliche Kohlenstoff-Zentrum C(3) bildet drei, das *ipso*-Kohlenstoff-Zentrum C(4) zwei und das *ortho*-Kohlenstoff-Zentrum C(5) vier Lithium-Kontakte aus.

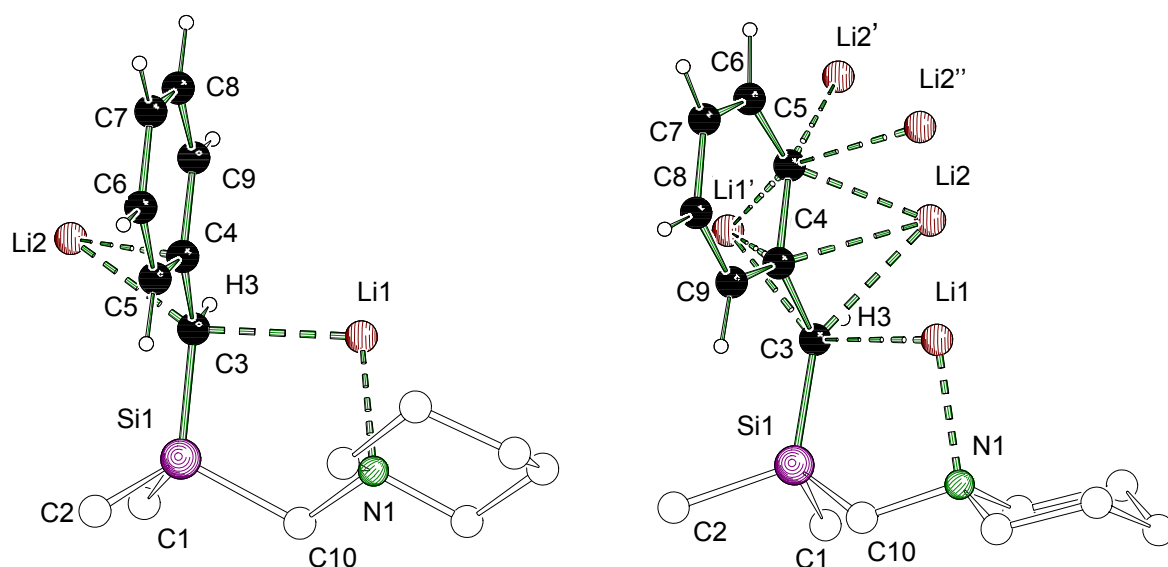


Abb. 25 Detaildarstellung einer Silaneinheit des Tetramers **58** und des Hexamers **66**, die beide Lithiumkontakte zu weiteren Silaneinheiten des Tetramers bzw. des Hexamers aufbauen (Schakal-Darstellungen)[44].

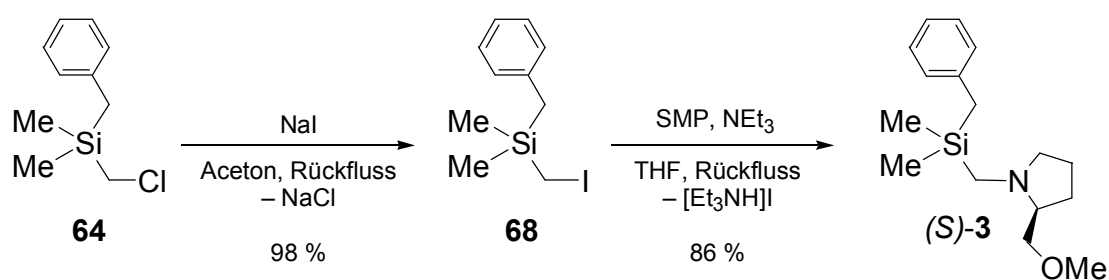
So ergibt sich daraus eine η^3 -Koordination, bei der Li(1)' und Li(2) die C(3)-C(4)-C(5)-Einheit von beiden Seiten der Ebene überbrücken sowie eine η^1 -Koordination der Lithium-Zentren Li(2)' und Li(2)'' durch C(5).

Vergleicht man das Hexamer **66** mit dem Tetramer **58**, so ist der Abstand Li(1)-C(3) = 2.495(5) Å zwischen dem Benzylikohlenstoff-Zentrum und dem intramolekular koordiniertem Lithium-Zentrum in **66** um 0.22 Å länger, während der Abstand N(1)-Li(1) = 2.087(5) Å nahezu gleich bleibt. Das η^3 -artig verbrückende *ortho*-Lithium-Zentrum Li(2) bildet drei Lithium-Kohlenstoff-Kontakte aus: C(3)-Li(2) = 2.376(4), C(4)-Li(2) = 2.499(4) und C(5)-Li(2) = 2.253(5) Å. Die Bindungslänge Si(1)-C(3) = 1.824(2) Å ist identisch zu dem im Tetramer **58**.

Das benzyliche Kohlenstoff-Zentrum C(3) ist etwas stärker pyramidalisiert als das des monolithierten Tetramers, indem es in Verbindung **66** um 0.082(8) Å von einer Besten Ebene abweicht, die durch C(3), C(4), Si(1) und H(3) gebildet wird (RMS-Abweichung 0.048 Å). Die Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit bestehend aus Si(1), C(3), C(4) und H(3) beträgt 358° (360° im monolithierten Tetramer). Unterstrichen wird dies durch einen durchschnittlichen Si-C-C-C-Torsionswinkel um die C(3)-C(4)-Bindungsachse von 11.0(4)°. Darüber hinaus weichen die Bindungslängen dreier aromatischer C-C-Bindungen von denen im Tetramer **58** ab: Durch die Lithiierung von C(5) verlängern sich die Abstände C(4)-C(5), C(5)-C(6) und C(6)-C(7) im 1,3-dilithiierten Hexamer **66**.

4.2 Untersuchungen am chiralen Benzyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(S)-3]

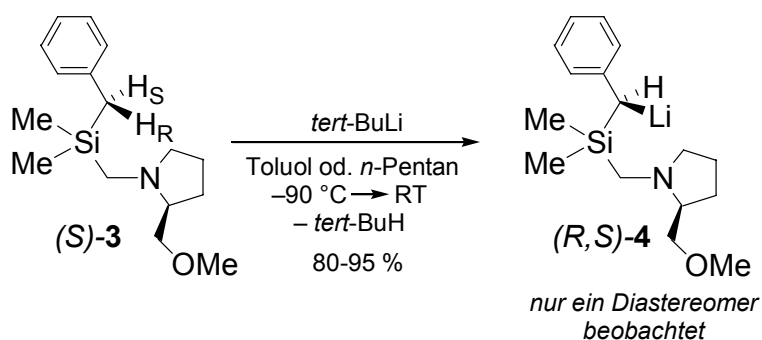
Die Darstellung von chiralem Benzyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(S)-3] ist vergleichbar mit der von achiralem Benzyl(dimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) (siehe Schema 40). Jedoch musste zunächst, ausgehend von Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**64**), in einer Finkelsteinreaktion [46] das entsprechende (Iodmethyl)silan **68** generiert werden, um die Reaktivität gegenüber sauerstoffsubstituierten Aminen (wie z. B. SMP oder Morpholin) zu erhöhen. Die Aminierung erfolgte in Abwandlung einer Vorschrift von *B. C. Abele* [46], bei der jedoch auf ein zweites Äquivalent des SMP [(S)-2] als Hilfsbase verzichtet und stattdessen ein fünffacher Überschuss an Triethylamin eingesetzt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte anschließend durch einen sog. Amintrennungsgang (Schema 45).[59]



Schema 45

4.2.1 Darstellung von [(*R*)-Lithiophenylmethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*R,S*)-4] in unpolaren Lösungsmitteln

[(*R*)-Lithiophenylmethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*R,S*)-4] stellte die Ausgangsverbindung für elektrophile Metathesereaktionen am stereogenen lithiierten Kohlenstoff-Zentrum dar. Die Synthese dieses Lithiumalkyls erfolgte nach einer in der eigenen Arbeitsgruppe etablierten Vorschrift, bei der das (Aminomethyl)silan (*S*)-3 bei tiefen Temperaturen mit *tert*-Butyllithium deprotoniert und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird (Schema 46).[42]



Schema 46

Die Reaktion konnte dabei in einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch oder in reinem *n*-Pentan erfolgen. Im ersten Fall kam es zur Kristallisation der Lithium-Verbindung (*R,S*)-4 innerhalb von wenigen Stunden in Form gelber Kristalle (isolierte Ausbeute: 80 %). Im zweiten Fall fiel die Verbindung bereits während des Erwärmens auf Raumtemperatur nahezu quantitativ als mikrokristalliner gelber Feststoff an (isolierte Ausbeute: 95 %). Es wurde in beiden Fällen die überstehende Lösung abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Sowohl durch die Reaktion in Toluol als auch in *n*-Pentan wird nur das Diastereomer (*R,S*)-4 der Lithium-Verbindung erhalten (Vergleich der Zellkonstanten einiger willkürlich ausgewählter Einkristalle sowie Abfangreaktionen, siehe 4.2.9). Dass die hohe Anreicherung eines der beiden Diastereomere nicht durch den Schritt der Kristallisation verursacht wird, sondern durch eine sehr stereoselektive Deprotonierung bedingt wird, zeigen Abfangreaktionen mit Zinnhalogeniden in Kapitel 4.2.9.

Durch die Deprotonierung entsteht zusätzlich zum stabilen stereogenen Zentrum am SMP-Substituenten ein weiteres stereogenes metalliertes Kohlenstoff-Zentrum an der Benzylposition des Moleküls, dessen absolute Konfiguration nicht *a priori* stabil ist (siehe Kapitel 1.2). Zwei mögliche Diastereomere sind die Folge. Es ist daher von großer Wichtigkeit, ein sehr hohes Diastereomerenverhältnis bei der Metallierungsreaktion zu erhalten, da nur so Rückschlüsse auf die Selektivität der Folgereaktionen bzw. auf den weiteren stereochemischen Verlauf möglich sind. Die Deprotonierung wurde deshalb generell bei tiefen Temperaturen ($-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Diese Variante der Deprotonierung verläuft kinetisch kontrolliert im Gegensatz zur thermodynamisch kontrollierten Epimerisierung in polaren Lösungsmitteln (detaillierte Untersuchungen zur Selektivität der Deprotonierung sowie zur konfigurativen Stabilität sind in den nachfolgenden Kapiteln über Abfangreaktionen der Verbindung (R,S) -**4** enthalten). Die (R) -Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum der Verbindung (R,S) -**4** in unpolaren Lösungsmitteln war durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bekannt (siehe Kapitel 2.1). Die entsprechenden Einkristalle waren aus einer Toluol/*n*-Pentan-Mischung erhalten worden.[42]

Eindrucksvoll ist die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Verbindung (R,S) -**4**. Spuren von Sauerstoff, wie sie z. B. an einer Metallkanüle adsorbiert sind, reichen aus, den kristallinen Festkörper oder die Lösung der Lithium-Verbindung von hellgelb nach dunkelgrün zu verfärben. An die Atmosphärenluft gebracht, neigen die Kristalle von (R,S) -**4** zur Selbstentzündung. Dass es sich bei der Spezies, die für die intensive grüne Farbe verantwortlich ist, um ein Alkoholat handelt, wie es meist aus der Reaktion eines Lithiumalkyls mit elementarem Sauerstoff hervorgeht, ist nicht anzunehmen, da sich die Lösung durch die Einwirkung von Feuchtigkeit aus der Atmosphärenluft spontan wieder entfärbt.

4.2.2 Strukturuntersuchungen der Lithium-Verbindung $[(R,S)$ -4**] in polaren koordinierenden Lösungsmitteln**

Nachdem die Molekülstruktur des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls (R,S) -**4** in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol oder *n*-Pentan, bekannt war, konnte der stereochemische Verlauf von Transformationen dieser Verbindung in nicht koordinierenden Lösungsmitteln aufgeklärt werden. Zur Aufklärung des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen in polaren koordinierenden Lösungsmitteln

fehlte jedoch eine Strukturanalyse der Verbindung **4** und damit die absolute Konfiguration am metallierten stereogenen Kohlenstoff-Zentrum in Lösungsmitteln dieser Art. Vier Möglichkeiten der Koordination des Lithium-Zentrums durch ein- und zweizählige Liganden sind denkbar und in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

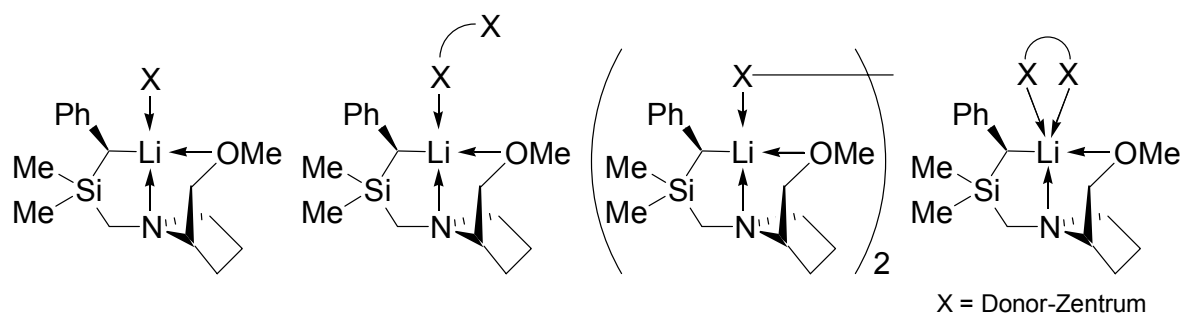
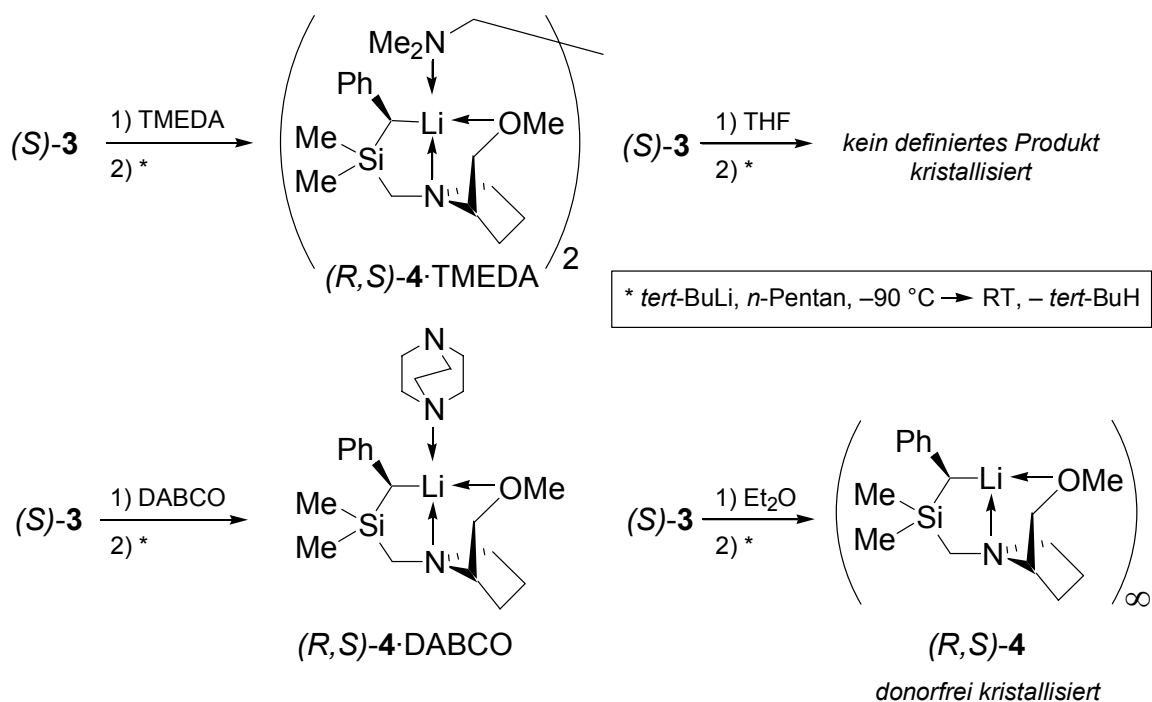


Abb. 26 Monodentate Koordination des Lithium-Zentrums in (R,S) -**4** (links), sowie drei Möglichkeiten der Koordination durch einen zweizähligen Liganden.

Daher wurde angestrebt, die Verbindung (R,S) -**4** aus *n*-Pentan in Gegenwart koordinierender Moleküle zu kristallisieren, um eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können. Dabei schieden Kristallisationsversuche in rein polaren Lösungsmitteln aus, da die Löslichkeit der polaren Lithiumylkyle in diesen Solventien zu hoch ist, als dass eine Kristallisation selbst bei sehr tiefen Temperaturen (bis -100 °C) zu erwarten wäre.[42,46] Deshalb war ein möglichst stöchiometrischer Zusatz der Donorsolventien ausschlaggebend.

Als koordinierende Zusätze kamen sowohl einzählige als auch zweizählige Ether und Amine zum Einsatz: THF, Diethylether, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (Schema 47).

Im Experiment wurde eine Lösung des Benzyl(aminomethyl)silans (S) -**3** stöchiometrisch mit dem entsprechenden Liganden versetzt. Im Falle der einzähligen Liganden wurde ein Stoffmengenverhältnis (Silan:Ligand) von 1:1, im Falle der zweizähligen Liganden ein Stoffmengenverhältnis (Silan:Ligand) von 2:1 gewählt. Anschließend wurde mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium bei -90 °C deprotoniert und in einem Acetonkühlbad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei ölte die entstandene Lithium-Verbindung aus, um sich bei Raumtemperatur zunächst wieder vollständig aufzulösen.



Schema 47

Im Falle von THF als Ligand konnte kein THF-Addukt der Lithium-Verbindung $(R,S)\text{-}4$ in fester Form erhalten werden. Sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei -30 und $-90\text{ }^\circ\text{C}$ wurde bei Ruhezeiten der Lösung über mehrere Monate hinweg kein Feststoff erhalten. Auch der Versuch, überschüssiges THF nach der Metallierung durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum zu entfernen, führte nach erneutem Lösen des verbliebenen gelben Öls in *n*-Pentan nicht zum Erfolg (Schema 47). Das NMR-Spektrum dieses Öls deutet auf ein stöchiometrisches 1:1-Addukt von $(R,S)\text{-}4$ und THF hin. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von *G. Fraenkel et al.* überein.[45a]

Bei der Verwendung von Diethylether als koordinierendem Zusatz wurden in zwei voneinander unabhängigen Ansätzen gelbe Einkristalle bereits bei Raumtemperatur erhalten. Jedoch machte die Untersuchung von jeweils zehn willkürlich ausgewählten Kristallen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse deutlich, dass es sich dabei um das nicht koordinierte Edukt $[(R)\text{-Lithiophenylmethyl}][(\text{S})\text{-}2\text{-}(\text{methoxymethyl})\text{-pyrrolidinomethyl}]\text{dimethylsilan}$ $[(R,S)\text{-}4]$ handelte (Vergleich der Zellkonstanten) (Schema 47).

In Gegenwart der zweizähligen Liganden TMEDA und DABCO verringerte sich die Löslichkeit der jeweils entstandenen Lithium-Verbindung deutlich, so dass beide

Lithium-Verbindungen bereits bei Raumtemperatur als gelbe mikrokristalline Pulver ausfielen. Das Lösen bei Raumtemperatur durch Zusetzen geringer Mengen an Toluol und Aufbewahren der Lösungen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ brachte nach 21 Tagen Einkristalle beider Verbindungen (R,S) -4·TMEDA und (R,S) -4·DABCO hervor, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (Beschreibung der Molekülstrukturen im Kristall in Kapitel 4.2.3). Eine Lithiierung des (Aminomethyl)silans (S) -3 in Gegenwart der beiden Liganden in Toluol, die zu einer klaren Lösung bei Raumtemperatur führte, und anschließendes Übersichten der Lösung mit *n*-Pentan lieferte ebenfalls Einkristalle beider Verbindungen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Schema 47).

4.2.3 Beschreibungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von (R,S) -4·TMEDA und (R,S) -4·DABCO

Die Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur des Lithiumalkyls (R,S) -4·TMEDA im Kristall. Die Verbindung kristallisierte aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Die asymmetrische Einheit von $\text{Di-}\{[R]\text{-[lithiophenylmethyl]}\}\text{dimethyl}\{[(S)\text{-2-methoxymethyl}]\text{pyrrolidinomethyl}\}\text{silan}\cdot\mu\text{-TMEDA}$ [(R,S) -4·TMEDA] enthält *ein* Molekül. Das Molekül bildet ein durch TMEDA überbrücktes dimeres Aggregat, in dem die beiden Stickstoffatome des zweizähligen Aminliganden jeweils das Lithium-Zentrum einer Silaneinheit koordinieren. (Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden verbrückten Silaneinheiten wird bei der weiteren Diskussion nur auf die Bindungslängen und –winkel *einer* der beiden metallierten Silaneinheiten des Dimers eingegangen).

Das Lithium-Zentrum findet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie und bildet einen Kontakt zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(3), einen Kontakt zum Sauerstoffatom O(1) des Methoxymethyl-Substituenten sowie zwei Lithium-Stickstoff-Kontakte zu den Stickstoffatomen N(1) und N(3) des Pyrrolidins und des TMEDAs aus.

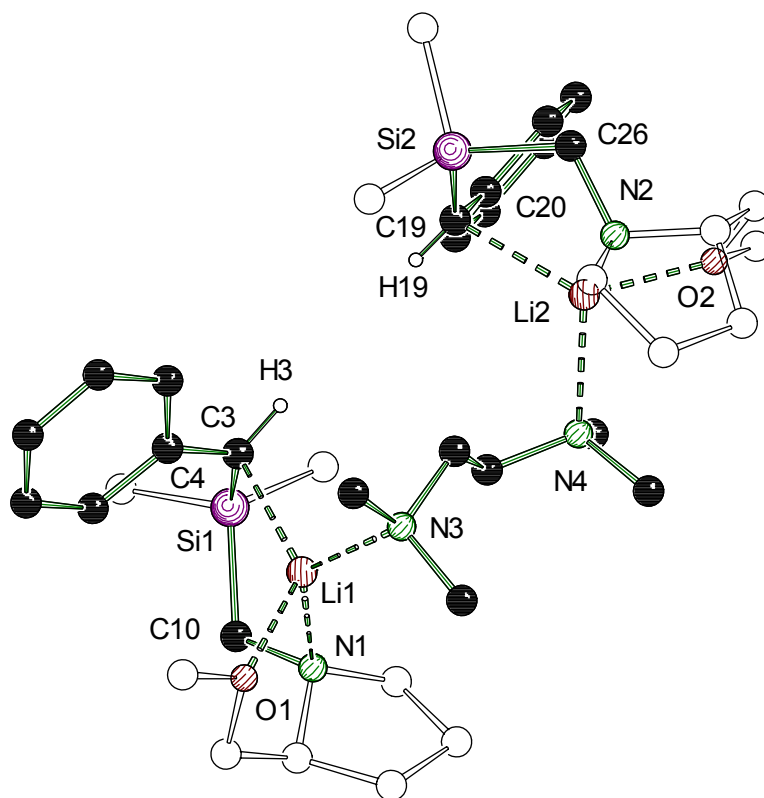


Abb. 27 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung (*R,S*)-4-TMEDA im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(3) 1.817(2), Li(1)-C(3) 2.254(4), C(3)-C(4) 1.430(3), N(1)-Li(1) 2.185(4), N(3)-Li(1) 2.171(4), O(1)-Li(1) 1.993(4), C(3)-Si(1)-C(10) 110.19(10), Li(1)-C(3)-Si(1)-C(4) 96.5(2), Si(2)-C(19) 1.809(2), Li(2)-C(19) 2.254(5), C(19)-C(20) 1.437(3), N(2)-Li(2) 2.185(4), N(4)-Li(2) 2.161(4), O(2)-Li(2) 2.013(4), C(19)-Si(2)-C(26) 109.75(12).

Das metallierte Kohlenstoffatom C(3) ist leicht pyramidalisiert. So ergibt sich an der „carbanionischen“ Einheit, bestehend aus Si(1), C(3), C(4) und H(3), eine Winkelsumme von 354°. Trotzdem handelt es sich bei dem tetrakoordinierten Kohlenstoff-Zentrum C(3) aufgrund des Li(1)-C(3)-Kontaktes um ein stereogenes Zentrum, das in (*R*)-Konfiguration vorliegt; der Abstand Li(1)-C(3) beträgt 2.254(4) Å. Der *intramolekulare* Stickstoff-Lithium-Kontakt N(1)-Li(1) = 2.185(4) Å und der *intermolekulare* Stickstoff-Lithium-Kontakt N(3)-Li(1) = 2.171(4) Å sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang.

Als Folge des Stabilisierungseffekts, den Siliciumatome auf vicinale metallierte Kohlenstoff-Zentren haben (zusätzlich zur Stabilisierung durch den Phenyl-Substituenten), ist die Si(1)-C(3)-Bindung mit 1.817(2) Å deutlich kürzer als die Si(1)-C(10)-Bindung, die 1.916(2) Å lang ist. Vergleicht man die C-C-Abstände im Phenylring mit denen der Lithium-Verbindung **57**, die nicht an der Benzylposition

lithiiert ist, so macht sich ebenfalls ein Einfluss der Metallierung bemerkbar. So sind die C-C-Abstände zwischen dem *ipso*- und den beiden *ortho*-Kohlenstoff-Zentren verlängert: C(4)-C(5) = 1.419(4) und C(4)-C(9) = 1.427(3) Å verglichen mit 1.378(4) und 1.390(4) Å.

Tab. 3 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO.

Verbindung	(<i>R,S</i>)-4·TMEDA	(<i>R,S</i>)-4·DABCO
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₈ Li ₂ N ₄ O ₂ Si ₂	C ₂₂ H ₃₈ LiN ₃ OSi · C ₆ H ₅ CH ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	683.02	487.72
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	13.882(3)	10.1371(19)
<i>b</i> [Å]	17.225(3)	11.711(2)
<i>c</i> [Å]	17.575(4)	13.055(3)
β [°]	–	112.297(3)
Zellvolumen [Å ³]	4202.6(15)	1433.9(5)
<i>Z</i>	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.080	1.130
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.119	0.107
<i>F</i> (000)	1496	532
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.20 × 0.20	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.42-50.00	3.38-50.00
Index-Breite	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	36683	21995
Unabhängige Reflexe	7407 (<i>R</i> _{int} = 0.1065)	4486 (<i>R</i> _{int} = 0.0867)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7407 / 0 / 451	4486 / 1 / 324
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.018	1.062
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0439, <i>wR</i> 2 = 0.1052	<i>R</i> 1 = 0.0685, <i>wR</i> 2 = 0.1544
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0517, <i>wR</i> 2 = 0.1088	<i>R</i> 1 = 0.0711, <i>wR</i> 2 = 0.1560
Absoluter Strukturparameter	–0.01(10)	0.2(2)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.380 und –0.276	0.292 und –0.299

Die Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur des Lithiumalkyls (*R,S*)-4·DABCO im Kristall (ein Toluol-Molekül, das Teil der Kristallstruktur dieser Verbindung ist, wurde in der Abbildung vernachlässigt, da es keine erkennbaren Wechselwirkungen mit dem Lithiumalkyl eingeht). Die Verbindung (*R,S*)-4·DABCO kristallisierte aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$.

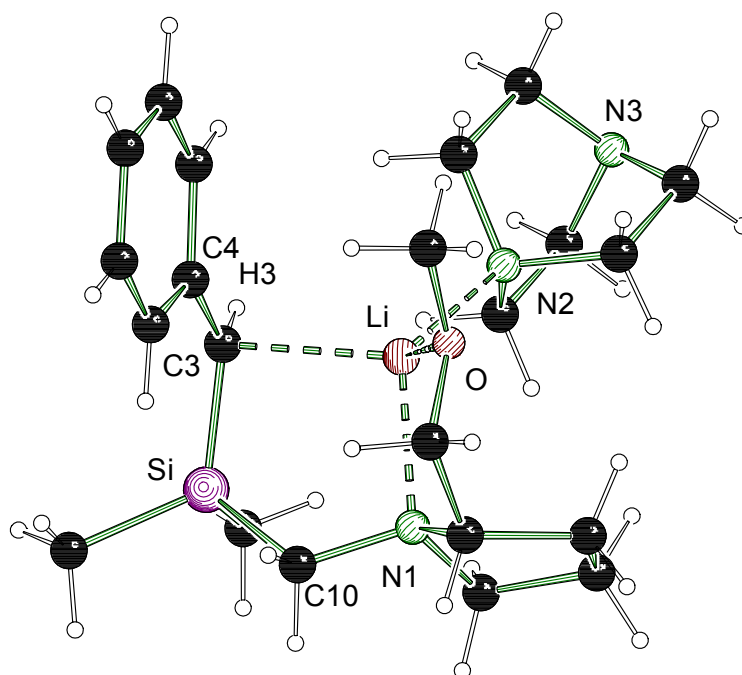


Abb. 28 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung (*R,S*)-4·DABCO im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(3) 1.814(5), Si-C(10) 1.895(5), Li-C(3) 2.279(9), C(3)-C(4) 1.428(7), N(1)-Li 2.138(9), N(2)-Li 2.102(9), O-Li 1.992(9), C(3)-Si(1)-C(10) 109.7(2), Li-C(3)-Si-C(4) 101.6(6).

Die asymmetrische Einheit von [(*R*)-(Lithiophenylmethyl)]dimethyl{[(*S*)-2-methoxymethyl]pyrrolidinomethyl}silan·DABCO [(*R,S*)-4·DABCO] enthält *ein* Molekül des Lithiumalkyls sowie ein Toluol-Molekül aus dem Lösungsmittel. Im Gegensatz zum TMEDA-Addukt (*R,S*)-4·TMEDA überbrückt der zweizählige DABCO-Ligand nicht zwei Silaneinheiten, sondern koordiniert nur mit dem Stickstoff-Zentrum N(2) das Lithium-Zentrum. Der Grund dafür ist im weniger flexiblen Molekülgerüst des starreren DABCO-Liganden zu suchen. So würde es zwischen den beiden verbrückten Silaneinheiten zu sterischen Wechselwirkungen kommen [vgl. Molekülstruktur der Verbindung (*R,S*)-4·TMEDA in Abb. 27].

Das Lithium-Zentrum findet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie, bildet dabei einen Kontakt zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(3)

aus, sowie einen Kontakt zum Sauerstoffatom O(1) des Methoxymethyl-Substituenten und zwei Lithium-Stickstoff-Kontakte zu den Stickstoffatomen N(1) und N(2) des Pyrrolidins und des DABCOs.

Auch in diesem Lithiumalkyl ist das metallierte Kohlenstoffatom C(3) leicht pyramidalisiert. An der „carbanionischen“ Einheit, bestehend aus Si(1), C(3), C(4) und H(3), errechnet sich eine Winkelsumme von 358° . Trotzdem handelt es sich bei dem tetrakoordinierten Kohlenstoff-Zentrum C(3) aufgrund des Li(1)-C(3)-Kontaktes um ein stereogenes Zentrum, das in (*R*)-Konfiguration vorliegt; der Abstand Li(1)-C(3) beträgt 2.279(9) Å. Die beiden Stickstoff-Lithium-Abstände sind im Vergleich zum TMEDA-Addukt (*R,S*)-4·TMEDA leicht verkürzt, aber auch hier innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang: N(1)-Li(1) = 2.138(9) Å (*intramolekular*) sowie N(2)-Li(1) = 2.102(9) Å (*intermolekular*).

Als Folge des Stabilisierungseffekts von vicinalen Siliciumatomen auf metallierte Kohlenstoff-Zentren (zusätzlich zur Stabilisierung durch den Phenyl-Substituenten) ist die Si(1)-C(3)-Bindung mit 1.814(5) Å deutlich kürzer als die Si(1)-C(10)-Bindung, die 1.895(5) Å lang ist. Vergleicht man die C-C-Abstände im Phenylring mit denen der Lithium-Verbindung **57**, die nicht an der Benzylposition lithiiert ist, so macht sich ebenfalls ein Einfluss der Metallierung bemerkbar. So sind die C-C-Abstände zwischen dem *ipso*- und den beiden *ortho*-Kohlenstoff-Zentren verlängert: C(4)-C(5) = 1.419(7) und C(4)-C(9) = 1.425(7) Å verglichen mit 1.378(4) und 1.390(4) Å.

4.2.4 Vergleich der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von (*R,S*)-4·TMEDA, (*R,S*)-4·DABCO und (*R,S*)-4

Die beiden in diesem Kapitel vorgestellten und durch externe Donor-Moleküle koordinierten Lithiumalkyle (*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO sollen mit dem rein intramolekular koordinierten Lithiumalkyl (*R,S*)-4 (siehe Kapitel 2.1) verglichen werden. Die drei lithiierten (Aminomethyl)benzylsilane tragen das Lithium-Zentrum jeweils an der Benzylposition. Das benzyliche Kohlenstoff-Zentrum ist als stereogenes metalliertes Zentrum in allen drei Fällen (*R*)-konfiguriert. Die Kohlenstoff-Lithium-Abstände der Verbindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und sind vergleichbar mit denen ähnlicher Lithiumalkyle. [42,46] Dies macht umso deutlicher, dass gerade die beiden intermolekular koordinierten Lithiumalkyle

(*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO nicht die Eigenschaften eines Lithium-Carbanionenpaares aufweisen, denn das Lithium-Zentrum wird weder durch das DABCO-Molekül noch durch das gut chelatisierende TMEDA vom metallierten Kohlenstoffatom abgelöst. Die Unterschiede in den übrigen Bindungslängen sind nicht signifikant.

Im Falle des lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans (*R,S*)-4, das kein externes Donormolekül trägt, ist die „carbanionische“ Einheit planar, d. h. die direkt benachbarten Zentren H(3), C(4) und Si liegen zusammen mit C(3) in einer Ebene. Die beiden extern koordinierten Lithiumalkyle (*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO sind – wenn auch geringfügig – pyramidalisiert. Bei der Betrachtung der Winkelsummen von 354 bzw. 358° wird dies deutlich. Die Torsionswinkel, die das Lithium-, das Silicium-, das metallierte Kohlenstoff- und das *ipso*-Kohlenstoff-Zentrum einschließen, liegen zwischen 96.5(2) und 104.1(7)° und verdeutlichen, dass die Lithium-Zentren quasi senkrecht über den „Ebenen“ der „carbanionischen“ Einheiten stehen. Die wichtigsten Strukturparameter der drei Molekülstrukturen sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

Tab. 4 Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der Molekülstrukturen der Verbindungen (*R,S*)-4, (*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO im Kristall.⁴

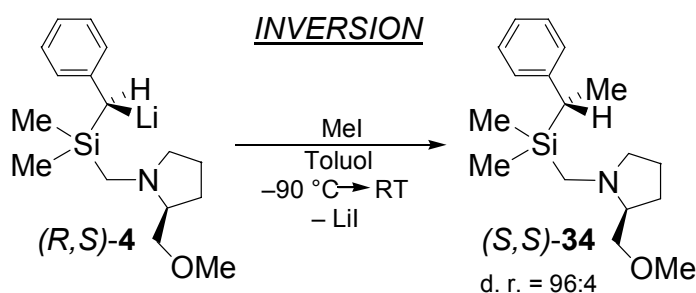
Verbindung	(<i>R,S</i>)-4	(<i>R,S</i>)-4·TMEDA	(<i>R,S</i>)-4·DABCO
Absolute Konfiguration an C(3)	(<i>R</i>)	(<i>R</i>)	(<i>R</i>)
Winkelsumme an C(3) [°]	360	354	358
Si(1)-C(3)* bzw. Si-C(3) [Å]	1.797(7)*	1.817(2)*	1.814(5)
Li(1)-C(3)* bzw. Li-C(3) [Å]	2.269(14)*	2.254(4)*	2.279(9)
Li(1)-N(1)* bzw. Li-N(1) [Å]	2.183(12)*	2.185(4)*	2.138(9)
Li-N(3)* bzw. Li-N(2) [Å]	–	2.171(4)*	2.102(9)
Li(1)-O(1)* bzw. Li-O [Å]	1.949(13)*	1.993(4)*	1.992(9)
C(3)-C(4) [Å]	1.419(9)	1.430(3)	1.428(7)
C(4)-C(5) [Å]	1.422(9)	1.419(4)	1.419(7)
C(5)-C(6) [Å]	1.412(11)	1.386(4)	1.372(7)
C(6)-C(7) [Å]	1.390(12)	1.394(4)	1.375(8)
C(7)-C(8) [Å]	1.405(11)	1.370(5)	1.387(8)
C(8)-C(9) [Å]	1.369(10)	1.400(4)	1.368(8)
C(9)-C(4) [Å]	1.446(9)	1.427(3)	1.425(7)
Li(1)-C(3)-Si(1)-C(4)* bzw. Li-C(3)-Si-C(4) [°]	104.1(7)*	96.5(2)*	101.6(6)

⁴ Mit * gekennzeichnete Werte beziehen sich auf die mit * markierten Bindungslängen und –winkel.

4.2.5 Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(S)-(1-phenylethyl)]silan [(S,S)-34] durch Umsetzung von (R,S)-4 mit Iodmethan

Durch nucleophile Substitution wurde, ausgehend vom (Aminomethyl)(lithiophenylmethyl)silan (R,S)-4, durch Alkylierung mit Iodmethan [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(S)-(1-phenylethyl)]silan [(S,S)-34] dargestellt (Schema 48).

Um den stereochemischen Verlauf der Reaktion aufzuklären, wurden die erhaltenen Kristalle der Verbindung (R,S)-4 erneut gelöst. Als Lösungsmittel kam zunächst Toluol zum Einsatz, da die Lithium-Verbindung ebenfalls aus diesem unpolaren Solvens kristallisiert worden war und so eine höchstmögliche Integrität der Reaktionsbedingungen gewährleistet wurde. Nach Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde stöchiometrisch pures Iodmethan zugegeben und die Reaktionsmischung langsam im Kühlbad auf Raumtemperatur erwärmt. Entstandenes Lithiumiodid wurde durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wurde ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 92 % erhalten, welches durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt wurde. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie am Rohprodukt der Verbindung (S,S)-34 konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion eines der beiden möglichen Diastereomeren zu 96 % vorlag (d. r. = 96:4) (Schema 48).



Schema 48

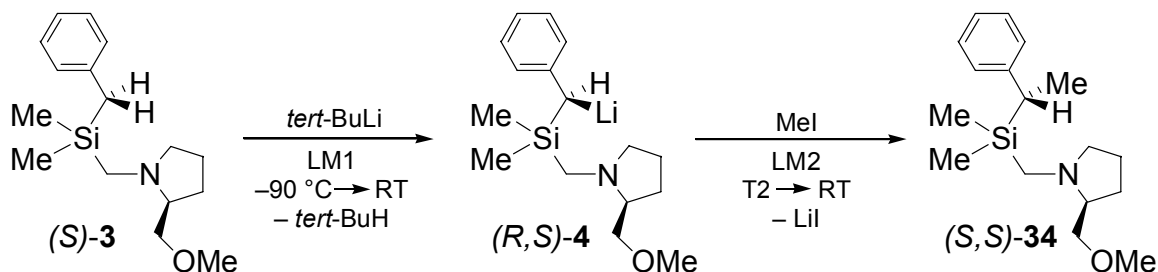
Um zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des neu entstandenen stereogenen Zentrums auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zurückgreifen zu können, musste die Verbindung (S,S)-34 derivatisiert und kristallisiert werden, ohne dass sich die absoluten Konfigurationen im Molekül dabei verändern. Dazu wurde die ölige Verbindung durch Protonierung in das entsprechende Ammoniumhalogenid (S,S)-

34·HI überführt (siehe Kapitel 4.2.6). Durch Kristallisation und anschließende röntgenkristallographische Untersuchung konnte die absolute Konfiguration am benzylichen Kohlenstoff-Zentrum auf (*S*) festgelegt werden (Beschreibung der Molekülstruktur im Kristall in Kapitel 4.2.7). Dies gelang zum einen durch die Bestimmung der relativen Konfiguration, unter der Annahme, dass sich bei allen Umsetzungen die absolute Konfiguration des stereogenen Zentrums des (Aminomethyl)-Substituenten nicht verändert. Zum anderen ist im Molekül neben dem Silicium-Zentrum mit dem Iodid-Anion ein Schweratom enthalten, das eine Bestimmung der absoluten Konfiguration durch anomale Röntgenbeugung ermöglicht. Somit konnte der stereochemische Verlauf der Umsetzung von [(*R*)-Lithiophenylmethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*R,S*)-**4**] mit Iodmethan anhand rein experimenteller Befunde ohne stereochemische Spekulationen aufgeklärt werden.

Dies ist ein entscheidender Beitrag zur Diskussion um den stereochemischen Verlauf von Substitutionsreaktionen an enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen.[43,60] Neben der Bestimmung der absoluten Konfiguration konnte durch ¹H-NMR-Spektroskopie an der Verbindung (*S,S*)-**34**·HI nach der Kristallisation ein Diastereomerenverhältnis d. r. [(*S,S*) : (*R,S*)] > 98:2 ermittelt werden. Da das lithiierte (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-**4** in Form des (*R,S*)-Diastereomers vorliegt, kommt es bei der elektrophilen Substitution durch Iodmethan zur Inversion der Konfiguration am stereogenen α -Kohlenstoff-Zentrum. Nach Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde das Ammoniumhalogenid (*S,S*)-**34**·HI durch basische Aufarbeitung mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wieder in Verbindung (*S,S*)-**34** überführt.

Die Reaktion des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** mit Iodmethan wurde ebenfalls unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der Temperaturen der Abfangreaktion auf die Selektivität untersucht (in Tab. 5 sind die Ergebnisse der verschiedenen Reaktionen zusammengefasst). Hierbei wurde das Silan (*S*)-**3** sowohl in Toluol als auch in THF (LM1 in Tab. 5) gelöst und nach Abkühlen auf -90 °C mit *tert*-Butyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für eine Stunde ruhen gelassen und dabei je nach Umsetzung ein zweites Lösungsmittel hinzugefügt (LM2 in Tab. 5). Die anschließenden Abfangreaktionen mit dem Halogenalkan wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (T2 in Tab. 5) und nach Erwärmen auf

Raumtemperatur entstandenes Lithiumiodid durch Filtration abgetrennt. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt. Das jeweilige Diastereomerenverhältnis wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt (Schema 49, Tab. 5).



Tab. 5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (R,S) -4 mit MeI.

Lösungsmittel Lithiierung (LM1)	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Anmerkungen	Lösungsmittel Abfangreaktion (LM2)	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	d. r.-Wert [(S,S):(R,S)]
Toluol	-90		Toluol	-10	96:4
Toluol	-90		Toluol	-90	96:4
Toluol	-90		Toluol	-115	96:4
Toluol	-90	1)	Toluol/THF	-15	96:4
Toluol	-90	1)	Toluol/THF	-100	96:4
Toluol	-90	2)	Toluol/THF	-90	96:4
Toluol	-90	3)	Toluol/THF	-90	96:4
Toluol	-90		Toluol/Et ₂ O	-90	98:2
THF	-90		THF	-8	85:15
THF	-90		THF	-15	80:20
THF	-90		THF	-30	75:25
THF	-90		THF	-100	68:32
THF	-90	4)	THF	-90	60:40

1) Zugabe des THF nach erneutem Abkühlen auf Abfangtemperatur; 2) Zugabe des THF bei RT, anschließend 40 min ruhen an RT; 3) Zugabe des THF bei RT, anschließend 70 min an RT; 4) Abfangreaktion direkt nach der Metallierung bei -90 °C.

Der Vergleich der NMR-Daten zeigte, dass bei den Reaktionen im unpolaren Lösungsmittel Toluol die Selektivität der Reaktion nahezu ausschließlich von den Bedingungen der Metallierung abhängt, denn weder eine Veränderung der Abfangtemperatur T2 noch der Zusatz des polaren Lösungsmittels THF bei der Abfangreaktion hatte einen erkennbaren Einfluss auf die Selektivität der Gesamtreaktion. Lediglich der Zusatz von Diethylether zur Lösung des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** sorgte für eine Steigerung des d. r.-Wertes der Abfangreaktion von 96:4 auf einen Wert größer 98:2.

Bei der Durchführung der gesamten Sequenz Metallierung-Abfangreaktion im Lösungsmittel THF stellte sich heraus, dass die Temperatur der Abfangreaktion eine entscheidende Rolle spielt. Dabei zeigte sich, dass die Selektivität der Reaktion proportional zur Temperatur ist, d. h. bei hoher Temperatur wurde eine hohe, bei niedriger Temperatur dagegen eine niedrige Selektivität beobachtet. Damit unreproduzierbare Unregelmäßigkeiten bei der Metallierungsreaktion dabei ausgeschlossen werden konnten, wurden die entsprechenden Abfangreaktionen mit einer Charge an (*R,S*)-**4** wiederholt, die aus ein und derselben Metallierungsreaktion hervorging. Trotz der Reproduzierbarkeit dieses Phänomens ist die Deutung des beobachteten Trends schwierig, da es sich bei der untersuchten Reaktion um ein komplexes System handelt. Eine mögliche Ursache kann die Abhängigkeit des Aggregationsgrades des Lithiumalkyls von der Temperatur sein. Nachdem dafür jedoch noch keine experimentellen Belege vorliegen, müssen zur Aufklärung dieser interessanten Beobachtung weitere Studien angestrebt werden, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

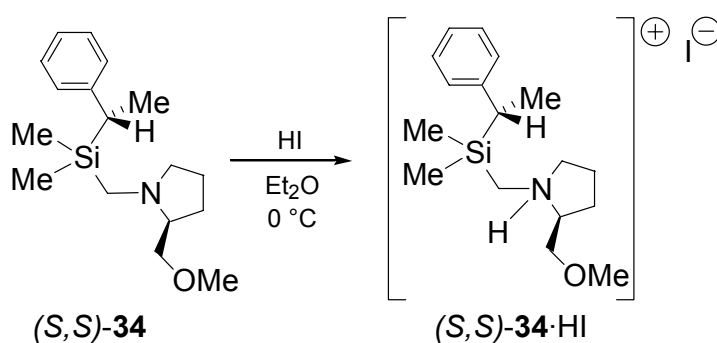
Im polaren Lösungsmittel THF hängt die Selektivität der Reaktion, im Gegensatz zum Lösungsmittel Toluol, von den Bedingungen der jeweiligen Abfangreaktion ab. Darüber hinaus fällt auf, dass sich eine Metallierung von (*S*)-**3** im Lösungsmittel THF anders auf die Stereoselektivität auswirkt, als die Beimengung von THF nach erfolgter Lithiierung des Silans. Dies lässt vermuten, dass *tert*-Butyllithium eine Reaktion mit dem Lösungsmittel THF eingeht. Bei dieser unerwünschten Reaktion werden unter anderem Alkoholate und Carbonyl-Verbindungen gebildet,^[61] die durch Veränderung des Aggregationsverhaltens des *tert*-Butyllithiums und durch Wechselwirkungen mit der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** Einfluss auf die Stereoselektivität und die konfigurative Stabilität nehmen können. Ein eindrucksvolles Beispiel, bei dem es zur Steigerung der Reaktivität einer strukturverwandten

Alkylolithiumbase durch ein unsymmetrisches Aggregat kommt, ist aus der eigenen Arbeitsgruppe bekannt.[17]

In Gegenwart von Diethylether bei der Abfangreaktion konnte das höchste Diastereomerenverhältnis von d. r. = 98:2 beobachtet werden. Dies ist, ebenso wie die Resultate in THF als Lösungsmittel, im Einklang mit den Ergebnissen der Gruppe von *T. H. Chan* und Mitarbeitern.[41a]. Alle Reaktionen hatten gemeinsam, dass das angereicherte Hauptstereoisomer in jedem Fall das (*S,S*)-Diastereomer war (bestimmt durch Vergleich der NMR-Spektren).

4.2.6 Darstellung von [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(*S*)-(1-phenylethyl)]silan·HI [(*S,S*)-34·HI]

Die Überführung des Produktes (*S,S*)-**34** in ein kristallines Ammoniumhalogenid verfolgte zwei Ziele. Zum einen sollte das Produkt durch Kristallisation von letzten Verunreinigungen befreit werden (Anreicherung eines Diastereomers), zum anderen sollte es zur Bestimmung der absoluten Konfiguration einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.



Schema 50

Das Öl der in Kapitel 4.2.5 beschriebenen Verbindung (*S,S*)-**34** wurde dazu in Diethylether gelöst und bei 0 °C mit einer stöchiometrischen Menge an Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether versetzt (Schema 50). Nach Rühren für eine Minute wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das resultierende farblose Öl in Dichlormethan gelöst. Durch Überschichten mit *n*-Pentan erhielt man

farblose Nadeln des Ammoniumhalogenids (S,S)-**34**·HI. Die überstehende Lösung wurde entfernt und die Kristalle mit *n*-Pentan gewaschen (Schema 50).

Durch die anschließende Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass durch die Umsetzung mit Chlorwasserstoff nicht, wie erwartet, ein Ammoniumchlorid, sondern ein Ammoniumiodid (S,S)-**34**·HI entstanden war. Dies ist wahrscheinlich auf eine nicht zu vernachlässigende Löslichkeit des bei der Methylierung anfallenden Lithiumiodids zurückzuführen. Die nicht abtrennbaren Iodidionen werden bevorzugt als Gegenionen im kristallinen Festkörper der Verbindung (S,S)-**34**·HI eingebaut. Die Verbindung (S,S)-**34**·HI wurde unabhängig von diesem Experiment durch Reaktion des methylierten (Aminomethyl)benzylsilans (S,S)-**34** mit Iodwasserstoff (Lösung in Diethylether) dargestellt.

Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass es sich im Falle des Ammoniumiodids (S,S)-**34**·HI, und somit auch im Falle der korrespondierenden freien Base (S,S)-**34**, um das (S,S)-Diastereomer handelt (siehe Kapitel 4.2.7). Somit ergibt sich für den stereochemischen Verlauf der Methylierung des Lithiumalkyls (R,S)-**34** mit Iodmethan die Inversion am benzylicen Kohlenstoff-Zentrum.

4.2.7 Beschreibung der Molekülstruktur von [(S,S)-**34**·HI]

Die Abbildung 29 zeigt die Molekülstruktur des Ammoniumiodids (S,S)-**34**·HI im Kristall. Die Verbindung kristallisierte aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$.

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von Verbindung (S,S)-**34**·HI befinden sich zwei kristallographisch unabhängige monomere Silaneinheiten. In beiden Silaneinheiten liegen die stereogenen Benzylkohlenstoff-Zentren in der (S)-Konfiguration vor. Die Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln sind nicht signifikant, mit der Ausnahme zweier Wasserstoff-Brückenbindungen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

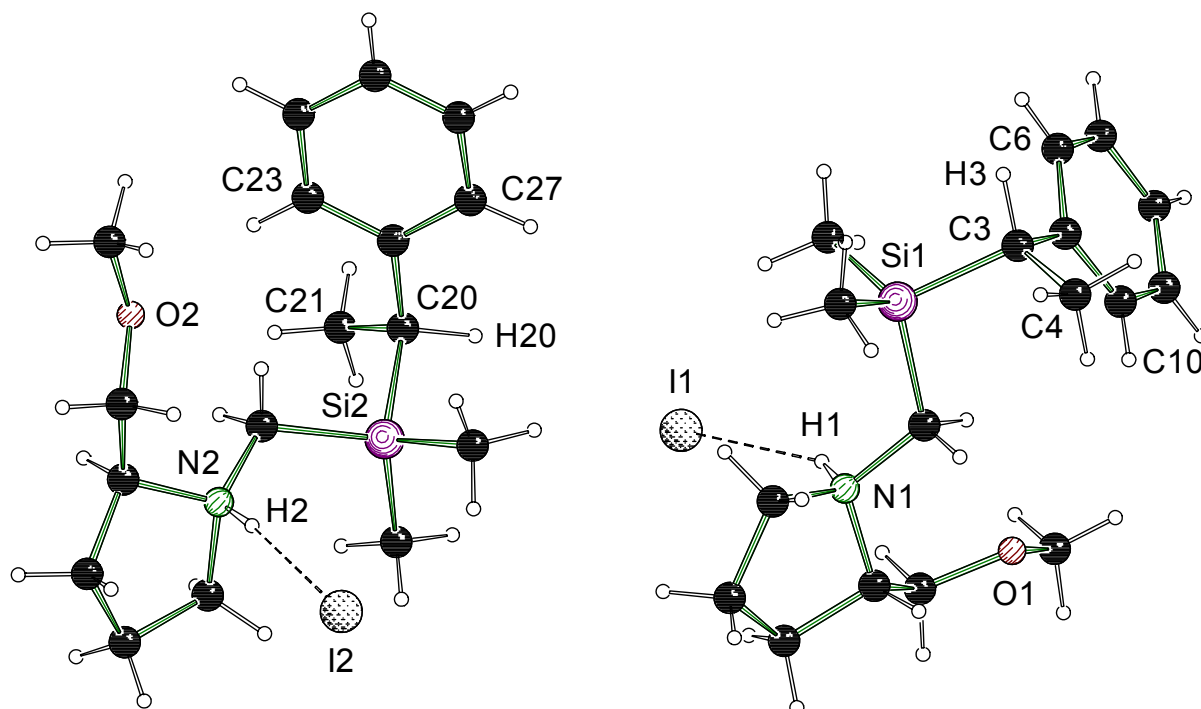


Abb. 29 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ammoniumiodids (*S,S*)-**34**·HI im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(3) 1.914(9), Si(1)-C(11) 1.910(7), C(3)-C(5) 1.486(12), C(5)-C(10) 1.393(12), C(5)-C(6) 1.419(12), H(1)-I(1) 2.7(1), C(3)-Si(1)-C(11) 104.2(3), N(1)-H(1)-I(1) 151(9), Si(2)-C(20) 1.897(8), Si(2)-C(28) 1.906(7), C(20)-C(22) 1.51(1), C(22)-C(27) 1.38(1), C(22)-C(23) 1.40(1), H(2)-I(2) 2.6(1), C(20)-Si(2)-C(28) 104.0(3), N(2)-H(2)-I(2) 174(6).

Als Maß für den Stabilisierungseffekt der Silicium-Zentren auf vicinale metallierte Kohlenstoff-Zentren in den bisher vorgestellten lithiierten Benzylsilanen kann in dieser nichtmetallierten Verbindung die Gleichheit der Bindungen Si(1)-C(3) und Si(1)-C(11) angesehen werden. Diese beiden Bindungslängen unterscheiden sich in den metallierten Vertretern **57**·THF, **58**, (*R,S*)-**4**, (*R,S*)-**4**·TMEDA und (*R,S*)-**4**·DABCO deutlich, wobei die Verkürzung der Si-C(3)-Bindung auf Polarisierungseffekte des polarisierbaren Silicium-Zentrums zurückzuführen ist.

Es kommt in beiden Silaneinheiten zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen I(1)··H(1) und I(2)··H(2) zwischen den stark positivierten Wasserstoffatomen an den beiden Stickstoff-Zentren und den Iodid-Anionen. Die Abstände betragen jeweils H(1)-I(1) = 2.7(1) und H(2)-I(2) = 2.6(1) Å und sind damit innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Unterschiedlich sind hingegen die N-H-I-Winkel, die sich zu N(1)-H(1)-I(1) = 151(9)° und N(2)-H(2)-I(2) = 174(6)° errechnen. Damit ist letztere Wasserstoff-Brückenbindung nahezu linear, während erstere stärker abgewinkelt vorliegt.

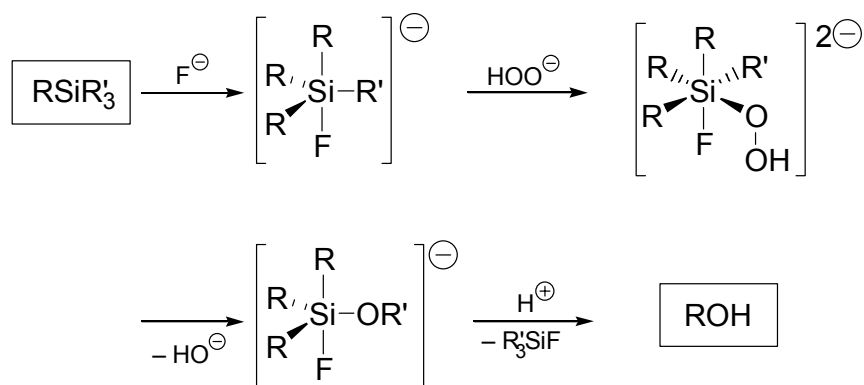
Tab. 6 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (S,S)-**34**·HI.

Verbindung	(S,S)- 34 ·HI
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₀ INOSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	419.41
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	12.079(3)
<i>b</i> [Å]	7.7174(12)
<i>c</i> [Å]	21.597(4)
β [°]	91.61(3)
Zellvolumen [Å ³]	2012.4(7)
Z	4
Berechnete Dichte μ [g·cm ⁻³]	1.384
Absorptionskoeffizient ρ [mm ⁻¹]	1.651
<i>F</i> (000)	856
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich 2θ [°]	5.00-52.00
Index-Breite	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	19897
Unabhängige Reflexe	7917 (<i>R</i> _{int} = 0.0458)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7917 / 1 / 403
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.076
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0518, <i>wR</i> 2 = 0.1326
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0581, <i>wR</i> 2 = 0.1359
Absoluter Strukturparameter	0.01(3)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.085 und -1.260

4.2.8 Spaltung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(S)-(1-phenylethyl)]silan [(S,S)-**34**] zu (S)-1-Phenylethanol [(S)-**6**]

Alkohole stellen durch die vielseitige OH-Funktionalität eine der wichtigsten funktionellen Gruppen in der organischen Synthesechemie dar. Durch die *Tamao*-Reaktion besteht die Möglichkeit der selektiven Spaltung einer Silicium-Kohlenstoff-

Bindung. Angewendet auf hoch diastereomerenangereicherte und funktionalisierte (Aminomethyl)silane eröffnet sich so ein Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten chiralen Alkoholen. Bei dieser oxidativen Spaltung der Si-C-Bindung entstehen das entsprechende Fluorsilan und der substituierte Alkohol.[62a-d] Der Mechanismus der Reaktion, der auch durch quantenchemische Methoden hinterfragt wurde,[63] wird im Folgenden beschrieben. Penta- und hexakoordinierte Zwischenstufen werden dabei postuliert (Schema 51).

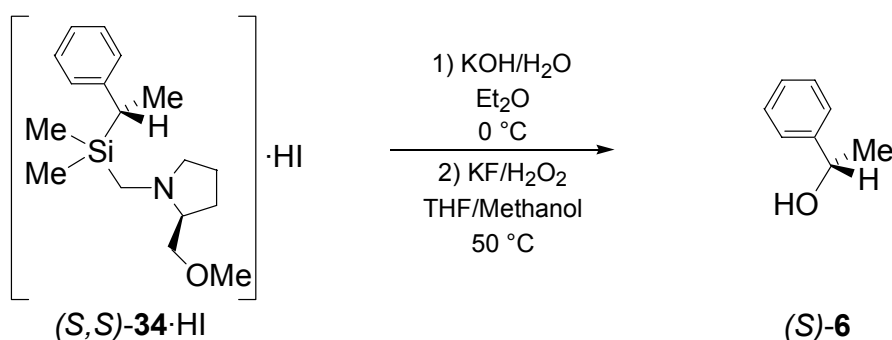


Schema 51 Von *K. Tamao* vorgeschlagener Mechanismus der *Tamao*-Reaktion.

Diese oxidative Spaltung der Si-C-Bindung mit Kaliumfluorid und Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Methanol ist literaturbekannt.[41c,62e] Die Literaturvorschriften von *T. H. Chan et al.* und *K. Itami et al.* unterscheiden sich dabei hauptsächlich in Reaktionstemperatur (Raum- bzw. Rückflusstemperatur) und Art der Aufarbeitung (sauer bzw. basisch).

Bei Vorversuchen zur Spaltung achiraler (Aminomethyl)benzylsilane, die nach beiden Vorschriften erfolgten, wurde durch Reaktionskontrolle (^1H -NMR-Spektroskopie) stets eine unvollständige Spaltungsreaktion festgestellt. Erst eine Änderung der Reaktionsbedingungen in Form einer Kombination beider Vorschriften führte zur vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner: Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluss sowie eine saure Aufarbeitung. Dazu wurde das alkylsubstituierte (Aminomethyl)benzylsilan (*S,S*)-**34** mit einer Mischung von Kaliumfluorid und Kaliumhydrogencarbonat in Methanol und THF vereint und wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (35 %) langsam zugetropft. Die Mischung wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur und für zehn Stunden bei 50 °C gerührt und nach Zusatz von

Natriumhydrogensulfit-Lösung wässrig-sauer aufgearbeitet. Das 1-Phenylethanol (*S*)-**6** wurde nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 98 % erhalten (Schema 52). Da der entstandene Alkohol (*S*)-**6** nur noch über ein Chiralitäts-Zentrum verfügt, ist eine Untersuchung der Stereoselektivität der Reaktion sowie die Zuordnung der Konfiguration durch einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht möglich. Die Arbeitsgruppe um *T. H. Chan* hatte die (*S*)-Konfiguration des Benzylalkohols (*S*)-**6** durch Gaschromatographie an chiraler Säule zugeordnet.[41a]



Schema 52

Sowohl *rac*-1-Phenylethanol als auch das reine (*R*)- bzw. (*S*)-Enantiomer sind käuflich erhältlich. Anhand des Racemats wurden zwei Lanthaniden-Shift-Reagenzien untersucht. Chirale F-Block-Übergangsmetall-Komplexe dieser Art können die Unterscheidung von Enantiomeren im NMR-Spektrum ermöglichen, indem sie mit beiden Stereoisomeren in Wechselwirkung treten. Die normalerweise isochronen NMR-aktiven Kerne der Enantiomere verlieren ihre Isochronie durch die Bildung diastereomerer Addukte.

rac-1-Phenylethanol wurde jeweils in Gegenwart von Europiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] $[\text{Eu}(\text{tfc})_3]$ und Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] $[\text{Er}(\text{tfc})_3]$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum untersucht (das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösungen war durch die starke Linienverbreiterung in Spektren höherer Ordnung kaum aussagekräftig). Dabei zeigte sich nur im Falle von $\text{Er}(\text{tfc})_3$ eine genügend große Differenz in der chemischen Verschiebung, so daß die beiden Signalsätze der Enantiomere unterschieden und unabhängig voneinander integriert werden konnten. So war es möglich, die beiden Enantiomere im NMR-Spektrum voneinander zu differenzieren. Es konnten vielmehr zur Bestimmung der absoluten

Konfiguration und der Stereoselektivität der Spaltungsreaktion die NMR-Spektren des synthetisierten 1-Phenylethanol (*S*)-**6** mit den Spektren des käuflichen Racemats bzw. des reinen (*R*)-Enantiomers verglichen werden. Alle NMR-Proben wurden in Chloroform-*d* gemessen und enthielten 20 Mol-% des Lanthaniden-Shift-Reagenzes [Er(tfc)₃] (Abb. 30).

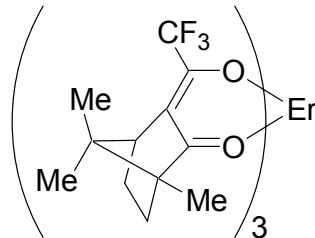


Abb. 30 Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] [Er(tfc)₃].

Im Falle von *rac*-1-Phenylethanol konnte durch Er(tfc)₃ eine Separierung des Resonanzsignals des *ipso*-Kohlenstoff-Zentrums am Aromaten und des Signals der Methylgruppe jeweils in zwei Singulettssignale beobachtet werden (Abb. 31).

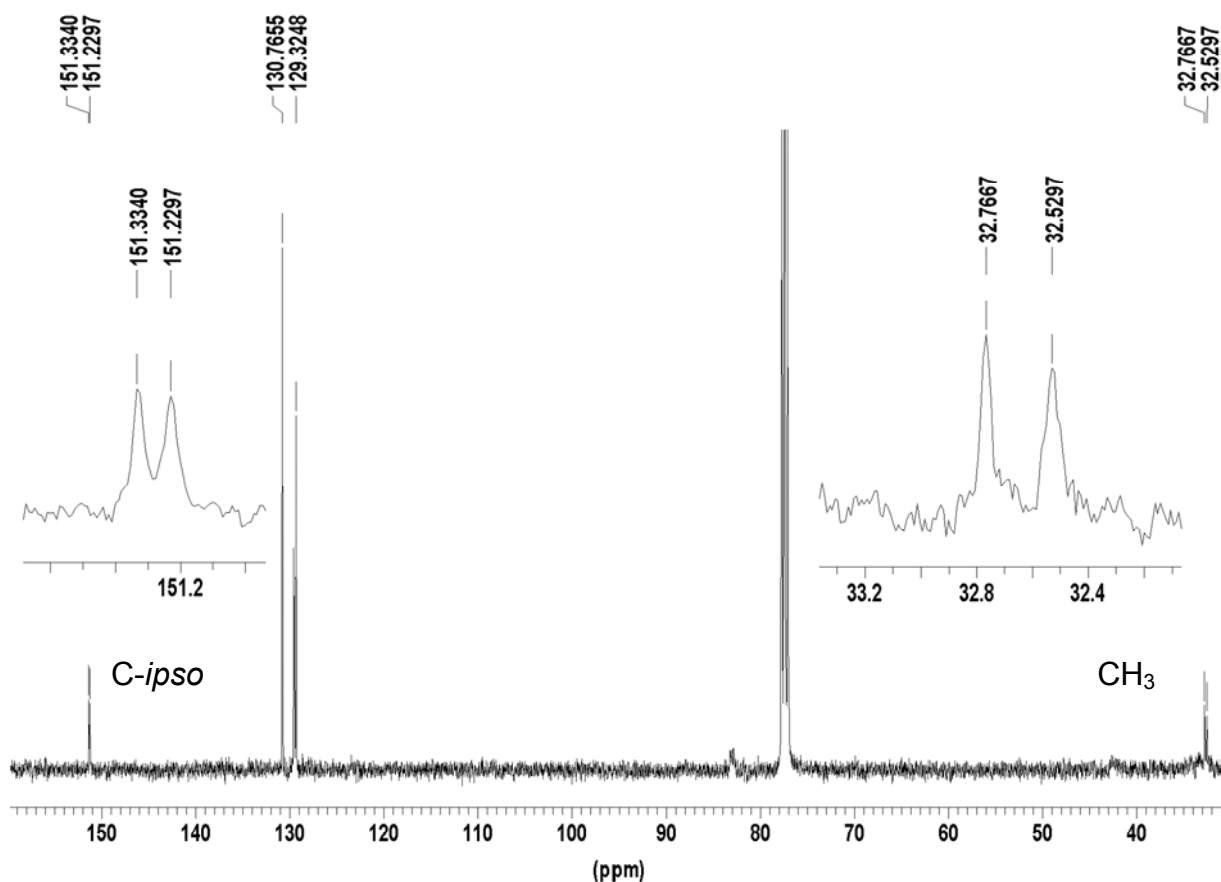


Abb. 31 ¹³C-NMR-Spektrum von *rac*-1-Phenylethanol + 20 Mol-% Er(tfc)₃.

Anschließend wurde zu dieser Probe ein Äquivalent des käuflichen (*R*)-1-Phenylethanol gegeben und das ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen (Abb. 32).

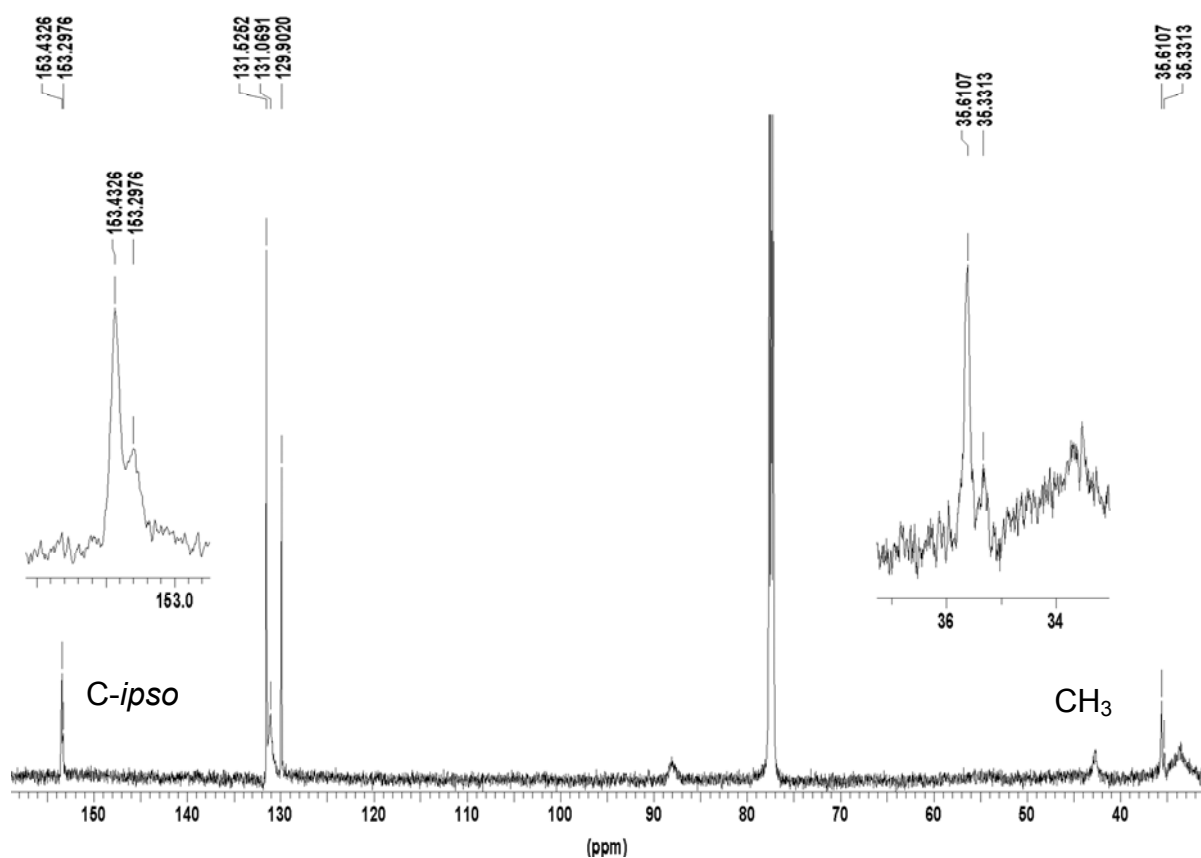


Abb. 32 ^{13}C -NMR-Spektrum von *rac*-1-Phenylethanol + 100 Mol-% (*R*)-1-Phenylethanol + 20 Mol-% $\text{Er}(\text{tfc})_3$.

Durch den Vergleich der beiden NMR-Spektren (siehe Abb. 31 und 32) war eine Zuordnung der Enantiomere und ihrer absoluten Konfiguration zu den jeweiligen Resonanzsignalen möglich, da sich nach Zugabe eines Äquivalentes des enantiomerenreinen (*R*)-Alkohols ein Integralverhältnis [(*R*)-**6**:(*S*)-**6**] = 3:1 eingestellt hatte.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des aus der eigenen Synthese hervorgegangenen Phenylethanol (*S*)-**6** zeigte in Gegenwart von $\text{Er}(\text{tfc})_3$ keine Aufspaltung der Signale, was im ^{13}C -NMR-Spektrum auf eine Stereoselektivität der Spaltungsreaktion von e. r. $\geq 97:3$ zugunsten eines Enantiomers schließen lässt (Abb. 33).

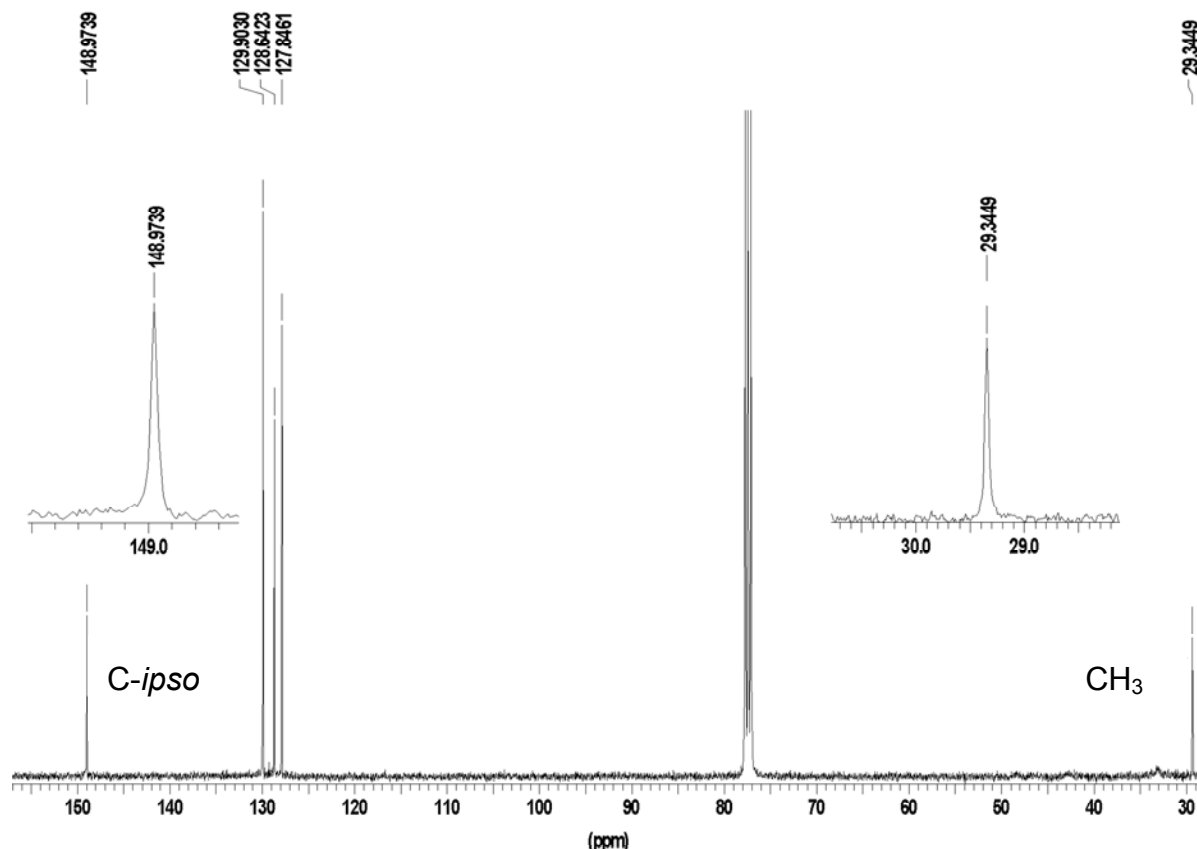


Abb. 33 ^{13}C -NMR-Spektrum von (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**6**] + 20 Mol-% $\text{Er}(\text{tfc})_3$.

Durch Zugabe von einem Stoffmengen-Äquivalent des käuflichen *rac*-Phenylethanol zum Produkt (*S*)-**6** der Reaktion wurden nach Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums zwei Singulettensignale für *ipso*-Kohlenstoff-Zentren im Verhältnis 3:1 beobachtet (Abb. 34). Da das niedrigere (linke) der beiden Resonanzsignale durch die vorangegangenen NMR-Experimente dem (*R*)-Enantiomer des 1-Phenylethanol zugeordnet werden kann, ist dem höheren (rechten) Resonanzsignal das (*S*)-Enantiomer zuzuordnen.

Somit konnte durch die gezeigten ^{13}C -NMR-Studien folgendes gezeigt werden: Die Si-C-Spaltungs- oder *Tamao*-Reaktion läuft am untersuchten diastereomerengereicherten (Aminomethyl)benzylsilan (*S,S*)-**34** nahezu quantitativ mit einer Stereoselektivität von e. r. $\geq 97:3$ unter Retention der Konfiguration am benzylicen Kohlenstoff-Zentrum ab, das entstandene 1-Phenylethanol (*S*)-**6** ist (*S*)-konfiguriert (Abb. 34).

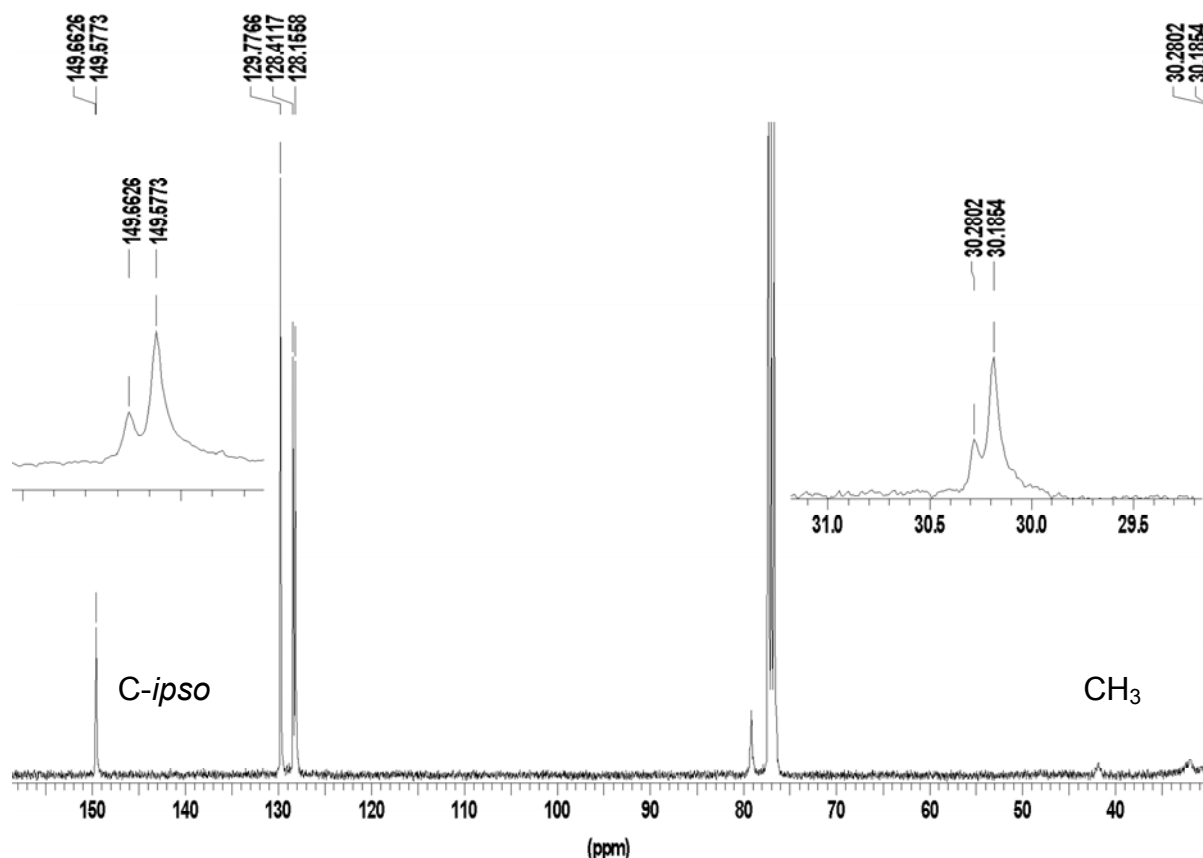


Abb. 34 ^{13}C -NMR-Spektrum von (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**6**] + 100 Mol-% *rac*-1-Phenylethanol + 20 Mol-% $\text{Er}(\text{tfc})_3$.

