

**DER SILICIUM- α -EFFEKT:
EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN
DER HYDROLYSE VON
 C_{α} - UND C_{γ} -FUNKTIONALISIERTEN
ALKOXYTRIORGANYLSILANEN**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker André Berkefeld
aus Göttingen

Würzburg 2013

Eingereicht am 17.10.2013

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Finze

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke

2. Prüfer: Prof. Dr. M. Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. V. Engel

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 03.12.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von April 2009 bis September 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Ergebnisse	6
3.1	Synthesen	6
3.1.1	Darstellung von 2,4,6-Trimethoxyphenyl-geschützten α -Silanen	6
3.1.2	Darstellung von α -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{OAc}, \text{NMe}_2,$ $\text{N(H)COOMe}, \text{N(H)Ph}, \text{SMe}, \text{SAc}, \text{P(O)(OMe)}_2$)	13
3.1.3	Darstellung des α -Silans $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{Br}$	15
3.1.4	Darstellung des α -Silans $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{N(Me)COOMe}$	15
3.1.5	Darstellung von α -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{OR}$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Pr}$)	16
3.1.6	Darstellung von Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = n\text{Pr}, n\text{-Pentyl}$)	18
3.1.7	Darstellung von γ -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{OAc},$ $\text{NMe}_2, \text{N(H)COOMe}, \text{N(H)Ph}$)	18
3.1.8	Darstellung von α -Silanen des Typs $\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OAc}, \text{NMe}_2, \text{N(H)COOMe},$ P(O)(OMe)_2) und $i\text{PrOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OAc}, \text{N(H)COOMe}$)	20
3.1.9	Darstellung der α -Silane $\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und $i\text{PrOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und des γ -Silans $\text{EtOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$	21
3.1.10	Darstellung der α -Silane $[\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3]\text{I}$ und $[\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3]\text{I}$ und des γ -Silans $[\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_3]\text{I}$	22
3.2	Hydrolyseexperimente	24
3.2.1	Modellbetrachtungen	24
3.2.2	Experimentelle Methoden	26
3.2.3	Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pH-Wert	27
3.2.4	Hydrolyseexperimente unter Verwendung von Puffern	30
3.2.5	Co-Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen	32
3.2.6	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	44
4	Zusammenfassung	45
5	Summary	48
6	Experimenteller Teil	51
6.1	Arbeits- und Messtechnik	51
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik	51
6.1.2	Messtechnik	51
6.2	Synthesen	54
6.3	Kinetikexperimente	81
7	Literaturverzeichnis	82

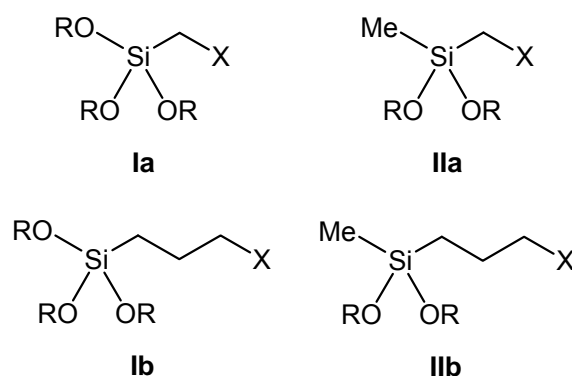
8	Anhang	86
8.1	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	86
8.2	Daten zu den Hydrolyseexperimenten	98
8.2.1	Hydrolyse von α -Silanen unter selbsteinstellendem pD-Wert.....	98
8.2.2	Hydrolyse von α -Silanen unter Verwendung von Pufferlösungen	102
8.2.3	Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X unter sauren Bedingungen	105
8.2.4	Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X unter basischen Bedingungen	112
8.2.5	Co-Hydrolyse von α - und γ -Silanen mit identischen funktionellen Gruppen X.....	123
8.2.6	Co-Hydrolyse von γ -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X	131
8.2.7	Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X.....	134
8.2.8	Co-Hydrolyse von α - und γ -Silanen mit X = NMe ₂ unter basischen Bedingungen.....	135
8.3	Ratenkonstanten der Hydrolyseexperimente in Abhängigkeit der pD-Werte.....	139
8.4	pH-Titrationen.....	144
8.5	Abkürzungsverzeichnis.....	145
8.6	Formelregister	147
	Danksagung.....	150

1 Einleitung

Organofunktionelle Alkoxyorganylsilane sind eine äußerst vielseitige Stoffklasse, die sich durch zwei grundverschiedene reaktive Gruppen auszeichnet. Diese hybriden Verbindungen können über ihre Alkoxysilyl-Gruppe an anorganische Substrate binden sowie über diverse funktionelle Gruppen des Organyl-Restes Bindungen zu organischen Materialien eingehen.^[1]

Diese Fähigkeit, eine Brücke zwischen anorganischen und organischen Materialien ausbilden zu können, wird in vielfältigen Anwendungen ausgenutzt, z.B. als Haftvermittler für Beschichtungen, Kleb- oder Dichtstoffe, Farben oder Lacke, für die Modifikation von Oberflächen aber auch bei der Vernetzung von organischen Polymeren, wie z.B. in feuchtigkeitshärtenden Klebern oder Dichtstoffen. Dabei führt die Reaktion von Si-OR-Funktionen (R = Me oder Et) über einen Hydrolyseschritt zu Silanol-Einheiten, die ihrerseits durch Kondensation zwei- oder dreidimensionale Netzwerke ausbilden.^[2]

Konventionelle organofunktionelle Alkoxyorganylsilane sind Trialkoxyorganylsilane und Dialkoxydiorganylsilane des Strukturtyps **Ia** und **IIa** (*Schema 1.1*), welche sich durch eine Propylen-Einheit zwischen dem Silicium-Atom und der funktionellen Gruppe X auszeichnen. Diese sogenannten γ -Silane zeigen meist eine geringe Reaktivität gegen Feuchtigkeit und benötigen daher für viele Anwendungen den Einsatz von Zinnkatalysatoren oder starken Säuren und Basen.^[2]

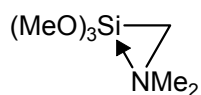


Schema 1.1

Werden dagegen Alkoxyorganylsilane des Strukturtyps **Ia** und **IIa** verwendet (*Schema 1.1*), welche aufgrund der Methylen-Einheit zwischen dem Silicium-Atom und der funktionellen Gruppe X als α -Silane bezeichnet werden, so kann eine 10–1000-fach schnellere Vernetzung im Vergleich zu den entsprechenden γ -Silanen beobachtet werden.^[2] Diese Eigenschaften ermöglichen zum einen die Steuerung der Reaktivität durch die Wahl des Silans und ermöglichen zum anderen auch schnelle Härtingszeiten ohne Zusatz von Katalysatoren.^[3]

Diese als „Silicium- α -Effekt“ bezeichnete Reaktivitätssteigerung wurde bereits 1968 von Wissenschaftlern der Bayer AG beschrieben, die z.B. feststellten, dass siloxanbasierte Elastomere oder auch Polyurethane mit hochreaktiven (Aminomethyl)trialkoxysilanen vernetzt werden können.^[4] Diese Entwicklung wurde überraschenderweise von 1975 bis 2001 unterbrochen, bis Wissenschaftler der Wacker Chemie den α -Effekt wieder aufgriffen und für die Entwicklung kommerziell erfolgreicher Produkte nutzten.^[5]

Der α -Effekt wird in der Literatur aber nicht nur auf eine erhöhte Reaktivität der Si-OR-Bindung (R = Alkyl) bezogen, sondern beschreibt auch Reaktivitätseffekte an der funktionellen Gruppe X in α -Position und ungewöhnliche physikochemische und spektroskopische Eigenschaften von Verbindungen des Strukturtyps (Alkyl)₃Si-CH₂-X im Vergleich mit den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen des Typs (Alkyl)₃C-CH₂-X.^[6,7] Obwohl die Bezeichnung „ α -Effekt“ schon sehr lange Zeit bekannt ist und sich mit wirtschaftlichem Erfolg in der Silicon-Industrie etabliert hat, konnte noch keine überzeugende Erklärung der genannten Reaktivitätsphänomene gefunden werden. Lange Zeit wurde der Silicium- α -Effekt über intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar der funktionellen Gruppe X und dem Silicium-Atom erklärt, wie dies am Beispiel des α -Silans (MeO)₃SiCH₂NMe₂ in *Schema 1.2* dargestellt ist.

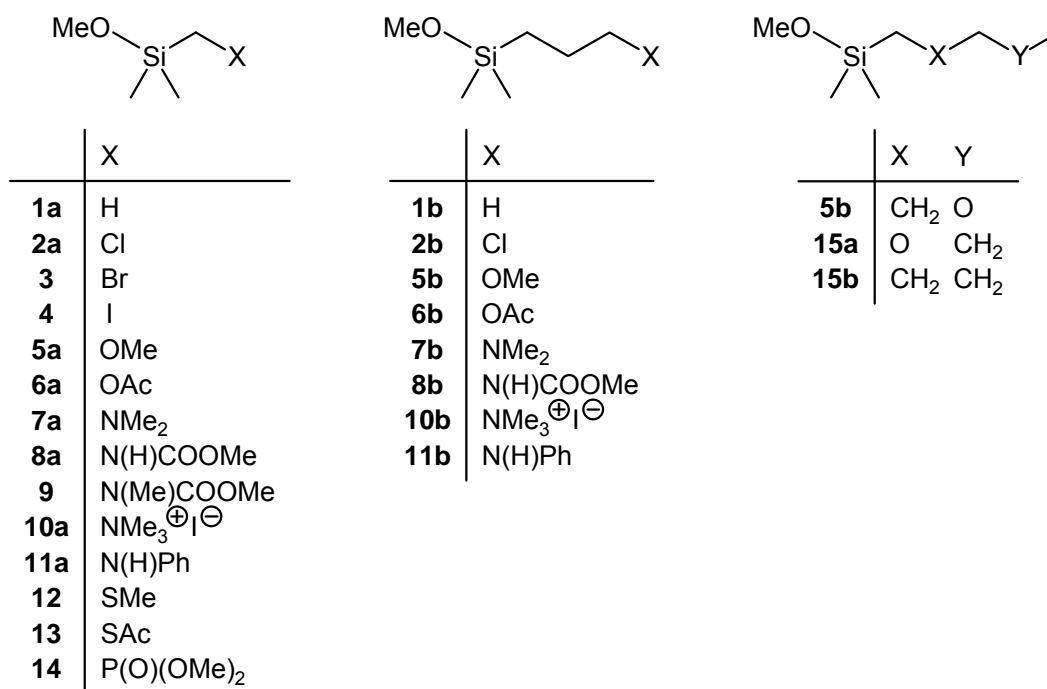


Schema 1.2

Eine Reihe von neueren experimentellen und theoretischen Studien von Mitzel *et al.* konnte allerdings mit Hilfe von Strukturaufklärung und Analyse der Bindungssituation einiger α -Silane zeigen, dass dieses Erklärungsmodell nicht zutrifft und damit keine Erklärung des Silicium- α -Effekts darstellt.^[8]

2 Zielsetzung

Um den Silicium- α -Effekt als "vergrößerte Reaktivität der Si-OC-Bindung" besser zu verstehen, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine systematische experimentelle Untersuchung der Hydrolyse von organofunktionellen Alkoxyorganylsilanen durchgeführt werden. Ziel war es, die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Art der funktionellen Gruppe X, von dem Abstand des Substituenten X zu dem Silicium-Atom (Methylen-Einheit (α -Silane) oder Propylen-Einheit (γ -Silane)), von dem Alkoxy-Rest am Silicium-Atom (OMe, OEt oder OiPr) und von dem pH-Wert der Reaktionslösung aufzuklären. Dazu sollte eine Reihe von α -Silanen (**1a**, **2a**, **3**, **4**, **5a–8a**, **9**, **10a**, **11a** und **12–14**) und entsprechenden γ -Silanen (**1b**, **2b**, **5b–8b**, **10b** und **11b**) (*Schema 2.1*) in möglichst kurzen und effizienten Synthesen mit hoher Reinheit dargestellt werden.

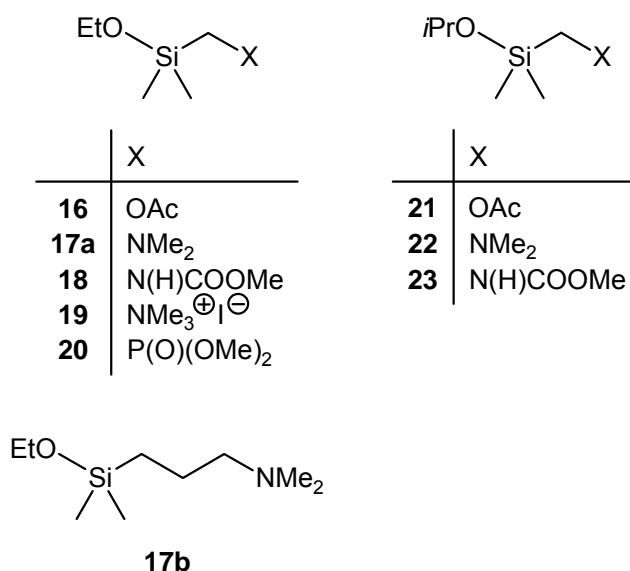


Schema 2.1

Die Auswahl der α -Silane spiegelt die möglichen Effekte des Substituenten X auf das Reaktionszentrum während der Hydrolyse wieder. Methoxytrimethylsilan (**1a**) stellt das elektronenreichste α -Silan in der Reihe dar. Die Reihe der Halogen-substituierten α -Silane (**2a–4**) zeichnet sich durch einen elektronenziehenden Charakter von X ohne nennenswerte Protonierbarkeit an der funktionellen Gruppe aus. Durch die beiden sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (X = OMe, OAc) sollte der elektronenziehende Charakter der funktionellen Gruppe verstärkt und gleichzeitig eine Variation der Protonierbarkeit der

funktionellen Gruppe erreicht werden (α -Silane **5a** und **6a**). Durch die stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen ($X = \text{NMe}_2$, N(H)COOMe , N(Me)COOMe , N(H)Ph) sollte die Protonierbarkeit der funktionellen Gruppe verstärkt werden (α -Silane **7a**, **8a**, **9** und **11a**). Die Dimethylamino-Funktion des α -Silans **7a** zeichnet sich dabei durch eine besonders hohe Protonenaffinität aus. Der Vergleich der beiden Carbamate **8a** und **9** sollte Rückschlüsse auf den Einfluss des Protons am α -Heteroatom geben. Das α -Silan **10a** trägt die funktionelle Gruppe mit dem stärksten elektronenziehenden Effekt in Form einer kationischen Ammoniumfunktion. Das α -Silan **11a** sollte weitere Rückschlüsse auf die Rolle eines Protons am α -Heteroatom ermöglichen und zeichnet sich gleichzeitig durch eine stickstoffhaltige funktionelle Gruppe mit einer im Vergleich zu **7a** deutlich verringerten Protonenaffinität aus. Die beiden schwefelhaltigen α -Silane **12** und **13** sowie **14** sollten die Reihe der α -Silane vervollständigen. Um den Einfluss von elektronischen Effekten bei gleichem sterischen Anspruch zu untersuchen, sollten zusätzlich zu **5b** noch die Derivate **15a** und **15b** (Schema 2.1) dargestellt werden.

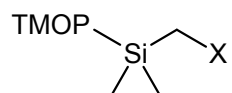
Ein weiteres Ziel war die Synthese einer Auswahl analoger Ethoxysilane (**16**, **17a**, **17b** und **18–20**) und Isopropoxysilane (**21–23**) (Schema 2.2), um die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Art des Alkoxy-Restes am Silicium-Atom zu untersuchen.



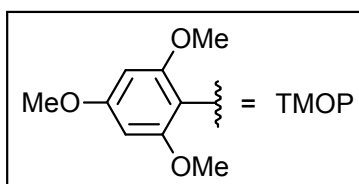
Schema 2.2

In jüngerer Zeit hat sich gezeigt, dass die 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Einheit (TMOP-Gruppe) eine neue und effiziente Silicium-Schutzgruppe darstellt.^[9] Die TMOP-Schutzgruppe zeichnet sich durch eine selektive Abspaltbarkeit durch Säuren unter milden Bedingungen aus. Die meisten der bekannten 2,4,6-Trimethoxyphenylsilane sind kristalline Feststoffe vor, was zum einen eine einfache und effiziente Reinigung erlaubt und zum anderen mit Hilfe der

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse Rückschlüsse auf die Struktur zulässt. Aus diesen Gründen sollten auch die Verbindungen **24–29** (*Schema 2.3*) dargestellt und auf ihre Verwendbarkeit als Vorstufen in der Synthese der entsprechenden Alkoxysilane (TMOP/Alkoxy-Austausch) untersucht werden.



	X
24	Cl
25	OMe
26	OAc
27	NMe ₂
28	SMe
29	SAc



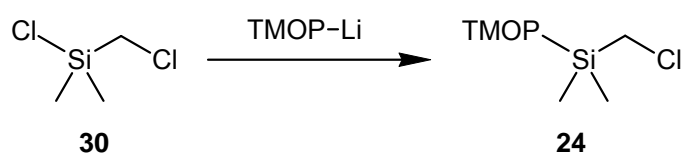
Schema 2.3

3 Ergebnisse

3.1 Synthesen

3.1.1 Darstellung von 2,4,6-Trimethoxyphenyl-geschützten α -Silanen

Ausgehend von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**30**) konnte (Chlormethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**) nach Lit. [10] gemäß *Schema 3.1* durch Umsetzung mit einem Mol-Äquivalent (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium in *n*-Hexan synthetisiert und mit einer Ausbeute von 74% als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden.



Schema 3.1

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **24** fielen direkt bei der Synthese an. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Molekülstruktur von **24** im Kristall ist in *Abbildung 3.1* gezeigt.

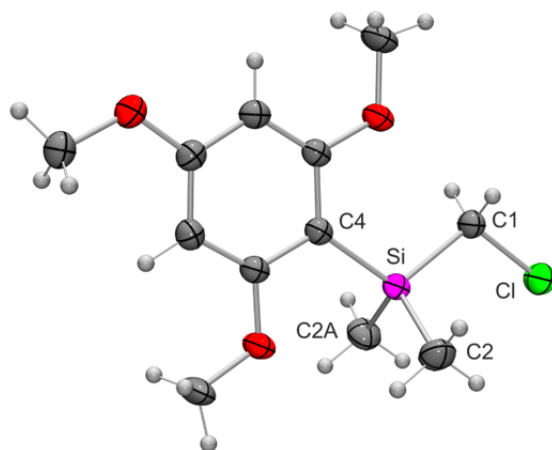
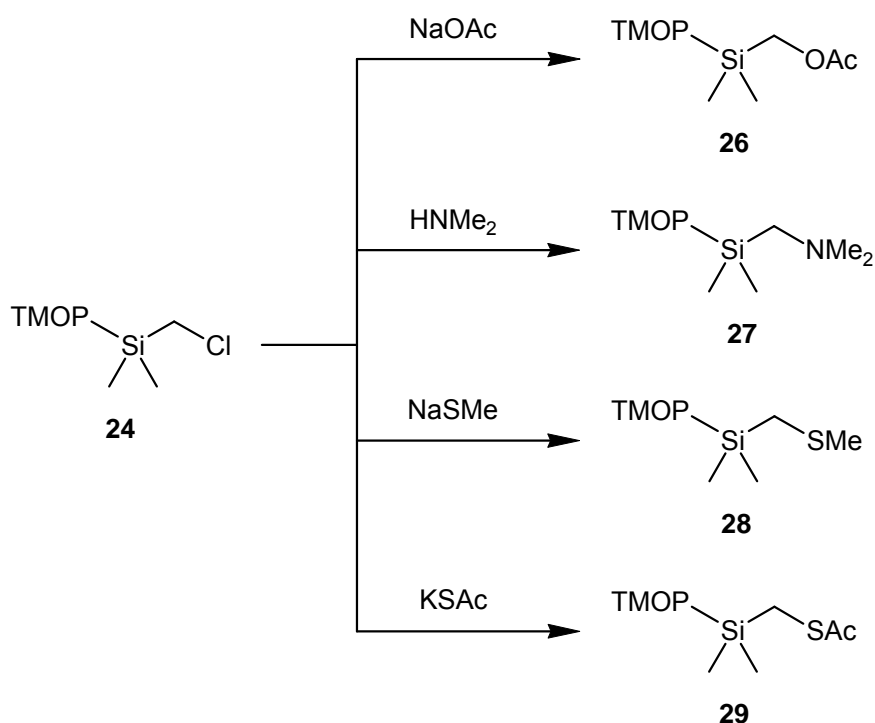


Abb. 3.1. Molekülstruktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.897(2), Si–C2 1.8729(16), Si–C4 1.892(2), Cl–C1 1.823(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C1–Cl 107.92(10), C1–Si–C2 107.64(6), C1–Si–C4 109.87(8), C2–Si–C2A 110.32(11), C2–Si–C4 110.63(6).

Ausgehend von Verbindung **24** konnten gemäß *Schema 3.2* in jeweils einstufigen Synthesen (Acetoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**26**), [(Dimethylamino)methyl]dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**27**), Dimethyl(methylthiomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**28**) und (Acetylthiomethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**29**) dargestellt werden. Verbindung **26** konnte durch Umsetzung von **24** mit Natriumacetat in DMF mit einer Ausbeute von 74% erhalten werden. Die Reaktion von **24** mit Dimethylamin im Autoklaven lieferte **27** mit einer Ausbeute von 81%. Verbindung **28** konnte durch Umsetzung von **24** mit Natriummethylthiolat in THF mit einer Ausbeute von 74% erhalten werden. Durch Reaktion von **24** mit Kaliumthioacetat in THF konnte Verbindung **29** mit einer Ausbeute von 68% erhalten werden.



Schema 3.2

Die Identitäten der Silane **26–29** wurden mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und Elementaranalyse (C, H, N, S) sichergestellt.

Für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle von **26–29** fielen direkt bei der Synthese an. Die Verbindungen kristallisieren in den orthorhombischen Raumgruppen *Pnma* (**26**) und *P2₁2₁2₁* (**29**), in der triklinen Raumgruppe *P $\bar{1}$* (**27**) bzw. in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/m* (**28**). Die Molekülstrukturen von **26–29** im Kristall sind in den Abbildungen 3.2–3.5 gezeigt.

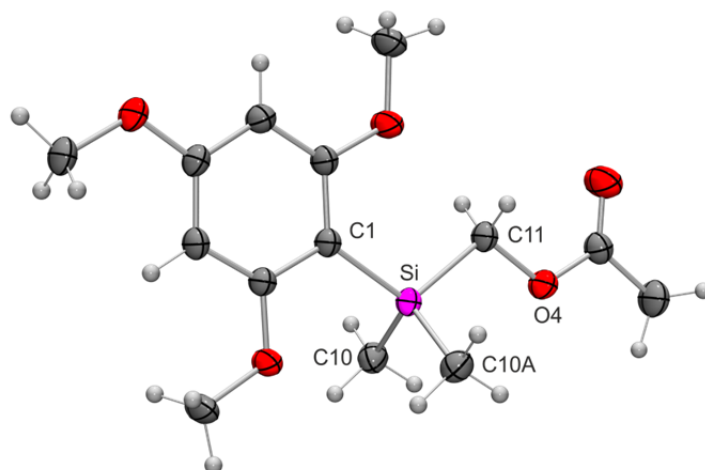


Abb. 3.2. Molekülstruktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.8912(16), Si–C10 1.8746(13), Si–C11 1.8959(17), O4–C11 1.4796(19). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C11–O4 107.71(10), C1–Si–C10 110.84(5), C1–Si–C11 109.79(7), C10–Si–C10A 111.22(8), C10–Si–C11 107.00(5).

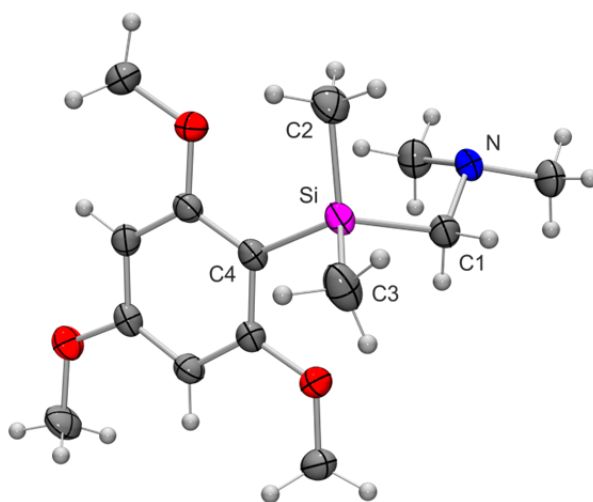


Abb. 3.3. Molekülstruktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.8989(16), Si–C2 1.8692(16), Si–C3 1.8790(18), Si–C4 1.9016(15), N–C1 1.4736(18). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C1–N 116.27(10), C1–Si–C2 107.58(7), C1–Si–C3 106.01(8), C1–Si–C4 112.89(7), C2–Si–C3 107.29(8), C2–Si–C4 113.87(7), C3–Si–C4 108.77(7).

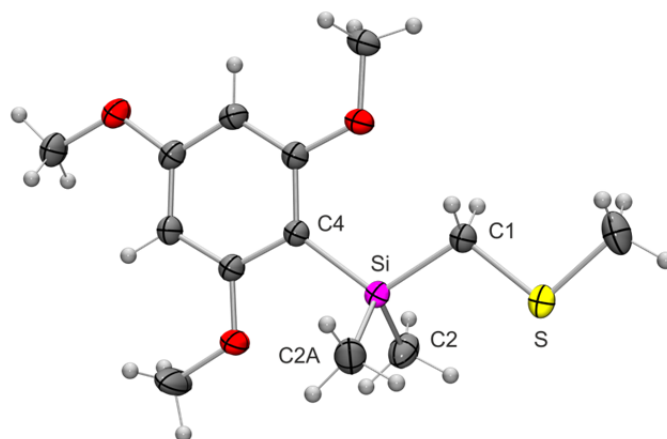


Abb. 3.4. Molekülstruktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.8872(19), Si–C2 1.8703(16), Si–C4 1.891(2), S–C1 1.814(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C1–S 109.99(11), C1–Si–C2 107.19(6), C1–Si–C4 112.26(9), C2–Si–C2A 111.18(12), C2–Si–C4 109.50(6).

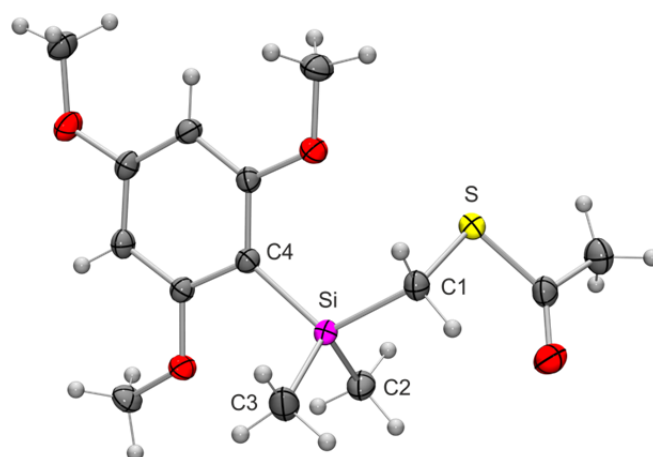
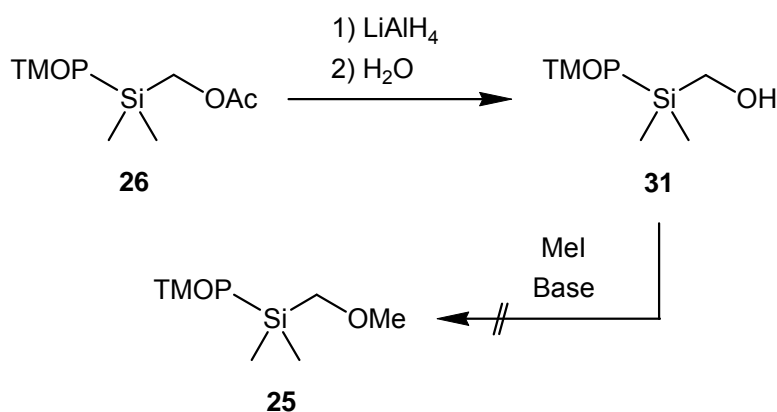


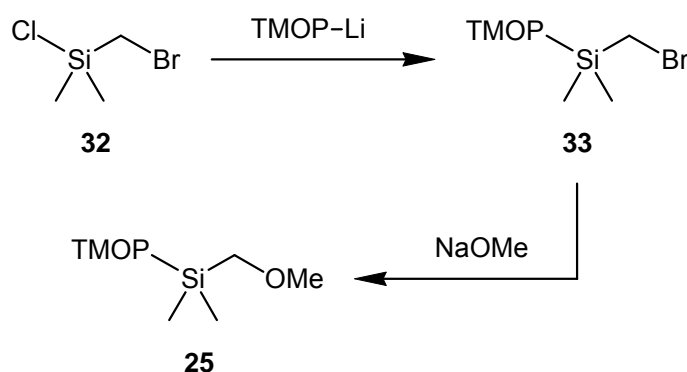
Abb. 3.5. Molekülstruktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.8942(15), Si–C2 1.8720(17), Si–C3 1.8776(17), Si–C4 1.8936(14), S–C1 1.8143(15). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C1–S 114.34(8), C1–Si–C2 106.36(7), C1–Si–C2 105.45(8), C1–Si–C4 114.20(7), C2–Si–C3 110.83(9), C2–Si–C4 110.64(7), C3–Si–C4 109.24(7).

Durch Reduktion von **26** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende wässrige Aufarbeitung gemäß *Schema 3.3* konnte (Hydroxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**31**) mit einer Ausbeute von 76% erhalten werden. Die nachfolgende Methylierung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durch Umsetzung mit Iodmethan und Verwendung von entweder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrid als Base realisiert werden. Bei allen versuchten Darstellungen von (Methoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**25**) wurde das eingesetzte Edukt zurückerhalten. Die Identität von Verbindung **31** wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.



Schema 3.3

Verbindung **25** konnte jedoch ausgehend von (Brommethyl)chlordimethylsilan (**32**) in einer zweistufigen Synthese gemäß *Schema 3.4* mit einer Gesamtausbeute von 29% erhalten werden. Dazu wurde **32** mit einem Mol-Äquivalent (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium in *n*-Hexan zu (Brommethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**33**) umgesetzt, welches anschließend durch Reaktion mit Natriummethanolat in Methanol in **25** überführt wurde. Verbindung **25** wurde dabei als farblose Flüssigkeit isoliert. Eine alternative Synthese und die Charakterisierung von **25** wird auf S.11–12 dieser Arbeit beschrieben.



Schema 3.4

Verbindung **33** wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) charakterisiert.

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **33** fielen direkt bei der Synthese an. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstrukturen von Molekül I und Molekül II im Kristall von **33** sind in Abbildung 3.6 gezeigt.

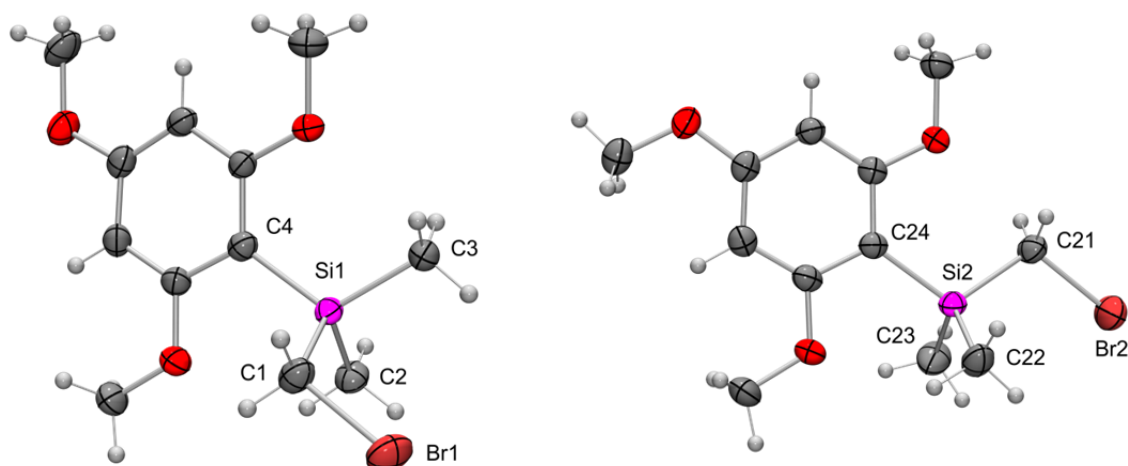
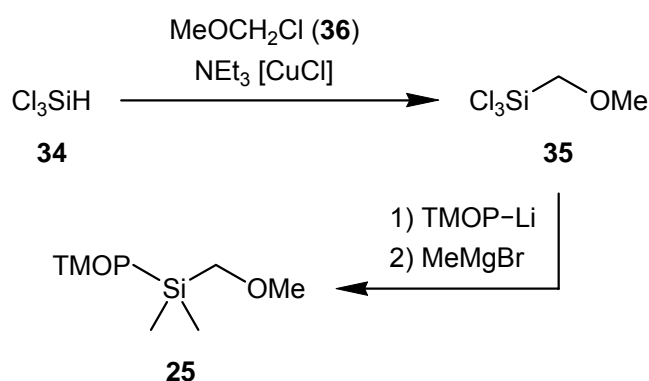


Abb. 3.6. Molekülstruktur von Molekül I (links) und Molekül II (rechts) im Kristall von **33** mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen (Molekül I) [Å]: Si1–C1 1.889(3), Si1–C2 1.876(3), Si1–C3 1.868(3), Si1–C4 1.882(3), Br1–C1 1.961(3). Ausgewählte Bindungswinkel (Molekül I) [°]: Si1–C1–Br1 110.43(16), C1–Si1–C2 108.58(15), C1–Si1–C3 109.00(15), C1–Si1–C4 106.46(14), C2–Si1–C3 107.11(14), C2–Si1–C4 111.14(14), C3–Si1–C4 114.42(13). Ausgewählte Bindungslängen (Molekül II) [Å]: Si2–C21 1.894(3), Si2–C22 1.867(3), Si2–C23 1.872(4), Si2–C24 1.889(3), Br2–C21 1.983(3). Ausgewählte Bindungswinkel (Molekül II) [°]: Si2–C21–Br2 108.53(14), C21–Si2–C22 106.97(15), C21–Si2–C23 106.46 (18), C21–Si2–C24 110.77(13), C22–Si2–C23 112.17(19), C22–Si2–C24 110.78(14), C23–Si2–C24 109.59(15).

Verbindung **25** konnte außerdem ausgehend von Trichlorsilan (**34**) in einer zweistufigen Synthese gemäß *Schema 3.5* mit einer Gesamtausbeute von 8% dargestellt werden.



Schema 3.5

Dazu wurde zunächst Trichlor(methoxymethyl)silan (**35**)^[8b] in einer Benkeser-Reaktion nach Lit. [11] durch Umsetzung von **34** mit (Chlormethyl)methylether (**36**) und Triethylamin – in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid – dargestellt. Die nachfolgende Umsetzung von **35** mit einem Mol-Äquivalent (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium und anschließende erschöpfende Methylierung mit Methylmagnesiumbromid in Diethylether führte dann zu Verbindung **25** überführt. Im Gegensatz zu der Darstellung gemäß *Schema 3.4* wurde Verbindung **25** als

farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Daher wurde die Synthese von **25** gemäß *Schema 3.5* trotz der schlechteren Ausbeute bevorzugt. Verbindung **25** wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) charakterisiert.

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **25** fielen direkt bei der Synthese an. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Molekülstruktur von **25** im Kristall ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

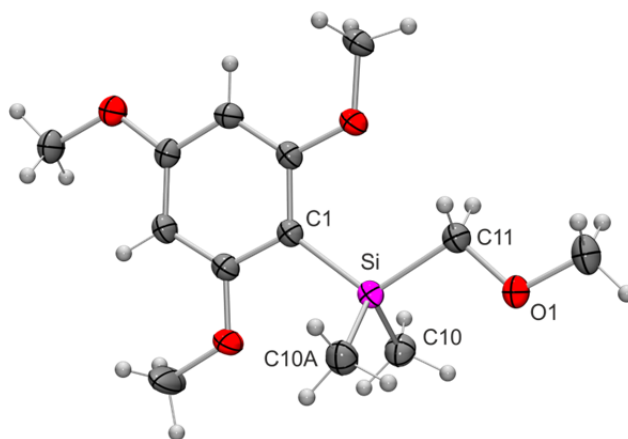
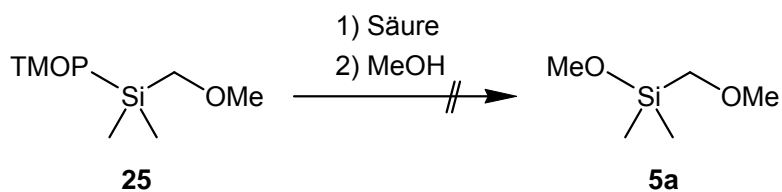


Abb. 3.7. Molekülstruktur von **25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si–C1 1.8936(19), Si–C10 1.8738(15), Si–C11 1.899(2), O1–C11 1.440(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Si–C11–O1 106.87(12), C1–Si–C10 109.83(5), C1–Si–C11 112.47(8), C10–Si–C10A 110.76(10), C10–Si–C11 106.95(6).

Die Abspaltung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe^[9] gemäß *Schema 3.6* durch Umsetzung mit verschiedenen Säuren wurde beispielhaft für Verbindung **25** untersucht.



Schema 3.6

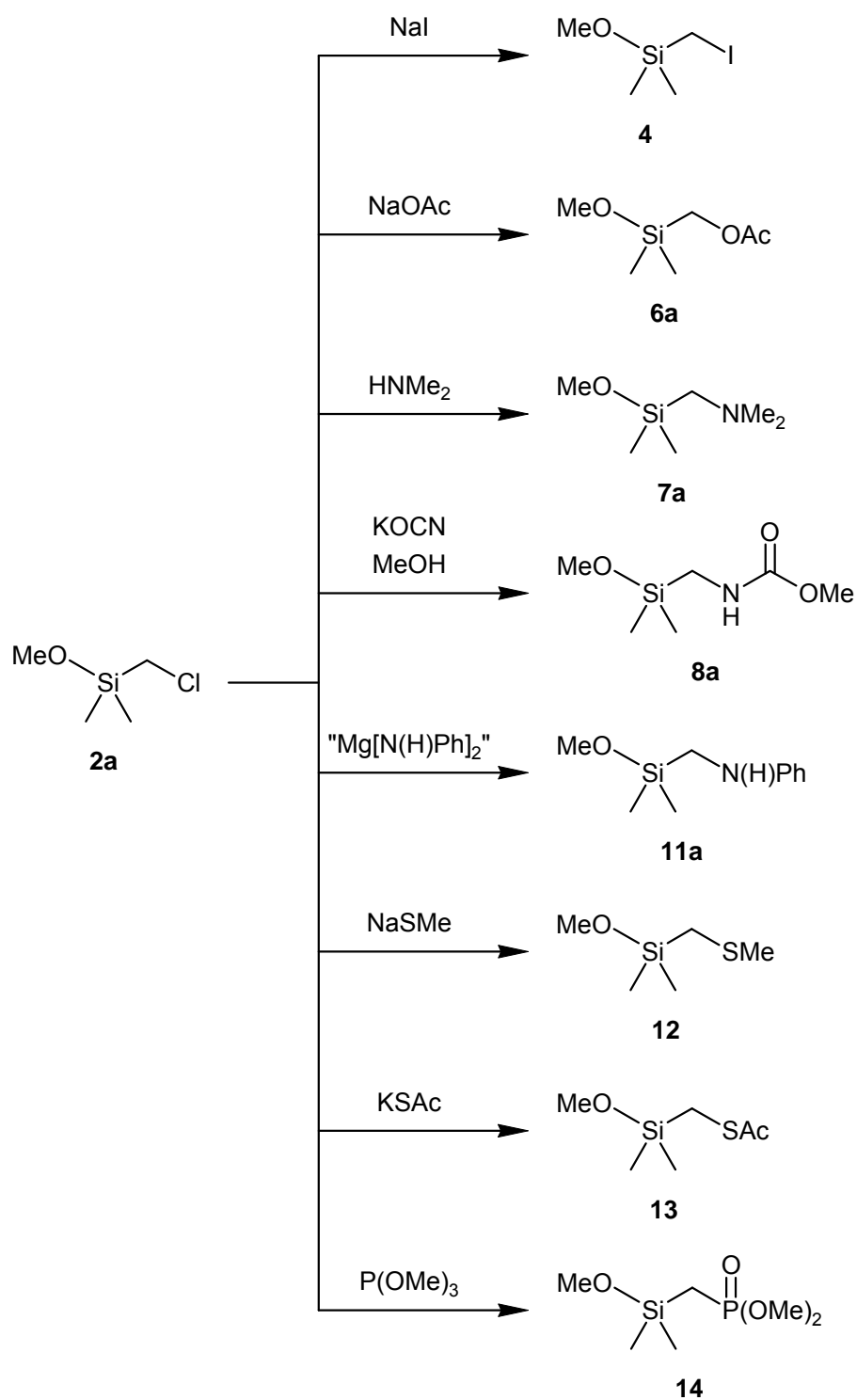
Bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff in Methanol oder Diethylether als Säure konnte kein Reaktionsumsatz beobachtet werden, und Verbindung **25** wurde quantitativ zurückgewonnen. Im Anschluss wurden Trifluormethansulfonsäure und Trifluoressigsäure in *n*-Pentan und Methanol als Reagenzien verwendet. Dabei konnte bei einer Verwendung von bis zu 0.5 Mol-Äquivalenten Säure ebenfalls kein Reaktionsumsatz festgestellt werden. Bei der Verwendung von 0.6 Mol-Äquivalenten Säure konnte die Abspaltung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe mittels GC/MS beobachtet werden, es konnte aber die Bildung von 1,3-(Methoxymethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**37**) nicht vermieden werden. Aufgrund

der geringen Ausbeuten der Vorstufen konnte keine ausreichende Menge für eine sinnvolle Trennung mittels Destillation erhalten werden.

Die Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe wurde aufgrund der oben genannten Schwierigkeiten bei der versuchten Synthese von Methoxy(methoxymethyl)-dimethylsilan (**5a**) und der Tatsache, dass in keiner der Molekülstrukturen (Abbildungen 3.1–3.7) unerwartete oder auffällige Bindungslängen oder -winkel gefunden wurden, verworfen und soll im Folgenden auch für die weiteren (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane nicht mehr diskutiert werden.