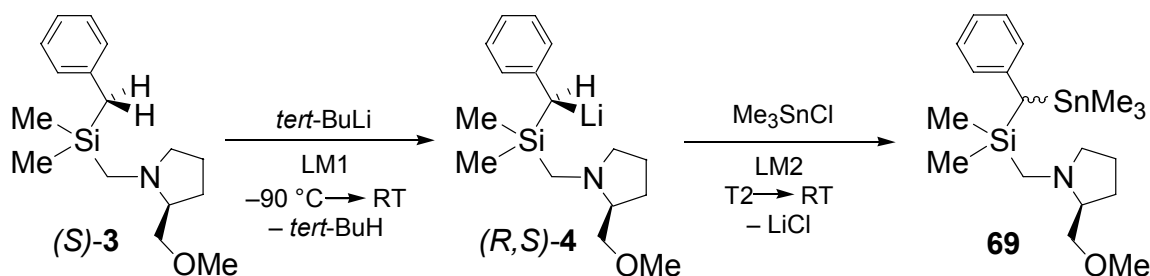
Damit war die Aussage von *T. H. Chan et al.* bestätigt, dass durch Spaltung des alkylierten Benzylsilans (*S,S*)-**34** zum entsprechenden Alkohol das (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**6**] entsteht (Retention der Konfiguration bei der *Tamao-Reaktion*). Die veränderten Bedingungen der Spaltungsreaktion änderten ebenfalls nichts an der hohen Stereoselektivität der Si-C-Spaltung.

4.2.9 Darstellung von [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan (**69**)

Chlortrialkylstannane haben sich im eigenen Arbeitskreis als bei tiefen Temperaturen selektiv reagierende Elektrophile etabliert und bieten sich daher als geeignete Abfangreagenzien an. Um die Ergebnisse der Abfangreaktionen mit Iodmethan (siehe Kapitel 4.2.5) zu untermauern, wurde das Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** mit Chlortrimethylstannan unter verschiedenen Bedingungen abgefangen. Durch massenspektrometrische (GC/MS-) Untersuchungen am dabei entstehenden (Amino-

methyl)[(trimethylstanno)methyl]silan **69** wurde unter Berücksichtigung der Resultate der Lithierungsexperimente aus Kapitel 4.1.1 sichergestellt, dass das chirale (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** durch *tert*-Butyllithium in allen Lösungsmitteln an der Benzylposition deprotoniert wird, und nicht an einer der beiden siliciumgebundenen Methylgruppen).

Die Reaktion mit der Zinn-Verbindung wurde bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dazu wurde das (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** im jeweiligen Lösungsmittel LM1 (Tab. 7a) gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *tert*-Butyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ggf. THF zu den Reaktionsgemischen in Toluol zugegeben (Tab. 7a) und die Ansätze bei verschiedenen Temperaturen T2 (Tab. 7a) mit Chlortrimethylstannan abfangen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile resultierte jeweils ein gelbes Öl, die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Das jeweilige Diastereomerenverhältnis wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt (Schema 53, Tab. 7a).



Schema 53

Der Vergleich der Daten der NMR-Spektren in reinem Toluol bzw. den Toluol/THF-Gemischen zeigte, dass die Abfangbedingungen keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion haben. Vielmehr geben die Reaktionsbedingungen der Metallierungsreaktion die Stereoselektivität der gesamten Reaktion vor. Sowohl der nachträgliche Zusatz des polaren Lösungsmittels THF, als auch die Durchführung der Reaktion bei verschiedenen Abfangtemperaturen zeigte keinen erkennbaren Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion. Daraus folgt, dass das resultierende

Diastereomerenverhältnis alleine von den Reaktionsbedingungen der Lithiierung abhängt und bei einer Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer sehr hohen Selektivität führt.

Bei der Durchführung der gesamten Reaktionssequenz (Deprotonierung und Abfangreaktion) in THF resultierte dagegen sowohl bei einer Abfangtemperatur von $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Diastereomeregemisch mit schlechten Diastereomerenverhältnissen. Dies ist in Einklang mit den Resultaten der Abfangreaktionen mit Iodmethan (siehe Kapitel 4.2.5). Auch hier hängt die Selektivität hauptsächlich von den Bedingungen bei der Metallierung ab, denn unterschiedliche Temperaturen bei der Abfangreaktion zeigen kaum Auswirkung auf die Selektivität der Reaktion (Tab. 7a). Damit bestätigt sich der große Einfluss des Lösungsmittels der Deprotonierungsreaktion: Zum einen scheint eine Lithiierung nur in unpolaren Lösungsmitteln selektiv zu verlaufen, zum anderen ist es entscheidend, ob das (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** in Gegenwart von THF metalliert wird, oder ob das THF erst nach vollendeter Metallierung zur weiteren Reaktion zugesetzt wird. Nach diesen Ergebnissen scheint die Stereoselektivität der Reaktion alleine von den Bedingungen der Metallierung abzuhängen, was aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse bei den Versuchen mit Iodmethan noch weiter untersucht werden muss.

Tab. 7a Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (*R,S*)-**4** mit Me_3SnCl – Teil I.

Lösungsmittel Lithiierung (LM1)	Temperatur Lithiierung (T1) [$^{\circ}\text{C}$]	Lösungsmittel Abfangreaktion (LM2)	Temperatur Abfangreaktion (T2) [$^{\circ}\text{C}$]	d. r.-Wert
THF	-90	THF	-10	55:45
THF	-90	THF	-100	60:40
Toluol	-90	Toluol/THF	-10	98:2
Toluol	-90	Toluol/THF	-100	98:2
Toluol	-90	Toluol	-10	98:2
Toluol	-90	Toluol	-100	98:2

Des Weiteren wurde in diesem Zusammenhang der entscheidenden Frage nachgegangen, ob die Selektivität der Transformationen von (*R,S*)-**4** von der Kristallisation des Lithiumalkyls abhängt oder nicht. Es wäre denkbar, dass nach der Lithiierung ein Diastereomeregemisch vorliegt, aus dem nur eines der beiden

möglichen Diastereomere kristallisiert. Ein solcher „Reinigungsschritt“ der Kristallisation des Lithiumalkyls würde ein zu gutes Diastereomerenverhältnis vorgeben. Es musste also untersucht werden, ob es sich auf die Stereoselektivität der gesamten Reaktionssequenz auswirkt, (*R,S*)-**4** zu kristallisieren, isolieren und erneut in Lösung zu bringen oder direkt ohne Kristallisation in Lösung weiter umzusetzen. Dazu wurde die Lithium-Verbindung, die in diesem Fall auf drei unterschiedlichen Routen hergestellt worden war, bei tiefen Temperaturen mit Chlortrimethylstannan abgefangen (Tab. 7b).

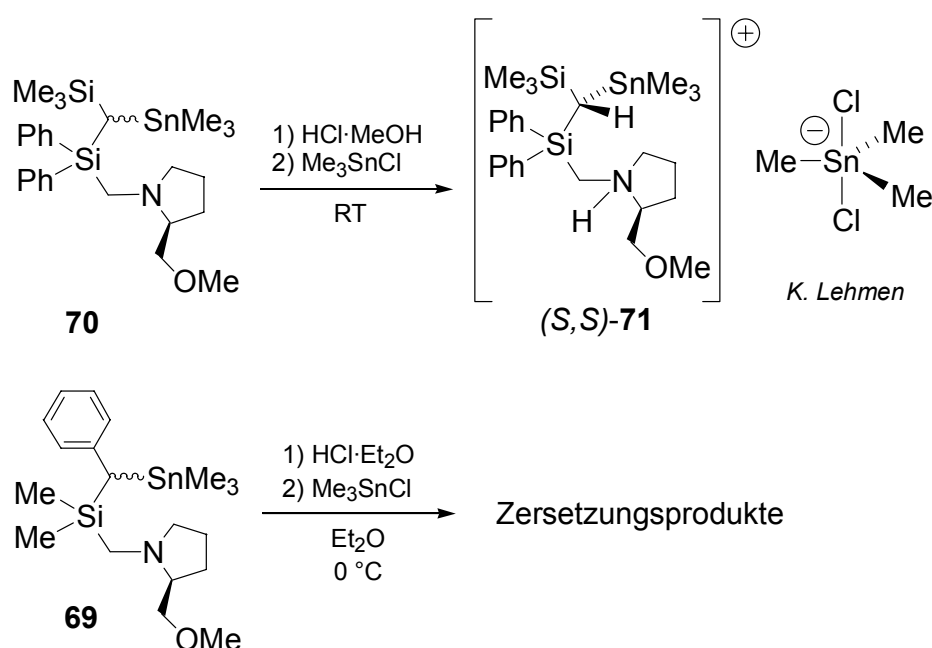
Im ersten Fall wurde (*R,S*)-**4** in *n*-Pentan dargestellt, wobei die Lithium-Verbindung beim Erwärmen von tiefen Temperaturen auf Raumtemperatur in Form eines hellgelben Pulvers ausfiel. Im zweiten Fall erfolgte die Darstellung in Toluol bei tiefen Temperaturen, wobei nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine möglichst vollständige Kristallisation bei -30 °C abgewartet wurde. In beiden Fällen wurde anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Festkörper jeweils mit *n*-Pentan gewaschen und dann in Toluol gelöst. Im dritten Fall wurde die Lithium-Verbindung ebenfalls in Toluol dargestellt, allerdings wurde durch eine größere Lösungsmittelmenge gewährleistet, dass es zu keiner Kristallisation kam (auch nicht beim erneuten Abkühlen zur Durchführung der Abfangreaktion).

Die Ergebnisse der Abfangreaktionen der drei Lösungen des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** bei -90 °C sind in der Tabelle 7b zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass es keinen Einfluss auf die Selektivität stereospezifischer Transformationen von (*R,S*)-**4** hat, ob die Verbindung zuvor einem Reinigungsschritt durch Fällung oder Kristallisation unterzogen wurde. In allen drei Fällen erhielt man in der Umsetzung mit Chlortrimethylstannan das maximale Diastereomerenverhältnis von d. r. $\geq 98:2$.

Tab. 7b Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (*R,S*)-**4** mit Me_3SnCl – Teil II.

Lösungsmittel Lithiierung	Temperatur Lithiierung[°C]	Anmerkungen	Lösungsmittel Abfangreaktion	Temperatur Ab- fangreaktion [°C]	d. r.-Wert
<i>n</i> -Pentan	-90	(<i>R,S</i>)- 4 gefällt	Toluol	-100	98:2
Toluol	-90	(<i>R,S</i>)- 4 kristallisiert	Toluol	-100	98:2
Toluol	-90	(<i>R,S</i>)- 4 in Lösung	Toluol	-100	98:2

Versuche, die absolute Konfiguration von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl]silan (**69**) durch Überführung in ein Ammoniumsalz zu bestimmen, scheiterten. Im Falle von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl][(trimethylstanno)(trimethylsilyl)methyl]diphenylsilan (**70**) konnte *K. Lehmen* die absolute Konfiguration durch Überführen der Verbindung in ein Ammoniumstannat aufklären. Im Falle der Verbindung **69** wurden jedoch hauptsächlich Zersetzungsprodukte unter Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung beobachtet; Einkristalle konnten nicht erhalten werden (Schema 54).



Schema 54 Mögliche Bestimmung der absoluten Konfiguration als Ammoniumstannate.

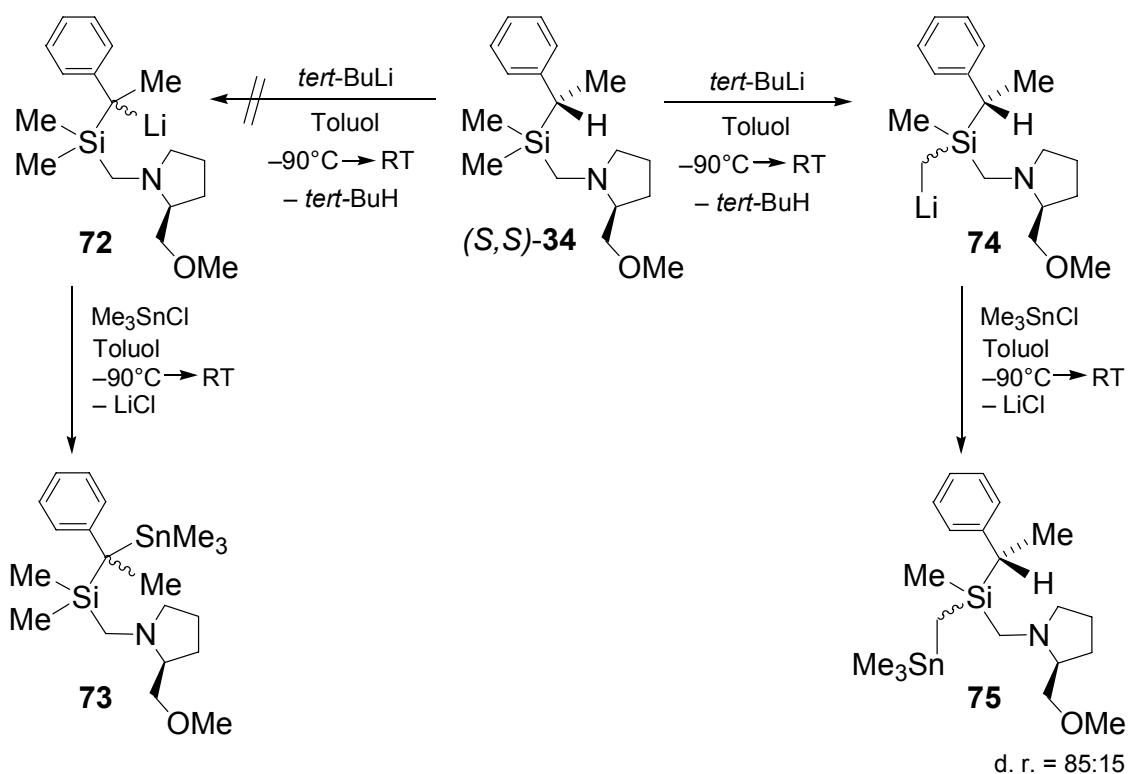
4.2.10 Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methyl(trimethylstannomethyl)(1-phenylethyl)silan (**75**)

Von großem Interesse war, ob sich die durch Lithiierung und Methylierung erhaltene Verbindung [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(S)-(1-phenylethyl)]silan [(S,S)-**34**] durch erneute Umsetzung mit *tert*-Butyllithium deprotonieren ließ. Es stellte sich dabei die Frage, ob eine Deprotonierung in Benzylposition trotz des sterischen Anspruchs, sowohl der alkylierten Benzylgruppe als auch der Base *tert*-Butyllithium, möglich ist. Das diastereomerenreine Edukt trägt nur noch ein

benzylisches Proton. Sollte die Konfiguration an der lithiierten Benzylgruppe nach der Deprotonierung stabil sein, würde nur ein mögliches Diastereomer durch die Abfangreaktion gebildet. Ein Gemisch beider Diastereomere würde hingegen darauf hindeuten, dass die Konfiguration des stereogenen metallierten Zentrums unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil wäre.

Es wurde [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl-[(*S*)-(1-phenylethyl)]-silan [(*S,S*)-**34**] in Toluol gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *tert*-Butyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 30 min ruhen gelassen, dann bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren mit festem Chlortrimethylstannan abgefangen und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, das gelbe Öl in *n*-Pentan gelöst und entstandenes Lithiumchlorid durch Filtration abgetrennt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden wiederum im Vakuum entfernt.

Bei der Analyse des ^1H -NMR-Spektrums des Produktes zeigte sich, dass es zwar zu einer Deprotonierung von (*S,S*)-**34** gekommen war, dass aber wider Erwarten sehr selektiv eine der beiden diastereotopen Methylgruppen deprotoniert wurde und nicht, wie erwartet, die Benzylgruppe (Schema 55).



Schema 55

Bereits in Kapitel 4.1.1 wurde beschrieben, dass es bei achiralen Benzyl(piperidino-methyl)silanen in Abhängigkeit des Lösungsmittels zur Deprotonierung der Methylgruppe kommen kann.[58] Darüber hinaus wurde unter 4.2.9 gezeigt, dass der Wechsel vom einzähnigen Piperidinomethyl- zum zweizähnigen SMP-Liganden die kinetisch kontrollierte Deprotonierung der Methylgruppe von (*S*)-**3** unterdrückt, d. h. die Bildung des unter thermodynamischer Kontrolle gebildeten (an der Benzylgruppe lithiierten) Produktes begünstigt. So wird (*S*)-**3** in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln ausschließlich benzylich deprotoniert.

Im Fall der Verbindung (*S,S*)-**34** scheint die Deprotonierung der Benzylgruppe nicht mehr möglich zu sein, es bildet sich das unter kinetischer Kontrolle gebildete Produkt **74**. Dies kann von sterischen Wechselwirkungen zwischen dem hoch substituierten Silan und dem *tert*-Butyllithium herrühren, die das benzyliche Proton für die Base unzugänglich machen.

Weiterhin ist auch denkbar, dass das (*S,S*)-Diastereomer der Verbindung (*S,S*)-**34**, durch eine für dieses Stereoisomer ungünstige Vorkoordination der Base durch den koordinierenden SMP-„Henkel“, nicht deprotoniert wird, dass jedoch das präparativ bisher nicht zugängliche (*R,S*)-Diastereomer reaktiv wäre.

Letztendlich könnte ebenfalls die Methylgruppe, die die Verbindungen (*S*)-**3** und (*S,S*)-**34** voneinander unterscheidet, den SMP-Substituenten in eine Konformation zwingen, die eine effektive Vorkoordination der Alkylolithiumbase unmöglich macht.

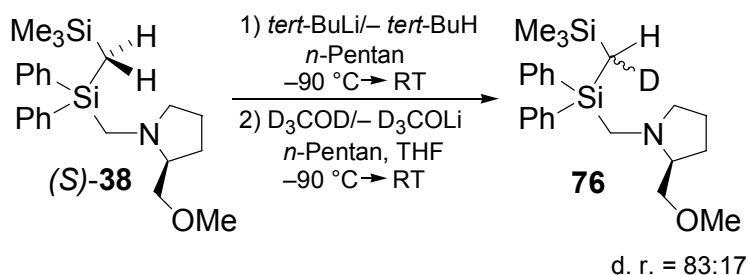
Es bildet sich das entsprechende (Lithiomethyl)benzylsilan **74**, dass selektiv durch die Darstellung des (Trimethylstannomethyl)benzylsilans **75** abgefangen werden kann. Außergewöhnlich ist dabei, dass sowohl die Lithium-Verbindung als auch die erhaltene Organozinn-Verbindung drei stereogene Zentren besitzen, von denen zwei nacheinander selektiv aufgebaut wurden. Die Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums lieferte ein Diastereomerenverhältnis von d. r. = 85:15. Einkristalle des entsprechenden (Lithiomethyl)benzylsilans **74** oder des entsprechenden Organozinn-Derivates **75** konnten bislang nicht erhalten werden, so dass die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums, und damit auch die relative Konfiguration dieser interessanten Lithium-Verbindung noch nicht aufgeklärt werden konnte.

4.2.11 Darstellung von (Deuterophenylmethyl)[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (77)

Bei der Darstellung der hoch diastereomerenangereicherten Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** fungiert das chirale (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** als Säure und wird durch *tert*-Butyllithium stereoselektiv deprotoniert. Wie verläuft jedoch die Protonierung dieser Verbindung? Alkyllithium-Verbindungen werden hauptsächlich als starke Basen eingesetzt. Allerdings ist weder über die Mechanismen der Deprotonierung mit derartigen Verbindungen ausreichendes Verständnis vorhanden, noch über den stereochemischen Verlauf solcher Reaktionen. Hinzu kommt die Konkurrenzreaktion der nucleophilen Substitution: Wann wirkt eine Alkyllithium-Verbindung als Base, wann als Nucleophil? Erschwert wird das Verständnis dieser Phänomene durch das Aggregationsverhalten der Lithiumalkyle. Auf welche Weise reagieren Aggregate von monomeren Lithiumorganyle, wie brechen diese Aggregate auf und wie rekombinieren sie?

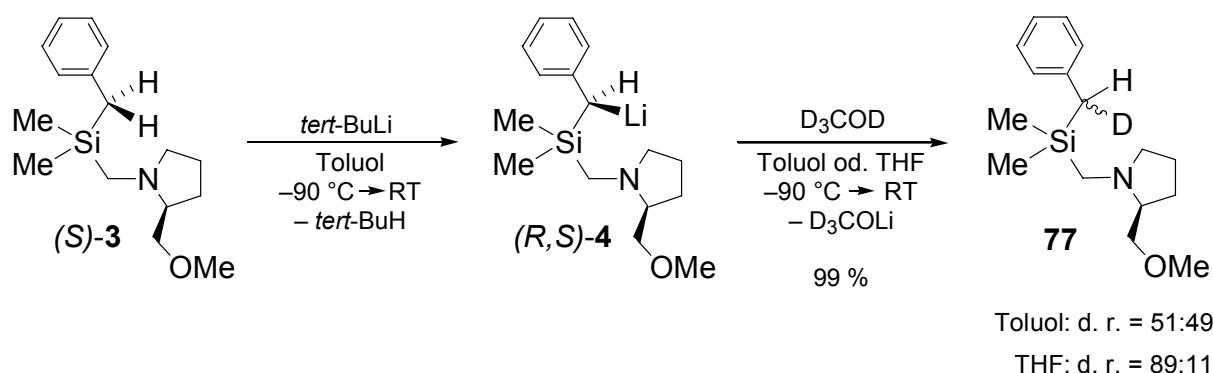
Um diesen Fragen nachzugehen, ist es vor allem notwendig, eine definierte Alkyllithium-Verbindung einzusetzen. Zusätzlich enthält das Molekül (*R,S*)-**4** mit dem stereogenen lithiierten Kohlenstoff-Zentrum eine stereochemische Sonde, mit der der stereochemische Verlauf einer Deprotonierungsreaktion verfolgt werden kann.

Um Aussagen über den stereochemischen Verlauf und evtl. den Mechanismus der Deprotonierung machen zu können, wurde (*R,S*)-**4** mit Methanol- d^4 zur Reaktion gebracht. Durch eine Reaktion zwischen einem hochgradig diastereomerenangereicherten Lithiumalkyl und einer deuterierten Säure lässt sich ein Einblick in das Reaktionsverhalten bei einer Deprotonierung, mit dem Augenmerk auf der Seite der Alkyllithium-Base, gewinnen. Ein eingebautes Deuteron kann im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum als Sonde dienen und so Aufschluss über die Stereoselektivität geben. Vielversprechende Ergebnisse wurden hier bereits mit verwandten (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanen, wie (*S*)-**38** erhalten (Schema 56).[57]



Schema 56

Das Benzylsilan (S)-3 wurde dazu bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol mit *tert*-Butyllithium metalliert und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Für die weitere Reaktion in Toluol wurde direkt wieder auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, für die Reaktion in THF wurde die Lösung des Lithiumalkyls im Vakuum eingengt, mit der gleichen Menge THF versetzt und ebenfalls auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden die Lösungen mit jeweils einem Äquivalent an purem Methanol- d^4 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt und die Suspension in *n*-Pentan aufgenommen, um entstandenes Lithiummethanolat- d^3 durch Filtration abzutrennen. Das Lösungsmittel wurde wiederum im Vakuum entfernt. Es resultierte ein hellgelbes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 57).



Schema 57

Durch die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren konnte in allen Fällen ein Deuterierungsgrad im Produktsilan **77** von mehr als 96 % festgestellt werden. Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse per NMR-Spektroskopie bereitete hierbei die starke Linienverbreiterung durch die Anwesenheit des Deuterium-Zentrums, welches ein Kernquadrupolmoment besitzt (Kernspin $I_D = 1$). Die Integration der zugehörigen Signale ergab im Falle der Reaktion in Toluol

nahezu keine Selektivität bei einem Diastereomerenverhältnis von d. r. = 51:49. Im Falle des Lösungsmittels THF hingegen war eine hohe Selektivität zu beobachten, man erhielt ein Diastereomerenverhältnis von d. r. = 89:11. Diese hohe Selektivität ist zunächst überraschend, handelt es sich bei Methanol doch um ein sehr acides ($pK_a = 15.7$) und damit gegenüber den meisten Basen sehr reaktives Molekül. Nachdem es sich aber gleichzeitig um ein stark polares Molekül handelt, lässt sich der Unterschied in der Selektivität in den beiden unterschiedlich polaren Lösungsmitteln Toluol und THF verstehen. Es ist sinnvoll, in Toluol eine freie Koordinationsstelle am Lithium-Zentrum anzunehmen, über die das Methanol-Molekül vorkoordinieren kann. Trotzdem ist die Reaktivität des Methanol wahrscheinlich so hoch, dass es keine Bevorzugung für einen der beiden möglichen stereochemischen Verläufe gibt, d. h. die Reaktion ist auch bei solch tiefen Temperaturen nahezu diffusionskontrolliert. Im Lösungsmittel THF wird diese freie Koordinationsstelle am Lithium-Zentrum blockieren, so dass bevorzugt der Rückseitenangriff für das Deuteron als Reaktionspfad zur Verfügung steht (Abb. 35).

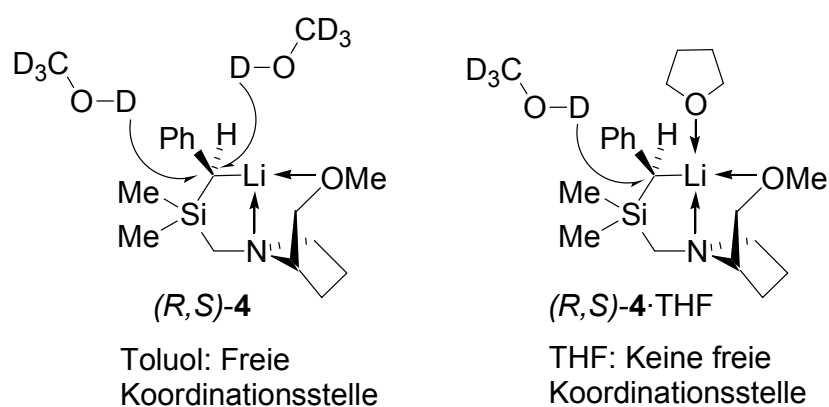
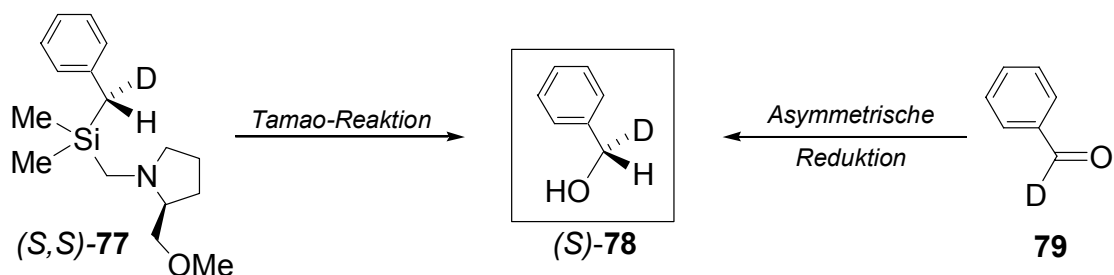


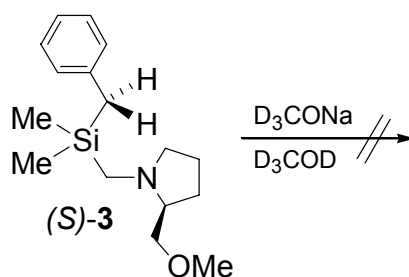
Abb. 35 Möglicher stereochemischer Verlauf der Reaktion von (R,S) -4 mit Methanol- d^4 in unpolarer bzw. polarer Lösung.

Dies soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass die absolute Konfiguration am benzyliischen deuterierten Kohlenstoff-Zentrum bisher nicht bestimmt werden konnte. Dies muss durch unabhängige Synthese geschehen. Eine Möglichkeit, dies zu realisieren, wäre die oxidative Si-C-Spaltung durch die *Tamao*-Reaktion (siehe Kapitel 4.2.8) und der Vergleich des Spaltungsproduktes mit dem durch asymmetrische Reduktion zugänglichen Alkohol (S) -78 (Schema 58).[64]



Schema 58

Darüber hinaus wurde untersucht, ob die Acidität des (Aminomethyl)benzylsilans (S)-**3** ausreicht, um, nach erfolgter Deprotonierung des Methanols- d^4 , Deuterium-Austauschprozesse mit dem dabei entstandenen Lithiummethanolat- d^3 einzugehen. Prozesse dieser Art könnten im Nachhinein eine geringere Selektivität der Deprotonierung „vortäuschen“. Dazu wurde ein Experiment im NMR-Mengenmaßstab durchgeführt. Einige Tropfen Benzyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (S)-**3** wurden mit einer Lösung von Natriummethanolat- d^3 in Methanol- d^4 vereinigt, um einen eventuell ablaufenden H/D-Austausch an der Benzyloposition aufzuzeigen. Den nach 30 min aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ließen sich jedoch keine Hinweise auf eine Substitution eines Protons durch einen Deuteron entnehmen (Schema 59).



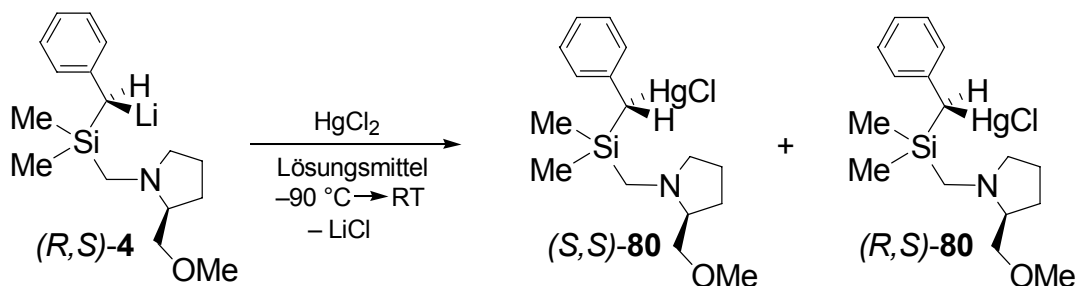
Schema 59

Diese orientierenden Studien zeigen deutlich, dass Systeme, wie (R,S)-**4**, gut dazu geeignet sind, die Selektivität und den stereochemischen Verlauf von Säure/Base-Reaktionen zu untersuchen.

4.2.12 Metathesereaktionen von *(R,S)*-4 zu diastereomerenangereicherten Quecksilber(II)alkylen

Um den Transfer des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums bzw. des „carbanionischen“ Fragments des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls *(R,S)*-4 auf andere Metallbausteine zu untersuchen, wurde *(R,S)*-4 mit Quecksilber(II)chlorid in verschiedenen Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht. Das besondere Interesse galt den Selektivitäten sowie dem stereochemischen Verlauf dieser Metathesereaktionen. Der Vorteil im Falle des Metalls Quecksilber liegt in der Hydrolyseunempfindlichkeit von Quecksilber(II)alkylen, wodurch die Untersuchung der zuvor genannten Punkte erleichtert wird.

Die Metathesereaktion wurde in den drei verschiedenen Lösungsmitteln THF, Toluol und Diethylether durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung des lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans *(R,S)*-4 in dem jeweiligen Lösungsmittel bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Stoffmengenäquivalent festem Quecksilber(II)chlorids umgesetzt und die Reaktionsmischung langsam im Kühlbad auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktion kam es dabei in der Regel bei einer Kühlbadtemperatur von -30 bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (als Indikator für die erfolgte Reaktion wurde die Abscheidung des Lithiumchlorids angesehen). Neben festem Lithiumchlorid fiel im Falle von THF und Toluol elementares Quecksilber in Form eines schwarzen Hg/LiCl-Staubes an, was für das Experiment im Lösungsmittel Diethylether nicht zu beobachten war. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel THF und Diethylether entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Angefallener Feststoff wurde durch Zentrifugation entfernt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhielt ein farbloses Öl in einer maximalen Ausbeute von 89 % (Schema 60, Tab. 8).



d. r.-Werte: siehe Tab. 8

Schema 60

Das Diastereomerenverhältnis im Rohprodukt wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Dazu waren die Signale der diastereotopen (H_3CSi)-Gruppen sowie die Signale der (H_3CO)-Gruppen geeignet, da sie sich für beide Diastereomere getrennt integrieren ließen. Dabei stellte sich heraus, dass die Wahl des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf den d. r.-Wert hatte. Während die Reaktion in THF nahezu ohne erkennbare Selektivität ablief, konnte in Diethylether eine überraschend hohe Stereoselektivität beobachtet werden. Das wenig polare Toluol lag mit dem entsprechend erhaltenen d. r.-Wert zwischen den beiden Ethern. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 8 d. r.-Werte in den Rohprodukten der Reaktionen von (*R,S*)-**4** mit HgCl_2 .

Lösungsmittel	d. r.-Wert [(<i>S,S</i>):(<i>R,S</i>)]
Tetrahydrofuran	59:41
Toluol	63:37
Diethylether	90:10

In den drei Lösungsmitteln ergaben sich drei unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse, wobei nicht einfach zwischen polar und unpolar bzw. koordinierend und nicht koordinierend unterschieden werden kann, berücksichtigt man die völlig verschiedenen Selektivitäten in den beiden etherischen Lösungsmitteln. Es liegt nahe, dass die Reaktion in jedem Lösungsmittel über einem unterschiedlichen Mechanismus verläuft, d. h., dass die durchlaufenen Übergangszustände deutlich unterschiedlicher Gestalt sind.

Die Beobachtung der Abscheidung geringer Mengen metallischen Quecksilbers in den beiden Lösungsmitteln THF und Toluol lässt darauf schließen, dass es hier zu Elektronenübertragungsreaktionen kommt. Dies geht einher mit den mäßigen Stereoselektivitäten in diesen beiden Lösungsmitteln. Wurde das Rohprodukt dieser Reaktion in *n*-Pentan aufgenommen und anschließend Toluol bis zur Lösung des Öls zugetropft, konnten während 24 Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle des Quecksilberalkyls (*S,S*)-**80** erhalten werden, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es konnte die absolute Konfiguration am mercurierten benzylichen Kohlenstoff-Zentrum bestimmt werden. Darüber hinaus reichte die Größe des Kristalls aus, ihn in Chloroform-*d* gelöst der $^1\text{H-NMR}$ -

Spektroskopie zuzuführen. So konnte, durch einen Vergleich dieses $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem des Rohproduktes, die absolute Konfiguration des Metallalkyls mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen in Lösung assoziiert werden.

Wurden die erhaltenen Kristalle von der überstehenden Lösung abgetrennt, gemörsert und ebenfalls der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zugeführt, so wurde die Anreicherung des (*S,S*)-Diastereomers (*S,S*)-**80** beobachtet. Je nach gewähltem Lösungsmittel der Reaktion waren einer oder mehrere solcher Kristallisationsschritte nötig, um das (*S,S*)-Diastereomer zu über 98 % (d. r. \geq 98:2) anzureichern. Allerdings war die Löslichkeit dieses Diastereomers in dem verwendeten Toluol/*n*-Pentan-Gemisch noch so hoch, dass sich das (*R,S*)-Diastereomer (*R,S*)-**80**, welches ohnehin in Lösung verblieb, auf diese Weise nicht zu über 83 % (d. r. = 17:83) anreichern ließ. Die Diastereomerentrennung für das (*R,S*)-Diastereomer wurde auf dieser Stufe abgebrochen, auf der das andere, schwerer lösliche Diastereomer nicht mehr kristallisierte. Das in diesem Verhältnis vorliegende Diastereomergemisch, bei dem das (*R,S*)-Diastereomer (*R,S*)-**80** zu einem d. r.-Wert von 17:83 angereichert war, wurde durch Fällung mit *n*-Pentan in eine feste Form überführt, da ansonsten zu viele Trennschritte zur völligen Anreicherung nötig gewesen wären, was wiederum mit einem unnötigen Substanzverlust einhergegangen wäre (Tab. 9).

Tab. 9 d. r.-Werte im Verlauf der Diastereomerentrennung von (*S,S*)-**80** und (*R,S*)-**80** nach Metathesereaktion in THF.

Lösungsmittel	d. r.-Wert [(<i>S,S</i>):(<i>R,S</i>)]
Rohprodukt	60:40
1. Trennschritt	
Kristalliner Festkörper	88:12
Überstehende Lösung	25:75
2. Trennschritt	
Kristalliner Festkörper	97:3
Überstehende Lösung	19:81
3. Trennschritt	
Kristalliner Festkörper	> 98:2
Überstehende Lösung	17:83

Eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren zweier entgegengesetzt angereicherter Diastereomerengemische von **80** folgt in Abbildung 36.

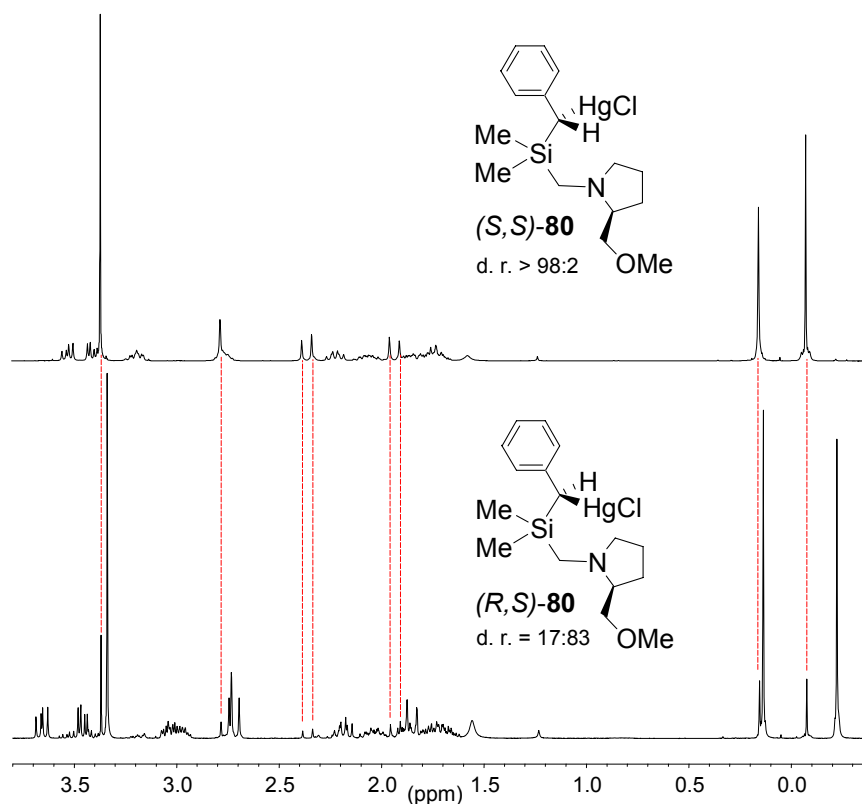


Abb. 36 Gegenüberstellung von Ausschnitten der ^1H -NMR-Spektren von (S,S) -**80** (oben, d. r. $> 98:2$) und (R,S) -**80** (unten, d. r. $= 17:83$). Integration und „Peak Picking“ aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Details der NMR-Spektren sind dem Kapitel 7.3.12 zu entnehmen.

Bei einem der Trennschritte gelang es, Einkristalle des leichter löslichen (R,S) -Diastereomers zu erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. So konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie an der stark verdünnten Lösung dieses Kristalls auch hier die Assoziation der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum mit der absoluten Konfiguration am mercurierten benzylicen Kohlenstoff-Zentrum erfolgen. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen (S,S) -**80** und (R,S) -**80** erfolgt in Kapitel 4.2.13.

Durch Vergleich der Daten der NMR-Spektroskopie mit den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen lässt sich über den stereochemischen Verlauf der Reaktion von hoch diastereomerenangereichertem (R,S) -**4** mit Quecksilber(II)-

chlorid sagen, dass die Reaktion bevorzugt unter Inversion der Konfiguration am metallierten stereogenen Kohlenstoff-Zentrum abläuft. Das unter Inversion gebildete (S,S)-Diastereomer (S,S)-**80** der Quecksilber-Verbindung wird dabei stets angereichert gebildet, die Stereoselektivitäten schwanken in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels.

Bemerkenswert ist, dass es durch die drei unterschiedlichen Diastereomerenverhältnisse im Rohprodukt, aber auch durch die Möglichkeit der Diastereomeren-trennung, realisierbar ist, unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse der Lithium-Verbindung **4** durch Demercurierung-Lithiierung „einzustellen“ (siehe Kapitel 4.2.14)

4.2.13 Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der diastereomerenangereicherten Quecksilber(II)alkyle (S,S)-**80** und (R,S)-**80**

Die Abbildung 37 zeigt die Molekülstruktur des Quecksilberalkyls (S,S)-**80** im Kristall, die Abbildung 38 die Molekülstruktur des Quecksilberalkyls (R,S)-**80** im Kristall. Beide Verbindungen kristallisierten aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Die beiden epimeren Quecksilberalkyle, die sich nur durch ihre absolute Konfiguration am mercurierten Kohlenstoff-Zentrum C(3) unterscheiden, sind isostrukturell und in ihren Zellkonstanten nahezu identisch. Daher wird hier nur die Molekülstruktur des Hauptdiastereomers (S,S)-**80** diskutiert.

Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(3) in Verbindung (S,S)-**80** ist (S)-konfiguriert. Das Quecksilber-Zentrum Hg wird von C(3) und vom Chlorliganden Cl nahezu linear koordiniert, so ergibt sich ein Winkel C(3)-Hg-Cl von $174.4(1)^\circ$. Durch die schwache intramolekulare Koordination des Stickstoff-Zentrums am SMP-Substituenten, mit einem Abstand Hg-N von $2.819(5) \text{ \AA}$, beobachtet man als Koordinationsgeometrie am Metall eine für Quecksilber-Verbindungen typische T-Form. Verdeutlicht wird dies durch die Winkel C(3)-Hg-N von $84.9(1)$ und N-Hg-Cl von $100.2(1)^\circ$. In vergleichbaren homoleptischen Bis{[(aminomethyl)silyl]methyl}quecksilber(II)alkylen [65,66], in denen zwei Aminomethyl-Substituenten das Metall koordinieren, verdeutlicht sich dies durch zwei Stickstoff-Quecksilber-Abstände, von denen einer wesentlich länger

als der andere ist. So folgt eine asymmetrische Koordination des Metalls. Das Sauerstoffatom des SMP-Substituenten koordiniert das Metall nicht.

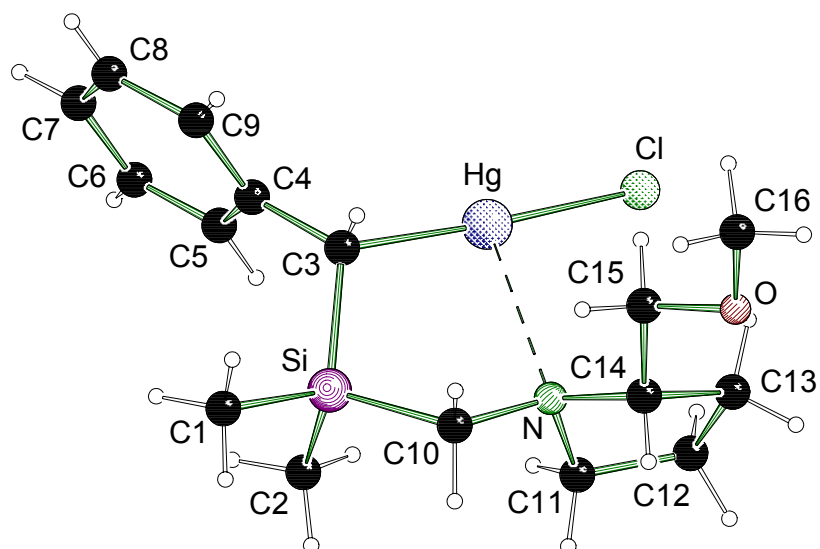


Abb. 37 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Quecksilberalkyls (*S,S*)-**80** im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(3) 1.888(4), Hg-C(3) 2.108(4), Hg-N 2.819(5), C(4)-C(5) 1.392(6), C(4)-C(9) 1.398(6), C(3)-Si-C(10) 105.0(2), C(3)-Hg-Cl 174.4(1), C(3)-Hg-N 84.9(1), N-Hg-Cl 100.2(1).

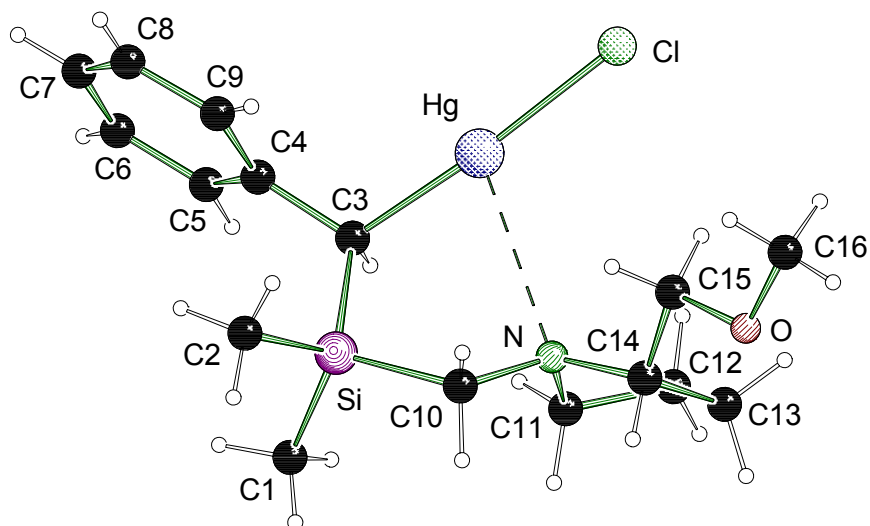


Abb. 38 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Quecksilberalkyls (*R,S*)-**80** im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(3) 1.875(8), Hg-C(3) 2.105(6), Hg-N 2.905(6), C(4)-C(5) 1.39(1), C(4)-C(9) 1.41(1), C(3)-Si-C(10) 109.8(4), C(3)-Hg-Cl 173.8(2), C(3)-Hg-N 80.0(2), N-Hg-Cl 105.1(1).

Tab. 10 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*S,S*)-**80** und (*R,S*)-**80**.

Verbindung	(<i>S,S</i>)- 80	(<i>R,S</i>)- 80
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₆ ClHgNOSi	C ₁₆ H ₂₆ ClHgNOSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	512.51	512.51
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	7.002(3)	6.653(2)
<i>b</i> [Å]	13.330(3)	13.311(4)
<i>c</i> [Å]	20.361(5)	21.734(7)
Zellvolumen [Å ³]	1900.3(7)	1924.6(9)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.791	1.769
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.302	8.197
<i>F</i> (000)	992	992
Kristallgröße [mm]	0.70 × 0.20 × 0.10	0.60 × 0.30 × 0.20
Messbereich 2θ [°]	5.02-56.00	4.84-54.00
Index-Breite	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	22084	17271
Unabhängige Reflexe	4513 (<i>R</i> _{int} = 0.0402)	4185 (<i>R</i> _{int} = 0.1400)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4513 / 0 / 197	4185 / 0 / 193
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.048	1.031
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0248, <i>wR</i> 2 = 0.0614	<i>R</i> 1 = 0.0377, <i>wR</i> 2 = 0.0885
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0265, <i>wR</i> 2 = 0.0621	<i>R</i> 1 = 0.0418, <i>wR</i> 2 = 0.0900
Absoluter Strukturparameter	-0.022(7)	-0.008(12)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.759 und -0.855	1.661 und -2.074

Der stärkere kovalente Charakter der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung, verglichen mit dem Lithium-Kohlenstoff-Kontakt, äußert sich zum einen durch eine stärkere Pyramidalisierung des benzylicischen Zentrums, verglichen mit dem Lithiumalkyl (*R,S*)-**4**. Die Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit beträgt hier 330°. Zum anderen ist die Si-C(3)-Bindung mit 1.899(5) Å im Quecksilberalkyl (*S,S*)-**80** nicht verkürzt [verglichen mit dem Abstand Si-C(10)], was auf eine kaum polare Metall-Kohlenstoff-

Bindung hindeutet. Vom Phenylring geht nahezu keine Stabilisierung des metallierten Kohlenstoff-Zentrums aus, was sich darin äußert, dass in dieser Verbindung, verglichen mit dem Lithiumalkyl (*R,S*)-**4**, keine verlängerten C-C-Bindungen zwischen *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoff-Zentrum beobachtet werden.

Im entsprechenden Epimer, dem Quecksilberalkyl (*R,S*)-**80**, ist das metallierte Kohlenstoff-Zentrum (*R*)-konfiguriert (Abb. 38). An der „carbanionischen“ Einheit errechnet sich eine Winkelsumme von 325°. Die übrigen Bindungslängen und -winkel sind denen des (*S,S*)-Epimers sehr ähnlich und werden hier nicht diskutiert.

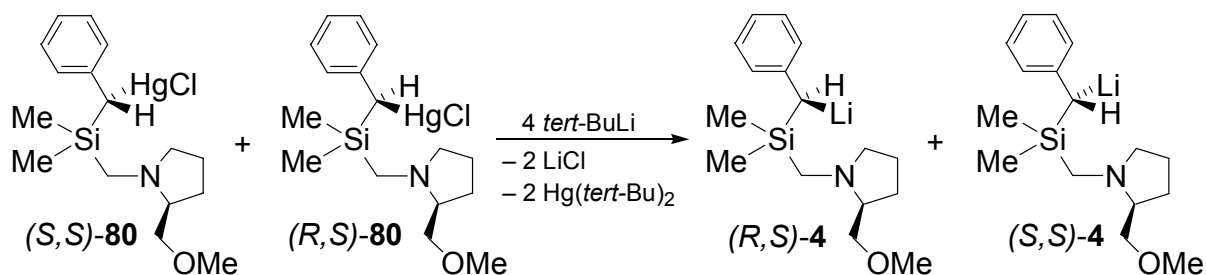
4.2.14 Demercurierungs-Lithierungsreaktionen der Verbindung **80** zur Abschätzung der konfigurativen Stabilität des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4**

In Kapitel 2.1 wurde beschrieben, dass die Stereoselektivität der Lithierung des (Aminomethyl)ethylsilans (*S*)-**35** stark von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängt. So lässt sich durch eine lange Reaktionszeit der Lithierung bei -78 °C ein d. r.-Wert von 93:7 erreichen. Hält man die Reaktionsmischung jedoch nur für wenige Minuten bei tiefen Temperaturen und erwärmt schnell auf Raumtemperatur, so stellt sich ein schlechteres Verhältnis von d. r. = 56:44 ein. Durch Aufbewahren dieser Lösung des Lithiumalkyls bei Raumtemperatur und entsprechende Abfangreaktionen nach definierten Zeitabständen lassen sich Aussagen über die konfigurative Stabilität dieses lithiierten (Aminomethyl)ethylsilans (*R,S*)-**36** treffen (je nachdem, wie sich der d. r.-Wert in den Abfangprodukten verhält).

Wie verhält sich das lithiierte (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-**4**? Die Abfangreaktionen mit Zinnhalogeniden bei verschiedenen Temperaturen zeigten, dass man auch durch sehr kurze Reaktionszeiten bei tiefen Temperaturen sowie der Lithierung bei höheren Temperaturen stets ein sehr gutes Diastereomerenverhältnis erhält (siehe Kapitel 4.2.9). Durch die Deprotonierungsreaktion ist also das notwendige Gemisch der Diastereomere von (*R,S*)-**4** nicht zugänglich.

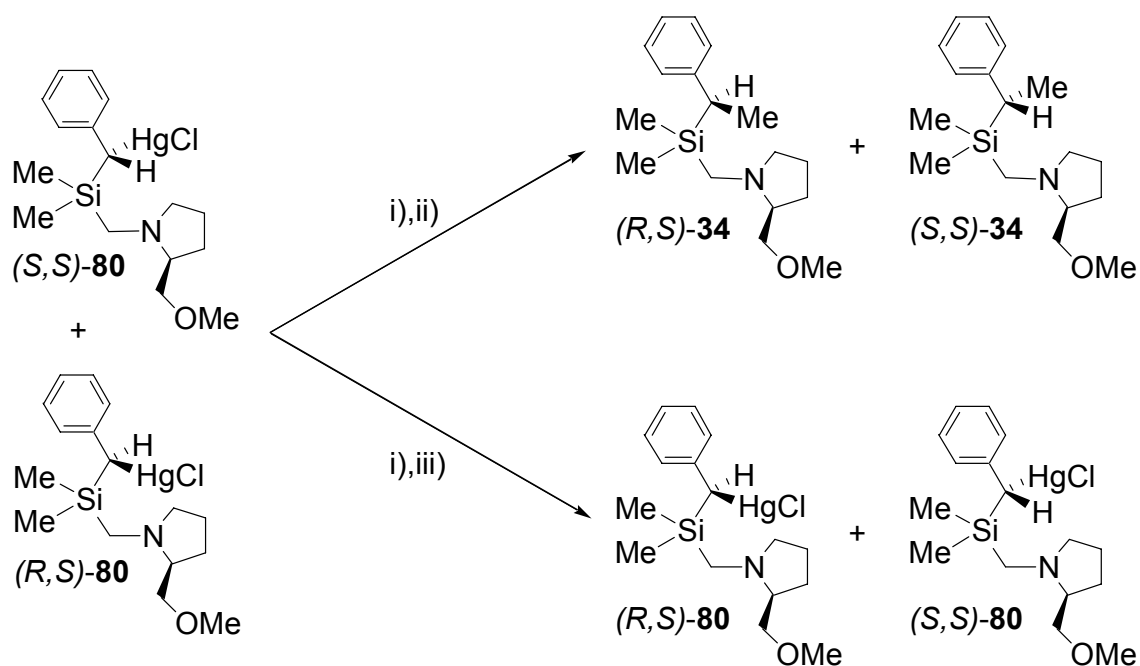
Bei der vorgestellten Reaktion von (*R,S*)-**4** mit Quecksilber(II)chlorid fällt das entstehende Quecksilberalkyl **80** in verschiedenen Diastereomerenverhältnissen an. Durch die Reaktionsfolge Demercurierung-Lithierung kann ein Diastereomerengemisch der Lithiumalkyle erhalten werden, welches dem Verhältnis der eingesetzten

diastereomeren Quecksilberalkyle entspricht, wenn die Demercurierung-Lithiierung stereospezifisch verläuft. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch unterscheidet sich von dem durch Deprotonierung erhaltenen durch die Anwesenheit von Lithiumchlorid und Di-(*tert*-Butyl)quecksilber (Schema 61).



Schema 61

So wurde das Quecksilberalkyl **80** mit einem voreingestellten d. r.-Wert in drei verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, THF, Diethylether) gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit zwei Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei schied sich bereits bei tiefen Temperaturen (ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lithiumchlorid sowie elementares Quecksilber in Form eines feinen grauen Hg/LiCl-Staubes ab. So konnte durch die intensive Färbung der Mischung nicht beurteilt werden, bei welcher Temperatur die Lithium-Verbindung gebildet wurde. Nach einer definierten Zeit an Raumtemperatur wurde auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit purem Iodmethan bzw. festem Quecksilber(II)chlorid versetzt (Variationen der Reaktionsbedingungen: siehe Tab. 11). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch Aufnehmen des Rohproduktes in Toluol wurde das angefallene Lithiumiodid bzw. Lithiumchlorid durch Filtration entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt (Schema 62).



i) 4 *tert*-BuLi, Lösungsmittel, $-90\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, -2 LiCl , $-2\text{ Hg}(\textit{tert}\text{-Bu})_2$

ii) 2 MeI, $-90\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, -2 LiI

iii) 2 HgCl₂, $-90\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$, -2 LiCl

Schema 62

Tab. 11 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Demercurierungs-Lithierungs-Sequenzen von **80**.⁵

Lösungsmittel	d. r.-Wert [(S,S):(R,S)]	Anmerkungen	Elektrophil	Temperatur Ab- fangreaktion [$^{\circ}\text{C}$]	d. r.-Wert [(S,S):(R,S)]
THF	> 98:2	60 min bei RT	MeI	-90	83:17
Diethylether	> 98:2	60 min bei RT	MeI	-90	>98:2
Toluol	> 98:2	60 min bei RT	MeI	-90	94:6
Toluol	> 98:2	2 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	MeI	-90	>98:2
Toluol	> 98:2	2 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	MeI	-30	>98:2
Toluol	> 98:2	2 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	HgCl ₂	-30	54:46
Toluol	17:83	2 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	MeI	-90	>98:2
Toluol	17:83	2 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	HgCl ₂	-30	54:46

⁵ Die entsprechenden Experimente wurden zur Bestätigung der Ergebnisse wiederholt durchgeführt.

Die Wahl des Elektrophils fiel dabei auf Iodmethan bzw. Quecksilber(II)chlorid, da die absoluten Konfigurationen der dabei entstehenden Produkte – und damit der stereochemische Verlauf der Abfangreaktion – im NMR-Spektrum bestimmbar waren (zur Aufklärung der entsprechenden absoluten Konfigurationen siehe Kapitel 4.2.7 und 4.2.13).

Im Falle eines Diastereomergemisches der eingesetzten Quecksilber-Verbindungen (*S,S*)-**80** und (*R,S*)-**80** mit einem d. r.-Wert [(*S,S*):(*R,S*)] größer 98:2 stimmten die Resultate der Reaktionen in THF und Diethylether überein mit den Abfangreaktionen durch Iodmethan nach Deprotonierung (siehe Kapitel 4.2.5). Gleiches gilt für die Ergebnisse von *T. H. Chan et al.*[41a] Demnach war die Abfangreaktion der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** in Diethylether wesentlich selektiver als in THF. Auch im Lösungsmittel Toluol beobachtete man mit hoher Selektivität das gleiche Hauptdiastereomer (*S,S*)-**34**. Führte man die gleiche Reaktion mit einem Diastereomergemisch der Quecksilberalkyle durch, bei dem das (*R,S*)-Diastereomer stark angereichert war (d. r. = 17:83), so kam man jedoch zum gleichen Diastereomerenverhältnis der Abfangprodukte. Eine Anreicherung des (*S,S*)-Diastereomers im Produkt zu über 98 % hatte stattgefunden.

Zur Verifizierung dieser Ergebnisse im Lösungsmittel Toluol wurden die gleichen Abfangexperimente mit dem Elektrophil Quecksilber(II)chlorid durchgeführt, wodurch man zurück zur Ausgangsverbindung gelangt. Zwar war dabei bekannt, dass diese Reaktion in Toluol nicht vollkommen selektiv verläuft, jedoch ist das Produktverhältnis in **80** nach hoher Diastereomerenanreicherung der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** bekannt. Darüber hinaus lässt sich durch die Reproduzierbarkeit eines Diastereomerenverhältnisses im Produkt das Ergebnis mit Iodmethan als Abfangreagenz interpretieren.

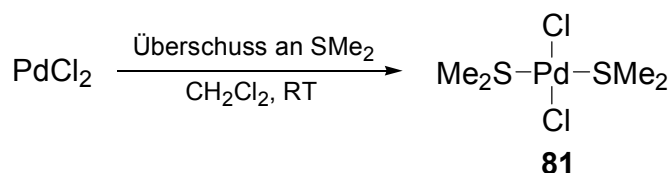
Die Abfangreaktion mit Quecksilber(II)chlorid nach Quecksilber/Lithium-Austausch an **80** wurde, ausgehend von einem d. r.-Wert [(*S,S*)-**80**:(*R,S*)-**80**] von 98:2, sowie 17:83 durchgeführt. Nach der Reaktion konnte jedoch in den Rohprodukten beider Reaktionen ein Diastereomerenverhältnis von 54:46 beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Reaktionen mit Iodmethan und Quecksilber(II)chlorid lassen darauf schließen, dass die hohen d. r.-Werte der Abfangreaktionen in THF, Diethylether und Toluol nicht auf die konfigurative Stabilität der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** zurückzuführen sind, sondern auf eine Epimerisierung unter diesen

Reaktionsbedingungen, durch die ein Epimer stark angereichert wurde. Trotz verschiedener Diastereomerenverhältnisse der Ausgangsverbindung wurde stets das gleiche Hauptdiastereomer des Abfangproduktes beobachtet, im Falle des Elektrophils Iodmethan war dieses stark angereichert. Jedoch kann von den Ergebnissen dieser Reaktionen nicht auf die konfigurative Stabilität der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** geschlossen werden, wenn sie durch Deprotonierung dargestellt wird. Gerade das bei der Demercurierung-Lithiierung anfallende Lithiumchlorid könnte einen Einfluss auf den Equilibrierungsprozess der Verbindung (*R,S*)-**4** nehmen, indem es Lithium-Austauschreaktionen mit dem Lithiumalkyl oder die Bildung eines Aggregates hervorruft, das eine geringere Inversionsbarriere als (*R,S*)-**4** hat. Weiterhin ist denkbar, dass das im ersten Schritt der Halogenid-Substitution gebildete Lithiumchlorid von den Donor-Zentren des SMP-Liganden koordiniert wird. Die für die Stabilisierung der Konfiguration der im zweiten Schritt gebildeten Lithium-Verbindung benötigten koordinierenden Henkel würden so blockiert. Falls darüber hinaus Elektronentransfer-Prozesse bei der Quecksilber-Lithium-Austauschreaktion eine Rolle spielen, kann ein Verlust der Stereoinformation durch radikalische Zwischenstufen nicht ausgeschlossen werden.

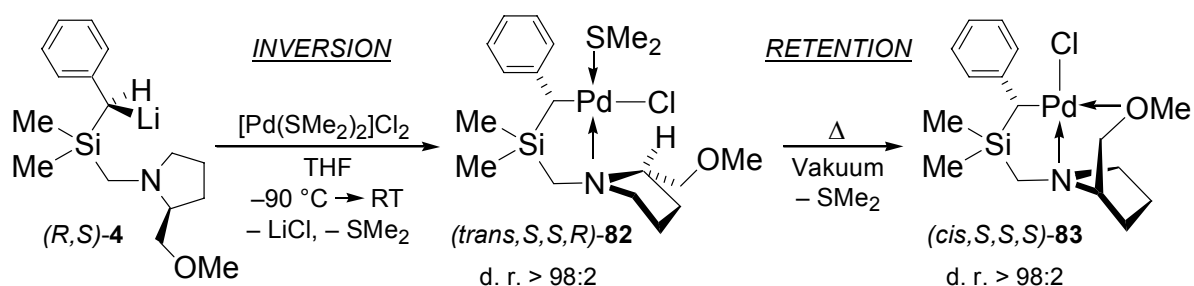
4.2.15 Metathesereaktionen von (*R,S*)-**4** zu diastereomerenangereicherten Palladium(II)alkylen

Neben der Umsetzung mit Quecksilber(II)chlorid wurde versucht, das „carbanionische“ Fragment des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** auf das reaktivere und für die organische Synthese bedeutsame Metall Palladium zu übertragen. Palladium(II)chlorid ist selbst in stark polaren Lösungsmitteln, wie z. B. THF, sehr schlecht löslich. Nachdem chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Dichlormethan, für Umsetzungen mit Lithiumalkylen ausscheiden, muss das Salz in ein löslicheres Derivat überführt werden. Dies geschieht durch die Behandlung von Palladium(II)chlorid mit einem Überschuss an Dimethylsulfid in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Man erhält *trans*-Dichlorbis-(dimethylsulfid)palladium(II) (**81**) in Form orangefarbener Schuppen in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 63).[67]



Schema 63

Das lithiierte Silan (*R,S*)-**4** wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit *trans*-Dichlorbis(dimethylsulfid)-palladium(II) (**81**) in Diethylether vereinigt und langsam im Kühlbad auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 2-3 Tropfen Wasser versetzt, um noch verbliebene Reste an lithiiertes Spezies zu hydrolysieren. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst. Da sich der bei der Reaktion gebildete Palladium-Staub zusammen mit angefallenem Lithiumchlorid nicht durch Zentrifugation entfernen ließ, wurde über eine mit Celite[®] gefüllte Säule filtriert. Zu dem tiefroten Filtrat wurde *n*-Pentan bis zur quantitativen Fällung des Rohproduktes gegeben. Der isolierte Rückstand wurde mit *n*-Pentan gewaschen und isoliert, während die überstehende Lösung mit der Waschlösung vereinigt wurde. Der braunrote pulvrige Rückstand (Ausbeute: 82 %, d. r. > 98:2) wurde in Dichlormethan gelöst und mit der vierfachen Menge *n*-Pentan zur Kristallisation überschichtet. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhielt man Kristalle der Palladium-Verbindung (*cis,S,S,S*)-**83**, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Durch Aufbewahren der Waschlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wurden ebenfalls wenige Kristalle erhalten, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten, welche die Molekülstruktur der durch das Sulfid koordinierten Palladium-Verbindung (*trans,S,S,R*)-**82** hervorbrachte. Durch die Aufklärung beider Molekülstrukturen war es möglich, den gesamten Reaktionsverlauf, vor allem aber den stereochemischen Verlauf, zu formulieren (Schema 64). Beide Kristallstrukturanalysen werden im Kapitel 4.2.16 beschrieben.



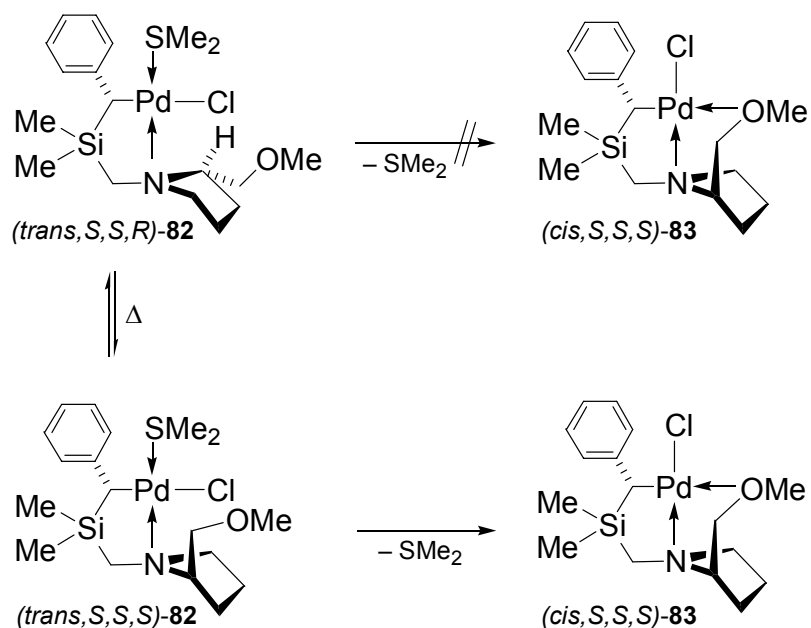
Schema 64

Die beiden gebildeten Palladiumalkyle sind aufgrund labil gebundener Liganden am Palladium-Zentrum vergleichsweise reaktive Verbindungen. Besonders durch das Vorliegen des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums in direkter Nachbarschaft zum aktiven Metall-Zentrum stellen Verbindung (*trans,S,S,R*)-**82** und (*cis,S,S,S*)-**83** potentielle Systeme für stereoselektive C-C-Verknüpfungsreaktionen oder Insertionsreaktionen in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung dar (dies wurde für ein achirales System bereits durchgeführt; die entsprechende Molekülstruktur wird in Teil B beschrieben). Eine vielfältige Funktionalisierbarkeit kann durch den Chlorliganden – zum einen in *cis*- zum anderen in *trans*-Position zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum – erreicht werden.

Da in beiden entstandenen Palladiumalkylen die (*S*)-Konfiguration durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte, bestätigte sich, wie für die Bildung des Quecksilberalkyls (*S,S*)-**80**, die Inversion als stereochemischer Verlauf der Metathesereaktion von (*R,S*)-**4** mit *trans*-Dichlorbis(dimethylsulfid)palladium(II) (**81**). Die anschließende Umwandlung des Palladiumalkyls (*trans,S,S,R*)-**82** in das vollständig intramolekular koordinierte Palladiumalkyl (*cis,S,S,S*)-**83** verläuft ohne Änderung der absoluten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum.

Durch das Lösen der erhaltenen Kristalle in Chloroform-*d* und Aufnahme der NMR-Spektren sollten, wie in Kapitel 4.2.12, die charakteristischen chemischen Verschiebungen jeder der beiden Verbindungen mit der entsprechenden Molekülstruktur assoziiert werden. Dabei zeigte sich allerdings, dass die Lösungen der Kristalle beider Palladiumalkyle (*trans,S,S,R*)-**82** und (*cis,S,S,S*)-**83** im NMR-Spektrum die gleichen Signalsätze lieferten. Das lässt darauf schließen, dass der Dimethylsulfid-Ligand in (*trans,S,S,R*)-**82** sehr labil gebunden ist und in stark verdünnter Lösung abdissoziiert. Dadurch kann ebenfalls die Bildung der beiden unterschiedlichen Palladiumalkyle aus unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen erklärt werden.

Nachdem im Rohprodukt der Metathesereaktion mehrere Signalsätze beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung **82** zunächst in Form zweier Epimere (inverse Konfiguration am stereogenen Stickstoff-Zentrum) anfällt (Schema 65).



Schema 65

Dass es sich dabei lediglich um verschiedene Stereoisomere der Verbindungen $(trans,S,S,R)\text{-82}$ und $(cis,S,S,S)\text{-83}$ handelte, konnte durch Zusatz von festem Triphenylphosphan zur NMR-Probe des Rohproduktes verdeutlicht werden. Im anschließend gemessenen ^1H -NMR-Spektrum wurden nur noch zwei Signalsätze, im ^{31}P -Spektrum nach Zugabe des Phosphans zwei Singulett-Signale bei 23.4 und 29.4 ppm beobachtet. Die beiden Resonanzsignale im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden dabei zwei [(Aminomethyl)silylmethyl]chlorbis(triphenylphosphan)-Komplexen zugeordnet, die sich nur durch die relative Position des Chlorliganden zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum (*cis* oder *trans*) unterscheiden (Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelliganden vom Metall verdrängt).

Nur eines dieser beiden Epimere (linke Seite in Schema 65) ist in der Lage, unter Verlust des Dimethylsulfid-Liganden eine intramolekulare Koordination durch den Methoxymethyl-Liganden ohne Inversion am Stickstoff-Zentrum einzugehen. Im Falle des zweiten Epimers muss zunächst der Stickstoff-Palladium-Kontakt gebrochen werden, damit unter Inversion am Stickstoff-Zentrum eine Umwandlung in das vollständig intramolekular koordinierte Palladiumalkyl $(cis,S,S,S)\text{-83}$ ablaufen kann (siehe hierzu auch Abb. 41). Dies ist im Einklang mit dynamischen NMR-Studien von *P. Fanizzi et al.*, die für vierfach koordinierte Platin-Komplexe mit chiralen Aminliganden eine stabile Konfiguration am Stickstoff-Zentrum bei Raumtemperatur postulieren.[68] Demnach müsste eine Lösung von Verbindung $(trans,S,S,R)\text{-82}$

zunächst erwärmt werden, um eine Dissoziation des Stickstoff-Zentrums vom Palladium-Zentrum, und damit eine Inversion am Stickstoffatom zu bewirken. Im Falle fünffach koordinierter Platin-Komplexe sinkt die Inversionsbarriere am Stickstoff-Zentrum aber so weit ab, dass dessen absolute Konfiguration bei Raumtemperatur nicht mehr stabil ist. Eine Fünffach-Koordination des Metalls Palladium kann beim Vorliegen von Lithiumchlorid in Lösung jedoch nicht ausgeschlossen werden. Wegen der Komplexität des Problems der Inversion am Stickstoff-Zentrum soll jedoch an dieser Stelle nicht darüber spekuliert, sondern auf die Literatur verwiesen werden.[69]

4.2.16 Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der diastereomerenangereicherten Palladium(II)alkyle (*trans,S,S,R*)-82 und (*cis,S,S,S*)-83

Die Abbildung 39 zeigt die Molekülstruktur des Palladiumalkyls (*trans,S,S,R*)-82 im Kristall. Die Verbindung kristallisierte aus einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

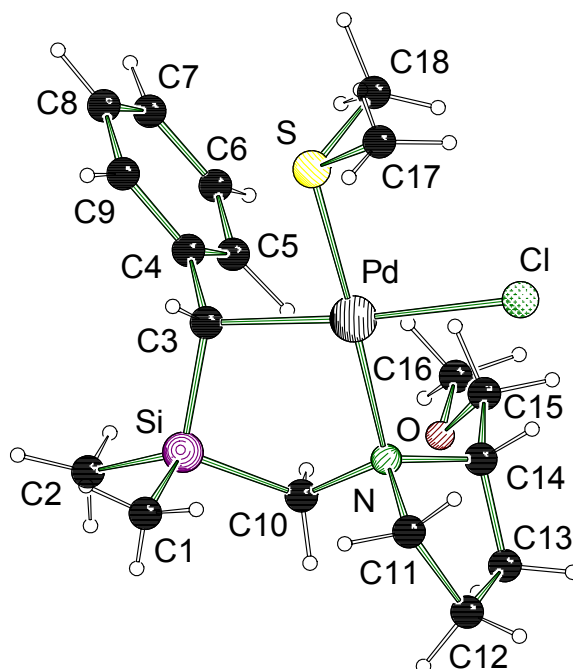


Abb. 39 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Palladiumalkyls (*trans,S,S,R*)-82 im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(3) 1.872(5), Pd-C(3) 2.117(4), Pd-N 2.183(3), C(3)-C(4) 1.501(6), C(3)-Si-C(10) 103.7(2).

Das diastereomerenreine Palladiumalkyl (*trans,S,S,R*)-**82** bildet einen Palladacyclus aus (vgl. Arbeiten von *M. Pfeffer* [51,52] sowie eigene Arbeiten [65]). Dabei ist das Palladium-Zentrum nahezu quadratisch planar vom metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(3), dem SMP-Stickstoff-Zentrum N, einem Chlorliganden und einem Dimethylsulfidliganden koordiniert (Winkelsumme an Pd: 360°). An der „carbanionischen“ Einheit des metallierten benzylichen Kohlenstoff-Zentrums, das (*S*)-konfiguriert ist, errechnet sich eine Winkelsumme von 338°. Somit liegt der Grad der Pyramidalisierung zwischen dem der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** und dem der Quecksilber-Verbindung (*S,S*)-**80**.

Betrachtet man die Molekülstruktur des Palladiumalkyls (*trans,S,S,R*)-**82** genauer, so stellt man im Vergleich mit bisher diskutierten Molekülstrukturen fest, dass vier stereogene Zentren im Molekül vorliegen: C(3) in (*S*)-Konfiguration, C(14) in (*S*)-Konfiguration, N in (*R*)-Konfiguration, sowie das Pd-Zentrum in *trans*-Konfiguration. Eine Folge der in diesem Molekül vorliegenden Konfiguration am Stickstoff-Zentrum ist, dass es dem Methoxymethyl-Substituenten nicht möglich ist, das Palladium-Zentrum zu koordinieren. In der Diskussion der folgenden Molekülstruktur [Palladium-Verbindung (*cis,S,S,S*)-**83**] wird deutlich, dass sich für eine intramolekulare Koordination des Sauerstoffatoms zunächst die absolute Konfiguration am Stickstoff-Zentrum ändern muss.

Die Länge der Si-C(3)-Bindung liegt nahe am entsprechenden Wert der beiden zuvor diskutierten Quecksilberalkyle (*S,S*)-**80** und (*R,S*)-**80** und deutet auf eine nur minimale Stabilisierung durch das benachbarte Silicium-Zentrum hin. Daraus folgt, dass der Metall-Kohlenstoff-Kontakt weitaus weniger polar ist, als in der Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4**. Trotzdem scheint vom Phenylring eine geringe Stabilisierung auszugehen, da die C-C-Bindungen zwischen dem *ipso*- und den *ortho*-Kohlenstoff-Zentren mit C(4)-C(5) = 1.397(7) und C(4)-C(9) = 1.415(6) leicht verlängert sind [verglichen mit den beiden nicht in Benzylposition metallierten Verbindungen **57** und (*S,S*)-**34·HI**].

Tab. 12 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*trans,S,S,R*)-**82** und (*cis,S,S,S*)-**83**.

Verbindung	(<i>trans,S,S,R</i>)- 82	(<i>cis,S,S,S</i>)- 83
Empirische Formel	C ₁₈ H ₃₂ ClNOPdSSi	C ₁₆ H ₂₆ ClNOPdSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	480.45	418.32
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [Å]	10.529(3)	7.550(5)
b [Å]	11.005(4)	11.670(14)
c [Å]	18.896(5)	20.271(14)
Zellvolumen [Å ³]	2189.5(12)	1786(3)
Z	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.458	1.556
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.125	1.254
<i>F</i> (000)	992	856
Kristallgröße [mm]	0.40 × 0.40 × 0.40	0.40 × 0.30 × 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.42-54.00	5.32-52.00
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	20332	14760
Unabhängige Reflexe	4775 (<i>R</i> _{int} = 0.0656)	3519 (<i>R</i> _{int} = 0.1257)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4775 / 0 / 345	3519 / 0 / 197
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.081	1.090
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0364, <i>wR</i> 2 = 0.0908	<i>R</i> 1 = 0.0552, <i>wR</i> 2 = 0.1113
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0383, <i>wR</i> 2 = 0.0919	<i>R</i> 1 = 0.0628, <i>wR</i> 2 = 0.1157
Absoluter Strukturparameter	-0.02(3)	-0.06(6)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.626 und -0.796	0.996 und -0.989

Die Abbildung 40 zeigt die Molekülstruktur der verwandten Palladium-Verbindung (*cis,S,S,S*)-**83** im Kristall, die ebenfalls aus einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ kristallisierte.

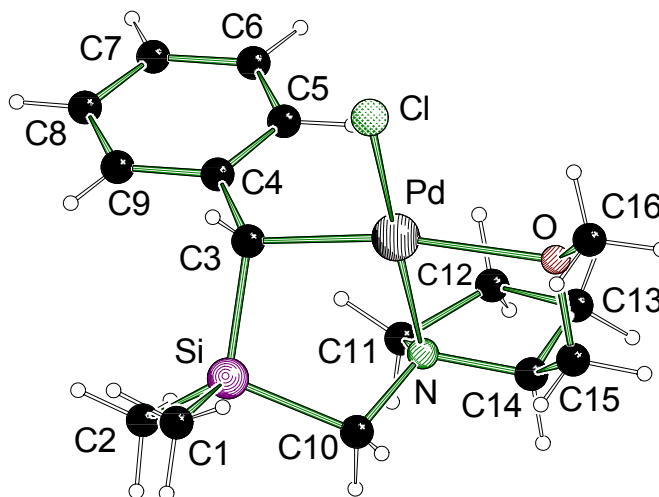


Abb. 40 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Palladiumalkyls (*cis,S,S,S*)-**83** im Kristall (*Schakal*-Darstellung).[44] Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(3) 1.907(8), Pd-C(3) 2.071(7), Pd-N 2.112(6), C(3)-C(4) 1.521(9), C(3)-Si-C(10) 104.5(3).

Im Palladiumalkyl (*cis,S,S,S*)-**83** liegt das benzyliche metallierte Kohlenstoff-Zentrum ebenfalls in der (*S*)-Konfiguration vor. Neben der ebenfalls unveränderten (*S*)-Konfiguration am permanenten stereogenen Zentrum C(14) des SMP-Substituenten wird in (*cis,S,S,S*)-**83** jedoch die *cis*-Konfiguration am Palladium-Zentrum Pd beobachtet. Hinzu kommt, dass sich durch die intramolekulare Koordination des Metalls durch das Sauerstoff-Zentrum in Verbindung (*cis,S,S,S*)-**83** die absolute Konfiguration am Stickstoff-Zentrum zu (*S*) ändern muss (siehe auch Abb. 41).