3.1.2 Darstellung von α -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{OAc}, \text{NMe}_2, \text{N(H)COOMe}, \text{N(H)Ph}, \text{SMe}, \text{SAc}, \text{P(O)(OMe)}_2$)

Die α -Silane (Iodmethyl)methoxydimethylsilan (**4**), (Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan (**6a**), [(Dimethylamino)methyl]methoxydimethylsilan (**7a**), Methoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (**8a**), Methoxydimethyl[(phenylamino)methyl]silan (**11a**) und Methoxydimethyl(methylthiomethyl)silan (**12**), (Acetylthiomethyl)methoxydimethylsilan (**13**) und [(Dimethylphosphonato)methyl]methoxydimethylsilan (**14**) wurden gemäß *Schema 3.7* ausgehend von (Chlormethyl)methoxydimethylsilan (**2a**) in jeweils einstufigen Synthesen dargestellt. Verbindung **4** wurde in einer Finkelstein-Reaktion durch Umsetzung mit Natriumiodid in Acetonitril mit einer Ausbeute von 64% synthetisiert. Verbindung **6a** konnte durch Reaktion von **2a** mit Natriumacetat in THF nach Lit. [12] mit einer Ausbeute von 74% erhalten werden. Die Umsetzung von **2a** mit Dimethylamin im Autoklaven analog Lit. [13] lieferte **7a** mit einer Ausbeute von 75%. Das Carbamat **8a** wurde durch Umsetzung von **2a** mit Kaliumcyanat und Methanol in DMF gemäß Lit. [14] mit einer Ausbeute von 28% dargestellt. Durch Reaktion von Magnesium mit Anilin^[15] und anschließende Umsetzung mit **2a** konnte Verbindung **11a** mit einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Die Umsetzung von **2a** mit Natriummethanthiolat in THF lieferte Verbindung **12** mit einer Ausbeute von 35%. In analoger Weise wurde durch Reaktion von **2a** mit Kaliumthioacetat in THF Verbindung **13** mit einer Ausbeute von 72% dargestellt. Das (Phosphonomethyl)silan **14** konnte durch Umsetzung von **2a** in Trimethylphosphit analog Lit. [16] mit einer Ausbeute von 32% erhalten werden.

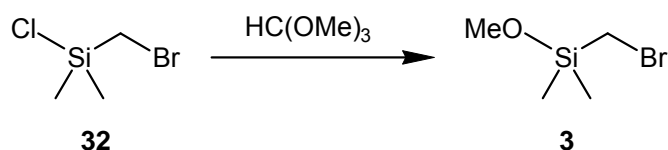


Schema 3.7

Die Verbindungen **4**, **6a–8a**, **11a** und **12–14** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N, S) charakterisiert.

3.1.3 Darstellung des α -Silans MeOSiMe₂CH₂Br

Die Methanolyse von (Brommethyl)chlordimethylsilan (**32**) in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase führte zur Bildung von (Brommethyl)methoxydimethylsilan (**3**), welches aber durch partiellen Brom/Chlor-Austausch mit **2a** verunreinigt war. Daher wurde **3** gemäß *Schema 3.8* durch Reaktion von **32** in Ameisensäureorthoester analog Lit. [17] dargestellt und wegen der ähnlichen physikalischen Eigenschaften von Reagenz und Produkt mittels fraktionierender Destillation über eine Drehbandkolonne mit einer Ausbeute von 61% als farblose Flüssigkeit isoliert.

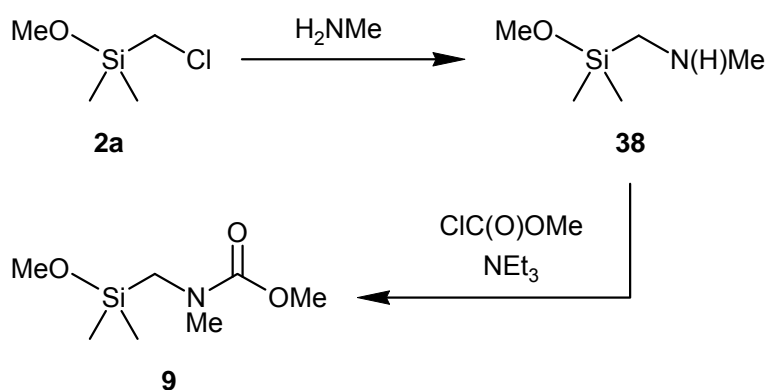


Schema 3.8

Die Identität von Verbindung **3** wurde mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

3.1.4 Darstellung des α -Silans MeOSiMe₂CH₂N(Me)COOMe

Methoxy{[(methoxycarbonyl)methylamino]methyl}dimethylsilan (**9**) wurde ausgehend von Verbindung **2a** in einer zweistufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 45% gemäß *Schema 3.9* dargestellt. Die Umsetzung von **2a** mit Methylamin im Autoklaven analog Lit. [18] lieferte zunächst Methoxydimethyl[(methylamino)methyl]silan (**38**), welches daraufhin mit Methylchlorformiat und Triethylamin als Hilfsbase in *n*-Pentan zu der Zielverbindung **9** umgesetzt wurde.

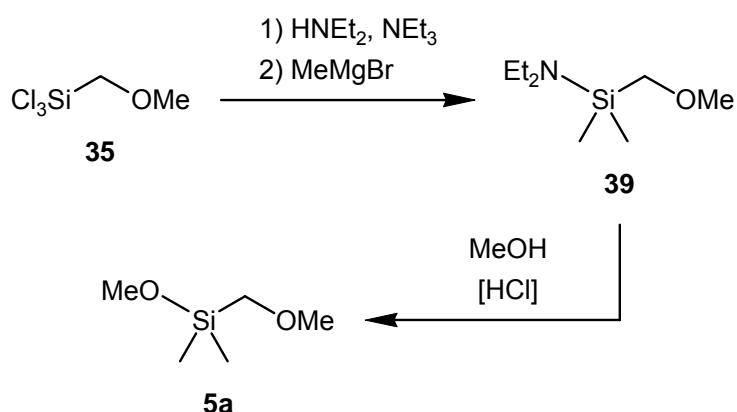


Schema 3.9

Die Verbindungen **9** und **38** wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert.

3.1.5 Darstellung von α -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{OR}$ (R = Me, *n*Pr)

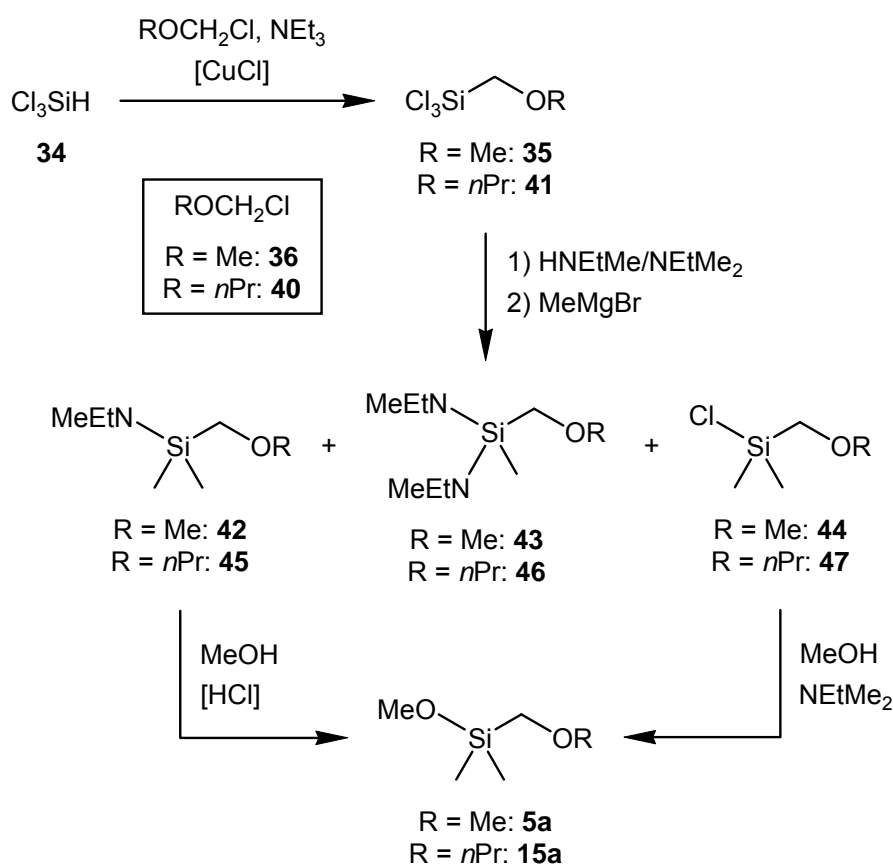
Ausgehend von Trichlor(methoxymethyl)silan (**35**) gelang die Darstellung von Verbindung Methoxy(methoxymethyl)dimethylsilan (**5a**) unter Verwendung von Diethylamin als Schutzgruppe^[19] in einer zweistufigen Synthese gemäß *Schema 3.10* mit einer Gesamtausbeute von 14%. Dazu wurde **35** mit jeweils 1.0 Mol-Äquivalenten Diethylamin und Triethylamin umgesetzt und durch anschließende Methylierung mit stöchiometrischen Mengen Methylmagnesiumbromid in Diethylether in (Diethylamino)(methoxymethyl)dimethylsilan (**39**) überführt. Die Umsetzung von **39** mit Methanol in *n*-Pentan – in Gegenwart von katalytischen Mengen Chlorwasserstoff – lieferte die Zielverbindung **5a** als farblose Flüssigkeit. Die Verbindungen **5a** und **39** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) charakterisiert.



Schema 3.10

Verbindung **5a** konnte allerdings nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden; sie war mit < 0.5 Mol% Diethylamin verunreinigt. Verbindung **5a** und das Propyl-Analogen Methoxydimethyl(*n*-propoxymethyl)silan (**15a**) wurden deshalb ausgehend von **34** in einer jeweils dreistufigen Synthese gemäß *Schema 3.11* mit Gesamtausbeuten von 2% (**5a**) bzw. 8% (**15a**) dargestellt. Die Umsetzung von **34** mit **36** bzw. (Chlormethyl)*n*-propylether^[20,21] (**40**) und Triethylamin als Hilfsbase in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid nach Lit. [8b] lieferte **35** (Ausbeute 22%) und Trichlor(*n*-propoxymethyl)silan (**41**) (Ausbeute 30%). Verbindung **35** wurde in Anlehnung an Lit. [19] mit Ethylmethylamin und Ethyldimethylamin umgesetzt und anschließend mit einem Überschuss an Methylmagnesiumbromid in Diethylether erschöpfend methyliert. Dabei wurde eine Mischung aus (Ethylmethylamino)(methoxymethyl)-

dimethylsilan (**42**), Bis(ethylmethylamino)(methoxymethyl)methylsilan (**43**) und Chlor(methoxymethyl)dimethylsilan (**44**) erhalten, aus der **42** und **44** mittels fraktionierender Destillation isoliert werden konnten. Verbindung **42** wurde dann durch Reaktion mit Methanol in *n*-Pentan – in Gegenwart von katalytischen Mengen Chlorwasserstoff – in Verbindung **5a** überführt. Verbindung **44** wurde durch Umsetzung mit Methanol und Ethyldimethylamin als Hilfsbase ebenfalls in Verbindung **5a** überführt. Nach erneuter fraktionierender Destillation der vereinigten Rohprodukte konnte **5a** als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

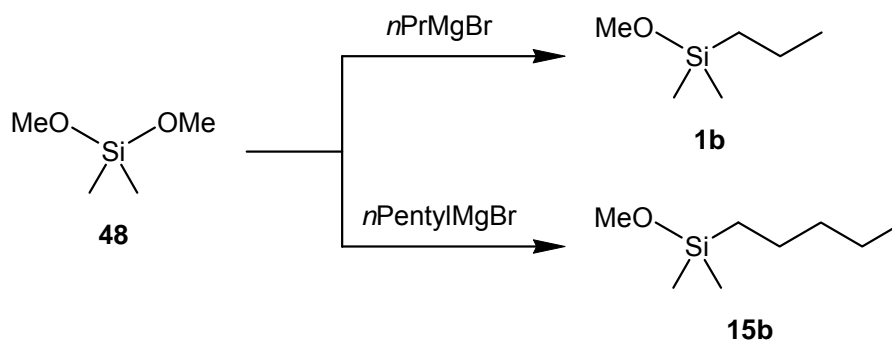


Schema 3.11

Verbindung **15a** konnte in analoger Weise wie **5a** synthetisiert und ebenfalls als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Die Zwischenstufen **42–44** (\rightarrow **5a**) und **45–47** (\rightarrow **15a**) wurden nicht in analytisch reiner Form isoliert und nicht näher charakterisiert. Die Identitäten der Verbindungen **5a**, **15a** und **41** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) sichergestellt.

3.1.6 Darstellung von Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = n\text{Pr}$, $n\text{-Pentyl}$)

Methoxydimethyl(*n*-propyl)silan (**1b**) und Methoxydimethyl(*n*-pentyl)silan (**15b**) wurden ausgehend von Dimethoxydimethylsilan (**48**) gemäß *Schema 3.12* durch Umsetzung mit *n*-Propyl- bzw. *n*-Pentylmagnesiumbromid in Diethylether mit Ausbeuten von 85% (**1b**) und 72% (**15b**) dargestellt.

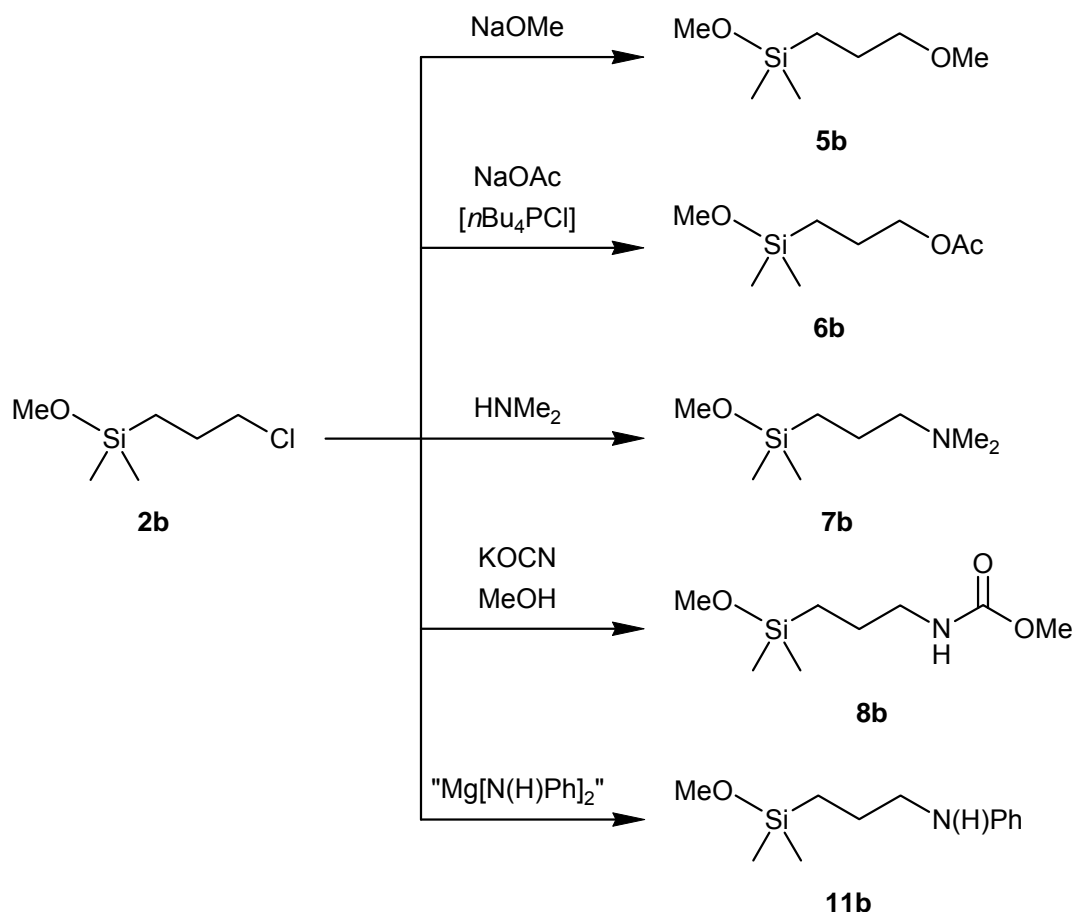


Schema 3.12

Die Verbindungen **1b** und **15b** wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H) charakterisiert.

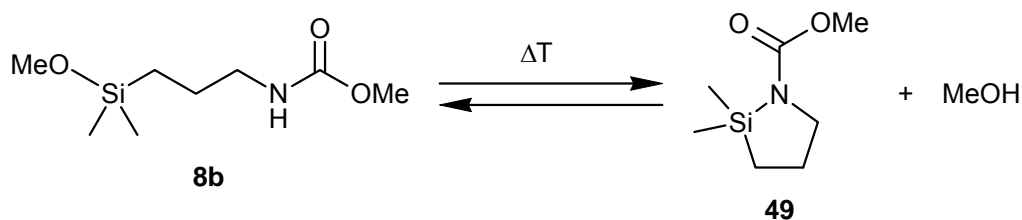
3.1.7 Darstellung von γ -Silanen des Strukturtyps $\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OMe}$, OAc , NMe_2 , N(H)COOMe , N(H)Ph)

Die γ -Silane Methoxy(3-methoxyprop-1-yl)dimethylsilan (**5b**), (3-Acetoxyprop-1-yl)-methoxydimethylsilan (**6b**), [3-(Dimethylamino)prop-1-yl]methoxydimethylsilan (**7b**), Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)amino]prop-1-yl}dimethylsilan (**8b**) und Methoxydimethyl-[3-(phenylamino)prop-1-yl]silan (**11b**) wurden gemäß *Schema 3.13* ausgehend von (3-Chlorprop-1-yl)methoxydimethylsilan (**2b**) in jeweils einstufigen Synthesen dargestellt. Die Umsetzung von **2b** mit Natriummethanolat in Methanol analog Lit. [5a] lieferte Verbindung **5b** mit einer Ausbeute von 54%. Verbindung **6b** konnte durch Umsetzung von **2b** mit Natriumacetat in THF – in Gegenwart von katalytischen Mengen Tetra-*n*-butylphosphoniumchlorid – analog Lit. [12] mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden. Die Reaktion von **2b** mit Dimethylamin im Autoklaven analog Lit. [13] lieferte **7b** mit einer Ausbeute von 65%. Das Carbamat **8b** wurde durch Umsetzung von **2b** mit Kaliumcyanat und Methanol in DMF analog Lit. [14] mit einer Ausbeute von 74% dargestellt. Durch Reaktion von Magnesium mit Anilin^[15] und anschließende Umsetzung mit **2b** konnte **11b** mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden.



Schema 3.13

Bei der Isolierung von **8b** mittels fraktionierender Destillation gemäß *Schema 3.14* kam es zur Bildung von 1-Methoxycarbonyl-2,2-dimethyl-2-silapyrrolidin (**49**) durch intramolekulare Kondensation unter Abspaltung von Methanol. Die durch Destillation isolierte Verbindung **8b** war zu etwa 14 Mol% mit **49** verunreinigt. Verbindung **49** konnte durch Reaktion mit stöchiometrischen Mengen Methanol bei 20 °C wieder in Verbindung **8b** überführt und damit über diesen Umweg rein erhalten werden. Reversible Kondensationen dieser Art wurden bereits 1971 beschrieben.^[22]



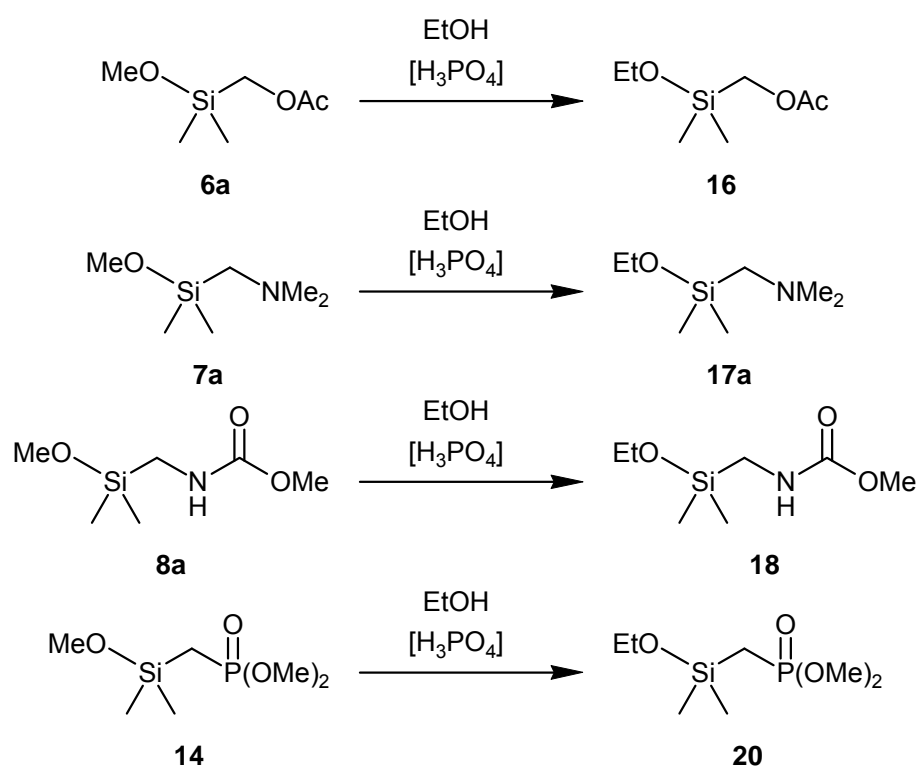
Schema 3.14

Die Verbindungen **5b–8b** und **11b** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert. Die Identität von Verbindung **49** wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -

und ^{29}Si -NMR) und hochaufgelöster Massenspektrometrie (ESI-MS) sichergestellt.

3.1.8 Darstellung von α -Silanen des Typs $\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OAc}$, NMe_2 , N(H)COOMe , P(O)(OMe)_2) und $i\text{PrOSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OAc}$, N(H)COOMe)

Die α -Silane (Acetoxymethyl)ethoxydimethylsilan (**16**), [(Dimethylamino)methyl]ethoxydimethylsilan (**17a**), Ethoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (**18**) und [(Dimethylphosphonato)methyl]ethoxydimethylsilan (**20**) wurden in jeweils einstufigen Synthesen gemäß *Schema 3.15* dargestellt.

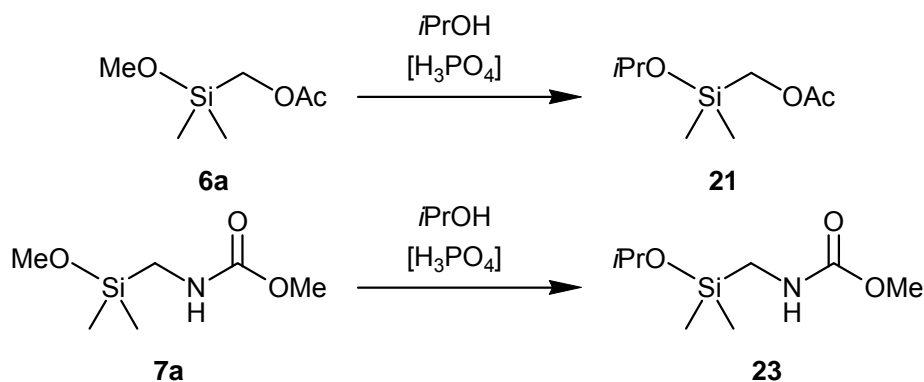


Schema 3.15

Zur Synthese der genannten Ethoxysilane wurden jeweils die entsprechenden Methoxysilane in Ethanol – in Gegenwart von katalytischen Mengen 85%iger Phosphorsäure – unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Alkoholgemisch wurde dann mittels Destillation entfernt, und bei nicht vollständigem Reaktionsumsatz wurde der Ethanolyseschritt wiederholt. Die Ethoxysilane wurden als farblose Flüssigkeiten mittels fraktionierender Destillation mit Ausbeuten von 61% (**16**), 62% (**17a**), 62% (**18**) und 40% (**20**) isoliert.

Die α -Silane (Acetoxymethyl)isopropoxydimethylsilan (**21**) und Isopropoxydimethyl-[[[(methoxycarbonyl)amino]methyl]silan (**23**) wurden in jeweils einstufigen Synthesen gemäß *Schema 3.16* dargestellt. Zur Synthese dieser Isopropoxysilane wurden die entsprechenden

Methoxysilane in Isopropanol – in Gegenwart von katalytischen Mengen 85%iger Phosphorsäure – unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Alkoholgemisch wurde dann mittels Destillation entfernt, und bei nicht vollständigem Reaktionsumsatz wurde der Propanolyseschritt wiederholt. Die Isopropoxysilane wurden als farblose Flüssigkeiten mittels fraktionierender Destillation mit Ausbeuten von 69% (**21**) und 70% (**23**) isoliert.

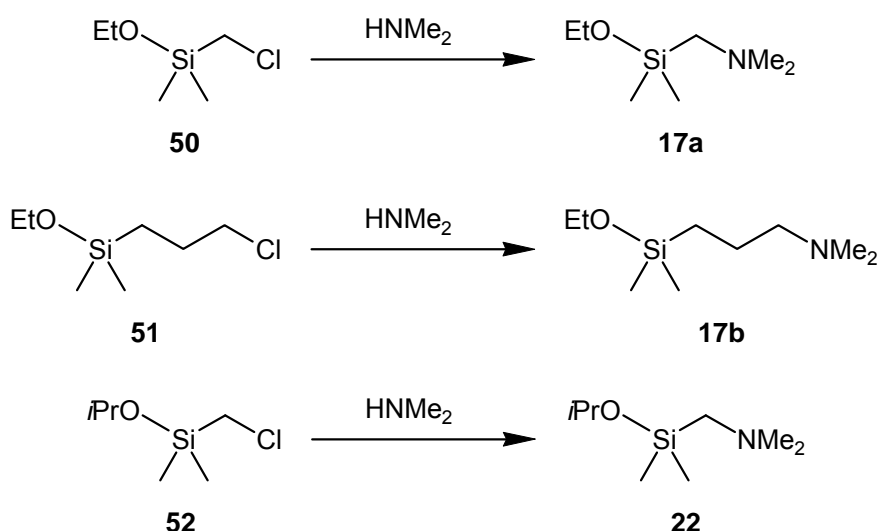


Schema 3.16

Die Verbindungen **16**, **17a**, **18**, **20**, **21** und **23** wurden mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert.

3.1.9 Darstellung der α -Silane $\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und $\text{iPrOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und des γ -Silans $\text{EtOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$

Verbindung **17a**, [3-(Dimethylamino)prop-1-yl]ethoxydimethylsilan (**17b**) und [(Dimethylamino)methyl]isopropoxydimethylsilan (**22**) wurden ausgehend von den entsprechenden (Chloralkyl)silanen (Chlormethyl)ethoxydimethylsilan (**50**), (3-Chlorprop-1-yl)ethoxydimethylsilan (**51**) bzw. (Chlormethyl)isopropoxydimethylsilan (**52**) durch Umsetzung mit Dimethylamin im Autoklaven gemäß *Schema 3.17* in jeweils einstufigen Synthesen mit Ausbeuten von 79% (**17a**), 63% (**17b**) und 52% (**22**) dargestellt.

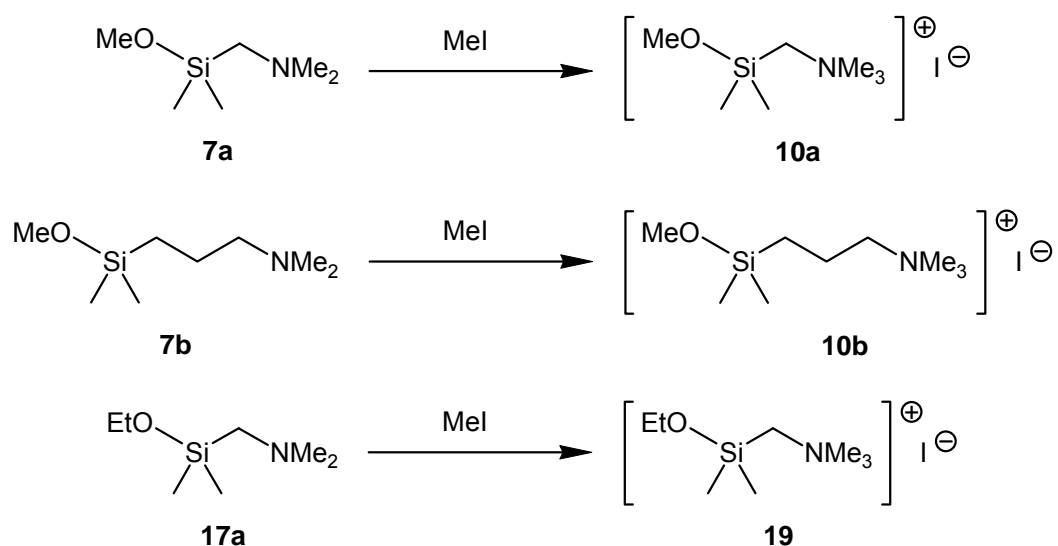


Schema 3.17

Die Verbindungen **17a**, **17b** und **22** wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert.

3.1.10 Darstellung der α -Silane $[\text{MeOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3]\text{I}$ und $[\text{EtOSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3]\text{I}$ und des γ -Silans $[\text{MeOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_3]\text{I}$

Die Umsetzung der Amine **7a**, **7b** und **17a** mit Iodmethan in Acetonitril analog Lit. [23] gemäß *Schema 3.18* lieferte die entsprechenden Ammoniumsalze [Methoxydimethylsilyl)methyl]trimethylammoniumiodid (**10a**), [3-(Methoxydimethylsilyl)prop-1-yl]trimethylammoniumiodid (**10b**) bzw. [(Ethoxydimethylsilyl)methyl]trimethylammoniumiodid (**19**) mit Ausbeuten von 83% (**10a**), 63% (**10b**) und 81% (**19**).

*Schema 3.18*

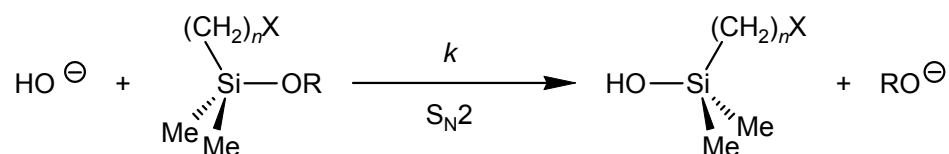
Die Verbindungen **10a**, **10b** und **19** wurden als farblose Feststoffe isoliert und mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert.

3.2 Hydrolyseexperimente

3.2.1 Modellbetrachtungen

Die Kinetik der Hydrolyse von Alkoxysilanen wurde bereits ausgiebig untersucht, wobei gezeigt wurde, dass die Hydrolysegeschwindigkeit vom pH-Wert, vom Lösungsmittel, von der Temperatur und von sterischen und elektronischen Effekten beeinflusst wird.^[24,25] Die pH-Abhängigkeit (in dieser Arbeit wird der pD-Wert verwendet; siehe Kapitel 3.2.2) der Hydrolysegeschwindigkeit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Silane kann eindeutig in zwei voneinander getrennte Bereiche unterteilt werden. Für den basischen Bereich (pD-Werte größer 8.5) gilt, dass die Hydrolysegeschwindigkeit generell mit dem pD-Wert ansteigt, während im sauren Bereich (pD-Werte kleiner 7.0) die Hydrolysegeschwindigkeit mit sinkendem pD-Wert ansteigt.^[24,25] Daher werden die Ergebnisse für diese beiden pD-Bereiche in Kapitel 3.2.5 separat diskutiert.

Mechanistisch betrachtet ist gemäß *Schema 3.19* unter basischen Bedingungen OH⁻ das Nukleophil und ein nicht protoniertes Silan der allgemeinen Formel ROSiMe₂(CH₂)_nX (R = Me, Et; n = 1, 3; X = funktionelle Gruppe) das Elektrophil.



Schema 3.19

Unter der Annahme, dass ein großer Überschuss an Wasser vorhanden ist, wird von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgegangen und die Kinetik der S_N2-Reaktion nach Gleichung 1 beschrieben, welche in Gleichung 2 überführt werden kann.

$$r = k \cdot [\text{OH}^{\ominus}] \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] \quad (1)$$

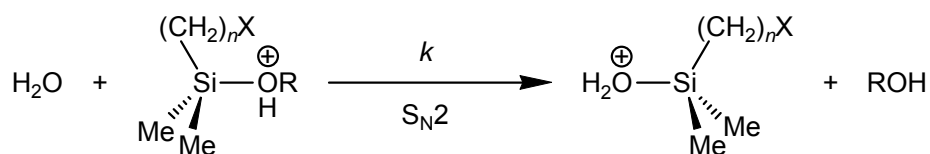
$$k_{\text{exp}} = k \cdot [\text{OH}^{\ominus}] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{\text{exp}} \sim +1 \cdot \text{pH}) \quad (2)$$

Hierbei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, k die „mikroskopische“ Geschwindigkeitskonstante und k_{exp} die experimentell beobachtete „makroskopische“ Geschwindigkeitskonstante.

Gleichung 2 zeigt, dass die experimentelle Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert und von der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante, die durch die Länge der Alkylkette ($n = 1, 3$) und der funktionellen Gruppe X beeinflusst wird, abhängig ist.

Gemäß *Schema 3.20* ist unter sauren Bedingungen H₂O das Nukleophil und ein protoniertes Silan der allgemeinen Formel (ROH⁺)SiMe₂(CH₂)_nX (Protonierung an der Alkoxygruppe;

R = Me, Et; $n = 1, 3$; X = funktionelle Gruppe) das Elektrophil.



Schema 3.20

Wieder unter der Annahme, dass ein großer Überschuss an Wasser vorhanden ist, wird von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgegangen und die Kinetik der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion nach Gleichung 3 beschrieben.

$$r = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{ROH}^+) \text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] \quad (3)$$

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}]}{[(\text{ROH}^+) \text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}]} \quad (4)$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{k \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{A}}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{\text{exp}} \sim -1 \cdot \text{pH}) \quad (5)$$

Hierbei ist r die Reaktionsgeschwindigkeit, k die „mikroskopische“ Geschwindigkeitskonstante und k_{exp} die experimentell beobachtete „makroskopische“ Geschwindigkeitskonstante.

Mit der Säurekonstante K_{A} des protonierten α - oder γ -Silans (Gleichung 4) kann Gleichung 3 in Gleichung 5 überführt werden.

Gleichung 5 zeigt, dass die experimentelle Geschwindigkeitskonstante vom pH-Wert, von der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante, die durch die Länge des Alkylkette ($n = 1, 3$) und der funktionellen Gruppe X beeinflusst wird, und von der thermodynamischen Größe K_{A} , welche den Grad der Protonierung der Abgangsgruppe beschreibt, abhängig ist. Die Protonierung der Abgangsgruppe steht in Konkurrenz mit der Protonierung der funktionellen Gruppe. Geht man von einer deutlich höheren Protonenaffinität der funktionellen Gruppe verglichen mit der Abgangsgruppe aus, so kann die Hydrolyse mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung gemäß den Gleichungen 6–8 beschrieben werden.

$$r = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{XH}^+] = k_{\text{exp}} \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}] \quad (6)$$

$$K_{\text{A}'} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{X}]}{[\text{ROSiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{XH}^+]} \quad (7)$$

$$k_{\text{exp}} = \frac{k \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{A}'}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{Konsequenz: } \log k_{\text{exp}} \sim -1 \cdot \text{pH}) \quad (8)$$

3.2.2 Experimentelle Methoden

Um die Abhängigkeit der Hydrolysekinetik von der funktionellen Gruppe X, dem Abstand zwischen Silicium-Atom und funktioneller Gruppe X (CH_2 oder $(\text{CH}_2)_3$; α - oder γ -Silan) und dem pD-Wert (siehe unten) zu untersuchen, wurde eine Vielzahl an kinetischen ^1H -NMR-Messungen durchgeführt. Diese NMR-Messungen erfolgten in NMR-Röhrchen bei 23 °C. Die Hydrolyseexperimente wurden in Mischungen aus CD_3CN und D_2O durchgeführt, um während der gesamten Reaktionszeit homogene Reaktionssysteme zu garantieren. Damit die Hydrolysekinetik der untersuchten Silane nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ausgewertet werden konnte, wurde ein großer Überschuss an Wasser (D_2O) bezogen auf das Silan bzw. die Silane verwendet. Des Weiteren wurde durch die Verwendung eines großen Wasserüberschusses auch die Kondensation der resultierenden Silanole zu den entsprechenden Disiloxanen auf ein Minimum reduziert. Für die Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pD-Wert (siehe Kapitel 3.2.3) und den Hydrolyseexperimenten unter basischen oder sauren Bedingungen (siehe Kapitel 3.2.5) wurden jeweils $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen (5:1 (v/v)) verwendet, wodurch ein molares Silan: D_2O : CD_3CN -Verhältnis von 1:90:150 resultiert. Für die Hydrolyseexperimente unter Verwendung von Puffern (siehe Kapitel 3.2.4) wurden jeweils $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen (im Verhältnis 1:1 (v/v)) verwendet. Die molaren Verhältnisse unter Einbeziehung der Pufferkomponenten sind in Kapitel 3.2.4 beschrieben.

Die pD-Werte der Reaktionslösungen wurden im Fall der Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pD-Wert (siehe Kapitel 3.2.3) und im Fall der Hydrolyseexperimente unter Verwendung von Puffern (siehe Kapitel 3.2.4) nach beendeter Hydrolyse in speziellen Glasröhrchen bestimmt, welche die Messung von pH- oder pD-Werten von kleinen Probenvolumina mit Standard-Glaselektroden erlaubten. Für die Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen wurden während der Hydrolyse Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen und die pD-Werte ebenfalls in speziellen Glasröhrchen bestimmt, um die Kinetik nicht durch die pD-Wert-Messung zu beeinflussen. Die pD-Werte wurden in deuterierten organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen bestimmt und entsprechen deshalb nicht ganz den exakten pD-Werten. Die direkte Bestimmung der pD-Werte in diesen organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen stellt jedoch eine sehr gute Näherung dar und erlaubt zuverlässige Aussagen über die sauren oder basischen Eigenschaften der Reaktionslösung.^[26,27]

3.2.3 Hydrolyseexperimente unter selbststellendem pH-Wert

Die Ergebnisse der Einzel-Hydrolyseexperimente mit den α -Silanen **1a** (α -H), **2a** (α -Cl), **4** (α -I), **6a** (α -OAc), **7a** (α -NMe₂), **8a** (α -N(H)COOMe), **10a** (α -NMe₃⁺), **12** (α -SMe), **13** (α -SAc) und **14** (α -P(O)(OMe)₂) sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

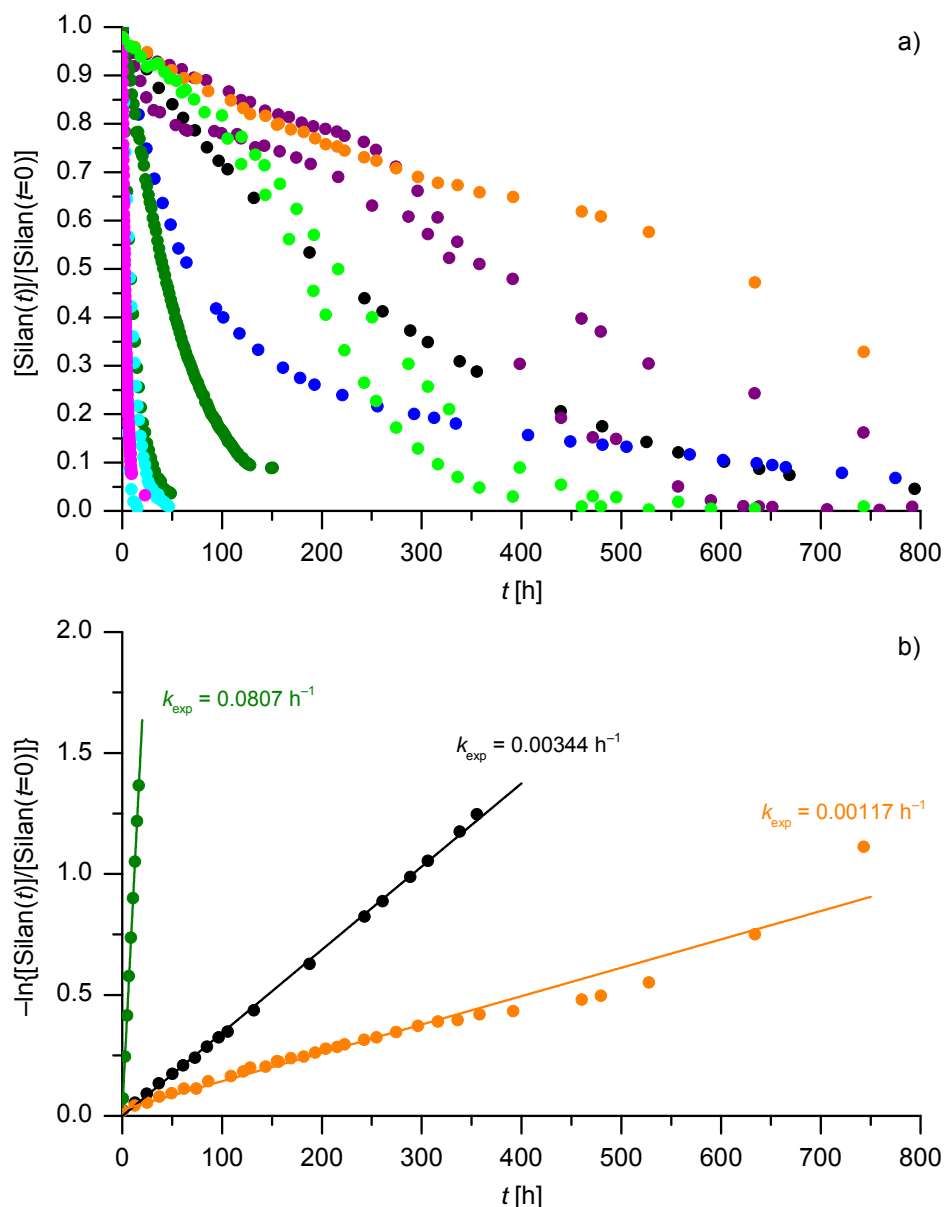


Abb. 3.8. a) Kinetik der Einzel-Hydrolysen der α -Silane **1a** (α -H, ●), **2a** (α -Cl, ●), **4** (α -I, ●), **6a** (α -OAc, ●), **7a** (α -NMe₂), **8a** (α -N(H)COOMe, ●), **10a** (α -NMe₃⁺, ●), **12** (α -SMe, ●), **13** (α -SAc, ●) und **14** (α -P(O)(OMe)₂) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{2a}] = [\mathbf{4}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = [\mathbf{12}] = [\mathbf{13}] = [\mathbf{14}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pH-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. b) Bestimmung der k_{exp} -Werte als Steigung der Ausgleichsgeraden am Beispiel der Einzel-Hydrolyse der α -Silane **1a**, **6a** und **12**. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **14** nicht bestimmt werden.

Die Berechnungen der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante k_{exp} nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung sind am Beispiel der α -Silane **1a**, **6a** und **12** dargestellt (die Berechnungen aller weiteren k_{exp} -Werte befinden sich im Anhang). Die Kurvenschar in Abbildung 3.1 zeigt einen sehr großen Reaktivitätsunterschied der verschiedenen α -Silane, der auf der Zeitachse von weniger als 2 min (**7a** und **14**) bis größer 1000 h reicht. Des Weiteren zeigen vor allem die α -Silane **4**, **12** und **13** deutliche Abweichungen von einem exponentiellen Abfall der Methoxysilan-Konzentration und entsprechen damit nicht einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.

Die k_{exp} -Werte der Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pD-Wert sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst und anhand der $\log k_{\text{exp}}$ -Werte in Abbildung 3.9 dargestellt.