Die Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit beträgt 333° in (*cis,S,S,S*)-**83**, somit ist das benzyliche metallierte Kohlenstoff-Zentrum stärker pyramidalisiert als im Palladiumalkyl (*trans,S,S,R*)-**82**. Gleiches gilt für die Pyramidalisierung des Palladium-Zentrums, es errechnet sich hierfür eine Winkelsumme von 358° . Definiert man eine Beste Ebene, die die Zentren C(3), N, O, Cl und Pd enthält (RMS-Abweichung 0.0385 Å), so weicht das Palladium-Zentrum mit 0.068(2) Å am stärksten von dieser Ebene ab. Dies ist auf die Einbindung des Palladium-Zentrums in zwei „anelierte“ 5-Ringe mit einer gemeinsamen Kante N-Pd zurückzuführen. Verglichen mit Palladiumalkyl (*trans,S,S,R*)-**82** kann das C-Si-C-Rückgrat dieses Systems dabei diese Spannung am wenigsten kompensieren, was sich in einem nahezu unveränderten Winkel C(3)-Si-C(10) ausdrückt.

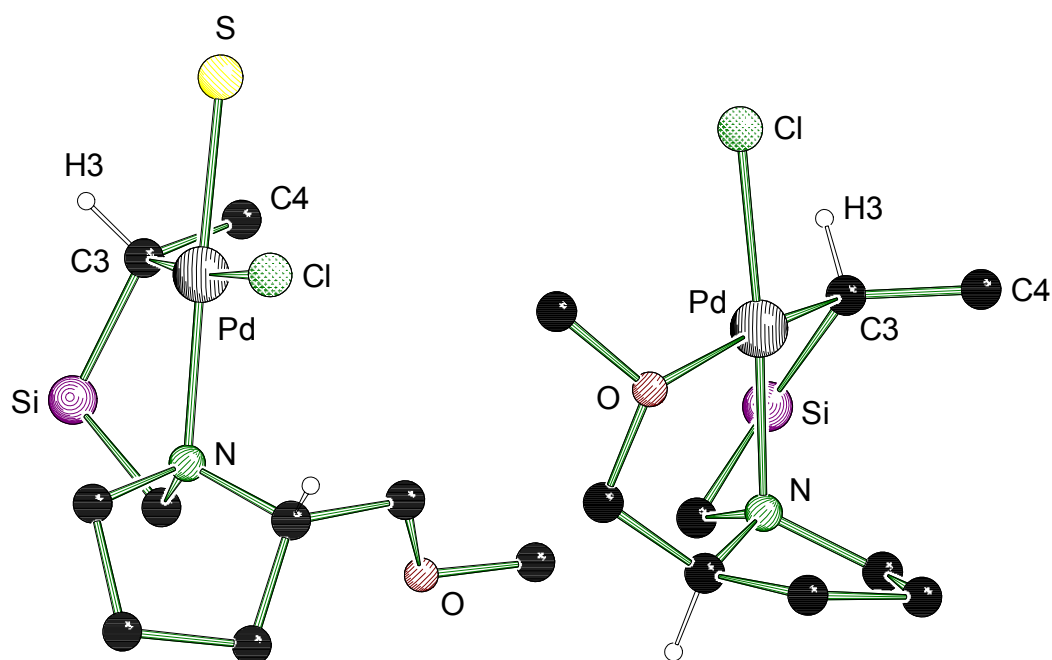
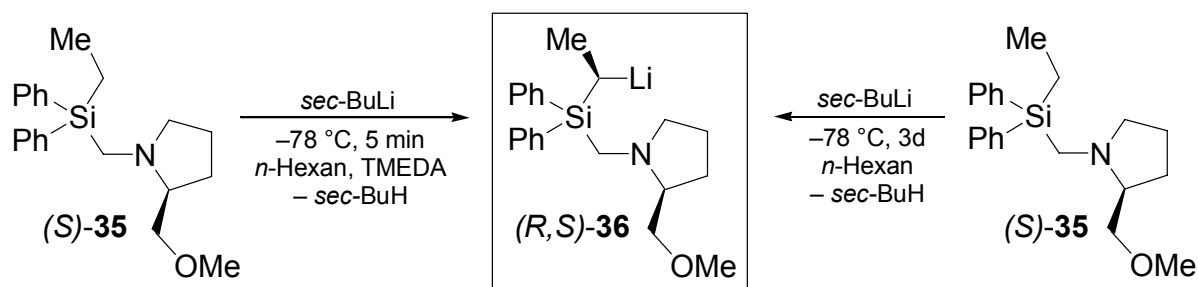


Abb. 41 Detailansicht der Koordinationssphäre des Palladium-Zentrums in den Molekülstrukturen der Verbindungen (*trans,S,S,R*)-**82** (links) und (*cis,S,S,S,S*)-**83** (rechts).

4.3 Experimente mit Ethyl[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*S*)-**35**]

Wie in Kapitel 2.1 geschildert, kann (1-Lithioethyl)[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*R,S*)-**36**], ausgehend von Ethyl[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*S*)-**35**], in hoch diastereomerenangereicherter Form dargestellt werden. Dazu sind aber entweder koordinierende Zusätze, wie z. B. TMEDA nötig (thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung), oder man muss bei der Deprotonierung mit *sec*-Butyllithium in unpolaren Lösungsmitteln sehr lange Reaktionszeiten bei tiefen Temperaturen in Kauf nehmen (diastereotop-differenzierende Deprotonierung) (Schema 66).[42,46]

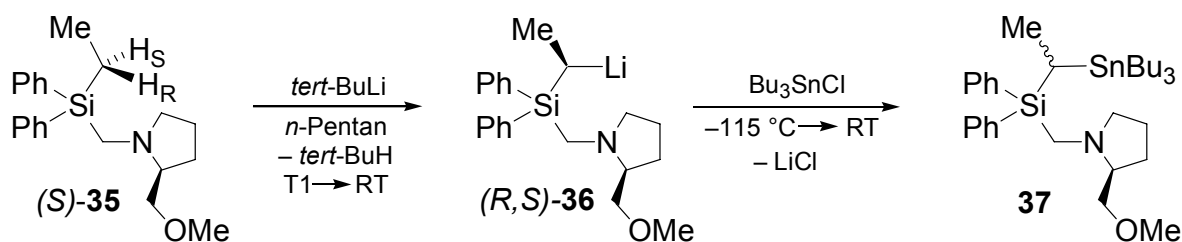


Schema 66 Darstellung des (Lithiomethyl)silans (R,S)-36 nach K. Lehmen. [42]

Ziel war es, durch die Verwendung von *tert*-Butyllithium bei entsprechend tieferen Temperaturen, die Reaktionsbedingungen soweit zu ändern, dass eine vergleichsweise schnelle selektive Synthese möglich war. Durch den Einsatz von geeigneten Abfangreagenzien und anschließender Analyse durch NMR-Spektroskopie wurde eine Interpretation der Ergebnisse ermöglicht.

4.3.1 Darstellung von (1-Tributylstanno)ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan (37)

Ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(S)-35] wurde in *n*-Pentan bei verschiedenen Temperaturen T1 mit *tert*-Butyllithium versetzt (Tab. 13), die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit purem Tributylchlorstannan zur Reaktion gebracht. Die hellgelbe Lösung entfärbte sich zwischen -70 und $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt und die Suspension in *n*-Pentan gelöst, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden wiederum im Vakuum entfernt, man erhielt ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 96 % (Schema 67, Tab. 13).



Schema 67

Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigte eine deutliche Abhängigkeit der Diastereomerenverhältnisse von der jeweiligen Temperatur der Lithiierung. Die deutliche Verbesserung der Stereoselektivität bei Verringerung der Temperatur deutet zum einen darauf hin, dass das (Aminomethyl)ethylsilan (*S*)-**35** bei sehr tiefen Temperaturen metalliert wird (zwischen -90 und -115 °C). Zum anderen deutet sie auf einen ausreichenden Energieunterschied der involvierten Übergangszustände bei der Deprotonierung der zwei diastereotopen Protonen H_S und H_R hin, um bei tiefen Temperaturen mit einer reaktiveren Base selektiv zu deprotonieren. Die Verwendung des reaktiveren *tert*-Butyllithium statt *sec*-Butyllithium lässt eine Verkürzung der Reaktionszeit bei Verringerung der Temperatur (-115 statt -78 °C) auf wenige Minuten zu (vgl. Schema 66).

Tab. 13 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (*R,S*)-**36** mit Bu_3SnCl .

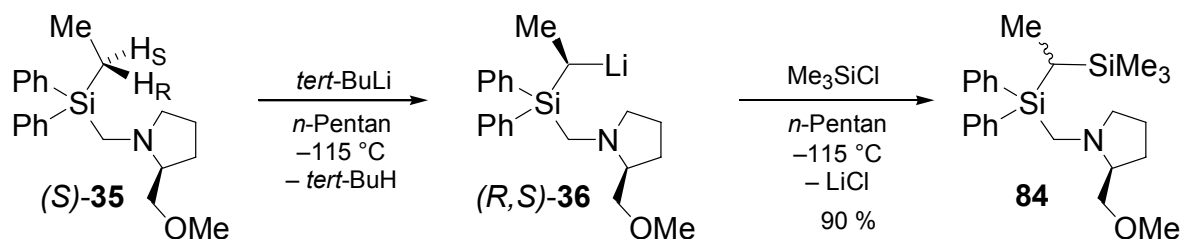
Lösungsmittel	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	d. r.
<i>n</i> -Pentan	-40	-115	62:38
<i>n</i> -Pentan	-90	-115	73:27
<i>n</i> -Pentan	-115	-115	86:14

4.3.2 Darstellung von [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl][(1-trimethylsilyl)ethyl]diphenylsilan (**84**)

Als weiteres Abfangreagenz für (1-Lithioethyl)[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*R,S*)-**6**] wurde Chlortrimethylsilan verwendet. Nachdem sich die Chlortrialkylstannane als sehr selektive Abfangreagenzien herausgestellt hatten, sollte mit diesen Experimenten gleichzeitig die Selektivität des Elektrophils untersucht werden. Chlortrimethylsilan wird häufig als Abfangreagenz für enantiomerenangereicherte Lithiumalkyle bei tiefen Temperaturen eingesetzt, obwohl bekannt ist, dass Chlorsilane oft erst bei höheren Temperaturen mit Lithiumalkylen reagieren.

Hierzu wurde Ethyl[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan [(*S*)-**35**] bei -115 °C in *n*-Pentan mit *tert*-Butyllithium metalliert, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei -115 °C mit purem Chlortrimethylsilan zur Reaktion gebracht. Nach

Erwärmen auf Raumtemperatur entfärbte sich die hellgelbe Lösung erst nach längerem Rühren. Anschließend wurde das Solvens im Vakuum entfernt und das braune Rohprodukt in *n*-Pentan aufgenommen, um entstandenes Lithiumchlorid abzutrennen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden wiederum im Vakuum entfernt. Es resultierte ein gelbes Öl in einer Ausbeute von 90 % (Schema 68).



Schema 68

Die Ermittlung des Diastereomerenverhältnisses mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergab ein Verhältnis von d. r. = 67:33, eine Zuordnung der absoluten Konfiguration beider Diastereomere erfolgte wegen der geringen Selektivität der Reaktion nicht.

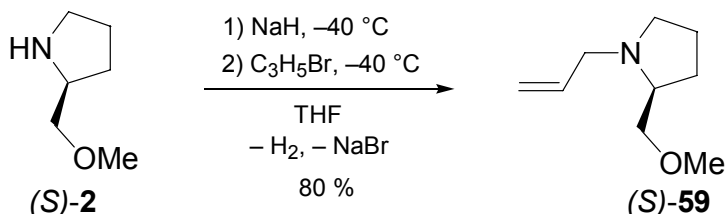
Der deutliche Unterschied der Stereoselektivitäten in den Reaktionen der beiden Elektrophile Tributylchlorstannan und Chlortrimethylsilan ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Zinn-Verbindung bereits bei tieferer Temperatur reagiert, wodurch die Selektivität der Reaktion erhöht wird. Das Chlorsilan reagiert offensichtlich erst in der Nähe der Raumtemperatur. Zum anderen spielt das Phänomen der Vorkoordination des Elektrophils an einer freien Koordinationsstelle des Lithium-Zentrums eine wichtige Rolle. Diese Vorkoordination, z. B. des Chlorsubstituenten,[42] kann bei hohen Temperaturen nicht mehr so selektiv stattfinden, im Gegensatz zu tieferen Temperaturen, bei denen das Aggregat aus Elektrophil und Lithiumalkyl selektiv zu den Produkten weiterreagiert.

4.4 Experimente mit *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59]

J. Sommer aus der Arbeitsgruppe um *H. Ahlbrecht* gelang die Metallierung des SMP-Derivates *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59] mit „Superbasen“, wie z. B. *tert*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat (Lochmann-Schlosser-Base).[37,19] Die Festkörperstruktur dieser metallierten Verbindung, die in etherischen Lösungsmitteln erhalten wurde, konnte jedoch bisher nicht aufgeklärt werden. Die Synthese der entsprechenden Lithium-Verbindung durch Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium hatte nicht zu Erfolg geführt.[37] Da *J. Sommer* und *H. Ahlbrecht* die Deprotonierung des Allylamins (*S*)-59 mit diesen gängigen Alkylolithium-Basen nur in polaren koordinierenden Lösungsmitteln versucht hatten, wurde zunächst eine Deprotonierung im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan mit *tert*-Butyllithium untersucht.

4.4.1 Darstellung von *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59]

Das als Ausgangsverbindung eingesetzte *N*-Allyl-Amin (*S*)-59 wurde in der Literatur bisher zweimal beschrieben.[37,70] Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift der Arbeitsgruppe um *H. Ahlbrecht*.[37] Demnach wird (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-2] bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Natriumhydrid deprotoniert und nach Rühren bei Raumtemperatur bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 3-Brompropen versetzt (Schema 69).



Schema 69

Nach vorschriftsmäßiger Aufarbeitung wurde, durch Reaktionskontrolle mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, stets nicht umgesetztes 3-Brompropen im aufgearbeiteten Rohprodukt beobachtet. Da 3-Brompropen unter erhöhter Temperatur (Destillationsbedingungen) mit dem Produkt (*S*)-59 unter Alkylierung des Stickstoffatoms

reagieren kann, musste die Aufarbeitung überdacht und verändert werden, um das verbliebene 3-Brompropen vor der Destillation des Produktes restlos zu entfernen.

Anstelle der Zugabe von Ammoniumchlorid-Lösung wurde nach der Reaktion mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das Rohprodukt einem sog. Amintrennungsgang [59] unterzogen. Durch diese Art der Aufarbeitung konnte eine effektive Aufreinigung des Rohproduktes erreicht werden, das nach erneuter Reaktionskontrolle frei von 3-Brompropen war.

Das Rohprodukt von (S)-**59** wurde anschließend durch Kugelrohrdestillation gereinigt und in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Daten aus der Arbeitsgruppe *H. Ahlbrecht* überein.

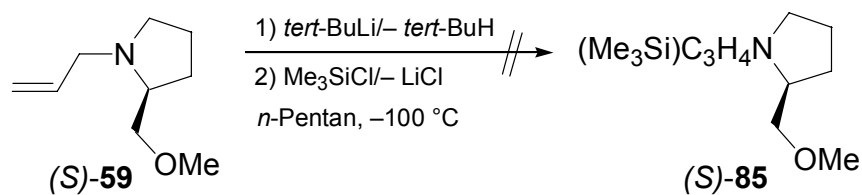
4.4.2 Reaktion von *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**59**] mit *tert*-Butyllithium und Chlortrimethylsilan

Ein besonderes Interesse galt der Züchtung von Einkristallen zur Aufklärung der Festkörperstruktur des metallierten *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidins **60**.

Das Amin (S)-**59** wurde in *n*-Pentan gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Stoffmengenäquivalent *tert*-Butyllithium versetzt. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser amorpher Feststoff ausfiel. Die orangefarbene Lösung wurde vom Feststoff abgetrennt und dieser aus Toluol bei Raumtemperatur umkristallisiert. Nach 72 Stunden wurden bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige Kristalle erhalten, die sich jedoch nicht zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Nadeln wurden daher in Toluol aufgenommen, die Mischung bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Chlortrimethylsilan versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhielt man ein farbloses Öl. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes konnten im Bereich vinyliischer Protonen keine Resonanzsignale beobachtet werden. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der selben Probe konnten die entsprechenden sp^2 -Kohlenstoff-Zentren nicht detektiert werden. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des reinen (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**2**] deutete an, dass das Reaktionsprodukt der

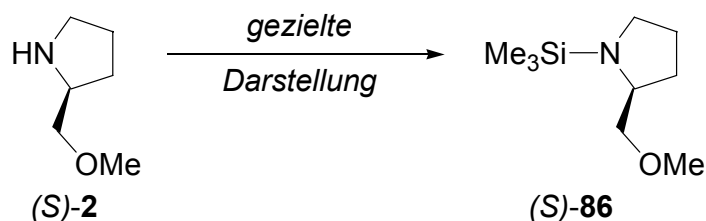
Umsetzung des Allylamins (S)-59 mit *tert*-Butyllithium keine Allylgruppe enthielt (Schema 70).



Schema 70

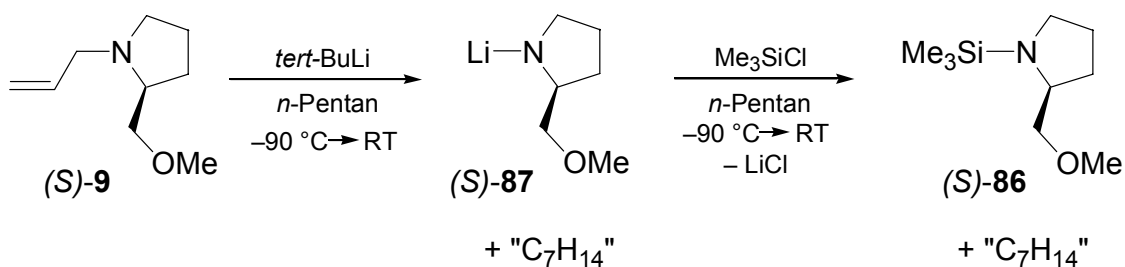
Das Experiment wurde daraufhin bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, wobei die Reaktionsmischung von $-100\text{ }^\circ\text{C}$ auf definierte Temperaturen erwärmt und bei diesen mit Chlortrimethylsilan abgefangen wurde (0 , -30 , -70 und $-100\text{ }^\circ\text{C}$). Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmten mit denen des ersten Reaktionsansatzes überein.

Die Ähnlichkeit der Signalsätze der NMR-Spektren aus der Reaktion mit *tert*-Butyllithium und der Spektren des reinen (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-2] deutete auf die Bildung des (Trimethylsilyl)amins (S)-86 hin.



Schema 71

Durch gezielte Synthese dieses Amins (siehe dazu Kapitel 4.4.3) und Vergleich der NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass es sich beim Produkt der Reaktion des Allylamins (S)-59 mit *tert*-Butyllithium um das Lithium-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidid [(S)-87] handelt (Schema 71 und 77), welches durch Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan in das (Trimethylsilyl)amin (S)-86 übergeht. Dabei verliert das Molekül formal ein Fragment der Summenformel C_7H_{14} (Schema 72).

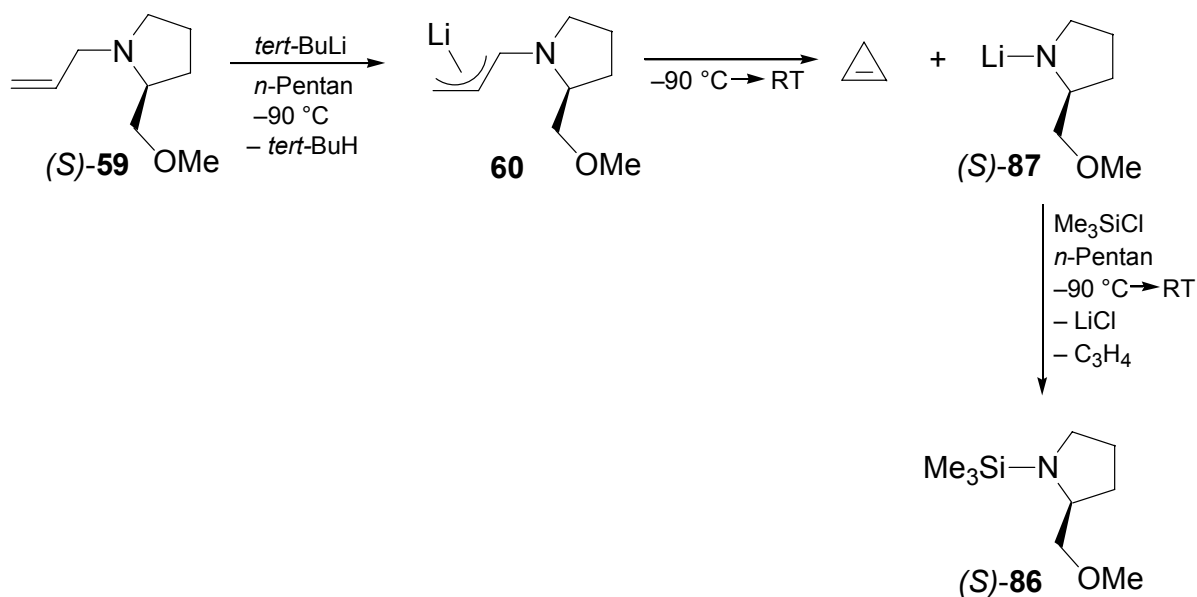


Schema 72

Es liegt nahe, dass die Abspaltung der Allylgruppe bereits durch die Lithiierung im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan eingeleitet wird, und nicht erst durch die Abfangreaktion. Neben der Entstehung von *N*-Trimethylsilyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-86] musste mindestens ein weiteres Produkt gebildet worden sein, welches den C₃-Körper der Allyleinheit enthält. Drei Reaktionswege für dessen Bildung sind denkbar:

1) Deprotonierung am Kohlenstoff-Zentrum C1 der Allyleinheit

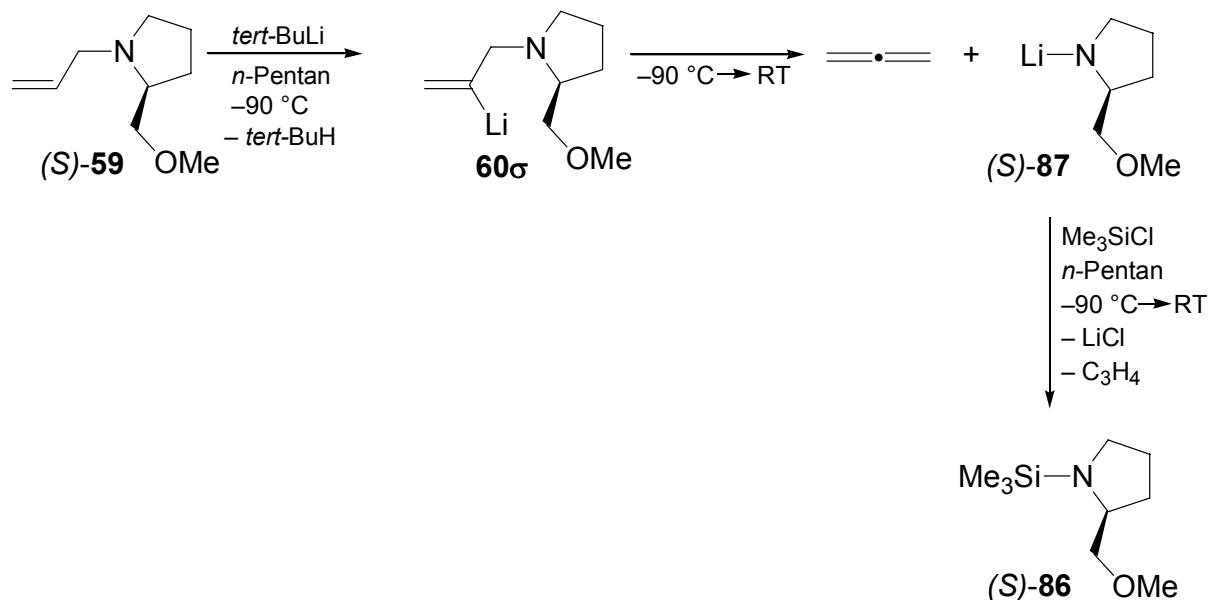
tert-Butyllithium fungiert als Base und deprotoniert am allylischen C1-Kohlenstoff-Zentrum. Das α -lithiierte Amin reagiert als Carbenoid unter Bildung von Cyclopropen und dem Lithiumpyrrolidid (*S*)-87 (Schema 73).



Schema 73

2) Deprotonierung am Kohlenstoff-Zentrum C2 der Allyleinheit

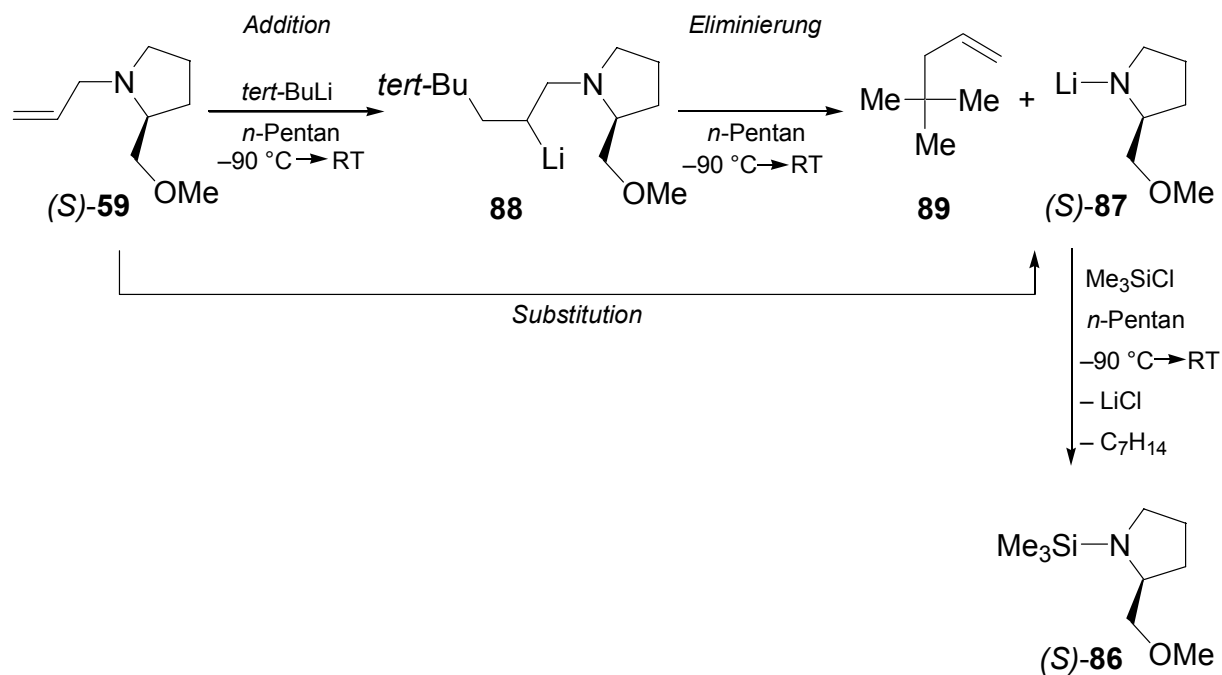
tert-Butyllithium fungiert als Base und deprotoniert am vinylicen C2-Kohlenstoff-Zentrum. In einer für β -lithiierte Amine bekannten β -Eliminierung bilden sich Allen und das Lithiumpyrrolidid (S)-**87** (Schema 74).



Schema 74

3) Nucleophile Substitution

tert-Butyllithium fungiert als Nucleophil und addiert an die allyliche Doppelbindung in 3-Position. Das intermediär gebildete β -lithiierte Amin **88** zerfällt unter β -Eliminierung in das Lithiumpyrrolidid (S)-**87** und 4,4-Dimethyl-1-penten (**89**). Diese Reaktion kann auch konzertiert nach einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus ablaufen (Schema 75).



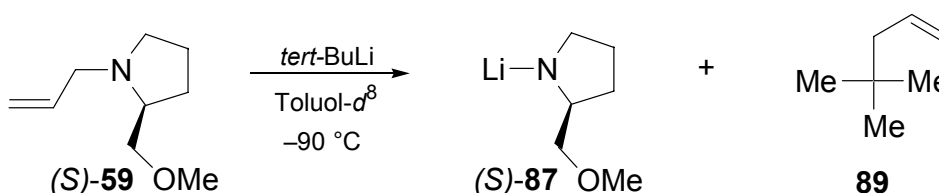
Schema 75

Da es sich sowohl bei Cyclopropen als auch beim Allen um einen C₃-Körper handelt, muss, aufgrund der hohen Flüchtigkeit, für den Nachweis dieser Verbindungen vornehmlich der Gasphasenraum des Reaktionssystems untersucht werden. Beim Spaltungsprodukt 4,4-Dimethyl-1-penten (**89**) handelt es sich jedoch um einen C₇-Körper, der durch die relativ geringe Flüchtigkeit in Lösung verbleiben sollte, vorausgesetzt, kein Unterdruck wird an das Reaktionssystem angelegt.

Zunächst wurde die Gasphase untersucht. Der Reaktionsaufbau wurde hierbei soweit verändert, dass eine Probe der Gasphase mittels einer Gasspritze direkt in eine GC/MS-Apparatur eingespritzt werden konnte. Dazu wurde das unter Argon aufbewahrte Allylamin (**S**)-**59** in *n*-Pentan gelöst und durch sog. Freeze-Pump-Thaw-Zyklen entgast. Anschließend wurde die Lösung durch verflüssigten Stickstoff ausgefroren und auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gehalten. Die Lösung eines Stoffmengenäquivalentes *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan wurde durch ein Septum langsam zur tiefgefrorenen Lösung des Allylamins (**S**)-**59** getropft und fror dabei auf deren Oberfläche fest. Das feste Gemisch wurde auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gehalten, das Septum gegen ein unversehrtes ausgetauscht und der Gasraum des Reaktionsgefäßes über dem Festkörper evakuiert. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß unter Vakuum verschlossen. Unter ständigem Schwenken des Reaktionsgefäßes wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Reaktion einsetzte. Das Gas über der Reaktionsmischung wurde

bei Raumtemperatur mittels einer Gasspritze in das GC/MS-Gerät injiziert. Bei der Analyse der Reaktionsprodukte stellte sich heraus, dass sich außer dem Schutzgas Argon und dem Lösungsmittel *n*-Pentan ein kleiner Anteil an 4,4-Dimethyl-1-penten (**89**) in der Gasphase befand, Verbindungen mit geringerer Molekülmasse, wie der C₃-Körper, wurden nicht detektiert.

Zum Nachweis des C₇-Bausteins wurde eine Lösung von *tert*-Butyllithium in Toluol-*d*⁸ hergestellt, indem das Lösungsmittel *n*-Pentan der käuflichen Lösung im Vakuum entfernt und das verbleibende ölige *tert*-Butyllithium in Toluol-*d*⁸ gelöst wurde. Anschließend wurde eine Lösung eines Stoffmengenäquivalents des Allylamins (S)-**59** in Toluol-*d*⁸ auf -90 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit der Lösung von *tert*-Butyllithium in Toluol-*d*⁸ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden mögliche Spuren von überschüssigem *tert*-Butyllithium durch Zugabe eines Tropfens Wasser hydrolysiert. Durch Massen- und NMR-Spektroskopie konnte 4,4-Dimethyl-1-penten (**89**) in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Somit konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion des Allylamins (S)-**59** mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan durch Addition der Alkylolithium-Verbindung an die Doppelbindung des Amins hauptsächlich Lithium-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidid [(S)-**87**] und 4,4-Dimethyl-1-penten (**89**) entsteht (Schema 76).

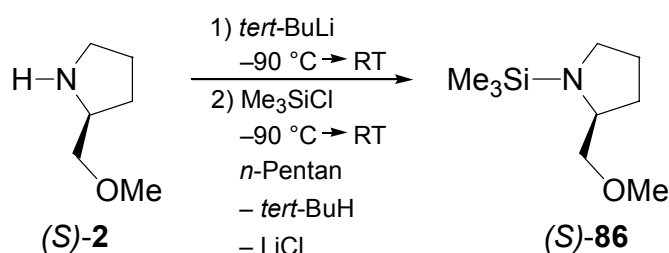


Schema 76

Die Untersuchungen an der Reaktion des Allylamins (S)-**59** mit *tert*-Butyllithium in unpolaren Lösungsmitteln haben gezeigt, dass es sich dabei um eine potentielle Reaktion zum stereoselektiven Aufbau von Kohlenwasserstoffen handelt. Das nach dem Additions- und Eliminierungsschritt freigesetzte Lithium-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidid [(S)-**87**] könnte dabei mit 3-Brompropen umgehend zur Ausgangsverbindung (S)-**59** umgesetzt werden.

4.4.3 Synthese von *N*-Trimethylsilyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-86]

Um die eindeutige Zuordnung der Reaktionsprodukte der Reaktion des Allylamins (*S*)-59 mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (siehe Kapitel 4.4.2) zu ermöglichen, wurde, ausgehend von reinem (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-2], das *N*-Trimethylsilyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-86] hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin in *n*-Pentan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *tert*-Butyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Chlortrimethylsilan abgefangen und das entstandene Lithiumchlorid durch Filtration abgetrennt. Man erhielt das *N*-(Trimethylsilyl)amin (*S*)-86 als farbloses Öl in einer Ausbeute von 96 %. Die NMR-spektroskopischen Daten von (*S*)-86 stimmten sowohl mit denen der Reaktion von *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59] mit *tert*-Butyllithium und Chlortrimethylsilan überein, als auch mit denen der Literatur (Schema 77).[71]



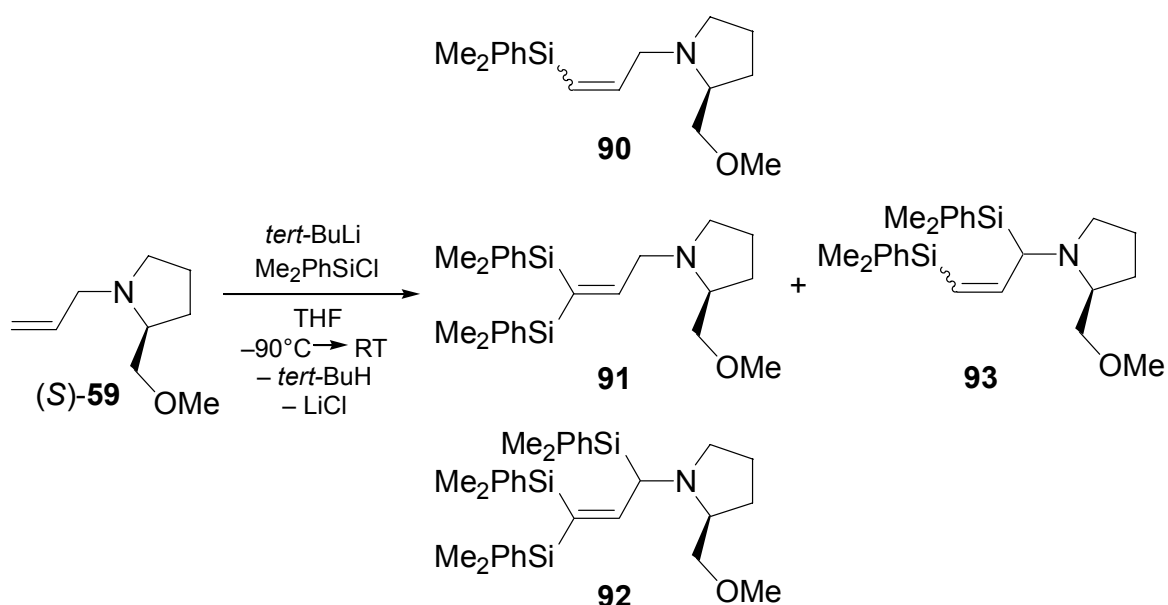
Schema 77

4.4.4 Reaktion von *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59] mit *tert*-Butyllithium in THF und Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan

Da für die geplante Deprotonierung des Allylamins (*S*)-59 im Gegensatz zu den Arbeiten von *J. Sommer* und *H. Ahlbrecht* sowohl die Base als auch das Lösungsmittel variiert worden waren, musste gezeigt werden, welcher der beiden Faktoren für das beobachtete Reaktionsverhalten entscheidend ist. Nach *Joachim Sommer* ist „reines *tert*-Butyllithium ohne KO^iBu nicht in der Lage das Allyl-SMP zu deprotonieren“.[37] Da er bei der Reaktion des Allylamins (*S*)-59 in THF mit *tert*-Butyllithium keine Reaktion beobachtete, lag zunächst die Vermutung nahe, dass die Art des Lösungsmittels für die Reaktion entscheidend ist. Nachdem jedoch bereits in *n*-Pentan eine Reaktion mit *tert*-Butyllithium (siehe Kapitel 4.4.2)

beobachtet wurde, führte man den Versuch auch im polaren Lösungsmittel THF durch. Dazu wurde das Allylamin (*S*)-**59** in THF bei einer Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Stoffmengenäquivalent *tert*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und bereits bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Chlordimethylphenylsilan abgefangen. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt.

Durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte dabei gezeigt werden, dass es im Gegensatz zur Reaktion im unpolaren *n*-Pentan zur Deprotonierung des Allylamins (*S*)-**59**, und nicht zur Abspaltung der Allylgruppe kam. Vielmehr verdeutlichte vor allem das aus der Reaktionsmischung der Abfangreaktion aufgenommene Massenspektrum, dass neben dem einfach lithiierten Allylamin **60** auch zweifach lithiierte Allylamine (Schema 78) gebildet worden waren. Dies war von *J. Sommer* bereits für die Deprotonierung der Verbindung (*S*)-**59** mit der Lochmann-Schlosser-Base dokumentiert worden.[37] Unerwarteter Weise kam es darüber hinaus auch zur Bildung einer dreifach metallierten Spezies (Schema 78). Aus dem Gaschromatogramm der Reaktionsmischung der Abfangreaktion konnte folgende Produktverteilung entnommen werden: Monosilylierung : Disilylierung : Trisilylierung = 10 : 1.6 : 1.8 (Schema 78). Konstitution und Konfiguration der Produkte konnten noch nicht aufgeklärt werden, weshalb die in Schema 78 dargestellten Strukturen zunächst nur Strukturvorschläge sein sollen.



Schema 78 Mögliche einfach, zweifach und dreifach silylierte Allylamine.

Ein Versuch zur selektiven Darstellung des dreifach substituierten Allylamins **92** brachte ebenso ein Produktgemisch hervor, in dem das dreifach silylierte Allylamin das Hauptprodukt darstellte. Dazu wurde eine Lösung des Allylamins (S)-**59** und drei Stoffmengenäquivalenten des Abfangreagenzes Chlordimethylphenylsilan bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit drei Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium versetzt und unter Rühren langsam im Kühlbad auf Raumtemperatur erwärmt. In der eigenen Arbeitsgruppe ist bekannt, dass stärker substituierte Chlorsilane erst bei höheren Temperaturen mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyllithium reagieren.[72] Die Deprotonierung des Allylamins (S)-**59** hatte jedoch unterhalb $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ stattgefunden. Im Gegensatz zum vorangegangenen Versuch konnte hier das trisilylierte Allylamin **92** als Hauptprodukt detektiert werden.

Weitere Studien wurden im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt. Jedoch sollte es durch eine gezielte Optimierung der Reaktionen und durch die Zuhilfenahme der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie möglich sein, die Reaktionsprodukte genauer aufzuklären und die Reaktion selektiver zu gestalten.

5 Quantenchemische Studien am lithiierten (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-4 und dessen Derivaten

5.1 Allgemeine Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 98* [73] Revision A.9 [74] auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31+G(d) durchgeführt. Die Gaussian Job Files (GJF, Eingabedateien) wurden mit den Interfaces *Molden* V. 3.6 [75] und *Chem3D Ultra* V. 6.0 (Firma Cambridge Soft, 2000) erstellt.

Alle dargestellten *Grundzustandsgeometrien* wurden für sich optimiert, eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf dem selben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (korrigiert mit dem empirischen Faktor 0.9804 [76]) angegeben.

Alle *Übergangszustände* (gekennzeichnet durch das hochgestellte Symbol „‡“) wurden mit der in *Gaussian 98* implementierten Methode QST3 (Quadratic Synchronous Transit) lokalisiert, alle Parameter wurden optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung ergab genau eine imaginäre Frequenz in Richtung der Reaktionskoordinate des jeweils diskutierten Reaktionsverlaufs. IRC-Berechnungen (Internal Reaction Coordinate) auf niedrigerem theoretischen Level [HF/3-21+G(d)], ausgehend von den jeweiligen Übergangszuständen, führten zu den entsprechenden Grundzustandsstrukturen der Edukte und Produkte.

Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel* V. 4.2 (für Windows-32-Systeme) [77].

5.2 Betrachtungen zur Selektivität und zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen von (*R,S*)-4 mit Hilfe der Elektronendichteverteilung, des elektrostatischen Potentials und der Grenzorbitale

Die bisher beschriebenen Transformationen des hoch diastereomerenangereicherten lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans (*R,S*)-4 haben überwiegend hohe Stereoselektivitäten gezeigt, trotz der planaren "carbanionischen" Einheit des metallierten Kohlenstoff-Zentrums C(3). Weiterhin wurde in den Fällen, in denen der stereochemische Verlauf der Reaktion aufgeklärt werden konnte, hauptsächlich Inversion der Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum beobachtet. Im Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment wurde das Lithiumalkyl (*R,S*)-4 als Monomer energie-optimiert [B3LYP/6-31+G(d)] und zur Erklärung dieser Beobachtungen herangezogen.

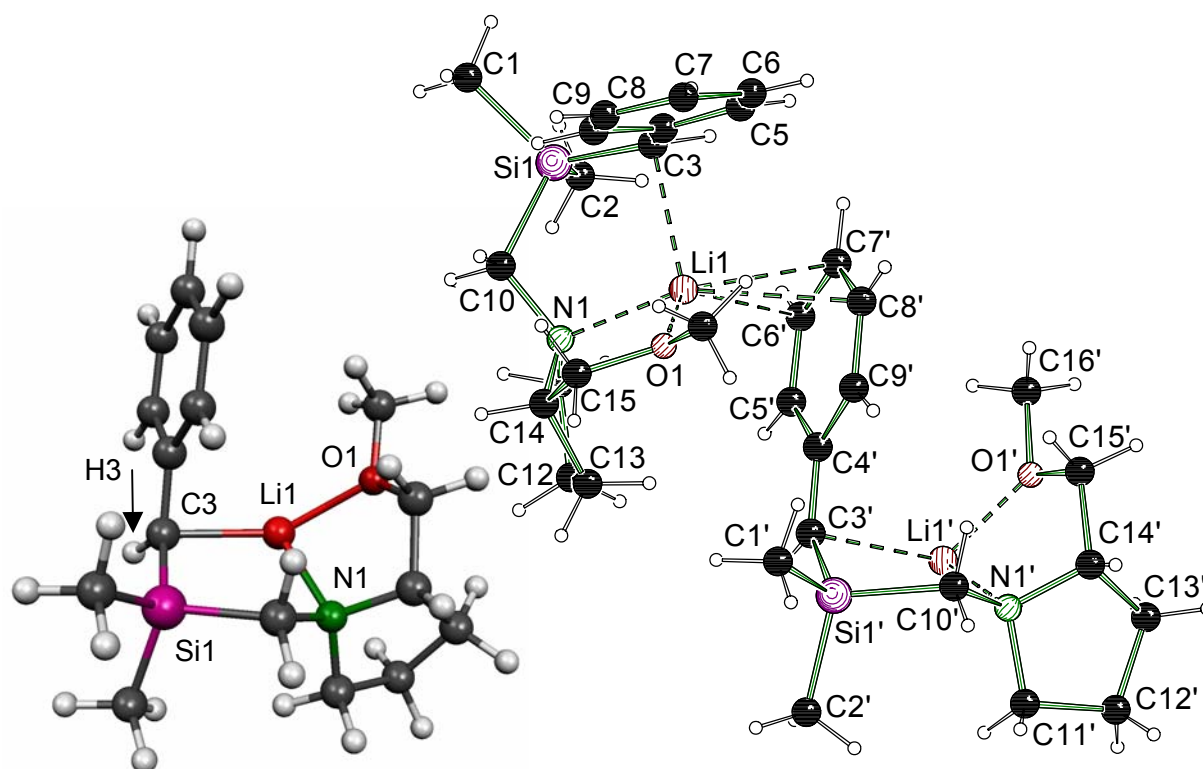


Abb. 42 Gegenüberstellung der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur (*Molekel-Darstellung* [77]) des monomeren (*R,S*)-4 und der Molekülstruktur von (*R,S*)-4 im Kristall (*Schakal-Darstellung* [44]).

Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (*R,S*)-**4** (vgl. Kapitel 2.1) konnte ein Koordinationspolymer im Festkörper nachgewiesen werden, das durch Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen π -System einer Silaneinheit und dem Lithium-Zentrum der benachbarten Silaneinheit aufgebaut wird. Durch seine Größe ist ein solch großes Aggregat der Lithium-Verbindung nur schlecht durch quantenchemische Methoden zu beschreiben. Eigene Arbeiten und auch der Vergleich mit anderen Studien haben gezeigt, dass das theoretische Level und das gewählte Modellsystem einen entscheidenden Einfluss auf die Güte der Ergebnisse der Berechnungen haben.[57] Da es sich darüber hinaus bei den Wechselwirkungen, die für den Aufbau des Koordinationspolymers verantwortlich sind, um schwache Wechselwirkungen handelt, sollen die wichtigsten Strukturparameter der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit denen der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten monomeren Struktur von (*R,S*)-**4** verglichen werden (Abb. 42, Tab. 14).

Tab. 14 Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur von (*R,S*)-**4** und der Molekülstruktur im Kristall.

Strukturparameter	B3LYP/6-31+G(d)	Molekülstruktur im Kristall
Absolute Konfiguration an C(3)	(<i>R</i>)	(<i>R</i>)
Winkelsumme an C(3) [°]	355	360
Si(1)-C(3) [Å]	1.835	1.797(7)
Si(1)-C(10) [Å]	1.955	1.914(7)
Li(1)-C(3) [Å]	2.109	2.269(14)
Li(1)-N(1) [Å]	2.063	2.183(12)
Li(1)-O(1) [Å]	1.968	1.949(13)
C(3)-C(4) [Å]	1.449	1.419(9)
C(3)-Si(1)-C(10) [°]	108.5	107.9(3)

Beim Blick auf die Gegenüberstellung der Strukturparameter in Tabelle 14 fällt auf, dass die durch die DFT-Methode errechneten kovalenten Bindungslängen überwiegend zu lang beschrieben werden. Dies ist jedoch ein für Dichtefunktional-Methoden (B3LYP) bekanntes Phänomen.[78] Die Kontakte Li(1)-N(1) und Li(1)-C(3) hingegen, an denen das Lithium-Zentrum beteiligt ist, werden etwas zu kurz beschrieben. Entscheidend ist jedoch, dass die wichtigsten Trends in Bezug auf die Molekülstruktur (*R,S*)-**4** gut wiedergegeben werden. Dazu zählt die Verkürzung der

Bindung Si(1)-C(3), verglichen mit der Bindungslänge Si(1)-C(10), als Folge der Polarisations-Stabilisierung des Silicium-Zentrums. Auch die Stabilisierung des metallierten Kohlenstoff-Zentrums durch den Phenyl-Substituenten, wodurch sich die Bindung C(3)-C(4) zum aromatischen System verkürzt, wird durch die quantenchemische Berechnung beschrieben.

Betrachtet man das elektrostatische Potential des energie-optimierten Systems (*R,S*)-4, so fällt auf, dass sich negative Ladung besonders an den Kohlenstoff-Zentren C(7) und C(8) des aromatischen Systems konzentriert (Abb. 43). Dies verdeutlicht den offenbar erheblichen Stabilisierungseffekt des Phenylrings und gibt eine Erklärung für die Planarität des metallierten Kohlenstoff-Zentrums C(3) (Winkelsumme der "carbanionischen" Einheit: 360° im Kristall, 355° im energie-optimierten System). Die Zentren C(6), C(7) und C(8) vervollständigen im Festkörper die Koordinationssphäre des Lithium-Zentrums an der "freien" Koordinationsstelle durch vergleichsweise kurze Kohlenstoff-Lithium-Kontakte (vgl. Abb. 42).

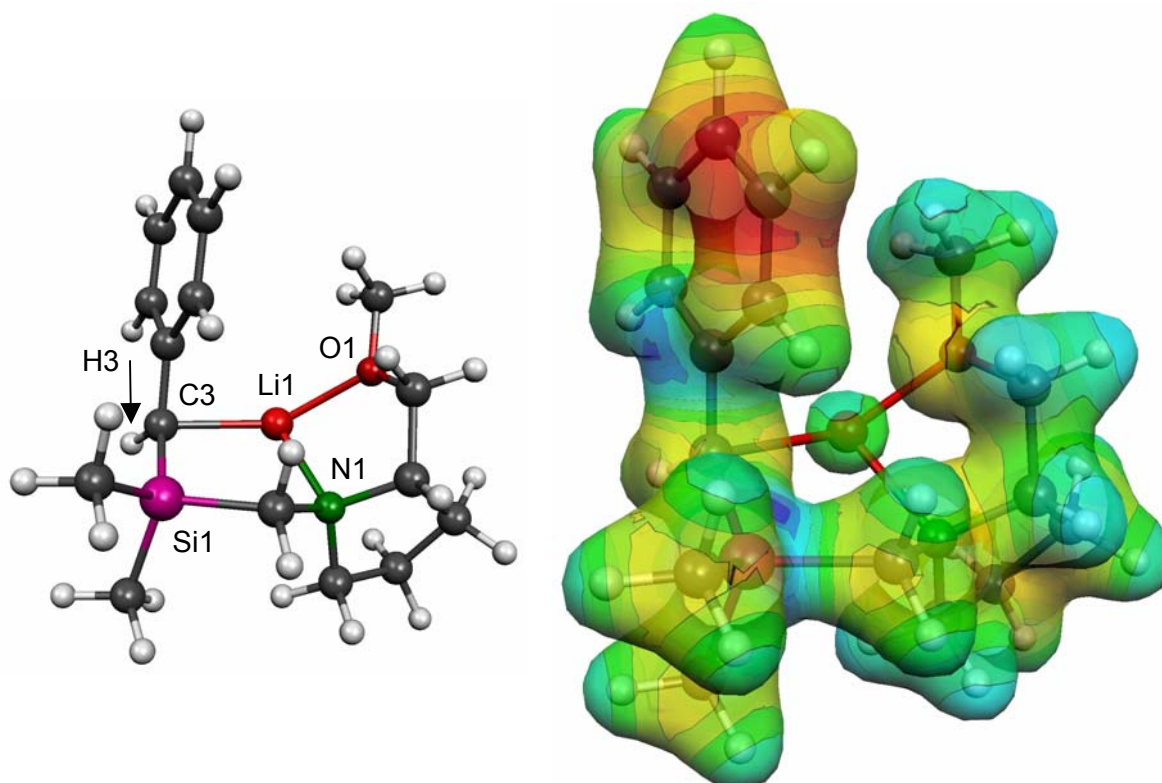



Abb. 43 B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur des monomeren (*R,S*)-4, Visualisierung des elektrostatischen Potentials, abgebildet auf einer Isofläche ($\rho = 0.04$) der Elektronendichte (*Molekel-Darstellung* [77]); elektrostatisches Potential V [a. u.]: $V_{\max} = 0.285834$  $V_{\min} = -0.332373$.

Da es sich darüber hinaus bei den Wechselwirkungen, die für den Aufbau des Koordinationspolymers verantwortlich sind, um schwache Wechselwirkungen handelt, ist es sinnvoll, in Lösung von einer monomeren Molekülstruktur auszugehen. In der Frage nach den hohen Selektivitäten und dem beobachteten stereochemischen Verlauf der Inversion wurde das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des energie-optimierten Systems (*R,S*)-4 visualisiert (Abb. 44). Man erkennt, dass das HOMO hauptsächlich am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(3) und am Phenyl-Substituenten lokalisiert ist, wodurch sich die Wechselwirkung des metallierten Zentrums mit dem aromatischen System ausdrückt.

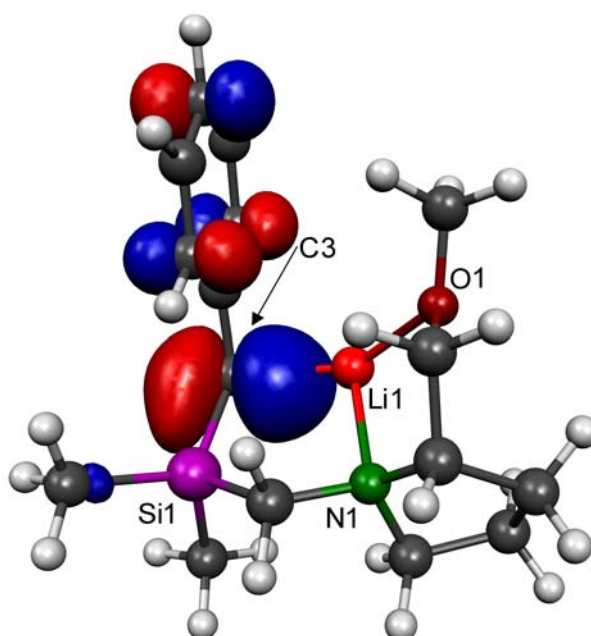


Abb. 44 B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur des monomeren (*R,S*)-4 und Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) (*Molekel-Darstellung*;[77] Nummerierungsschema aus Abb. 42 übernommen).

Beim Blick auf das HOMO ergibt sich nicht das in Lehrbüchern oft verwendete Bild eines „Carbanions“ mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar.[12] Die in etwa gleich großen Orbitalkoeffizienten an C(3) machen den Angriff eines Elektrophils von beiden Seiten der Ebene der „carbanionischen“ Einheit (aufgespannt durch C(3), Si(1), C(4) und H(3) nahezu gleich wahrscheinlich (der Begriff *Ebene* wird hier zweckdienlich verwendet, auch wenn die vier genannten Atome nicht völlig in dieser gedanklichen Ebene zu liegen kommen). Da das Lithium-Zentrum Li(1) durch die zweifache Koordination des optisch aktiven Amins SMP jedoch auf einer

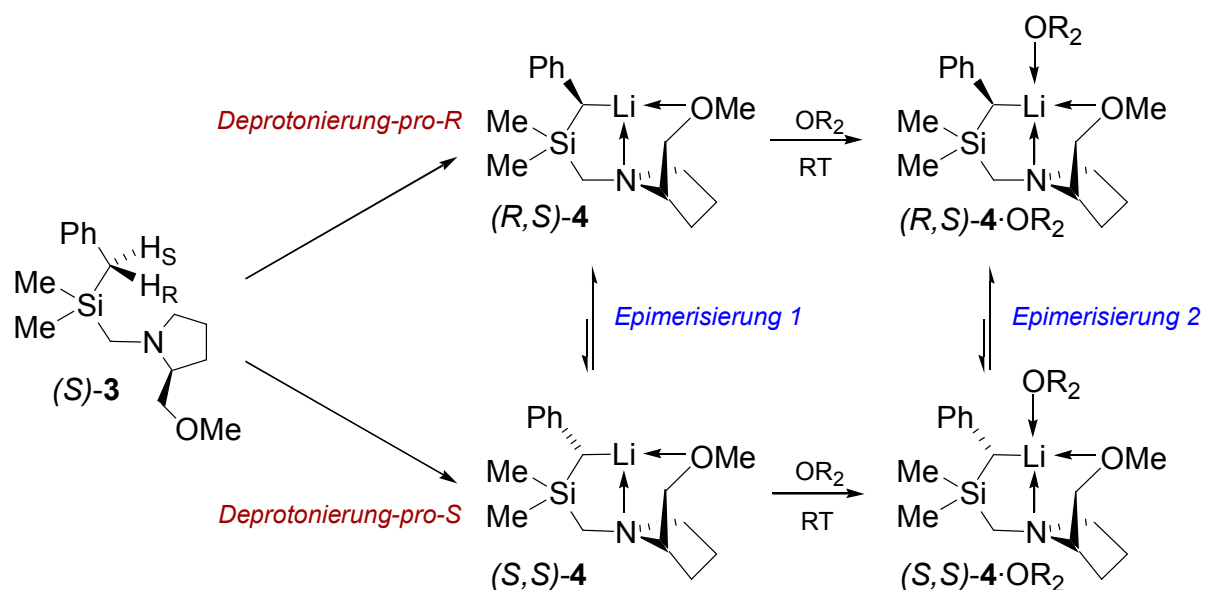
Seite der Ebene am metallierten Kohlenstoff-Zentrum fixiert ist, ist nur die zu Li(1) gegenüberliegende Seite der Ebene für Elektrophile zugänglich. Daraus ergibt sich ein rückseitiger Angriff durch Elektrophile, die bei tiefen Temperaturen selektiv unter Inversion der Konfiguration an C(3) reagieren können.

5.3 Selektivität der Bildung des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls (*R,S*)-4****

Im vorhergehenden Kapitel 4 wurden die Selektivitäten der Umsetzungen des hoch diastereomerenangereicherten Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** beleuchtet. Durch quantenchemische Berechnungen kann auch ein Einblick in die äußerst stereoselektive *Darstellung* des beschriebenen Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** gewonnen werden. Entscheidend sind dabei die relativen Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Grund- und Übergangszuständen. Dabei werden verlässliche Energiewerte erhalten, da nur relative Energieunterschiede strukturell sehr ähnlicher stationärer Zustände verglichen werden. So mitteln sich die systematischen Fehler der gewählten DFT-Methode weitestgehend heraus (Schema 79).

Im Experiment erfolgt die Darstellung mittels *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen (meist -70 bis -90 °C) unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen. Unter solchen Bedingungen wird die Reaktion über den Reaktionspfad verlaufen, der den stabilsten (energetisch tiefstliegenden) Übergangszustand durchläuft.

Kinetische Kontrolle \leftarrow *im Experiment* \Rightarrow **Thermodynamische Kontrolle**



Schema 79

5.3.1 Deprotonierung des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-3

Bei der Deprotonierung des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-3 sind die zwei Reaktionspfade Deprotonierung-*pro-R* und Deprotonierung-*pro-S* denkbar, in denen das *pro-R*- (H_R) bzw. das *pro-S*-Wasserstoffatom (H_S) abstrahiert werden. Das Resultat ist die Bildung der beiden möglichen Epimere (*R,S*)-4 und (*S,S*)-4 (jeder dieser Pfade wird für sich betrachtet werden). Unter der sinnvollen Annahme des *Complex Induced Proximity Effect (CIPE)* [24] beginnt die Deprotonierungsreaktion mit einem durch den SMP-Liganden vorkoordinierten *tert*-Butyllithium-Monomer, wobei das Sauerstoff- und das Stickstoff-Zentrum das Lithium-Zentrum der Base koordinieren. In der Struktur **MIN-1** befindet sich das Molekül (*S*)-3 in einer Konformation, die es der vorkoordinierten Base erlaubt, das *pro-R*-Wasserstoffatom zu abstrahieren. Diese Reaktion, bei der der Kohlenstoff-Lithium-Kontakt gleichzeitig mit dem C-H-Bindungsbruch ausgebildet wird, verläuft über den Übergangszustand **TS-1**. Die Reaktionsprodukte des metallierten Silans (*R,S*)-4 und *tert*-Butan bilden den stationären Punkt **MIN-2** auf der Reaktionskoordinate aus (Deprotonierung-*pro-R*; Schema 79, Abb. 45, Tab. 15).

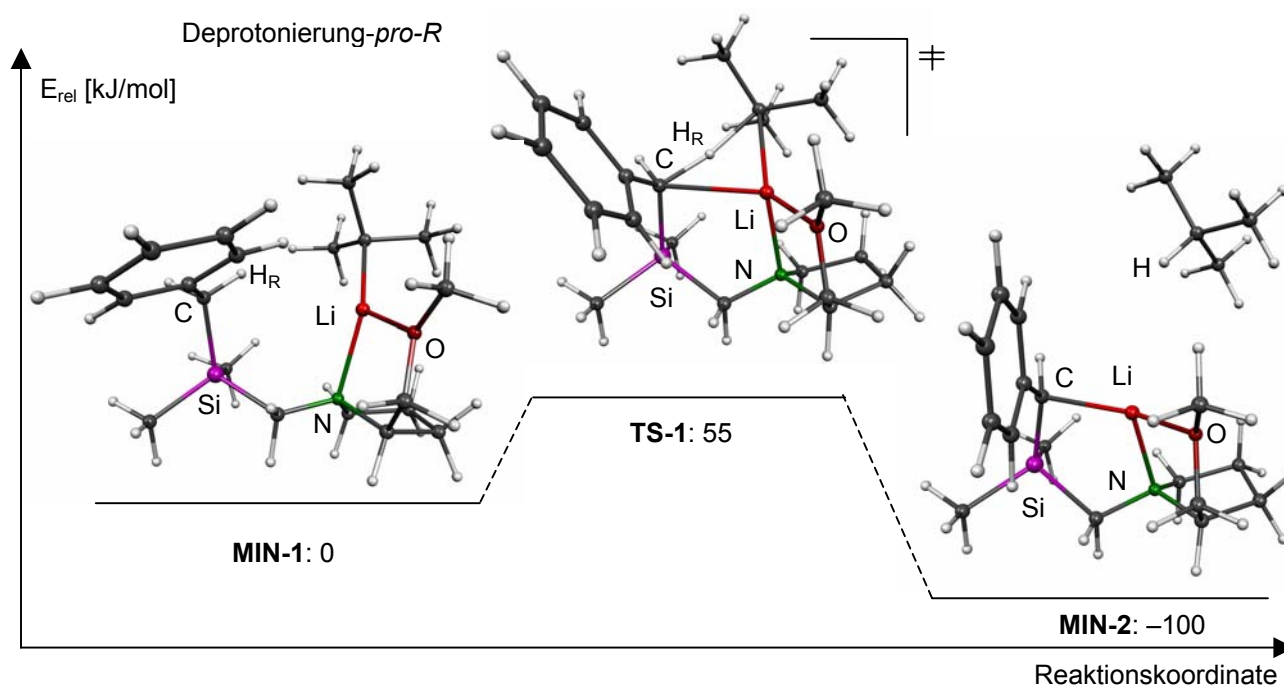


Abb. 45 Profil der relativen Energie E_{rel} der stationären Punkte **MIN-1**, **TS-1** und **MIN-2** (relative Energien E_{rel} in kJ/mol) der Deprotonierungsreaktion zu (*R,S*)-4, Deprotonierung-*pro-R*, B3LYP/6-31+G(d).

Analog verläuft der zweite Reaktionspfad ausgehend von einem Konformer des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-3, in dem das *pro-S*-Wasserstoffatom durch die vorkoordinierte Base abstrahiert werden kann (Deprotonierung-*pro-S*). Der entsprechende Übergangszustand **TS-2**, in dem ebenfalls der Kohlenstoff-Lithium-Kontakt gleichzeitig mit dem C-H-Bindungsbruch aufgebaut wird, ist weniger stabil und liegt energetisch um 6 kJ/mol höher als **TS-1** (die Ergebnisse beider Reaktionspfade sind in Tab. 15 zusammengefasst).

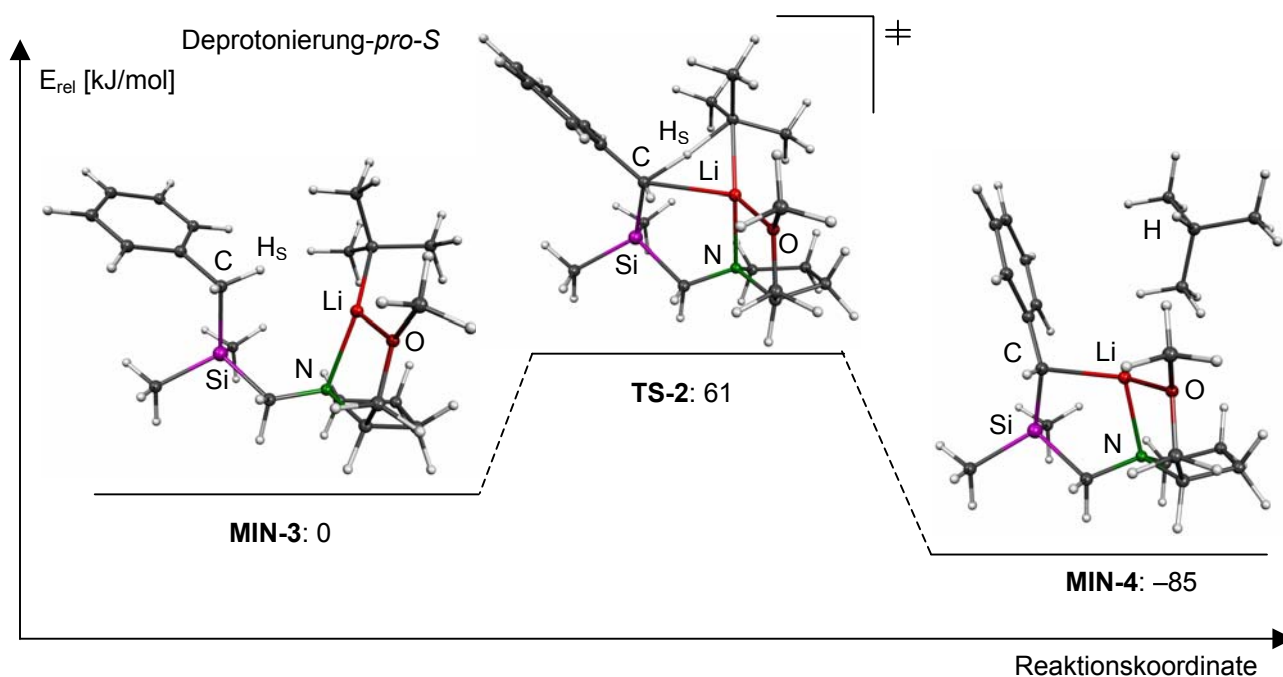


Abb. 46 Profil der relativen Energie E_{rel} der stationären Punkte **MIN-3**, **TS-2** und **MIN-4** (relative Energien E_{rel} in kJ/mol) der Deprotonierungsreaktion zu (*S,S*)-4, Deprotonierung-*pro-S*, B3LYP/6-31+G(d).

Die Energien der beiden Konformere **MIN-1** und **MIN-3** sind innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten DFT-Methode gleich. Unter der vernünftigen Annahme eines Gleichgewichts zwischen **MIN-1** und **MIN-3** wird die Stereoselektivität hauptsächlich durch den Energieunterschied der Aktivierungsbarrieren auf der Energiehyperfläche der beiden Reaktionen Deprotonierung-*pro-R* und Deprotonierung-*pro-S* bestimmt. Da der Übergangszustand **TS-1** um 6 kJ/mol gegenüber **TS-2** stabilisiert ist, spiegelt die Berechnung den Trend des Experiments wider, demzufolge das (*R,S*)-Epimer (*R,S*)-4 stark angereichert wird (dieser Energieunterschied ist dann ausreichend, wenn die Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführt wird).

Nach der Deprotonierung kann ein mögliches Epimerengleichgewicht (Epimerisierung 1 und 2 in Schema 79) Einfluss auf die Diastereomerenverteilung der entstandenen Lithium-Verbindung nehmen. Dies soll im folgenden Kapitel näher betrachtet werden.

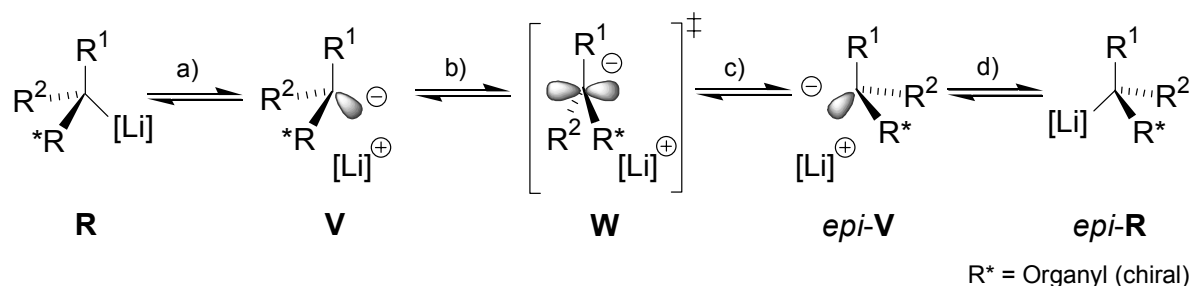
Tab. 15 Berechnete relative Energien E_{rel} [kJ/mol] der stationären Punkte **MIN-1** - **MIN4**, **TS-1** und **TS-2** der Deprotonierungen zu den Epimeren (*R,S*)- und (*S,S*)-**4**, B3LYP/6-31+G(d) (ZPVE = Zero-Point Vibrational Energy).

Deprotonierungsreaktion zum (<i>R,S</i>)-/(<i>S,S</i>)-Epimer	Elektronische Energien relativ zu MIN-1		
	ZPVE-korrigiert	unkorrigiert	
<i>Deprotonierung-pro-R</i>			
	MIN-1	0	0
	TS-1	55	65
	MIN-2	-100	-102
<i>Deprotonierung-pro-S</i>			
	MIN-3	0	0
	TS-2	61	71
	MIN-4	-85	-88

Bei der Betrachtung der Aktivierungsbarrieren in Tabelle 15 wird deutlich, dass eine Korrektur aller erhaltenen Energien der energie-minimierten Strukturen durch die Nullpunktsschwingungsenergie (Zero-Point Vibrational Energy, ZPVE) unverzichtbar ist. Im Falle des beschriebenen Systems senkt diese Korrektur die Energie der Übergangszustände stärker herab als die der Grundzustände, was bei nicht erfolgter Korrektur die Inversionsenergie verfälscht. Diese Aktivierungsbarriere würde damit zu hoch berechnet und kann somit bei bestimmten Systemen eine konfigurative Stabilität vorgeben. Allzu genaue Ableitungen und Vergleiche der quantenchemisch erhaltenen Energien mit experimentellen Daten sind oft nicht sinnvoll und müssen daher mit Vorsicht geführt werden.

5.3.2 Stabilität der absoluten Konfiguration von (*R,S*)-4

Allgemein besitzen metallierte Kohlenstoff-Zentren in Metallalkylen eine geringe konfigurative Stabilität. Daher verlieren unsubstituierte Vertreter ihre stereochemische Information bereits bei tiefen Temperaturen. Folgender Enantiomerisierungsprozess, der für monomere Lithiumalkyle angenommen wird, wurde bereits in Kapitel 1.2 vorgestellt.



Schema 7

Zwei Gleichgewichte (Epimerisierung 1 und 2 in Schema 79) können auf die Epimerenverteilung nach der Deprotonierung Einfluss nehmen, wobei die Situationen in polaren koordinierenden und unpolaren nicht-koordinierenden Lösungsmitteln verschieden sind. In unpolaren Lösungsmitteln wird eine freie Koordinationsstelle am Lithium-Zentrum angenommen, während in polaren Solventien davon ausgegangen werden kann, dass die Koordinationssphäre des Metalls z. B. durch ein koordinierendes Ethermolekül vervollständigt wird. Um dieser Situation gerecht zu werden, wurden die stationären Punkte der Epimerisierung in unpolaren Lösungsmitteln (Epimerisierung 1; Schema 79, Abb. 48, Tab. 16) mit einem trikoordinierten Lithium-Zentrum, in polaren Lösungsmitteln (Epimerisierung 2; Schema 79, Abb. 49, Tab. 16) mit einem tetrakoordinierten Lithium-Zentrum berechnet, das von einem zusätzlichen Dimethylether-Molekül koordiniert wird.

Die beiden einander epimeren Produkte (*R,S*)-4 und (*S,S*)-4 (entsprechend **MIN-5** und **MIN-6**) können prinzipiell in einen Equilibrierungsprozess involviert sein, der (*R,S*)-4 und (*S,S*)-4 ineinander überführt. Solch ein Prozess, der im Falle einer kinetisch kontrollierten diastereotop-differenzierenden Deprotonierung unerwünscht

ist, wird im Gegensatz dazu für eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung durch den Zusatz koordinierender Zusätze bewusst herbeigeführt.

Durch den Vergleich der Energien der stationären Punkte **MIN-5** und **MIN-7** kann die Energie bestimmt werden, die für das Entfernen des koordinierten Dimethylether-Moleküls aufgebracht werden muss (unter der Berücksichtigung der absoluten elektronischen Energie von Dimethylether). Dabei errechnete sich ein Energieunterschied von 30 kJ/mol, der als Maß für die Ablösung des Dimethylethers angesehen werden kann. Durch Relaxed-Scan-Berechnungen an einem zu (*R,S*)-4 eng verwandten System (Trimethylsilyl- statt Phenylsubstituent) konnte gezeigt werden, dass das Ablösen des koordinierenden SMP-„Henkels“ wesentlich höhere Energien erfordert, als die in Tabelle 15 und 16 diskutierten.[79] Gleiches gilt für das Ablösen des Lithium-Zentrums vom metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(3).

Dabei erfordert die Entfernung des SMP-Liganden vom Lithium-Zentrum um ein Ångstrom mehr als 40 kJ/mol pro koordinierendes Zentrum. Auch die Entfernung des Lithium-Zentrums vom metallierten Kohlenstoff-Zentrum erfordert Energien von rund 45 kJ/mol pro Ångstrom (Abb. 47). Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Epimerisierung der Verbindung (*R,S*)-4 über höhere Aggregate oder „nackte“ Carbanionen verläuft. (Die angegebenen Energien können nur geschätzt werden, da die durch Relaxed-Scan-Berechnungen erhaltenen Strukturen keine Minimumstrukturen sind und nicht vollständig optimiert werden. Durch fixierte Koordinaten in der Struktur verbleiben nach einer Frequenzberechnung negative Frequenzen).

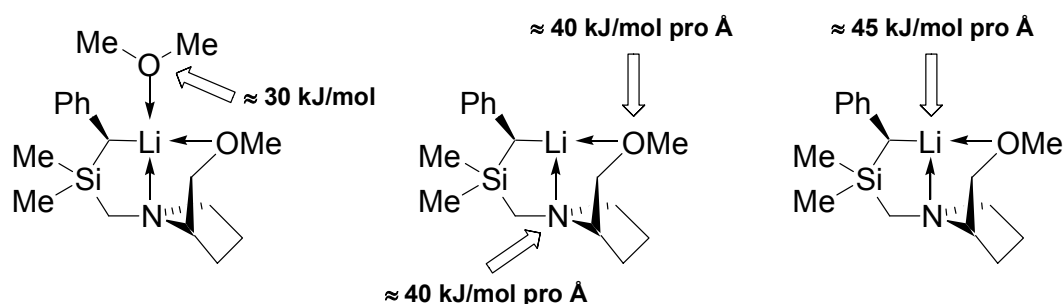


Abb. 47 Quantenchemisch abgeschätzte Energien für die Ablösung koordinierender Liganden bzw. des Lithium-Zentrums vom metallierten Kohlenstoff-Zentrum.

Die Energieunterschiede zwischen den stationären Punkten **MIN-5**, **TS-3** und **MIN-6** deuten an, dass eine Epimerisierung nach der Deprotonierung in einem unpolaren

Lösungsmittel unwahrscheinlich ist. Für das entsprechende Modellsystem mit einer freien Koordinationsstelle am Metall errechnet sich eine Aktivierungsbarriere auf der potentiellen Energiehyperfläche der Epimerisierung 1 von 93 kJ/mol.

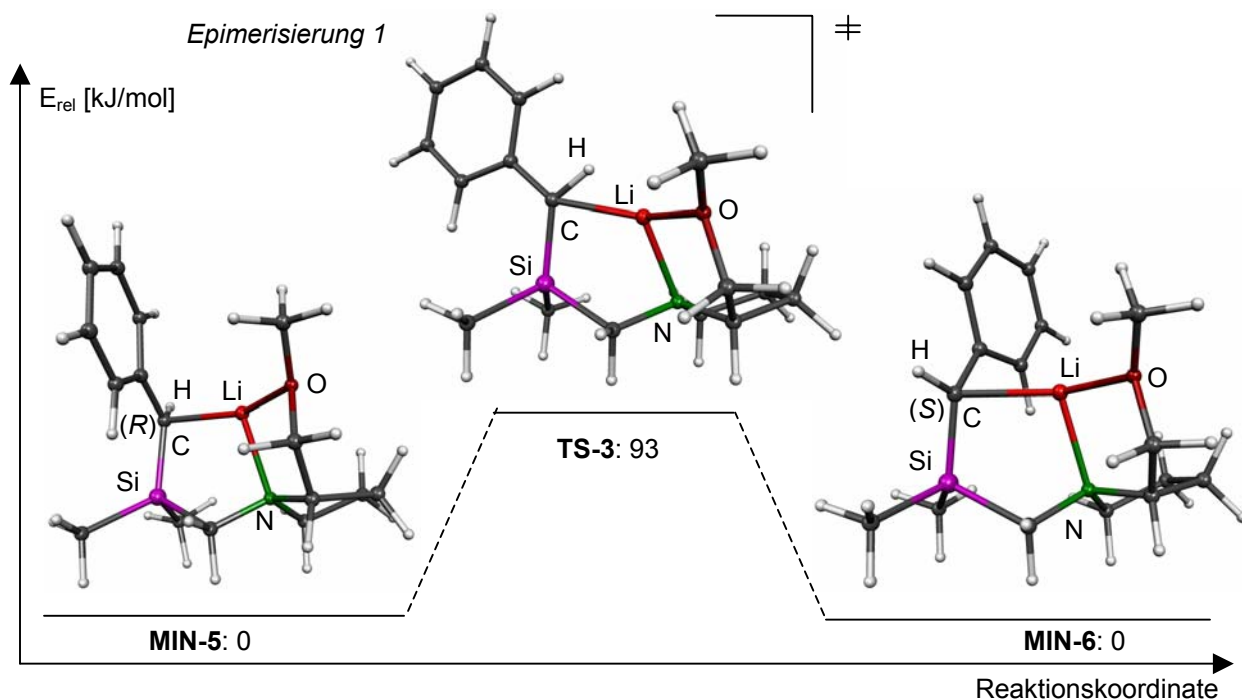


Abb. 48 Profil der relativen Energie E_{rel} der stationären Punkte **MIN-5**, **TS-3** und **MIN-6** (relative Energien E_{rel} in kJ/mol) der Epimerisierungsreaktion zwischen (*R,S*)-**4** und (*S,S*)-**4** (freie Koordinationsstelle), Epimerisierung 1, B3LYP/6-31+G(d).

Wird ein koordinierendes Lösungsmittel zugesetzt, so ändert sich die Situation deutlich. Im Falle des Modellsystems für (*R,S*)-**4**·OMe₂, bei dem ein Dimethylether-Molekül das Lithium-Zentrum koordiniert, bestimmt nun die Energiedifferenz zwischen den stationären Punkten **MIN-7**, **TS-4** und **MIN-8** das Diastereomerenverhältnis. So errechnet sich für die entsprechende Aktivierungsbarriere der Epimerisierung (Epimerisierung 2 in Schema 79) ein Wert von 68 kJ/mol. Dabei stellt sich die Inversion an C(3) in diesem System als Rotation um die Bindung zwischen Silicium und C(3) dar.