Tabelle 3.1. k_{exp} -Werte der Hydrolyse der Silane **1a**, **2a**, **4**, **6a–8a**, **10a**, **12–14**, **16**, **17a**, **18** und **20–23** unter selbsteinstellendem pD-Wert.

Verbindung	k_{exp} [h^{-1}]	pD
1a (α -H)	0.00344	7.8
2a (α -Cl)	0.00762	7.8
4 (α -I)	0.00195	7.8
6a (α -OAc, OMe)	0.0180	8.5
7a (α -NMe ₂ , OMe)	> 90	12.2
8a (α -N(H)COOMe, OMe)	0.0945	8.2
10a (α -NMe ₃ ⁺ , OMe)	0.271	7.5
12 (α -SMe)	0.00117	7.7
13 (α -SAc)	0.00385	7.0
13 (α -SAc)	0.00345	7.2
14 (α -P(O)(OMe) ₂ , OMe)	> 90	2.5
16 (α -OAc, OEt)	0.00220	6.2
17a (α -NMe ₂ , OEt)	> 90	12.1
18 (α -N(H)COOMe, OEt)	0.0164	6.4
20 (α -P(O)(OMe) ₂ , OEt)	> 90	2.8
21 (α -OAc, OiPr)	0.00215	6.5
22 (α -NMe ₂ , OiPr)	> 90	12.1
23 (α -N(H)COOMe, OiPr)	0.0103	7.1

Die k_{exp} -Werte erstrecken sich über fast drei Größenordnungen von 0.00117 h^{-1} (**12**, α -SMe) bis 0.271 h^{-1} (**10a**, α -NMe₃⁺). Alle α -Silane mit den funktionellen Gruppen X = NMe₂ (**7a**, **17a** und **22**) und X = P(O)(OMe)₂ (**14** und **20**) haben starke Auswirkungen auf den pD-Wert und zeigen Hydrolysereaktionen, die bereits nach weniger als 2 min vollständig abgelaufen sind. Daher kann hier nur ein minimaler k_{exp} -Wert von > 90 h^{-1} angegeben werden. Obwohl die Ethoxy- und Isopropoxysilane **16** (α -OAc, EtO), **18** (α -N(H)COOMe, EtO), **21** (α -OAc, *i*PrO) und **23** (α -N(H)COOMe, *i*PrO) im Vergleich mit den entsprechenden Methoxysilanen aufgrund des größeren sterischen Anspruchs eine deutlich reduzierte Reaktivität zeigen, war

es durch die immer noch sehr schnelle Hydrolyse nicht möglich, die k_{exp} -Werte der Silane **17a** (α -NMe₂, EtO), **20** (α -P(O)(OMe)₂, EtO) und **22** (α -NMe₂, *i*PrO) zu bestimmen.

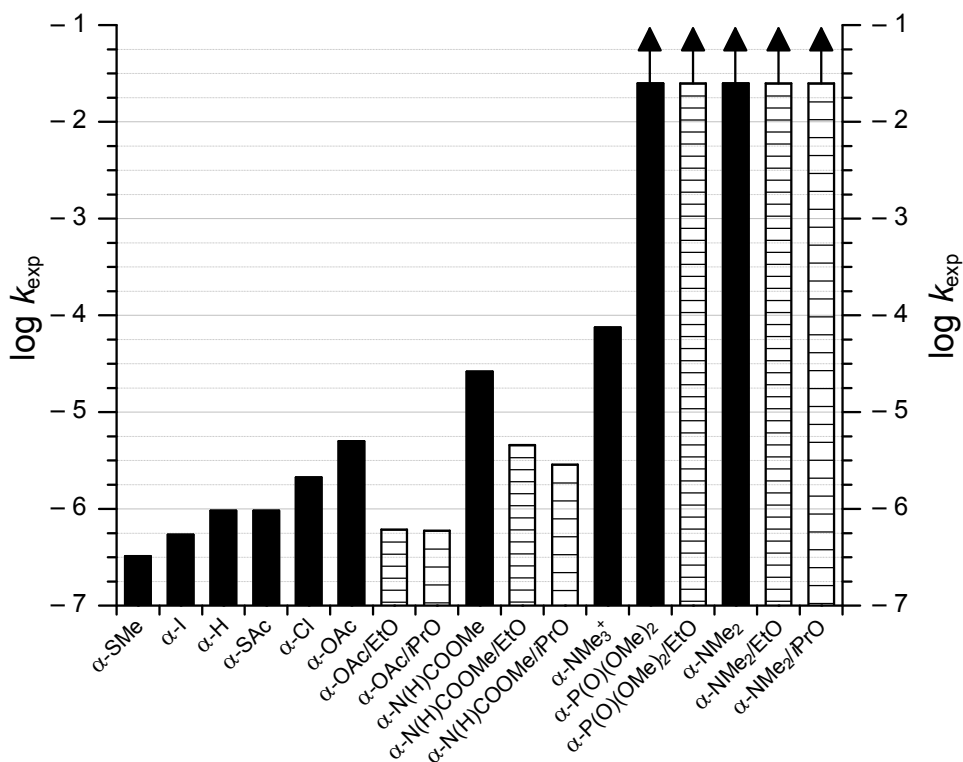


Abb. 3.9. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der Hydrolyse der Silane **1a**, **2a**, **4**, **6a–8a**, **10a**, **12–14**, **16**, **17a**, **18** und **20–23** unter selbsteinstellendem pD-Wert (■ Methoxysilane, ▨ Ethoxysilane und ▨ Isopropoxysilane). Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a**, **17a** und **22** (α -NMe₂) sowie **14** und **20** (α -P(O)(OMe)₂) nicht bestimmt werden ($\log k_{\text{exp}} > -1.6$).

Die Reaktivität der hier untersuchten α -Silane kann mit Ausnahme der (Aminomethyl)silane und (Phosphonomethyl)silane, die sehr drastische Auswirkungen auf den pD-Wert der Reaktionslösungen und auf die k_{exp} -Werte haben, und dem Carbamat **8a**, welches eine unerwartet schnelle Hydrolyse ($k_{\text{exp}} = 0.0945 \text{ h}^{-1}$) zeigt, mit der Stärke der elektronenziehenden Effekte der funktionellen Gruppe korreliert werden. Leider zeigen die gemessenen pD-Werte starke Schwankungen, sodass die Aussagekraft der bisherigen Ergebnisse nicht ausreicht, um die Effekte der unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf die k_{exp} -Werte zu identifizieren. Der Einfluss des pD-Wertes sollte deshalb durch die Verwendung von Pufferlösungen minimiert werden (siehe Kapitel 3.2.4).

3.2.4 Hydrolyseexperimente unter Verwendung von Puffern

Zur Auswahl eines geeigneten Puffersystems waren drei wesentliche Aspekte zu berücksichtigen: 1.) der Pufferbereich liegt bei pD-Werten von 7.0–8.5, 2.) die Homogenität der Reaktionsmischung sollte durch den Pufferzusatz nicht beeinflusst werden und 3.) die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der verwendeten Komponenten sollten nicht mit den Signalen der zu untersuchenden Systeme (MeOSi und MeOD) überlagern.

Das System $\text{D}_2\text{PO}_4^-/\text{DPO}_4^{2-}$ (bestehend aus D_3PO_4 und K_3PO_4) zeigte keine ausreichende Löslichkeit in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen (5:1 (v/v) bis 1:1 (v/v)) und war daher nicht geeignet. Ebenso zeigte auch 1,4-Piperazindiethylsulfonsäure (PIPES, $\text{pK}_\text{S} = 6.8$) keine ausreichende Löslichkeit. Die Verwendung von Morpholinomethylsulfonsäure (MES, $\text{pK}_\text{S} = 6.1$) in einem $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch (1:1 (v/v)) war aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Signale nicht möglich, da hier eine serielle Auswertung der Spektren unmöglich erschien.

Eine weitere Möglichkeit war die Verwendung von $\text{D}_2\text{PO}_4^-/\text{DPO}_4^{2-}\cdot\text{NEt}_3$ -Systemen, welche durch Deprotonierung von D_3PO_4 mit NEt_3 hergestellt wurden. Es wurden $\text{D}_2\text{PO}_4^-/\text{DPO}_4^{2-}$ -Pufferlösungen im Mol-Verhältnis 5:1 und 1:5 hergestellt. Bei dem Mischen dieser Pufferlösungen mit CD_3CN im Verhältnis von 1:1 (v/v) wurde keine Phasenseparation beobachtet, und das anschließend aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigte ein Quartett bei 3.09–3.17 ppm und ein Triplett bei 1.21–1.27 ppm, sodass die serielle Integration der für die Hydrolyse wichtigen Signale möglich war. Auch nach erfolgter Hydrolyse zeigte sich eine homogene Reaktionsmischung. Die Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen ist in Tabelle 3.2 anhand der molaren Verhältnisse dargestellt.

Tabelle 3.2. Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen bezogen auf die molaren Verhältnisse.

Puffer	Silan	D_2PO_4^-	DPO_4^{2-}	DNEt_3^+	CD_3CN	D_2O	pD
A	1	1	0.2	1.4	210	276	7.22
B	1	0.2	1	2.2	210	276	8.78
C	1	0.5	0.1	0.7	210	276	7.24
D	1	0.1	0.5	1.1	210	276	8.76

Es wurden jeweils zwei Pufferlösungen mit einem pD-Wert von 7.2 und 8.8 hergestellt, die eine jeweils unterschiedliche Pufferkapazität besaßen, sodass auch der Einfluss der Pufferkomponenten auf die k_{exp} -Werte untersucht werden konnte.

Die Ergebnisse der Hydrolyseexperimente unter Verwendung der beschriebenen Pufferlösungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst und anhand der $\log k_{\text{exp}}$ -Werte in Abbildung 3.10 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass es möglich ist den Einfluss des pD-Wertes auf die

Hydrolysekinetik durch den Einsatz von Pufferlösungen zu minimieren, indem der pD-Wert konstant gehalten wird. Wie der Vergleich der k_{exp} -Werte der untersuchten α -Silane unter Verwendung von Pufferlösungen mit unterschiedlichen Pufferkapazitäten jedoch zeigt, wirken sich die Pufferkomponenten drastisch auf die k_{exp} -Werte aus. Dies wird auch durch den Vergleich der Hydrolyse unter Verwendung von Pufferlösungen mit der Hydrolyse unter selbsteinstellendem pD-Wert bestätigt.

Tabelle 3.3. k_{exp} -Werte der Hydrolyse der Silane **1a**, **6a** und **20** unter Verwendung der angegebenen Pufferlösungen.

Verbindung	k_{exp} [h^{-1}]	pD	Puffer
1a	1.21	7.3	A
1a	0.121	8.8	B
6a	1.21	7.2	A
6a	1.20	7.2	A
6a	0.560	7.3	C
6a	1.56	8.8	B
6a	1.18	8.8	D
20	0.0423	7.2	A
20	0.0490	8.8	B

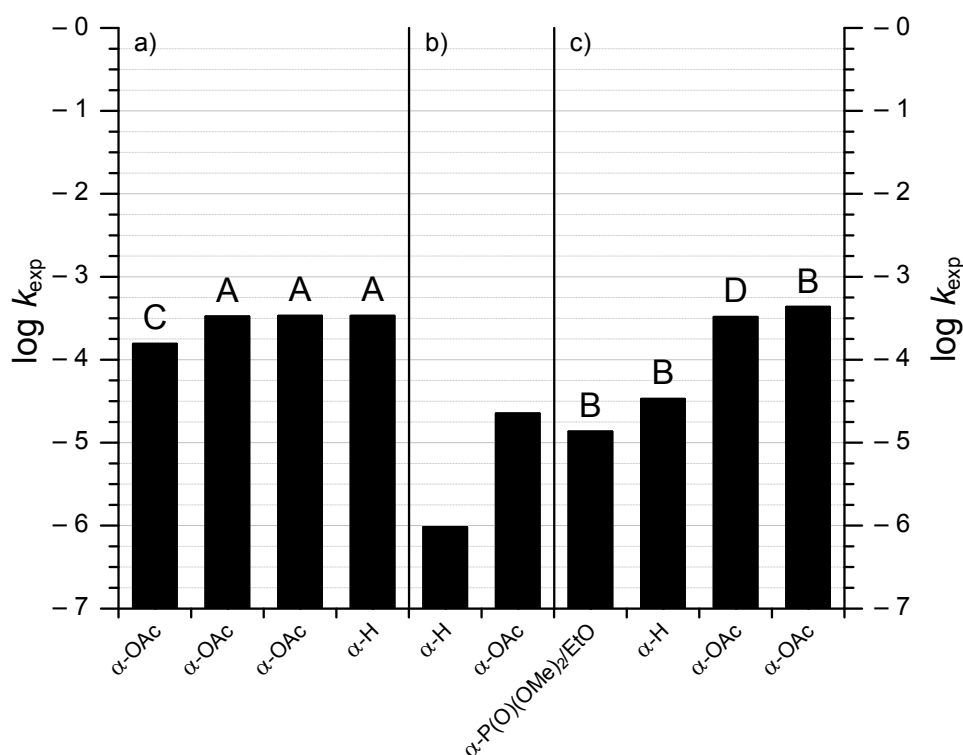


Abb. 3.10. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der Hydrolyse der Silane **1a**, **6a** und **14** unter Verwendung von verschiedenen Pufferlösungen. a) pD-Wert der Pufferlösung 7.2 (Puffer **A**: $[\text{D}_2\text{PO}_4^-] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{DPO}_4^{2-}] = 0.02 \text{ mol l}^{-1}$; Puffer **C**: $[\text{D}_2\text{PO}_4^-] = 0.05 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{DPO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ mol l}^{-1}$). b) Ohne Verwendung von Pufferlösungen zum Vergleich (Abb. 3.9). c) pD-Wert der Pufferlösung 8.8 (Puffer **B**: $[\text{D}_2\text{PO}_4^-] = 0.02 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{DPO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$; Puffer **D**: $[\text{D}_2\text{PO}_4^-] = 0.01 \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{DPO}_4^{2-}] = 0.05 \text{ mol l}^{-1}$).

Daher eignet sich die Verwendung von Pufferlösungen nicht, um die Effekte der unterschiedlichen funktionellen Gruppen X auf die k_{exp} -Werte zu identifizieren.

3.2.5 Co-Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen

Die Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pD-Wert (Kapitel 3.2.3) haben zwar gezeigt, dass die k_{exp} -Werte stark von der Art der funktionellen Gruppe X abhängen, jedoch haben die Schwankungen des pD-Wertes eine sichere Vergleichbarkeit der Experimente untereinander verhindert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Auswahl der zu untersuchenden Silane angepasst. Die Silane **4**, **12**, **13** und **14** wurden nicht weiter verwendet. Auch die Hydrolyseexperimente unter Verwendung von Pufferlösungen sind aufgrund des sehr starken Einflusses auf die k_{exp} -Werte der untersuchten Silane nicht geeignet, den Einfluss der verschiedenen funktionellen Gruppen X auf die k_{exp} -Werte aufzuklären.

Daher wurden alle weiteren Hydrolyseexperimente als Co-Hydrolyseexperimente von zwei (Vergleich der α - und γ -Silane mit gleicher funktioneller Gruppe X) oder drei verschiedenen Silanen (Vergleich der α - oder γ -Silane mit verschiedenen funktionellen Gruppen X) durchgeführt, um eine exakte Vergleichbarkeit der k_{exp} -Werte bei einem gegebenen pD-Wert zu gewährleisten. Um eine klare Zuordnung zu den verschiedenen mechanistischen Modellen unter basischen und sauren Bedingungen zu gewährleisten, wurden alle weiteren Hydrolyseexperimente unter eindeutig basischen Bedingungen (pD = 9.0–12.5) oder unter eindeutig sauren Bedingungen (pD = 4.5–6.5) durchgeführt. Die pD-Werte der Hydrolyseexperimente unter basischen Bedingungen wurden entweder mit Triethylamin oder – falls die Amine **7a**, **7b**, **17a** oder **17b** in der Mischung enthalten waren – mit DCl eingestellt. Die pD-Werte der Hydrolyseexperimente unter sauren Bedingungen wurden mit Ameisensäure eingestellt.

Diese erhaltenen pD-abhängigen experimentellen kinetischen Daten sind in den Abbildungen 8.80–8.84 (siehe Anhang) zusammengefasst. Dazu wurden die dekadischen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten (die k_{exp} -Werte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit zuvor in die Einheit $[\text{s}^{-1}]$ umgerechnet) gegen die pD-Werte aufgetragen. Aufgrund der direkten Proportionalität zwischen k_{exp} und $[\text{OD}^-]$ (Gleichung 2) oder $[\text{D}_3\text{O}^+]$ (Gleichung 5 und 8) wurde die Steigung der Ausgleichsgeraden auf +1 (basische Bedingungen) und –1 (saure Bedingungen) festgelegt.

In Abbildung 3.11 sind die zugrunde gelegten Reaktionsprofile der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion unter sauren Bedingungen (Abbildung 3.11a) und unter basischen Bedingungen (Abbildung 3.11b) gezeigt. Unter basischen Bedingungen zeigt das Reaktionsprofil einen Übergangskomplex

(TC), welcher zwischen einem vorangehenden (pre-TS) und einem nachfolgenden Übergangszustand (post-TS) liegt. Die berechneten Reaktionsbarrieren entsprechen dem ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt relativ zu den Reaktanten. Unter sauren Bedingungen ist das Reaktionsprofil anscheinend unimodal. Es zeigt einen sehr breiten und flachen Übergangszustand (TS), der daher schwer exakt zu bestimmen ist.^[28]

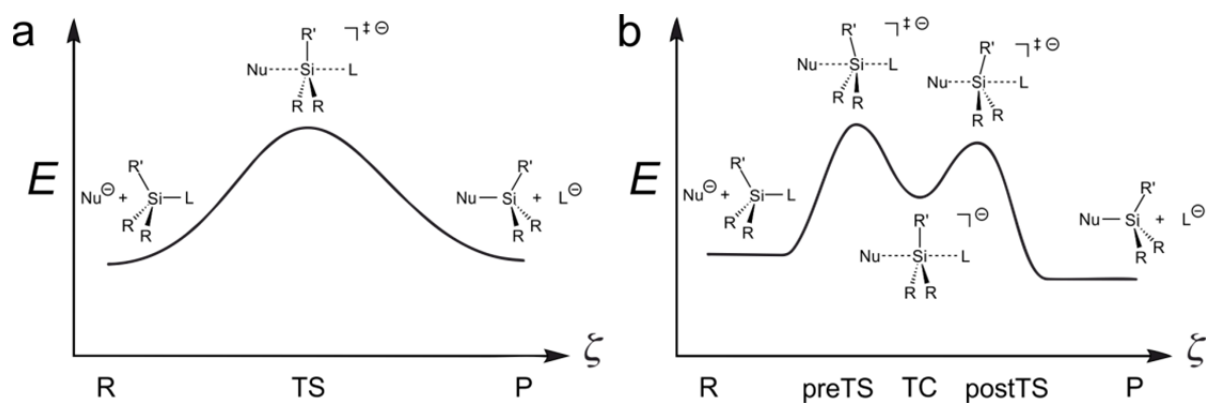


Abb. 3.11. Form der Reaktionsprofile der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion eines Nucleophils Nu^- mit einem elektrophilen Substrat $\text{SiR}_2\text{R}'\text{L}$ mit der Abgangsgruppe L entlang der Reaktionskoordinate ζ .

Die experimentell bestimmten k_{exp} -Werte sind zusammen mit den berechneten Reaktionsbarrieren (pre-TS), den berechneten Energien der Übergangskomplexe (TC) relativ zu den Reaktanten und den berechneten Protonenaffinitäten in den Tabellen 3.4 und 3.5 angegeben.^[28]

Kinetik der Hydrolyse unter basischen Bedingungen

Die experimentellen Daten der untersuchten Verbindungen befinden sich in Tabelle 3.4. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 3.12 zusätzlich die $\log k_{\text{exp}}$ -Werte bei $\text{pD} = 11$ (mit Ausnahme von **17a**, **17b**, **18** und **19**) nach aufsteigender Reaktivität sortiert dargestellt.

Tabelle 3.4. k_{exp} -Werte bei $\text{pD} = 11$, berechnete Reaktionsbarrieren und Energien der Übergangskomplexe relative zu den Reaktanten (TC) für die Silane **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **5a–8a**, **5b–8b**, **9**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**, **15a**, **15b**, **17a**, **17b**, **18** und **19**.¹

Verbindung	k_{exp} [h^{-1}] ($\text{pD} = 11$)	Reaktionsbarrieren [kcal mol^{-1}]		TC [kcal mol^{-1}]	
		(in H_2O)	(in CH_3CN)	(in H_2O)	(in CH_3CN)
1a (α -H)	0.0582 ± 0.0144	14.1	14.1	6.8	6.9
1b (γ -H)	0.00326 ± 0.0019	14.6	14.5	7.8	7.8
2a (α -Cl)	1.09 ± 0.18	12.6	12.0	3.7	3.8
2b (γ -Cl)	0.0189 ± 0.0043				
5a (α -OMe)	0.599 ± 0.149	12.7	13.7	5.6	5.6
5b (γ -OMe)	0.0172 ± 0.0011	14.5	14.4	7.5	7.8
6a (α -OAc)	3.50 ± 0.56	11.2	12.0	3.6	3.8
6b (γ -OAc)	0.0178 ± 0.0040	13.8	13.3	8.1	8.0
7a (α -NMe ₂ , SiOMe)		15.3	14.5	9.1	8.8
7a (α -NMe ₂ H ⁺ , SiOMe)	> 90			-7.0 ^[d]	-8.7 ^[d]
7b (γ -NMe ₂)	0.129 ^[a]				
8a (α -N(H)COOMe, SiOMe)	12.8 ± 5.2	6.3 ^[c]	5.9 ^[c]	2.6 ^[c]	2.0 ^[c]
8b (γ -N(H)COOMe)	0.0204 ± 0.0042				
9 (α -N(Me)COOMe)	0.486 ± 0.522				
10a (α -NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	84.7 ± 26.9			1.2	-0.2
10b (γ -NMe ₃ ⁺)	0.149 ± 0.060			2.1	1.5
11a (α -N(H)Ph)	3.10 ± 2.08	8.9 ^[c]	8.4 ^[c]	4.1 ^[c]	3.4 ^[c]
11b (γ -N(H)Ph)	0.0165 ± 0.0007				
15a (α -OnPr)	0.248 ± 0.004	12.8	14.5	5.5	6.9
15b (<i>n</i> Pentyl)	0.00484 ± 0.00063	14.4	14.4	8.1	8.2
17a (α -NMe ₂ , SiOEt)	> 90				
17b (γ -NMe ₂ , SiOEt)	0.189 ^[b]				
18 (α -N(H)COOMe, SiOEt)	4.81 ± 0.17				
19 (α -NMe ₃ ⁺ , SiOEt)	20.5 ± 4.0				

[a] Dieser k_{exp} -Wert entspricht einem Messwert bei $\text{pD} = 11.1$ (Details, siehe Abb. 8.76).