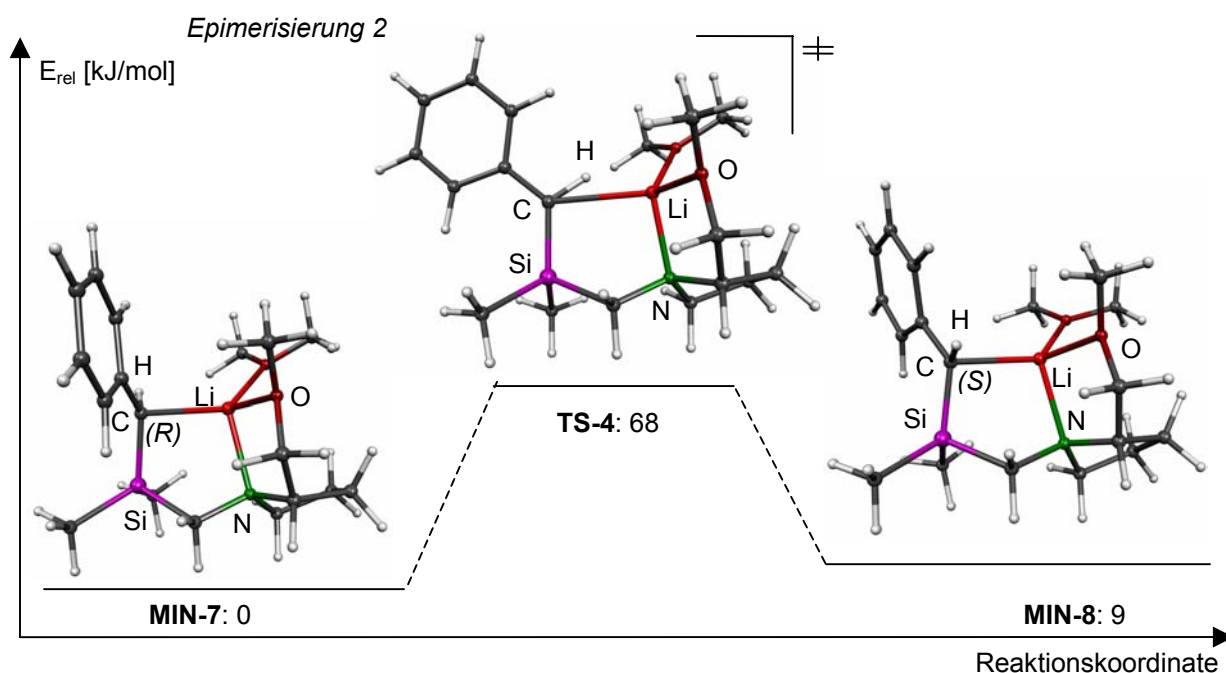
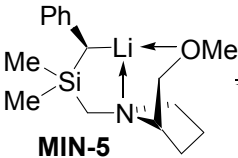
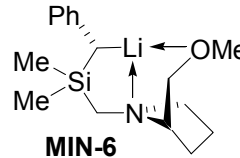
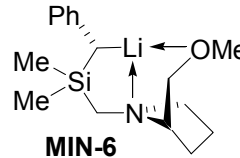
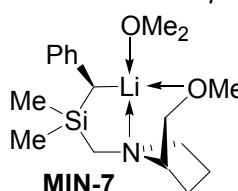
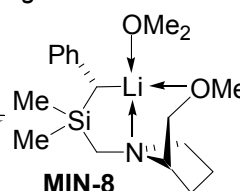
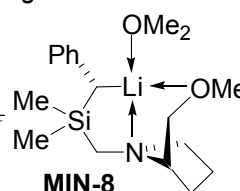


Abb. 49 Profil der relativen Energie E_{rel} der stationären Punkte **MIN-7**, **TS-4** und **MIN-8** (relative Energien E_{rel} in kJ/mol) der Epimerisierungsreaktion zwischen (*R,S*)-**4**·OMe₂ und (*S,S*)-**4**·OMe₂ (koordiniertes OMe₂), Epimerisierung 2, B3LYP/6-31+G(d).

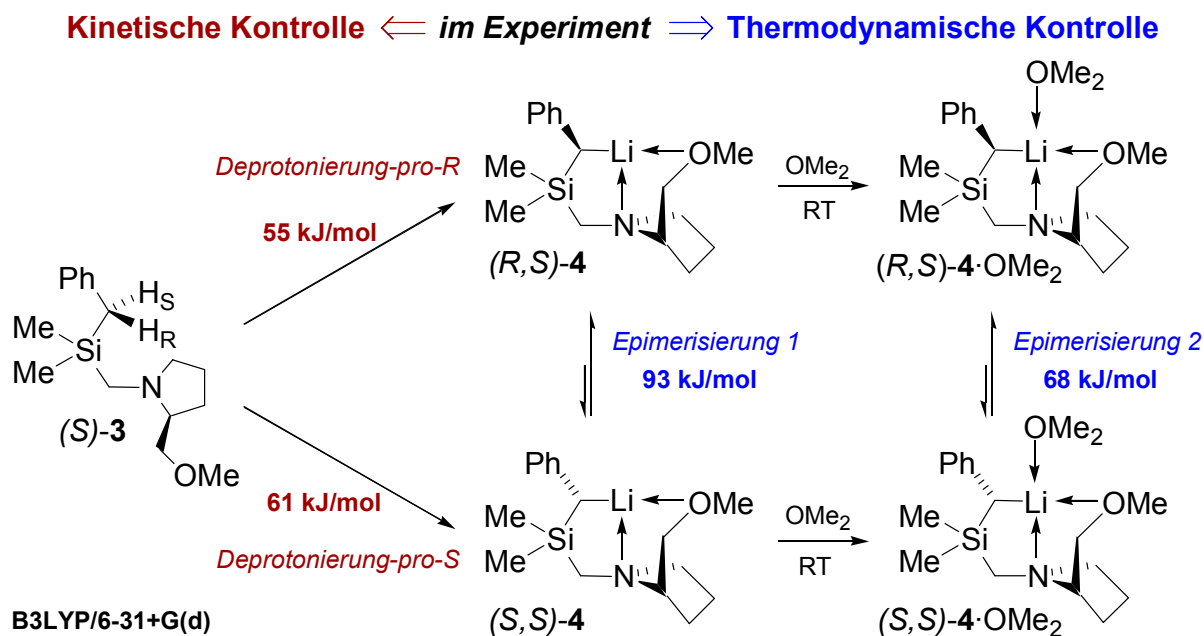
Der Wert der Aktivierungsbarriere auf der potentiellen Energiehyperfläche sinkt um 25 kJ/mol, eine Epimerisierung bei Raumtemperatur wird möglich. Darüber hinaus findet man im Falle der Minimumstrukturen **MIN-7** und **MIN-8** [entspricht (*R,S*)-**4**·OMe₂ und (*S,S*)-**4**·OMe₂] nun eine Energiedifferenz von 9 kJ/mol, was eine für eine starke Anreicherung des Epimers (*R,S*)-**4**·OMe₂ im Experiment spricht.

Tab. 16 Berechnete relative Energien E_{rel} [kJ/mol] der stationären Punkte **MIN-5** - **MIN-8**, **TS-3** und **TS-4** der Epimerisierungsgleichgewichte zwischen den Epimeren (*R,S*)-**4** und (*S,S*)-**4** bzw. (*R,S*)-**4**·OMe₂ und (*S,S*)-**4**·OMe₂, B3LYP/6-31+G(d) (ZPVE = Zero-Point Vibrational Energy).

Epimerisierungsgleichgewicht für unpolares (oben) und polares Solvens (unten)	Elektronische Energien relativ zu MIN-5 / MIN-7	
	ZPVE-korrigiert	unkorrigiert
<i>Epimerisierung 1</i>		
	MIN-5	0
	TS-3	93
	MIN-6	0
<i>Epimerisierung 2</i>		
	MIN-7	0
	TS-4	68
	MIN-8	9

Es sollte also möglich sein, über beide Synthesestrategien eine hohe Anreicherung eines Diastereomers der Lithium-Verbindung zu erreichen. Durch ein mögliches Gleichgewicht der Konformere des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-**3** und einen genügend großen Energieunterschied zwischen den Übergangszuständen der Reaktionen Deprotonierung-*pro-R* und Deprotonierung-*pro-S* erklärt sich eine hochselektive *diastereotop-differenzierende Deprotonierung* in unpolaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen (kinetisch kontrollierte Bedingungen) zugunsten der Verbindung (*R,S*)-**4**. Eine nachfolgende Epimerisierung zu (*S,S*)-**4** bei Raumtemperatur sollte nur sehr langsam ablaufen (Epimerisierung 1). Bei Zusatz eines polaren koordinierenden Lösungsmittels sinkt die Inversionsbarriere zwischen beiden Epimeren so weit ab, dass, bedingt durch einen genügend großen Grundzustands-Energieunterschied zwischen beiden Epimeren, eine hohe Anreicherung der Verbindung (*R,S*)-**4**·OMe₂ durch *thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung* möglich sein sollte (Epimerisierung 2). Dass es sich trotz verschiedenen synthetischen Zugangs in beiden Fällen um die gleiche relative Konfiguration [(*R,S*)-**4** und (*R,S*)-**4**·OMe₂] des angereicherten Diastereomers handelt, ist nicht zu verallgemeinern, sondern vom gewählten System abhängig.

Die gesamten energetischen Verhältnisse der geschilderten Prozesse sind im folgenden Schema zusammengefasst.



Schema 80 (enthält die Ergebnisse der quantenchemischen Studien).

Diese quantenchemischen Berechnungen sind im Einklang mit den dynamischen ¹³C-NMR-Studien der Gruppe um *G. Fraenkel*. Die Gruppe konnte zeigen, dass das lithiierte (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-4 in THF-Lösung, zwischen -93 und $+27$ °C, als ein einziges Diastereomer in monomerer Form vorliegt. Auch bewegen sich die in den quantenchemischen Studien erhaltenen Aktivierungsbarrieren im dem Bereich, den die NMR-Untersuchungen von *G. Fraenkel et. al* ergaben.[45a]

5.4 Vergleich von berechneter und experimenteller Molekülstruktur sowie Untersuchung der Stabilität der absoluten Konfiguration von (*R,S*)-4·DABCO

Vom monomeren System (*R,S*)-4·OMe₂, das von einem Molekül Dimethylether koordiniert wird, gibt es keine experimentell bestimmte Molekülstruktur im Festkörper. Zwar sind die quantenchemisch errechneten Energien in guter Übereinstimmung mit beobachteten Selektivitäten des Lithiumalkyls (*R,S*)-4 in polaren Solventien, jedoch stellt sich die Frage, wie gut das System (*R,S*)-4·OMe₂ von der gewählten DFT-Methode beschrieben werden kann.

Nachdem die Molekülstrukturen zweier Derivate [(*R,S*)-4·TMEDA und (*R,S*)-4·DABCO] des bereits beschriebenen hoch diastereomerenangereicherten lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans (*R,S*)-4 experimentell erhalten werden konnten (siehe Kapitel 4.2.3), wurde der monomere Vertreter (*R,S*)-4·DABCO ebenfalls auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Level energie-optimiert. Als Ausgangs-Strukturparameter fungierten die Strukturparameter der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 50).

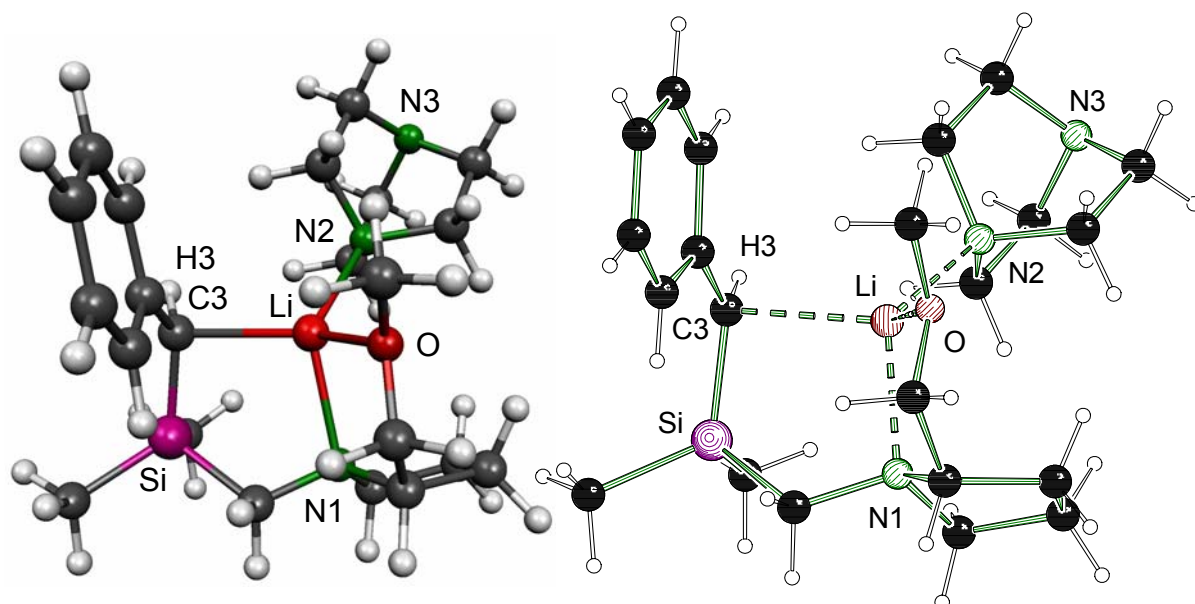


Abb. 50 Gegenüberstellung der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur (*Molekel-Darstellung* [77]) des monomeren (*R,S*)-4·DABCO und der Molekülstruktur von (*R,S*)-4·DABCO im Kristall (*Schakal-Darstellung* [44]).

Beim Blick auf die durch die quantenchemische Optimierung erhaltenen Strukturparameter fällt auf, dass außer dem Lithium-Kohlenstoff-Kontakt Li-C(3), der durch die Berechnung etwas zu kurz beschrieben wird, die übrigen Bindungslängen etwas zu lang beschrieben werden. Generell jedoch werden die Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenzen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überwiegend gut reproduziert. Vor allem können die wichtigsten Trends durch Energie-Optimierung wiedergegeben werden, so z. B. die stärkere Pyramidalisierung der „carbanionischen“ Einheit an C(3) im Vergleich zur unkoordinierten energie-optimierten Struktur (*R,S*)-**4** [351° für (*R,S*)-**4**·DABCO verglichen mit 355° für (*R,S*)-**4**]. Gleiches gilt für die Verkürzung der Si-C(3)-Bindung der metallierten Silane durch Polarisations-Stabilisierung des Silicium-Zentrums. Hier kann der Vergleich der jeweiligen Bindungslängen Si-C(3) und Si-C(10) herangezogen werden. Die wichtigsten Strukturparameter der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten und der experimentell erhaltenen Molekülstruktur von (*R,S*)-**4**·DABCO sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 17 Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur von (*R,S*)-**4**·DABCO und der Molekülstruktur im Kristall.

Strukturparameter	B3LYP/6-31+G(d)	Molekülstruktur im Kristall
Absolute Konfiguration an C(3)	(<i>R</i>)	(<i>R</i>)
Winkelsumme an C(3) [°]	351	358
Si-C(3) [Å]	1.832	1.814(5)
Si-C(10) [Å]	1.941	1.895(5)
Li-C(3) [Å]	2.211	2.279(9)
Li-N(1) [Å]	2.206	2.138(9)
Li-N(2) [Å]	2.170	2.102(9)
Li-O [Å]	2.047	1.992(9)
C(3)-C(4) [Å]	1.451	1.428(7)
C(3)-Si-C(10) [°]	108.5	101.6(6)

Das Ziel der experimentellen Molekülstruktur-Bestimmung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse war es, die absolute Konfiguration des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4**·DABCO in koordinierenden Lösungsmitteln zu bestimmen. In diesen Lösungsmitteln beeinflusst die thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung das Diastereo-

merenverhältnis. Daher wurde der Epimerisierungsprozess des DABCO-Adduktes ebenfalls Dichtefunktional-Methoden unterzogen, um die involvierten Energien mit denen des Dimethylether-Adduktes (*R,S*)-**4**·OMe₂ und mit dem Experiment vergleichen zu können (Abb. 51).

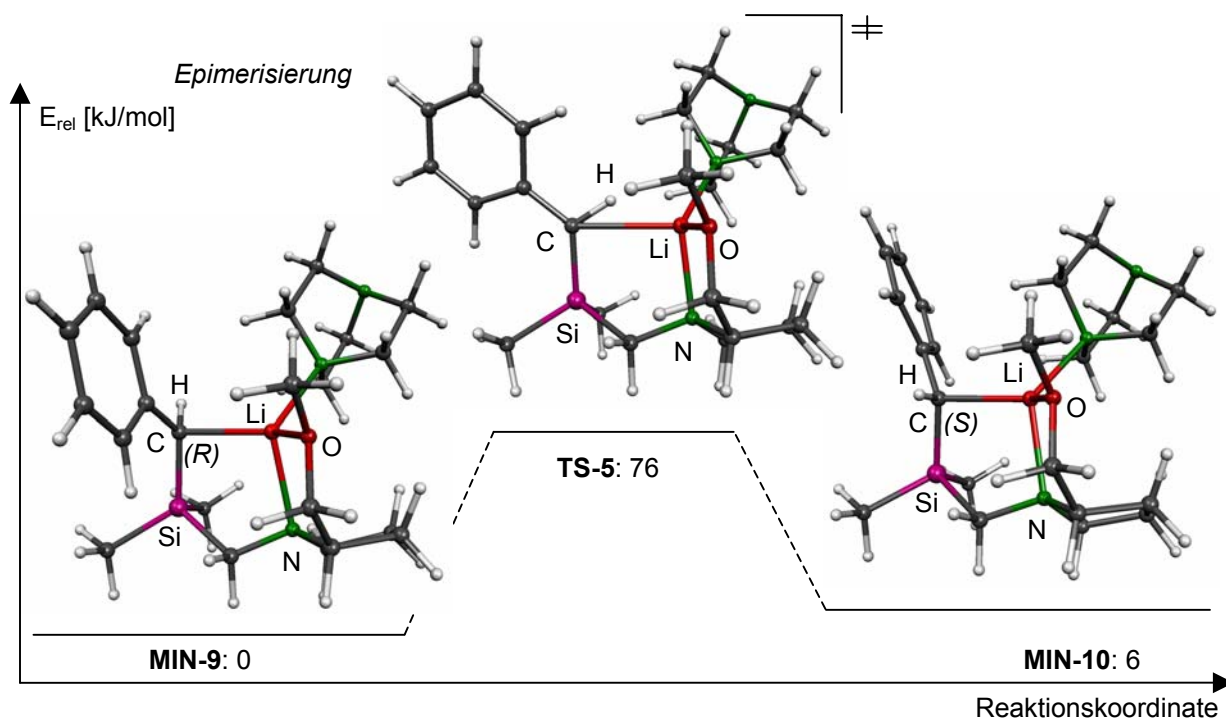


Abb. 51 Profil der relativen Energie E_{rel} der stationären Punkte **MIN-9**, **TS-5** und **MIN-10** (relative Energien E_{rel} in kJ/mol) der Epimerisierungsreaktion zwischen (*R,S*)-**4**·DABCO und (*S,S*)-**4**·DABCO (koordiniertes DABCO), B3LYP/6-31+G(d).

Dazu wurden die beiden Epimere (*R,S*)-**4**·DABCO und (*S,S*)-**4**·DABCO energieoptimiert, wobei die beiden Minimumstrukturen **MIN-9** und **MIN-10** erhalten wurden, die eine relative Energiedifferenz von 6 kJ/mol aufweisen. Wie in den vorangegangenen Berechnungen stellt sich auch in diesem Fall das (*R,S*)-Epimer als das thermodynamisch stabilere heraus. Der stationäre Punkt **TS-5** konnte als Übergangszustand der Epimerisierung lokalisiert werden. Dabei stellt sich die Inversion an C(3), vergleichbar mit den Berechnungen an beiden zuvor untersuchten Systemen, als Rotation um die Bindung Si-C(3) dar. Der relative Energieunterschied zwischen den stationären Punkten **MIN-9** und **TS-5** ergibt eine Inversionsbarriere von 76 kJ/mol, die eine Equilibrierung der beiden Epimere (*R,S*)-**4**·DABCO und (*S,S*)-**4**·DABCO unter Anreicherung des (*R,S*)-Epimers zulassen würde.

Der Energieunterschied von 6 kJ/mol zwischen den beiden Grundzustandsminima ist allerdings um rund 3 kJ/mol geringer als im Falle des Dimethylether-Addukts (*R,S*)-**4**·OMe₂, so dass das entsprechende Experiment zeigen muss, wie sich dies auf die Lage des Gleichgewichts und so auf die Diastereomerenanreicherung von (*R,S*)-**4**·DABCO auswirkt. Zumindest zeigt sich bei den durchgeführten quantenchemischen Berechnungen, dass die Art des intermolekular gebundenen Liganden am Lithium-Zentrum einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die energetische Lage des Inversions-Übergangszustands hat.

Tab. 18 Berechnete relative Energien E_{rel} [kJ/mol] der stationären Punkte **MIN-9**, **MIN-10** und **TS-5** der Epimerisierungsgleichgewichte zwischen den Epimeren (*R,S*)-**4**·DABCO und (*S,S*)-**4**·DABCO, B3LYP/6-31+G(d) (ZPVE = Zero-Point Vibrational Energy).

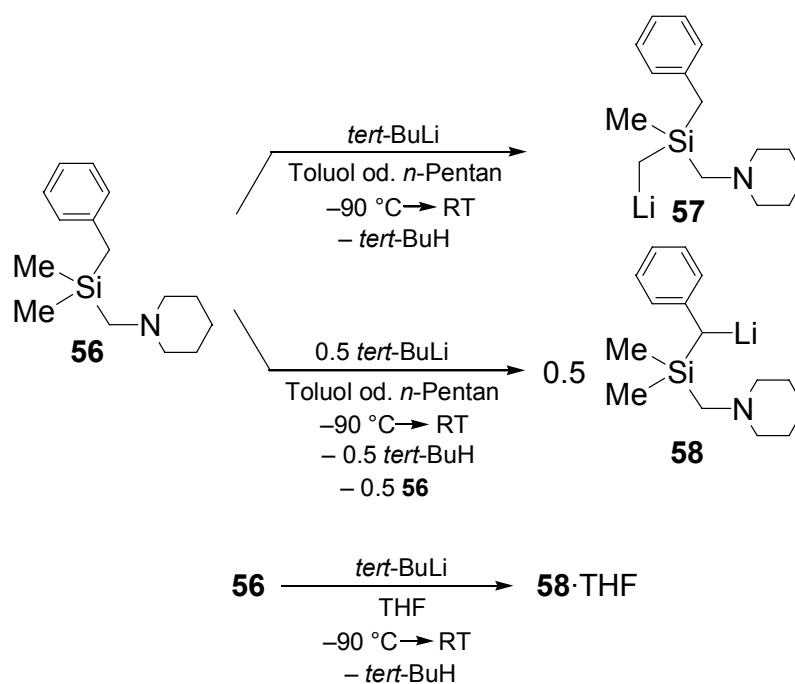
Epimerisierungsgleichgewicht zwischen (<i>R,S</i>)- 4 ·DABCO und (<i>S,S</i>)- 4 ·DABCO	Elektronische Energien relativ zu MIN-9		
	ZPVE-korrigiert	unkorrigiert	
	MIN-9	0	0
	TS-5	76	79
	MIN-10	6	6

Abschließend lässt sich feststellen, dass die quantenchemischen Berechnungen am Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** die experimentellen Beobachtungen gut wiedergeben. Zum einen konnten Strukturparameter aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch die verwendeten DFT-Methoden gut reproduziert werden. Dies wurde als Maß für die Güte der verwendeten Methode angesehen. Zum anderen erklären die erhaltenen Energien für die Inversionsbarrieren bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen die experimentell beobachteten Selektivitäten in den Reaktionen mit Elektrophilen. Durch die zwei Strategien der kinetisch und der thermodynamisch kontrollierten Reaktionsführung kann das Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** in hoch diastereomerenangereicherter Form erhalten werden. Eine Erklärung für den überwiegend beobachteten stereochemischen Verlauf der Inversion konnte der Grenzorbitalbetrachtung entnommen werden.

6 Zusammenfassung/Summary

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag dar zum Verständnis der Synthese, der Eigenschaften und der Transformationen hochgradig diastereomerenangereicherter Lithiumalkyle. Dabei spielten vier Punkte eine große Rolle: die Aufklärung der **Struktur** im Festkörper, die Untersuchung der **Reaktivität**, die Bestimmung von **Selektivitäten** sowie die Aufklärung des **stereochemischen Verlaufs** der Transformationen dieser Alkyllithium-Verbindungen. In Ergänzung zu den experimentellen Resultaten hatte das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment in Form quantenchemischer Studien der untersuchten Lithium-Verbindungen einen hohen Stellenwert.

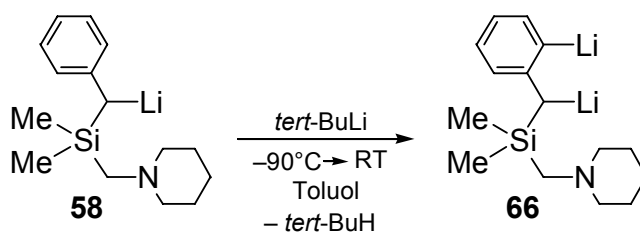


Schema 81

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen dabei lithiierte (Aminomethyl)benzylsilane. Am achiralen Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) wurden zunächst Fragestellungen zur Regioselektivität beantwortet. So wurde gezeigt, dass die Lithiierung dieses Silans mit *tert*-Butyllithium in verschiedenartigen Lösungsmitteln einen unterschiedlichen regiochemischen Verlauf nimmt. Während in unpolaren

Lösungsmitteln, wie *n*-Pentan oder Toluol, eine der Methylgruppen des Siliciums metalliert wird, dirigieren polare koordinierende Lösungsmittel, wie THF, die Metallierung in Benzylposition. Den gleichen Effekt übt die Gegenwart des koordinierenden freien Edukts **56** aus, d. h. die Metallierung erfolgt auch in diesem Fall in α -Position zum Phenylsubstituenten (Schema 81). Die Abfangprodukte mit Chlortrimethylstannan wurden vollständig charakterisiert, vom THF-Addukt des an der Methylgruppe lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans **57**-THF konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 52).

Durch eine sukzessive zweifache Lithiierung konnte die interessante 1,3-Dilithium-Verbindung **66** dargestellt werden (Schema 82). Dazu wurde das (Lithiophenylmethyl)silan **58** durch Lithiierung in Gegenwart des freien Edukts in unpolaren Lösungsmitteln generiert, um die Verbindung **66** solvensfrei zu kristallisieren, d. h. ohne das Lithium-Zentrum intermolekular koordinierende Moleküle.



Schema 82

Durch die erneute Umsetzung von **58** mit *tert*-Butyllithium gelang es, das *ortho*-Wasserstoffatom zu abstrahieren und so die 1,3-Dilithium-Verbindung **66** nahezu quantitativ und selektiv darzustellen (Schema 82). Die Aufklärung der hexameren Struktur im Festkörper gelang durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 52).

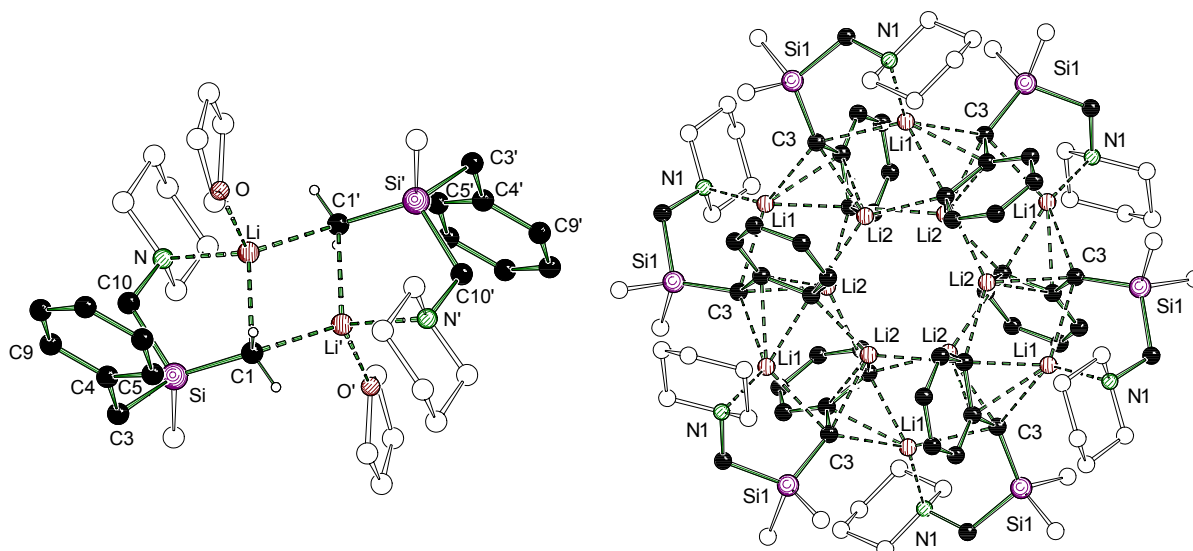
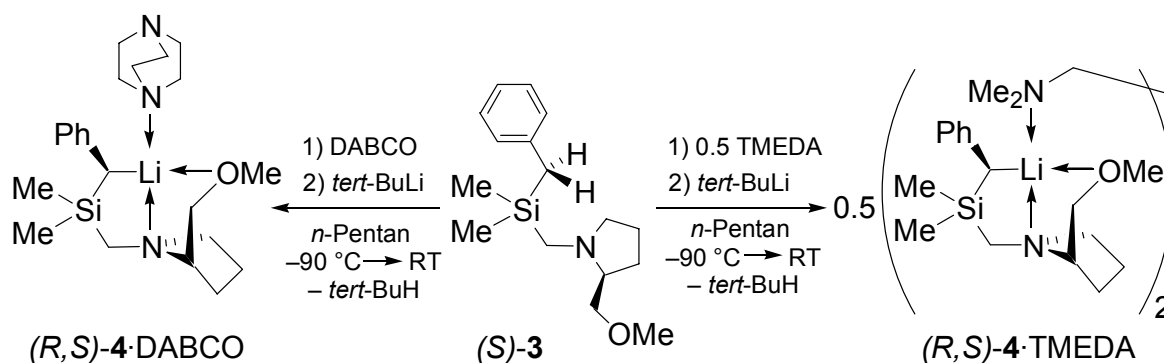


Abb. 52 Molekülstrukturen der Verbindungen **57**·THF (links) und **66** (rechts) im Kristall.

Im Falle des enantiomerenreinen (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-**3** konnte eine Metallierung durch *tert*-Butyllithium, unabhängig vom gewählten Lösungsmittel, nur in Benzyloposition beobachtet werden. Da zu Beginn der Arbeiten noch keine Festkörperstruktur der lithiierten Verbindung (*R,S*)-**4** aus einem koordinierenden Lösungsmittel bekannt war, konnte zu diesem Zeitpunkt auch die absolute Konfiguration am metallierten stereogenen Kohlenstoff-Zentrum in solchen Lösungsmitteln nicht festgelegt werden.



Schema 83

Durch Lithiierung des (Aminomethyl)benzylsilans (*S*)-**3** in *n*-Pentan in Gegenwart von TMEDA bzw. DABCO und das Züchten von Einkristallen der resultierenden Lithium-

Verbindungen (R,S) -4·TMEDA und (R,S) -4·DABCO konnten zwei Festkörperstrukturen der Verbindung (R,S) -4 aus polarem Solvens erhalten werden (Schema 83). Die Verbindungen kristallisierten dabei jeweils als Addukte des zweizähligen koordinierenden Zusatzes. Aus TMEDA wurde eine dimere Struktur erhalten, bei der das Diamin die Lithium-Zentren der beiden Silaneinheiten überbrückt. Im Falle von DABCO wurde allerdings ein monomeres Addukt im Festkörper beobachtet, in dem das Diamin weder verbrückend noch chelatisierend koordiniert. Sowohl Verbindung (R,S) -4·TMEDA als auch Verbindung (R,S) -4·DABCO liegen, wie das solvensfreie Lithiumalkyl (R,S) -4, in der (R,S) -Konfiguration vor. Die Lithium-Verbindungen (R,S) -4·TMEDA und (R,S) -4·DABCO wurden durch die NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Dabei waren Tieftemperatur-NMR-Studien wegen der geringen Löslichkeit der beiden Lithiumalkyle in unpolaren Lösungsmitteln nicht möglich.

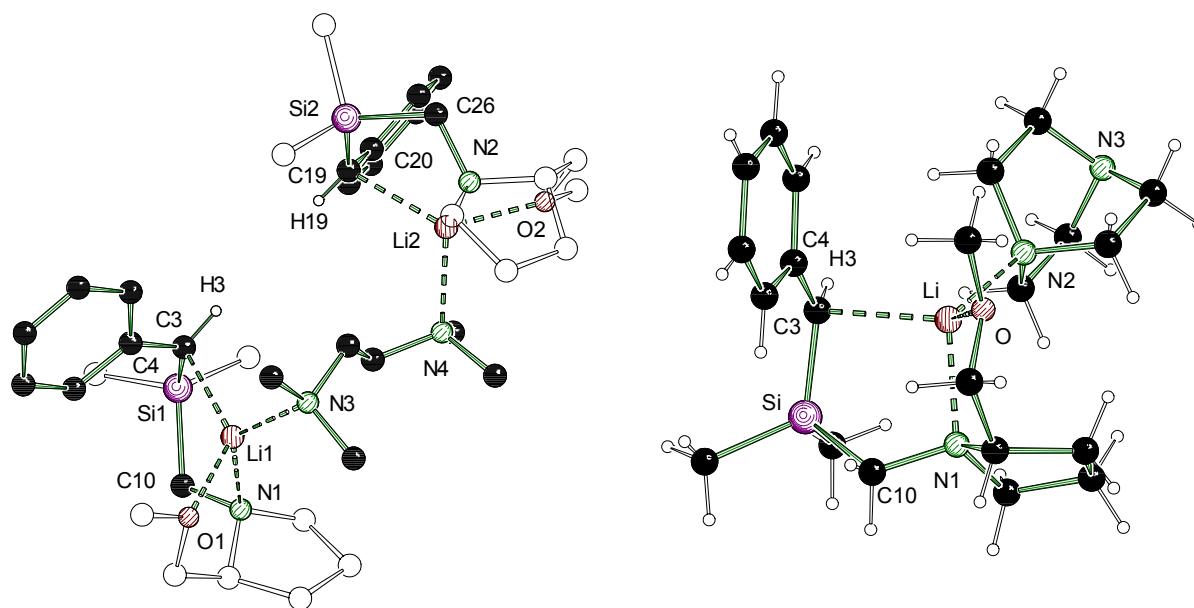
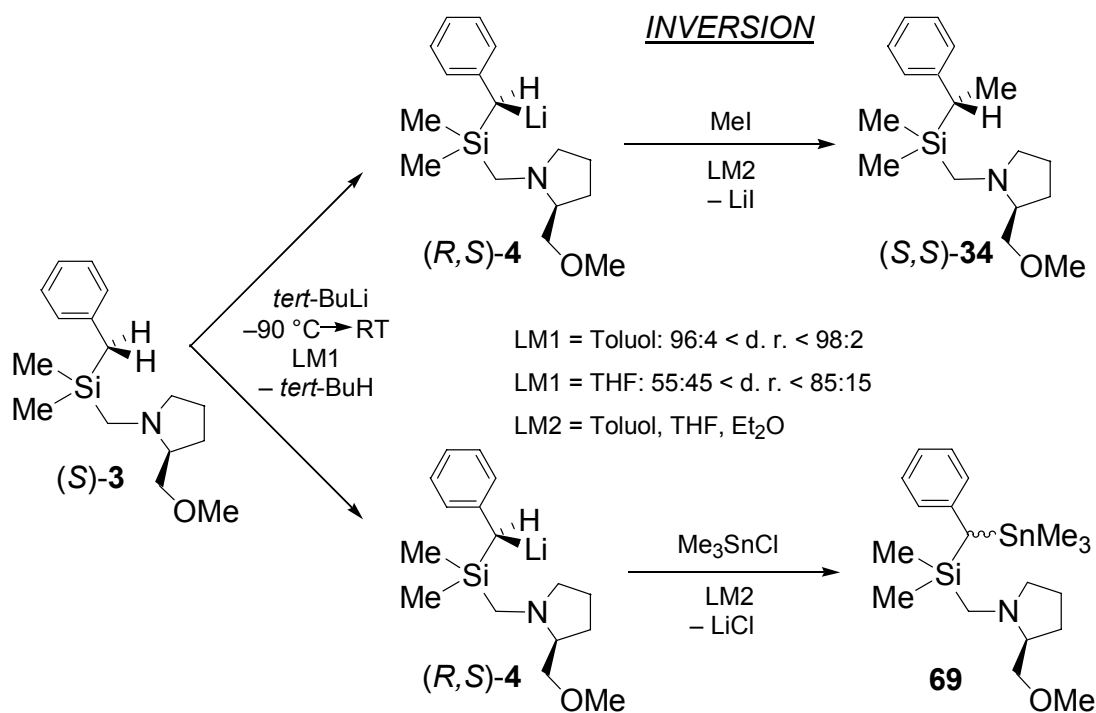


Abb. 53 Molekülstrukturen der Verbindungen (R,S) -4·TMEDA (links) und (R,S) -4·DABCO (rechts) im Kristall.

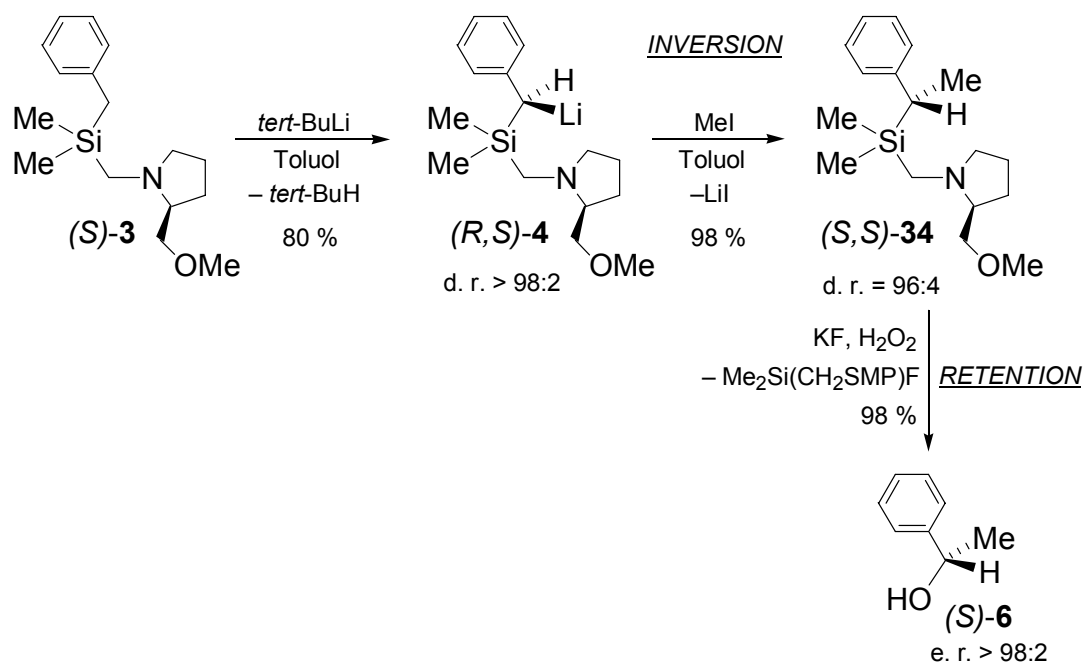
In Umsetzungen der aus Toluol gewonnenen solvensfreien Lithium-Verbindung (R,S) -4 mit elektrophilen Verbindungen, wie Methyljodid, wurden in Abfangreaktionen hohe Selektivitäten mit einem d. r.-Wert zwischen 96:4 und 98:2 beobachtet. Diese Abfangreaktionen wurden in Toluol oder Toluol/Ether-Mischungen durchgeführt. Wurde hingegen bereits bei der Metallierung THF zugesetzt, waren die Selektivitäten wesentlich geringer. Gleiches wurde für Abfangreaktionen mit Chlortrimethylstannan

beobachtet, die, wenn die Deprotonierung ohne Zusatz von THF ausgeführt wurde, ausschließlich hohe Diastereoselektivitäten zeigte (Schema 84). Alle Abfangprodukte wurden vollständig charakterisiert.



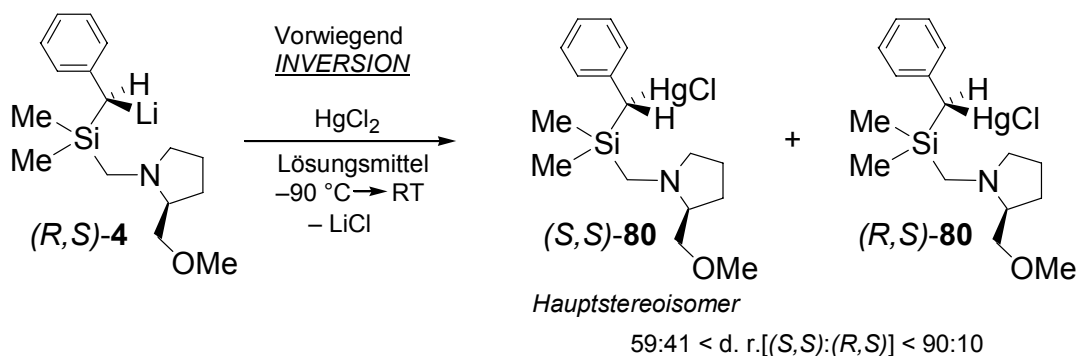
Schema 84

Während die Kristallisation des Hauptdiastereomers der Zinn-Verbindung **69** als Ammoniumsalz wegen der Abspaltung des Trimethylstannorests nicht gelang, konnte durch die Überführung des methylierten Silans (S,S)-**34** in ein einkristallines Ammoniumiodid dessen absolute Konfiguration durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Durch die Silicium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung (*Tamao*-Reaktion) an der Verbindung (S,S)-**34** konnte sehr selektiv der chirale Benzylalkohol (S)-**6** in hoch enantiomerenangereicherter Form dargestellt werden. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration des Alkohols gelang dabei durch Vergleich mit käuflichen Proben unter Zuhilfenahme des Lanthaniden-Shift-Reagenzes Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] in NMR-Experimenten. Die gesamten Ergebnisse der Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf von Lithiierung, Alkylierung und Si-C-Spaltung, ausgehend von Verbindung (S)-**3**, sind im folgenden Schema zusammengefasst.



Schema 85

Der Transfer der „carbanionischen“ Einheit des stereogenen metallierten Kohlenstoff-Zentrums der Lithium-Verbindung $(R,S)\text{-4}$ auf Metallfragmente des Quecksilbers und des Palladiums mit dem Ziel, Verbindungen des Typs $Me_2Si(CH_2SMP)[CH_2(Ph)MCl]$ ($M = Hg, Pd$) zu erhalten, wurde erreicht. Im Falle des Metalls Quecksilber gelang die Metathesereaktion mit verschiedenen Stereoselektivitäten in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels. Die erhaltenen d. r.-Werte $[(S,S):(R,S)]$ lagen dabei zwischen 59:41 und 90:10. Dabei wurde bevorzugt das (S,S) -Diastereomer $(S,S)\text{-80}$ unter Inversion der Konfiguration gebildet (Schema 86).



Schema 86

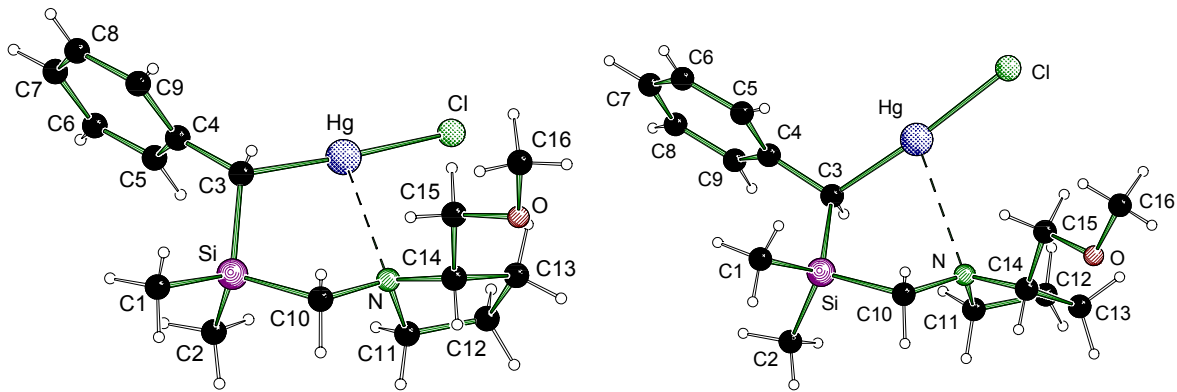
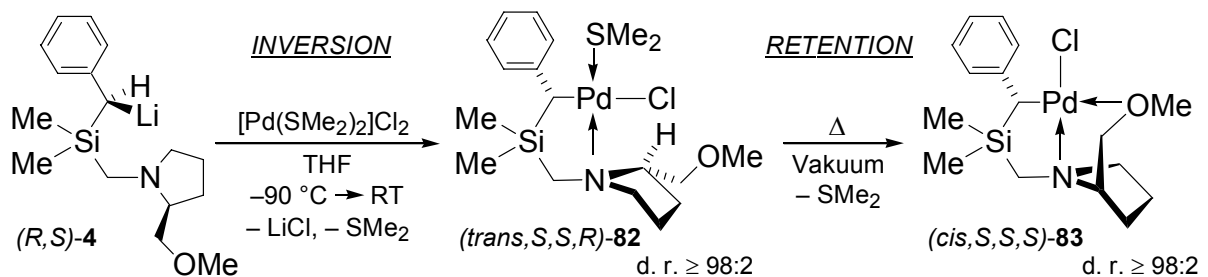


Abb. 54 Molekülstrukturen der Verbindungen (*S,S*)-**80** (links) und (*R,S*)-**80** (rechts) im Kristall.

Durch die Übertragung des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums auf das Metall Palladium konnten die zwei interessanten reaktiven Palladiumalkyle (*trans,S,S,R*)-**82** und (*cis,S,S,S*)-**83** in hohen Diastereomerenverhältnissen isoliert werden, die ein stereogenes Kohlenstoff-Zentrum direkt benachbart zu einem reaktiven Palladium-Metallfragment tragen. Beide Verbindungen enthalten labile Liganden sowie einen substituierbaren Chloriganden, im einen Fall in *trans*-, im anderen Fall in *cis*-Position zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum (Schema 64).



Schema 64

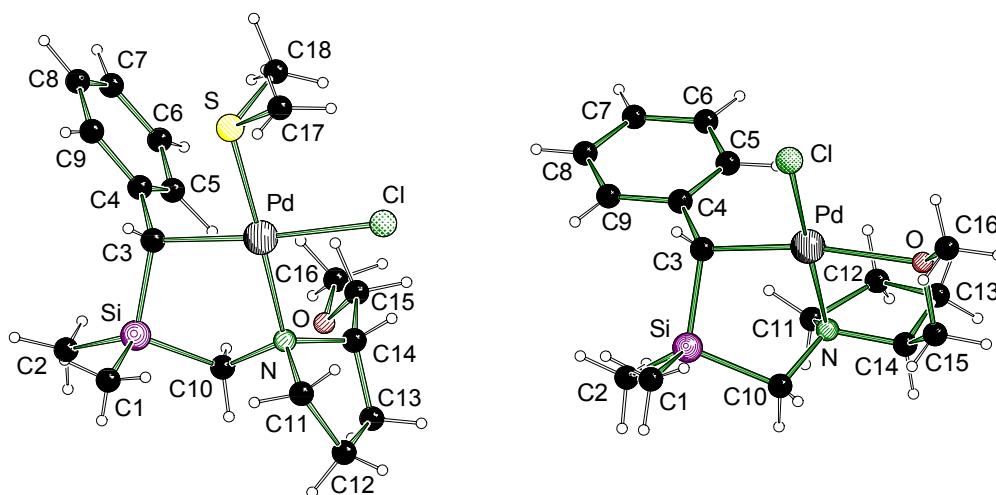


Abb. 55 Molekülstrukturen der Verbindungen (*trans,S,S,R*)-**82** (links) und (*cis,S,S,S*)-**83** (rechts) im Kristall.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *Prof. F. Villafañe* (Universität Valladolid, Spanien) wurden einige achirale (Aminomethyl)(chlorpalladiomethyl)silane dargestellt und im Festkörper strukturell untersucht. Dabei konnte ebenfalls das vorherrschende Strukturprinzip des fünfgliedrigen Palladacyclus beobachtet werden. Durch erste Untersuchungen dieser Verbindungen hinsichtlich Insertionsreaktionen von Isonitrilen in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung der Verbindung **102** wurde bereits ein interessantes Derivat in Form der Palladium-Verbindung **108** erhalten, das einen zentralen sechsgliedrigen 1,4-Dipalladacyclus enthält. Die Beschreibung der Molekülstrukturen dieser Verbindungen im Kristall erfolgt in Teil B dieser Arbeit.

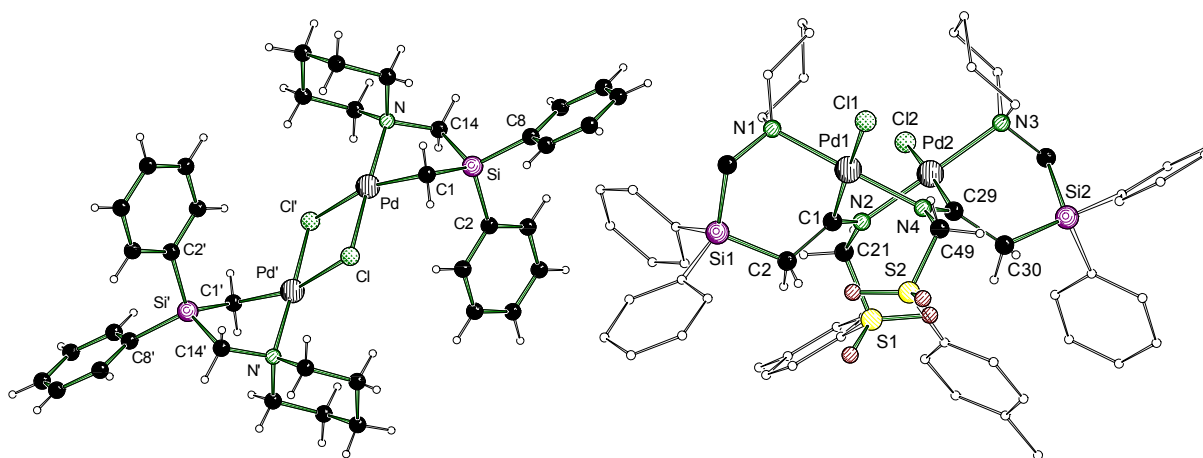
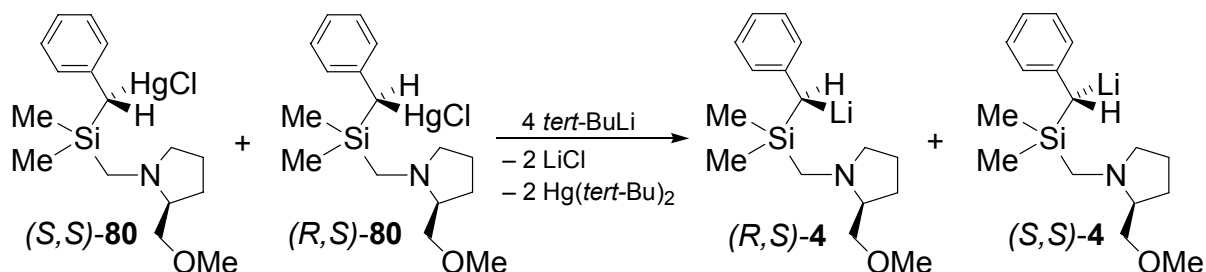


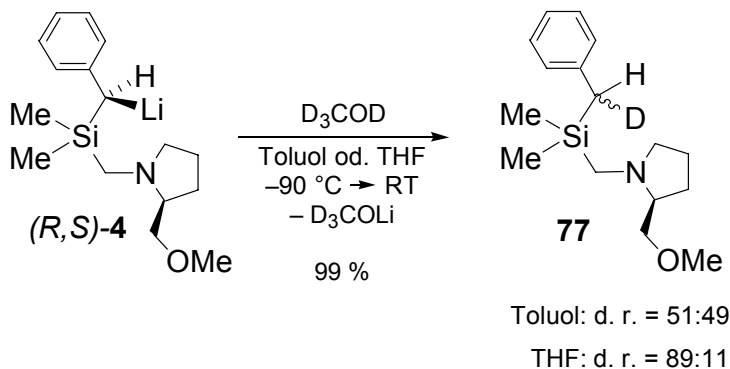
Abb. 56 Molekülstrukturen der Verbindungen **102** (links) und **108** (rechts) im Kristall.

Der Quecksilber-Lithium-Austausch an definierten Diastereomergemischen des (Aminomethyl)(chlormercuriomethyl)silans **80** lieferte (*R,S*)-**4** und (*S,S*)-**4** in Diastereomerenverhältnissen, die sich unterschieden von denen der selektiven Deprotonierung, die nahezu ausschließlich (*R,S*)-**4** erzeugt (Schema 61). Anhand von Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen wurde unter den Reaktionsbedingungen des gesamten Prozesses die Equilibrierung der beiden Stereoisomere der Lithium-Verbindung beobachtet. So kam man zu dem Schluss, dass (*R,S*)-**4** unter diesen – von der Deprotonierungsreaktion verschiedenen – Reaktionsbedingungen konfiguratv nicht stabil ist.



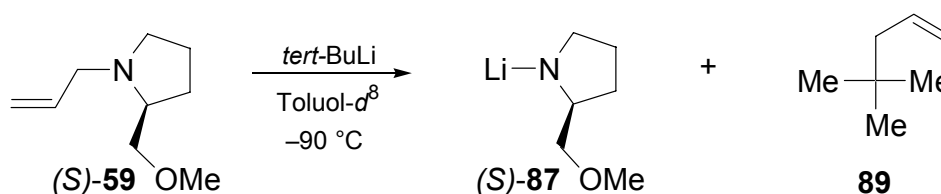
Schema 61

Um einen Einblick in die Selektivität einer Deprotonierungsreaktion seitens der Alkylolithiumbase zu erhalten, wurde das hoch diastereomerenangereicherte lithiierte (Aminomethyl)benzylsilan (*R,S*)-**4** mit Methanol-*d*⁴ umgesetzt (stereochemische Sonde auf der Seite der Base). Dabei wurden in Abhängigkeit des Lösungsmittels Diastereomerenverhältnisse zwischen 51:49 und 89:11 erreicht. Die absolute Konfiguration des Hauptstereoisomers ist dabei nicht bekannt (Schema 87).



Schema 87

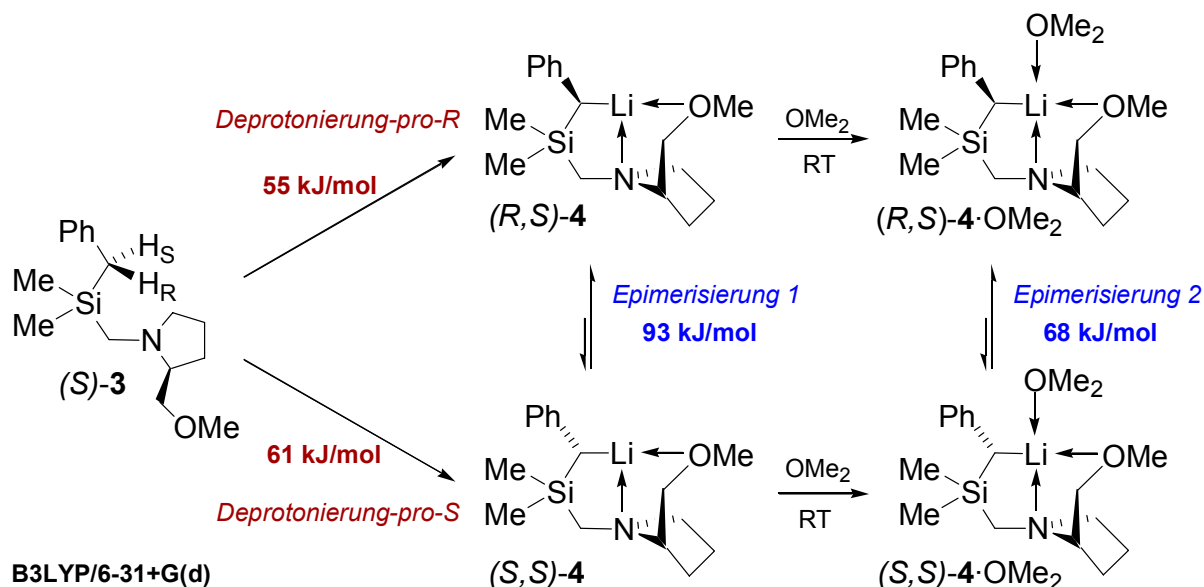
Für das SMP-Derivat (S)-**59** wurde durch den Versuch der stereoselektiven Deprotonierung in verschiedenen Lösungsmitteln ein interessanter Reaktionsverlauf aufgedeckt. Während eine Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium im polaren Lösungsmittel THF ein Gemisch einfach, zweifach und dreifach lithiiertes Allylamine liefert, wird im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan die Allyleinheit vom optisch aktiven Amin abgespalten. Dies geschieht durch die Addition des *tert*-Butyllithiums an die Doppelbindung des Allylamins (S)-**59** unter Freisetzung von 1,1-Dimethyl-1-penten.



Schema 76

Durch quantenchemische Studien am Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** konnte ein Eindruck der relativen Energien der an der Bildung und der Epimerisierung beteiligten Grund- und Übergangszustände gewonnen werden. Dabei konnte unterstrichen werden, dass eine selektive Deprotonierung des (Aminomethyl)benzylsilans (S)-**3** mit *tert*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen unter Bildung von (*R,S*)-**4** möglich ist. Die anschließende Equilibrierung, bei der das Epimer (*S,S*)-**4** gebildet wird, ist bei diesen Reaktionstemperaturen in unpolaren Lösungsmitteln unwahrscheinlich. Eine solche Epimerisierung kontrolliert das Diastereomerenverhältnis der Lithium-Verbindung erst bei Zugabe eines koordinierenden Solvens, wodurch die Aktivierungsbarriere der Inversion sinkt, während der Energieunterschied beider Epimere steigt. Alternative Epimerisierungsprozesse, die über höhere Aggregate oder Ionenpaare verlaufen, sind für das Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** energetisch ungünstig (Schema 80).

Kinetische Kontrolle \leftarrow *im Experiment* \Rightarrow **Thermodynamische Kontrolle**



Schema 80 (enthält die Ergebnisse der quantenchemischen Studien).

Durch das Wechselspiel der theoretischen Studien mit dem Experiment konnte ein Einblick in die Mechanismen der Bildung von Verbindung (R,S)-4 sowie in die involvierten Energien gewonnen werden. Darüber hinaus halfen diese quantenchemischen Untersuchungen, dirigierende Effekte in Substitutionsreaktionen und die Ausbildung definierter aggregierter Molekülstrukturen zu verstehen. Das gelang zum einen durch eine Betrachtung der Grenzorbitale, zum anderen durch die Berechnung des elektrostatischen Potentials des Lithiumalkyls (R,S)-4 (Abb. 57).

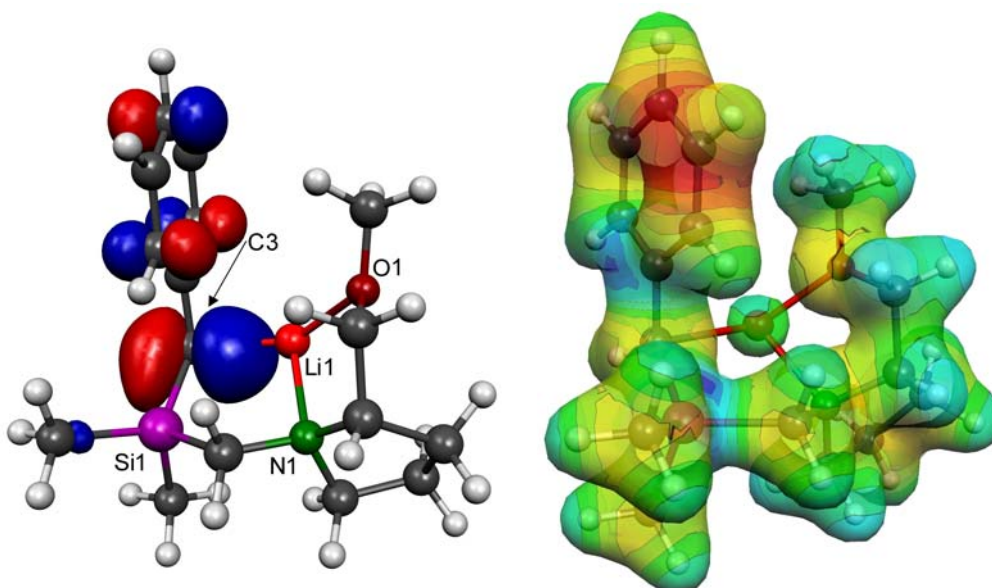
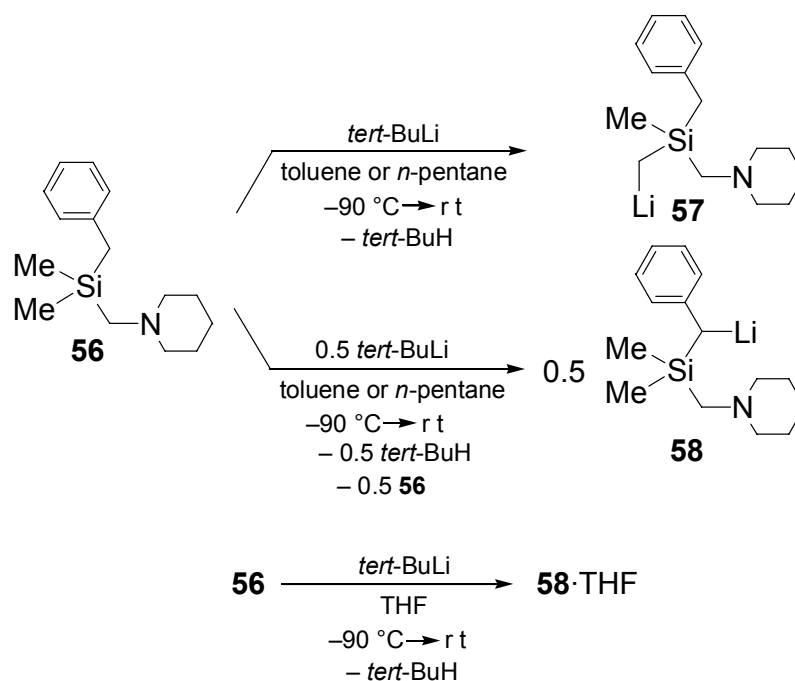


Abb. 57 Visualisierung des HOMOs (links) und des elektrostatischen Potentials (rechts) der Verbindung (R,S)-4.

6.2 Summary

This work contributes to the understanding of the synthesis, the properties and the reactivity of highly diastereomerically enriched lithium alkyls. Four crucial points played an important role: the determination of the solid state **structures**, the examination of the **reactivity**, the determination of **selectivities** and the clarification of the **stereochemical courses** of the transformations of these alkyllithium compounds. In addition to the experimental results, quantum chemical studies on the observed lithium compounds also yielded important information.

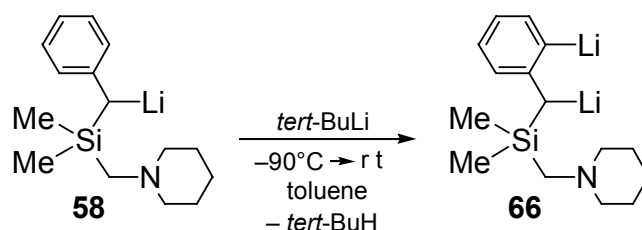


Scheme 81

Lithiated (aminomethyl)(benzyl)silanes were the focus of interest in these studies. The regiochemistry was investigated with non-chiral benzyldimethyl(piperidinomethyl)silane (**56**). It could be shown that the regiochemical pathway of the lithiation reaction of this compound varies according to the solvent: while in non-polar solvents metalation occurs at one of the methyl groups, deprotonation in coordinating polar solvents takes place at the benzyl group (Scheme 81). Metalation at the benzyl position also takes place in non-polar solvents if a two-fold excess of **56** is used. The

trapping products with chlorotrimethylstannane were fully characterised and the solid state structure of the THF-adduct **57**·THF was determined (Fig 52).

Further lithiation of **58** yielded the interesting 1,3-dilithiated compound **66** (Scheme 82). This reaction required the (lithiophenylmethyl)silan **58** to be synthesised with an excess of starting material **56** in a non-polar solvent in order to obtain compound **66** without coordination of solvent molecules to the lithium centre.



Scheme 82

By treating compound **58** with a second equivalent of *tert*-butyllithium, the *ortho* hydrogen atom of the phenyl ring was abstracted and the 1,3-dilithiated compound **66** could be obtained selectively and almost quantitatively (Scheme 82). The determination of the hexameric aggregate in the solid state was achieved by single-crystal X-ray diffraction analysis (Fig 52).

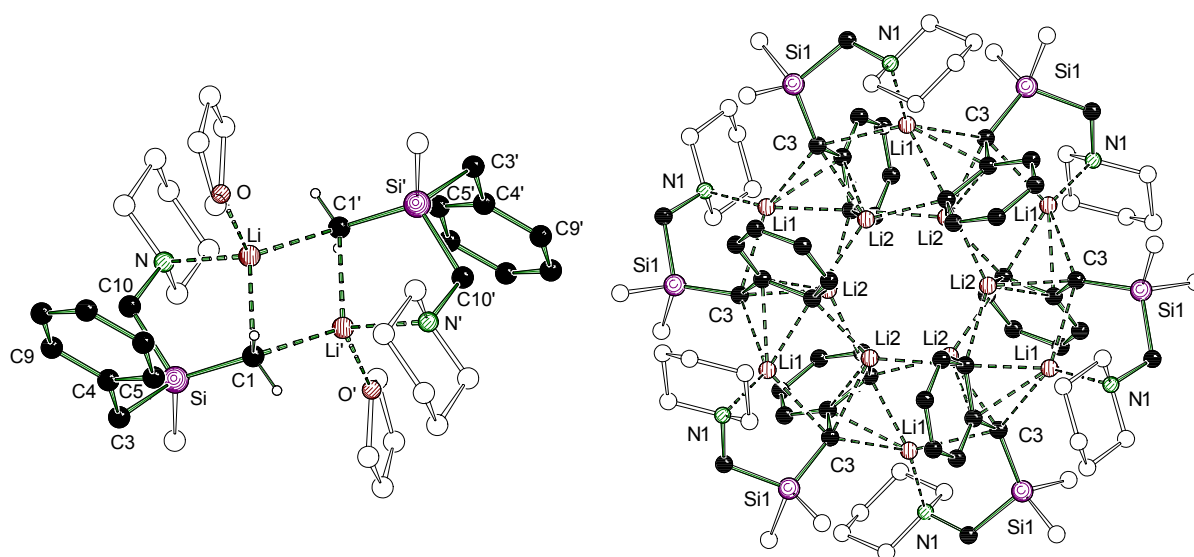
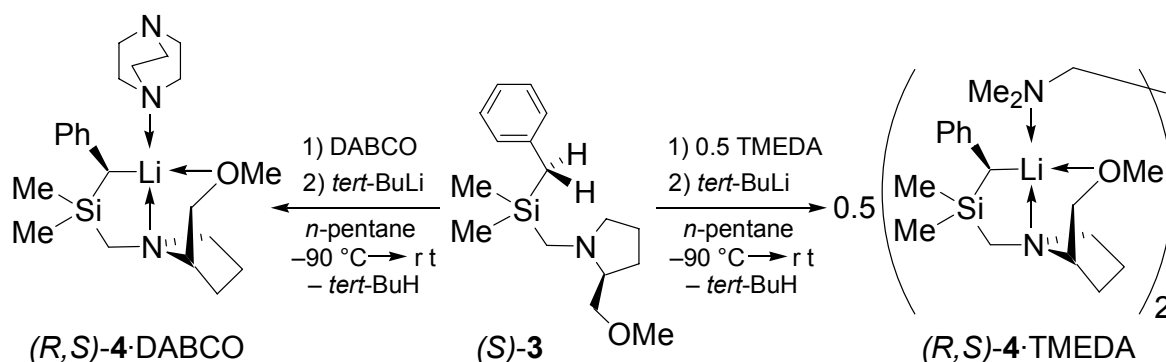


Fig 52 Molecular structures of compounds **57**·THF (left) and **66** (right) in the crystal.

In the case of enantiomerically pure (aminomethyl)benzylsilane (*S*)-**3** metalation was observed at the benzyl position only, regardless of the solvent used. Since no solid state structure of the lithium compound (*R,S*)-**4** crystallised from a coordinating polar solvent was known at the beginning of this work, the absolute configuration at the stereogenic metalated carbon centre could not be determined.



Scheme 83

By lithiation of (aminomethyl)benzylsilane (*S*)-**3** in *n*-pentane in the presence of TMEDA and DABCO and the growth of single crystals of the resulting lithium compounds (*R,S*)-**4**·TMEDA and (*R,S*)-**4**·DABCO, two solid state structures of (*R,S*)-**4** were obtained from polar solution (Scheme 83). With TMEDA, a dimeric adduct was obtained with the diamine bridging two silane units by lithium-nitrogen contacts. In the case of DABCO, a monomeric adduct was observed in the solid state, with the diamine neither in a bridging nor in a chelating mode. (*R,S*)-**4**·TMEDA and (*R,S*)-**4**·DABCO both displayed an (*R*) configuration at the stereogenic metalated carbon centre, just like the solvent free lithium compound (*R,S*)-**4**. The two diamine adducts were fully characterised by NMR spectroscopy. NMR studies at low temperatures were not carried out due to the poor solubility of the two alkyllithium compounds in non-polar solvents.

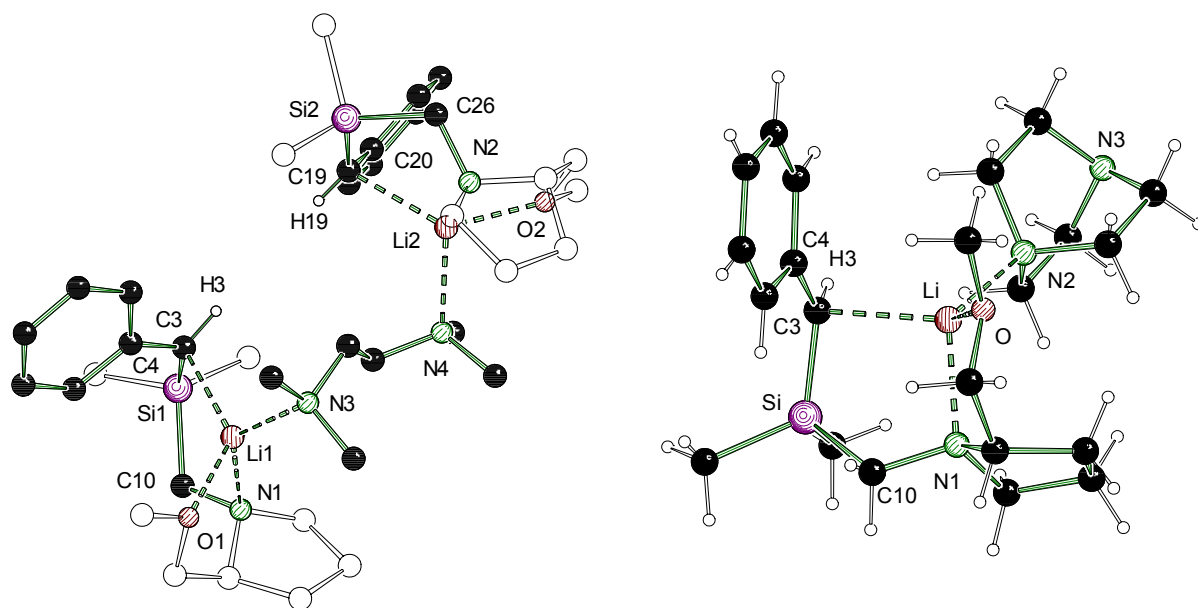
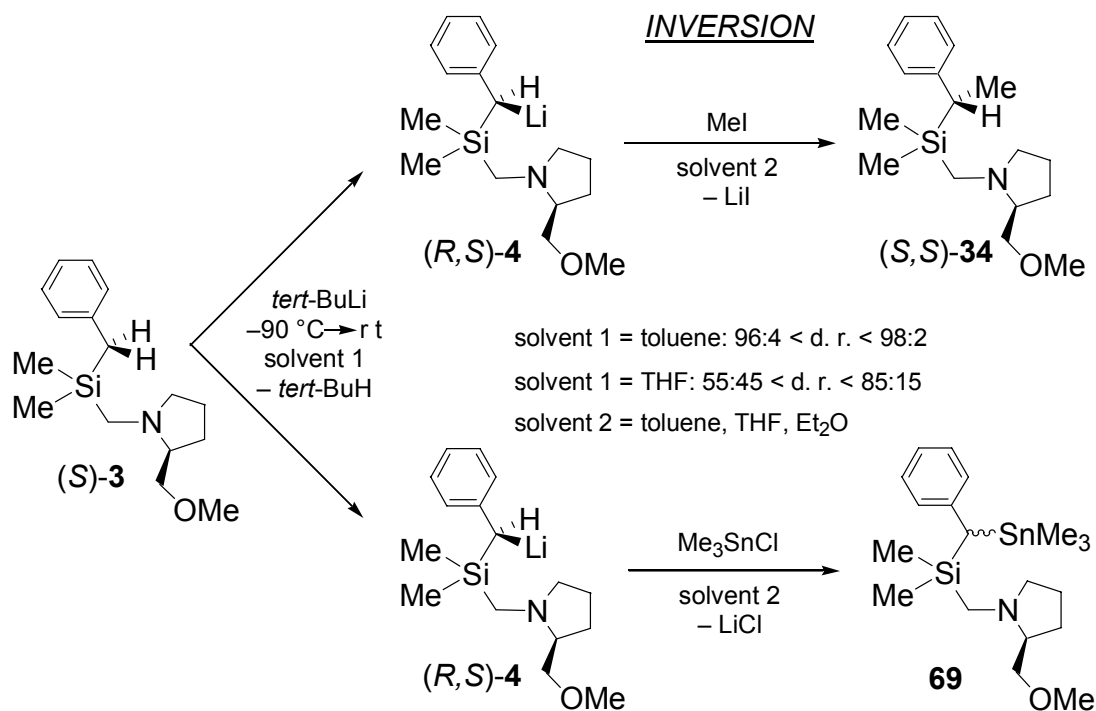


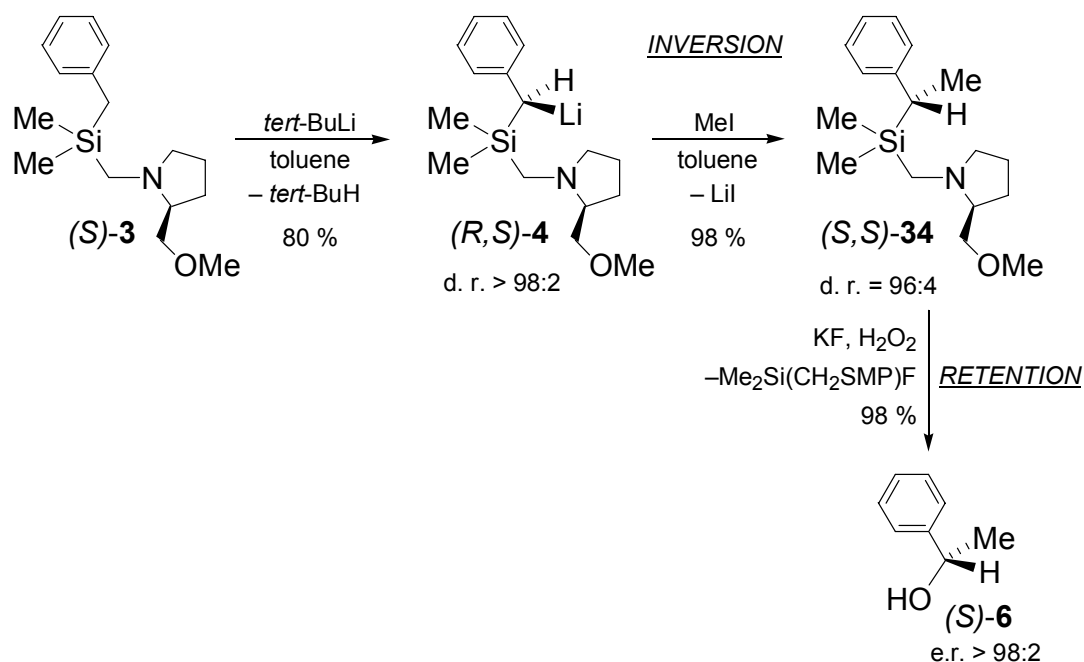
Fig 53 Molecular structures of compounds (*R,S*)-4-TMEDA (left) and (*R,S*)-4-DABCO (right) in the crystal.

High stereoselectivities, with d. r. values between 96:4 and 98:2, were observed for the reactions of solvent free (*R,S*)-4 (obtained from toluene) with electrophiles like iodomethane. These trapping reactions were carried out in toluene or toluene/ether mixtures. The presence of THF during the metalation step lowered the diastereoselectivities of these reactions. Trapping reactions with chlorotrimethylstannane also showed high d. r. values when done without the presence of THF (Scheme 84). All trapping products were fully characterised.



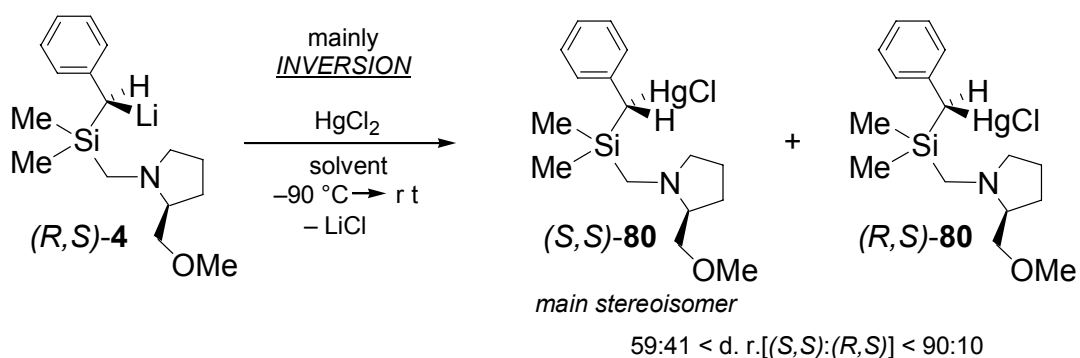
Scheme 84

The absolute configuration of methylated silane (*S,S*)-**34** was determined by protonation with anhydrous HI, converting the compound into a tertiary ammonium iodide which could be crystallised and analysed by X-ray diffraction. This approach failed for **69**, however, due to tin-carbon bond cleavage. By way of the silicon-carbon bond cleavage reaction shown below (the *Tamao* reaction), the chiral benzyl alcohol (*S*)-**6** could be obtained from (*S,S*)-**34** with a high enantiomeric ratio. The determination of the absolute configuration was achieved by comparison with an authentic sample of the alcohol. Use was made of the effect of adding the chiral lanthanide shift reagent, erbium tris[3-(trifluoromethylhydroxymethylene)-(+)-camphorate], to the NMR sample of the compound. The successive reactions by which (*S*)-**6** is obtained from (*S*)-**3** are summarized (with stereochemical details) in the following scheme:



Scheme 85

The transfer of the „carbanionic“ moiety of the stereogenic metalated carbon centre of the lithium compound $(R,S)\text{-}4$ onto complex fragments of mercury and palladium to give the compounds $Me_2Si(CH_2SMP)[CH_2(Ph)MCl]$ ($M = Hg, Pd$) was successfully attempted. In the case of mercury, the metathesis reaction could be effected with different stereoselectivities, depending on the choice of solvent. The observed d. r. values $[(S,S):(R,S)]$ were in the range of 59:41 and 90:10. The generation of the (S,S) diastereomer $(S,S)\text{-}80$ was favoured by inversion of configuration (Scheme 86).



Scheme 86

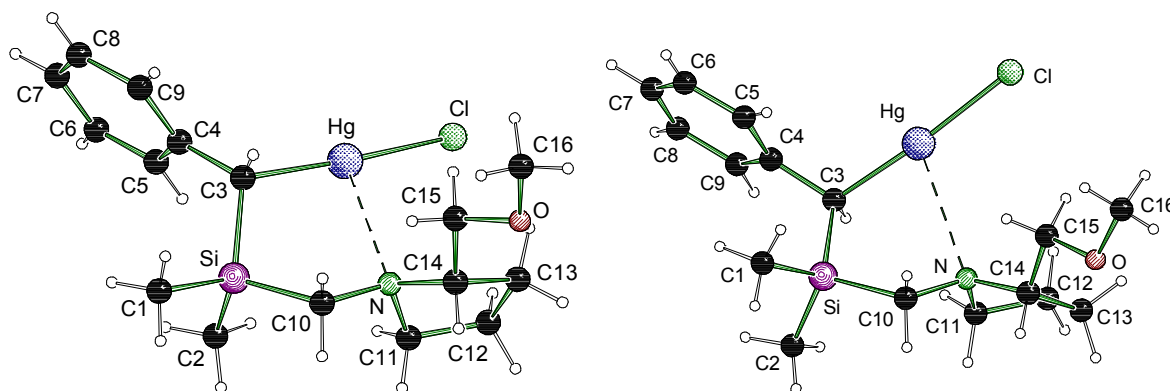


Fig 54 Molecular structures of the compounds (*S,S*)-**80** (left) and (*R,S*)-**80** (right) in the crystal.

By transferring the stereogenic carbon centre onto palladium the interesting and reactive palladium compounds (*trans,S,S,R*)-**82** and (*cis,S,S,S*)-**83** could be produced and isolated in high diastereomeric ratios. In both compounds the active metal centre is directly bonded to the stereogenic carbon centre. Furthermore, each compound carries a labile ligand and a substitutable chloro substituent either *trans* or *cis* to the metalated carbon centre (Scheme 64 and Fig 55).

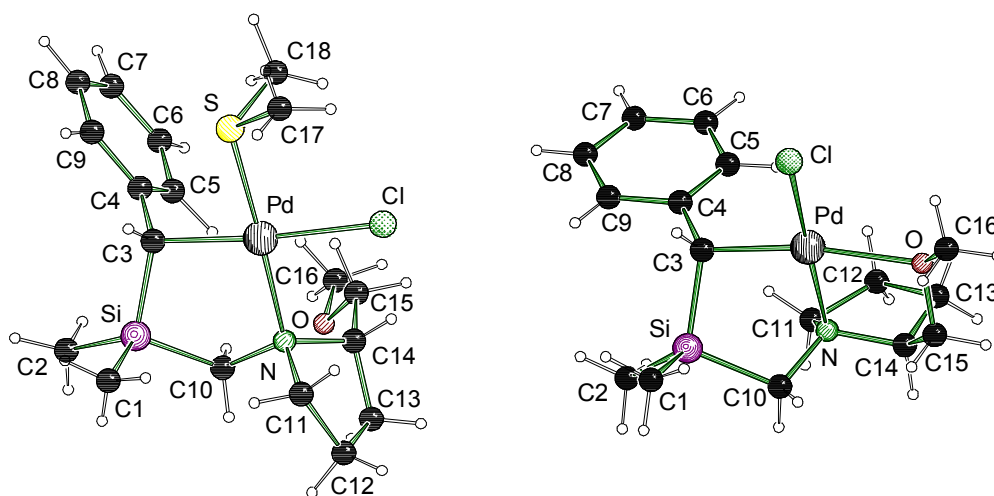
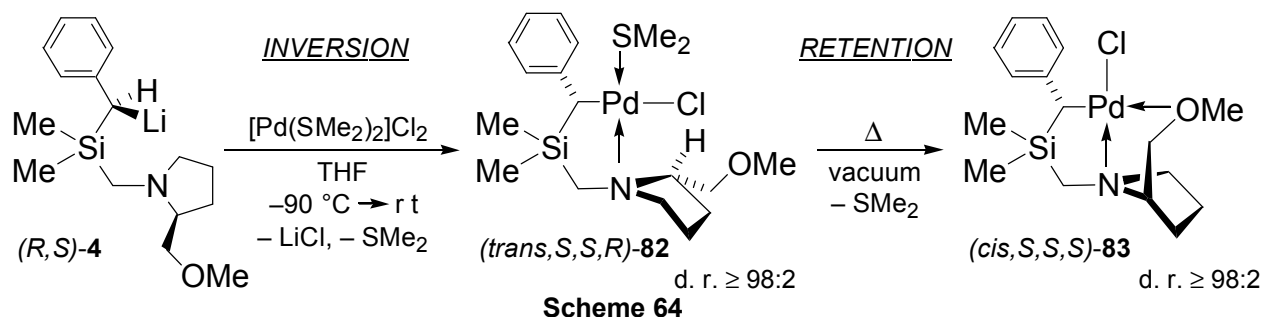


Fig 55 Molecular structures of compounds (*trans,S,S,R*)-**82** (left) and (*cis,S,S,S*)-**83** (right) in the crystal.

In cooperation with the research group of *Prof. F. Villafañe* (University of Valladolid, Spain), various non-chiral (aminomethyl)(chloropalladiomethyl)silanes were synthesised and characterised in the solid state. The five-membered palladacycle seen above was also found as a common structural feature in these systems. Initial studies of these molecules with regard to isonitrile insertion into the palladium-carbon bond have already yielded the interesting derivative **108** of the basic palladium compound **102**, with a central 6-membered 1,4-dipalladacycle. The description of the molecular structures of these palladium compounds can be found in part B of this thesis (Fig 56).

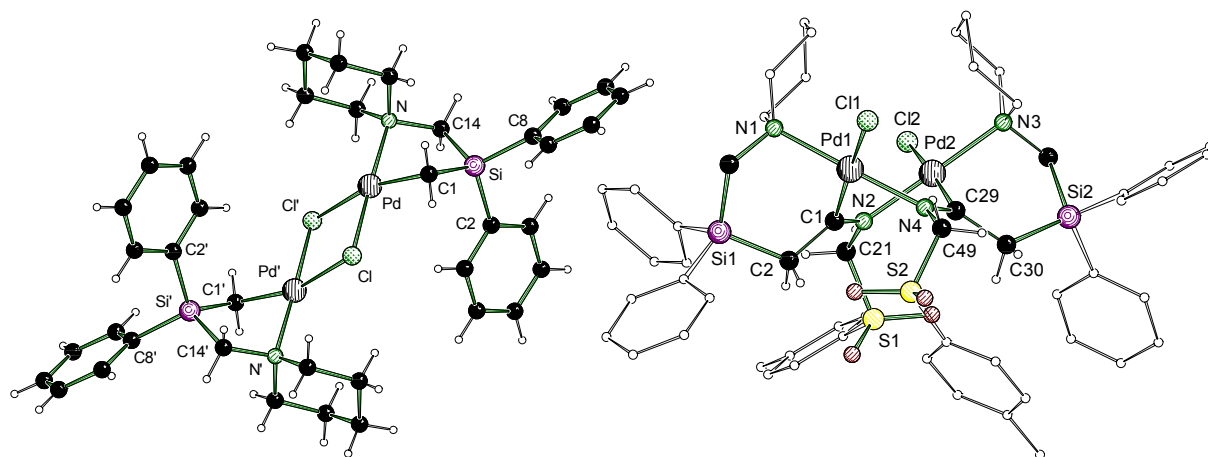
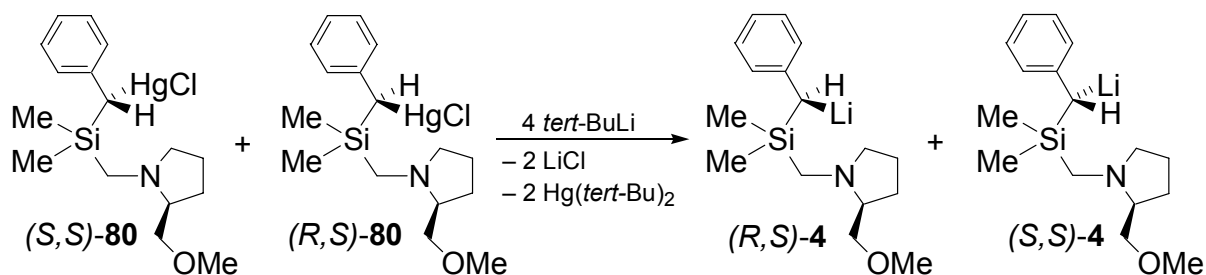


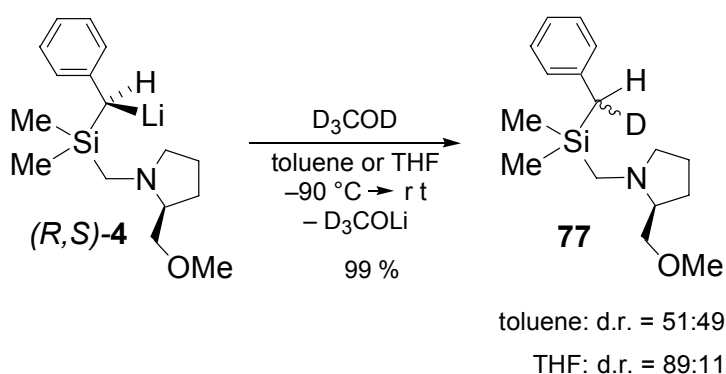
Fig 56 Molecular structures of compounds **102** (left) and **108** (right) in the crystal.

The mercury-lithium exchange of defined diastereomeric mixtures of the (aminomethyl)(chloromercuriomethyl)silane **80** yielded lithium compounds (*R,S*)-**4** and (*S,S*)-**4** in diastereomeric ratios different from those obtained by the selective deprotonation reaction, which yields almost entirely (*R,S*)-**4** (Scheme 61). The equilibration of both stereoisomers of **4** could be observed by way of trapping reactions with various electrophiles: evidently (*R,S*)-**4** is not configurationally stable under these reaction conditions, which are different from those of the deprotonation reaction.



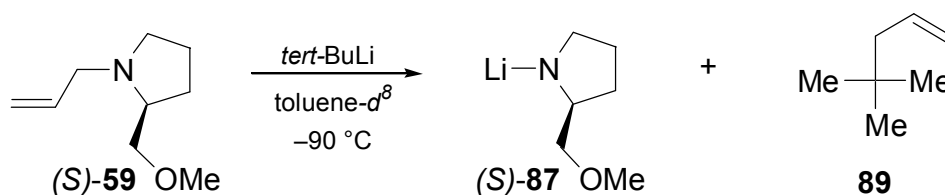
Scheme 61

To probe the stereochemical course of the reactions of (R,S)-4 as a carbanionic base, when it was treated with methanol- d^4 to give **77**. Depending on the solvent used, diastereomeric ratios in the range of 51:49 and 89:11 were achieved. The absolute configuration at the stereogenic centre of the main stereoisomer of **77** is unknown (Scheme 87).



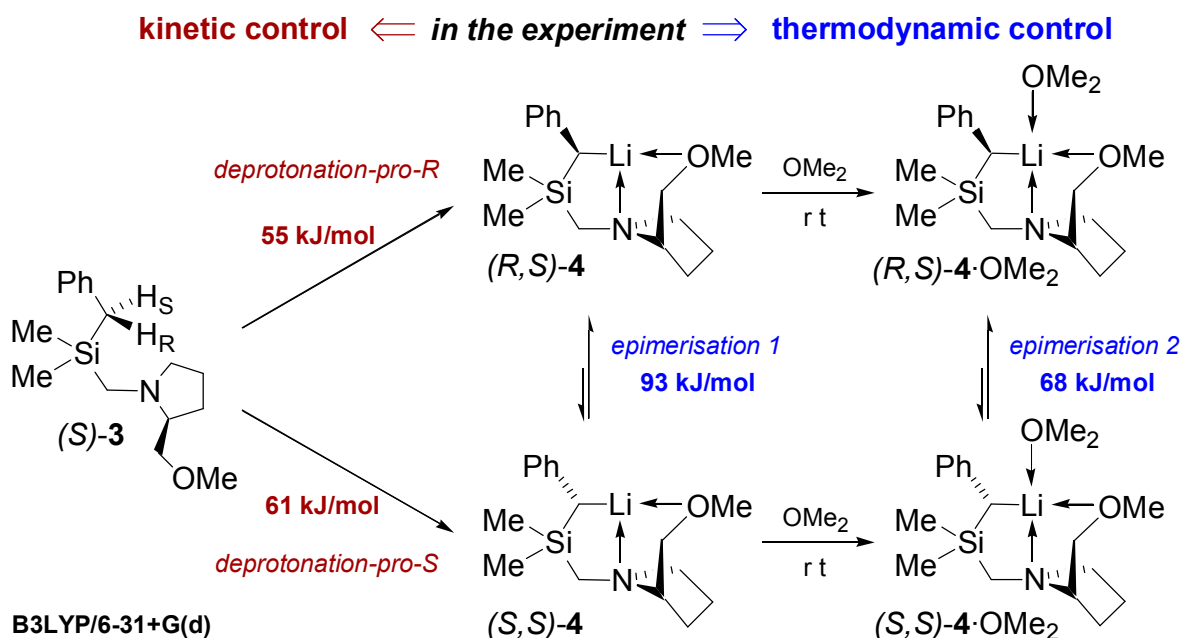
Scheme 87

The attempts at the stereoselective deprotonation of the SMP derivative (S)-59 in different solvents led to the observation of an interesting reaction pathway. While addition of *tert*-butyllithium to (S)-59 in THF led to singly, doubly and triply lithiated allylamines via deprotonation, the same reaction in *n*-pentane or toluene gives cleavage of the allyl unit from the amine moiety. This cleavage proceeds by addition of *tert*-butyllithium to the C-C double bond of the allylamine (S)-59 and results in the formation of a lithium pyrrolidide and 1,1-dimethyl-1-pentene (Scheme 76).



Scheme 76

Quantum chemical studies of (*R,S*)-4 gave insight into the relative energies of the ground and transition states of the deprotonation and epimerisation reactions. Thus, a selective deprotonation of (*S*)-3 at low temperatures accompanied by the formation of (*R,S*)-4 is possible. Subsequent epimerisation to the epimer (*S,S*)-4 can be ruled out in non-polar solvents. However, this epimerisation determines the diastereomeric ratio in polar solvents, where the activation barrier for inversion at the metalated carbon centre of (*R,S*)-4 decreases significantly, while the energy difference between both epimers increases. Alternative epimerisation processes involving higher aggregates or carbanions are energetically unfavourable for lithium alkyl (*R,S*)-4 (Scheme 80).



Scheme 80 (includes the results of the quantumchemical studies).

By the interplay of theory and experiment, an impression of the mechanisms of the formation of (*R,S*)-4 could be gained, as well as of the involved energies.

Furthermore, these quantumchemical studies were helpful in understanding the directing effects in substitution reactions or the formation of defined aggregated molecular structures. This was supported by the visualisation of the HOMO on the one hand and by the calculation of the electrostatic potential of (*R,S*)-4 on the other hand (Fig 57).

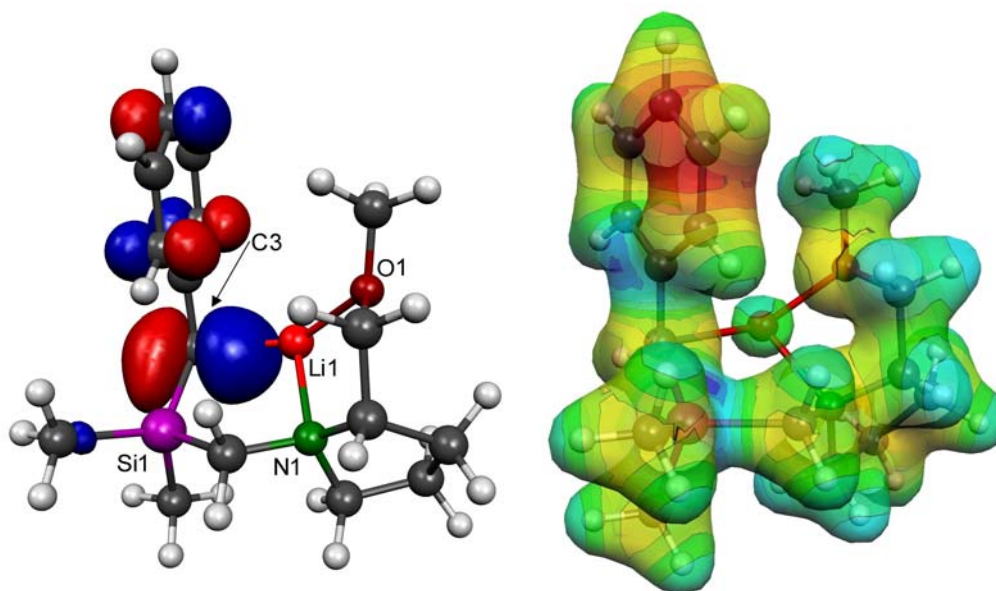


Fig 57 Visualisation of the HOMO (left) and of the electrostatic potential (right) of compound (*R,S*)-4.

7 Experimentalteil

7.1 Allgemeine Angaben

7.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

CHEMISCHE SYNTHESSEN. Alle Synthesen wurden in Standardglasapparaturen (Schlenkrohrtechnik), wenn erforderlich, unter hochreinem Argon-Schutzgas (Argon 4.8 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Das Schutzgas wurde durch eine Säule mit beheiztem BTS-Katalysator (Firma *BASF AG*), durch einen Trockenturm, beschickt mit Silicagel, sowie durch zwei Trockentürme, beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein, geleitet und auf diese Weise sauerstoff- und wasserfrei gehalten.

Darüber hinaus wurden alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Die verwendete Lösung von *tert*-Butyllithium war Handelsprodukt der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat hatte die Qualität „reinst“. Sofern nicht anders angegeben, wurden Lösungen von HCl und KOH in Wasser eingesetzt (die jeweilige Konzentration der Lösung wird an der entsprechenden Stelle angegeben). Das verwendete Wasser war entionisiert.

Das für Deuterierungsexperimente eingesetzte Methanol- d^4 war ein Handelsprodukt der Firma *Eurisotop*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Toluol- d^8 und Chloroform- d waren Handelsprodukte der Firma *Eurisotop*. Anders als Chloroform- d , das ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt wurde, wurde Toluol- d^8 über Natrium getrocknet. Alle NMR-Probenröhrchen von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden im zugeschmolzenen Zustand zur Messung abgegeben.

KUGELROHRDESTILLATIONEN. Kugelrohrverdampfer GKR-51 und B-580 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG*. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

ZENTRIFUGATIONEN. Zentrifuge Rotina 46 der Firma *Hettich GmbH & Co. KG* mit speziellem Schlenkrohr-Rotor.[80] Alle Zentrifugationen wurden in besonderen Zentrifugenschlenkrohren durchgeführt.

7.1.2 Messtechnik

¹H-NMR-SPEKTREN. Spektrometer AMX-400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.1 MHz) der Firma *Bruker*; Spektrometer JNM-LA300 (300.4 MHz) der Firma *Jeol*, Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (Benzol-*d*⁵, $\delta = 7.28$), Toluol-*d*⁸ (Toluol-*d*⁷, $\delta = 2.09$) und Chloroform-*d* (Chloroform, $\delta = 7.24$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden durch C,H-COSY-Experimente unterstützt, die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses (d. r.) einer Umsetzung erfolgte stets aus dem Rohprodukt.

¹³C-NMR-SPEKTREN. Spektrometer AMX-400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (Benzol-*d*⁵, $\delta = 128.0$), Toluol-*d*⁸ (Toluol-*d*⁷, $\delta = 20.4$) und Chloroform-*d* (Chloroform-*d*, $\delta = 77.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch DEPT-135-Experimente unterstützt, die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Anzahlen der Kohlenstoffatome pro Signal wurden durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses (d. r.) einer Umsetzung erfolgte stets aus dem Rohprodukt. Bei der Bestimmung dieser Diastereomerenverhältnisse wurden bei den ausgewählten Diastereomeren ausschließlich die Integrale der gleichen Gruppen (vergleichbarer Relaxationszeit) verwendet.

²⁹Si-NMR-SPEKTREN. Spektrometer AMX-400 (79.5 MHz) und DRX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol-*d*⁶, Toluol-*d*⁸ und Chloroform-*d*; externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale. Chemische Verschiebungen von sehr stark verdünnten Proben, wie die Lösungen von einzelnen Einkristallen, wurden durch ²⁹Si-HMBC-Experimente erhalten.

⁷Li-NMR-SPEKTREN. Spektrometer DRX-300 (116.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol-*d*⁶, Toluol-*d*⁸; externer Standard: Lithiumchlorid in D₂O ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ⁷Li-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿ*J*_{XY}: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multiplett, br = breites Signal. Wird zu einem Singulettssignal eine Kopplungskonstante angegeben, so bezieht sich diese Kopplungskonstante auf ein beobachtetes Satellitensignal. Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden abgekürzt wie folgt: C-i = Kohlenstoffatom an der *ipso*-Position, C-o = Kohlenstoffatom an der *ortho*-Position, C-m = Kohlenstoffatom an der *meta*-Position, C-p = Kohlenstoffatom an der *para*-Position.

GASCHROMATOGRAPHIE. Gerät GC-14A der Firma *Shimadzu*. Kapillarsäule SE-30 der Firma *Ziemer* (Länge: 10 m, Innendurchmesser: 320 μm , Flussrate: 670 $\mu\text{l}/\text{min}$); Injektor: Split (30 mL/min), Temperatur: 200 °C; Detektor (FID): Temperatur: 320 °C; Trägergas: Stickstoff. Das zugrunde liegende Temperaturprogramm und die entsprechende Retentionszeit wurden bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

GASCHROMATOGRAPHIE/MASSENSPEKTROSKOPIE (GC/MS-KOPPLUNG). a) Gaschromatograph Modell MS-8060 der Firma ThermoQuest; DB-5M-Kapillarsäule (Firma Ziemer; Länge ca. 30 m, ID 0.32 mm); Flussrate 0.67 mL/min; Injektor, Split (30 mL/min), 225 °C; Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (2 min) – 10 °C/min – 280 °C (5 min); b) EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma ThermoQuest (Elektronenstoßionisation, 70 eV).

ELEMENTARANALYSEN. Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

AUSGANGSVERBINDUNGEN. Die verwendeten Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *ABCR GmbH & Co. KG*, *Chemetall GmbH*, *Degussa AG*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker-Chemie GmbH*. Die Verbindungen (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) [(S)-2] [25], Benzyl(iodmethyl)dimethylsilan (**68**) [46] und Benzyl(dimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) [57] wurden gemäß Literaturvorschriften dargestellt.

EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN. Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH* und Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt. *Stoe IPDS*: Expose (Stoe & Cie, 1997; Datensammlung), Cell (Stoe & Cie, 1997; Zellbestimmung und –Verfeinerung), Integrate (Stoe & Cie, 1999; Integration), Faceit (Stoe & Cie, 1997; numerische Absorptionskorrektur). *Bruker APEX*: Smart V. 5.622 (Bruker AXS, 2001; Datensammlung, Zellbestimmung und –Verfeinerung), SaintPlus V. 6.02 (Bruker AXS, 1999; Integration), Sadabs V. 2.01 (Bruker AXS, 1999; empirische Absorptionskorrektur).

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei –100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2* [16] unter einem Polarisations-

mikroskop. Es wurde in einem inertem Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt.

Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90 [81] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97 [82]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten in den Anhängen: $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter in den Anhängen: Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$.

Die Aufklärung von absoluten Konfigurationen erfolgte gleichzeitig über die relative Konfiguration, bezogen auf das permanente stereogene Zentrum des SMP-Substituenten, und über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

Bei den Ortep-Darstellungen (Anhang) wurden in manchen Fällen die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

7.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verbindung **57**·THF. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **66**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(3), H(6), H(7), H(8), H(9), H(18), H(21), H(22), H(23) und H(24) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung (*R,S*)-**4**·TMEDA. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(3) und H(19) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und

nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *(R,S)*-**4**·DABCO. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *(S,S)*-**34**·HI. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1), H(2), H(3) und H(20) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Trotz der Anwesenheit des Schweratoms Iod wurden sinnvolle Wasserstoffatom-Positionen erhalten. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *(S,S)*-**80**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Das Wasserstoffatom H(3) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Trotz der Anwesenheit des Schweratoms Quecksilber wurden sinnvolle Wasserstoffatom-Positionen erhalten. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *(R,S)*-**80**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung *(trans,S,S,R)*-**82**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

Verbindung *(cis,S,S,S)*-**83**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Das Wasserstoffatom H(3) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung *I*-**99**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoffatom H(2) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **102**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen

Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **103**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Verbindung **104**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Die Wasserstoffatome H(1a), H(1b), H(20), H(21), H(24) und H(25) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **105**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **107**. Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1a) und H(1b) wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **108**. Diffraktometer: *Bruker APEX*. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

7.2 Experimente mit Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (56)

7.2.1 Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (64)

Diese Synthese wurde nach der Vorschrift von *G. Fraenkel et al.* durchgeführt. [45] Jedoch wurde in Abwandlung das überschüssige Magnesium vor dem Zutropfen des Grignardreagenzes zu Chlor(chlormethyl)dimethylsilan durch Filtration über Glaswolle abgetrennt. Benzyl(chlormethyl)dimethylsilan (**64**) wurde nach fraktionierender Destillation i. V. als farblose Flüssigkeit erhalten (Sdp.: 57 °C/5·10⁻³ mbar; Ausbeute: 93 %).

C₁₀H₁₅ClSi (**64**) (198.76 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.11 (s, 6H; SiCH₃), 2.23 (s, 2H; SiCH₂Ph), 2.74 (s, 2H; SiCH₂Cl), 7.02-7.05 (m, 3H; arom. H), 7.21-7.26 (m, 2H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -4.9 (2C) (SiCH₃), 23.5 (SiCH₂Ph), 29.5 (SiCH₂Cl), 124.3 (C-p), 128.0 (2C) (C-m oder C-o), 128.3 (2C) (C-o oder C-m), 138.9 (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 3.1.

7.2.2 Benzylmethyl(trimethylstannomethyl)(piperidinomethyl)silan (65)

920 mg (3.72 mmol) Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**), gelöst in 5 mL Toluol wurden bei -90 °C mit 3.28 mL (5.58 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan (c = 1.7 mol·l⁻¹) versetzt. Die blassgelbe Lösung veränderte ihre Farbe bei allmählichem Erwärmen auf RT zu tiefgelb. Anschließend wurden bei -90 °C 1.11 g

(5.58 mmol) festes Chlortrimethylstannan zugegeben. Die Lösung entfärbte sich und ein weißer Niederschlag setzte sich beim Erwärmen auf RT ab. Nachdem das Toluol i. V. entfernt und das Rohprodukt in *n*-Pentan aufgenommen wurde, wurde vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 129 °C, Druck: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung **65** als eine farblose, viskose Flüssigkeit (Ausbeute: 1.52 g, 3.35 mmol, 90 %).

$C_{18}H_{33}NSiSn$ (**65**) ($410.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.23, -0.27$ (AB-System, $^2J_{A,B} = 13.0 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2Sn), 0.00 (s, 3H; SiCH_3), 0.09 (s, $^2J_{H,117-\text{Sn}} = 51.4 \text{ Hz}$, $^2J_{H,119-\text{Sn}} = 53.6 \text{ Hz}$, 9H; SnCH_3), 1.36-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.50-1.58 (m, 4H; NCCH_2), 1.80, 1.81 (AB-System, $^2J_{A,B} = 14.3 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 2.13, 2.14 (AB-System, $^2J_{A,B} = 14.0 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2Ph), 2.28 (br, 4H; NCH_2C), 7.02-7.07 (m, 3H; arom. H), 7.13-7.27 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.6$ (3C) [$^1J_{H,117-\text{Sn}} = 235 \text{ Hz}$, $^1J_{H,119-\text{Sn}} = 246 \text{ Hz}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$], -7.5 ($^1J_{H,117-\text{Sn}} = 318 \text{ Hz}$, $^1J_{H,119-\text{Sn}} = 334 \text{ Hz}$, SiCH_2Sn), -1.4 (SiCH_3), 23.8 (NCCCH_2), 26.2 (2C) (NCCH_2), 34.4 (SiCH_2Ph), 50.5 (SiCH_2N), 58.5 (2C) (NCH_2C), 123.8 (C-*p*), 128.1 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.3 (2C) (C-*m* oder C-*o*), 140.4 (C-*i*).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.9$.

GC/EI-MS: $t_R = 16.96 \text{ min}$; m/z (%): 411 (1) [M^+], 320 (7) [$\text{M}^+ - (\text{H}_2\text{C-Ph})$], 207 (1) [$\text{SiCH}_2\text{SnMe}_3^+$], 165 (1) [SnMe_3^+], 98 (100) [$\text{H}_2\text{C=NR}_2^+$], 91 (2) [H_2CPh^+].

Elementaranalyse: experimentell: C: 52.7 %, H: 7.8 %, N: 3.4 %.

theoretisch: C: 52.70 %, H: 8.11 %, N: 3.41 %.

7.2.3 (Lithiophenylmethyl)dimethyl(piperidinomethyl)silan (**58**·THF) und Dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl](piperidinomethyl)silan (**67**) – Methode 1

640 mg (2.59 mmol) Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**), gelöst in 5 mL THF, wurden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.68 mL (2.85 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Die Lösung verfärbte sich beim Erwärmen intensiv gelb. Nach Erwärmen auf RT wurde für 30 min ruhen gelassen. 1 mL der überstehenden Lösung wurde separiert und es wurde mit ca. 100 mg festem Chlortrimethylstannan bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangen, während die restlichen 4 mL der Lösung eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Pentan versetzt wurde. Nach der vollständigen Entfärbung wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand nach Zugabe von *n*-Pentan vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $5\cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung **67** als eine farblose, viskose Flüssigkeit (Ausbeute: 972 mg, 2.41 mmol, 92%). Die Lithium-Verbindung **58**·THF konnte nicht in einkristalliner Form erhalten werden und wurde als gelber Feststoff isoliert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{LiNSi}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**58**·THF) ($325.49\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.37$ (br, 6H; SiCH_3), 1.15-1.40 (m, 10H; NCCCH_2 , NCCH_2 , OCCH_2), 1.95, 1.96 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2N), 2.10 [s, 1H; $\text{SiC}(\text{H})\text{Li}$], 2.20-2.35 (m, 4H; NCH_2C), 3.52 (m, 4H; OCH_2), 6.30-6.70 (m, 3H; arom. H), 6.95-7.25 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.2$ (2C) (br; SiCH_3), 21.4 (NCCCH_2), 23.8 (2C) (NCCH_2), 25.8 [$\text{SiC}(\text{H})\text{Li}$], 26.1 (2C) (OCCH_2), 55.9 (SiCH_2N), 58.9 (2C) (NCH_2C), 68.3 (2C) (OCH_2), 109.9 (C-p), 119.3 (2C) (C-m oder C-o), 136.2 (2C) (C-o oder C-m), 155.2 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -14.1$.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.9$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NSiSn}$ (**67**) ($410.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ (s, $^2J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 50.2 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 52.6 \text{ Hz}$, 9H; SnCH_3), 0.05, 0.11 (jeweils s, jeweils 3H; SiCH_3), 1.32-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.47-1.55 (m, 4H; NCCH_2), 1.81, 1.82 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2N), 1.86 [s, $^2J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 75.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 78.8 \text{ Hz}$, 1H; SiC(H)Sn], 2.24 (br, 4H; NCH_2C), 6.89-6.91 (m, 3H; arom. H), 7.11-7.16 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.0$ (3C) ($^1J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 311 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 326 \text{ Hz}$, SnCH_3), -0.6 (SiCH_3), -1.1 (SiCH_3), 23.6 [SiC(H)Sn], 23.8 (NCCCH_2), 26.2 (2C) (NCCH_2), 50.8 (SiCH_2N), 58.5 (2C) (NCH_2C), 122.6 (C-p), 128.0 (2C) (C-o oder C-m), 128.3 (2C) (C-m oder C-o), 144.6 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.3$.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 13.71 \text{ min}$; m/z (%): 411 (1) [M^+], 313 (1) [$\text{M}^+-(\text{H}_2\text{C}=\text{NR}_2)$], 246 (5) [$\text{M}^+-(\text{SnMe}_3)$], 165 (3) [SnMe_3^+], 156 (27) [$\text{M}^+-(\text{Me}_3\text{Sn-CH-Ph})$], 98 (100) [$\text{H}_2\text{C}=\text{NR}_2^+$].

Elementaranalyse: experimentell: C: 52.6 %, H: 8.3 %, N: 3.4 %.

theoretisch: C: 52.70 %, H: 8.11 %, N: 3.41 %.

7.2.4 Dimethyl[(trimethylstanno)phenylmethyl](piperidinomethyl)silan (67) – Methode 2

630 mg (2.55 mmol) Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**), gelöst in 3 mL Toluol, wurden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.82 mL (1.40 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Die blassgelbe Lösung veränderte ihre Farbe bei allmählichem Erwärmen auf RT zu tiefgelb. Die eine Hälfte der Lösung wurde bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 153 mg (768 μmol) Chlortrimethylstannan abgefangen. Nach der vollständigen Entfärbung wurde das Lösungsmittel entfernt, der angefallene weiße Niederschlag nach Zugabe von *n*-Pentan vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Die andere Hälfte der Lösung wurde 12 d bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt und anschließend, wie zuvor beschrieben, abgefangen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde jeweils durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $5\cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung **67** als eine farblose, viskose Flüssigkeit [Ausbeute: 506 mg, 1.23 mmol, 88 % (bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten *tert*-BuLi)].

Die erhaltenen Produkte wurden NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Die spektroskopischen Daten der Abfangprodukte mit Me_3SnCl stimmten mit den aus *Methode 1* erhaltenen überein.

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NSiSn}$ (**67**) ($410.24\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

7.2.5 Thermische Umwandlung von 57·THF in 58·THF

1.00 g (4.04 mmol) Benzyldimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**), gelöst in 5 mL Toluol wurden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.61 mL (4.44 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Die blassgelbe Lösung veränderte ihre Farbe bei allmählichem Erwärmen auf RT zu tiefgelb. Anschließend wurden einige Tropfen THF zugegeben, woraufhin das THF-Addukt **57**·THF als gelber Feststoff anfiel. An diesem Feststoff bildeten sich nach längerer Zeit gelbe Einkristalle der Verbindung

57·THF, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Die Mischung wurde für 1 h auf 60 °C gehalten und anschließend bei –90 °C mit 1.11 g (5.58 mmol) festem Chlortrimethylstannan versetzt. Die Lösung entfärbte sich und ein farbloser LiCl-Niederschlag setzte sich beim Erwärmen auf RT ab. Nachdem das Lösungsmittelgemisch i. V. entfernt und das Rohprodukt in *n*-Pentan aufgenommen wurde, wurde vom entstandenen LiCl abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt der Zinn-Verbindung **67** wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 129 °C, Druck: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung **67** als eine farblose, viskose Flüssigkeit (Ausbeute: 1.52 g, 3.35 mmol, 90 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **57**·THF erfolgt in Kapitel 4.1.2.

$C_{15}H_{24}LiNSi \cdot C_4H_8O$ (**57**·THF) ($325.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $C_6D_5CD_3$): $\delta = -1.70$ (s, 2H; SiCH_2Li), 0.30 (s, 3H; SiCH_3), 1.25-1.60 (m, 10H; NCCCH_2 , NCCH_2 , OCCH_2), 2.21, 2.22 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2N), 2.10 [s, 1H; $\text{SiC}(H)\text{Li}$], 2.20-2.35 (m, 4H; NCH_2C), 3.50 (m, 4H; OCH_2), 6.60-6.75 (m, 3H; arom. H), 7.00-7.60 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $C_6D_5CD_3$): $\delta = -11.2$ (SiCH_2Li), 2.2 (SiCH_3), 24.3 (NCCCH_2), 25.8 (2C) (NCCH_2), 26.2 (2C) (OCCH_2), 32.2 (SiCH_2Ph), 53.8 (SiCH_2N), 58.8 (2C) (NCH_2C), 67.8 (2C) (OCH_2), 123.4 (C-p), 129.3 (2C) (C-m oder C-o), 140.4 (2C) (C-o oder C-m), 143.4 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $C_6D_5CD_3$): $\delta = 1.2$.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $C_6D_5CD_3$): $\delta = 3.2$.

$C_{18}H_{33}NSiSn$ (**67**) ($410.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Die erhaltenen Produkte wurden NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Die spektroskopischen Daten der Abfangprodukte mit Me_3SnCl stimmten mit den aus *Methode 1* erhaltenen überein.

7.2.6 Hexa{[(*o*-lithiophenyl)lithiomethyl]dimethyl[piperidinomethyl]silan} (**66**)

Eine Lösung von 500 mg (1.86 mmol) der Benzyl lithium-Verbindung **58** in Toluol, dargestellt durch Methode 2, wurde bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.09 mL (1.86 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und für 2 d ruhen gelassen, wobei sich die anfangs gelbe Lösung langsam dunkler färbte. Nach 2 d erhielt man die Dilithium-Verbindung **66** in Form orangefarbener nadelförmiger Einkristalle, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **66** erfolgt in Kapitel 4.1.2. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln konnte sie bislang nur durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

$C_{90}H_{138}Li_{12}N_6Si_6$ (**66**) ($1555.88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

7.3 Experimente mit Benzyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(S)-3]

7.3.1 [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methyldiphenylsilan (S)-3

Die Darstellung des (Aminomethyl)benzylsilans (S)-3 erfolgte in Abwandlung einer Vorschrift von *B. C. Abele*.^[46] Eine Lösung von 30.0 g (103 mmol) des Benzyl(iodmethyl)silans **68** und 62.5 g (618 mmol) NEt_3 in 200 mL THF wurde mit 13.0 g (113 mmol) SMP [(S)-2] versetzt. Anschließend wurde für 36 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und der erhaltene Rückstand in 150 mL Diethylether aufgenommen. Das bei der Reaktion entstandene Triethylammoniumiodid wurde abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Et_2O gewaschen. In einem sog. Amin- oder Ethertrennungsgang ^[59] extrahierte man die vereinigten etherischen Phasen zweimal mit je 50 mL verd. HCl-Lsg. ($c = 2.0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Es wurde die wäßrige Phase einmal mit 50 mL Et_2O extrahiert, die etherischen Phasen wurden anschließend verworfen.

Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von festem KOH auf einen pH-Wert von ca. 11 gebracht und viermal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Nachdem die vereinigten etherischen Phasen zweimal mit je 50 mL H_2O gewaschen worden waren, wurde über Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 145 °C, Druck: $5\cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung (S)-3 als eine schwach gelbe, viskose Flüssigkeit (Ausbeute: 24.5 g, 88.6 mmol, 86 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ [(S)-3] ($277.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmten mit den in Quelle ^[42] angegebenen überein.

7.3.2 [(*R*)-Lithiophenylmethyl][(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-dimethylsilan [(*R,S*)-4]

Eine Lösung von 1.00 g (3.60 mmol) (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** in 5 mL Toluol bzw. *n*-Pentan wurde auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 2.12 mL (3.60 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde nach Schwenken ohne zu Rühren langsam im Kühlbad auf Raumtemperatur erwärmt.

In Toluol wurden nach wenigen Stunden (evtl. Aufbewahren der Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelbe nadelförmige Einkristalle des Lithiumalkyls (*R,S*)-**4** erhalten. In *n*-Pentan fiel das Lithiumalkyl (*R,S*)-**4** bereits bei tiefen Temperaturen (evtl. zunächst als gelbes Öl) als mikrokristalliner gelber Feststoff an.

Die überstehende Lösung wurde abgetrennt, der erhaltene Feststoff rasch mit 2 mL *n*-Pentan gewaschen und i. V. von allen flüchtigen Bestandteilen befreit (isolierte Ausbeuten: Toluol – 821 mg, 2.90 mmol, 80 %; *n*-Pentan – 973 mg, 3.43 mmol, 95 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{LiNOSi}$ [(*R,S*)-**4**] ($283.41\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Die spektroskopischen Daten sowie die Zellkonstanten zwanzig zufällig ausgewählter Einkristalle stimmten mit den Angaben in Quelle [42] überein.

7.3.3 Di-{{[*R*]-[lithiophenylmethyl]}dimethyl{[(*S*)-2-methoxymethyl]pyrrolidinomethyl}silan} $\cdot\mu$ -TMEDA [(*R,S*)-**4** \cdot TMEDA]

Eine Lösung von 450 mg (1.62 mmol) (Aminomethyl)benzylsilan (*S*)-**3** und 94.0 mg (810 μmol) TMEDA in *n*-Pentan wurde bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 950 μl (1.62 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Während des langsamen Erwärmens auf RT fiel die Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** \cdot TMEDA in Form eines mikrokristallinen orangefarbenen Pulvers an. Unter Rühren wurde bei RT Toluol bis zur Lösung zugetropft und die Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Nach 14 d bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

konnte die Lithium-Verbindung (*R,S*)-4·TMEDA in Form orangefarbener Einkristalle erhalten werden, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (Ausbeute: 509 mg, 745 μmol , 92 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,S*)-4·TMEDA erfolgt in Kapitel 4.2.3.

$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ [(*R,S*)-4·TMEDA] ($683.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.27$ (s, 6H; SiCH_3), 0.31 (s, 6H; SiCH_3), 1.29-1.58 (m, 8H; CH_2), 1.82 [br, 2H; SiC(H)Li], 1.89-2.04 (m, 18H; NCH_3 , NCH_2C , NCH), 2.11-2.28 (m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.45, 2.56 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.3 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 2.64 (ABX-System, nicht aufgelöst, 2H; CH_2O), 2.67 (s, 6H; OCH_3), 3.03-3.19 (m, 2H; CH_2), 3.24 (ABX-System, nicht aufgelöst, 2H; CH_2O), 6.19-6.23 (m, 2H; aromat. H), 6.64-6.67 (m, 4H; aromat. H), 6.90-6.97 (m, 4H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -1.6$ (2C) (SiCH_3), 0.9 (2C) (SiCH_3), 22.1 (2C) (CH_2), 26.6 (2C) (CH_2), 36.7 (2C) [SiC(H)Li], 45.8 (4C) (NCH_3), 47.8 (2C) (SiCH_2N), 57.1 (2C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.8 (2C) (NCH_2C), 58.7 (2C) (OCH_3), 67.3 (2C) (NCH), 70.8 (2C) (CH_2O), 108.6 (2C) (C-p), 119.9 (4C) (C-m oder C-o), 137.4 (4C) (C-o oder C-m), 157.3 (2C) (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -13.2$.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.46$.

7.3.4 [(*R*)-(Lithiophenylmethyl)]dimethyl{[(*S*)-2-methoxymethyl]pyrrolidino-methyl}silan·DABCO [(*R,S*)-4·DABCO]

Eine Lösung von 440 mg (1.59 mmol) (Aminomethyl)(benzyl)silan (*R,S*)-4·DABCO und 179 mg (1.59 mmol) DABCO in *n*-Pentan wurde bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $935\text{ }\mu\text{l}$ (1.59 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Während des langsamen Erwärmens auf RT fiel die Lithium-Verbindung (*R,S*)-4·DABCO in Form eines mikrokristallinen gelben Pulvers an. Unter Rühren wurde bei RT Toluol zugetropft, bis eine Lösung erhalten wurde und diese bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Nach 21 d bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte die Lithium-Verbindung (*R,S*)-4·DABCO in Form gelber Einkristalle erhalten werden, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (Ausbeute: 744 mg, 1.53 mmol, 96 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R,S*)-4·DABCO erfolgt in Kapitel 4.2.3.

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{LiN}_3\text{OSi}$ [(*R,S*)-4·DABCO] ($395.58\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.24$ (s, 3H; SiCH_3), 0.41 (s, 3H; SiCH_3), 1.19 - 1.41 (m, 4H; CH_2), 1.43 , 2.60 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.2\text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 1.78 [br, 1H; $\text{SiC}(\text{H})\text{Li}$], 1.85 - 2.07 (m, 2H; NCH , NCH_2), 2.42 (s, 12H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.60 (s, 3H; OCH_3), 2.97 - 3.00 (ABX-System, nicht aufgelöst, 1H; CH_2O), 2.97 - 3.06 (m, 1H; NCH_2), 3.33 - 3.39 (ABX-System, nicht aufgelöst, 1H; CH_2O), 6.31 - 6.36 (m, 1H; arom. H), 6.69 - 6.72 (m, 2H; arom. H), 7.10 - 7.19 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -2.2$ (br, SiCH_3), 0.7 (SiCH_3), 22.8 (CH_2), 26.6 (CH_2), 34.5 [$\text{SiC}(\text{H})\text{Li}$], 47.8 (6 C) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 48.1 (SiCH_2N), 57.9 (NCH_2), 58.8 (OCH_3), 67.7 (NCH), 70.3 (CH_2O), 108.6 (C-p), 124.3 (2C) (C-m oder C-o), 128.9 (2C) (C-o oder C-m), 157.5 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = -13.6$.

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 0.45$.

7.3.5 [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(S)-(1-phenylethyl)]-silan·HI [(S,S)-34·HI]

1.00 g (3.60 mmol) (Aminomethyl)benzylsilan (S)-**3**, gelöst in 4 mL Toluol, wurden bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2.33 mL (3.96 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt.

Beim Erwärmen auf RT fiel die Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** in Form gelber Kristalle an. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und der Feststoff in 4 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 240 μL (3.96 mmol) pures Mel hinzugefügt und nach Erwärmen auf RT das Solvens i. V. entfernt. Es resultierte ein gelbes Öl, das in 4 mL Petrolether aufgenommen wurde.

Unlösliches Lil wurde durch Filtration abgetrennt. Das Solvens wurde i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 5 mL einer Mischung aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Verhältnis 1 : 2) in Lösung gebracht. 2 mL einer Lösung von HI in Et_2O ($c = 2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile nach 1 min Rühren bei dieser Temperatur i. V. entfernt. Anschließend wurde das erhaltene Öl in 6 mL Dichlormethan gelöst und mit 1 mL *n*-Pentan überschichtet.

Die dabei erhaltenen farblosen nadelförmigen Einkristalle konnten einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Man erhielt (S,S)-**34**·HI in Form farbloser Nadeln (Ausbeute: 1.42 g, 3.39 mmol, 94 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (S,S)-**34**·HI erfolgt in Kapitel 4.2.7.

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{INOSi}$ [(S,S)-**34**·HI] ($419.42\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 3H; SiCH_3), 0.45 (s, 3H; SiCH_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7\text{ Hz}$, 3H; CHCH_3), 1.89-2.05, 2.09-2.15 (m, 4H; NCCH_2), 2.33,

3.11 (AB-System, $^2J_{A,B} = 15.4$ Hz, 2H; SiCH₂N), 2.48 (q, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 1H; CHCH₃), 2.51-2.58, 3.96-4.07 (m, 2H; NCH₂C), 3.41 (s, 3H; OCH₃), 3.45-3.58 (m, 1H; NCHC), 3.59-3.64 (m, 1H; CH₂O), 4.37-4.41 (m, 1H; CH₂O), 7.06-7.14 (m, 3H; arom. H), 7.26-7.29 (m, 2H; arom. H), 9.63 (br, 1H; NH).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -3.6$ (SiCH₃), -2.7 (SiCH₃), 15.0 (CHCH₃), 23.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.9 (CHCH₃), 46.7 (SiCH₂N), 58.2 (NCH₂C), 59.2 (OCH₃), 70.7 (CH₂O), 72.9 (NCH), 125.3 (C-p), 127.3 (2C) (C-m oder C-o), 128.6 (2C) (C-o oder C-m), 137.7 (C-i).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.8$.

7.3.6 [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(S)-1-phenylethyl]silylan [(S,S)-34]

5.20 g (12.8 mmol) des kristallinen Ammoniumiodids (S,S)-34·HI wurden in 4 mL Wasser gelöst und die Lösung durch Zugabe von KOH-Plätzchen auf einen pH-Wert von 12 gebracht, wobei sich zwei Phasen bildeten.

Es wurde dreimal mit 50 mL Et₂O extrahiert und die etherische Phase mit 50 mL Wasser neutral gewaschen. Die etherische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 160 °C, Druck: 5·10⁻³ mbar). Man erhielt (S,S)-34 als hellgelbes Öl (Ausbeute 3.49 g, 12.6 mmol, 98 %).

C₁₇H₂₉NOSi [(S,S)-34] (291.50 g·mol⁻¹)

1H -NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.07$ (s, 3H; SiCH₃), 0.08 (s, 3H; SiCH₃), 1.41 (d, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 3H; CHCH₃), 1.54-1.64, 1.66-1.80, 1.85-1.97, 2.06-2.12, 2.29-2.36 (m, 6H; CCH₂C, NCH₂C), 1.69, 2.49 (AB-System, $^2J_{A,B} = 14.4$ Hz,

2H; SiCH₂N), 2.32 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 1H; CHCH₃), 3.02-3.05 (m, 1H; NCH), 3.25-3.27, 3.39-3.44 (m, 2H; CH₂O), 3.37 (s, 3H; OCH₃), 7.08-7.12 (m, 3H; arom. H), 7.20-7.28 (m, 2H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -4.5 (SiCH₃), -4.4 (SiCH₃), 14.9 (CHCH₃), 23.2 (CH₂), 28.3 (CHCH₃), 28.4 (CH₂), 43.7 (SiCH₂N), 57.4 (NCH₂C), 59.0 (OCH₃), 67.6 (NCH), 76.4 (CH₂O), 124.2 (C-p), 127.2 (2C) (C-o oder C-m), 127.8 (2C) (C-m oder C-m), 145.7 (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.0.

EI-MS: m/z (%) = 291 (1) [M⁺], 276 (3) [M⁺ - CH₃], 246 (100) [M⁺ - 3 CH₃], 186 (12) [M⁺ - CHMePh].

Spezifische Drehung: [α]_D²² = -93.5°

Elementaranalyse: experimentell: C: 69.7 %, H: 10.0 %, N: 5.1 %.

theoretisch: C: 70.04 %, H: 10.03 %, N: 4.80 %.

7.3.7 (S)-1-Phenylethanol [(S)-6] durch Spaltung von (S,S)-34

500 mg (1.72 mmol) [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(S)-(methylphenylmethyl)]silan [(S,S)-**34**] wurden mit einer Mischung aus 390 mg (6.71 mmol) KF und 672 mg (6.71 mmol) KHCO₃, 10 mL THF und 10 mL MeOH versetzt. Unter Rühren wurden 3.44 g (34.0 mmol) H₂O₂ (wässrige Lösung, 35 %) hinzugefügt.

Die Mischung wurde für 10 h bei 50 °C und für 24 h bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden anschließend 50 mL NaHSO₃ (10 %) hinzugefügt und es wurde viermal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die etherische Phase wurde mit wässriger Na₂CO₃ Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend

wurde das Solvens i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 80 °C, Druck: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt (*S*)-**6** als ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 96 % (200 mg, 1.64 mmol).

$C_8H_{10}O$ [(*S*)-**6**] ($122.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

NMR-Experimente zur Aufklärung der absoluten Konfiguration von (*S*)-**6**:

Zu 250 mg (200 μmol) käuflich erworbenem *rac*-1-Phenylethanol wurden 37.0 mg (20 mol % = 40 μmol) Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] gegeben und in 500 μl CDCl_3 gelöst.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.1$ [CH_3 , (*S*)-Enantiomer], 32.3 [CH_3 , (*R*)-Enantiomer], 82.8 (2C) [br, CCH_3 , (*R*)-und (*S*)-Enantiomer], 128.9 (C-o oder C-m) (4C), 130.0 (4C) (C-m oder C-o), 129.1 (2C) (C-p), 150.8 [C-i, (*S*)-Enantiomer], 150.9 [C-i, (*R*)-Enantiomer].

Zu einer 1:1 Mischung aus 13.0 mg (110 μmol) reinem (*R*)-1-Phenylethanol und 13.0 mg (110 μmol) *rac*-1-Phenylethanol wurden 19.0 mg (20 mol% = 20.0 μmol) Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] gegeben und in 500 μl CDCl_3 gelöst.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.9$ [CH_3 , (*S*)-Enantiomer], 35.2 [CH_3 , (*R*)-Enantiomer], 84.8 (2C) [br, CCH_3 , (*R*)-und (*S*)-Enantiomer], 129.5 (4C) (C-m oder C-o), 131.1 (4C) (C-o oder C-m), 130.6 (2C) (C-p), 152.9 [C-i, (*S*)-Enantiomer], 153.0 [C-i, (*R*)-Enantiomer].

Zu 25.0 mg (200 μmol) selbst synthetisiertem 1-Phenylethanol (*S*)-**6** wurden 37.0 mg (20 mol% = 40.0 μmol) Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] gegeben und in 500 μl CDCl_3 gelöst.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 28.9 [CH_3 , (*S*)-Enantiomer], 79.0 (br, CCH_3), 127.4 (2C) (*C*-o oder *C*-m), 129.5 (2C) (*C*-m oder *C*-o), 128.2 (*C*-p), 148.6 [*C*-i, (*S*)-Enantiomer].

Zu 25.0 mg (200 μmol) selbst synthetisiertem 1-Phenylethanol (*S*)-**6** wurden 25.0 mg (200 μmol) *rac*-1-Phenylethanol und 74.0 mg (20 mol% = 80.0 μmol) Erbiumtris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-(+)-campherat] gegeben und in 500 μl CDCl_3 gelöst.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 30.1 [CH_3 , (*S*)-Enantiomer], 30.3 [CH_3 , (*R*)-Enantiomer], 79.2 (2C) [br, CCH_3 , (*R*)-und (*S*)-Enantiomer], 128.2 (4C) (*C*-o oder *C*-m), 129.8 (4C) (*C*-m oder *C*-o), 128.4 (2C) (*C*-p), 149.6 [*C*-i, (*S*)-Enantiomer], 119.7 [*C*-i, (*R*)-Enantiomer].

7.3.8 [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(*S*)-(1-phenylethyl)silan [(*S,S*)-**34**]

1.0 Äquiv. einer definierten Menge an [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylbenzylsilan [(*S*)-**3**] wurden in 4 mL Lösungsmittel LM1 (Tab. 5) gelöst und bei -90°C mit 1.1 Äquiv. einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Nach 5 min bei -90°C ließ man auf RT erwärmen und fügte je nach Reaktionsführung noch ein zweites Lösungsmittel LM2 hinzu (Tab. 5).

Die Reaktionsmischung wurde je nach Reaktionsführung unter diesen Bedingungen einige Zeit stehen gelassen (Tab. 5) und anschließend bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 5) mit 1.1 Äquiv. an purem MeI abgefangen.

Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von

unlöslichem Lil durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Für die Messung der NMR-Spektren wurde das erhaltene Öl unter Zugabe einiger Tropfen D₂O in CDCl₃ gelöst. Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

C₁₇H₂₉NOSi [(S,S)-**34**] (291.50 g·mol⁻¹)

Die spektroskopischen Daten stimmten mit den unter 7.3.6 bestimmten überein.

Tab. 5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (R,S)-**4** mit Mel.

Lösungsmittel Lithierung (LM1)	Temperatur Lithierung (T1) [°C]	Anmerkungen	Lösungsmittel Abfangreaktion (LM2)	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	d. r.-Wert [(S,S):(R,S)]
Toluol	-90		Toluol	-10	96:4
Toluol	-90		Toluol	-90	96:4
Toluol	-90		Toluol	-115	96:4
Toluol	-90	1)	Toluol/THF	-15	96:4
Toluol	-90	1)	Toluol/THF	-100	96:4
Toluol	-90	2)	Toluol/THF	-90	96:4
Toluol	-90	3)	Toluol/THF	-90	96:4
Toluol	-90		Toluol/Et ₂ O	-90	98:2
THF	-90		THF	-8	85:15
THF	-90		THF	-15	80:20
THF	-90		THF	-30	75:25
THF	-90		THF	-100	68:32
THF	-90	4)	THF	-90	60:40

1) Zugabe des THF nach erneutem Abkühlen auf Abfangtemperatur; 2) Zugabe des THF bei RT, anschließend 40 min ruhen an RT; 3) Zugabe des THF bei RT, anschließend 70 min an RT; 4) Abfangreaktion direkt nach der Metallierung bei -90 °C.

7.3.9 [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl[(trimethylstanno)-phenylmethyl]silan (**69**)

1.0 Äquiv. einer definierten Menge an [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylbenzylsilan [(S)-**3**] wurden in 4 mL Lösungsmittel LM1 (Tab. 19) gelöst und bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1 Äquiv. einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Nach 5 min bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließ man auf RT erwärmen und fügte je nach Reaktionsführung ein zweites Lösungsmittel LM2 hinzu (Tab. 19). Die Reaktionsmischung wurde je nach Reaktionsführung unter diesen Bedingungen einige Zeit stehen gelassen (Tab. 19) und anschließend bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 19) mit 1.1 Äquiv. an festem Me_3SnCl abgefangen.

Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, Druck: $5\cdot 10^{-3}$ mbar). Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{NOSiSn}$ (**69**) ($440.28\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.03$ (s, 3H; SiCH_3), 0.02 (s, 3H; SiCH_3), 0.06 (s, $^2J_{\text{H},117-\text{Sn}} = 25.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H},119-\text{Sn}} = 26.2\text{ Hz}$, 9H; SnCH_3), 1.85 [br, 1H; $\text{SiC}(\text{H})\text{Sn}$], 1.44-1.90 (m, 4H; CH_2), 1.64, 2.51 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 13.7\text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N) 1.95-2.17 (m, 1H; CH_2), 2.29-2.34 (m, 1H; CH_2), 2.92-3.15 (m, 1H; NCH_2C), 3.06-3.15 (m, 1H; CH_2O), 3.28 (s, 3H; OCH_3), 3.33-3.48 (m, 1H; CH_2O), 6.90-7.22 (m, 5H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.1$ (6 C, D1+D2) ($^1J_{\text{C},117-\text{Sn}} = 155.9\text{ Hz}$, $^1J_{\text{H},119-\text{Sn}} = 163.2\text{ Hz}$; SnCH_3), -7.7 [$\text{SiC}(\text{H})\text{Sn}$], -7.5 [$\text{SiC}(\text{H})\text{Sn}$], -1.4 (D2), -1.0 (D1), -0.9 (D1), -0.5 (D2) (jeweils SiCH_3), 23.1 (D2), 23.2 (D1), 28.3 (D2), 28.4 (D1) ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$, NCHCH_2C), 45.7 (SiCH_2N), 57.4 (D2), 57.5 (D1) (NCH_2C), 58.9 (D1), 59.1 (D2) (OCH_3), 67.6 (D1), 67.7 (D2) (NCH), 76.4 (D1), 77.2 (D2) (OCH_2), 122.7 (C-p),

128.1 (2C) (C-m oder C-o), 128.3 (2C) (C-o oder C-m), 144.5 (D1),
144.6 (D2) (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.8.

Elementaranalyse: experimentell: C: 51.6, H: 7.8, N: 3.4.

theoretisch: C: 51.83, H: 8.01, N: 3.18.

Tab. 19 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (*R,S*)-**4** mit Me₃SnCl.

Lösungsmittel Lithiierung (LM1)	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Lösungsmittel Abfangreaktion (LM2)	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	d. r.-Wert
THF	-90	THF	-10	55:45
THF	-90	THF	-100	60:40
Toluol	-90	Toluol/THF	-10	98:2
Toluol	-90	Toluol/THF	-100	98:2
Toluol	-90	Toluol	-10	98:2
Toluol	-90	Toluol	-100	98:2
<i>n</i> -Pentan	-90 (<i>R,S</i>)- 4 gefällt	Toluol	-100	98:2
Toluol	-90 (<i>R,S</i>)- 4 kristallisiert	Toluol	-100	98:2
Toluol	-90 (<i>R,S</i>)- 4 in Lösung	Toluol	-100	98:2

7.3.10 [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methyl(trimethylstannomethyl)(1-phenylethyl)silan (**75**)

200 mg (690 μmol) [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethyl(methylphenylmethyl)silan [(*S,S*)-**34**], gelöst in 4 mL Toluol, wurden bei -90 °C mit 440 μL (750 μmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan (*c* = 1.7 mol·l⁻¹) versetzt. Nach 5 min bei -90 °C ließ man auf RT erwärmen und fügte anschließend bei -90 °C 150 mg (750 μmol) festes Me₃SnCl hinzu.

Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl befreit, anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$C_{20}H_{37}NOSiSn$ (**75**) ($454.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.19, -0.27$ (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 13.2 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2Sn), -0.08 (s, 3H; SiCH_3), 0.08 (s, 9H; SnCH_3 , $^2J_{\text{H,117-Sn}} = 0.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H,119-Sn}} = 0.5 \text{ Hz}$), 1.39 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, 3H; CHCH_3), $1.43-1.59$, $1.62-1.71$, $1.78-1.94$ (m, 4H; CH_2), 2.03 (q, $^2J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H; CHCH_3), $2.16-2.36$ (m, 2H; CH_2), $1.64, 2.45$ (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.1 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), $2.94-3.00$ (m, 1H; NCH), $3.11-3.24$ (m, 1H; CH_2O), 3.23 (s, 3H; OCH_3), $3.36-3.40$ (m, 1H; CH_2O), $7.05-7.22$ (m, 5H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.4$ (D1), -9.3 (D2) ($^2J_{\text{C,117-Sn}} = 233 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C,119-Sn}} = 247 \text{ Hz}$; SiCH_2Sn), -7.6 (D1), -7.5 (D2) (je 3C) ($^2J_{\text{C,117-Sn}} = 318 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C,119-Sn}} = 334 \text{ Hz}$; SnCH_3), -2.9 (D2), -2.7 (D1) (SiCH_3), 15.0 (D1), 15.2 (D2) (CHCH_3), 23.1 (D1), 23.2 (D2) (CH_2), 28.4 (br, CH_2), 29.6 (D1), 29.8 (D2) (CHCH_3), 44.5 (br; SiCH_2N), 57.0 (D1), 57.3 (D2) (NCH_2), 59.0 (D1), 59.1 (D2) (OCH_3), 67.4 (D1), 67.6 (D2) (NCHC), 76.5 (D1+D2) (CH_2O), 124.1 (D1) (C-p), 124.2 (D2) (C-p), 127.3 (D1+D2) (4C) (C-o oder C-m), 127.8 (D1) (2C) (C-o oder C-m), 127.9 (D2) (2C) (C-o oder C-m), 146.0 (C-i) (D1+D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.2$.

7.3.11 (Deuterophenylmethyl)[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (77)

230 mg (830 μmol) [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylbenzylsilan [(S)-**3**], gelöst in 4 mL Toluol bzw. THF, wurden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit 540 μL (910 μmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Während 15 min wurde langsam von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann ließ man auf RT erwärmen und fügte bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ anschließend 40.0 μL (1.00 mmol) D_3COD hinzu.

Nach Erwärmen auf RT wurde das Solvens i. V. entfernt und das erhaltene Öl wurde in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem D_3COLi durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{DNOSi}$ (**77**) ($278.48\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Umsetzung in Toluol:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.00$ (s, 3H; SiCH_3), 0.05 (s, 3H; SiCH_3), 1.56-1.66, 1.68-1.77, 1.84-1.93, 2.09-2.17, 2.35-2.40 (m, 6H; NCH_2C , NCCH_2), 1.73, 2.49 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.3\text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 2.09-2.11, 2.13-2.17 (m, 1H; SiCHD), 3.05-3.10 (m, 1H; NCH), 3.23-3.28, 3.39-3.43 (ABX-Systeme, nicht aufgelöst, 2H; CH_2O), 3.35 (s, 3H; OCH_3), 7.03-7.09 (m, 3H; arom. H), 7.18-7.23 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.3$ (SiCH_3), -3.1 (SiCH_3), 23.1 (CH_2), 24.7 (t, $^1J_{\text{C,D}} = 18.5\text{ Hz}$, SiCHD), 28.3 (CH_2), 44.7 (SiCH_2N), 57.5 (NCH_2C), 59.0 (OCH_3), 67.5 (NCH), 76.2 (CH_2O), 123.8 (C-p), 128.0 (2C) (C-m oder C-o), 128.2 (2C) (C-o oder C-m), 140.0 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.2$.

Umsetzung in THF:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.02$ (s, 3H; SiCH_3), 0.04 (s, 3H; SiCH_3), 1.56-1.63, 1.66-1.75, 1.82-1.91, 2.09-2.14, 2.35-2.39 (m, 6H; $\text{NCH}_2\text{C NCCCH}_2$), 1.72, 2.48 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.3$ Hz, 2H; SiCH_2N) 2.11 (br, SiCHD), 2.13 (br, SiCHD), 3.05-3.10 (m, 1H; NCH), 3.22-3.27, 3.38-3.43 (ABX-Systeme, nicht aufgelöst, 2H; CH_2O), 3.34 (s, 3H; OCH_3), 6.96-7.09 (m, 3H; aromat. H), 7.13-7.22 (m, 2H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.2$ (SiCH_3), -3.0 (SiCH_3), 23.2 (CH_2), 24.8 (t, $^1J_{\text{C,D}} = 19.0$ Hz; SiCHD), 28.3 (CH_2), 44.8 (SiCH_2N), 57.5 (NCH_2C), 59.1 (OCH_3), 67.7 (NCH), 76.2 (CH_2O), 123.9 (C-p), 128.0 (2C) (C-m oder C-o), 128.2 (2C) (C-o oder C-m), 140.1 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.2$.

Umsetzung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylbenzylsilan (S)-3 mit Natriummethanolat-d³

Durch Auflösen von einem Stückchen Natrium in 400 μl Methanol-d⁴ in einem NMR-Probenrohr wurde eine Lösung von D_3CONa in D_3COD hergestellt. Darin wurden 30 mg des (Aminomethyl)benzylsilans (S)-3 gelöst und die Lösung 30 min bei RT aufbewahrt. Eine anschließende Untersuchung per ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ließ keinen Einbau eines Deuterons in Verbindung (S)-3 erkennen.

Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen des Eduktes (S)-3 überein.

7.3.12 [(Chlormercurio)phenylmethyl][(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (**80**)

Eine Lösung von 910 mg (3.22 mmol) des lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans (*R,S*)-**4** in dem entsprechenden Lösungsmittel THF, Toluol oder Et₂O wurde bei –90 °C mit 869 mg (3.22 mmol) festem HgCl₂ versetzt. Unter Rühren wurde langsam auf RT erwärmt, wobei sich bei ca. –30 °C LiCl und im Falle der Reaktionen in THF und Toluol grauer Hg/LiCl-Staub abschied. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Mischung zentrifugiert, um entstandene Feststoffe zu entfernen. Man erhielt eine hellgelbe Lösung, alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Durch Aufnehmen des farblosen Öls in *n*-Pentan und Zusatz von Toluol bis zur Lösung konnten bei –30 °C nach 12 h Einkristalle des entsprechenden Diastereomerengemisches erhalten werden (beide Diastereomere kristallisierten getrennt), die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten (Ausbeute: 1.46 g, 2.85 mmol, 89 %).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von (*S,S*)-**80** und (*R,S*)-**80** erfolgt in Kapitel 4.2.13.

C₁₆H₂₆ClHgNOSi (**80**) (512.51 g·mol⁻¹)

(*S,S*)-**80**

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.08 (s, 3H; ⁴J_{H,Hg} = 12.1 Hz, SiCH₃), 0.15 (s, 3H; SiCH₃), 1.65-1.93, 2.00-2.14, 2.16-2.28, 2.68-2.83, 3.13-3.26 [m, 7H; CH₂], 1.93, 2.36 (AB-System, ²J_{A,B} = 14.6 Hz, 2H; SiCH₂N), 2.78 [s, 1H; SiCH(HgCl)], 3.37 (s, 3H; OCH₃), 3.38-3.43 (m, 1H; CH₂O), 3.50-3.55 (m, 1H; CH₂O), 7.00-7.06, 7.11-7.18 (m, 5H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –3.1 (SiCH₃), –0.81 (SiCH₃), 23.0 (CH₂), 27.0 (CH₂), 40.9 [SiCH(HgCl)], 46.5 (SiCH₂N), 57.9 (NCH₂C), 58.9 (OCH₃), 68.4 (NCH), 74.5 (CH₂O), 123.9 (⁵J_{C,199-Hg} = 44 Hz) (C-p), 128.3 (2C)

($J_{C,199-Hg} = 22$ Hz; C-m oder C-o), 128.5 (2C) ($J_{C,199-Hg} = 160$ Hz; C-o oder C-m), 142.6 (C-i).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.2$.

(R,S)-**80**

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -0.23$ (s, 3H; $^4J_{H,199-Hg} = 12.1$ Hz, $SiCH_3$), 0.23 (s, 3H; $SiCH_3$), 1.61-1.81, 1.83-1.94, 1.96-2.10, 2.14-2.23, 2.69-2.78, 2.93-3.07 [m, 8H; CH_2 , $SiCH(HgCl)$], 1.87, 2.72 (AB-System, $^2J_{A,B} = 14.7$ Hz, 2H; $SiCH_2N$), 3.34 (s, 3H; OCH_3), 3.43-3.48 (m, 1H; CH_2O), 3.63-3.68 (m, 1H; CH_2O), 6.97-7.02, 7.06-7.15 (m, 5H; arom. H).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -3.0$ ($SiCH_3$), -0.38 ($SiCH_3$), 23.2 (CH_2), 27.2 (CH_2), 35.9 [$SiC(H)Hg$], 46.3 ($SiCH_2N$), 58.2 (NCH_2C), 58.8 (OCH_3), 68.5 (NCH), 75.3 (CH_2O), 123.8 ($^5J_{C,199-Hg} = 49$ Hz) (C-p), 128.2 (2C) ($J_{C,199-Hg} = 134$ Hz, C-o oder C-m), 128.4 (2C) ($J_{C,199-Hg} = 19$ Hz, C-m oder C-o), 143.1 (C-i).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.8$.

7.3.13 Demercurierung/Lithiierung an [(Chlormercurio)phenylmethyl][(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan (**80**)

Eine Lösung von 400 mg (780 μ mol) des Quecksilberalkyls **80** (Diastereomerengemisch) im jeweiligen Lösungsmittel THF, Et_2O oder Toluol wurde auf -90 °C abgekühlt und mit 918 μ L (1.56 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7$ mol·l $^{-1}$) versetzt. Bereits zwischen -80 und -70 °C war die Bildung eines feinverteilten Hg/LiCl-Staubs zu beobachten. Die intensiv gefärbte Reaktionsmischung wurde je nach Reaktionsbedingungen auf eine bestimmte Temperatur

erwärmt und für eine gewisse Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf die jeweilige Temperatur der Abfangreaktion abgekühlt und entweder mit 111 mg (780 μmol) purem MeI oder 212 mg (780 μmol) festem HgCl_2 versetzt. Unter Rühren wurde auf RT erwärmt, wobei zwischen -30 und -10 °C Entfärbung der Mischung eintrat. Das entsprechende Lösungsmittel wurde i. V. entfernt, der Rückstand in 2 mL Toluol aufgenommen und angefallene Salze durch Filtration entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt.

Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Verbindung (S,S)-**34** bzw. **80** überein (Diastereomeregemische).

7.3.14 *trans*-Dichlorbis(dimethylsulfid)palladium(II) (**81**)

Die Darstellung der Palladium(II)-Verbindung **81** erfolgte in Abwandlung einer Vorschrift von *R. Uson et al.*[67b]. 5.00 g (28.2 mmol) PdCl_2 wurden in 100 mL CH_2Cl_2 suspendiert und die Mischung bei RT mit 3.91 g (62.9 mmol) SMe_2 versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT hatte sich das PdCl_2 vollständig aufgelöst und eine orangefarbene Lösung wurde erhalten. Spuren unlöslicher Rückstände aus dem Palladiumsalz wurden durch Filtration entfernt. Einengen der Lösung i. V. auf die Hälfte ihres Volumens, Überschichten des Filtrats mit *n*-Hexan und Aufbewahren der Lösung bei -30 °C lieferte nach 24 h die Palladium-Verbindung **81** in Form orangefarbener kristalliner Schuppen (Ausbeute: 8.33 g, 27.6 mmol, 98%).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{PdS}_2$ (**81**) (301.60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s; SCH_3).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.6$ (SCH_3).

7.3.15 Me₂Si(CH₂SMP-κO,κN){(S,cis)-[CHPh(PdCl)]} [(cis,S,S,S)-83]

Eine Lösung von 520 mg (1.85 mmol) des lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans (*R,S*)-**4** in Diethylether wurde bei -90 °C mit 560 mg (1.85 mmol) *trans*-Dichlorbis-(dimethylsulfid)palladium(II) (**81**) in fester Form versetzt. Unter Rühren wurde langsam auf RT erwärmt, wobei die Suspension ihre Farbe von orange nach tiefrot änderte und sich elementares Palladium in Form eines schwarzen Staubes abschied. Die Mischung wurde anschließend für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Zur Entfernung überschüssiger Lithium-Verbindung (*R,S*)-**4** wurden ein bis zwei Tropfen H₂O zugesetzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt und der verbliebene Rückstand in 5 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Suspension wurde anschließend über eine mit 3 cm Celite[®] 545 beschickte Säule filtriert. Zu dem tiefroten Filtrat wurde *n*-Pentan bis zur quantitativen Fällung gegeben. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt, der Rückstand mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen und danach i. V. getrocknet. Das graubraune Pulver wurde in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit der vierfachen Menge *n*-Pentan überschichtet. Nach 48 Stunden bei -30 °C wurde Verbindung (*cis,S,S,S*)-**83** in kristalliner Form isoliert (Ausbeute: 635 mg, 1.52 mmol, 82 %; d. r. > 98:2).

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von (*trans,S,S,R*)-**82** und (*cis,S,S,S*)-**83** erfolgt in Kapitel 4.2.16.

C₁₆H₂₆ClN₂OPdSi [(*cis,S,S,S*)-**83**] (418.32 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300.4 MHz, CDCl₃): δ = -0.17 (s, 3H; SiCH₃), 0.34 (s, 3H; SiCH₃), 1.53-1.65 (m, 1H; CH₂), 1.89-2.08 [m, 3H; CH₂], 2.53, 2.74 (AB-System, ²J_{A,B} = 14 Hz, 2H; SiCH₂N), 3.03-3.09, 3.18-3.22 (m, 3H; NCH₂C, NCH), 3.45 (s, 3H; OCH₃), 3.50-3.72 (m, 2H; CH₂O), 6.91-7.46 (m, 3H; arom. H), 7.13-7.16 (m, 2H; arom. H); SiCH(PdCl) nicht lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.2 (SiCH₃), 0.1 (SiCH₃), 21.5 (CH₂), 21.8 [SiCH(PdCl)], 23.0 (CH₂), 56.1 (SiCH₂N), 59.2 (NCH₂C), 60.9 (OCH₃), 73.1 (NCH), 75.3 (CH₂O), 123.4 (C-p), 128.3 (2C) (C-o oder C-m), 129.4 (2C) (C-m oder C-o), 147.9 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.5$.

7.4 Experimente mit [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylethylsilan [(S)-5]

7.4.1 (1-Tributylstanno)ethyl[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylsilan (37)

210 mg (620 μmol) [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylethylsilan [(S)-35], gelöst in 4 mL *n*-Pentan, wurden bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 13) mit 400 μL (680 μmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Nach 5 min ließ man auf -40°C erwärmen und fügte bei -115°C 180 μL (680 μmol) pures Bu_3SnCl hinzu.

Nach Erwärmen auf RT wurde die überstehende Lösung von unlöslichem LiCl befreit und die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{NOSiSn}$ (37) ($629.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.40\text{-}0.65$ (m, 4H; SiCHCH_3 , SiCHCH_3), $0.65\text{-}1.00$ (m, 6H; SnCH_2C), $1.00\text{-}1.80$ (m, 25H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, NCCH_2CH_2), $2.20\text{-}2.40$, $2.50\text{-}2.70$ (m, 3H; NCH_2C , NCH), 2.15, 3.04 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14.5 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 3.13-3.22 (m, 1H; CH_2O), 3.41-3.48 (m, 1H; CH_2O), 3.30 (s, 3H; OCH_3), 7.14-7.21, 7.35-7.55, 7.60-7.80 (m, 10H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.9$ (SiCHCH_3), 9.4 (3C) (SnCH_2), 13.6 (3C) (SnCCCCH_3), 13.7 (SiCHCH_3), 23.3 (CH_2), 27.5 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.3 (CH_2), 29.1 (3C) ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 44.0 (SiCH_2N), 57.7 (NCH_2C), 59.0 (OCH_3), 67.7 (NCH), 76.6 (CH_2O),

127.5 (2C), 127.6 (2C) (C-o oder C-m), 128.8, 129.0 (C-p), 135.5 (2C), 135.6 (2C) (C-m oder C-o), 136.5, 137.4 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.9$.

Tab. 13 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Reaktionen von (*R,S*)-**36** mit Bu_3SnCl .

Lösungsmittel	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	d. r.
<i>n</i> -Pentan	-40	-115	62:38
<i>n</i> -Pentan	-90	-115	73:27
<i>n</i> -Pentan	-115	-115	86:14

7.4.2 [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl][(1-trimethylsilyl)ethyl]diphenylsilan (**84**)

150 mg (440 μmol) [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]diphenylethylsilan [(*S*)-**35**], gelöst in 4 mL *n*-Pentan, wurden bei $-115\text{ }^\circ\text{C}$ mit 290 μl (490 μmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Nach 30 min bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ließ man auf RT erwärmen und fügte bei $-115\text{ }^\circ\text{C}$ 0.60 μL (490 μmol) festes Me_3SiCl hinzu. Nach Erwärmen auf RT wurde die überstehende Lösung von unlöslichem LiCl durch Filtration abgetrennt und das Solvens i. V. entfernt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NOSi}_2$ (**84**) ($411.73\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.21$ (s, 9H; SiCH_3 , D1), -0.18 (s, 9H; SiCH_3 , D2), 0.49-0.57 (m, 2H; SiCHCH_3 , D1+D2), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, 3H; SiCHCH_3 , D2), 1.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, 3H; SiCHCH_3 , D1), 1.41-1.50, 1.69-1.79, 2.31-2.45, 2.62-2.68 (m, 14H; CH_2 , NCH, D1+D2), 1.86-1.92 (m, 4H, SiCH_2N , D1+D2), 3.13-3.25 (m, 2H; CH_2O , D1+D2), 3.36-3.43 (m, 2H; CH_2O ,

D1+D2), 3.29 (s, 3H; OCH₃, D2), 3.35 (s, 3H; OCH₃, D1), 7.29-7.39, 7.51-7.63, 7.71-7.77 (m, 20H; arom. H, D1+D2).