[b] Dieser k_{exp} -Wert entspricht einem Messwert bei $\text{pD} = 9.4$ (Details, siehe Abb. 8.77).

[c] Diese Reaktionsbarriere wurde unter Berücksichtigung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der funktionellen Gruppe und dem Nukleophil berechnet (Details, siehe Abb. 3.16).

[d] Der Übergangskomplex (TC) ist keine thermodynamische Falle: Die Korrektur $\Delta G - \Delta E$ ist geschätzt 8–9 kcal mol⁻¹ und führt zu einer freien Enthalpie (ΔG) des TC von ungefähr 0–2 kcal mol⁻¹.

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

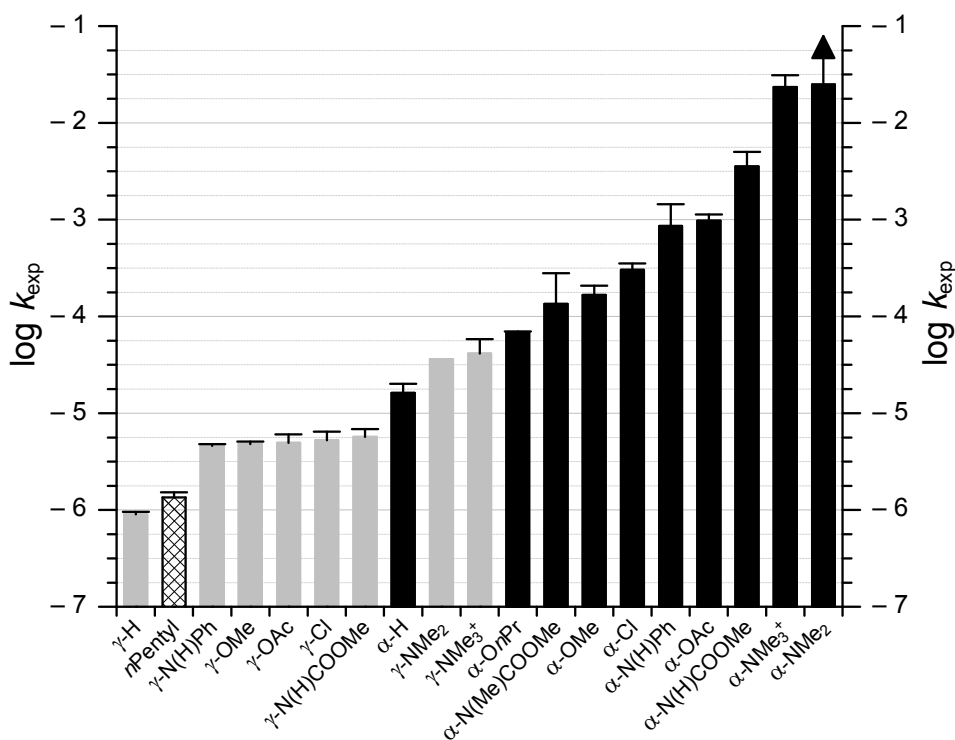


Abb. 3.12. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte (mit den entsprechenden Fehlerbalken) der Hydrolyse der Silane **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **5a–8a**, **5b–8b**, **9**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**, **15a** und **15b** bei pD 11 (■ α -Silane, ■ γ -Silane). Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) konnte der k_{exp} -Wert der Verbindung **7a** (α -NMe₂) nicht bestimmt werden ($\log k_{\text{exp}} > -1.60$).

Da die γ -Silane **2b**, **5b**, **6b**, **8b** und **11b** aufgrund ihrer ähnlichen Struktur generell durch eine sehr ähnliche Elektrophilie des Silicium-Zentrums gekennzeichnet sind, zeigen sie auch nahezu identische k_{exp} -Werte ($k_{\text{exp}} = 1.65\text{--}2.04 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; vgl. Abbildung 8.80). Die γ -Silane zeigen etwas kleinere k_{exp} -Werte als das sterisch weniger anspruchsvolle Silan **1a** (α -H, keine funktionelle Gruppe, $k_{\text{exp}} = 5.82 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) und etwas größere k_{exp} -Werte als die längerkettigen Alkylsilane **1b** ($k_{\text{exp}} = 3.26 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) und **15b** ($4.84 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$). Eine Besonderheit stellen die Silane **7b** ($k_{\text{exp}} = 1.29 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, γ -NMe₂) und **10b** ($k_{\text{exp}} = 1.49 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, γ -NMe₃⁺) dar, die als einzige der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten γ -Silane wesentlich schneller hydrolysieren als die übrigen γ -Silane.

Unter basischen Bedingungen zeigen alle α -Silane generell größere k_{exp} -Werte als alle γ -Silane. Die k_{exp} -Werte der α -Silane erstrecken sich dabei über drei Größenordnungen ($k_{\text{exp}} = 5.82 \times 10^{-2}$ bis $> 90 \text{ h}^{-1}$). Die α -Silane **7a** (α -NMe₂, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$), **8a** (α -N(H)COOMe, $k_{\text{exp}} = 12.8 \text{ h}^{-1}$) und **10a** (α -NMe₃⁺, $k_{\text{exp}} = 84.7 \text{ h}^{-1}$) zeigen interessanterweise besonders schnelle Hydrolysereaktionen (vgl. Abbildung 8.81).

Die k_{exp} -Werte der Ethoxysilane **18** (α -N(H)COOMe, $k_{\text{exp}} = 4.81 \text{ h}^{-1}$) und **19** (α -NMe₃⁺, $k_{\text{exp}} = 20.5 \text{ h}^{-1}$) sind der Erwartung folgend kleiner als die der entsprechenden Methoxysilane. Jedoch konnte der k_{exp} -Wert von **17a** (α -NMe₂), wie schon bei **7a** (α -NMe₂) beobachtet,

aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse nicht bestimmt werden ($k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$, vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$; vgl. Abbildung 8.83).

Im Allgemeinen führen sterisch anspruchsvollere Substituenten von vergleichbaren funktionellen Gruppen zu geringeren k_{exp} -Werten. So hydrolysiert Verbindung **15a** (α -*OnPr*, $k_{\text{exp}} = 2.48 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) langsamer als **5a** (α -OMe, $k_{\text{exp}} = 5.99 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) und **15b** (*nPentyl*, $k_{\text{exp}} = 4.84 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) langsamer als **1b** (γ -H, $k_{\text{exp}} = 3.26 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) und **1a** (α -H, $k_{\text{exp}} = 5.82 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$; vgl. Abbildung 8.82).

Die experimentellen Beobachtungen lassen sich wie folgt erklären: Unter basischen Bedingungen ist das Nukleophil der $S_{\text{N}}2$ -Reaktion OD^- und das Elektrophil ein nicht protoniertes Silan. Die Elektrophilie des Reaktionszentrums bestimmt bei einem gegebenen pD-Wert die Reaktivität. Aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung der Silicium-Atome und der Entfernung ($n = 3$) zu der stets elektronegativen funktionellen Gruppe X wird die Reaktivität der γ -Silane deutlich weniger durch die funktionelle Gruppe beeinflusst als die Reaktivität der α -Silane. Daher zeigen die γ -Silane sehr ähnliche k_{exp} -Werte, was durch die berechneten Reaktionsbarrieren der γ -Silane **5b** und **6b** (in H_2O : 13.8–14.5 kcal mol $^{-1}$; in CH_3CN : 13.3–14.4 kcal mol $^{-1}$) bestätigt wird. Im Gegensatz dazu zeigen die α -Silane k_{exp} -Werte, die jeweils um einen Faktor von 18 (**1a/1b**), 58 (**2a/2b**), 35 (**5a/5b**), 211 (**6a/6b**) bzw. 570 (**10a/10b**) größer sind als die der entsprechenden γ -Silane. Dabei korreliert die Reaktivität der α -Silane mit der Stärke des elektronenziehenden Effekts der funktionellen Gruppe ($\text{NMe}_3^+ > \text{OAc} > \text{Cl} > \text{OMe} > \text{H}$), welche auch durch die berechneten Reaktionsbarrieren von **1a–6a** (in H_2O : 11.2–14.1 kcal mol $^{-1}$; in CH_3CN : 12.0–14.1 kcal mol $^{-1}$) und ebenso durch die berechneten Energien der Übergangskomplexe von **1a–6a** und **10a** (in H_2O : 1.2–6.8 kcal mol $^{-1}$; in CH_3CN : –0.2–6.9 kcal mol $^{-1}$) wiedergegeben werden.

Dennoch kann damit weder die besonders hohe Reaktivität der γ -Silane **7b** (γ - NMe_2) und **10b** (γ - NMe_3^+) und die äußerst schnelle Hydrolyse des α -Silans **7a** (α - NMe_2 , $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$, vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) noch der verglichen mit dem strukturell sehr ähnlichen Silan **7a** (α - NMe_2) kleine k_{exp} -Wert der Verbindung **11a** (α -N(H)Ph) und auch nicht die deutlich unterschiedlichen k_{exp} -Werte der analogen Carbamate **8a** (α -N(H)COOMe: $k_{\text{exp}} = 12.8 \text{ h}^{-1}$) und **9** (α -N(Me)COOMe: $k_{\text{exp}} = 4.86 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) erklärt werden.

Um die hohe Reaktivität des γ -Silans **10b** (γ - NMe_3^+) zu verstehen, muss bedacht werden, dass das dauerhaft positiv geladene Kation in Lösung als Ionenpaar vorliegt. Ein gewisser Anteil der OD^- -Anionen in der Lösung tauscht mit dem ursprünglichen Gegenion Γ^- aus und erzeugt so in der räumlichen Nähe des elektrophilen Silicium-Zentrums eine hohe lokale Konzentration des Nukleophils. Damit können die hohe Reaktivität des γ -Silans **10b**

($k_{\text{exp}} = 1.49 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) und auch die äußerst hohen k_{exp} -Werte des entsprechenden α -Silans **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, $k_{\text{exp}} = 84.7 \text{ h}^{-1}$), welches durch die deutlich höhere Elektrophilie einen um den Faktor 570 größeren k_{exp} -Wert zeigt, erklärt werden. Dies wird durch die relativ niedrige Energie des Übergangskomplexes von **10a** (in H_2O : $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, in CH_3CN : $-0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) verglichen z.B. mit dem des α -Silans **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, in H_2O : $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; in CH_3CN : $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestätigt. Das α -Silan **8a** enthält eine NH-Einheit in der funktionellen Gruppe, welche in der Lage ist eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem sich nähernden Nucleophil auszubilden (siehe Abbildung 3.13) und zeigt daher eine stark erhöhte Reaktivität ($k_{\text{exp}} = 12.8 \text{ h}^{-1}$). Eine solche Wasserstoffbrückenbindung ist durch den formalen Austausch der N(H)COOMe-Funktion durch eine N(Me)COOMe-Einheit nicht mehr möglich. Der verglichen mit dem α -Silan **8a** niedrige k_{exp} -Wert von Verbindung **9** ($\alpha\text{-N(Me)COOMe}$, $k_{\text{exp}} = 4.86 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) bestätigt diese Annahme.

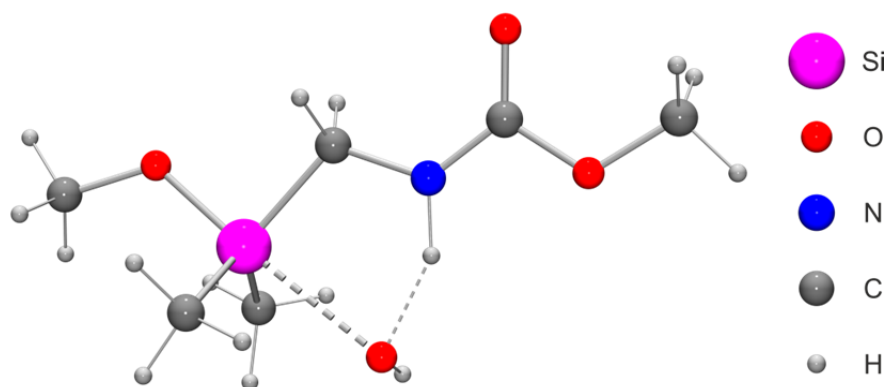


Abb. 3.13. Berechnete Struktur¹ des pre-TS der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von $\text{OH}^- + \mathbf{8a}$ in Acetonitril, stabilisiert durch eine N-H \cdots O Wasserstoffbrückenbindung.

Die Amine, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeichnen sich durch eine grundlegend verschiedene Basizität aus (**7a**, $\alpha\text{-NMe}_2$: $\text{p}K_{\text{S}}$ 9.3; **7b**, $\gamma\text{-NMe}_2$: $\text{p}K_{\text{S}}$ 9.0; **11a**, $\alpha\text{-N(H)Ph}$: $\text{p}K_{\text{S}}$ 3.2; **11b**, $\gamma\text{-N(H)Ph}$: $\text{p}K_{\text{S}}$ 3.0).² Aufgrund ihrer $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte liegen die Verbindungen **7a** und **7b** zu einem relativ hohen Anteilen protoniert vor ($\sim 50\%$ bei $\text{pD} = 9$), während die Silane **11a** und **11b** unter basischen Bedingungen nahezu vollständig unprotoniert sind. Dieses Verhalten stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass die $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der γ -Silane **7b** ($\gamma\text{-NMe}_2$, SiOMe) und **17b** ($\gamma\text{-NMe}_2$, SiOEt) im pD -Bereich 8.5–12 die Änderung des dominierenden Mechanismus anzeigen (siehe Abbildung 8.84). Bei pD -Werten > 11 nähert sich die

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

² Die $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte der Verbindungen **7a**, **7b**, **11a** und **11b** wurden mittels pH-Titration mit HCl in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt (siehe Abbildung 8.85.)

beobachtete Reaktivität dem Verhalten der γ -Silane **2b**, **5b**, **6b**, **8b** und **11b** (siehe Abbildung 8.84) an und stimmt gut mit dem Erklärungsmodell für diese γ -Silane – das Nukleophil OH^- greift ein unprotoniertes Silan an – überein. Die k_{exp} -Werte der γ -Silane **7b** und **17b** werden zudem nicht durch die Reduzierung des D_2O -Gehalts des Lösungsmittelgemisches beeinflusst (siehe Abbildungen 8.76–8.79). Im Gegensatz zu den oben diskutierten kationischen Silanen **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$) und **10b** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$) bestehen die Gegenionen der protonierten Amine vollständig aus dem Nukleophil OD^- , welches in direkter Nähe zu dem Reaktionszentrum erzeugt wird. Daher wird eine verglichen mit den Ammoniumsalzen **10a** und **10b** noch schnellere Hydrolyse der Amine **7a** und **7b** beobachtet. Wie bereits für das α/γ -Paar **10a** und **10b** diskutiert, zeigt auch das α -Silan **7a** aufgrund der deutlich größeren Elektrophilie einen größeren k_{exp} -Wert als das entsprechende γ -Silan **7b**.

Die k_{exp} -Werte der unter basischen Bedingungen nahezu vollständig unprotonierten Silane **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$) und **11b** ($\gamma\text{-N(H)Ph}$) werden hingegen durch die Elektrophilie des Reaktionszentrums kontrolliert. So zeigt das α -Silan **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, $k_{\text{exp}} = 3.10 \text{ h}^{-1}$) verglichen mit dem entsprechenden γ -Silan **11b** ($k_{\text{exp}} = 1.65 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) einen deutlich größeren k_{exp} -Wert. Durch die Möglichkeit, eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der funktionellen Gruppe und dem Nukleophil auszubilden, erfährt das α -Silan **11a** verglichen mit dem deutlich elektronegativer substituierten α -Silan **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, $k_{\text{exp}} = 1.09 \text{ h}^{-1}$) eine zusätzliche Beschleunigung der Hydrolyse. Wie bereits für das Carbamat **8a** diskutiert, wird dies durch eine Absenkung der berechneten Reaktionsbarriere (in H_2O : $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; in CH_3CN : $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) verglichen mit **2a** (in H_2O : $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; in CH_3CN : $12.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestätigt.

Kinetik der Hydrolyse unter sauren Bedingungen

Die experimentellen Daten der untersuchten Verbindungen befinden sich in Tabelle 3.5. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 3.14 zusätzlich die $\log k_{\text{exp}}$ -Werte bei $\text{pD} = 5$ (mit Ausnahme von **17a**, **18** und **19**) nach aufsteigender Reaktivität sortiert dargestellt.

Tabelle 3.5. k_{exp} -Werte bei $\text{pD} = 5$ und berechnete Protonenaffinitäten¹ für die Silane **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **5a–8a**, **5b–8b**, **9**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**, **15a**, **15b**, **17a**, **18** und **19**.

Verbindung	k_{exp} [h^{-1}] ($\text{pD} = 5$)	Protonenaffinität [kcal mol^{-1}]			
		Alkoxy-Abgangsgruppe (in H_2O)		funktionelle Gruppe (in H_2O)	
1a (α -H)	11.2 ± 2.1	9.9 ^[a]	12.1 ^[a]		
1b (γ -H)	5.15 ± 2.61	10.0 ^[b]	12.7 ^[b]		
2a (α -Cl)	1.02 ± 0.09	6.7 ^[c]	9.2 ^[c]		
2b (γ -Cl)	5.08 ± 1.50	9.4 ^[d]	12.0 ^[d]		
5a (α -OMe)	5.76 ± 0.49	9.1 ^[c]	11.6 ^[c]	6.7 ^[e]	11.3 ^[e]
5b (γ -OMe)	6.16 ± 2.04	14.7 ^[e]	17.4 ^[e]		
6a (α -OAc)	5.23 ± 0.76	6.6 ^[a]	9.1 ^[a]	11.7 ^[g]	13.7 ^[g]
6b (γ -OAc)	6.88 ± 1.66	9.5 ^[b]	12.0 ^[b]	11.2 ^[h]	13.9 ^[h]
7a (α -NMe ₂ , SiOMe)	> 90	8.3 ^[c]	10.9 ^[c]	39.9 ^[e]	42.5 ^[e]
7b (γ -NMe ₂)	> 90			39.3 ^[f]	41.2 ^[f]
8a (α -N(H)COOMe, SiOMe)	49.6 ± 11.8	5.0 ^[a]	7.1 ^[a]	16.6 ^[g]	19.5 ^[g]
8b (γ -N(H)COOMe)	5.20 ± 2.72			17.1 ^[f]	19.9 ^[f]
9 (α -N(Me)COOMe)	> 90			20.2 ^[g]	22.0 ^[g]
10a (α -NMe ₃ ⁺ , SiOMe)	0.132 ± 0.019	1.6 ^[a]	2.0 ^[a]		
10b (γ -NMe ₃ ⁺)	7.83 ± 0.95	8.2 ^[b]	9.5 ^[b]		
11a (α -N(H)Ph)	4.55 ± 0.63	7.3 ^[c]	9.3 ^[c]	27.5 ^[e]	28.4 ^[e]
11b (γ -N(H)Ph)	11.7 ± 1.9	9.7 ^[d]	12.0 ^[d]	29.7 ^[f]	31.4 ^[f]
15a (α -OnPr)	3.24 ± 0.34	9.7 ^[c]	10.9 ^[c]	10.5 ^[e]	12.8 ^[e]
15b (<i>n</i> Pentyl)	3.85 ± 1.74	10.4 ^[b]	13.5 ^[b]		
17a (α -NMe ₂ , SiOEt)	> 90				
18 (α -N(H)COOMe, SiOEt)	74.0 ^[i]				
19 (α -NMe ₃ ⁺ , SiOEt)	128 ^[i]				

[a] Berechnet für die Modellstruktur **IIIa**.

[b] Berechnet für die Modellstruktur **IIIb**.

[c] Berechnet für die Modellstruktur **IVa**.

[d] Berechnet für die Modellstruktur **IVb**.

[e] Berechnet für die Modellstruktur **Va**.

[f] Berechnet für die Modellstruktur **Vb**.

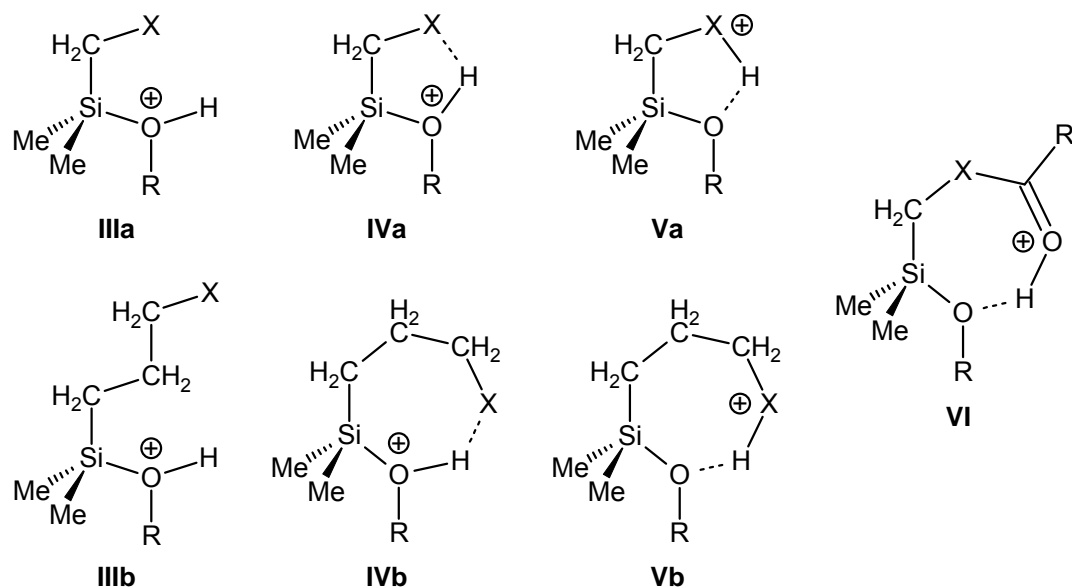
[g] Berechnet für die Modellstruktur **VI**.

[h] Berechnet für die Protonierung des Carbonylsauerstoffatoms ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung.

[i] Dieser k_{exp} -Wert wurde unter Verwendung eines Messwertes bei $\text{pD} = 6.1$ berechnet (siehe Abbildung 8.75).

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

Die den in Tabelle 3.5 aufgelisteten Protonenaffinitäten zugeordneten Modellstrukturen für die Protonierung der α - und γ -Silane sind in *Schema 3.21* angegeben.



Schema 3.21

Es wird zwischen der Protonierung der Alkoxy-Abgangsgruppe (Modellstrukturen **IIIa**, **IIIb**, **IVa** und **IVb**) und der Protonierung der funktionellen Gruppe X (Modellstrukturen **Va**, **Vb** und **VI**) unterschieden. Bis auf die Modellstrukturen **IIIa** und **IIIb** wurde bei allen Berechnungen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der protonierten Abgangsgruppe und der funktionellen Gruppe X oder zwischen der protonierten funktionellen Gruppe X und der Abgangsgruppe berücksichtigt.

Unter sauren Bedingungen zeigten fast alle γ -Silane (**1b**, **2b**, **5b**, **6b**, **8b** und **10b**) nahezu identische k_{exp} -Werte ($k_{\text{exp}} = 5.08\text{--}7.83 \text{ h}^{-1}$). Sie hydrolysieren etwas langsamer als das Methylsilan **1a** (α -H, $k_{\text{exp}} = 11.2 \text{ h}^{-1}$), aber schneller als das längerkettige Alkylsilan **15b** (γ -Et, $k_{\text{exp}} = 3.85 \text{ h}^{-1}$). Eine Besonderheit stellen die beiden γ -Silane **11b** (γ -N(H)Ph, $k_{\text{exp}} = 11.7 \text{ h}^{-1}$) und **7b** (γ -NMe₂, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) dar, welche größere k_{exp} -Werte zeigen als die übrigen γ -Silane. Die k_{exp} -Werte der α -Silane erstrecken sich wie unter basischen Bedingungen über drei Größenordnungen ($k_{\text{exp}} = 1.32 \times 10^{-1}$ bis $> 90 \text{ h}^{-1}$), zeigen jedoch keine generelle Korrelation zu den entsprechenden γ -Silanen. Einige der α -Silane hydrolysieren langsamer (X = Cl, NMe₃⁺, N(H)Ph), einige reagieren ähnlich schnell (X = OMe, OAc) und andere hydrolysieren schneller (X = N(H)COOMe) als die entsprechenden γ -Silane. Im Gegensatz zu den Beobachtungen unter basischen Bedingungen zeigt das kationische α -Silan **10a** (α -NMe₃⁺, $k_{\text{exp}} = 1.32 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$) den kleinsten k_{exp} -Wert unter sauren Bedingungen. Überraschenderweise ist das unter sauren Bedingungen vollständig protonierte α -Silan **7a** (α -NMe₂, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) das reaktivste Silan. Das

entsprechende Ethoxysilan **17a** (α -NMe₂, SiOEt) zeigt ebenfalls eine Hydrolyse, die nach weniger als zwei Minuten vollständig abgelaufen ist ($k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$; siehe Abbildungen 8.75 und 8.83).

Diese Beobachtungen legen nahe, dass das Proton an der funktionellen Gruppe der Amine **7a** und **7b** direkt in den verantwortlichen Mechanismus eingreift, der für die sehr schnelle Hydrolyse dieser Silane verantwortlich ist. Es werden ebenfalls für die beiden Carbamate **8a** (α -N(H)COOMe, $k_{\text{exp}} = 49.6 \text{ h}^{-1}$) und **9** (α -N(Me)COOMe, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) sehr große k_{exp} -Werte beobachtet.

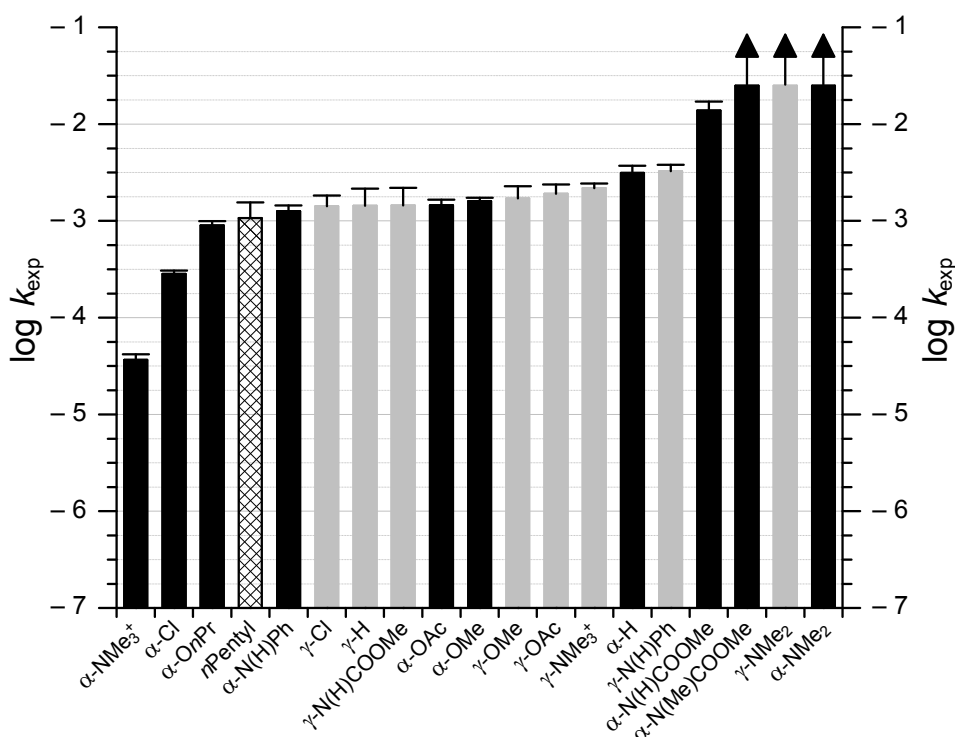


Abb. 3.14. log k_{exp} -Werte (mit den entsprechenden Fehlerbalken) der Hydrolyse der Silane **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **5a–8a**, **5b–8b**, **9**, **10a**, **10b**, **11a**, **11b**, **15a** und **15b** bei pD 5 (■ α -Silane, ■ γ -Silane). Aufgrund der sehr schnellen Hydrolysen (vollständige Hydrolyse bei $t < 2 \text{ min}$, $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** (α -NMe₂), **7b** (γ -NMe₂) und **9** (α -N(Me)COOMe) nicht bestimmt werden ($\log k_{\text{exp}} > -1.60$).

Im Allgemeinen führen sterisch anspruchsvollere Substituenten von vergleichbaren funktionellen Gruppen zu geringeren k_{exp} -Werten. So hydrolysiert Verbindung **15a** (α -OnPr, $k_{\text{exp}} = 3.24 \text{ h}^{-1}$) langsamer als **5a** (α -OMe, $k_{\text{exp}} = 5.76 \text{ h}^{-1}$) und **15b** (nPentyl, 3.85 h^{-1}) langsamer als **1b** (γ -H, $k_{\text{exp}} = 5.15 \text{ h}^{-1}$) und **1a** (α -H, $k_{\text{exp}} = 11.2 \text{ h}^{-1}$; vgl. Abbildung 8.82).

Die experimentellen Beobachtungen lassen sich wie folgt erklären: Unter sauren Bedingungen wird der k_{exp} -Wert wie auch unter basischen Bedingungen durch die Elektrophilie des Silicium-Zentrums, welche die molekulare Reaktivität bestimmt, kontrolliert, jedoch ist die experimentell beobachtete Hydrolysegeschwindigkeit auch von der Konzentration der

protonierten reaktiven Spezies (*Schema 3.21*) abhängig. Die Elektrophilie und gleichermaßen auch die Protonenaffinität der Alkoxy-Abgangsgruppe sind von der Stärke des elektronenziehenden Effekts der funktionellen Gruppe abhängig. Da diese beiden Effekte sich entgegengesetzt auf die Reaktivität auswirken, können sie sich gegeneinander aufheben. Die Elektrophilie eines an der Alkoxy-Abgangsgruppe protonierten Silans wird weitestgehend von der protonierten Abgangsgruppe bestimmt. Daher sollten sich die Reaktivitäten der untersuchten Silane nur wenig voneinander unterscheiden. Die Konzentration der protonierten reaktiven Spezies dagegen wird sehr stark von der Protonenaffinität der Abgangsgruppe, welche von der Stärke des elektronenziehenden Effekts der funktionellen Gruppe beeinflusst wird, abhängen. Dabei ist zu beachten, dass auch die funktionelle Gruppe protoniert werden kann. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten und die berechneten Protonenaffinitäten bestätigen diese Annahme. So unterscheiden sich die k_{exp} -Werte ($k_{\text{exp}} = 1.32 \times 10^{-1} - 11.2 \text{ h}^{-1}$) und im gleichen Maße auch die berechneten Protonenaffinitäten der Methoxy-Abgangsgruppe (1.6–9.9 kcal mol⁻¹ (H₂O), 2.0–12.1 kcal mol⁻¹ (CH₃CN)) der α -Silane **1a–6a** und **10a** stark voneinander, wogegen die experimentellen und theoretischen Daten der γ -Silane **1b**, **2b**, **5b**, **6b**, **8b** und **10b** ($k_{\text{exp}} = 5.08 - 7.83 \text{ h}^{-1}$, Protonenaffinität = 8.2–10.0 kcal mol⁻¹ (H₂O) und 9.5–12.7 kcal mol⁻¹ (CH₃CN)) sehr ähnlich sind. Die langsamen Hydrolysereaktionen der α -Silane **2a** (α -Cl, $k_{\text{exp}} = 1.02 \text{ h}^{-1}$) und **10a** (α -NMe₃⁺, $k_{\text{exp}} = 1.32 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$), die sich durch starke elektronenziehende Effekte ihrer funktionellen Gruppe auszeichnen, können mit den berechneten Protonenaffinitäten der Methoxy-Abgangsgruppe korreliert werden. Verglichen mit dem α -Silan **10a** hat die kationische funktionelle Gruppe des entsprechenden γ -Silans **10b** anscheinend wenig Einfluss auf die Protonierung der Abgangsgruppe.

Während der oben beschriebene Mechanismus für alle Silane zutrifft, die nur an der Alkoxy-Abgangsgruppe protoniert werden können (siehe Gleichung (3)–(5)), kann damit nicht die hohe Reaktivität der α -Silane **7a**, **8a**, **9** und **11a** und der γ -Silane **7b** und **11b** erklärt werden. Für diese Silane mit basischen funktionellen Gruppen (NMe₂, N(H)Ph, N(H)COOMe oder N(Me)COOMe) muss ein weiterer Mechanismus zur Erklärung herangezogen werden. Diese Silane liegen zu einem geringen Anteil (N(H)COOMe < N(Me)COOMe < N(H)Ph) oder auch vollständigen (NMe₂) als an der funktionellen Gruppe protonierte Spezies vor. Dies resultiert in einem kationischen Substituenten, der in der Lage ist, eine Wasserstoffbrückenbindung auszubilden. Wasserstoffbrückenbindungen liegen bevorzugt als nahezu lineare Bindungen vor. Daher ist die Bildung von siebengliedrigen Ringen, wie dies für die γ -Silane **7b** und **11b** (Modelstruktur **Vb**; siehe *Schema 3.21*) und für die α -Silane **8a** und **9** (Modelstruktur **VI**;

siehe *Schema 3.21*) möglich ist, gegenüber der Bildung von weniger günstigen fünfgliedrigen Ringen, wie es für die α -Silane **7a** und **11a** (Modelstruktur **Va**; siehe *Schema 3.21*) möglich ist, bevorzugt. Eine solche Wasserstoffbrückenbindung zu der Abgangsgruppe, die in diesem Fall nicht protoniert ist, sollte die Abspaltung der Abgangsgruppe unterstützen, indem die Bildung einer anionischen Methoxygruppe vermieden wird. Betrachtet man diesen Teil des Mechanismus, so sollten die k_{exp} -Werte von der Gleichgewichtskonzentration der protonierten funktionellen Gruppe, der Gleichgewichtskonzentration des protonierten Silans, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zu der Abgangsgruppe ausbildet, und der Elektrophilie des Silicium-Zentrums, welche für α -Silane etwas höher sein sollte als für die γ -Silane, abhängen. Unter sauren Bedingungen liegen die Amine **7a** (α -NMe₂, pK_S 9.3) und **7b** (γ -NMe₂, pK_S 9.0)¹ vollständig protoniert vor, was zu fünf- und siebengliedrigen Ringen mit einer intramolekularen N–H···O Wasserstoffbrückenbindung zu der nicht protonierten Abgangsgruppe führt. Während der fünfgliedrige Ring des α -Silanes **7a** gegenüber dem siebengliedrigen Ring des γ -Silanes **7b** benachteiligt ist, erzeugt die Protonierung der funktionellen Gruppe einen kationischen Substituenten in α -Position. Diese kationische funktionelle Gruppe in α -Position führt zu einer verglichen mit dem entsprechenden γ -Silan deutlich höheren Elektrophilie und damit deutlich höheren Reaktivität des α -Silanes.

Unter sauren Bedingungen zeigen die Verbindungen **7a** und **7b** extrem schnelle Hydrolysereaktionen ($k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$). Im Gegensatz dazu haben die Silane **11a** (α -N(H)Ph, pK_S 3.2) und **11b** (γ -N(H)Ph, pK_S 3.0)¹ aufgrund ihrer geringen Basizität und damit der geringen Gleichgewichtskonzentration des protonierten Silans eine geringere Tendenz eine Wasserstoffbrückenbindung zur Abgangsgruppe auszubilden. Wie bereits oben beschrieben, ist der siebengliedrige Ring gegenüber dem fünfgliedrigen Ring bevorzugt, was zu einem verglichen mit dem entsprechenden γ -Silan **11b** ($k_{\text{exp}} = 11.7 \text{ h}^{-1}$) geringeren k_{exp} -Wert des α -Silanes **11a** ($k_{\text{exp}} = 4.55 \text{ h}^{-1}$) führt.

Auf gleiche Weise können die α -Silane **8a** (α -N(H)COOMe) und **9** (α -N(Me)COOMe) an dem Carbonylsauerstoffatom protoniert werden, was wiederum zu der Bildung des bevorzugten siebengliedrigen Rings (Modellstruktur **VI**; siehe *Schema 3.21*) führt. Die Möglichkeit der Bildung dieser Wasserstoffbrückenbindung und die durch die Protonierung der funktionellen Gruppe in α -Position hohe Elektrophilie des Silicium-Zentrums führt zu einer sehr schnellen Hydrolyse dieser beiden α -Silane (**8a**: $k_{\text{exp}} = 49.6 \text{ h}^{-1}$, **9**: $k_{\text{exp}} > 90 \text{ h}^{-1}$). Der Austausch der N(H)COOMe-Gruppe (**8a**) gegen eine N(Me)COOMe-Gruppe (**9**)

¹ Die pK_S-Werte der Verbindungen **7a**, **7b**, **11a** und **11b** wurden mittels pH-Titration mit HCl in CH₃CN/H₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C bestimmt (siehe auch Abbildung 8.85).

resultiert im Gegensatz zu der Hydrolyse unter basischen Bedingungen in einer Beschleunigung der Hydrolyse, was durch die größere berechnete Protonenaffinität der funktionellen Gruppe der Verbindung **9** (**8a**: Protonenaffinität = 16.6 (H₂O) oder 19.5 (CH₃CN) kcal mol⁻¹; **9**: Protonenaffinität = 20.2 (H₂O) oder 22.0 (CH₃CN) kcal mol⁻¹) bestätigt wird.

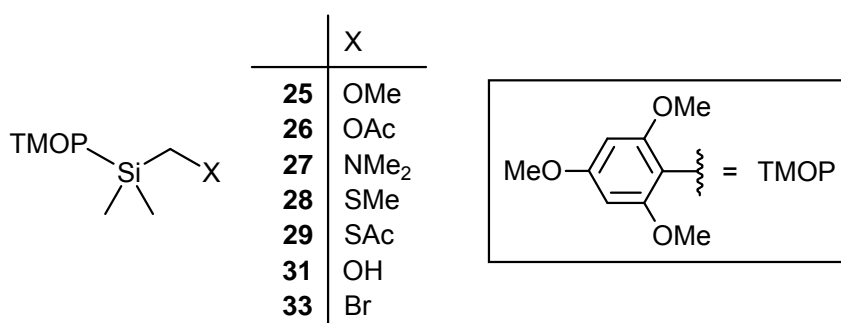
3.2.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die Trends, die aus den experimentellen Beobachtungen abgeleitet wurden, stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der ausführlichen theoretischen Studien überein. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen eindeutig, dass der Silicium- α -Effekt nicht als ein einziger Effekt der funktionellen Gruppen X verstanden werden kann. Im Gegenteil, die verschiedenen beobachteten Reaktivitäten sind das Resultat mehrerer verschiedener Teileffekte, wie z.B. elektronische und sterische Effekte, der große Einfluss des pD-Wertes oder auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der funktionellen Gruppe X (oder auch der protonierten funktionellen Gruppe X) und der Alkoxy-Abgangsgruppe. Diese Effekte beeinflussen die Reaktivität der α - und γ -Silane in derselben oder entgegengesetzten Richtung. Die jeweils beobachtete Reaktivität entspricht der Summe dieser Teileffekte und kann nicht durch einen bestimmten Silicium- α -Effekt erklärt werden. Aufgrund der breiten Variation der funktionellen Gruppen X der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Modellverbindungen erzeugt die vorgestellte kinetische Studie ein generelles Verständnis der Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Art und Position der funktionellen Gruppe bei einem gegebenen pD-Wert.

4 Zusammenfassung

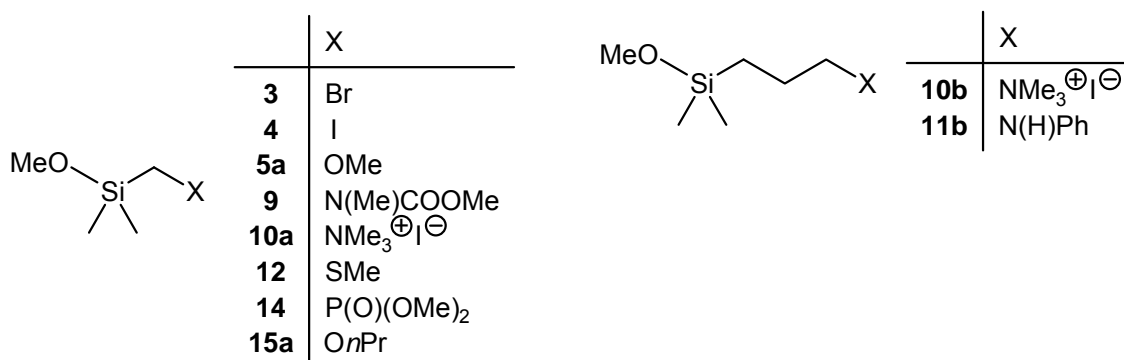
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese einer Serie von organofunktionellen α - und γ -Silanen, die dann hinsichtlich ihrer Hydrolysekinetik in Abhängigkeit von der Art der funktionellen Gruppe X, vom Abstand des Substituenten X zu dem Silicium-Atom (α -Silane oder γ -Silane), vom Alkoxy-Rest am Silicium-Atom (OMe, OEt oder OiPr) und vom pD-Wert der Reaktionslösung untersucht wurden.

Dazu wurde in einem ersten Schritt versucht, die verschiedenen α -Silane unter Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Gruppe – eine Schutzgruppe für Silicium – darzustellen. Dabei wurden die Verbindungen **25–29**, **31** und **33** erstmals synthetisiert.

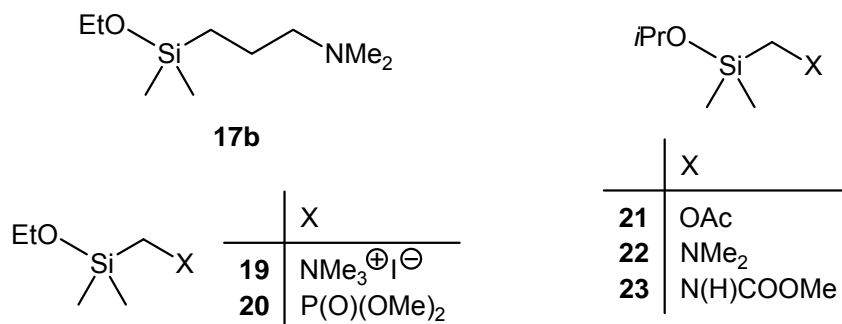


Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe – untersucht am Beispiel von Verbindung **25** – wurde die Verwendung der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe aber nicht weiter verfolgt.