¹H¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.8 (3C) (SiCH₃, D1), -0.7 (3C) (SiCH₃, D2), 3.4 (SiCHCH₃, D1), 4.1 (SiCHCH₃, D2), 10.0 (SiCCH₃, D1), 10.3 (SiCCH₃, D2), 23.3 (CH₂, D1), 23.4 (CH₂, D2), 28.2 (CH₂, D1), 28.3 (CH₂, D2), 43.2 (SiCH₂N, D2), 44.1 (SiCH₂N, D1), 57.5 (NCH₂C, D2), 57.6 (NCH₂C, D1), 58.9 (NCH, D2), 59.0 (NCH, D1), 67.2 (OCH₃, D2), 67.6 (OCH₃, D1), 76.7 (CH₂O, D2), 76.8 (CH₂O, D1), 127.3, 127.4 (4C, C-m, D2), 127.5 (4C, C-m, D1), 128.7, 129.1 (2C) (C-p, D1), 128.9, 129.0 (2C) (C-p, D2), 135.5, 135.8 (4C) (C-m oder C-o, D2), 135.6, 135.9 (4C) (C-m oder C-o, D1), 136.1 (2C) (C-i, D2), 136.7 (2C) (C-i, D1).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.8 (SiCH₃), -10.9 (SiPh).

7.5 Experimente mit *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59]

7.5.1 *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-59]

5.76 g (50.0 mmol) (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-2] wurden in 5 mL THF gelöst und zu einer auf -40 °C abgekühlten Suspension von 1.32 g (55.0 mol) Natriumhydrid in THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf RT erwärmt und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 6.29 g (52.0 mmol) 3-Brompropen, gelöst in 10 mL THF, bei -40 °C innerhalb einer Stunde zugetropft.

Die entstandene farblose Suspension wurde bei 0 °C mit 10 mL H₂O hydrolysiert, mit 25 mL HCl (c = 2 mol·l⁻¹) versetzt und anschließend dreimal mit 25 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden noch einmal mit 25 mL HCl extrahiert, die wässrigen Phasen durch Zugabe von KOH Plätzchen auf einen pH-Wert von 12 gebracht und anschließend viermal mit je 40 mL Et₂O extrahiert. Die

vereinigten etherischen Phasen wurden zweimal mit 50 mL Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Anschließend entfernte man das Solvens i. V. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 30 °C, Druck: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Man erhielt Verbindung (S)-**59** als eine gelbe Flüssigkeit (Ausbeute: 5.43 g, 35.0 mmol, 70 %).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ [(S)-**59**] ($155.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.46\text{-}1.64$, $1.67\text{-}1.83$ (m, 4H; CH_2), $2.06\text{-}2.15$ (m, 1H; NCH_2C), $2.45\text{-}2.53$ (m, 1H; NCH_2C), $2.78\text{-}2.85$ (m, 1H; NCH_2CH), $2.29\text{-}2.99$ (m, 1H; NCH), $3.16\text{-}3.20$ (m, 1H; CH_2O), 3.23 (s, 3H; OCH_3), $3.27\text{-}3.32$ (m, 1H; CH_2O), $3.38\text{-}3.44$ (m, 1H; NCH_2CH), $4.95\text{-}5.09$ (m, 2H; NCCHCH_2), $5.74\text{-}5.88$ (m, 1H; NCCH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.7$ (CH_2), 28.5 (CH_2), 54.4 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 58.3 (NCH_2C), 59.0 (OCH_3), 62.6 (NCH), 76.0 (CH_2O), 116.7 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 136.1 ($\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$).

7.5.2 Reaktion von *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**59**] mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan

240 mg (1.55 mmol) *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**59**], gelöst in 4 mL *n*-Pentan, wurden bei -90 °C mit 1.00 mL (1.70 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Anschließend wurde auf RT erwärmt und 1 h ruhen gelassen. Man kühlte dann auf -90 °C ab und fügte 210 μL (1.70 mmol) pures Me_3SiCl hinzu. Nach Erwärmen auf RT wurde unlösliches LiCl durch Filtration entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt.

Die Abfangreaktion mit Me_3SiCl wurde (bei analoger Metallierungsmethode) bei 0, -30 , -70 und -100 °C wiederholt durchgeführt. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

$C_9H_{21}NOSi$ [(S)-**86**] ($187.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s, 9H; SiCH_3), 1.31-1.43 (m, 2H; CH_2), 1.60-2.09 (m, 2H; CH_2), 2.81-2.98 (m, 2H; NCH_2C), 3.26-3.34 (m, 3H; NCH , CH_2O), 3.34 (s, 3H; OCH_3).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.0$ (3C) (SiCH_3), 24.2 (CH_2), 27.2 (CH_2), 45.6 (NCH_2C), 58.4 (OCH_3), 59.1 (NCH), 71.6 (CH_2O).

7.5.3 Reaktion von *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**59**] mit *tert*-Butyllithium in Toluol- d^8 und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan

56.0 mg (360 μmol) *N*-Allyl-(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(S)-**59**] wurden in ein evakuiertes und mit Argon geflutetes NMR-Röhrchen gegeben und in 1.5 mL Toluol- d^8 gelöst. Diese Lösung wurde im NMR-Röhrchen durch verflüssigten Stickstoff tiefgefroren. Das Lösungsmittel einer Lösung von 230 μL (400 μmol) *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurde i. V. entfernt und das zurückbleibende Öl in 1 mL Toluol- d^8 gelöst.

Durch Zugabe der Lösung zum tiefgefrorenen Festkörper im NMR-Röhrchen wurde diese ebenfalls ausgefroren. Nach Erwärmen auf RT wurde mit einem Tropfen H_2O hydrolysiert. Die Ausbeute konnte aufgrund eines nicht charakterisierbaren Nebenproduktes nicht bestimmt werden.

C_7H_{14} (**89**) ($98.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.81$ (s, 9H; CH_3), 1.81-1.84 [m, 2H; $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2$], 4.90-5.00 (m, 1H; CHCH_2), 5.08-5.15 (m, 1H, CHCH_2), 5.66-5.94 (m, 1H; CHCH_2).

EI-MS: m/z (%) = 98 (100) (M^+).

7.5.4 Reaktion von *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-**59**] mit *tert*-Butyllithium in THF und Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan

250 mg (1.61 mmol) *N*-Allyl-(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(*S*)-**59**], gelöst in 4 mL THF, wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.04 mL (1.77 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ($c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt. Anschließend wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 30 min gerührt. Zu dieser Lösung wurde eine auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 302 mg (1.77 mmol) Me_2PhSiCl in THF gegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde das entstandene Öl in *n*-Pentan gelöst und von unlöslichem LiCl befreit. Das Solvens wurde anschließend i. V. entfernt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Das Experiment wurde unter Einsatz von drei Äquiv. *tert*-BuLi und drei Äquiv. Me_2PhSiCl wiederholt. Dazu wurde eine Lösung des Allylamins [(*S*)-**59**] und des Chlorsilans bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Lithiumalkyl umgesetzt und die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Alle übrigen Schritte wurden wie zuvor beschrieben durchgeführt.

Monosilylierung: 74.6%

EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.10\text{ min}$; m/z (%) = 289 (18) (M^+), 244 (92) ($\text{M}^+ - 3\text{ CH}_3$), 153 (100) ($\text{M}^+ - \text{SiPhMe}_2$), 135 (52) (SiPhMe_2).

Disilylierung: 12.0%

EI-MS: $t_{\text{R}} = 12.09\text{ min}$; m/z (%) = 424 (10) (M^+), 289 (17) ($\text{M}^+ - \text{SiPhMe}_2$), 135 (100) (SiPhMe_2).

Trisilylierung: 13.4%

EI-MS: $t_{\text{R}} = 16.55\text{ min}$; m/z (%) = 423 (8) ($\text{M}^+ - \text{SiPhMe}_2$), 135 (100) (SiPhMe_2).

8 Literaturverzeichnis Teil A

- [1] D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600-2602.
- [2] a) C. Janiak in *Moderne Anorganische Chemie*; E. Riedel (Hrsg.); de Gruyter Verlag: Berlin, 1998, S. 534-539; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*; 3., durchgesehene Auflage; C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.); B. G. Teubner: Stuttgart, 1993, S. 19-73.
- [3] U. Wietelmann, R. J. Bauer: *Lithium and Lithium Compounds* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [4] J. Backes in *Methoden Org. Chem.*, 4. Auflage; M. Hanack (Hrsg.); H. J. Houben, T. Weyl: 1952-1993; Band E19d, Thieme Verlag: Stuttgart, 1993, S. 760-852.
- [5] C. Strohmann, D. Schildbach in *Gelest Silane & Silicone Katalog*; Gelest Inc., Tullytown (USA), **2003**, im Druck, und dort zitierte Literaturstellen.
- [6] a) J. W. Conolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 645-646; b) M. Saljoughian, *Monatsh. Chem.* **1984**, *115*, 519-521.
- [7] E. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406-5409.
- [8] W.-P. Leung, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1801-1807.
- [9] a) D. J. Ager, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 168-170; b) T. Cohen, J. P. Sherbine, J. R. Matz, R. R. Hutchins, B. M. Mc Henry, P. R. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3245-3252; c) T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152-161.
- [10] D. E. Seitz, A. Zapata, *Synthesis* **1981**, 557-558.
- [11] a) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6848-6849; b) W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339-341.

- [12] Vgl. div. Lehrbücher der Organischen Chemie, z. B. M. B. Smith, J. March: *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition; John Wiley & Sons, Inc.: New York, N.Y., 2001, S. 232-233.
- [13] B. Walfort, L. Lameyer, W. Weiss, R. Herbst-Irmer, R. Bertermann, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1417-1423.
- [14] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197-205; b) E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265-268; c) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 79-81.
- [15] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619-621.
- [16] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [17] C. Strohmann, B. C. Abele, *Organometallics* **2000**, *19*, 4173-4175.
- [18] Neueste röntgenkristallographische Untersuchungen aus der eigenen Arbeitsgruppe verdeutlichen, dass (–)-Sparteïn (1) das *tert*-Butyllithium-Tetramer in unpolaren Lösungsmitteln in ein von Sparteïn überkapptes Monomer spaltet. Monomeres *tert*-Butyllithium war bis dato nicht bekannt gewesen. K. Strohfelddt, *geplante Dissertation*, Universität Würzburg.
- [19] Beispiele siehe: a) L. Lochmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115-1126; b) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627-1634; c) W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482-7489; d) M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334-336; e) P. C. Andrews, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, P. J. Nichols, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1651-1655; f) A. R. Kennedy, J. G. MacLellan, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3345-3347.
- [20] a) R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4842-4842; b) D. Y. Curtin, W. J. Koehl Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1967-1973; c) D. Applequist, G. N. Chmurny, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 875-880.
- [21] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201-1202.
- [22] B. T. Smith, J. A. Wendt, J. Aubé, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2577-2579.

- [23] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410.
- [24] a) D. J. Pippel, M. D. Curtis, H. Du, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2-3; b) F. Haeffner, P. Brandt, R. E. Gawley, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2101-2104.
- [25] H. Ahlbrecht, D. Enders, L. Santowski, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1995-2004.
- [26] C. Strohmann, D. H. M. Buchold, K. Wild, D. Schildbach in *Organosilicon Chemistry V*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH, Weinheim: 2003, im Druck.
- [27] A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740-763.
- [28] P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552-560.
- [29] D. Hoppe, B. Kaiser, O. Stratmann, R. Froehlich, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2872-2874.
- [30] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338-339; b) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1999-2006.
- [31] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328-2330.
- [32] a) P. Beak, K. W. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1197-1200; b) D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872-5873; c) P. Beak, S. T. Kerrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708-9710; d) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231-3239.
- [33] I. Coldham, S. Dufour, T. F. N. Haxell, S. Howard, G. P. Vennall, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4043-4045.
- [34] D. M. Iula, R. E. Gawley, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6196-6201.
- [35] a) J. M. Chong, S. B. Park, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2220-2222; b) A. F. Burchat, J. M. Chong, S. B. Park, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 51-54.
- [36] T. Tsunoda, K. Fujiwara, Y. Yamamoto, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1975-1978.

- [37] J. Sommer, *Dissertation*, Universität Giessen **2001**.
- [38] H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1853-1858.
- [39] Beispiele siehe: a) O. Stratmann, B. Kaiser, R. Fröhlich, O. Meyer, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 423-435; b) P. Beak, D. R. Anderson, M. D. Curtis, J. M. Laumer, D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 715-727; c) M. Vestergren, B. Gustaffson, M. Håkansson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3577-3579; d) C. Bolm, N. Hermanns, J. P. Hildebrand, K. Muñiz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3607-3609; e) J. L. García Ruano, M. C. Carreño, M. A. Toledo, J. M. Aguirre, M. T. Aranda, J. Fischer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2848-2849; f) G. A. Weisenburger, N. C. Faibish, D. J. Pippel, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9522-9530; g) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew.* **1998**, *110*, 2600-2602; h) D. Hoppe, B. Kaiser, O. Stratmann, R. Froehlich, *Angew. Chem.* **1997**, *190*, 2872-2874; i) H. Ahlbrecht, J. Harbach, R. W. Hoffmann, T. Ruhland, *Liebigs Ann.* **1995**, 211-216; j) R. W. Hoffmann, T. Rühl, J. Harbach, *Liebigs Ann.* **1992**, 725-730; k) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338-339.
- [40] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887-1894.
- [41] a) T. H. Chan, P. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8737-8738; b) T. H. Chan, S. Lamothe, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1847-1850; c) T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107-6111.
- [42] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [43] C. Strohmam, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, 3079-3081.
- [44] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1999.
- [45] a) G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538-10544; b) G. Fraenkel, K. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336-10344.

- [46] B. C. Abele, *Dissertation*, Universität Saarbrücken **1997**.
- [47] C. Strohmann, B. C. Abele, D. Schildbach, K. Strohfeltd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 865-866.
- [48] M. J. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 672-674.
- [49] a) R. W. Hoffmann, P. G. Nell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 354-355; b) R. W. Hoffmann, P. G. Nell, R. Leo, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3359-3365.
- [50] a) C. Arlen, F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Fischer, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *9*, 249-255; b) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, C. T. Knaap, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, A. L. Spek, *Organometallics* **1986**, *5*, 1551-1558.
- [51] F. Maassarani, M. Pfeffer, G. Le Borgne, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Organometallics* **1987**, *6*, 1111-1118.
- [52] J. Spencer, F. Maassarani, M. Pfeffer, A. DeCian, J. Fischer, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 321-324.
- [53] V. I. Sokolov, T. A. Sorokina, L. L. Troitskaya, L. I. Solovieva, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 389-390.
- [54] a) E.-U. Würthwein, K. Behrens, D. Hoppe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3459-3463; b) T. Heini, S. Retzow, D. Hoppe, G. Fraenkel, A. Chow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3464-3470.
- [55] K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2211-2213.
- [56] K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *J. Mol. Struct.* **2000**, *556*, 239-244.
- [57] D. Schildbach, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1999**.
- [58] C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, *Organometallics* **2001**, 4138-4140.
- [59] Unter einem Amin- oder Ethernungsgang wird das Abtrennen aller stickstoffsubstituierten Reaktionskomponenten aus einer etherischen Reaktionsmischung verstanden. Durch das quantitative Überführen dieser Komponenten in die jeweiligen Ammoniumchloride können diese in eine wässrige HCl-Lösung extrahiert werden. Nach Einstellen eines pH-

- Wertes > 10 werden die stickstoffsubstituierten Reaktionskomponenten in eine zweite etherische Phase extrahiert. Alle rein wasserlöslichen Stoffe bleiben in der wässrigen, die Ausgangsverbindung (z. B. das Halogenalkan) in der etherischen Phase der ersten Extraktion zurück. Siehe: L. Gattermann, T. Wieland: *Die Praxis des Organischen Chemikers*, 43. Auflage; de Gruyter Verlag: Berlin, 1998, S. 698.
- [60] a) F. Marr, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2081-2083; b) N. C. Faibish, Y. S. Park, S. Lee, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11561-11570; c) M. D. Curtis, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2996-2997; d) F. Hammerschmidt, A. Hanninger, B. C. Simov, H. Völlenkne, A. Werner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3511-3518.
- [61] A. Maercker, W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *747*, 70-83.
- [62] Beispiele für die Anwendung der *Tamao-Reaktion*: a) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *Organometallics* **1983**, *2*, 1694-1696; b) K. Tamao, T. Kakui, M. Akita, T. Iwahara, R. Kanatani, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 983-990; c) K. Tamao, N. Ishida, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2120-2122; d) K. Tamao, N. Ishida, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C37-C39; e) K. Itami, T. Kamei, K. Mitsudo, T. Nokami, J. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3970-3976.
- [63] M. M. Mader, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5043-5048.
- [64] a) M. M. Midland, A. Tramontano, S. A. Zderic, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5211-5213; b) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3129-3131.
- [65] C. Strohmman, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149-158.
- [66] C. Strohmman, D. Schildbach, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m447-m449.
- [67] a) V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4804-4806; b) R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, M. Tomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888-894; c) F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549-1563.
- [68] F. P. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, M. Lanfranchi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2422-2431.

- [69] A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 9; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.); Elsevier Science: Oxford, 1995, S. 225-290.
- [70] L. A. Paquette, T. Jinsung, *J. Org. Chem.* **1997**, *63*, 2022-2030.
- [71] G. L. Hann, P. Sampson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1650-1651.
- [72] C. Strohmann, *persönliche Mitteilung*.
- [73] J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2014-2023.
- [74] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [75] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123-134.
- [76] J. B. Foresman, A. Frisch: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; 2. Auflage, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1996, S. 64.
- [77] S. Portmann, Molekel, Version 4.1.win-32, ETH Zürich (Switzerland), Zürich 2001.
- [78] W. Koch, M. C. Holthausen: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [79] C. Strohmann, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [80] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, *31*, 70-71.

- [81] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen 1990.
- [82] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1997.

Teil B

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von speziellen (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen

Inhaltsverzeichnis Teil B

1	EINLEITUNG _____	225
2	<i>I</i>-(LITHIOPHENYLMETHYL)METHYLPHENYL(PIPERIDINOMETHYL)SILAN (<i>I</i>-99) _____	226
3	ACHIRALE (AMINOMETHYL)(CHLORPALLADIOMETHYL)SILANE UND DERIVATE _____	230
3.1	{Pd[CH ₂ SiPh ₂ (CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC][μ-Cl]} ₂ (102).....	230
3.2	{Pd[CH ₂ Si(Ph ₂)(CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC]Cl[PPh ₃]} (103).....	232
3.3	{Pd[CH ₂ Si(Ph ₂)(CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC]COD}BF ₄ (104).....	235
3.4	{Pd[CH ₂ Si(Ph ₂)(CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC][4-MePy] ₂ }BF ₄ (105).....	237
3.5	{Pd[CH ₂ Si(Ph ₂)(CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC][S ₂ CNEt ₂]} (107).....	240
3.6	{Pd[C(NCH ₂ Tos-κN)CH ₂ SiPh ₂ (CH ₂ NC ₅ H ₁₀ -κN)-κC]Cl} ₂ (108).....	242
4	LITERATURVERZEICHNIS TEIL B _____	246
	ANHANG TEIL B _____	287
	Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.....	287

1 Einleitung

Die Aufklärung der Festkörperstrukturen der im Rahmen der Arbeit dargestellten metallierten (Aminomethyl)silane ist ein unverzichtbares Werkzeug zu deren Charakterisierung. Zum einen können andere analytische Methoden an der Handhabbarkeit oder der Löslichkeit der metallorganischen Verbindungen scheitern, zum anderen bestehen bei diesen Verbindungen sehr enge Struktur-/Reaktivitätsmuster, die durch die Bestimmung von Molekül- und Kristallstruktur besser verstanden werden können.

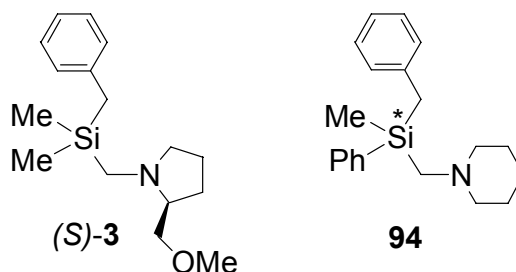
Im folgenden Teil werden die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von thematisch eng verwandten (Aminomethyl)(metallomethyl)silanen und deren Derivaten beschrieben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt und studiert wurden. Auf die genauen Synthesebedingungen sowie auf die Charakterisierung dieser Verbindungen wird in dem Kapitel nicht näher eingegangen, da dies in den Händen der jeweils angegebenen Experimentatoren liegt und in den zitierten Arbeiten zu finden ist.

Zu Beginn wird auf ein chirales lithiiertes (Aminomethyl)benzylsilan eingegangen, das durch einen neuartigen Ansatz von *J. Hörnig* in der eigenen Arbeitsgruppe erhalten wurde. Danach folgt die Beschreibung einiger achiraler (Aminomethyl)-(palladiomethyl)silane, die in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *F. Villafañe*¹ synthetisiert wurden. Dabei erhielt man zunächst das dimere (Aminomethyl)(chlorpalladiomethyl)silan **102**, welches vielfältigen Liganden-Austauschreaktionen unterworfen wurde. So konnten die Festkörperstrukturen von neutralen und ionischen Alkylpalladium(II)komplexen beschrieben werden. In einem Fall wurde durch eine Insertionsreaktion von (*p*-Toluoylsulfonyl)isonitril in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung der Verbindung **102** bereits ein interessantes Derivat dargestellt und im Kristall charakterisiert.

¹ Prof. Dr. F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, R. Martín, J. Molero, Universität Valladolid, Spanien.

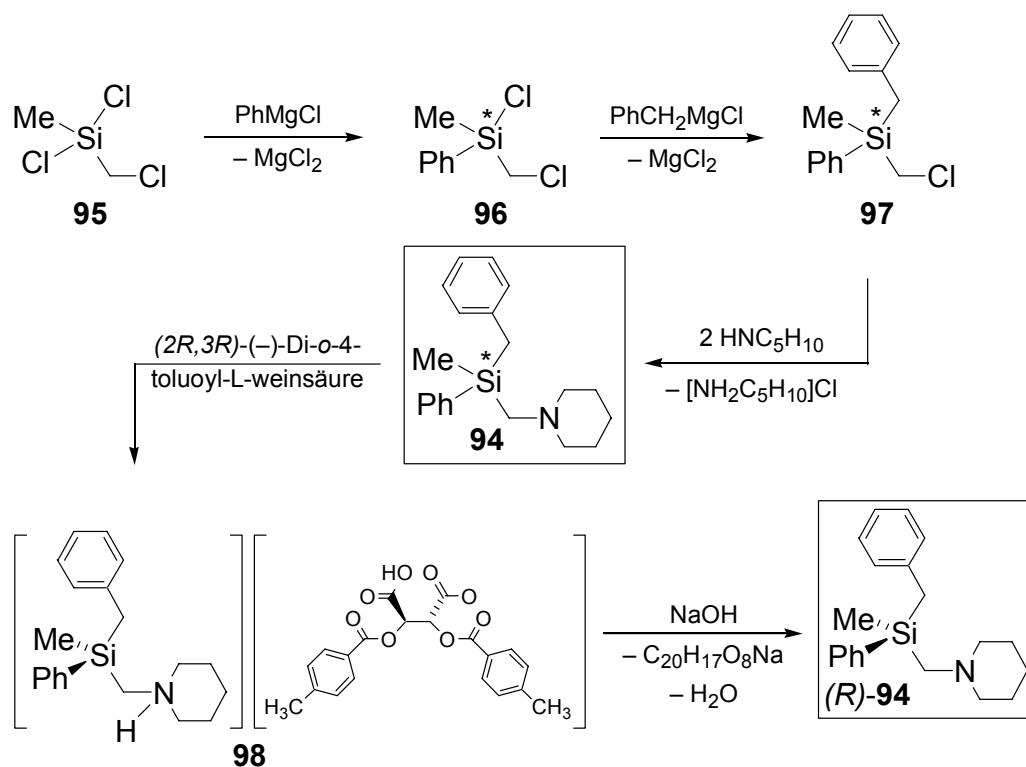
2 *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidino- methyl)silan (*l*-99)

Im Falle von chiralem Benzyl[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*S*)-**3**] befindet sich das für die chirale Induktion der Lithiierung notwendige permanente stereogene Zentrum im Aminsubstituenten. Durch entsprechende Substitution am Silicium-Zentrum ist es möglich, dieses in ein stereogenes Zentrum zu überführen, so dass kein optisch aktives Amin im System mehr notwendig ist (Schema 88).



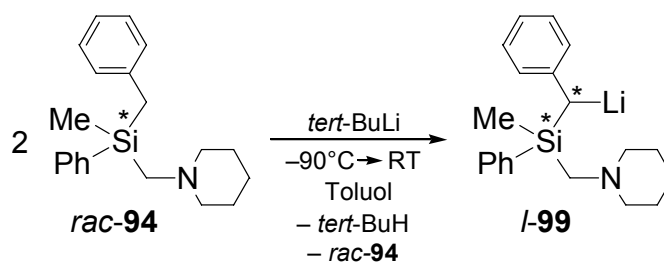
Schema 88

J. Hörnig aus der eigenen Arbeitsgruppe gelang die Synthese von chiralem Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**94**), das zunächst als Racemat anfällt.[1] Eine Enantiomerentrennung der Verbindung **94** gelang mit Di-*o*-4-toluoylweinsäure. Dabei konnte jedes der beiden Enantiomere von **94** durch Kristallisation als Ammoniumsalz eines der beiden Antipoden der chiralen Säure rein erhalten werden (in Schema 89 ist nur die Enantiomerentrennung mit (2*R*,3*R*)-(-)-Di-*o*-4-toluoyl-L-weinsäure gezeigt, die nach wässrig-basischer Aufarbeitung das (*R*)-Enantiomer (*R*)-**94** hervorbringt).



Schema 89

Besonderes Interesse galt der Lithiierung des (Aminomethyl)benzylsilans **94**, wobei zunächst das Racemat eingesetzt wurde. Dabei wurde ein ähnliches Phänomen wie bei der Metallierung von achiralem Benzyl dimethyl(piperidinomethyl)silan (**56**) beobachtet, so dass in Gegenwart des freien Edukts metalliert werden musste (siehe dazu auch Teil A, Kapitel 4.1.1). Wurde das Racemat bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem halben Stoffmengenäquivalent an *tert*-Butyllithium in Toluol umgesetzt, so entstand nahezu quantitativ *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*l*-**99**) als Racemat (Schema 90). Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten.



Schema 90

Die Abbildung 58 zeigt die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung *l*-**99** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als racemisches Dimer aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Aus der dimeren Molekülstruktur geht hervor, dass sich die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) relativ zur absoluten Konfiguration am Siliciumzentrum Si einstellt. So findet man zwei zum Dimer aggregierte Lithiumalkyle (*R,R*)-**99** und (*S,S*)-**99**, denen jeweils für sich die relative Konfiguration *like* (*l*) zugeordnet werden kann.

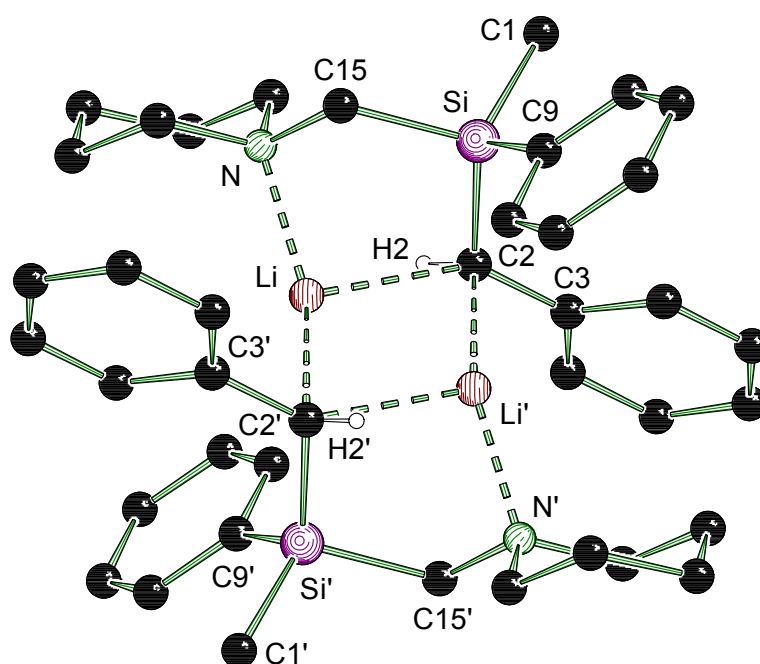


Abb. 58 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung *l*-**99** im Kristall (Schakal-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(2) 1.828(2), Si-C(15) 1.9025(19), Li-C(2) 2.328(4), Li-C(2') 2.198(4), C(2)-C(3) 1.464(3), N-Li 2.068(4), Li-Li' 2.617(7), C(2)-Si(1)-C(15) 107.13(9).

Die asymmetrische Einheit enthält eine monomere Silaneinheit. Das gesamte Dimer, das beide Enantiomere enthält, wird durch eine Symmetrieoperation erzeugt. Daraus folgt, dass der zentrale Li-C-Li-C-Ring, der in seinem Zentrum ein Inversionszentrum trägt, vollständig planar ist. Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(2) ist mit einer Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit von 341° vergleichsweise stark pyramidalisiert. So entspricht die Koordinationssphäre von C(2) einem stark verzerrten Tetraeder. Das Lithium-Zentrum bildet die drei Kontakte Li-N, Li-C(2)

Tab. 20 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung *I*-99.

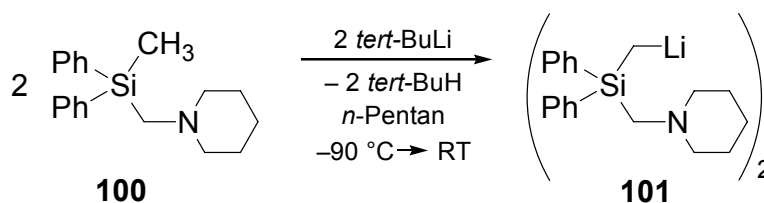
Verbindung	<i>I</i> -99
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₂ Li ₂ N ₂ Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	630.90
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1̄ (2)
<i>a</i> [Å]	9.0810(8)
<i>b</i> [Å]	9.4255(9)
<i>c</i> [Å]	12.1404(11)
α [°]	72.4020(10)
β [°]	70.6580(10)
γ [°]	76.482(2)
Zellvolumen [Å ³]	924.23(15)
Z	1
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.134
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.125
<i>F</i> (000)	340
Kristallgröße [mm]	0.1 × 0.2 × 0.2
Messbereich 2θ [°]	3.66-50.00
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	12506
Unabhängige Reflexe	3251 (<i>R</i> _{int} = 0.0317)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	3251 / 0 / 213
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0485, <i>wR</i> 2 = 0.1204
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0588, <i>wR</i> 2 = 0.1268
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.574 und -0.187

und Li-C(2)' aus, wobei zwei unterschiedliche Li-C-Abstände zustande kommen: Li-C(2) = 2.328(4) und Li-C(2)' = 2.198(4) Å. Durch den Unterschied in den beiden Bindungslängen Si-C(2) = 1.828(2) und Si-C(15) = 1.9025(19) Å drückt sich auch in dieser Molekülstruktur intern der Stabilisierungseffekt des zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum benachbarten Silicium-Zentrums aus: Die Bindung Si-C(2) ist daher um rund 0.8 Å verkürzt.

3 Achirale (Aminomethyl)(chlorpalladiomethyl)silane und Derivate

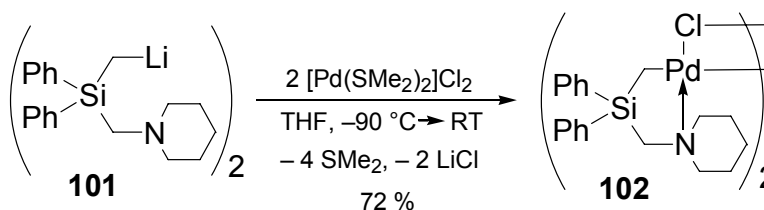
3.1 $\{Pd[CH_2SiPh_2(CH_2NC_5H_{10}-\kappa N)-\kappa C][\mu-Cl]\}_2$ (**102**)

Bereits im Vorfeld der Arbeiten zu diastereomerenangereicherten Palladium(II)alkylen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *F. Villafañe* die Reaktionen des achiralen (Aminomethyl)(lithiomethyl)silans **101** mit Palladium(II)-Verbindungen intensiv studiert. Dabei ging es hauptsächlich um folgende Fragen: 1) Kann das [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]methyl-Fragment auf das Metall Palladium übertragen werden? 2) Ist die Palladium-Kohlenstoff-Bindung stabil gegenüber Liganden-Austauschreaktionen? 3) Ist die Koordination des Piperidinomethyl-Liganden ein strukturbestimmender Faktor? [3]



Schema 91

Durch die Reaktion des dimeren Lithiumalkyls **101**, das zuerst von *B. C. Abele* dargestellt wurde,[4,5] mit *trans*-Dichlorbis(dimethylsulfid)palladium(II) (**81**) in THF bei tiefen Temperaturen entsteht das chlorverbrückte Dimer $\{Pd[CH_2SiPh_2(CH_2NC_5H_{10})](\mu-Cl)\}_2$ (**102**) (Schema 91).[6] Nach der Aufarbeitung des Rohproduktes wurde in Dichlormethan gelöst, mit *n*-Hexan versetzt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Auf diese Weise wurden gelbfarbene Einkristalle der Verbindung **102** erhalten.



Schema 92

Die Abbildung 59 zeigt die Molekülstruktur der Palladium-Verbindung **102** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Dimer aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$.

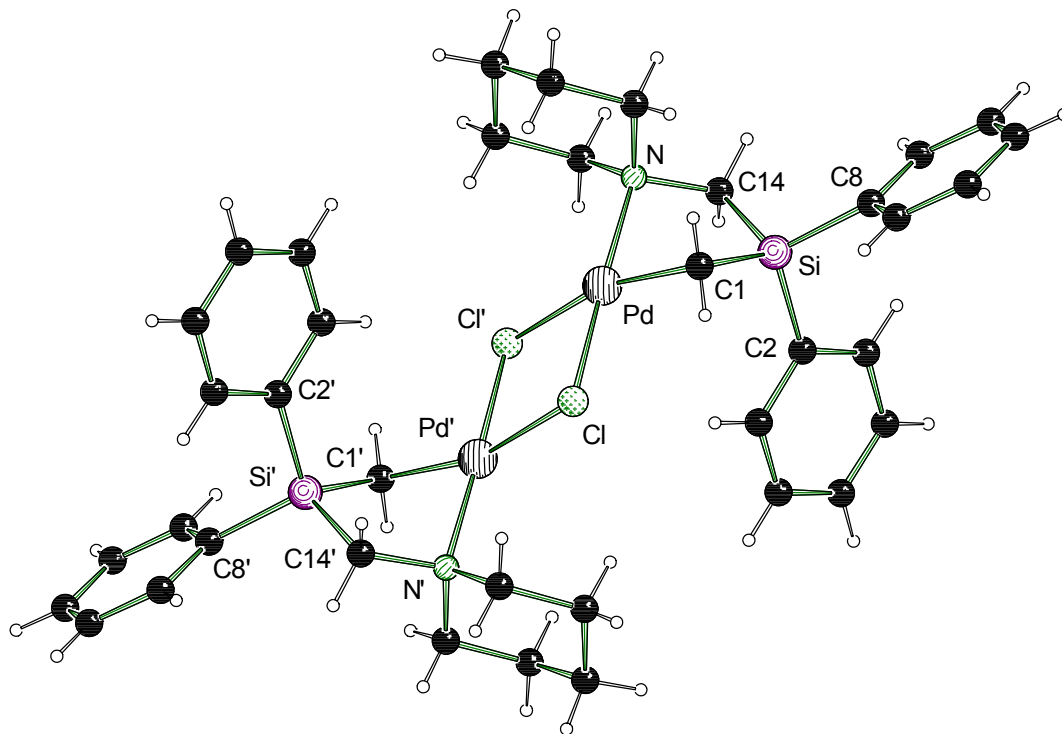


Abb. 59 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **102** im Kristall (Schakal-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.855(3), Pd-C(1) 2.034(2), Pd-Cl 2.3291(9), Pd-Cl' 2.4911(8), Pd-N 2.126(2), C(1)-Si-C(14) 104.40(11).

Dabei wird das zentrosymmetrische der beiden möglichen Dimere erhalten, in dem sich die Stickstoff-Zentren N und N' bzw. die metallierten Kohlenstoff-Zentren C(1) und C(1)' *trans* zueinander anordnen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein monomeres (Chlorpalladiomethyl)silan, das gesamte Dimer wird durch eine Symmetrieoperation erzeugt. Als Folge davon ist der zentrale Pd-Cl-Pd-Cl-Ring völlig planar. Dabei ergeben sich zwei Palladium-Chlor-Kontakte unterschiedlicher Längen: Pd-Cl = 2.3291(9) und Pd-Cl' = 2.4911(8) Å. Hierin drückt sich ebenfalls der starke *trans*-Einfluss des [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]methyl-Fragments als σ -Donor aus. Die Länge des Palladium-Kohlenstoff-Kontaktes Pd-C(1) liegt mit 2.034(2) Å im erwarteten Bereich von 2.0 bis 2.1 Å, der für vergleichbare Verbindungen gefunden wurde.[7] Durch den zweizähligen Liganden $[\text{CH}_2\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})]$ formt sich ein Metallacyclus.

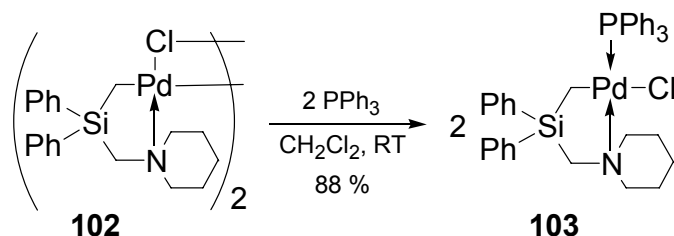
Tab. 21 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **102**.

Verbindung	102
Empirische Formel	C ₃₈ H ₄₈ Cl ₂ N ₂ Pd ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	472.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.191(2)
<i>b</i> [Å]	19.474(4)
<i>c</i> [Å]	10.737(2)
β [°]	104.13(3)
Zellvolumen [Å ³]	1863.6(7)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.555
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.202
<i>F</i> (000)	888
Kristallgröße [mm]	0.40 × 0.40 × 0.30
Messbereich 2θ [°]	4.44-54.00
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	19632
Unabhängige Reflexe	3964 (<i>R</i> _{int} = 0.0475)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	3964 / 0 / 217
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.116
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0348, <i>wR</i> 2 = 0.0928
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0393, <i>wR</i> 2 = 0.0999
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.470 und -1.008

3.2 {Pd[CH₂Si(Ph₂)(CH₂NC₅H₁₀-κN)-κC]Cl[PPh₃]} (103)

Monodentate Liganden brechen das Dimer der Palladium-Verbindung **102** auf und bilden Verbindungen des Typs Pd[CH₂SiPh₂(CH₂NC₅H₁₀)]ClL, bei denen der zugesetzte intermolekular koordinierende Ligand L *cis* zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum steht. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist der Phosphankomplex **103**, der durch die Reaktion von Triphenylphosphan mit dem Dimer **102** in

Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten wurde.[6] Durch Zusatz von *n*-Hexan und Aufbewahren der Lösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhielt man farblose Einkristalle des Triphenylphosphankomplexes **103** (Schema 93).



Schema 93

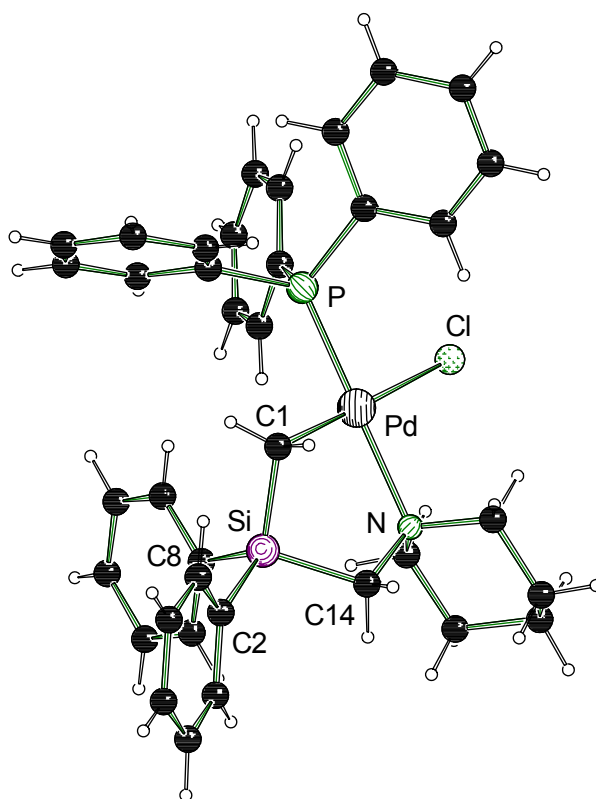


Abb. 60 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung **103** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Si-C(1) 1.824(4), Si-C(14) 1.870(5), Pd-C(1) 2.067(5), Pd-N 2.212(4), Pd-P 2.2383(13), C(1)-Si-C(14) 100.4(2).

Die Abbildung 60 zeigt die Molekülstruktur der Palladium-Verbindung **103** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Palladium-Zentrum ist vierfach koordiniert und bildet dabei zwei dative Kontakte zum Phosphor- und zum Stickstoff-Zentrum, sowie zwei stärker kovalente Kontakte zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum und zum Chlorsubstituenten aus. Durch die

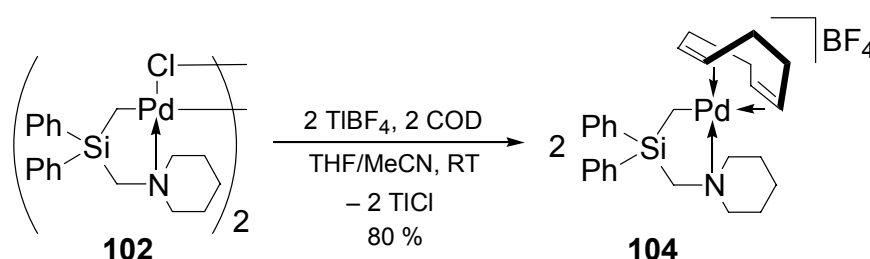
quadratisch-planare Koordinationssphäre des Metalls im Metallacyclus ergibt sich insgesamt eine *trans*-Konfiguration, der Triphenylphosphan-Ligand steht dabei in *cis*-Position zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(1). Aus der nur noch geringen Verkürzung der Bindung Si-C(1) gegenüber Si-C(14) geht ein deutlich unpolarerer Metall-Kohlenstoff-Kontakt hervor, als dies bei den stark polaren Lithiumalkylen der Fall ist.

Tab. 22 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **103**.

Verbindung	103
Empirische Formel	C ₃₇ H ₃₉ CINPPdSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	698.60
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [Å]	12.165(2)
b [Å]	15.834(3)
c [Å]	17.202(3)
Zellvolumen [Å ³]	3313.5(10)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.400
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.752
F(000)	1440
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.20 × 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.84-54.00
Index-Breite	-16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	21490
Unabhängige Reflexe	7230 (R _{int} = 0.1005)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	7228 / 0 / 387
Goodness-of-fit an F ²	1.016
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0865
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.0917
Absoluter Strukturparameter	-0.02(3)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.727 und -0.520

3.3 $\{\text{Pd}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_2](\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10-\kappa\text{N}})-\kappa\text{C}\}\text{COD}\}\text{BF}_4$ (**104**)

Auch ionische Alkylpalladium-Komplexe konnten durch Ligandensubstitution erhalten werden. Ein Beispiel ist das Cyclooctadien-kordinierte (Chlorpalladiomethyl)silan **104**, das als Tetrafluoroborat-Salz vorliegt. Die Verbindung entstand durch die Reaktion des Dimers **102** mit Talliumtetrafluoroborat in einem THF/Acetonitril-Gemisch, in dem zunächst der entsprechende Acetonitril-Komplex gebildet wird. Durch Versetzen der Lösung mit Cyclooctadien (COD) erhält man Verbindung **104**.^[8] Einkristalle wurden durch Entfernen des Solvens und anschließendem Lösen des Rohproduktes in einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch erhalten (Schema 94).



Schema 94

Die Abbildung 61 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **104** im Kristall (ein Dichlormethan-Molekül, das Teil der Kristallstruktur dieser Verbindung ist, wurde in der Abbildung vernachlässigt, da es keine erkennbaren Wechselwirkungen mit dem Palladiumalkyl eingeht). Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C_2/c . Die asymmetrische Einheit enthält das gesamte Molekül sowie ein halbes Molekül Dichlormethan, welches eine spezielle Lage einnimmt.

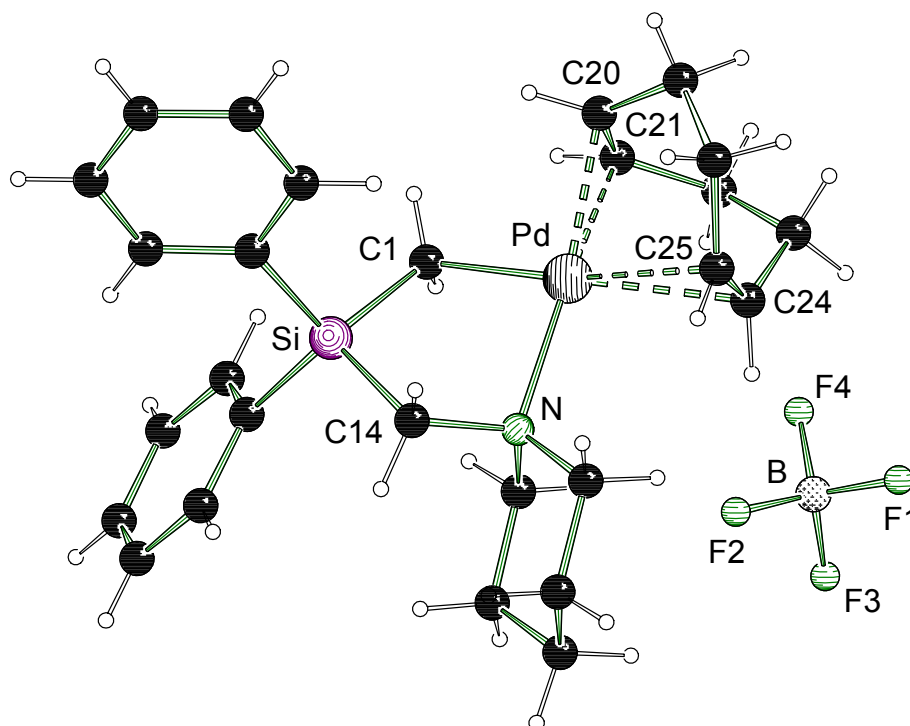


Abb. 61 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung **104** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.859(4), Si-C(14) 1.891(3), Pd-C(1) 2.060(4), Pd-N 2.177(3), Pd-C(20) 2.216(4), Pd-C(21) 2.188(4), Pd-C(24) 2.379(4), Pd-C(25) 2.368(4), C(1)-Si-C(14) 100.4(2).

Man erkennt, dass der Metallacyclus auch nach der Abstraktion des Chlorsubstituenten intakt bleibt. Das Palladium-Zentrum ist in der Verbindung **104** formal sechsfach koordiniert, wobei das Cyclooctadien eine η^4 -Koordination des Metalls ausführt. Dabei werden zwei unterschiedliche Palladium-Kohlenstoff-Kontakte zwischen dem Metall und dem Dien beobachtet. Mit 2.379(4) und 2.368(4) Å sind die Kontakte Pd-C(24) und Pd-C(25) im Schnitt um 0.17 Å länger als die Kontakte Pd-C(20) und Pd-C(21) mit 2.216(4) und 2.188(4) Å. Darin verdeutlicht sich der starke *trans*-Einfluss des [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]methyl-Fragments als σ -Donor (vgl. Verbindung **102**).

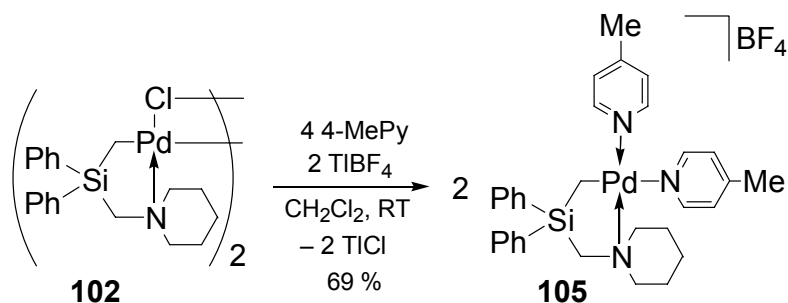
Tab. 23 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **104**.

Verbindung	104
Empirische Formel	$C_{26}H_{36}BF_4NPdSi \cdot 0.5 CH_2Cl_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	638.33
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C_2/c (15)
a [Å]	31.555(3)
b [Å]	9.4599(9)
c [Å]	20.025(2)
β [°]	109.502(2)
Zellvolumen [Å ³]	5634.7(10)
Z	8
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.505
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.840
$F(000)$	2616
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.20 × 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.74–52.00
Index-Breite	$-33 \leq h \leq 38$ $-11 \leq k \leq 11$ $-23 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	15663
Unabhängige Reflexe	5530 ($R_{int} = 0.0333$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5530 / 0 / 354
Goodness-of-fit an F^2	1.015
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0409$, $wR2 = 0.0992$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0511$, $wR2 = 0.1051$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.864 und -0.714

3.4 {Pd[CH₂Si(Ph₂)(CH₂NC₅H₁₀-κN)-κC][4-MePy]₂}BF₄ (105)

Ein ebenfalls ionischer Komplex konnte auf ähnliche Weise durch die Reaktion des Dimers **102** mit Talliumtetrafluoroborat in Gegenwart von 4-Methylpyridin (4-MePy) in Dichlormethan erhalten werden, so dass man die Verbindung **105** als Tetrafluoroborat-Salz erhielt (Schema 95).[6] Die Molekülstruktur im Kristall zeigt Abbildung 62.

Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Einkristalle aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$.



Schema 95

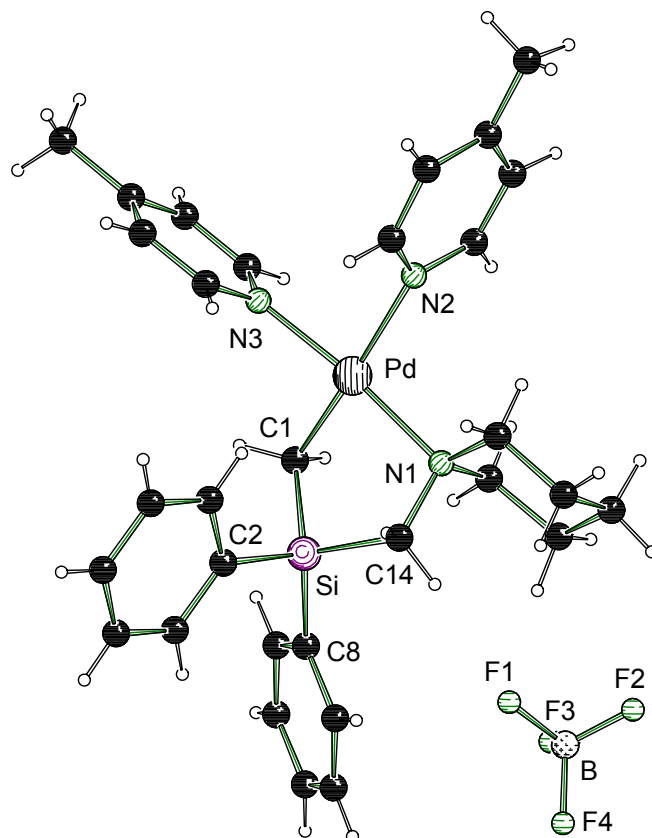


Abb. 62 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung **105** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.846(5), Si-C(14) 1.897(5), Pd-C(1) 2.050(5), Pd-N(1) 2.124(3), Pd-N(2) 2.180(4), Pd-N(3) 2.046(3), C(1)-Si-C(14) 102.8(2).

Das quadratisch-planar koordinierte Palladium-Zentrum bildet in der Verbindung **105** ausschließlich einen Metall-Kohlenstoff-Kontakt zum metallierten Kohlenstoff-

Zentrum C(3) und drei Metall-Stickstoff-Kontakte aus. Der Abstand Pd-N(1) = 2.124(3) Å ist nahezu gleich dem entsprechenden Abstand in der dimeren Ausgangsverbindung **102**. Von den beiden Kontakten Pd-N(2) und Pd-N(3) zu den 4-Methylpyrrolidin-Liganden stellt sich derjenige Kontakt *trans* zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(1) als deutlich verlängert heraus, wie es auch in den zuvor beschriebenen Molekülstrukturen als Folge des *trans*-Einflusses beobachtet wurde.

Tab. 24 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **105**.

Verbindung	105
Empirische Formel	C ₃₁ H ₃₈ BF ₄ N ₃ PdSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	673.94
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	10.289(2)
<i>b</i> [Å]	10.788(2)
<i>c</i> [Å]	27.852(6)
β [°]	90.34(3)
Zellvolumen [Å ³]	3091.5(11)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.448
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.68
<i>F</i> (000)	1384
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.20 × 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.22–52.00
Index-Breite	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –30 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	26680
Unabhängige Reflexe	5753 (<i>R</i> _{int} = 0.0589)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5753 / 0 / 380
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.002
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0556, <i>wR</i> 2 = 0.1476
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0712, <i>wR</i> 2 = 0.1606
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.214 und –1.571

3.5 $\{Pd[CH_2Si(Ph)_2](CH_2NC_5H_{10}-K N)-K C\}[S_2CNEt_2]\}$ (107)

Ein Chelatkomplex wurde aus der Reaktion der dimeren Ausgangsverbindung **102** mit dem zweizähligen Natriumdithiocarbamat **106** in Dichlormethan erhalten, wobei der Chlorsubstituent verdrängt wurde (Schema 96).[6] Gelbfarbene Einkristalle der Verbindung konnten durch Zusatz von *n*-Hexan und Aufbewahren der Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Abbildung 63 zeigt die Molekülstruktur der Palladium-Verbindung **107** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$.

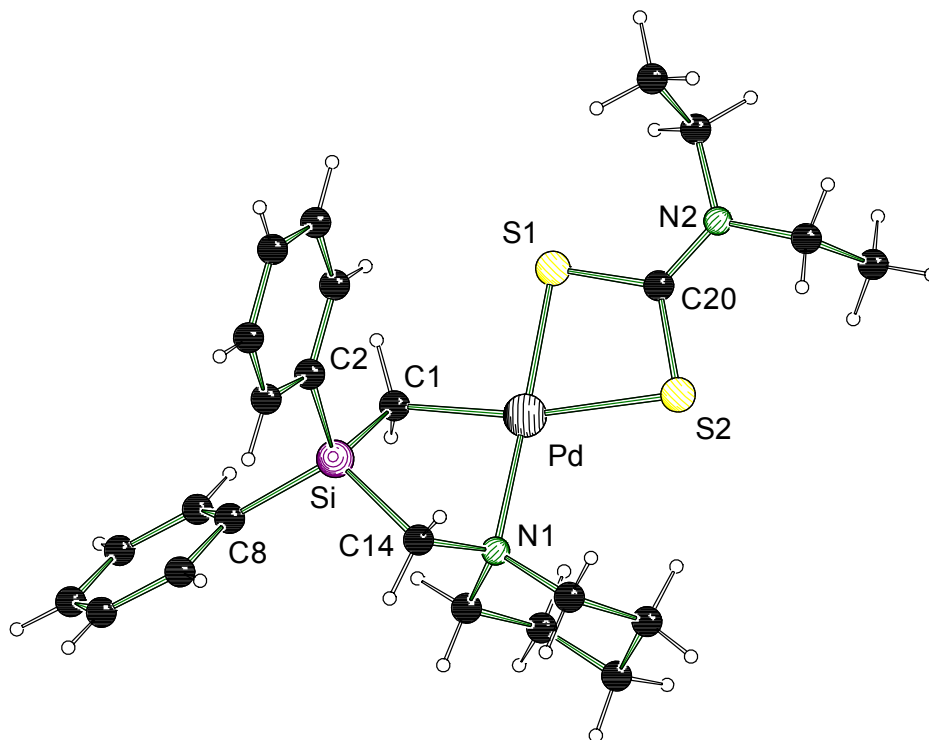
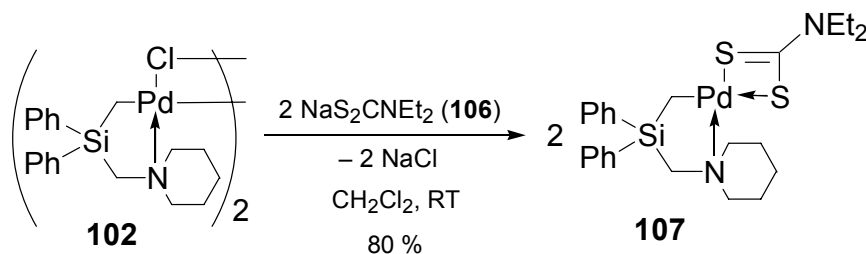


Abb. 63 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung **107** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si-C(1) 1.843(2), Si-C(14) 1.905(2), Pd-C(1) 2.074(2), Pd-N(1) 2.155(2), Pd-S(1) 2.2795(7), Pd-S(2) 2.4076(9), C(1)-Si-C(14) 105.19(10).

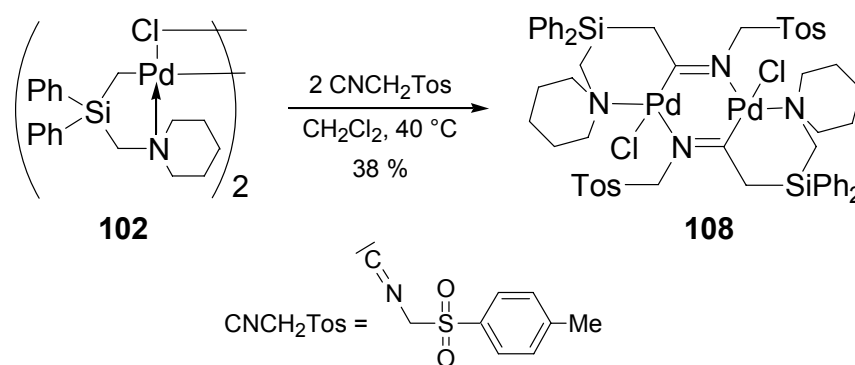
Zwar beobachtet man auch in diesem Alkylpalladium-Komplex **107** eine planare Koordination des Palladium-Zentrums (Winkelsumme am Palladium-Zentrum: 360°), jedoch sind die involvierten Winkel, die die Bindungen zu den Liganden-Zentren einschließen, stärker verzerrt, als in den bisher beschriebenen Verbindungen. So errechnet sich der Winkel S(1)-Pd-S(2) zu $75.12(3)^\circ$, der Winkel N(1)-Pd-S(2) zu $104.35(6)^\circ$. Dennoch kann auch an dieser Molekülstruktur der *trans*-Einfluss des [Diphenyl(piperidinomethyl)silyl]methyl-Fragments beobachtet werden: Der Kontakt Pd-S(2) in *trans*-Position zum metallierten Kohlenstoff ist mit $2.4076(9) \text{ \AA}$ um fast 0.13 \AA länger als der entsprechende Kontakt Pd-S(1) mit $2.2795(7) \text{ \AA}$.

Tab. 25 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **107**.

Verbindung	107
Empirische Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{PdS}_2\text{Si}$
Formelmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	549.14
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
a [\AA]	9.335(2)
b [\AA]	12.163(2)
c [\AA]	22.548(5)
β [$^\circ$]	99.39(3)
Zellvolumen [\AA^3]	2525.8(9)
Z	4
Berechnete Dichte ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.444
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.961
$F(000)$	1136
Kristallgröße [mm]	$0.30 \times 0.20 \times 0.20$
Messbereich 2θ [$^\circ$]	5.54–54.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 14$ $-28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	17069
Unabhängige Reflexe	5275 ($R_{\text{int}} = 0.0494$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5275 / 0 / 281
Goodness-of-fit an F^2	1.059
Endgültige R -Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0337$, $wR2 = 0.0934$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0368$, $wR2 = 0.0952$
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.702 und -0.598

3.6 $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NCH}_2\text{Tos}-\kappa\text{N})\text{CH}_2\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}-\kappa\text{N})-\kappa\text{C}]\text{Cl}\}_2$ (**108**)

Bereits in den Kapiteln 2.2 und 4.2.16 des Teils A wurde geschildert, dass diastereomerenangereicherte Palladiumalkyle mit einem stereogenen metallierten Kohlenstoff-Zentrum, die zugleich eine hohe Reaktivität zeigen, sehr selektiv in C-C-Verknüpfungsreaktionen oder Insertionsreaktionen in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung reagieren sollten. Am achiralen Vertreter, dem chlorverbrückten Dimer **102**, wurden Reaktionen dieses Typs bereits versucht, um die Reaktivität der Palladium-Verbindung gegenüber stärkeren Kohlenstoff-Nucleophilen zu untersuchen.



Schema 97

Dazu wurde das Dimer **102** mit (*p*-Toluoylsulfonyl)isonitril (CNCH_2Tos) in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde dabei auf 40 °C erwärmt. Nach Extraktion mit Toluol wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und aus Dichlormethan/Diethylether kristallisiert, wobei die Verbindung **108** in Form von Einkristallen erhalten wurde, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen (Schema 97).[8]

Die Abbildung 64 zeigt die Molekülstruktur der Palladium-Verbindung **108** im Kristall (ein Diethylether-Molekül, das Teil der Kristallstruktur dieser Verbindung ist, wurde in der Abbildung vernachlässigt, da es keine erkennbaren Wechselwirkungen mit dem Palladiumalkyl eingeht). Die Verbindung kristallisierte als Dimer aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Durch die Dimerisierung über die Palladium-Stickstoff-Wechselwirkungen [N(2)-Pd(2) = 2.040(3) und N(4)-Pd(1) = 2.053(3) Å] bildet sich ein zentraler sechsgliedriger Dimetallacyclus aus, der eine Wannenkongformation einnimmt. Strukturbestimmend ist hier die quadratisch-planare Koordinationssphäre des Palladium-Zentrums.

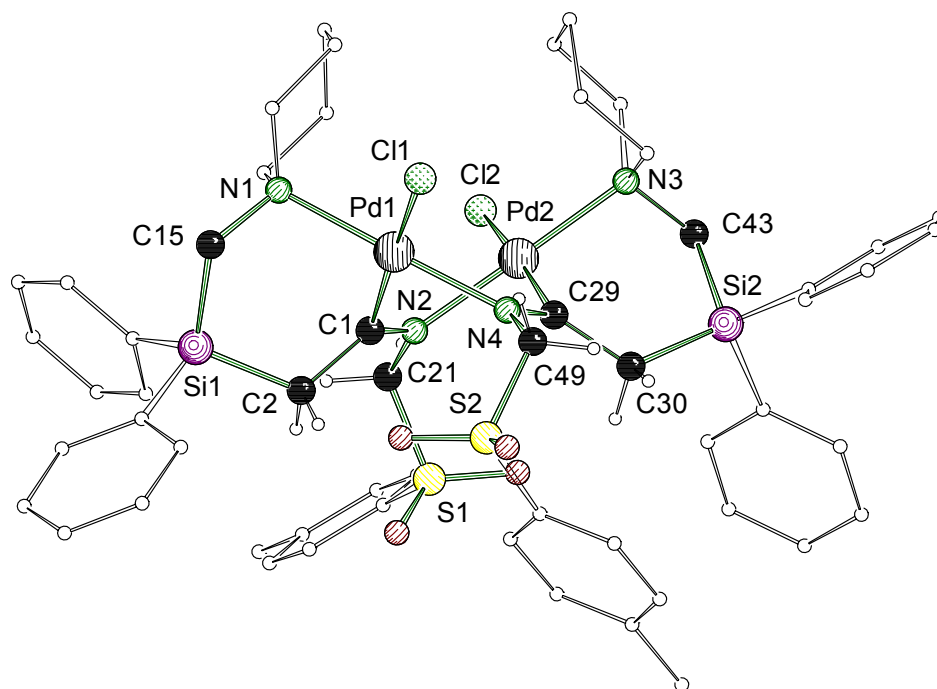


Abb. 64 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der monomeren Verbindung **108** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [2]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C(1)-C(2) 1.498(5), C(29)-C(30) 1.494(5), C(15)-Si(1) 1.887(4), C(2)-Si(1) 1.871(4), N(1)-Pd(1) 2.144(3), N(2)-Pd(2) 2.040(3), N(3)-Pd(2) 2.133(3), N(4)-Pd(1) 2.053(3), Cl(1)-Pd(1) 2.4258(9), Cl(2)-Pd(2) 2.4148(9), C(2)-Si(1)-C(15) 107.41(16), C(30)-Si(2)-C(43) 109.42(16).

Die Detailansicht in Abbildung 65 verdeutlicht dies und zeigt darüber hinaus auf, dass hauptsächlich die unterschiedlichen Konformationen der Bindungen S(1)-C(21) und Si(2)-C(49) die C_2 -Symmetrie des restlichen Molekül-Gerüsts stören. Somit liegt in der Molekülstruktur eine pseudo- C_2 -Symmetrie vor.

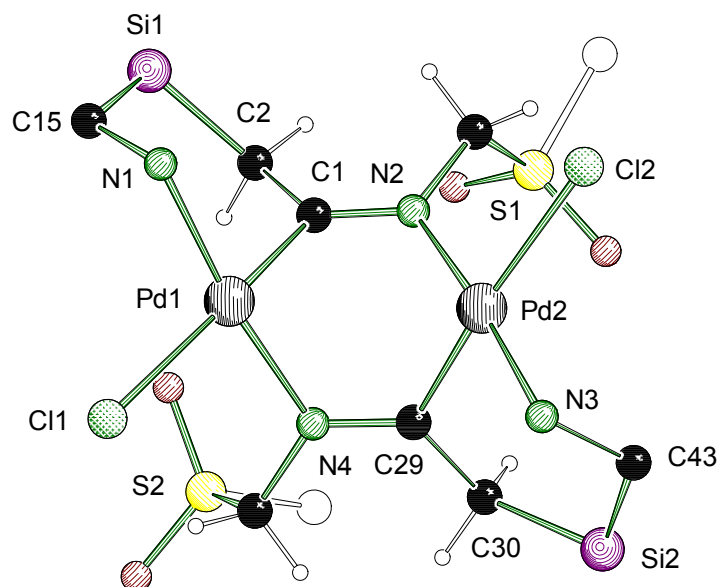


Abb. 65 Detaildarstellung des zentralen sechsgliedrigen 1,4-Dimetallacyclus der Molekülstruktur von Verbindung **108** (Ausschnitt).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen (Chlorpalladiomethyl)silanen ist in dieser Palladium-Verbindung **108** das Silicium-Zentrum nicht mehr direkt benachbart zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum. Dadurch nähern sich die Bindungen Si(1)-C(2) und Si(1)-C(15) auf nahezu den gleichen Wert an [entsprechendes gilt für Si(2)]. Weiterhin verkürzen sich die Metall-Kohlenstoff-Kontakte um durchschnittlich 0.1 Å, was auf die fehlende Stabilisierung der Silicium-Zentren zurückzuführen ist. Ebenfalls wirkt sich die Metallierung an C(1) bzw. C(29) auf die Bindungslänge C(1)-C(2) bzw. C(29)-C(30) aus. Ein Trend zu einer – wenn auch geringfügigen – Verkürzung gegenüber einer typischen C-C-Einfachbindungslänge wird beobachtet.

Die Bindungen N(2)-C(1) und N(4)-C(29) besitzen einen deutlichen Doppelbindungscharakter, womit diese Funktionalität am besten durch ein Imin zu beschreiben ist. Dabei sind zum einen die Stickstoff-Zentren N(2) und N(4) völlig planar (Winkelsumme in beiden Fällen 360°), zum anderen sind die entsprechenden C-N-Bindungen deutlich gegenüber der einer typischen C-N-Einfachbindungslänge verkürzt: N(2)-C(1) = 1.293(4) und N(4)-C(29) = 1.301(4) Å.

Tab. 26 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **108**.

Verbindung	108
Empirische Formel	$C_{56}H_{66}Cl_2N_4O_4Pd_2S_2Si_2 \cdot Et_2O$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1337.25
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	12.8595(6)
<i>b</i> [Å]	13.7597(6)
<i>c</i> [Å]	18.3485(9)
α [°]	83.9020(10)
β [°]	72.5380(10)
γ [°]	72.8720(10)
Zellvolumen [Å ³]	2959.1(2)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.501
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.861
<i>F</i> (000)	1380
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.2 × 0.2
Messbereich 2θ [°]	2.32–50.00
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	35673
Unabhängige Reflexe	10392 ($R_{int} = 0.0480$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	10392 / 0 / 698
Goodness-of-fit an F^2	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0359$, $wR2 = 0.0830$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.0928$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1.124 und -0.354

4 Literaturverzeichnis Teil B

- [1] J. Hörnig, *Geplante Dissertation*, Universität Würzburg.
- [2] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1999.
- [3] C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafaña, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 149-158.
- [4] B. C. Abele, *Dissertation*, Universität Saarbrücken **1997**.
- [5] C. Strohmann, B. C. Abele in *Organosilicon Chemistry III*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 1998, S. 206-210.
- [6] L. Sierra, *Tesina de Licenciatura*, Universidad de Valladolid (Spanien) **1999**.
- [7] P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Rusell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.); Pergamon Press: Oxford (England), 1982, S. 333-334.
- [8] R. Martin, *Tesina de Licenciatura*, Universidad de Valladolid (Spanien) **2002**.

Anhang Teil A

Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verbindung 57

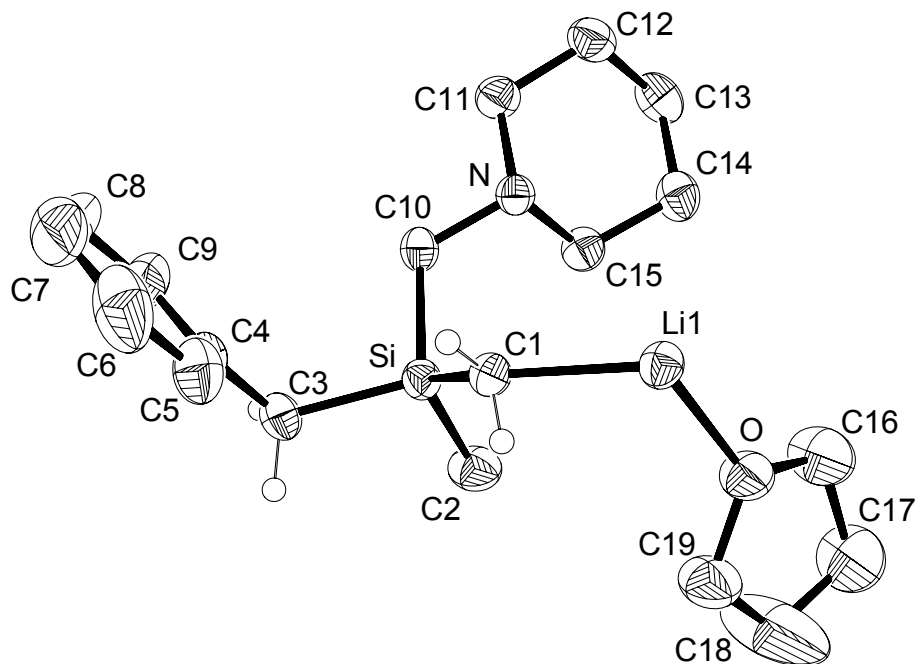


Abb. 66 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **57** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 27 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **57**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	2352(1)	5025(1)	8324(1)	30(1)
O	1953(2)	8035(2)	11894(2)	50(1)
N	-798(2)	4458(2)	7037(2)	30(1)
Li(1)	792(4)	5907(4)	11143(4)	34(1)
C(1)	1799(3)	4868(2)	9764(2)	33(1)
C(2)	3526(3)	6917(3)	8501(3)	48(1)
C(3)	3607(3)	4120(2)	7715(3)	38(1)
C(4)	2995(2)	2569(2)	7461(2)	39(1)
C(5)	3087(3)	2108(3)	8492(3)	54(1)
C(6)	2512(5)	663(4)	8246(5)	85(1)
C(7)	1842(4)	-337(4)	6946(6)	94(2)
C(8)	1760(4)	114(4)	5933(5)	94(2)
C(9)	2321(4)	1555(3)	6168(3)	64(1)
C(10)	515(2)	4106(2)	6834(2)	32(1)

C(11)	-2165(3)	3572(3)	5830(2)	38(1)
C(12)	-3541(3)	3916(3)	5939(3)	44(1)
C(13)	-3074(3)	5486(3)	6192(3)	46(1)
C(14)	-1649(3)	6404(3)	7422(3)	43(1)
C(15)	-332(3)	5977(2)	7289(2)	37(1)
C(16)	1380(4)	9000(3)	11683(4)	72(1)
C(17)	2741(4)	10462(3)	12346(5)	86(1)
C(18)	4092(5)	10175(4)	12625(9)	188(4)
C(19)	3628(3)	8740(3)	12337(4)	64(1)

Tab. 28 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **57**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si	30(1)	29(1)	33(1)	12(1)	13(1)	13(1)
O	42(1)	30(1)	70(1)	17(1)	13(1)	12(1)
N	32(1)	31(1)	29(1)	12(1)	10(1)	14(1)
Li(1)	37(2)	31(2)	35(2)	13(2)	14(2)	15(2)
C(1)	33(1)	35(1)	29(1)	9(1)	10(1)	15(1)
C(2)	40(1)	38(1)	61(2)	23(1)	12(1)	11(1)
C(3)	36(1)	44(1)	40(1)	17(1)	19(1)	20(1)
C(4)	34(1)	39(1)	45(2)	11(1)	14(1)	21(1)
C(5)	65(2)	53(2)	64(2)	29(1)	29(1)	37(1)
C(6)	96(3)	73(2)	139(4)	69(3)	69(3)	58(2)
C(7)	69(2)	38(2)	176(5)	35(2)	48(3)	25(2)
C(8)	73(2)	46(2)	112(3)	-17(2)	-8(2)	27(2)
C(9)	69(2)	53(2)	53(2)	-2(1)	5(2)	34(1)
C(10)	36(1)	36(1)	30(1)	13(1)	16(1)	18(1)
C(11)	37(1)	43(1)	30(1)	11(1)	8(1)	15(1)
C(12)	35(1)	52(1)	43(2)	17(1)	9(1)	19(1)
C(13)	45(1)	62(2)	49(2)	33(1)	19(1)	32(1)
C(14)	49(1)	40(1)	51(2)	23(1)	19(1)	27(1)
C(15)	40(1)	34(1)	41(1)	17(1)	14(1)	16(1)
C(16)	59(2)	45(2)	113(3)	34(2)	17(2)	25(1)
C(17)	80(2)	40(2)	135(4)	33(2)	30(2)	25(2)
C(18)	56(2)	37(2)	419(11)	67(4)	6(4)	11(2)
C(19)	43(2)	44(1)	93(3)	24(2)	16(2)	12(1)

Verbindung 66

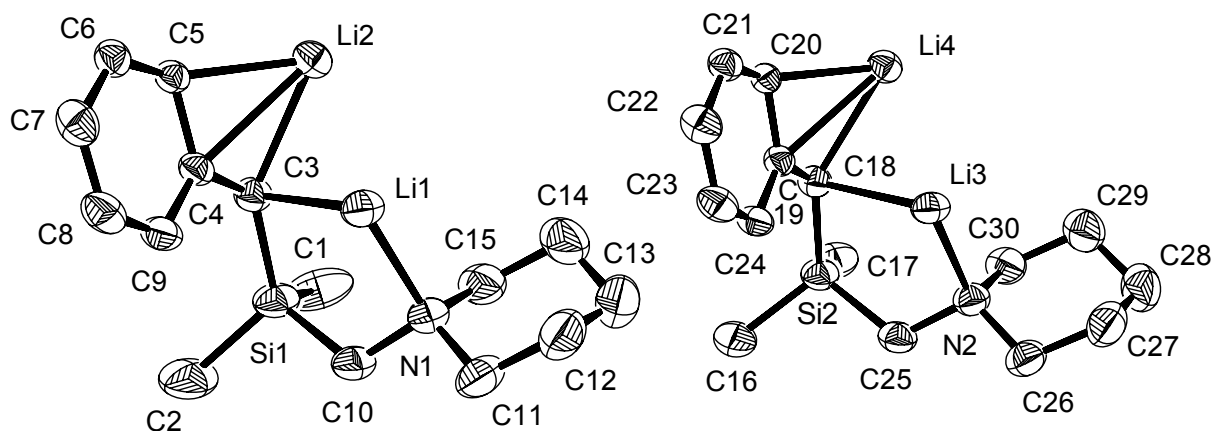


Abb. 67 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **66** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 29 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **66**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	723(1)	5653(1)	6249(1)	45(1)
N(1)	914(1)	4796(1)	5662(1)	42(1)
Li(1)	1626(2)	5226(2)	6225(2)	41(1)
Li(2)	2443(2)	6350(2)	6281(2)	35(1)
C(1)	645(1)	6075(2)	5629(2)	79(1)
C(2)	127(1)	5508(2)	6778(2)	78(1)
C(3)	1464(1)	6032(1)	6519(1)	35(1)
C(4)	1692(1)	5961(1)	7082(1)	30(1)
C(5)	2281(1)	6374(1)	7267(1)	28(1)
C(6)	2440(1)	6260(1)	7826(1)	33(1)
C(7)	2090(1)	5787(1)	8191(1)	43(1)
C(8)	1536(1)	5405(1)	7998(1)	44(1)
C(9)	1342(1)	5488(1)	7464(1)	38(1)
C(10)	490(1)	4888(1)	6000(1)	45(1)
C(11)	660(1)	4166(1)	5551(2)	55(1)
C(12)	1048(2)	4029(2)	5191(2)	71(1)
C(13)	1185(2)	4337(2)	4599(2)	84(1)
C(14)	1444(2)	4980(2)	4702(2)	75(1)
C(15)	1046(1)	5104(1)	5090(1)	56(1)
Si(2)	764(1)	5945(1)	1314(1)	40(1)
N(2)	855(1)	5057(1)	665(1)	40(1)
Li(3)	1567(2)	5386(2)	1224(2)	40(1)
Li(4)	2465(2)	6462(2)	1286(2)	35(1)
C(16)	206(1)	5840(1)	1890(2)	59(1)
C(17)	712(1)	6423(1)	740(2)	57(1)

C(18)	1511(1)	6250(1)	1553(1)	35(1)
C(19)	1728(1)	6144(1)	2101(1)	31(1)
C(20)	2329(1)	6511(1)	2277(1)	30(1)
C(21)	2473(1)	6375(1)	2835(1)	34(1)
C(22)	2102(1)	5915(1)	3200(1)	43(1)
C(23)	1541(1)	5568(1)	3012(1)	43(1)
C(24)	1354(1)	5676(1)	2482(1)	37(1)
C(25)	464(1)	5181(1)	1026(1)	41(1)
C(26)	552(1)	4437(1)	504(1)	49(1)
C(27)	916(1)	4283(1)	112(2)	61(1)
C(28)	1100(2)	4644(2)	-451(2)	67(1)
C(29)	1395(1)	5277(2)	-291(1)	60(1)
C(30)	1025(1)	5410(1)	115(1)	48(1)

Tab. 30 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **66**.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Si(1)	28(1)	45(1)	61(1)	-4(1)	-7(1)	17(1)
N(1)	32(1)	45(1)	43(1)	-6(1)	-4(1)	14(1)
Li(1)	33(2)	37(2)	48(3)	-2(2)	-3(2)	15(2)
Li(2)	35(2)	32(2)	39(2)	5(2)	5(2)	18(2)
C(1)	51(2)	58(2)	119(3)	4(2)	-41(2)	22(2)
C(2)	34(2)	75(2)	123(3)	-24(2)	0(2)	25(2)
C(3)	29(1)	36(1)	38(2)	0(1)	0(1)	16(1)
C(4)	26(1)	29(1)	36(1)	0(1)	5(1)	14(1)
C(5)	25(1)	28(1)	32(1)	0(1)	2(1)	14(1)
C(6)	32(1)	37(1)	33(2)	-1(1)	2(1)	19(1)
C(7)	48(2)	50(2)	33(2)	12(1)	6(1)	27(1)
C(8)	43(2)	40(1)	45(2)	12(1)	14(1)	17(1)
C(9)	28(1)	34(1)	45(2)	2(1)	7(1)	11(1)
C(10)	28(1)	49(2)	49(2)	-3(1)	-4(1)	12(1)
C(11)	45(2)	46(2)	68(2)	-17(1)	-15(1)	18(1)
C(12)	59(2)	69(2)	82(3)	-33(2)	-11(2)	31(2)
C(13)	64(2)	105(3)	76(3)	-41(2)	-6(2)	36(2)
C(14)	52(2)	110(3)	42(2)	1(2)	4(2)	25(2)
C(15)	42(2)	68(2)	44(2)	2(1)	-7(1)	17(1)
Si(2)	30(1)	44(1)	47(1)	-1(1)	-5(1)	18(1)
N(2)	34(1)	40(1)	41(1)	-2(1)	-4(1)	15(1)
Li(3)	30(2)	37(2)	48(3)	-1(2)	-3(2)	13(2)
Li(4)	34(2)	33(2)	38(2)	3(2)	3(2)	16(2)
C(16)	35(1)	67(2)	72(2)	-11(2)	-3(1)	24(1)
C(17)	43(2)	55(2)	73(2)	-1(2)	-15(1)	25(1)
C(18)	31(1)	36(1)	37(2)	1(1)	0(1)	16(1)
C(19)	29(1)	29(1)	34(1)	-1(1)	3(1)	15(1)
C(20)	26(1)	31(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	15(1)
C(21)	29(1)	37(1)	38(2)	0(1)	0(1)	18(1)
C(22)	42(2)	48(2)	39(2)	10(1)	3(1)	23(1)
C(23)	39(1)	39(1)	46(2)	13(1)	11(1)	17(1)
C(24)	27(1)	36(1)	43(2)	2(1)	6(1)	11(1)
C(25)	28(1)	48(2)	42(2)	1(1)	-2(1)	15(1)
C(26)	41(2)	46(2)	56(2)	-10(1)	-9(1)	17(1)

C(27)	60(2)	63(2)	65(2)	-23(2)	-16(2)	33(2)
C(28)	64(2)	96(3)	47(2)	-18(2)	-8(2)	44(2)
C(29)	55(2)	81(2)	39(2)	-1(2)	0(1)	31(2)
C(30)	42(1)	59(2)	37(2)	2(1)	-5(1)	22(1)

Verbindung (*R,S*)-4-TMEDA

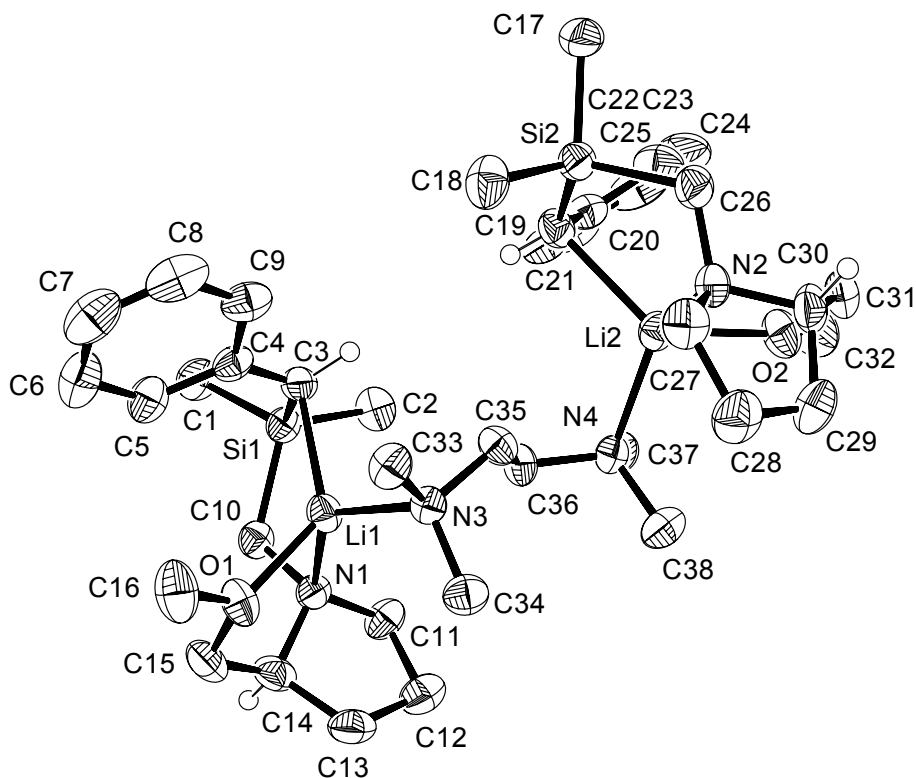


Abb. 68 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*R,S*)-4-TMEDA im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 31 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,S*)-4-TMEDA.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	10301(1)	-38(1)	8384(1)	33(1)
Si(2)	6660(1)	2368(1)	6707(1)	37(1)
Li(1)	9111(3)	-923(2)	7219(2)	34(1)
Li(2)	5827(3)	1130(2)	7768(2)	36(1)
N(1)	9535(1)	-1571(1)	8234(1)	33(1)
N(2)	4987(1)	1403(1)	6751(1)	36(1)
N(3)	7718(1)	-788(1)	6673(1)	31(1)
N(4)	6279(1)	38(1)	8257(1)	34(1)
O(1)	9684(1)	-1844(1)	6704(1)	44(1)
O(2)	4547(1)	1314(1)	8275(1)	48(1)
C(1)	11562(2)	325(2)	8574(2)	50(1)

C(2)	9546(2)	323(2)	9200(1)	46(1)
C(3)	9769(2)	243(1)	7481(1)	34(1)
C(4)	10247(2)	262(1)	6760(1)	36(1)
C(5)	11086(2)	-174(2)	6586(1)	44(1)
C(6)	11531(2)	-156(2)	5881(2)	57(1)
C(7)	11180(3)	314(2)	5298(2)	63(1)
C(8)	10374(3)	749(2)	5441(2)	57(1)
C(9)	9903(2)	726(1)	6144(1)	45(1)
C(10)	10429(2)	-1145(1)	8437(1)	36(1)
C(11)	8901(2)	-1693(2)	8899(1)	42(1)
C(12)	8215(2)	-2348(2)	8663(2)	50(1)
C(13)	8724(2)	-2749(1)	7995(2)	48(1)
C(14)	9719(2)	-2375(1)	7957(1)	42(1)
C(15)	10186(2)	-2378(1)	7186(2)	47(1)
C(16)	10047(2)	-1866(2)	5936(2)	60(1)
C(17)	6785(2)	3454(2)	6613(2)	57(1)
C(18)	7303(2)	1926(2)	5871(1)	52(1)
C(19)	7082(2)	1939(1)	7585(1)	37(1)
C(20)	7012(2)	2275(1)	8332(1)	40(1)
C(21)	7655(2)	2048(2)	8925(1)	46(1)
C(22)	7592(3)	2355(2)	9651(2)	63(1)
C(23)	6920(3)	2887(2)	9841(2)	72(1)
C(24)	6274(3)	3128(2)	9285(2)	74(1)
C(25)	6318(2)	2826(2)	8549(2)	54(1)
C(26)	5301(2)	2214(1)	6610(1)	42(1)
C(27)	5017(2)	925(2)	6056(1)	46(1)
C(28)	4391(2)	222(2)	6224(2)	56(1)
C(29)	3750(2)	478(2)	6890(2)	55(1)
C(30)	3967(2)	1335(2)	6996(2)	45(1)
C(31)	3828(2)	1638(2)	7798(2)	50(1)
C(32)	4382(3)	1528(2)	9055(2)	70(1)
C(33)	7877(2)	-581(2)	5866(1)	40(1)
C(34)	7158(2)	-1512(1)	6695(1)	42(1)
C(35)	7177(2)	-155(1)	7035(1)	35(1)
C(36)	7198(2)	-199(1)	7907(1)	35(1)
C(37)	6456(2)	167(2)	9078(1)	43(1)
C(38)	5549(2)	-577(2)	8187(2)	49(1)

Tab. 32 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,S*)-4-TMEDA.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si(1)	30(1)	36(1)	34(1)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
Si(2)	31(1)	40(1)	41(1)	7(1)	-4(1)	0(1)
Li(1)	32(2)	36(2)	34(2)	-5(2)	-1(2)	3(2)
Li(2)	34(2)	40(2)	35(2)	-2(2)	4(2)	-1(2)
N(1)	31(1)	34(1)	34(1)	4(1)	-3(1)	-1(1)
N(2)	27(1)	44(1)	38(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
N(3)	33(1)	34(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
N(4)	30(1)	39(1)	32(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
O(1)	42(1)	51(1)	38(1)	-7(1)	4(1)	12(1)
O(2)	47(1)	57(1)	40(1)	-7(1)	11(1)	13(1)
C(1)	41(1)	51(1)	57(2)	-5(1)	-10(1)	-9(1)
C(2)	48(2)	55(1)	36(1)	-5(1)	-3(1)	4(1)
C(3)	31(1)	31(1)	41(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
C(4)	33(1)	35(1)	38(1)	2(1)	-6(1)	-10(1)
C(5)	37(1)	57(1)	38(1)	2(1)	-2(1)	-6(1)
C(6)	43(2)	78(2)	50(1)	-10(1)	6(1)	-12(1)
C(7)	73(2)	80(2)	36(1)	3(1)	3(1)	-26(2)
C(8)	77(2)	59(2)	36(1)	7(1)	-16(1)	-25(2)
C(9)	51(2)	42(1)	43(1)	4(1)	-14(1)	-13(1)
C(10)	31(1)	40(1)	36(1)	3(1)	-5(1)	1(1)
C(11)	43(1)	50(1)	32(1)	9(1)	0(1)	-8(1)
C(12)	53(2)	48(1)	50(1)	11(1)	-2(1)	-12(1)
C(13)	51(2)	31(1)	61(2)	7(1)	-14(1)	-2(1)
C(14)	42(1)	31(1)	54(1)	4(1)	-12(1)	7(1)
C(15)	43(1)	39(1)	60(2)	-10(1)	-6(1)	13(1)
C(16)	53(2)	86(2)	40(1)	-17(1)	6(1)	11(2)
C(17)	42(1)	44(1)	85(2)	21(2)	-7(2)	-1(1)
C(18)	44(2)	72(2)	40(1)	9(1)	2(1)	2(1)
C(19)	32(1)	38(1)	40(1)	0(1)	-6(1)	4(1)
C(20)	43(1)	35(1)	42(1)	2(1)	-3(1)	-8(1)
C(21)	51(2)	49(1)	38(1)	8(1)	-8(1)	-19(1)
C(22)	79(2)	68(2)	42(2)	8(1)	-5(1)	-34(2)
C(23)	112(3)	71(2)	35(1)	-4(1)	7(2)	-42(2)
C(24)	106(3)	44(2)	72(2)	-14(2)	31(2)	-6(2)
C(25)	72(2)	43(1)	47(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(26)	33(1)	47(1)	46(1)	9(1)	-4(1)	2(1)
C(27)	45(2)	54(2)	38(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
C(28)	49(2)	62(2)	58(2)	-9(1)	-10(1)	-10(1)
C(29)	36(2)	70(2)	58(2)	-4(1)	-5(1)	-15(1)
C(30)	25(1)	57(2)	54(1)	3(1)	-2(1)	5(1)
C(31)	32(1)	55(2)	62(2)	1(1)	6(1)	10(1)
C(32)	88(2)	78(2)	44(2)	-11(2)	22(2)	23(2)
C(33)	44(1)	48(1)	29(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(34)	45(1)	39(1)	41(1)	-1(1)	-4(1)	-5(1)
C(35)	39(1)	36(1)	29(1)	1(1)	-2(1)	7(1)
C(36)	30(1)	44(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	4(1)
C(37)	48(2)	49(1)	32(1)	-3(1)	8(1)	-4(1)
C(38)	45(2)	47(1)	53(2)	5(1)	0(1)	-14(1)

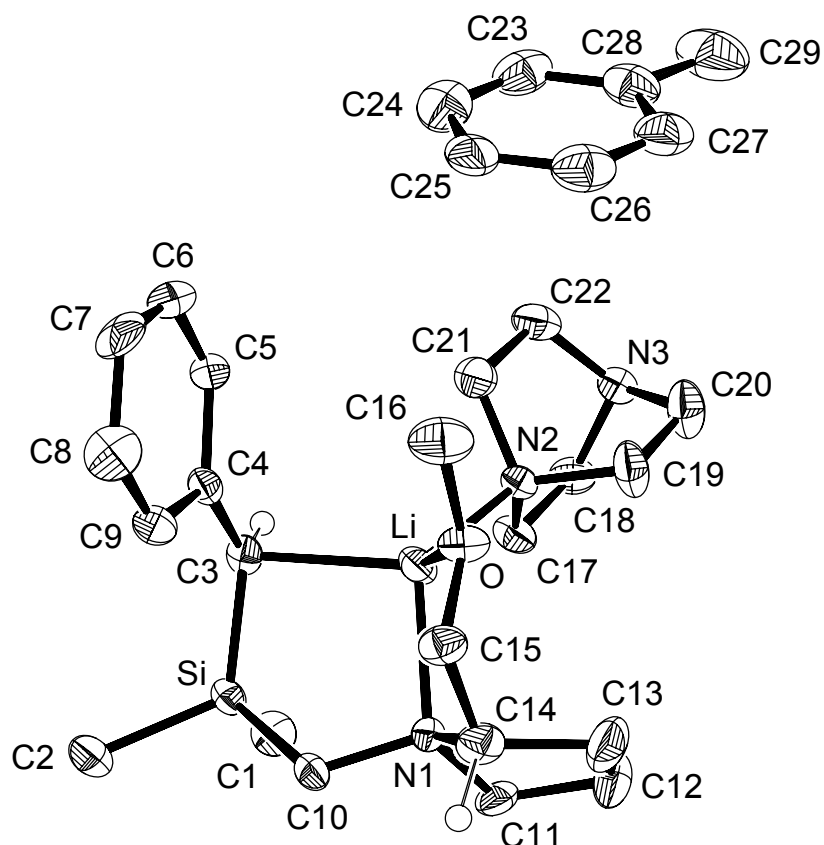
Verbindung (*R,S*)-4-DABCO

Abb. 69 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*R,S*)-4-DABCO im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält zusätzlich ein Molekül Toluol.

Tab. 33 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,S*)-4-DABCO.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	1961(1)	2694(1)	4575(1)	21(1)
Li	4524(8)	2263(7)	6666(6)	26(2)
N(1)	2944(4)	947(3)	6209(3)	21(1)
N(2)	6663(4)	2096(3)	6841(3)	21(1)
N(3)	9222(4)	2044(4)	6864(3)	27(1)
O	4376(4)	2120(3)	8139(3)	29(1)
C(1)	2554(5)	2030(5)	3509(4)	32(1)
C(2)	127(5)	3291(5)	3808(4)	34(1)
C(3)	3337(5)	3653(4)	5441(4)	22(1)
C(4)	3245(5)	4436(4)	6249(4)	22(1)
C(5)	4317(5)	5258(4)	6776(4)	28(1)
C(6)	4232(6)	6003(5)	7560(5)	35(1)
C(7)	3079(7)	6018(5)	7870(5)	40(1)

C(8)	1999(7)	5236(5)	7363(5)	39(1)
C(9)	2068(5)	4474(4)	6591(4)	28(1)
C(10)	1625(5)	1533(4)	5459(4)	24(1)
C(11)	3261(5)	−98(4)	5709(4)	28(1)
C(12)	4251(7)	−787(5)	6682(5)	45(2)
C(13)	3994(7)	−366(5)	7687(5)	43(2)
C(14)	2844(6)	575(4)	7256(4)	29(1)
C(15)	3074(5)	1575(4)	8034(4)	27(1)
C(16)	4765(7)	3019(5)	8940(5)	44(2)
C(17)	6670(5)	1689(5)	5779(4)	30(1)
C(18)	8203(5)	1663(5)	5794(4)	32(1)
C(19)	7597(6)	1346(5)	7731(5)	39(1)
C(20)	9111(6)	1343(5)	7736(5)	43(2)
C(21)	7308(5)	3245(5)	7048(5)	32(1)
C(22)	8836(6)	3208(5)	7058(5)	36(1)
C(23)	9942(7)	5192(5)	9486(5)	44(2)
C(24)	8585(7)	5477(5)	9356(5)	44(2)
C(25)	7870(6)	4860(5)	9854(5)	44(2)
C(26)	8517(7)	3950(5)	10516(5)	45(2)
C(27)	9888(6)	3633(5)	10644(5)	44(1)
C(28)	10622(6)	4257(5)	10130(5)	40(1)
C(29)	12082(7)	3899(7)	10244(6)	68(2)

Tab. 34 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,S*)-4-DABCO.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si	18(1)	26(1)	17(1)	−2(1)	5(1)	2(1)
Li	19(4)	30(4)	24(4)	3(3)	3(3)	−2(3)
N(1)	18(2)	18(2)	25(2)	0(2)	7(2)	1(2)
N(2)	19(2)	25(2)	19(2)	−1(2)	6(2)	−2(2)
N(3)	24(2)	32(2)	25(2)	−2(2)	9(2)	−2(2)
O	31(2)	29(2)	28(2)	−7(2)	14(2)	−9(2)
C(1)	35(3)	38(3)	25(3)	−9(2)	16(2)	3(2)
C(2)	22(3)	39(3)	35(3)	−1(2)	6(2)	−1(2)
C(3)	17(2)	25(3)	30(3)	5(2)	15(2)	1(2)
C(4)	17(2)	24(2)	21(3)	5(2)	5(2)	0(2)
C(5)	24(3)	22(3)	34(3)	1(2)	6(2)	−3(2)
C(6)	35(3)	23(3)	42(3)	−8(2)	10(3)	−6(2)
C(7)	57(4)	21(3)	38(3)	−14(2)	13(3)	5(3)
C(8)	48(3)	43(3)	34(3)	−5(3)	23(3)	1(3)
C(9)	21(2)	30(3)	32(3)	0(2)	10(2)	−3(2)
C(10)	16(2)	26(3)	29(3)	3(2)	5(2)	0(2)
C(11)	32(3)	17(2)	35(3)	−7(2)	12(2)	−4(2)
C(12)	45(3)	30(3)	56(4)	9(3)	15(3)	13(3)
C(13)	56(4)	26(3)	42(3)	12(3)	14(3)	5(3)
C(14)	29(3)	31(3)	30(3)	4(2)	16(2)	−7(2)
C(15)	25(3)	27(3)	34(3)	−3(2)	17(2)	−5(2)
C(16)	51(3)	47(4)	35(3)	−13(3)	17(3)	−12(3)
C(17)	22(2)	38(3)	30(3)	−8(2)	8(2)	−1(2)
C(18)	36(3)	35(3)	26(3)	−9(2)	13(2)	−6(2)
C(19)	28(3)	46(3)	42(3)	23(3)	12(2)	10(3)

C(20)	38(3)	48(4)	43(3)	20(3)	16(3)	13(3)
C(21)	27(3)	32(3)	37(3)	-7(2)	11(2)	2(2)
C(22)	32(3)	40(3)	33(3)	-4(3)	8(2)	-12(3)
C(23)	68(4)	37(3)	30(3)	-8(3)	23(3)	-11(3)
C(24)	60(4)	43(3)	29(3)	-5(3)	18(3)	1(3)
C(25)	40(3)	42(4)	37(3)	-21(3)	2(3)	2(3)
C(26)	55(4)	48(4)	33(3)	-6(3)	18(3)	-16(3)
C(27)	50(4)	44(3)	32(3)	-8(3)	11(3)	-12(3)
C(28)	34(3)	51(4)	36(3)	-17(3)	14(3)	-4(3)
C(29)	56(4)	83(6)	61(4)	-32(4)	17(4)	-7(4)

Verbindung (S,S)-34·HI

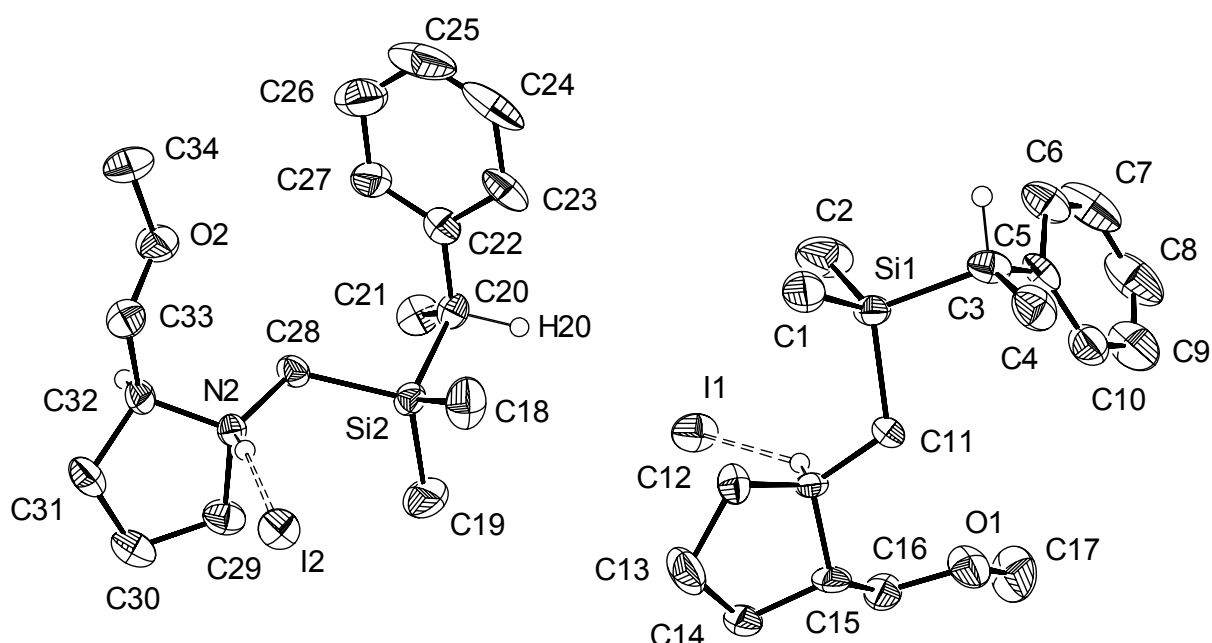


Abb. 70 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (S,S)-34·HI im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 35 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (S,S)-**34**-HI.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2372(8)	-1310(17)	2346(4)	56(3)
C(2)	1504(10)	2240(14)	2781(6)	68(3)
C(3)	357(7)	-1183(10)	3162(4)	34(2)
C(4)	507(7)	-3098(11)	3304(4)	44(2)
C(5)	-261(6)	-189(12)	3630(4)	37(2)
C(6)	-1066(7)	1065(12)	3449(5)	46(2)
C(7)	-1646(8)	2013(17)	3873(7)	70(4)
C(8)	-1465(8)	1738(18)	4499(6)	72(4)
C(9)	-714(8)	542(19)	4692(5)	63(3)
C(10)	-117(7)	-416(13)	4266(4)	44(2)
C(11)	2589(6)	-276(11)	3737(3)	30(2)
C(12)	4483(6)	85(12)	3291(3)	33(2)
C(13)	5652(7)	314(17)	3581(4)	54(3)
C(14)	5507(6)	805(13)	4255(3)	36(2)
C(15)	4329(6)	289(11)	4398(3)	32(2)
C(16)	3858(7)	1271(12)	4930(3)	39(2)
C(17)	2355(10)	1459(18)	5593(5)	66(3)
C(18)	6194(9)	3159(12)	1906(5)	53(2)
C(19)	7340(9)	6085(19)	2643(4)	68(4)
C(20)	5354(6)	6910(10)	1778(3)	30(2)
C(21)	5661(8)	8826(11)	1850(4)	42(2)
C(22)	4722(6)	6555(11)	1178(4)	34(2)
C(23)	3853(6)	5361(11)	1153(5)	45(2)
C(24)	3281(7)	5022(16)	573(6)	66(3)
C(25)	3530(9)	5900(20)	58(6)	79(4)
C(26)	4371(10)	7103(19)	79(5)	69(4)
C(27)	4977(7)	7390(13)	635(4)	45(2)
C(28)	7492(5)	5968(9)	1192(3)	28(2)
C(29)	9453(6)	5537(13)	1632(3)	38(2)
C(30)	10574(7)	5398(19)	1333(4)	59(3)
C(31)	10349(6)	4988(13)	651(4)	38(2)
C(32)	9165(5)	5589(12)	528(3)	29(1)
C(33)	8613(6)	4832(11)	-54(3)	35(2)
C(34)	7260(8)	5385(13)	-834(3)	48(2)
I(1)	4091(1)	5034(1)	3556(1)	46(1)
I(2)	9010(1)	661(1)	1357(1)	35(1)
N(1)	3706(4)	591(10)	3787(2)	24(1)
N(2)	8603(4)	5138(9)	1122(2)	23(1)
O(1)	7662(4)	5802(10)	-225(2)	44(1)
O(2)	2839(4)	515(10)	5115(2)	47(2)
Si(1)	1727(2)	-63(3)	2986(1)	31(1)
Si(2)	6621(2)	5482(3)	1894(1)	29(1)

Tab. 36 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (S,S)-**34**·HI.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	43(5)	94(8)	31(4)	-3(5)	-5(4)	-21(5)
C(2)	64(7)	45(6)	92(8)	22(6)	-32(6)	-8(5)
C(3)	34(4)	30(4)	37(4)	-4(3)	-10(3)	1(3)
C(4)	40(5)	34(5)	58(5)	-4(4)	-4(4)	-8(4)
C(5)	22(4)	40(5)	49(4)	-6(4)	-4(3)	-8(3)
C(6)	33(4)	37(6)	69(5)	-11(4)	-8(4)	6(3)
C(7)	34(5)	65(7)	110(10)	-33(7)	-14(5)	10(5)
C(8)	35(5)	87(9)	94(9)	-50(7)	3(5)	8(5)
C(9)	47(5)	87(8)	54(5)	-29(6)	5(4)	-2(6)
C(10)	31(4)	55(6)	47(5)	-3(4)	2(3)	-1(4)
C(11)	21(3)	37(5)	30(3)	3(3)	-4(3)	-5(3)
C(12)	30(3)	34(4)	33(3)	-4(3)	7(3)	-4(3)
C(13)	26(4)	86(10)	51(5)	-11(6)	12(3)	2(5)
C(14)	30(3)	44(5)	34(3)	2(4)	-9(3)	-5(4)
C(15)	30(3)	41(6)	25(3)	0(3)	-13(3)	-2(3)
C(16)	42(4)	43(5)	31(4)	-1(3)	-6(3)	-13(4)
C(17)	68(7)	83(8)	49(5)	-17(5)	24(5)	2(6)
C(18)	54(6)	37(5)	68(6)	16(4)	20(5)	12(4)
C(19)	60(6)	114(11)	29(4)	2(5)	3(4)	17(6)
C(20)	35(4)	29(4)	26(3)	-5(3)	6(3)	2(3)
C(21)	54(6)	31(4)	41(4)	-11(3)	1(4)	3(4)
C(22)	31(4)	32(4)	39(4)	-7(3)	1(3)	2(3)
C(23)	21(3)	34(6)	81(6)	-6(4)	-5(3)	6(3)
C(24)	25(4)	51(6)	121(10)	-31(7)	-24(5)	0(4)
C(25)	48(6)	113(12)	74(7)	-42(8)	-28(5)	42(7)
C(26)	57(7)	110(10)	40(5)	-11(6)	-7(5)	30(7)
C(27)	37(5)	57(6)	40(4)	3(4)	-3(3)	8(4)
C(28)	22(3)	27(5)	34(3)	2(3)	1(3)	5(3)
C(29)	35(4)	36(4)	43(4)	-2(4)	-8(3)	-3(4)
C(30)	29(4)	90(10)	57(5)	7(6)	-9(3)	-5(6)
C(31)	22(3)	39(4)	54(4)	1(4)	4(3)	4(3)
C(32)	23(3)	34(4)	31(3)	1(3)	2(2)	-9(3)
C(33)	40(4)	37(4)	28(3)	-11(3)	1(3)	-2(4)
C(34)	59(5)	54(7)	31(3)	-4(4)	-13(3)	-1(4)
I(1)	56(1)	26(1)	56(1)	5(1)	-12(1)	-4(1)
I(2)	37(1)	24(1)	42(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(1)	24(3)	25(3)	22(2)	3(3)	-6(2)	1(3)
N(2)	23(3)	20(3)	25(3)	1(2)	2(2)	-2(2)
O(1)	41(3)	59(4)	31(2)	-12(3)	-3(2)	2(3)
O(2)	39(3)	69(4)	33(2)	-19(3)	-2(2)	-12(3)
Si(1)	30(1)	34(1)	28(1)	4(1)	-7(1)	-3(1)
Si(2)	31(1)	32(1)	24(1)	2(1)	4(1)	6(1)

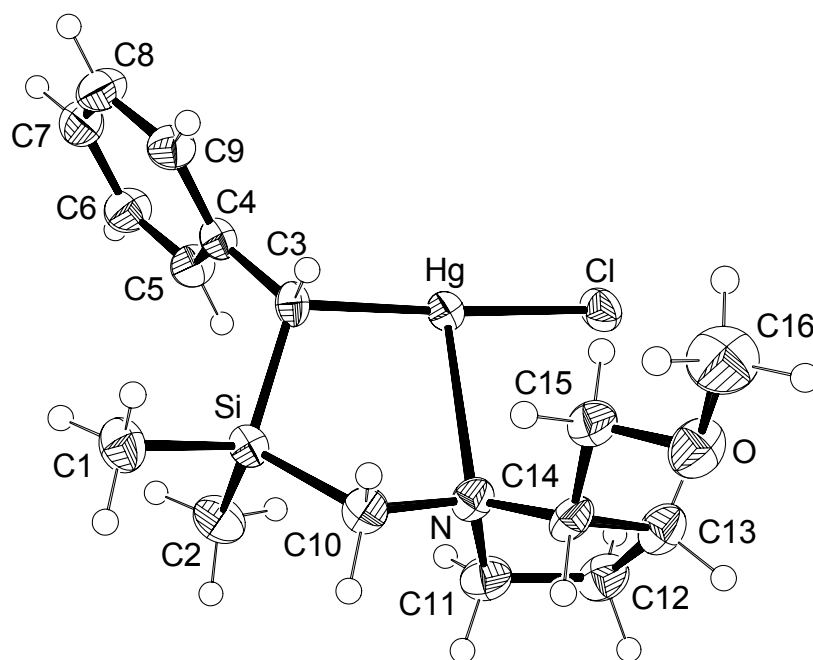
Verbindung (S,S)-80

Abb. 71 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (S,S)-80 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 37 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (S,S)-80.

Atom	x	y	z	U(eq)
Hg	6481(1)	1268(1)	9493(1)	26(1)
Si	9627(2)	89(1)	8625(1)	27(1)
Cl	3544(2)	2116(1)	9555(1)	35(1)
O	9088(6)	4572(3)	8352(2)	43(1)
N	7724(6)	1891(3)	8241(2)	28(1)
C(1)	12161(7)	-332(4)	8590(3)	40(1)
C(2)	8063(8)	-902(4)	8257(3)	41(1)
C(3)	9004(6)	405(3)	9503(2)	25(1)
C(4)	9011(6)	-444(3)	9989(2)	28(1)
C(5)	7780(7)	-1261(4)	9945(2)	32(1)
C(6)	7852(8)	-2045(4)	10387(2)	39(1)
C(7)	9217(9)	-2031(4)	10893(2)	42(1)
C(8)	10433(8)	-1238(4)	10949(2)	41(1)
C(9)	10348(7)	-438(3)	10499(2)	34(1)
C(10)	9519(6)	1330(4)	8169(2)	31(1)
C(11)	6208(8)	1510(4)	7800(2)	38(1)
C(12)	4722(8)	2342(4)	7787(2)	40(1)
C(13)	5783(8)	3292(4)	8024(2)	38(1)
C(14)	7877(6)	2968(4)	8065(2)	29(1)
C(15)	9023(7)	3560(4)	8556(2)	38(1)

C(16)	10288(10)	5167(5)	8757(3)	56(2)
-------	-----------	---------	---------	-------

Tab. 38 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (S,S)-**80**.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Hg	26(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
Si	25(1)	26(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Cl	29(1)	40(1)	37(1)	-7(1)	2(1)	7(1)
O	45(2)	36(2)	49(2)	6(2)	-8(2)	-9(2)
N	25(2)	31(2)	30(2)	6(1)	1(1)	0(1)
C(1)	31(2)	42(3)	46(3)	-3(2)	4(2)	5(2)
C(2)	45(3)	36(2)	43(2)	-11(2)	1(2)	-8(2)
C(3)	19(2)	23(2)	34(2)	0(2)	1(2)	2(1)
C(4)	26(2)	27(2)	31(2)	-3(2)	3(2)	2(2)
C(5)	37(2)	26(2)	35(2)	1(2)	-3(2)	-7(2)
C(6)	44(3)	34(2)	40(2)	-1(2)	-6(2)	-6(2)
C(7)	52(3)	36(2)	37(2)	5(2)	2(2)	6(2)
C(8)	46(3)	45(3)	32(2)	5(2)	-8(2)	1(3)
C(9)	34(2)	33(2)	34(2)	-2(2)	-2(2)	-6(2)
C(10)	26(2)	35(2)	33(2)	4(2)	5(2)	0(2)
C(11)	35(3)	45(3)	34(2)	1(2)	-4(2)	-3(2)
C(12)	28(3)	54(3)	38(2)	7(2)	-2(2)	2(2)
C(13)	30(3)	43(3)	40(2)	10(2)	-1(2)	3(2)
C(14)	25(2)	34(2)	29(2)	12(2)	2(2)	2(2)
C(15)	43(3)	38(3)	33(2)	-1(2)	-11(2)	5(2)
C(16)	50(4)	55(4)	62(3)	-4(3)	-12(3)	-14(3)

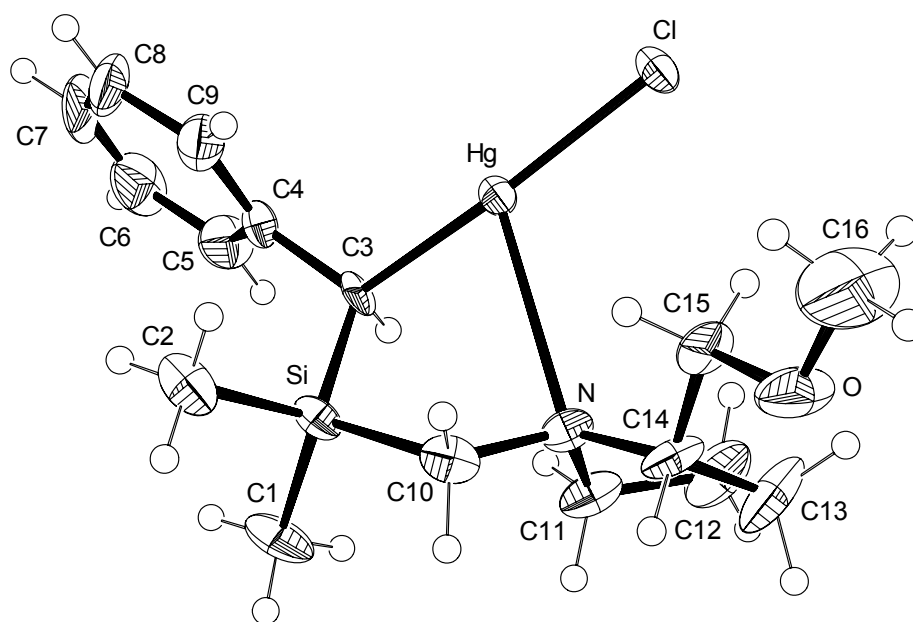
Verbindung (*R,S*)-80

Abb. 72 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*R,S*)-80 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 39 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,S*)-80.

Atom	x	y	z	U(eq)
Hg	2162(1)	7071(1)	547(1)	23(1)
Cl	2160(3)	7858(1)	-420(1)	29(1)
Si	935(3)	6876(2)	2005(1)	28(1)
O	-322(14)	10824(4)	679(4)	59(2)
N	2183(11)	8703(4)	1435(3)	27(1)
C(1)	2418(18)	6688(8)	2727(4)	49(3)
C(2)	-1633(14)	6373(7)	2105(5)	43(2)
C(3)	2359(13)	6243(5)	1370(3)	24(2)
C(4)	1950(13)	5138(5)	1301(4)	27(2)
C(5)	3367(17)	4453(6)	1517(5)	45(2)
C(6)	2980(20)	3424(7)	1475(5)	58(3)
C(7)	1240(20)	3080(6)	1225(6)	58(3)
C(8)	-178(18)	3743(7)	1011(6)	52(3)
C(9)	152(16)	4775(7)	1042(5)	40(2)
C(10)	610(15)	8257(6)	1822(4)	35(2)
C(11)	4184(13)	8728(6)	1716(5)	39(2)
C(12)	5310(16)	9447(7)	1309(6)	55(3)
C(13)	3752(18)	10280(6)	1230(7)	61(4)
C(14)	1722(14)	9758(5)	1275(4)	35(2)
C(15)	468(16)	9826(5)	709(5)	39(2)
C(16)	-1400(30)	11013(10)	138(7)	106(7)

Tab. 40 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (R,S)-**80**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Hg	26(1)	23(1)	19(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
Cl	32(1)	36(1)	19(1)	7(1)	3(1)	-1(1)
Si	28(1)	37(1)	18(1)	5(1)	-1(1)	5(1)
O	100(6)	34(3)	42(5)	-9(3)	-34(4)	18(3)
N	23(3)	25(2)	33(4)	-8(3)	-3(3)	5(3)
C(1)	50(7)	80(6)	17(5)	4(4)	-8(5)	12(5)
C(2)	35(6)	62(5)	33(5)	11(4)	4(4)	6(4)
C(3)	26(4)	31(3)	14(4)	15(3)	-4(3)	1(3)
C(4)	30(4)	24(3)	26(4)	10(3)	2(4)	1(3)
C(5)	53(7)	38(4)	42(6)	7(4)	-9(5)	9(4)
C(6)	89(9)	35(4)	50(7)	14(4)	7(7)	14(6)
C(7)	96(9)	17(4)	62(8)	13(4)	24(7)	-7(5)
C(8)	65(7)	30(4)	62(7)	-3(5)	16(6)	-23(5)
C(9)	42(6)	35(4)	44(6)	3(4)	5(5)	-4(4)
C(10)	35(5)	41(4)	29(5)	-3(4)	-2(4)	9(4)
C(11)	33(5)	35(4)	50(6)	-16(4)	-13(4)	2(4)
C(12)	31(6)	46(5)	90(10)	-17(6)	-1(6)	-8(4)
C(13)	55(7)	22(4)	107(11)	-5(5)	-30(7)	-7(4)
C(14)	37(6)	25(3)	42(6)	-16(4)	-12(4)	3(3)
C(15)	61(6)	12(3)	43(6)	-6(3)	-3(5)	12(3)
C(16)	168(19)	61(7)	88(12)	6(7)	-80(12)	24(9)

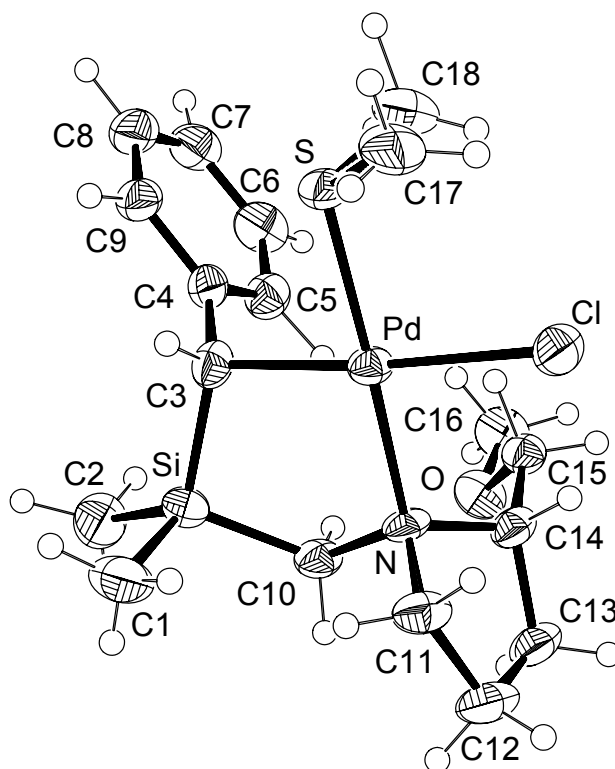
Verbindung (*trans,S,S,R*)-**82**

Abb. 73 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*trans,S,S,R*)-**82** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 41 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*trans,S,S,R*)-**82**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	2140(1)	4264(1)	174(1)	29(1)
Si	3198(1)	3326(1)	1637(1)	36(1)
Cl	372(1)	4992(1)	-548(1)	44(1)
S	3338(1)	3852(1)	-812(1)	36(1)
O	1941(4)	7375(3)	1689(2)	43(1)
N	1129(4)	4703(4)	1150(2)	30(1)
C(1)	2530(7)	1747(5)	1678(4)	56(2)
C(2)	4460(7)	3493(7)	2321(3)	58(2)
C(3)	3765(4)	3610(4)	713(2)	34(1)
C(4)	4864(4)	4458(4)	610(2)	34(1)
C(5)	4870(5)	5659(5)	849(3)	39(1)
C(6)	5903(6)	6428(6)	741(3)	49(1)
C(7)	6986(5)	5994(5)	396(3)	48(1)
C(8)	7009(5)	4798(5)	154(3)	48(1)
C(9)	5966(4)	4046(5)	255(2)	39(1)
C(10)	1996(5)	4559(4)	1788(2)	35(1)
C(11)	-15(5)	3892(5)	1245(3)	41(1)

C(12)	-893(5)	4586(6)	1764(3)	50(1)
C(13)	-437(5)	5922(5)	1737(3)	44(1)
C(14)	497(4)	5930(4)	1116(2)	33(1)
C(15)	1383(5)	7002(4)	1032(2)	33(1)
C(16)	2644(6)	8472(5)	1598(3)	49(1)
C(17)	2320(7)	3362(6)	-1529(3)	51(1)
C(18)	3727(7)	5359(6)	-1114(3)	54(1)

Tab. 42 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*trans,S,S,R*)-**82**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	28(1)	36(1)	23(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
Si	40(1)	42(1)	25(1)	3(1)	3(1)	2(1)
Cl	35(1)	67(1)	30(1)	-4(1)	-4(1)	7(1)
S	38(1)	47(1)	23(1)	-3(1)	5(1)	5(1)
O	53(2)	45(2)	32(2)	-5(1)	-6(2)	-5(2)
N	27(2)	44(2)	19(2)	-7(1)	8(1)	0(2)
C(1)	78(5)	44(3)	47(3)	7(2)	23(3)	-2(3)
C(2)	62(4)	80(5)	33(3)	-1(3)	-5(3)	19(3)
C(3)	29(2)	38(2)	34(2)	-3(2)	-4(2)	6(2)
C(4)	30(2)	42(3)	30(2)	3(2)	-4(2)	5(2)
C(5)	34(2)	42(2)	40(2)	-2(2)	-1(2)	1(2)
C(6)	44(3)	56(3)	47(3)	4(2)	-8(2)	-14(2)
C(7)	33(2)	66(3)	46(3)	13(2)	-4(2)	-11(2)
C(8)	29(2)	75(3)	41(2)	9(3)	-1(2)	5(2)
C(9)	34(2)	53(3)	29(2)	0(2)	1(2)	7(2)
C(10)	32(2)	51(3)	21(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
C(11)	34(2)	54(3)	35(2)	-2(2)	6(2)	-11(2)
C(12)	32(3)	83(4)	35(2)	-2(3)	9(2)	-8(2)
C(13)	30(2)	66(3)	37(2)	-7(2)	9(2)	6(2)
C(14)	27(2)	43(3)	29(2)	-7(2)	4(2)	4(2)
C(15)	34(2)	39(2)	26(2)	-3(2)	2(2)	2(2)
C(16)	54(4)	46(3)	48(3)	-5(2)	-7(3)	-12(2)
C(17)	65(4)	62(3)	25(2)	-7(2)	4(2)	2(3)
C(18)	56(4)	67(4)	37(3)	6(2)	7(3)	-15(3)

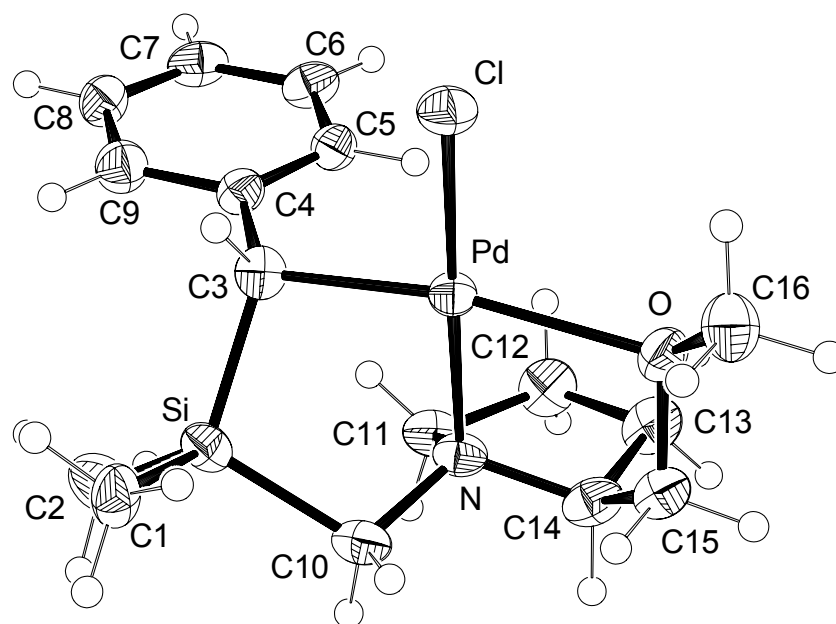
Verbindung (*cis,S,S,S*)-83

Abb. 74 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*cis,S,S,S*)-83 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 43 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*cis,S,S,S*)-83.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	7021(1)	1645(1)	1073(1)	24(1)
Cl	9560(2)	2468(2)	662(1)	31(1)
Si	5877(3)	-663(2)	509(1)	29(1)
N	4593(8)	947(5)	1399(3)	28(1)
O	5575(6)	3313(5)	1231(2)	31(1)
C(1)	5994(11)	-579(6)	-419(3)	35(2)
C(2)	5485(13)	-2215(7)	753(4)	48(2)
C(3)	7950(11)	10(5)	880(3)	28(1)
C(4)	8954(9)	-562(6)	1441(3)	28(1)
C(5)	9097(9)	-95(6)	2073(3)	28(1)
C(6)	9984(10)	-663(7)	2584(3)	34(2)
C(7)	10760(9)	-1736(7)	2467(3)	36(2)
C(8)	10672(10)	-2213(6)	1836(3)	33(2)
C(9)	9746(10)	-1634(8)	1331(3)	36(1)
C(10)	3989(10)	311(7)	789(3)	33(2)
C(11)	4611(10)	155(7)	1983(3)	32(2)
C(12)	4632(12)	954(8)	2582(4)	42(2)
C(13)	3929(11)	2127(7)	2342(3)	40(2)
C(14)	3458(9)	1943(6)	1604(3)	34(2)
C(15)	3734(9)	2987(6)	1181(3)	33(2)
C(16)	5999(11)	4291(7)	811(3)	37(2)

Tab. 44 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *(cis,S,S,S)*-**83**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	23(1)	25(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl	25(1)	33(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-5(1)
Si	33(1)	25(1)	29(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
N	23(3)	35(3)	24(3)	3(2)	2(2)	-6(2)
O	30(2)	30(2)	32(2)	1(2)	-1(2)	7(2)
C(1)	46(4)	29(4)	30(3)	-2(3)	-9(3)	15(3)
C(2)	56(5)	36(4)	52(5)	6(3)	-8(4)	-15(4)
C(3)	33(3)	26(3)	26(3)	5(2)	2(3)	0(3)
C(4)	26(3)	29(3)	28(3)	1(3)	-1(3)	3(3)
C(5)	28(3)	26(3)	30(3)	2(3)	-2(3)	3(3)
C(6)	29(3)	47(5)	25(3)	8(3)	-4(3)	4(3)
C(7)	30(3)	39(4)	40(3)	17(3)	-10(3)	2(4)
C(8)	35(4)	28(4)	36(4)	5(3)	-1(3)	5(3)
C(9)	36(3)	36(4)	35(3)	0(3)	-2(3)	3(4)
C(10)	27(3)	43(4)	29(3)	-1(3)	-4(3)	-6(3)
C(11)	31(3)	34(4)	32(3)	15(3)	-1(3)	-10(3)
C(12)	46(5)	50(5)	28(3)	4(3)	0(3)	5(4)
C(13)	40(4)	56(5)	24(3)	1(3)	4(3)	8(3)
C(14)	28(4)	49(5)	25(3)	5(3)	-1(2)	5(3)
C(15)	28(3)	38(4)	32(4)	2(3)	-1(3)	4(3)
C(16)	45(4)	29(4)	36(3)	3(3)	3(3)	1(3)

Daten der Quantenchemischen Berechnungen

Kartesische Atomkoordinaten der energie-minimierten Strukturen

Tab. 45 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-1**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-4.186083	-2.159173	-0.974639
2	C	-2.881074	-2.485056	-0.596448
3	C	-4.727216	-0.934873	-0.570515
4	C	-2.122788	-1.593224	0.168206
5	C	-3.966840	-0.046617	0.193611
6	C	-2.647541	-0.353584	0.571785
7	C	-1.821094	0.606036	1.396876
8	Si	-1.144420	2.149361	0.492586
9	Li	1.416885	-0.680326	0.225934
10	C	-2.559651	3.194113	-0.215391
11	C	-0.131993	1.651543	-1.067805
12	O	1.463152	-1.631667	-1.488291
13	C	-0.196435	3.190066	1.757854
14	N	1.233553	1.096643	-0.949447
15	C	1.205813	-3.012304	-1.737064
16	C	1.218436	-0.772277	-2.602413
17	C	1.763897	0.611611	-2.258904
18	C	2.229578	2.089392	-0.489001
19	C	3.310262	0.662233	-2.118922
20	C	3.575143	1.432804	-0.802643
21	C	1.873669	-1.347566	2.135747
22	C	1.930062	-0.264874	3.221261
23	C	3.297695	-1.906319	1.967717
24	C	0.994528	-2.490593	2.660592
25	H	-4.779124	-2.855364	-1.562205
26	H	-2.457669	-3.446812	-0.877864
27	H	-5.747287	-0.673628	-0.842488
28	H	-1.122057	-1.875285	0.489752
29	H	-4.408374	0.895051	0.512602
30	H	-0.968370	0.079173	1.845214
31	H	-2.417126	0.986609	2.239880
32	H	-3.117663	2.664460	-0.996524
33	H	-3.273967	3.476234	0.568606
34	H	-2.173900	4.123708	-0.653873
35	H	-0.760791	0.905330	-1.572341
36	H	-0.111241	2.529690	-1.744757
37	H	-0.901694	3.580064	2.503816
38	H	0.300714	4.052833	1.297549
39	H	0.556548	2.605734	2.298588
40	H	0.157375	-3.165205	-2.026116
41	H	1.413632	-3.543808	-0.806843
42	H	1.864290	-3.386162	-2.532646
43	H	0.139435	-0.747612	-2.814526

44	H	1.731082	-1.160479	-3.495094
45	H	1.440475	1.299885	-3.060388
46	H	2.112142	3.034473	-1.052233
47	H	2.092403	2.306094	0.571808
48	H	3.744729	1.175973	-2.982647
49	H	3.741315	-0.342892	-2.085106
50	H	4.380062	2.168381	-0.894455
51	H	3.850646	0.742208	0.001940
52	H	0.938080	0.158738	3.445497
53	H	2.584775	0.577642	2.942822
54	H	2.324802	-0.653728	4.191033
55	H	4.020236	-1.138635	1.643145
56	H	3.347964	-2.724646	1.230183
57	H	3.704736	-2.325298	2.919769
58	H	0.936271	-3.336941	1.955794
59	H	-0.039890	-2.170842	2.861886
60	H	1.378345	-2.916209	3.619257

Tab. 46 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-1**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-4.507505	-1.158109	-1.096938
2	C	-3.322530	-0.956893	-1.808697
3	C	-4.604913	-0.635243	0.199083
4	C	-2.258789	-0.254560	-1.235313
5	C	-3.544466	0.070776	0.763515
6	C	-2.331203	0.291841	0.067742
7	C	-1.196185	1.006322	0.714867
8	Si	-0.249848	2.305067	-0.256823
9	Li	0.611551	-0.710486	0.375318
10	C	-1.295782	3.343088	-1.457581
11	C	1.071295	1.478390	-1.405110
12	O	0.864175	-2.066204	-1.050886
13	C	0.589335	3.498580	0.959760
14	N	1.946626	0.464277	-0.765000
15	C	0.049233	-3.203386	-1.344229
16	C	1.546657	-1.537839	-2.191684
17	C	2.560523	-0.498557	-1.716781
18	C	3.095805	1.068244	-0.058260
19	C	3.763547	-1.098878	-0.947999
20	C	4.048202	-0.104571	0.208140
21	C	0.241710	-0.839624	2.532584
22	C	1.094636	0.153093	3.327033
23	C	1.031466	-2.152100	2.363255
24	C	-1.030247	-1.154398	3.324736
25	H	-5.336931	-1.702632	-1.540512
26	H	-3.225574	-1.341221	-2.822873
27	H	-5.518544	-0.775177	0.773383
28	H	-1.357029	-0.109341	-1.826719
29	H	-3.647048	0.468433	1.771070
30	H	-0.449640	0.111308	1.443332

31	H	-1.567135	1.532029	1.607850
32	H	-1.841445	2.717314	-2.173862
33	H	-2.042135	3.929608	-0.907114
34	H	-0.675653	4.048558	-2.027806
35	H	0.503668	0.982179	-2.202658
36	H	1.692011	2.240114	-1.915028
37	H	-0.169962	4.128248	1.442306
38	H	1.293769	4.170459	0.451988
39	H	1.130910	2.978832	1.758441
40	H	-0.726040	-2.947323	-2.076613
41	H	-0.425081	-3.506407	-0.409681
42	H	0.670107	-4.024027	-1.727297
43	H	0.809898	-1.104186	-2.883946
44	H	2.067996	-2.348897	-2.720873
45	H	2.921543	0.041395	-2.611546
46	H	3.576856	1.821637	-0.708920
47	H	2.764196	1.576281	0.849930
48	H	4.621911	-1.214172	-1.617618
49	H	3.518616	-2.092349	-0.558822
50	H	5.091444	0.224919	0.233434
51	H	3.829430	-0.564247	1.177062
52	H	0.577561	1.114617	3.460170
53	H	2.057698	0.367846	2.838038
54	H	1.336988	-0.220918	4.342492
55	H	1.978489	-2.030700	1.810435
56	H	0.448426	-2.929259	1.846099
57	H	1.316243	-2.587291	3.344797
58	H	-1.670474	-1.880158	2.804959
59	H	-1.637002	-0.254288	3.495886
60	H	-0.799372	-1.578017	4.323130

Tab. 47 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-2**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.811215	4.097200	1.455689
2	C	-0.459857	3.532264	1.602516
3	C	1.586557	3.692001	0.356654
4	C	-0.939819	2.584250	0.696528
5	C	1.112735	2.752381	-0.551833
6	C	-0.177471	2.144648	-0.430455
7	C	-0.622964	1.122727	-1.357588
8	Si	-2.333566	0.496236	-1.584452
9	Li	-0.092703	-0.291182	0.110592
10	C	-3.780022	1.738070	-1.642563
11	C	-2.781392	-0.634863	-0.054446
12	O	0.304872	-0.620427	2.008453
13	C	-2.418154	-0.523085	-3.189251
14	N	-1.693263	-1.574563	0.326064
15	C	1.121789	0.244148	2.810122
16	C	-0.964260	-0.925209	2.606097
17	C	-1.663470	-1.987270	1.755679

18	C	-1.689606	-2.820871	-0.459447
19	C	-0.954123	-3.371768	1.769141
20	C	-0.697968	-3.715690	0.284095
21	C	4.069334	-0.822670	-1.040911
22	C	3.578442	-2.158846	-1.619077
23	C	4.784579	-1.031431	0.302701
24	C	4.975105	-0.088261	-2.040737
25	H	1.179063	4.841321	2.156886
26	H	-1.099094	3.844396	2.427706
27	H	2.573526	4.126008	0.202870
28	H	-1.950211	2.204089	0.836143
29	H	1.734691	2.471889	-1.401066
30	H	3.189118	-0.185920	-0.860993
31	H	-0.000319	1.043829	-2.254858
32	H	-3.807238	2.392834	-0.763171
33	H	-3.681796	2.386396	-2.522698
34	H	-4.751614	1.228589	-1.711213
35	H	-2.943477	0.048061	0.790708
36	H	-3.732480	-1.186753	-0.178489
37	H	-2.470871	0.151611	-4.053792
38	H	-3.306936	-1.166979	-3.222823
39	H	-1.534340	-1.157470	-3.329649
40	H	0.634143	1.214820	2.952345
41	H	2.057208	0.388286	2.266716
42	H	1.327054	-0.228253	3.779585
43	H	-1.559305	-0.002586	2.672159
44	H	-0.808831	-1.303757	3.626759
45	H	-2.691567	-2.088002	2.144704
46	H	-2.698916	-3.274053	-0.466343
47	H	-1.409874	-2.619738	-1.496954
48	H	-1.606295	-4.116779	2.237085
49	H	-0.024368	-3.345092	2.345849
50	H	-0.844786	-4.777276	0.061603
51	H	0.328957	-3.457767	-0.001324
52	H	3.032646	-2.011482	-2.559197
53	H	-2.677721	-0.918930	
54	H	4.424272	-2.829003	-1.825414
55	H	4.134012	-1.534704	1.029838
56	H	5.101933	-0.076043	0.738855
57	H	5.681295	-1.653396	0.175105
58	H	5.299104	0.882751	-1.646485
59	H	4.457002	0.091806	-2.990698
60	H	5.876053	-0.678660	-2.257794

Tab. 48 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-3**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-5.798626	0.786710	0.256989
2	C	-5.374273	-0.120068	1.232336
3	C	-4.851147	1.382205	-0.580502
4	C	-4.018134	-0.430548	1.361145
5	C	-3.495861	1.069716	-0.448078
6	C	-3.054721	0.153376	0.521349
7	C	-1.590625	-0.203387	0.648116
8	Si	-1.046506	-1.699564	-0.410017
9	Li	1.703579	0.815889	0.263505
10	C	-2.029914	-3.245284	0.072426
11	C	0.766201	-2.140702	0.074162
12	O	2.842605	0.331149	1.786000
13	C	-1.294525	-1.353034	-2.251239
14	N	1.882383	-1.244069	-0.296159
15	C	3.015719	1.025481	3.019798
16	C	3.170576	-1.057474	1.830585
17	C	3.154338	-1.595357	0.400869
18	C	2.217069	-1.298099	-1.736805
19	C	4.283244	-1.024214	-0.499548
20	C	3.586648	-0.620126	-1.822359
21	C	1.193620	2.673588	-0.505370
22	C	0.509013	2.649201	-1.878118
23	C	2.534618	3.408154	-0.672385
24	C	0.325428	3.517676	0.438562
25	H	-6.852612	1.033209	0.157295
26	H	-6.098089	-0.582768	1.899341
27	H	-5.164167	2.100434	-1.334529
28	H	-3.701006	-1.130948	2.131874
29	H	-2.768187	1.554459	-1.094883
30	H	-1.354121	-0.436856	1.696592
31	H	-0.966751	0.658734	0.371627
32	H	-1.870198	-3.527310	1.121239
33	H	-3.105254	-3.080566	-0.063549
34	H	-1.745457	-4.104237	-0.549020
35	H	0.740294	-2.212502	1.170669
36	H	0.985876	-3.167318	-0.282708
37	H	-2.367436	-1.285915	-2.470853
38	H	-0.881385	-2.156920	-2.873703
39	H	-0.839583	-0.407086	-2.566148
40	H	2.381463	0.589488	3.803922
41	H	2.721015	2.060909	2.841575
42	H	4.066725	0.988148	3.336086
43	H	2.448566	-1.582843	2.474253
44	H	4.171672	-1.194078	2.265959
45	H	3.247775	-2.694728	0.462376
46	H	2.275941	-2.350534	-2.072768
47	H	1.449100	-0.794689	-2.327170
48	H	5.051074	-1.787512	-0.662249
49	H	4.771839	-0.164965	-0.029751

50	H	4.144977	-0.934216	-2.709426
51	H	3.462603	0.466744	-1.878646
52	H	-0.484762	2.173997	-1.844926
53	H	1.099016	2.104429	-2.633689
54	H	0.346449	3.673219	-2.293564
55	H	3.211644	2.901520	-1.380383
56	H	3.083402	3.508080	0.278816
57	H	2.404969	4.446584	-1.062965
58	H	0.775331	3.626556	1.439298
59	H	-0.679386	3.092407	0.586601
60	H	0.169595	4.555697	0.056646

Tab. 49 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-2**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-5.377350	-0.386344	-0.472450
2	C	-4.566342	-0.755630	-1.550809
3	C	-4.776342	0.196969	0.647839
4	C	-3.188509	-0.539627	-1.508242
5	C	-3.396976	0.405291	0.690363
6	C	-2.555649	0.047043	-0.388445
7	C	-1.077352	0.242541	-0.347139
8	Si	-0.457569	1.979049	0.009634
9	Li	1.037054	-0.802439	0.002680
10	C	-1.297833	3.349227	-1.003632
11	C	1.371721	1.967094	-0.608256
12	O	2.082967	-1.346250	-1.600125
13	C	-0.546980	2.491670	1.837683
14	N	2.249029	0.921821	-0.017296
15	C	1.729267	-2.292464	-2.609710
16	C	2.953916	-0.309508	-2.066529
17	C	3.398504	0.536670	-0.874776
18	C	2.863415	1.353968	1.258814
19	C	4.359861	-0.190582	0.087957
20	C	4.054965	0.403952	1.487627
21	C	-0.138102	-1.984898	1.393526
22	C	-0.942676	-1.657792	2.653778
23	C	1.285016	-2.381810	1.832810
24	C	-0.781984	-3.168940	0.665256
25	H	-6.451272	-0.551180	-0.503263
26	H	-5.009483	-1.211503	-2.434200
27	H	-5.385285	0.486859	1.501971
28	H	-2.579078	-0.828576	-2.363587
29	H	-2.958841	0.838946	1.585906
30	H	-0.675334	-0.028762	-1.342344
31	H	-0.583319	-0.736449	0.519913
32	H	-1.183167	3.183228	-2.082516
33	H	-2.374206	3.372140	-0.793297
34	H	-0.891550	4.342654	-0.768952
35	H	1.291992	1.774970	-1.686531
36	H	1.853774	2.958027	-0.514543

37	H	-1.577702	2.749891	2.110885
38	H	0.068466	3.380856	2.030140
39	H	-0.221770	1.696339	2.518089
40	H	1.218059	-1.795508	-3.445126
41	H	1.055890	-3.016546	-2.148298
42	H	2.625554	-2.806436	-2.981163
43	H	2.423845	0.292358	-2.818756
44	H	3.833667	-0.756441	-2.552373
45	H	3.887617	1.442730	-1.279754
46	H	3.214847	2.396676	1.162171
47	H	2.125958	1.330279	2.065150
48	H	5.401023	-0.044577	-0.217235
49	H	4.162451	-1.267395	0.075257
50	H	4.909902	0.948431	1.900331
51	H	3.802693	-0.387436	2.198859
52	H	-1.988727	-1.427180	2.419651
53	H	-0.529434	-0.790658	3.191355
54	H	-0.948879	-2.503798	3.370785
55	H	1.782769	-1.582889	2.404081
56	H	1.949046	-2.656291	0.993565
57	H	1.276397	-3.270873	2.498393
58	H	-0.209343	-3.474084	-0.226221
59	H	-1.798909	-2.931239	0.327818
60	H	-0.853209	-4.069654	1.308997

Tab. 50 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-4**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-4.407776	-1.917421	0.044216
2	C	-3.880201	-1.738425	1.329881
3	C	-3.510126	-2.003254	-1.026690
4	C	-2.504677	-1.652569	1.534346
5	C	-2.133185	-1.907292	-0.824945
6	C	-1.563956	-1.731450	0.467767
7	C	-0.130691	-1.579137	0.714976
8	Si	1.268510	-2.442195	-0.108106
9	Li	0.557472	0.366453	0.348458
10	C	1.898965	-4.042228	0.723309
11	C	2.771191	-1.222755	0.109975
12	O	1.285093	1.728181	1.592273
13	C	1.053568	-2.871368	-1.951995
14	N	2.503314	0.165639	-0.356897
15	C	0.657047	2.128104	2.811417
16	C	2.698504	1.517605	1.718565
17	C	3.278984	1.225806	0.335609
18	C	2.776666	0.366799	-1.791702
19	C	3.251698	2.441629	-0.630781
20	C	2.708744	1.886131	-1.971536
21	C	-2.740731	2.850670	-0.298111
22	C	-1.534397	2.108235	-0.896623
23	C	-2.591812	4.370877	-0.461056

24	C	-4.053270	2.346603	-0.915907
25	H	-5.480113	-1.993324	-0.116112
26	H	-4.549498	-1.675820	2.186896
27	H	-3.886772	-2.145375	-2.038770
28	H	-2.127009	-1.530863	2.549416
29	H	-1.475952	-1.967464	-1.688302
30	H	0.074399	-1.556592	1.800325
31	H	-2.771327	2.625371	0.779178
32	H	2.095895	-3.887133	1.792539
33	H	1.140460	-4.832167	0.647617
34	H	2.822437	-4.421143	0.262410
35	H	2.937591	-1.183537	1.195846
36	H	3.719256	-1.589492	-0.326129
37	H	0.318797	-3.678290	-2.067834
38	H	2.002657	-3.231482	-2.372131
39	H	0.710250	-2.033441	-2.569940
40	H	0.796694	1.366671	3.590228
41	H	-0.408273	2.241584	2.601367
42	H	1.067897	3.086270	3.156008
43	H	2.873934	0.684045	2.414186
44	H	3.168957	2.417306	2.141187
45	H	4.321781	0.892793	0.487795
46	H	3.783896	-0.014619	-2.044583
47	H	2.054278	-0.180281	-2.402545
48	H	4.259446	2.855011	-0.741401
49	H	2.612986	3.242297	-0.244590
50	H	3.287888	2.224189	-2.836414
51	H	1.671430	2.202744	-2.128050
52	H	-1.634594	1.024482	-0.750575
53	H	-0.596541	2.460562	-0.441576
54	H	-1.460738	2.290111	-1.977689
55	H	-1.668494	4.739100	0.005526
56	H	-3.434323	4.904424	-0.003622
57	H	-2.561447	4.648495	-1.523828
58	H	-4.919225	2.850400	-0.468204
59	H	-4.174278	1.267648	-0.767604
60	H	-4.075099	2.544596	-1.996713

Tab. 51 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-5**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	4.209684	-1.317853	0.148313
2	C	3.310504	-0.869628	1.121294
3	C	4.034633	-0.859543	-1.168162
4	C	2.262879	-0.005290	0.795979
5	C	2.996900	0.004397	-1.498376
6	C	2.052573	0.479718	-0.532881
7	C	0.945096	1.332665	-0.914028
8	Si	-0.156650	2.292447	0.195521
9	Li	-0.215097	-0.428454	-0.874612
10	C	0.606199	3.277436	1.640463

11	C	-1.364129	1.046453	1.097017
12	O	-0.428979	-2.284572	-0.257443
13	C	-1.159992	3.533479	-0.841367
14	N	-1.926583	0.011231	0.190376
15	C	0.634042	-3.247391	-0.257605
16	C	-1.106982	-2.182166	1.003752
17	C	-2.324330	-1.271666	0.831029
18	C	-3.100307	0.471681	-0.571579
19	C	-3.427756	-1.866584	-0.090507
20	C	-3.653599	-0.809536	-1.195316
21	H	5.029920	-1.982525	0.405637
22	H	3.432826	-1.183466	2.157436
23	H	4.727885	-1.175472	-1.946421
24	H	1.615624	0.344607	1.598224
25	H	2.898711	0.351115	-2.526443
26	H	1.038837	1.751685	-1.921123
27	H	1.247464	2.658347	2.279562
28	H	1.231510	4.090846	1.250410
29	H	-0.166272	3.729169	2.278984
30	H	-0.761673	0.532230	1.858483
31	H	-2.179192	1.550511	1.650554
32	H	-0.526031	4.391163	-1.102129
33	H	-2.027997	3.924034	-0.293792
34	H	-1.520427	3.101928	-1.783370
35	H	1.406410	-2.970041	0.468208
36	H	1.066086	-3.242326	-1.259890
37	H	0.235628	-4.245179	-0.032050
38	H	-0.407428	-1.785602	1.754118
39	H	-1.427719	-3.181647	1.331255
40	H	-2.735437	-1.084724	1.838133
41	H	-3.844183	0.931491	0.106242
42	H	-2.807462	1.228722	-1.303856
43	H	-4.343460	-2.030405	0.487362
44	H	-3.128783	-2.832844	-0.508521
45	H	-4.705143	-0.713738	-1.483709
46	H	-3.085875	-1.065831	-2.097998

Tab. 52 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-3**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-5.427065	1.004311	-0.662180
2	C	-4.999299	-0.210693	-0.115862
3	C	-4.449720	1.952567	-0.995332
4	C	-3.646453	-0.474838	0.093557
5	C	-3.099736	1.690704	-0.788414
6	C	-2.628012	0.465040	-0.232570
7	C	-1.206755	0.239895	-0.030735
8	Si	-0.527497	-1.325983	0.636858
9	Li	0.906539	0.884517	-0.182520
10	C	-1.074043	-1.769121	2.412134
11	C	1.413222	-1.232611	0.869452
12	O	2.324308	2.026315	0.516987
13	C	-0.884565	-2.888711	-0.404409
14	N	2.189166	-0.587512	-0.219420
15	C	2.182381	3.268319	1.213075
16	C	3.372448	1.192387	1.040943
17	C	3.514720	-0.042343	0.146362
18	C	2.424865	-1.442202	-1.393932
19	C	4.193503	0.232421	-1.218597
20	C	3.417634	-0.637453	-2.245980
21	H	-6.482641	1.206383	-0.823249
22	H	-5.731258	-0.970354	0.154582
23	H	-4.744888	2.909256	-1.424152
24	H	-3.375922	-1.435340	0.524005
25	H	-2.368046	2.451814	-1.063217
26	H	-0.704553	1.147902	-0.383260
27	H	-0.816925	-0.964277	3.112700
28	H	-2.158310	-1.915760	2.478276
29	H	-0.596141	-2.695967	2.760881
30	H	1.591202	-0.669049	1.795115
31	H	1.798358	-2.250917	1.062849
32	H	-1.964668	-3.048081	-0.506823
33	H	-0.462394	-3.789796	0.062631
34	H	-0.481858	-2.808299	-1.421507
35	H	1.954303	3.094814	2.272625
36	H	1.354789	3.805638	0.746009
37	H	3.102133	3.860084	1.124264
38	H	3.119910	0.917977	2.074885
39	H	4.315370	1.756532	1.060335
40	H	4.097341	-0.791733	0.713751
41	H	2.862785	-2.406273	-1.077106
42	H	1.481241	-1.654295	-1.902644
43	H	5.257162	-0.022380	-1.174815
44	H	4.123947	1.294699	-1.475428
45	H	4.076146	-1.292507	-2.824182
46	H	2.880874	-0.003831	-2.960005

Tab. 53 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-6**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	-3.791052	-1.780952	1.022231
2	C	-2.720763	-1.208782	1.706928
3	C	-4.028109	-1.357422	-0.300756
4	C	-1.895330	-0.252606	1.099347
5	C	-3.224527	-0.407695	-0.910709
6	C	-2.112725	0.211158	-0.241977
7	C	-1.230080	1.111339	-0.929735
8	Si	-0.010815	2.333552	-0.303700
9	Li	-0.079677	-0.619739	-0.377961
10	C	0.241544	3.705285	-1.595102
11	C	1.738295	1.479682	-0.196594
12	O	1.010646	-1.930916	-1.336321
13	C	-0.388978	3.170340	1.366571
14	N	1.699204	0.130083	0.430965
15	C	0.582765	-2.590695	-2.528537
16	C	2.345135	-1.411607	-1.412221
17	C	2.725832	-0.831367	-0.051103
18	C	1.872150	0.163862	1.894229
19	C	2.842696	-1.894002	1.077603
20	C	2.051740	-1.307028	2.273673
21	H	-4.428964	-2.522304	1.495012
22	H	-2.519325	-1.496924	2.737770
23	H	-4.864638	-1.777015	-0.857787
24	H	-1.113850	0.209301	1.701407
25	H	-3.445091	-0.093879	-1.929820
26	H	-1.535813	1.318874	-1.959541
27	H	0.420082	3.284909	-2.593611
28	H	-0.649267	4.342303	-1.662487
29	H	1.094287	4.351773	-1.347579
30	H	2.033165	1.350935	-1.246979
31	H	2.533476	2.090215	0.273035
32	H	-1.275755	3.809000	1.263511
33	H	0.445224	3.806553	1.692923
34	H	-0.602830	2.460481	2.174026
35	H	0.600309	-1.899481	-3.381766
36	H	-0.439913	-2.931369	-2.355120
37	H	1.227901	-3.453835	-2.739209
38	H	2.386345	-0.646857	-2.201804
39	H	3.040132	-2.219967	-1.682836
40	H	3.693932	-0.314376	-0.181135
41	H	2.771946	0.751504	2.157276
42	H	1.015414	0.643317	2.375441
43	H	3.895687	-2.055516	1.330678
44	H	2.430755	-2.857518	0.762191
45	H	2.572493	-1.428612	3.228607
46	H	1.073586	-1.792324	2.364205

Tab. 54 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-7**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	-0.399760	2.276304	0.120309
2	C	1.489475	2.052617	0.488706
3	N	2.097863	0.849012	-0.136187
4	Li	0.506458	-0.603779	0.074671
5	C	-1.122608	0.689040	0.683914
6	C	-2.454282	0.157380	0.436926
7	C	-3.055531	-0.768268	1.340716
8	C	-4.299656	-1.348390	1.107772
9	C	-5.036165	-1.039636	-0.044764
10	C	-4.482551	-0.123852	-0.947556
11	C	-3.234964	0.457251	-0.717852
12	O	1.807299	-1.416151	1.464704
13	O	0.185617	-2.186588	-1.088501
14	C	2.585246	1.087512	-1.505081
15	C	3.419745	-0.157249	-1.825049
16	C	3.262479	0.294602	0.593280
17	C	4.022189	-0.562033	-0.454844
18	C	2.819149	-0.474857	1.835450
19	C	1.340138	-2.201306	2.559296
20	C	-1.044619	-2.315285	-1.814409
21	C	1.032160	-3.318702	-1.247733
22	C	-0.848784	3.869604	1.077747
23	C	-0.647285	2.711634	-1.722346
24	H	2.099898	2.946509	0.258959
25	H	1.540460	1.928860	1.579242
26	H	-0.808470	0.495052	1.725082
27	H	-2.516455	-1.022615	2.253539
28	H	-4.705673	-2.045167	1.840230
29	H	-6.010467	-1.486329	-0.224884
30	H	-5.034011	0.150155	-1.846239
31	H	-2.850188	1.164314	-1.448298
32	H	1.748250	1.243576	-2.190624
33	H	3.214321	1.998045	-1.534070
34	H	2.774772	-0.952482	-2.213905
35	H	4.185085	0.044789	-2.581078
36	H	3.916185	1.116044	0.942476
37	H	3.891217	-1.631488	-0.261199
38	H	5.096029	-0.354154	-0.404504
39	H	2.414805	0.204089	2.600405
40	H	3.677118	-1.005773	2.275581
41	H	2.157283	-2.803891	2.979934
42	H	0.916015	-1.562277	3.345697
43	H	0.560458	-2.860246	2.171694
44	H	-1.652493	-1.438945	-1.589604
45	H	-0.840102	-2.374677	-2.892488
46	H	-1.580145	-3.217676	-1.492109
47	H	1.316941	-3.446085	-2.302215
48	H	1.924146	-3.147544	-0.642640
49	H	0.524773	-4.231104	-0.902977

50	H	-1.919300	4.089032	0.971681
51	H	-0.292566	4.748239	0.719629
52	H	-0.648767	3.758799	2.151955
53	H	-1.647041	3.133529	-1.887787
54	H	-0.544994	1.847001	-2.389825
55	H	0.076993	3.473959	-2.041346

Tab. 55 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-4**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	0.773611	-1.966729	-0.110656
2	C	1.377282	-0.257531	0.049916
3	C	2.743324	0.199689	0.124121
4	C	3.881765	-0.658043	0.048205
5	C	5.185600	-0.175575	0.128053
6	C	5.451846	1.192201	0.278931
7	C	4.357113	2.065244	0.349752
8	C	3.052415	1.586992	0.278414
9	C	0.875204	-2.788268	-1.839775
10	C	1.581192	-3.231556	1.070350
11	C	-1.076175	-2.036965	0.479589
12	N	-2.018824	-1.019933	-0.057184
13	C	-2.546969	-1.360008	-1.392413
14	C	-3.706440	-0.377523	-1.600787
15	C	-3.227170	-0.802927	0.779699
16	C	-4.247928	-0.121725	-0.168828
17	C	-2.890680	0.002358	2.032927
18	O	-2.149231	1.170913	1.648590
19	C	-1.749724	1.976251	2.760541
20	O	-0.941653	2.231355	-1.166317
21	C	-1.842313	3.335794	-1.137421
22	C	0.078804	2.373481	-2.169580
23	Li	-0.998627	0.730058	0.097851
24	H	0.723288	0.609484	-0.054703
25	H	3.734141	-1.726877	-0.085874
26	H	6.012113	-0.882400	0.064229
27	H	6.471671	1.563133	0.338275
28	H	4.524114	3.135451	0.469647
29	H	2.226263	2.295537	0.359324
30	H	0.344748	-2.212000	-2.608784
31	H	1.925360	-2.841573	-2.157203
32	H	0.477032	-3.813578	-1.846394
33	H	2.584475	-3.527019	0.742031
34	H	1.675992	-2.823838	2.084256
35	H	0.978491	-4.149784	1.124298
36	H	-1.013091	-1.895288	1.565511
37	H	-1.502031	-3.047502	0.326138
38	H	-1.760430	-1.280233	-2.147139
39	H	-2.910846	-2.403672	-1.398410
40	H	-3.338614	0.553118	-2.046192
41	H	-4.467605	-0.783736	-2.273946

42	H	-3.625760	-1.776690	1.118531
43	H	-4.323954	0.950387	0.040623
44	H	-5.244866	-0.549727	-0.022708
45	H	-3.813433	0.305473	2.548755
46	H	-2.283969	-0.586067	2.734768
47	H	-2.631283	2.343395	3.302434
48	H	-1.107177	1.403877	3.441552
49	H	-1.187466	2.821884	2.359384
50	H	-1.302446	4.267213	-0.918611
51	H	-2.359496	3.437595	-2.101550
52	H	-2.572463	3.140918	-0.348973
53	H	-0.381640	2.412243	-3.165571
54	H	0.655396	3.289243	-1.990999
55	H	0.734790	1.505109	-2.085126

Tab. 56 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-8**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	-0.173336	2.457184	0.377855
2	C	0.916962	1.838462	-1.107726
3	N	1.722203	0.627263	-0.797910
4	Li	0.390163	-0.495403	0.481678
5	C	-1.080007	1.020787	1.060472
6	O	0.366265	-1.817273	-1.061493
7	O	1.091756	-1.626253	1.990158
8	C	3.050017	0.937381	-0.243057
9	C	3.794012	-0.399427	-0.293873
10	C	-2.198774	0.321628	0.463037
11	C	1.977040	-0.264573	-1.957317
12	C	-2.588553	0.456694	-0.905771
13	C	3.255738	-1.065738	-1.583778
14	C	0.757708	-1.134390	-2.257530
15	C	-0.728762	-2.719963	-1.263816
16	C	-3.647230	-0.263081	-1.459749
17	C	-4.386454	-1.173491	-0.694429
18	C	0.947172	-1.219936	3.351045
19	C	1.537956	-2.973132	1.863354
20	C	-4.038887	-1.324833	0.657413
21	C	-2.987190	-0.605391	1.215643
22	C	-1.147646	3.921393	-0.366820
23	C	0.944147	3.190153	1.737348
24	H	1.567030	2.621894	-1.542110
25	H	0.204698	1.572904	-1.899856
26	H	-1.096269	0.992399	2.156484
27	H	2.960657	1.352962	0.764664
28	H	3.561532	1.692975	-0.870331
29	H	3.540643	-1.000494	0.585836
30	H	4.880839	-0.267907	-0.305472
31	H	2.171094	0.339567	-2.862571
32	H	-2.067315	1.173505	-1.537130
33	H	3.032095	-2.125569	-1.426321

34	H	3.984497	-1.006395	-2.399057
35	H	-0.087067	-0.530561	-2.617479
36	H	1.006766	-1.870026	-3.037602
37	H	-0.446987	-3.496859	-1.988123
38	H	-1.618080	-2.181510	-1.608279
39	H	-0.944307	-3.179087	-0.297185
40	H	-3.906991	-0.098951	-2.505140
41	H	-5.216434	-1.726541	-1.125998
42	H	0.586001	-0.191208	3.339915
43	H	1.914104	-1.274800	3.870726
44	H	0.218272	-1.859167	3.867798
45	H	2.519956	-3.102015	2.340646
46	H	1.616113	-3.185780	0.796104
47	H	0.819446	-3.663495	2.327604
48	H	-4.606076	-2.009018	1.287473
49	H	-2.756214	-0.737423	2.272540
50	H	-1.757514	4.400324	0.410217
51	H	-1.833461	3.604114	-1.162036
52	H	-0.480371	4.687891	-0.786035
53	H	0.335343	3.745640	2.463050
54	H	1.681759	3.891722	1.325770
55	H	1.489377	2.418655	2.296255

Tab. 57 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-9**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	1.788573	-1.192713	1.857940
2	C	1.669772	-2.326778	0.285857
3	N	0.366634	-2.242529	-0.432662
4	Li	-0.128025	-0.100053	-0.182987
5	C	1.315946	0.508155	1.364999
6	O	0.277297	-0.024960	-2.165894
7	C	-0.578910	-3.285263	0.005266
8	C	-1.676814	-3.309778	-1.067902
9	C	2.140067	1.428256	0.604623
10	C	0.459502	-2.415197	-1.903340
11	C	3.248852	1.024541	-0.201969
12	C	-0.977775	-2.777813	-2.345934
13	C	1.024756	-1.171185	-2.585064
14	C	0.694367	1.179972	-2.821144
15	C	3.998560	1.924457	-0.957561
16	C	3.694950	3.291056	-0.969917
17	C	2.624236	3.728452	-0.176211
18	C	1.878346	2.833413	0.584695
19	C	3.550010	-1.526262	2.515232
20	C	0.591281	-1.831619	3.197689
21	H	1.919314	-3.387152	0.478337
22	H	2.451047	-1.960048	-0.391303
23	H	0.691666	1.016560	2.111176
24	H	-0.948855	-3.071572	1.012288
25	H	-0.064344	-4.263946	0.047087

26	H	-2.514520	-2.664008	-0.784991
27	H	-2.082927	-4.317744	-1.199280
28	H	1.142914	-3.253128	-2.140201
29	H	3.545365	-0.021797	-0.208643
30	H	-1.490614	-1.893174	-2.735848
31	H	-0.956271	-3.522608	-3.148046
32	H	2.083456	-1.019589	-2.334440
33	H	0.947417	-1.281507	-3.677643
34	H	0.531731	1.092816	-3.904343
35	H	1.746462	1.394218	-2.606686
36	H	0.079585	1.988297	-2.421352
37	H	4.843076	1.552516	-1.536665
38	H	4.285590	3.992364	-1.553052
39	H	2.376869	4.788576	-0.141050
40	H	1.069744	3.215761	1.206670
41	H	3.713951	-0.971113	3.447899
42	H	4.327784	-1.205850	1.811488
43	H	3.709058	-2.592752	2.728663
44	H	0.759632	-1.291320	4.138872
45	H	0.746808	-2.899092	3.402602
46	H	-0.463389	-1.693296	2.929906
47	N	-2.119163	0.674415	0.131310
48	C	-2.018859	2.126804	0.442855
49	C	-3.430571	2.691132	0.798807
50	N	-4.447018	1.625269	0.741791
51	C	-4.475640	1.062440	-0.618766
52	C	-3.066151	0.508316	-1.001228
53	C	-4.071485	0.562924	1.690154
54	C	-2.671699	-0.023231	1.324360
55	H	-3.726126	3.479703	0.097452
56	H	-3.448494	3.123157	1.805819
57	H	-1.582998	2.627985	-0.428546
58	H	-1.310942	2.239475	1.268669
59	H	-4.799099	1.850882	-1.308100
60	H	-5.236451	0.273241	-0.642349
61	H	-2.644185	1.031681	-1.866030
62	H	-3.111453	-0.555997	-1.253099
63	H	-4.081054	0.988804	2.699865
64	H	-4.842211	-0.216018	1.654505
65	H	-2.729996	-1.091905	1.089887
66	H	-1.951493	0.098579	2.139356

Tab. 58 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-5**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	-1.510609	-1.893011	-1.066725
2	C	-1.743275	-0.367726	-0.105244
3	C	-2.970594	0.326570	0.199057
4	C	-4.227262	0.034312	-0.412776
5	C	-5.394529	0.720384	-0.088233
6	C	-5.396412	1.756776	0.855728
7	C	-4.179114	2.076308	1.472638
8	C	-3.012710	1.382885	1.162292
9	C	-2.937305	-3.151362	-0.927157
10	C	-1.156141	-1.744314	-2.947352
11	C	-0.037191	-2.886032	-0.279171
12	N	1.278156	-2.195937	-0.138443
13	C	2.117572	-2.340095	-1.346672
14	C	3.535662	-1.951137	-0.898579
15	C	2.126490	-2.737168	0.956389
16	C	1.607403	-2.314825	2.327936
17	O	1.408030	-0.893361	2.334596
18	C	0.890670	-0.408408	3.576148
19	C	3.551390	-2.234932	0.627579
20	Li	0.803098	-0.301145	0.547394
21	C	1.016077	4.069560	-0.100663
22	C	0.552645	2.679380	0.437817
23	N	2.161692	3.911120	-1.012396
24	C	3.276630	3.298709	-0.275519
25	C	2.844301	1.921306	0.321777
26	N	1.448312	1.603816	-0.083200
27	C	1.770473	3.022971	-2.119554
28	C	1.365539	1.617565	-1.573429
29	H	-0.889048	0.209572	0.260022
30	H	-4.277483	-0.738853	-1.174949
31	H	-6.320869	0.448502	-0.593084
32	H	-6.309368	2.293172	1.100472
33	H	-4.141237	2.870449	2.218069
34	H	-2.095858	1.634759	1.696225
35	H	-3.749733	-2.939190	-1.631923
36	H	-2.576246	-4.165251	-1.151182
37	H	-3.368287	-3.156317	0.080936
38	H	-2.028206	-1.303310	-3.449018
39	H	-0.960295	-2.717801	-3.421106
40	H	-0.304597	-1.085897	-3.164955
41	H	-0.402191	-3.123799	0.726838
42	H	0.120474	-3.856290	-0.788025
43	H	1.726024	-1.727770	-2.163074
44	H	2.096898	-3.391008	-1.686538
45	H	3.734747	-0.893081	-1.099341
46	H	4.293784	-2.525709	-1.439613
47	H	2.105316	-3.842428	0.928070
48	H	2.335007	-2.586631	3.106768
49	H	0.654347	-2.807358	2.563526

50	H	1.589871	-0.630917	4.393020
51	H	-0.087447	-0.857123	3.790134
52	H	0.778069	0.673119	3.477793
53	H	3.778306	-1.325649	1.194168
54	H	4.298631	-2.984811	0.906075
55	H	1.320051	4.734850	0.715767
56	H	0.207656	4.567480	-0.646746
57	H	0.583471	2.641182	1.533352
58	H	-0.468446	2.444664	0.126958
59	H	3.590138	3.991957	0.513788
60	H	4.120734	3.184466	-0.965749
61	H	2.881898	1.923618	1.417243
62	H	3.493999	1.110848	-0.027554
63	H	0.938325	3.493106	-2.654814
64	H	2.613252	2.952483	-2.817096
65	H	2.033513	0.834662	-1.951339
66	H	0.340750	1.345428	-1.847721

Tab. 59 Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-10**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	-1.035339	2.617646	-0.655159
2	C	-2.683691	1.723000	-0.178357
3	N	-2.638991	0.241435	-0.302551
4	C	0.177238	1.881214	0.507374
5	C	1.626836	2.003570	0.477637
6	C	2.391514	2.020130	1.682255
7	C	3.783563	2.066968	1.690551
8	C	4.512124	2.109533	0.493576
9	C	3.793762	2.112007	-0.708545
10	C	2.399606	2.060364	-0.719798
11	O	-1.686769	-0.831363	2.103856
12	C	-3.021661	-0.224053	-1.648682
13	C	-3.300265	-1.728937	-1.489489
14	C	-3.552064	-0.481577	0.611171
15	C	-3.645940	-1.903042	0.013250
16	C	-3.060777	-0.437725	2.055558
17	C	-1.161306	-0.835794	3.428545
18	C	-1.460302	4.471300	-0.455239
19	C	-0.675695	2.386633	-2.516421
20	H	-3.578172	2.116964	-0.697175
21	H	-2.819946	1.970409	0.883123
22	H	-0.204010	2.004371	1.536498
23	H	1.857226	2.000733	2.632289
24	H	4.308330	2.081036	2.645146
25	H	5.598099	2.152971	0.498682
26	H	4.327624	2.160705	-1.656997
27	H	1.887983	2.069679	-1.679107
28	H	-2.234730	0.002835	-2.372879
29	H	-3.935585	0.303151	-1.981243
30	H	-2.419524	-2.321562	-1.758276

31	H	-4.114678	-2.051479	-2.145958
32	H	-4.553397	-0.008020	0.599405
33	H	-2.929477	-2.569130	0.504655
34	H	-4.644513	-2.324509	0.168699
35	H	-3.159327	0.573123	2.477622
36	H	-3.664014	-1.119835	2.674495
37	H	-1.693238	-1.567782	4.052539
38	H	-1.242051	0.160209	3.885394
39	H	-0.107879	-1.113227	3.358715
40	H	-0.571914	5.087485	-0.646494
41	H	-2.249023	4.800669	-1.147322
42	H	-1.793145	4.696919	0.566828
43	H	0.093755	3.096542	-2.846924
44	H	-0.319249	1.380783	-2.770368
45	H	-1.575001	2.588870	-3.114443
46	Li	-0.613073	-0.165391	0.455229
47	C	3.028410	-2.629022	0.278005
48	C	1.925489	-1.633680	0.759509
49	N	2.539584	-3.424094	-0.862776
50	C	1.328347	-4.150705	-0.454172
51	C	0.213167	-3.147911	-0.013817
52	N	0.715293	-1.754174	-0.104153
53	C	2.201990	-2.510574	-1.967528
54	C	1.117327	-1.482672	-1.512131
55	H	3.320412	-3.321440	1.076694
56	H	3.928969	-2.092827	-0.039744
57	H	1.618025	-1.850829	1.789788
58	H	2.266254	-0.596135	0.724784
59	H	1.598314	-4.829636	0.363444
60	H	0.997382	-4.768341	-1.298009
61	H	-0.107715	-3.324737	1.019370
62	H	-0.673011	-3.229389	-0.653209
63	H	3.119286	-2.000292	-2.281674
64	H	1.852429	-3.114001	-2.814073
65	H	0.217625	-1.545793	-2.136823
66	H	1.488770	-0.454780	-1.554909

Absolute Energien der energie-minimierten Strukturen**Tab. 60** Absolute Energien [unkorrigiert (SCF-Energie) und nullpunktskorrigiert (SCF+ZPVE)] [a.u.] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Strukturen.

Grundzustand			Übergangszustand		Grundzustand	
SCF-Energie	MIN-1	-1210.85396686	TS-1	-1210.82931116	MIN-2	-1210.89273195
SCF+ZPVE		-1210.329989		-1210.309066		-1210.367940
SCF-Energie	MIN-3	-1210.85397884	TS-2	-1210.82688286	MIN-4	-1210.88756738
SCF+ZPVE		-1210.330119		-1210.306980		-1210.362321
SCF-Energie	MIN-5	-1052.42846659	TS-3	-1052.39218728	MIN-6	-1052.42849744
SCF+ZPVE		-1052.035771		-1052.000391		-1052.035924
SCF-Energie	MIN-7	-1207.47375891	TS-4	-1207.44687856	MIN-8	-1207.47727275
SCF+ZPVE		-1206.999447		-1206.973602		-1207.002773
SCF-Energie	MIN-9	-1397.78271366	TS-5	-1397.75282437	MIN-10	-1397.78059515
SCF+ZPVE		-1397.204842		-1397.175908		-1397.202535

Anhang Teil B

Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verbindung *l*-99

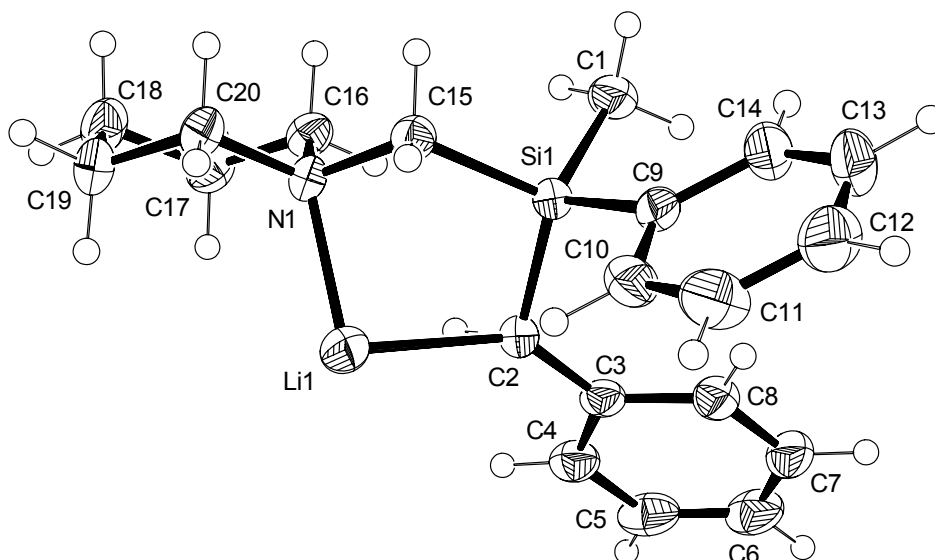


Abb. 75 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *l*-99 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 61 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *l*-99.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2783(3)	6363(2)	2007(2)	38(1)
C(2)	1566(2)	4581(2)	759(2)	27(1)
C(3)	1858(2)	3060(2)	1507(2)	29(1)
C(4)	2857(2)	1882(2)	1005(2)	37(1)
C(5)	3149(3)	442(2)	1706(2)	46(1)
C(6)	2457(3)	96(3)	2933(2)	50(1)
C(7)	1452(3)	1216(2)	3452(2)	44(1)
C(8)	1154(2)	2656(2)	2759(2)	35(1)
C(9)	-721(2)	6363(2)	2554(2)	31(1)
C(10)	-2119(2)	6394(2)	2300(2)	39(1)
C(11)	-3571(3)	6442(3)	3151(2)	51(1)
C(12)	-3671(3)	6472(3)	4296(2)	55(1)
C(13)	-2322(3)	6483(3)	4581(2)	51(1)
C(14)	-871(3)	6419(2)	3727(2)	41(1)
C(15)	981(2)	7959(2)	89(2)	30(1)

C(16)	3547(2)	7587(2)	-1319(2)	32(1)
C(17)	4492(2)	7460(2)	-2573(2)	39(1)
C(18)	4046(3)	8852(3)	-3497(2)	44(1)
C(19)	2281(3)	9102(3)	-3316(2)	41(1)
C(20)	1390(2)	9180(2)	-2030(2)	33(1)
Li(1)	712(4)	6001(4)	-911(3)	37(1)
N(1)	1829(2)	7792(2)	-1147(1)	26(1)
Si(1)	1226(1)	6228(1)	1357(1)	27(1)

Tab. 62 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von *l*-99.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	45(1)	36(1)	39(1)	-9(1)	-19(1)	-10(1)
C(2)	30(1)	28(1)	24(1)	-6(1)	-7(1)	-7(1)
C(3)	31(1)	28(1)	35(1)	-5(1)	-16(1)	-9(1)
C(4)	37(1)	34(1)	44(1)	-9(1)	-16(1)	-8(1)
C(5)	45(1)	28(1)	70(2)	-12(1)	-26(1)	-2(1)
C(6)	66(2)	28(1)	63(2)	4(1)	-39(1)	-11(1)
C(7)	58(2)	39(1)	39(1)	4(1)	-25(1)	-18(1)
C(8)	41(1)	34(1)	35(1)	-5(1)	-16(1)	-10(1)
C(9)	41(1)	24(1)	27(1)	-5(1)	-7(1)	-7(1)
C(10)	42(1)	42(1)	34(1)	-16(1)	-6(1)	-10(1)
C(11)	39(1)	63(2)	57(2)	-30(1)	-1(1)	-14(1)
C(12)	52(2)	59(2)	47(2)	-22(1)	12(1)	-18(1)
C(13)	66(2)	56(2)	26(1)	-12(1)	-1(1)	-13(1)
C(14)	49(1)	43(1)	31(1)	-8(1)	-10(1)	-6(1)
C(15)	31(1)	26(1)	29(1)	-7(1)	-6(1)	-4(1)
C(16)	29(1)	30(1)	35(1)	-4(1)	-8(1)	-8(1)
C(17)	34(1)	40(1)	38(1)	-7(1)	-3(1)	-9(1)
C(18)	50(1)	43(1)	30(1)	-4(1)	1(1)	-14(1)
C(19)	54(1)	39(1)	27(1)	2(1)	-13(1)	-11(1)
C(20)	37(1)	27(1)	31(1)	0(1)	-11(1)	-4(1)
Li(1)	38(2)	37(2)	35(2)	-5(2)	-10(2)	-14(2)
N(1)	28(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	-6(1)	-5(1)
Si(1)	32(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	-9(1)	-7(1)

Verbindung 102

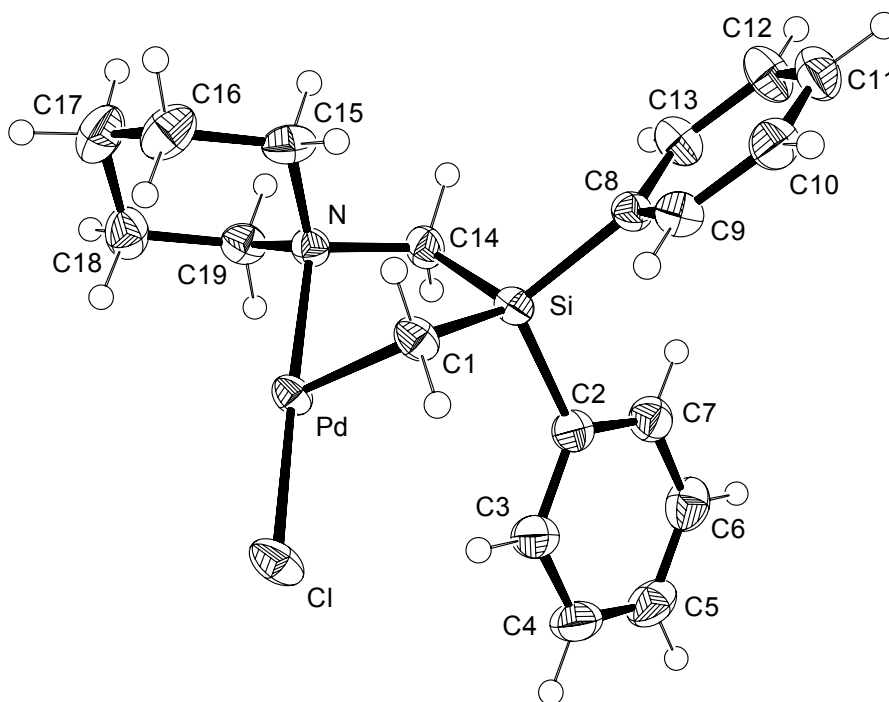


Abb. 76 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **102** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 63 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **102**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	6553(1)	576(1)	298(1)	24(1)
Si	6927(1)	2060(1)	204(1)	25(1)
Cl	4868(1)	143(1)	-1515(1)	35(1)
N	8179(2)	1005(1)	1859(2)	24(1)
C(1)	7153(3)	1317(1)	-814(3)	27(1)
C(2)	4898(3)	2271(1)	62(3)	29(1)
C(3)	3713(3)	1830(2)	-531(3)	35(1)
C(4)	2242(3)	1989(2)	-551(3)	43(1)
C(5)	1893(3)	2580(2)	29(3)	43(1)
C(6)	3031(3)	3021(2)	617(3)	41(1)
C(7)	4521(3)	2870(1)	636(3)	35(1)
C(8)	7880(3)	2861(1)	-179(2)	26(1)
C(9)	7981(3)	2965(1)	-1442(3)	31(1)
C(10)	8640(3)	3551(2)	-1794(3)	35(1)
C(11)	9203(3)	4048(1)	-882(3)	39(1)
C(12)	9124(4)	3956(1)	369(3)	40(1)
C(13)	8462(3)	3368(1)	722(3)	33(1)
C(14)	7695(3)	1744(1)	1917(2)	29(1)
C(15)	9746(3)	1002(2)	1683(3)	34(1)
C(16)	10366(3)	282(2)	1672(3)	44(1)

C(17)	10399(4)	-81(2)	2937(3)	47(1)
C(18)	8847(3)	-63(2)	3179(3)	40(1)
C(19)	8226(3)	663(1)	3120(3)	30(1)

Tab. 64 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **102**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	29(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
Si	24(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
Cl	45(1)	35(1)	22(1)	-3(1)	6(1)	-18(1)
N	26(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(1)	32(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	-6(1)
C(2)	29(1)	33(1)	25(1)	6(1)	8(1)	-2(1)
C(3)	31(1)	38(1)	35(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	27(1)	53(2)	45(2)	10(1)	1(1)	-6(1)
C(5)	27(1)	57(2)	48(2)	17(2)	12(1)	7(1)
C(6)	42(2)	41(2)	44(2)	7(1)	20(1)	10(1)
C(7)	34(1)	34(1)	38(2)	3(1)	12(1)	0(1)
C(8)	23(1)	24(1)	32(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(9)	30(1)	33(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
C(10)	35(1)	41(1)	31(2)	7(1)	12(1)	1(1)
C(11)	42(2)	29(1)	49(2)	4(1)	21(1)	-2(1)
C(12)	55(2)	27(1)	44(2)	-8(1)	21(1)	-10(1)
C(13)	41(1)	31(1)	32(2)	-5(1)	18(1)	-6(1)
C(14)	34(1)	23(1)	28(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(15)	23(1)	48(2)	30(1)	1(1)	7(1)	-4(1)
C(16)	40(2)	55(2)	38(2)	-3(1)	10(1)	14(1)
C(17)	49(2)	47(2)	40(2)	4(1)	1(1)	17(1)
C(18)	51(2)	33(1)	32(2)	5(1)	2(1)	1(1)
C(19)	33(1)	35(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)

Verbindung 103

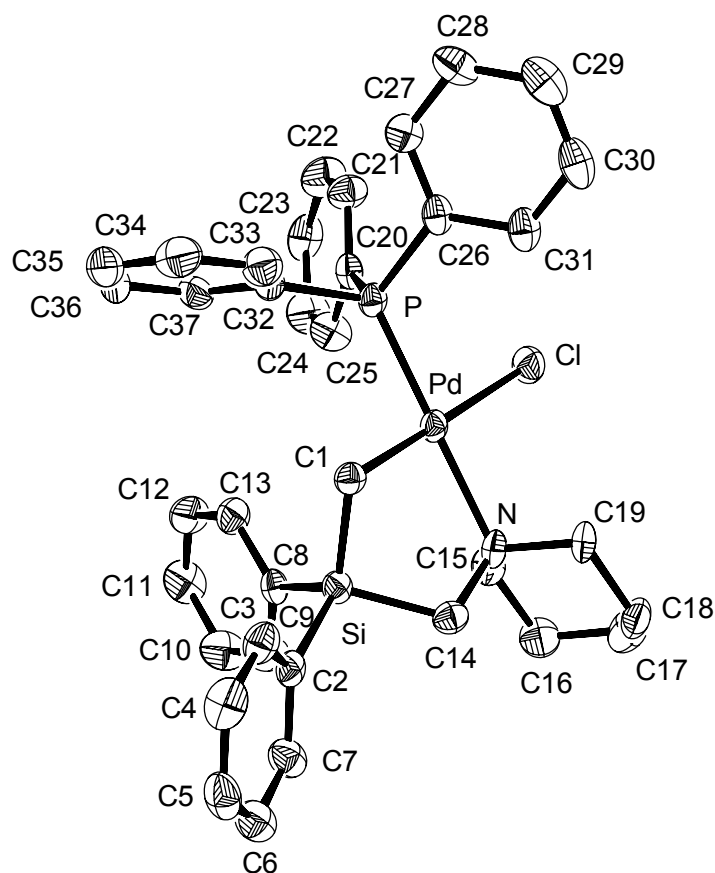


Abb. 77 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **103** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 65 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **103**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	7385(1)	2061(1)	8282(1)	25(1)
Si	6550(1)	3879(1)	8099(1)	26(1)
Cl	6916(1)	588(1)	8343(1)	37(1)
P	8951(1)	1642(1)	7719(1)	25(1)
N	5774(3)	2415(3)	8781(2)	28(1)
C(1)	7840(3)	3319(3)	8261(3)	26(1)
C(2)	6570(4)	5037(3)	8360(2)	27(1)
C(3)	7543(5)	5416(3)	8598(2)	34(1)
C(4)	7591(5)	6246(4)	8808(3)	44(1)
C(5)	6654(5)	6744(4)	8824(3)	43(1)
C(6)	5662(5)	6379(4)	8614(3)	41(1)
C(7)	5625(4)	5542(4)	8380(3)	37(1)
C(8)	6066(4)	3739(3)	7068(2)	27(1)
C(9)	5029(4)	3972(4)	6819(3)	39(1)
C(10)	4704(5)	3873(4)	6050(3)	49(2)

C(11)	5418(5)	3528(4)	5518(3)	49(2)
C(12)	6445(5)	3279(4)	5745(3)	45(2)
C(13)	6768(4)	3388(4)	6512(2)	35(1)
C(14)	5651(4)	3350(4)	8834(3)	30(1)
C(15)	4914(3)	2066(4)	8254(3)	34(1)
C(16)	3748(4)	2102(5)	8590(3)	44(1)
C(17)	3683(5)	1690(5)	9384(4)	54(2)
C(18)	4541(4)	2092(4)	9919(3)	39(1)
C(19)	5686(4)	2017(4)	9556(2)	32(1)
C(20)	8615(4)	980(3)	6873(2)	27(1)
C(21)	9299(4)	343(4)	6617(3)	39(1)
C(22)	9046(5)	-83(4)	5934(3)	50(2)
C(23)	8107(5)	104(4)	5528(3)	44(2)
C(24)	7416(5)	721(4)	5787(3)	50(2)
C(25)	7661(5)	1153(4)	6465(3)	43(1)
C(26)	9861(4)	1032(3)	8352(2)	29(1)
C(27)	10929(4)	826(3)	8129(3)	34(1)
C(28)	11592(5)	337(4)	8599(3)	41(1)
C(29)	11196(5)	65(4)	9325(3)	45(2)
C(30)	10158(5)	279(4)	9552(3)	41(1)
C(31)	9483(5)	754(3)	9078(3)	34(1)
C(32)	9895(4)	2414(3)	7293(3)	29(1)
C(33)	10663(4)	2825(4)	7752(3)	39(1)
C(34)	11349(5)	3439(4)	7426(4)	48(2)
C(35)	11259(4)	3649(4)	6652(4)	49(2)
C(36)	10502(5)	3255(4)	6193(3)	46(2)
C(37)	9813(4)	2637(3)	6505(3)	34(1)

Tab. 66 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 103.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	31(1)	25(1)	18(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Si	31(1)	27(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Cl	44(1)	28(1)	40(1)	2(1)	7(1)	-3(1)
P	31(1)	27(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
N	35(2)	32(2)	18(2)	3(2)	3(2)	-7(2)
C(1)	28(2)	28(2)	21(2)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(2)	34(2)	34(3)	14(2)	2(2)	0(2)	0(2)
C(3)	38(3)	38(3)	27(2)	-5(2)	3(2)	-7(3)
C(4)	46(3)	48(3)	37(2)	-9(2)	-1(3)	-18(3)
C(5)	71(4)	25(3)	33(2)	-2(2)	5(3)	-6(3)
C(6)	55(4)	37(3)	32(2)	-1(2)	-4(2)	6(3)
C(7)	45(3)	35(3)	29(2)	1(2)	-6(2)	4(2)
C(8)	33(3)	27(3)	20(2)	4(2)	-3(2)	-4(2)
C(9)	44(3)	49(3)	25(2)	-8(2)	-3(2)	10(3)
C(10)	56(4)	59(4)	34(3)	-7(3)	-17(3)	13(3)
C(11)	70(4)	53(4)	23(2)	-7(3)	-13(3)	6(3)
C(12)	56(3)	55(4)	23(2)	-4(2)	2(2)	12(3)
C(13)	42(3)	38(3)	26(2)	0(2)	3(2)	1(3)
C(14)	32(3)	32(3)	28(2)	-5(2)	2(2)	2(2)
C(15)	36(2)	42(3)	24(2)	0(3)	-8(2)	-3(3)

C(16)	33(2)	51(4)	49(3)	4(3)	-6(2)	-3(3)
C(17)	42(3)	59(4)	61(3)	0(3)	16(3)	-15(3)
C(18)	36(3)	49(3)	32(2)	9(3)	11(2)	-4(3)
C(19)	39(3)	37(3)	20(2)	7(2)	5(2)	-8(3)
C(20)	37(3)	25(2)	21(2)	2(2)	0(2)	-5(2)
C(21)	38(3)	46(3)	33(3)	-8(3)	0(2)	6(3)
C(22)	59(4)	56(4)	34(3)	-19(3)	3(3)	5(3)
C(23)	62(4)	49(4)	20(2)	-12(2)	2(2)	-14(3)
C(24)	52(4)	64(4)	33(2)	-6(3)	-15(3)	2(4)
C(25)	46(3)	42(3)	40(2)	-5(2)	-9(2)	1(3)
C(26)	39(2)	30(3)	17(2)	-2(2)	-3(2)	-5(2)
C(27)	38(3)	37(3)	27(2)	-4(2)	-4(2)	0(2)
C(28)	51(3)	34(3)	38(3)	-6(2)	-13(3)	10(3)
C(29)	62(4)	39(3)	36(3)	-3(3)	-24(3)	-2(3)
C(30)	59(4)	41(3)	24(2)	4(2)	-16(2)	-11(3)
C(31)	48(3)	31(3)	22(2)	-2(2)	-2(2)	-8(3)
C(32)	33(3)	27(3)	28(2)	3(2)	6(2)	1(2)
C(33)	39(3)	40(4)	39(2)	-1(3)	1(2)	2(3)
C(34)	38(3)	35(3)	70(4)	-7(3)	8(3)	-5(3)
C(35)	41(3)	31(3)	76(4)	13(3)	15(3)	-2(2)
C(36)	49(3)	39(4)	51(3)	19(3)	19(3)	9(3)
C(37)	43(3)	26(3)	34(3)	1(2)	3(2)	7(2)

Verbindung 104

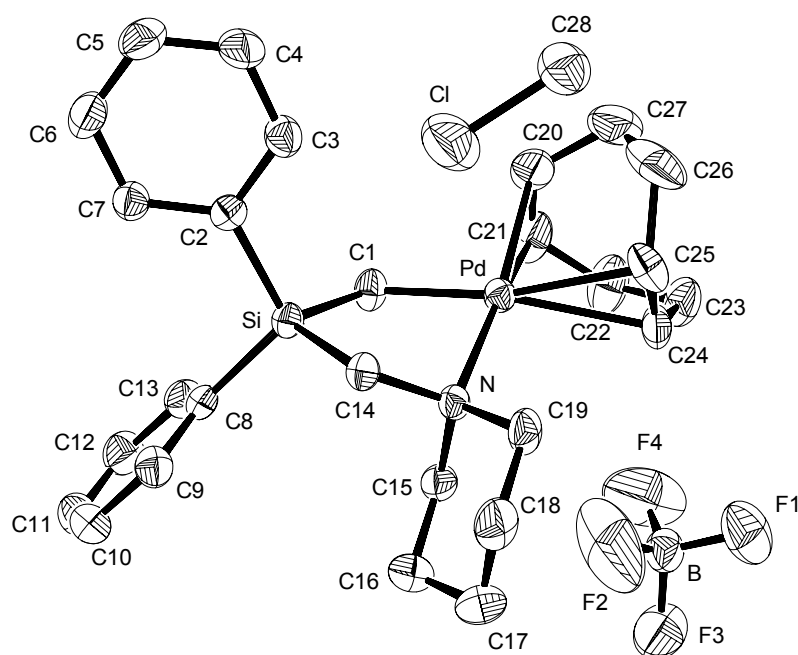


Abb. 78 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **104** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält zusätzlich ein halbes Molekül Dichlormethan, das eine spezielle Lage einnimmt.

Tab. 67 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **104**.

Atom	x	y	z	U(eq)
B	9168(2)	7203(6)	3345(2)	47(1)
C(1)	8198(1)	3320(4)	4898(2)	32(1)
C(2)	8123(1)	392(3)	5486(2)	27(1)
C(3)	8392(1)	710(4)	6178(2)	34(1)
C(4)	8329(1)	35(4)	6756(2)	44(1)
C(5)	7995(2)	-973(4)	6644(2)	45(1)
C(6)	7727(1)	-1310(4)	5969(2)	43(1)
C(7)	7791(1)	-638(4)	5391(2)	32(1)
C(8)	7781(1)	850(4)	3871(2)	30(1)
C(9)	7833(1)	-321(4)	3482(2)	38(1)
C(10)	7499(2)	-697(5)	2851(2)	50(1)
C(11)	7111(2)	98(5)	2604(2)	52(1)
C(12)	7049(1)	1253(5)	2977(2)	46(1)
C(13)	7384(1)	1630(4)	3605(2)	37(1)
C(14)	8807(1)	1080(3)	4753(2)	27(1)
C(15)	8783(1)	2910(4)	3848(2)	32(1)
C(16)	8873(1)	1952(5)	3303(2)	45(1)
C(17)	9371(2)	1740(6)	3453(2)	58(1)

C(18)	9596(1)	1230(5)	4211(2)	47(1)
C(19)	9498(1)	2242(4)	4735(2)	36(1)
C(20)	8719(2)	5371(5)	6080(3)	58(1)
C(21)	8544(2)	6066(4)	5451(3)	51(1)
C(22)	8758(2)	7258(5)	5178(3)	61(1)
C(23)	9256(2)	7180(4)	5352(2)	49(1)
C(24)	9438(1)	5721(4)	5319(2)	37(1)
C(25)	9587(1)	4834(5)	5869(2)	45(1)
C(26)	9574(2)	5061(6)	6608(2)	73(2)
C(27)	9153(2)	5751(6)	6659(3)	74(2)
C(28)	10000	1068(7)	7500	50(2)
Cl	9630(1)	46(2)	6825(1)	67(1)
F(1)	9584(1)	7663(3)	3753(2)	80(1)
F(2)	9135(2)	5851(4)	3451(3)	187(3)
F(3)	9101(1)	7412(4)	2638(1)	83(1)
F(4)	8859(1)	7945(7)	3512(2)	157(2)
N	9005(1)	2444(3)	4606(1)	25(1)
Pd	8843(1)	4109(1)	5232(1)	26(1)
Si	8211(1)	1389(1)	4734(1)	25(1)

Tab. 68 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **104**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
B	42(3)	53(3)	41(2)	6(2)	6(2)	-8(2)
C(1)	27(2)	26(2)	45(2)	-2(2)	14(2)	0(1)
C(2)	26(2)	26(2)	30(2)	1(1)	11(1)	3(1)
C(3)	37(2)	29(2)	35(2)	0(1)	9(2)	-3(2)
C(4)	52(3)	46(2)	26(2)	6(2)	4(2)	-4(2)
C(5)	55(3)	45(2)	40(2)	11(2)	21(2)	-2(2)
C(6)	42(2)	40(2)	51(2)	2(2)	22(2)	-9(2)
C(7)	30(2)	32(2)	34(2)	-2(1)	12(2)	-2(1)
C(8)	27(2)	34(2)	31(2)	0(1)	14(2)	-7(1)
C(9)	40(2)	35(2)	42(2)	-4(2)	17(2)	-6(2)
C(10)	57(3)	54(3)	41(2)	-14(2)	21(2)	-18(2)
C(11)	48(3)	67(3)	33(2)	-3(2)	4(2)	-21(2)
C(12)	31(2)	60(3)	42(2)	5(2)	5(2)	-5(2)
C(13)	28(2)	45(2)	38(2)	2(2)	11(2)	1(2)
C(14)	24(2)	28(2)	30(2)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(15)	32(2)	36(2)	29(2)	3(1)	9(2)	-4(2)
C(16)	54(3)	51(2)	33(2)	-6(2)	16(2)	-7(2)
C(17)	59(3)	74(3)	57(3)	-20(2)	40(2)	-11(2)
C(18)	29(2)	50(2)	70(3)	-15(2)	26(2)	0(2)
C(19)	20(2)	40(2)	47(2)	-7(2)	11(2)	-5(2)
C(20)	77(3)	50(3)	64(3)	-29(2)	49(3)	-20(3)
C(21)	53(3)	28(2)	86(3)	-10(2)	41(3)	-2(2)
C(22)	55(3)	31(2)	103(4)	3(2)	34(3)	-1(2)
C(23)	54(3)	32(2)	68(3)	0(2)	28(2)	-11(2)
C(24)	29(2)	37(2)	44(2)	-6(2)	9(2)	-12(2)
C(25)	36(2)	44(2)	43(2)	-12(2)	-2(2)	-2(2)
C(26)	88(4)	77(4)	32(2)	-7(2)	-9(2)	-1(3)
C(27)	114(5)	71(4)	46(3)	-23(2)	38(3)	-26(3)

C(28)	45(4)	58(4)	44(3)	0	9(3)	0
Cl	47(1)	96(1)	55(1)	-22(1)	12(1)	-7(1)
F(1)	49(2)	90(2)	80(2)	-12(2)	-5(2)	3(2)
F(2)	301(8)	91(3)	114(3)	33(2)	-5(4)	-111(4)
F(3)	62(2)	121(3)	60(2)	25(2)	11(1)	-7(2)
F(4)	62(2)	299(7)	102(3)	-48(4)	18(2)	48(3)
N	20(1)	28(2)	27(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
Pd	28(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
Si	22(1)	25(1)	29(1)	0(1)	9(1)	0(1)

Verbindung 105

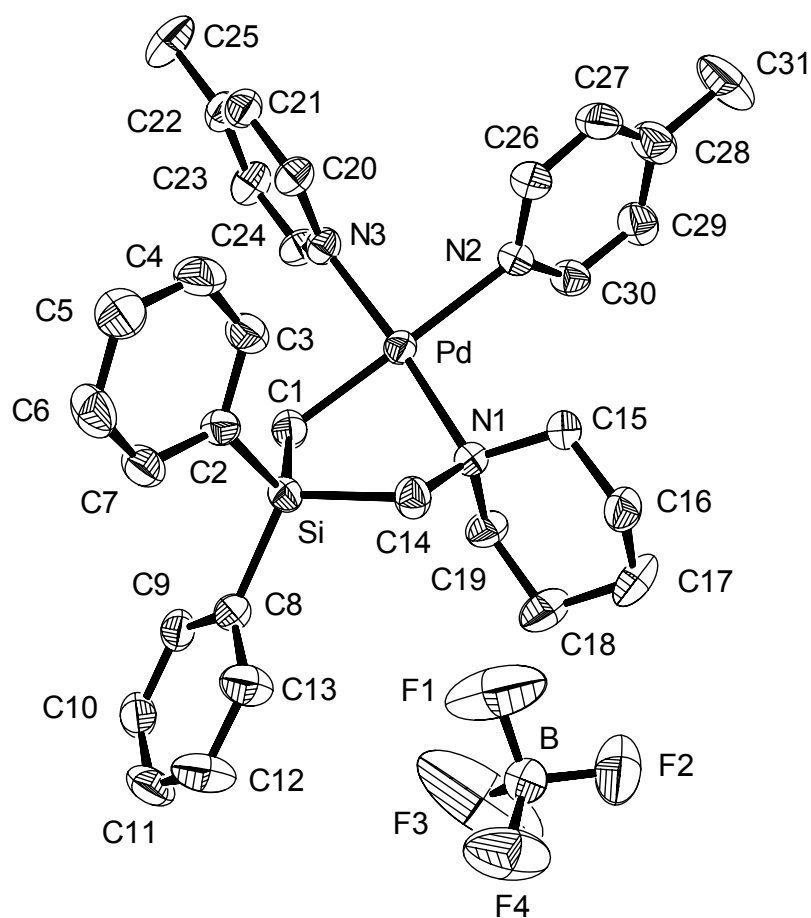


Abb. 79 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **105** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 69 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **105**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	8236(1)	8948(1)	1723(1)	27(1)
Si	9901(1)	8121(1)	860(1)	28(1)
N(1)	9959(3)	7923(3)	1865(1)	28(1)
N(2)	7306(3)	8634(4)	2413(1)	33(1)
N(3)	6591(3)	9874(3)	1516(1)	30(1)
C(1)	9098(4)	9520(4)	1099(2)	34(1)
C(2)	8749(4)	7149(4)	492(2)	32(1)
C(3)	7555(4)	6811(4)	684(2)	39(1)
C(4)	6671(5)	6107(5)	429(2)	47(1)
C(5)	6951(5)	5724(5)	-32(2)	49(1)
C(6)	8138(6)	6037(5)	-227(2)	49(1)
C(7)	9021(4)	6742(5)	27(2)	40(1)
C(8)	11394(4)	8463(4)	499(2)	32(1)
C(9)	11598(4)	9630(4)	301(2)	35(1)
C(10)	12692(5)	9878(5)	24(2)	42(1)
C(11)	13587(5)	8967(5)	-59(2)	50(1)
C(12)	13409(5)	7801(6)	126(3)	61(2)
C(13)	12324(5)	7552(5)	410(2)	48(1)
C(14)	10252(4)	7182(4)	1422(2)	34(1)
C(15)	9770(4)	7058(4)	2280(2)	33(1)
C(16)	10966(5)	6306(5)	2409(2)	42(1)
C(17)	12076(5)	7177(5)	2533(2)	54(2)
C(18)	12316(5)	8105(5)	2133(2)	50(1)
C(19)	11060(4)	8778(4)	1989(2)	37(1)
C(20)	5529(4)	9269(4)	1360(2)	34(1)
C(21)	4409(4)	9869(4)	1222(2)	35(1)
C(22)	4342(4)	11139(4)	1239(2)	36(1)
C(23)	5454(5)	11768(4)	1390(2)	39(1)
C(24)	6545(4)	11110(4)	1525(2)	36(1)
C(25)	3134(5)	11845(5)	1094(2)	58(2)
C(26)	6241(4)	7951(5)	2482(2)	41(1)
C(27)	5592(5)	7910(5)	2915(2)	51(1)
C(28)	6036(5)	8562(5)	3303(2)	49(1)
C(29)	7161(5)	9257(5)	3235(2)	42(1)
C(30)	7750(4)	9283(4)	2792(2)	35(1)
C(31)	5366(8)	8526(8)	3774(3)	80(2)
B	14162(6)	5419(6)	1511(2)	47(1)
F(1)	12880(4)	5230(6)	1418(2)	123(2)
F(2)	14295(7)	5255(12)	1974(2)	232(6)
F(3)	14454(9)	6530(5)	1395(3)	195(4)
F(4)	14900(4)	4616(3)	1243(2)	94(2)

Tab. 70 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **105**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	26(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
Si	29(1)	32(1)	24(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(1)	26(2)	33(2)	26(2)	2(1)	0(1)	2(1)
N(2)	27(2)	41(2)	30(2)	4(2)	4(1)	0(2)
N(3)	32(2)	30(2)	29(2)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	36(2)	38(3)	28(3)	2(2)	0(2)	4(2)
C(2)	27(2)	34(2)	33(3)	3(2)	2(2)	3(2)
C(3)	36(2)	47(3)	34(3)	-3(2)	7(2)	-2(2)
C(4)	32(2)	56(3)	51(4)	0(2)	5(2)	-12(2)
C(5)	48(3)	51(3)	47(4)	-7(2)	-3(2)	-18(2)
C(6)	60(3)	58(3)	29(3)	-12(2)	6(2)	-12(2)
C(7)	38(2)	48(3)	34(3)	0(2)	6(2)	-10(2)
C(8)	28(2)	36(2)	30(3)	-1(2)	-2(2)	-2(2)
C(9)	38(2)	40(3)	28(3)	3(2)	-5(2)	-1(2)
C(10)	45(3)	51(3)	31(3)	7(2)	-4(2)	-10(2)
C(11)	40(3)	67(4)	43(4)	-1(2)	16(2)	-14(2)
C(12)	41(3)	58(4)	83(5)	-3(3)	24(3)	5(2)
C(13)	42(3)	42(3)	61(4)	6(2)	14(2)	4(2)
C(14)	40(2)	33(2)	28(3)	-1(2)	1(2)	6(2)
C(15)	33(2)	39(2)	29(3)	6(2)	0(2)	1(2)
C(16)	43(3)	46(3)	36(3)	10(2)	-1(2)	12(2)
C(17)	49(3)	53(3)	60(4)	5(3)	-29(3)	9(2)
C(18)	35(2)	46(3)	68(4)	1(3)	-15(2)	-2(2)
C(19)	29(2)	36(2)	45(3)	0(2)	-5(2)	-4(2)
C(20)	33(2)	33(2)	36(3)	-4(2)	-5(2)	1(2)
C(21)	33(2)	39(2)	32(3)	-2(2)	-4(2)	1(2)
C(22)	36(2)	41(3)	30(3)	-4(2)	-5(2)	12(2)
C(23)	44(3)	31(2)	43(3)	-5(2)	-9(2)	7(2)
C(24)	31(2)	35(2)	42(3)	-6(2)	-6(2)	-2(2)
C(25)	51(3)	55(3)	68(4)	-11(3)	-29(3)	19(3)
C(26)	34(2)	49(3)	41(3)	7(2)	1(2)	-4(2)
C(27)	31(2)	58(3)	63(4)	19(3)	6(2)	-2(2)
C(28)	47(3)	49(3)	51(4)	8(3)	18(2)	13(2)
C(29)	47(3)	40(3)	38(3)	0(2)	9(2)	11(2)
C(30)	32(2)	36(2)	36(3)	-4(2)	4(2)	0(2)
C(31)	89(5)	84(5)	66(5)	9(4)	49(4)	2(4)
B	41(3)	55(4)	44(4)	11(3)	2(2)	7(3)
F(1)	53(2)	147(5)	169(5)	-82(4)	-13(3)	19(3)
F(2)	129(5)	485(15)	81(5)	126(7)	27(4)	139(8)
F(3)	274(9)	66(3)	246(9)	-59(4)	183(7)	-62(4)
F(4)	73(2)	52(2)	159(5)	16(2)	46(3)	20(2)

Verbindung 107

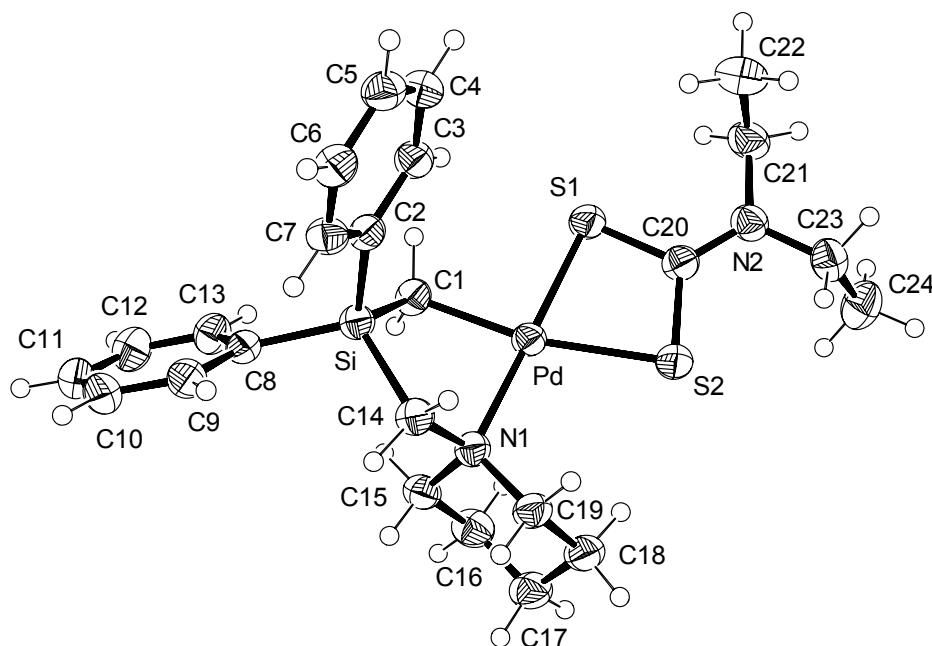


Abb. 80 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **107** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. 71 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **107**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	1980(1)	6908(1)	1173(1)	34(1)
Si	4397(1)	6769(1)	2238(1)	34(1)
S(1)	779(1)	5300(1)	921(1)	40(1)
S(2)	-453(1)	7452(1)	750(1)	45(1)
N(1)	3031(2)	8420(2)	1497(1)	35(1)
N(2)	-2047(2)	5622(2)	489(1)	40(1)
C(1)	3913(3)	6112(2)	1497(1)	37(1)
C(2)	3520(2)	6016(2)	2814(1)	35(1)
C(3)	2635(3)	5100(2)	2667(1)	39(1)
C(4)	1987(3)	4548(2)	3095(1)	44(1)
C(5)	2192(3)	4924(2)	3682(1)	44(1)
C(6)	3043(3)	5842(2)	3838(1)	42(1)
C(7)	3706(3)	6375(2)	3413(1)	39(1)
C(8)	6419(3)	6882(2)	2506(1)	36(1)
C(9)	7030(3)	7463(2)	3021(1)	42(1)
C(10)	8523(3)	7497(2)	3209(1)	48(1)
C(11)	9454(3)	6964(2)	2885(1)	49(1)
C(12)	8880(3)	6399(3)	2369(1)	51(1)
C(13)	7386(3)	6356(2)	2186(1)	43(1)
C(14)	3520(3)	8187(2)	2152(1)	37(1)
C(15)	4332(3)	8688(2)	1227(1)	39(1)

C(16)	3946(3)	9001(2)	568(1)	48(1)
C(17)	2970(3)	10007(2)	501(1)	50(1)
C(18)	1634(3)	9795(2)	796(1)	46(1)
C(19)	2053(3)	9402(2)	1440(1)	40(1)
C(20)	-764(3)	6067(2)	688(1)	37(1)
C(21)	-2219(3)	4425(2)	451(1)	48(1)
C(22)	-2539(4)	3940(3)	1037(2)	63(1)
C(23)	-3336(3)	6309(2)	309(1)	46(1)
C(24)	-3526(4)	6637(3)	-347(1)	59(1)

Tab. 72 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **107**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pd	37(1)	30(1)	32(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
Si	37(1)	33(1)	30(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
S(1)	43(1)	32(1)	43(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
S(2)	42(1)	32(1)	57(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
N(1)	38(1)	33(1)	32(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N(2)	41(1)	39(1)	40(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
C(1)	41(1)	36(1)	34(1)	-2(1)	3(1)	4(1)
C(2)	36(1)	33(1)	35(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(3)	43(1)	35(1)	38(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(4)	43(1)	36(1)	50(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(5)	47(1)	40(1)	45(1)	7(1)	12(1)	1(1)
C(6)	48(1)	43(2)	35(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C(7)	44(1)	31(1)	40(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	38(1)	33(1)	35(1)	5(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	44(1)	39(2)	41(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(10)	48(1)	45(2)	46(1)	-2(1)	-4(1)	-7(1)
C(11)	40(1)	50(2)	53(2)	8(1)	-1(1)	-1(1)
C(12)	46(1)	56(2)	50(1)	2(1)	7(1)	9(1)
C(13)	45(1)	47(2)	36(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(14)	45(1)	36(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(15)	42(1)	37(1)	37(1)	1(1)	6(1)	-6(1)
C(16)	57(2)	48(2)	38(1)	3(1)	9(1)	-8(1)
C(17)	63(2)	43(2)	41(1)	8(1)	-1(1)	-6(1)
C(18)	55(2)	36(1)	45(1)	4(1)	-5(1)	-2(1)
C(19)	45(1)	30(1)	42(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(20)	43(1)	34(1)	34(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(21)	51(1)	41(2)	51(1)	-6(1)	4(1)	-10(1)
C(22)	73(2)	48(2)	69(2)	5(1)	18(2)	-13(1)
C(23)	39(1)	51(2)	47(1)	-6(1)	4(1)	-2(1)
C(24)	58(2)	66(2)	48(2)	1(1)	-5(1)	11(1)

Verbindung 108

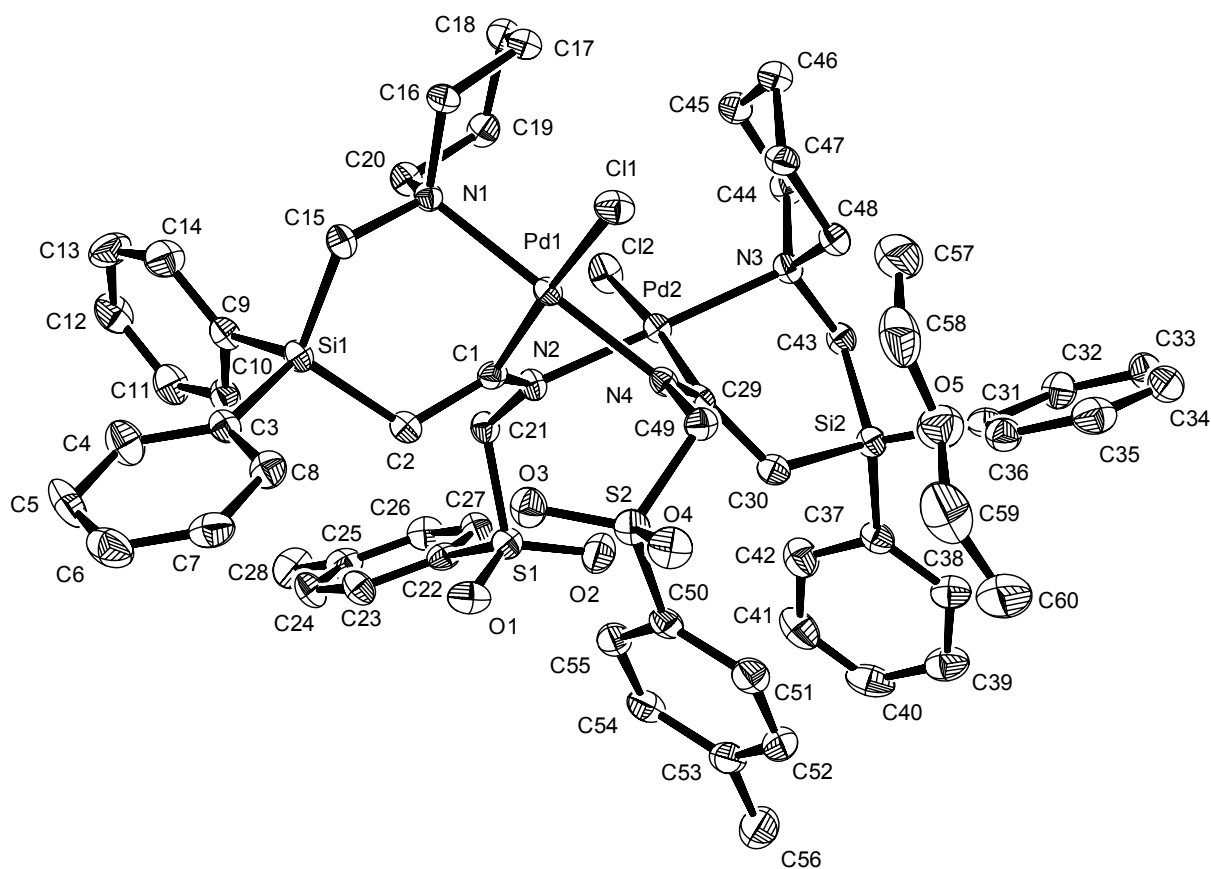


Abb. 81 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **108** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur enthält zusätzlich ein Molekül Diethylether.

Tab. 73 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **108**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	3282(3)	8088(3)	3566(2)	18(1)
C(2)	2556(3)	8164(3)	4378(2)	19(1)
C(3)	2160(3)	7127(3)	5939(2)	19(1)
C(4)	1960(4)	7396(3)	6692(2)	32(1)
C(5)	1105(4)	7136(3)	7276(2)	39(1)
C(6)	460(4)	6593(3)	7118(2)	36(1)
C(7)	657(3)	6300(3)	6385(2)	30(1)
C(8)	1494(3)	6575(3)	5798(2)	25(1)
C(9)	3770(3)	8463(3)	5519(2)	22(1)
C(10)	3228(3)	9506(3)	5522(2)	26(1)
C(11)	3556(4)	10191(3)	5839(2)	31(1)
C(12)	4413(3)	9854(3)	6177(2)	32(1)

C(13)	4955(3)	8828(3)	6188(3)	36(1)
C(14)	4643(3)	8141(3)	5865(2)	31(1)
C(15)	4389(3)	6376(3)	4726(2)	20(1)
C(16)	6038(3)	5501(3)	3743(2)	22(1)
C(17)	6858(3)	5526(3)	2957(2)	24(1)
C(18)	7363(3)	6419(3)	2877(2)	26(1)
C(19)	6414(3)	7396(3)	3094(2)	24(1)
C(20)	5624(3)	7301(3)	3874(2)	21(1)
C(21)	3086(3)	9878(3)	3406(2)	20(1)
C(22)	1747(3)	11781(3)	3759(2)	22(1)
C(23)	1294(3)	11961(3)	4534(2)	26(1)
C(24)	1416(3)	12788(3)	4825(2)	30(1)
C(25)	1969(3)	13449(3)	4356(2)	29(1)
C(26)	2417(3)	13256(3)	3579(2)	28(1)
C(27)	2312(3)	12426(3)	3274(2)	27(1)
C(28)	2070(4)	14358(3)	4684(3)	39(1)
C(29)	3070(3)	7872(3)	2003(2)	16(1)
C(30)	2283(3)	8340(3)	1526(2)	21(1)
C(31)	2932(3)	7902(3)	-218(2)	22(1)
C(32)	3468(3)	8070(3)	-990(2)	27(1)
C(33)	3583(3)	7417(3)	-1544(2)	32(1)
C(34)	3169(3)	6592(3)	-1359(2)	32(1)
C(35)	2648(3)	6401(3)	-609(3)	33(1)
C(36)	2532(3)	7051(3)	-47(2)	25(1)
C(37)	1879(3)	10080(3)	410(2)	23(1)
C(38)	1239(3)	10323(3)	-101(2)	29(1)
C(39)	460(3)	11271(3)	-102(3)	36(1)
C(40)	323(4)	11985(3)	417(3)	38(1)
C(41)	963(4)	11767(3)	916(3)	40(1)
C(42)	1736(4)	10833(3)	916(2)	34(1)
C(43)	4304(3)	8952(3)	376(2)	21(1)
C(44)	6198(3)	8303(3)	519(2)	24(1)
C(45)	7007(3)	7548(3)	903(2)	26(1)
C(46)	7022(3)	6460(3)	798(2)	28(1)
C(47)	5819(3)	6356(3)	1041(2)	23(1)
C(48)	5072(3)	7148(3)	638(2)	21(1)
C(49)	2293(3)	6434(3)	2458(2)	20(1)
C(50)	99(3)	7744(3)	2968(2)	20(1)
C(51)	-518(3)	7677(3)	2484(2)	26(1)
C(52)	-1182(3)	8556(3)	2239(2)	28(1)
C(53)	-1224(3)	9499(3)	2464(2)	26(1)
C(54)	-600(3)	9546(3)	2955(2)	27(1)
C(55)	60(3)	8682(3)	3209(2)	24(1)
C(56)	-1944(4)	10446(3)	2195(3)	40(1)
C(57)	3967(4)	4618(4)	974(3)	51(1)
C(58)	2867(4)	4332(4)	1300(3)	47(1)
C(59)	934(4)	4905(4)	1305(3)	54(1)
C(60)	146(4)	5617(5)	912(3)	72(2)
Cl(1)	4505(1)	4917(1)	2883(1)	24(1)
Cl(2)	5325(1)	9729(1)	1956(1)	29(1)
N(1)	5087(2)	6461(2)	3922(2)	17(1)
N(2)	3412(2)	8853(2)	3109(2)	18(1)

N(3)	5010(2)	8201(2)	806(2)	19(1)
N(4)	3008(2)	7087(2)	2460(2)	16(1)
O(1)	856(2)	10261(2)	3939(2)	29(1)
O(2)	1669(2)	10825(2)	2622(2)	34(1)
O(3)	1236(2)	6787(2)	3913(2)	27(1)
O(4)	578(2)	5786(2)	3189(2)	28(1)
O(5)	2013(2)	5081(2)	1040(2)	38(1)
Pd(1)	3993(1)	6696(1)	3200(1)	16(1)
Pd(2)	4199(1)	8593(1)	1975(1)	17(1)
S(1)	1705(1)	10660(1)	3398(1)	23(1)
S(2)	1011(1)	6624(1)	3223(1)	22(1)
Si(1)	3239(1)	7551(1)	5143(1)	19(1)
Si(2)	2845(1)	8795(1)	512(1)	20(1)

Tab. 74 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **108**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	16(2)	18(2)	22(2)	-3(2)	-7(2)	-5(2)
C(2)	21(2)	16(2)	20(2)	-1(2)	-3(2)	-6(2)
C(3)	23(2)	13(2)	19(2)	0(2)	-4(2)	-2(2)
C(4)	39(2)	31(2)	28(2)	-4(2)	-3(2)	-15(2)
C(5)	45(3)	40(3)	21(2)	-10(2)	6(2)	-8(2)
C(6)	28(2)	36(3)	32(3)	7(2)	3(2)	-7(2)
C(7)	22(2)	30(2)	37(3)	7(2)	-9(2)	-8(2)
C(8)	28(2)	20(2)	24(2)	4(2)	-9(2)	-6(2)
C(9)	22(2)	22(2)	19(2)	-4(2)	-2(2)	-7(2)
C(10)	29(2)	25(2)	21(2)	-5(2)	-5(2)	-5(2)
C(11)	39(2)	25(2)	29(2)	-7(2)	-5(2)	-10(2)
C(12)	36(2)	28(2)	35(3)	-14(2)	-5(2)	-12(2)
C(13)	28(2)	40(3)	46(3)	-6(2)	-20(2)	-6(2)
C(14)	32(2)	24(2)	38(3)	-8(2)	-12(2)	-5(2)
C(15)	22(2)	21(2)	17(2)	-1(2)	-3(2)	-8(2)
C(16)	20(2)	19(2)	22(2)	-4(2)	-5(2)	0(2)
C(17)	19(2)	27(2)	23(2)	-3(2)	-4(2)	-2(2)
C(18)	21(2)	33(2)	23(2)	-2(2)	-4(2)	-7(2)
C(19)	24(2)	27(2)	22(2)	4(2)	-7(2)	-12(2)
C(20)	24(2)	18(2)	23(2)	-2(2)	-6(2)	-8(2)
C(21)	25(2)	17(2)	20(2)	-2(2)	-6(2)	-6(2)
C(22)	21(2)	14(2)	29(2)	0(2)	-10(2)	0(2)
C(23)	29(2)	21(2)	23(2)	-1(2)	-1(2)	-7(2)
C(24)	32(2)	28(2)	25(2)	-10(2)	-2(2)	-6(2)
C(25)	28(2)	16(2)	42(3)	-6(2)	-14(2)	1(2)
C(26)	31(2)	18(2)	35(2)	4(2)	-10(2)	-8(2)
C(27)	31(2)	20(2)	25(2)	1(2)	-8(2)	-2(2)
C(28)	50(3)	22(2)	50(3)	-4(2)	-21(2)	-8(2)
C(29)	15(2)	16(2)	12(2)	-4(2)	1(1)	-2(2)
C(30)	21(2)	18(2)	22(2)	0(2)	-4(2)	-5(2)
C(31)	20(2)	18(2)	27(2)	1(2)	-7(2)	-2(2)
C(32)	31(2)	27(2)	24(2)	5(2)	-9(2)	-8(2)
C(33)	34(2)	35(3)	22(2)	-4(2)	-7(2)	-2(2)
C(34)	33(2)	25(2)	36(3)	-11(2)	-14(2)	3(2)

C(35)	29(2)	23(2)	48(3)	-5(2)	-13(2)	-5(2)
C(36)	24(2)	24(2)	25(2)	0(2)	-6(2)	-5(2)
C(37)	23(2)	22(2)	21(2)	3(2)	-1(2)	-7(2)
C(38)	27(2)	22(2)	34(2)	5(2)	-8(2)	-6(2)
C(39)	29(2)	36(3)	40(3)	12(2)	-11(2)	-8(2)
C(40)	28(2)	23(2)	50(3)	3(2)	0(2)	0(2)
C(41)	45(3)	29(3)	34(3)	-7(2)	1(2)	-5(2)
C(42)	41(3)	28(2)	28(2)	0(2)	-7(2)	-6(2)
C(43)	23(2)	20(2)	17(2)	2(2)	-4(2)	-7(2)
C(44)	21(2)	29(2)	23(2)	-1(2)	-1(2)	-13(2)
C(45)	19(2)	35(2)	24(2)	-1(2)	-3(2)	-9(2)
C(46)	22(2)	33(2)	26(2)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(47)	21(2)	21(2)	25(2)	-3(2)	-5(2)	-2(2)
C(48)	23(2)	20(2)	20(2)	-2(2)	-3(2)	-7(2)
C(49)	20(2)	19(2)	23(2)	-1(2)	-7(2)	-6(2)
C(50)	16(2)	22(2)	20(2)	-1(2)	1(2)	-9(2)
C(51)	23(2)	30(2)	28(2)	-5(2)	-3(2)	-13(2)
C(52)	23(2)	37(3)	27(2)	-3(2)	-8(2)	-10(2)
C(53)	21(2)	28(2)	27(2)	-2(2)	-4(2)	-4(2)
C(54)	21(2)	26(2)	31(2)	-9(2)	0(2)	-9(2)
C(55)	20(2)	30(2)	25(2)	-3(2)	-4(2)	-13(2)
C(56)	40(3)	40(3)	41(3)	-6(2)	-18(2)	-5(2)
C(57)	40(3)	56(3)	55(3)	-25(3)	-13(2)	-2(2)
C(58)	73(4)	31(3)	36(3)	-10(2)	-16(3)	-10(3)
C(59)	58(3)	61(4)	46(3)	-12(3)	2(3)	-36(3)
C(60)	30(3)	114(5)	70(4)	-33(4)	-11(3)	-12(3)
Cl(1)	24(1)	16(1)	32(1)	-5(1)	-7(1)	-4(1)
Cl(2)	34(1)	30(1)	27(1)	-3(1)	-3(1)	-20(1)
N(1)	20(2)	13(2)	16(2)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
N(2)	23(2)	12(2)	19(2)	-2(1)	-5(1)	-5(1)
N(3)	18(2)	21(2)	18(2)	-1(1)	-1(1)	-11(1)
N(4)	18(2)	14(2)	17(2)	-4(1)	-3(1)	-5(1)
O(1)	23(1)	21(2)	43(2)	-5(1)	-7(1)	-7(1)
O(2)	44(2)	27(2)	34(2)	-4(1)	-21(1)	-2(1)
O(3)	30(2)	29(2)	23(2)	3(1)	-6(1)	-12(1)
O(4)	29(2)	24(2)	34(2)	3(1)	-7(1)	-15(1)
O(5)	34(2)	42(2)	39(2)	1(2)	-10(1)	-12(2)
Pd(1)	17(1)	12(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
Pd(2)	18(1)	15(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	-7(1)
S(1)	26(1)	16(1)	28(1)	-5(1)	-10(1)	-3(1)
S(2)	22(1)	22(1)	23(1)	2(1)	-5(1)	-12(1)
Si(1)	21(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
Si(2)	21(1)	19(1)	19(1)	1(1)	-5(1)	-6(1)

Lebenslauf

14.04.1974 geboren in Hamm (Westfalen) als Sohn Ralf Daniel Richard von Gerd Schildbach (Kaufmann) und Beatrix (geb. Grote, Kauffrau)

Schulausbildung

09/1980-07/1986 Grund- und Hauptschule Isen
09/1986-10/1988 Realschule Erding
10/1988-04/1990 Realschule Gaibach
04/1990 Realschulabschluß der Mittleren Reife
09/1990-05/1994 Röntgen-Gymnasium Würzburg
05/1994 Abiturprüfung mit Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Universitätslaufbahn

11/1994-10/1996 Grundstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Studiengang „Chemie Diplom“
11/1996 Diplom-Vorprüfung
11/1996-01/1999 Hauptstudium Universität Würzburg
02/1999 Diplom-Hauptprüfung (mündlicher Teil)
03-09/1999 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Thema: *Heteroatoms substituierte metallierte Alkyle mit chiralen Sonden: Experimentelle und theoretische Studien*)
09/1999 Abschluß des Studiums mit der Diplomprüfung im Studiengang Chemie, Gesamtnote: Sehr Gut
Seit 10/1999 Bearbeitung der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Carsten Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Berufliche Tätigkeit

<i>05/1998-07/1998</i>	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
<i>11/1998-12/1999</i>	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
<i>01/2000-03/2000</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg
<i>04/2000-03/2002</i>	Stipendiat der Stiftung <i>Stipendien-Fonds</i> des Verbandes der Chemischen Industrie
<i>seit 04/2002</i>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg

Würzburg, den 16. Dezember 2002

(Daniel Schildbach)

**Verfasste Wissenschaftliche Publikationen und
Posterpräsentationen im Rahmen dieser Arbeit**

- 1) *Synthesis and molecular structure of the unsymmetrically substituted magnesium alkyl $Mg(^nBu)\{CH[SPh][SiPh_2(CH_2NC_5H_{10})]\}$* : C. Strohmann, B. C. Abele, D. Schildbach, K. Strohfeltd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 865-866.
- 2) *A Monolithiated and its Related 1,3-Dilithiated Benzylsilane: Syntheses and Crystal Structures*: C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, *Organometallics* **2001**, 4138-4140.
- 3) *A highly diastereomerically enriched benzyl lithium compound – the molecular structure and the stereochemical course of its transformations*: C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, 2, 3079-3081.
- 4) *Bis{[diphenyl(piperidinomethyl)silyl]methyl}cadmium and -magnesium*: C. Strohmann, D. Schildbach, *Acta Cryst.* **2002**, C58, m447-m449.
- 5) *Enantiomerically Enriched “Carbanions”*: *Studies on the Stereochemical Course of Selective Transformations of Metal Alkyls*: C. Strohmann, B.C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 149-158.
- 6) *α -(Lithiomethyl)silanes: Synthetic methods and special features*: C. Strohmann, D. Schildbach in *Gelest Silane & Silicone Katalog*, Tullytown, **2003**, im Druck.
- 7) *Selective Transformations Starting from Diastereomerically Enriched Metalated Organosilanes*: C. Strohmann, D. H. M. Buchold, K. Wild, D. Schildbach in *Organosilicon Chemistry V* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, im Druck.
- 8) *[(Piperidinomethyl)silylmethyl] Cyclopalladated Complexes: About the Synthesis, Reactivity and their Solid State Structures*: D. Schildbach, L. Sierra, S. Martín-Barrios, K. Lehmen, F. Villafañe, C. Strohmann, *Organometallics*, im Druck.
- 9) *Polyolithium derivatives*, C. Strohmann, D. Schildbach in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport and I. Marek), John Wiley Sons Limited, Chichester **2003**, im Druck.

- 1) D. Schildbach, K. Wild, K. Lehmen, C. Strohmann, F. Villafañe, *Highly Diastereomerically Enriched α -Metalated Organosilanes*, 13th International Symposium On Organosilicon Chemistry, Guanajuato (Mexico) **2002**, Poster Nr. P2-73.
- 2) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, F. Villafañe, *Selective transformations starting from diastereomerically enriched metalated organosilanes*, Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Aachen **2002**, Poster Nr. P50.
- 3) K. Strohfeltd, D. Leusser, D. Schildbach, D. Stalke, C. Strohmann, *Crystal Structure of a Mixed Aggregate of Four Different Lithiated Compounds*, 6th International Conference on Inorganic Chemistry, München **2002**, Poster Nr. P32.
- 4) D. Schildbach, K. Lehmen, A. Ludwig, C. Strohmann, *Mono- and 1,3-Dilithiated Allyl- and Benzylsilanes*, GDCh-Jahrestagung Chemie, Würzburg **2001**, Poster Nr. WÖHLER-010.
- 5) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, F. Villafañe, *Selective transformations starting from diastereomerically enriched metalated organosilanes*, GDCh-Jahrestagung Chemie, Würzburg **2001**, Poster Nr. UNI WÜ-013.
- 6) D. Schildbach, K. Lehmen, A. Ludwig, C. Strohmann, *Mono- and 1,3-Dilithiated Allyl- and Benzylsilanes*, 1st European Silicon Days, München **2001**, Poster Nr. P47.
- 7) C. Strohmann, K. Lehmen, D. Schildbach, F. Villafañe, *Selective transformations starting from diastereomerically enriched metalated organosilanes*, 1st European Silicon Days, München **2001**, Poster Nr. P48.
- 8) D. Schildbach, K. Lehmen, A. Ludwig, C. Strohmann, *Mono- and 1,3-Dilithiated Allyl- and Benzylsilanes*, 6th International Symposium on Carbanion Chemistry, Marburg **2001**, Poster Nr. PP23.
- 9) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, F. Villafañe, *Selective transformations starting from diastereomerically enriched metalated organosilanes*, 6th International Symposium on Carbanion Chemistry, Marburg **2001**, Poster Nr. PP24.
- 10) D. Schildbach, K. Lehmen, A. Ludwig, C. Strohmann, *Mono- and 1,3-Dilithiated Allyl- and Benzylsilanes*, 34th Organosilicon Symposium, White Plains (USA) **2001**, Poster Nr. PS1-32.
- 11) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, F. Villafañe, *Selective transformations starting from diastereomerically enriched metalated organosilanes*, 34th Organosilicon Symposium, White Plains (USA) **2001**, Poster Nr. PS1-33.
- 12) D. Schildbach, K. Lehmen, A. Ludwig, F. Villafañe, C. Strohmann, *Stereochemical Studies on Metathesis Reactions of Metalated (Aminomethyl)benzylsilanes*, Workshop 2000 des GDCh-Jungchemikerforums, Hamburg **2000**, Poster Nr. P21.
- 13) C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, F. Villafañe, *Stereochemical Studies on Selective Transformations of Metalated (Aminomethyl)benzylsilanes*, IV. Symposium des Sonderforschungsbereichs 347, Würzburg **2000**, Poster Nr. P37.

- 14) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, S. Martín-Barrios, L. Sierra-Fraile, F. Villafañe, *Cyclopalladated Complexes Starting from (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanes*, IRIS IX, International Conference On Inorganic Ring Systems, Saarbrücken **2000**, Poster Nr. P-34.D. Schildbach, C. Strohmann, *Stereochemical Studies on Transmetalations of Enantiomerically Enriched (Lithiomethyl)silanes*, IRIS IX, International Conference On Inorganic Ring Systems, Saarbrücken **2000**, Poster Nr. P-35.
- 16) D. Schildbach, K. Lehmen, C. Strohmann, S. Martín-Barrios, L. Sierra-Fraile, F. Villafañe, *Cyclopalladated Complexes Starting from (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanes*, ICC34, International Conference On Coordination Chemistry, Edinburgh (Schottland) **2000**, Poster Nr. P0384.
- 17) D. Schildbach, C. Strohmann, *Stereochemical Studies on Transmetalations of Enantiomerically Enriched (Lithiomethyl)silanes*, ICC34, International Conference On Coordination Chemistry, Edinburgh (Schottland) **2000**, Poster Nr. P0385.
- 18) C. Strohmann, D. Schildbach, *Stereochemical Studies on Transmetalations of Enantiomerically Enriched (Lithiomethyl)silanes*, 33th Organosilicon Symposium, Saginaw (USA) **2000**, Poster Nr. PA-4.
- 19) C. Strohmann, K. Lehmen, D. Schildbach, S. Martín-Barrios, L. Sierra-Fraile, F. Villafañe, *Cyclopalladated Complexes Starting from (Aminomethyl)(lithiomethyl)silanes*, 33th Organosilicon Symposium, Saginaw (USA) **2000**, Poster Nr. PA-7.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Metallierte stereogene Kohlenstoff-Zentren:
Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität spezieller
Organometall-Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen**

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 16. Dezember 2002

(Daniel Schildbach)