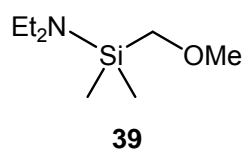
Die α -Silane **3**, **4**, **5a**, **9**, **10a**, **12**, **14** und **15a** und die γ -Silane **10b** und **11b** wurden erstmals ausgehend von (Brommethyl)chlorodimethylsilan, (Chlormethyl)methoxydimethylsilan, Trichlorsilan, bzw. (3-Chlorpropyl-1-yl)methoxydimethylsilan dargestellt.



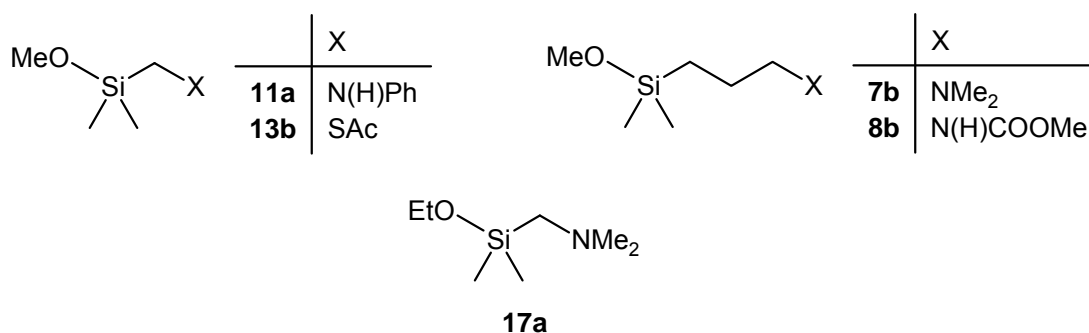
Außerdem konnten die bisher unbekanntenen Ethoxysilane **17b**, **19** und **20** sowie die Isopropoxysilane **21–23** erstmals dargestellt werden.



Im Verlauf der Synthese von **5a** wurde auch die bisher unbekanntene Verbindung **39** erstmals dargestellt.



Weiterhin wurden für die bereits literaturbekanntenen α -Silane **11a**, **13** und **17a** und γ -Silane **7b** und **8b** reproduzierbare Synthesevorschriften entwickelt, wobei vor allem die Reindarstellung dieser Verbindungen im Fokus stand.



Die Charakterisierung aller im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen erfolgte durch NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ²⁹Si, ³¹P) und Elementaranalysen und in einigen Fällen auch durch Kristallstrukturanalysen.

Um den Silicium- α -Effekt "als vergrößerte Reaktivität der Si–OC-Bindung" von α -Silanen der allgemeinen Formel ROSiMe₂CH₂X verglichen mit den entsprechenden γ -Silanen des Typs ROSiMe₂(CH₂)₃X (R = Me, Et; X = funktionelle Gruppe) besser zu verstehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine systematische experimentelle Untersuchung der Hydrolyse der genannten Alkoxysilane durchgeführt. Um die Abhängigkeit der Hydrolyse von der funktionellen Gruppe X, dem Abstand zwischen dem Silicium-Atom und der funktionellen

Gruppe X (CH_2 oder $(\text{CH}_2)_3$, α - oder γ -Silan) und dem pD-Wert zu untersuchen, wurde eine Vielzahl an kinetischer Hydrolyse-Studien in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ unter selbsteinstellendem pD-Wert, unter Verwendung von Pufferlösungen und unter definierten basischen und sauren Bedingungen durchgeführt. Die Kinetik der Hydrolyse der untersuchten Silane wurde dabei mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen eindeutig, dass der Silicium- α -Effekt nicht als ein einziger Effekt der funktionellen Gruppen verstanden werden kann. Im Gegenteil, die verschiedenen beobachteten Reaktivitäten sind das Resultat mehrerer verschiedener Teileffekte. Die jeweils beobachtete Reaktivität entspricht der Summe der möglichen Teileffekte und kann nicht durch einen bestimmten Silicium- α -Effekt erklärt werden.

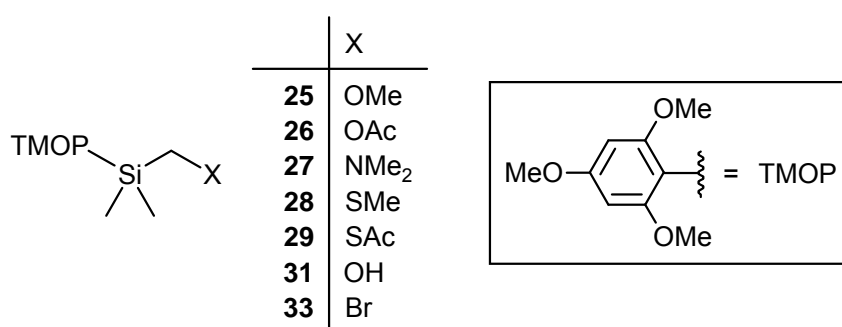
Daher sollte die Bezeichnung „Silicium- α -Effekt“ nicht mehr verwendet und nicht für die Erklärung von Reaktivitätsphänomenen von α - oder γ -Silanen benutzt werden. Diese Ergebnisse sind nicht nur für die Grundlagenforschung wichtig, sondern haben ebenfalls Konsequenzen für die Silikonindustrie. Interessanterweise zeigen die kommerziell relevanten organofunktionellen α - und γ -Silane mit Amino-, Harnstoff- und Carbamat-Funktionen die oben erwähnten Wechselwirkungen mit der Alkoxy-Gruppe oder dem angreifenden Nukleophil, welche für die vergrößerte Reaktivität der α - und (weniger ausgeprägt) γ -Silane über einen großen pH-Bereich verantwortlich sind.

Die Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, ermöglichen ein verbessertes grundlegendes Verständnis der Reaktivität von α - und γ -Silanen in feuchtigkeits-härtenden Anwendungen. Dieses Wissen kann ein wertvoller Leitfaden für die weitere Entwicklung von feuchtigkeits-härtenden silanvernetzenden Haft- oder Dichtstoffen und deren Anwendung sein.

5 Summary

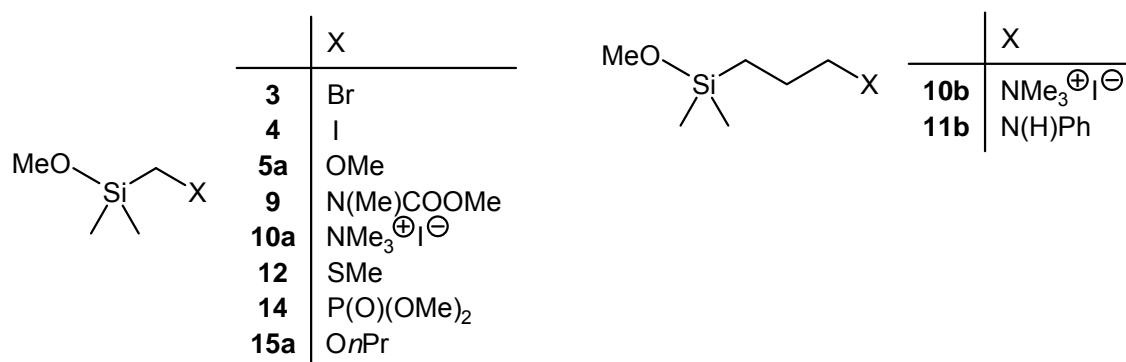
This doctoral thesis describes the synthesis of a series of organofunctional α - and γ -silanes, to study these silanes for their hydrolysis kinetics, depending on the functional group X, the spacer between the functional group X and the silicon atom (α -silane or γ -silane), the alkoxy group at the silicon atom (OMe, OEt, or OiPr), and the pD value of the reaction mixture.

For this purpose, the first step was to synthesize the different α -silanes using the 2,4,6-trimethoxyphenyl group, a protecting group for silicon. In this context, the unknown compounds **25–29**, **31**, and **33** were synthesized.

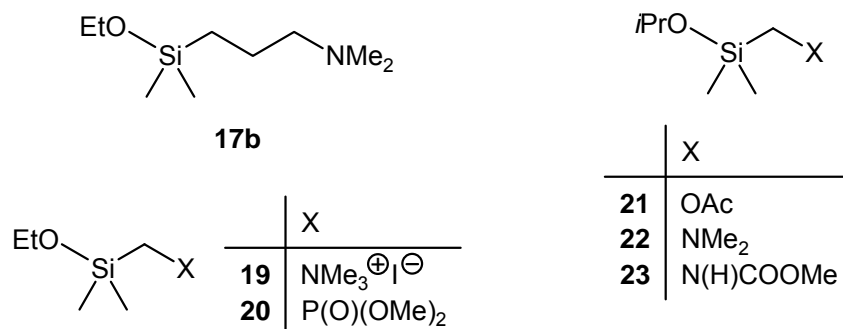


Due to the failure of the deprotection of compound **25**, the syntheses of the α -silanes using the 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMOP) protection group was not developed further.

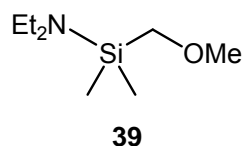
The unknown α -silanes **3**, **4**, **5a**, **9**, **10a**, **12**, **14**, and **15a** and also the unknown γ -silanes **10b** and **11b** were prepared for the first time, starting from (bromomethyl)chlorodimethylsilane, (chloromethyl)methoxydimethylsilane, trichlorosilane, or 3-(chloropropyl-1-yl)methoxydimethylsilane.



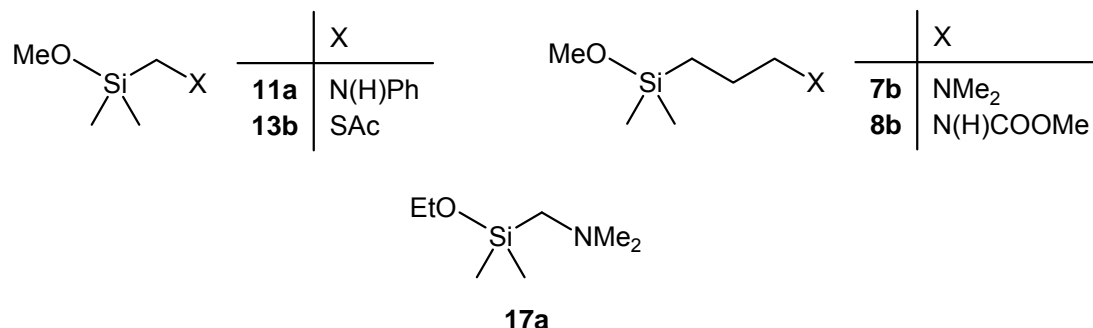
Furthermore, the previously unknown ethoxy silanes **17b**, **19**, and **20** and also the isopropoxy silanes **21–23** were synthesized.



In context with the synthesis of **5a**, the intermediate **39** was also prepared for the first time.



In addition, the known α -silanes **11a**, **13**, and **17a** and the γ -silanes **7b** and **8b** were synthesized, using a reproducible method and focusing on the preparation of analytically pure products.



All the compounds synthesized in this study were characterized by NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ²⁹Si) and elemental analyses and, where possible, by single-crystal X-ray diffraction.

To understand the so-called "silicon α -effect" in terms of an enhanced reactivity of the Si–OC bond of α -silanes of the formula type ROSiMe₂CH₂X compared to analogous γ -silanes of the type ROSiMe₂(CH₂)₃X (R = Me, Et; X = functional group), a systematic experimental study of the kinetics of hydrolysis of such compounds was performed. To get more information about the impact of (i) the functional group X, (ii) the spacer between the silicon atom and the functional group (CH₂ vs. (CH₂)₃), and (iii) the pD value on the mechanisms of hydrolysis, a series of hydrolysis experiments in CD₃CN/D₂O with self-adjusting pD value, with buffer

systems, and under defined basic and acidic conditions was performed, using ^1H NMR spectroscopy as the analytical tool.

The results of these studies clearly demonstrate that the "silicon α -effect" cannot be rationalized in terms of a special single effect. Instead, the different reactivities observed are the result of a number of components. I.e., the observed reactivity is the result of the summation of all these effects and cannot be correlated with one particular "silicon α -effect". Therefore, the term "silicon α -effect" should not be used at all furthermore to explain the reactivities of α - or γ -silanes.

This finding is not only important for basic research, it has also consequences for silicone industry. It is interesting to note that the commercially relevant organofunctional α - and γ -silanes with amino, urea, and carbamate groups show the above-mentioned specific interactions of the functional group with the alkoxy leaving group or the attacking nucleophile, which gives them a significantly increased reactivity over a broad range of pH both for α - and (to some lesser extent) for γ -silanes. The insight gained from this work allows for a much clearer conceptual understanding of the reactivity of α - and γ -silanes in moisture-curing applications. This knowledge will be a valuable guidance for the further development of moisture-curing silane crosslinking and adhesion technology and their application, leading to tailor-made materials and properties.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Bimsstein/Sicapent (MERCK, Art. 543) gefüllte Trockentürme geleitet, um dieses wasser- und sauerstofffrei zu erhalten.

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

Alle eingesetzten Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die zum Extrahieren verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

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

6.1.2 Messtechnik

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

¹H-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (300.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente [¹H, ¹H-COSY, ¹³C, ¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC), ¹⁵N, ¹H-COSY, ²⁹Si, ¹H-COSY] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der Spinsysteme erfolgte wenn notwendig mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH.^[29]

¹³C-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (75.5 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$),

[D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zwei-dimensionale Experimente [¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC), ¹³C,¹³C-INADEQUATE] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, [D₆]DMSO, C₆D₆ (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

³¹P-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (121.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, C₆D₆ (externer Standard 85%ige Phosphorsäure, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C.

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

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Gerät Melting Point B-540 der Firma Büchi; Schmelzpunktmessungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI-HRMS): Gerät MicroTOF der Firma Bruker, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg.

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

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

- a) Gaschromatograph: Modell Varian 450-GC der Firma Varian Inc.; Säule (30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm) des Typs FactorFour VF-5ms der Firma Varian Inc.; Flussrate: 1 ml min^{-1} ; Injektor: Splitverhältnis 1:25, 220 $^{\circ}\text{C}$; Trägergas: He.
- b) Quadrupol-Massenspektrometer: Modell Varian 320-MS der Firma Varian Inc.; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{31}P , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I).

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Strukturen der Verbindungen **24–29** und **33** im Festkörper wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Christian Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt.

Die Einkristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden montiert und dann in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Messungen erfolgten an einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (Graphit-monochromatisierte Mo-K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97).^[30] Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.^[30] SHELXLE wurde als Verfeinerungs-GUI^[31] verwendet. Für an Kohlenstoff-Atome gebundene Wasserstoff-Atome wurde ein Reitermodell verwendet. In den Legenden der jeweiligen Strukturabbildungen sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben. Die vollständigen Strukturinformationen sind im Anhang zu finden.

6.2 Synthesen

Methoxytrimethylsilan (1a)

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

Methoxydimethyl(n-propyl)silan (1b)

Zu einer Lösung von **48** (15.0 g, 125 mmol) in Diethylether (250 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 2 h bei 0 °C 62.5 ml einer 2.0 M Lösung von *n*-Propylmagnesiumbromid in Diethylether (125 mmol *n*PrMgBr) getropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend 17 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt, der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (300 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 25 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 14.0 g (106 mmol, 85%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 98 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 (s, 6 H; SiCH₃), 0.68 (δ_A), 1.09 (δ_M) und 1.50 (δ_X) (AA'M₃XX'-System, ²J_{AA'} = 14.1 Hz, ³J_{AX} = 11.1 Hz, ³J_{AX'} = 5.4 Hz, ²J_{XX'} = 15.2 Hz, ³J_{MX} = ³J_{MX'} = 7.3 Hz, 7 H; SiCH_AH_{A'}CH_XH_{X'}C(H_M)₃), 3.39 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (SiCH₃), 17.1 (CH₂CH₃), 18.3 (CH₂CH₃), 18.9 (SiCH₂), 49.9 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.7.

C₆H₁₆O_{Si} (132.28) Ber. C 54.48 H 12.19

Gef. C 54.59 H 12.23

(Chlormethyl)methoxydimethylsilan (2a)

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

(3-Chlorprop-1-yl)methoxydimethylsilan (2b)

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

(Brommethyl)methoxydimethylsilan (3)

Zu Trimethylorthoformiat (46.7 g, 440 mmol) wurde innerhalb von 30 min bei 50 °C Verbindung **32** (26.6 g, 142 mmol) getropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 d unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Ameisensäuremethylester und der Überschuss an Trimethylorthoformiat wurden mittels Destillation entfernt, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Drehbandkolonne destilliert. Ausbeute: 15.8 g (86.3 mmol, 61%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 137 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 (s, 6 H; SiCH₃), 2.27 (s, 2 H; SiCH₂), 3.31 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (SiCH₃), 15.4 (SiCH₂), 50.5 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 11.8.

C₄H₁₁BrOSi (183.12) Ber. C 26.24 H 6.05
 Gef. C 26.35 H 6.05

(Iodmethyl)methoxydimethylsilan (4)

Zu einer Mischung aus Natriumiodid (40.5 g, 270 mmol) und Acetonitril (150 ml) wurde Verbindung **2a** (15.0 g, 108 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan (150 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Hexan (2 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 15.9 g (69.1 mmol, 64%) einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/50 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 6 H; SiCH₃), 1.80 (s, 2 H; SiCH₂), 3.30 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -15.6 (SiCH₂), -3.2 (SiCH₃), 50.5 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 13.1.

C₄H₁₁IOSi (230.12) Ber. C 20.88 H 4.82
 Gef. C 20.94 H 4.80

Methoxy(methoxymethyl)dimethylsilan (5a)

Eine Lösung von Ethylmethylamin (9.95 g, 168 mmol) in THF (20 ml) wurde innerhalb von 2 h bei 0 °C zu einer Lösung von **35** (30.2 g, 168 mmol) und Ethyldimethylamin (12.3 g, 168 mmol) in THF (200 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt, auf 20 °C erwärmt und dann weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Innerhalb von 1 h wurden

bei 0 °C 140 ml einer 3.0 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (420 mmol MeMgBr) zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, anschließend mittels Destillation auf ca. 50 ml eingeeengt, mit *n*-Pentan (250 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 25 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Dabei wurden drei Fraktionen erhalten (**44**, 1.97 g, Sdp. 93–105 °C; **42**, 4.47 g, Sdp. 110–121 °C; **43**, 3.17 g, Sdp. 140–147 °C (diese Fraktion wurde verworfen)).

Methanolyse A: Zu einer Lösung von **42** (4.47 g, 27.7 mmol) in *n*-Pentan (40 ml) wurden innerhalb von 15 min bei 20 °C 1.14 ml einer 1.25 M Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol (1.43 mmol HCl, 29.6 mmol MeOH) getropft, und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 2.12 g einer farblosen Flüssigkeit (**5a**; Sdp. 87–91 °C).

Methanolyse B: Zu einer Lösung von **44** (1.97 g, 14.2 mmol) und Ethyldimethylamin (1.04 g, 14.2 mmol) in *n*-Pentan (15 ml) wurde innerhalb von 15 min bei 20 °C Methanol (455 mg, 14.2 mmol) getropft, und die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 1.18 g einer farblosen Flüssigkeit (**5a**, Sdp. 84–91 °C).

Die bei den Methanolysereaktionen A und B erhaltenen Fraktionen wurden vereinigt und erneut unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 1.93 g (14.4 mmol, 9%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 90 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.28 (s, 6 H; SiCH₃), 3.14 (s, 2 H; SiCH₂), 3.29 (s, 3 H; COCH₃), 3.47 (s, 3 H; SiOCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (SiCH₃), 50.5 (SiOCH₃), 63.0 (COCH₃), 66.2 (SiCH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 12.1.

C₅H₁₄O₂Si (134.25) Ber. C 44.73 H 10.51
 Gef. C 45.12 H 10.30

Methoxy(3-methoxyprop-1-yl)dimethylsilan (5b)

Zu Natrium (1.39 g, 60.5 mmol) wurde innerhalb von 20 min bei 20 °C Methanol (4.10 g, 128 mmol) getropft, und das Gemisch wurde dann 1 h unter Rückfluss erhitzt, innerhalb von 30 min auf 20 °C gekühlt, mit Methanol (25 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 20 min unter Rückfluss Verbindung **2b** (9.15 g, 54.9 mmol) getropft und die resultierende Mischung 4 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C gekühlt und mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 15 ml) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 4.80 g (29.6 mmol, 54%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 45 °C/4 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 (s, 6 H; SiCH₃), 0.74 (δ_A), 1.77 (δ_M) und 3.33 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 15.4 Hz, ³J_{AM} = 5.1 Hz, ³J_{AM'} = 11.8 Hz, ²J_{MM'} = 14.4 Hz, ³J_{MX} = 6.57 Hz, ³J_{MX'} = 6.61 Hz, ²J_{XX'} = 11.9 Hz, 6 H; SiCH_AH_{A'}CH_MH_{M'}CH_XH_{X'}), 3.27 (s, 3 H; CH₂OCH₃), 3.38 (s, 3 H; SiOCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.6 (SiCH₃), 12.4 (SiCH₂), 23.8 (SiCH₂CH₂), 50.0 (SiOCH₃), 58.2 (CH₂OCH₃), 75.4 (CH₂OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 18.2.

C₇H₁₈O₂Si (162.30) Ber. C 51.80 H 11.18

Gef. C 51.81 H 11.30

(Acetoxymethyl)methoxydimethylsilan (6a)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (17.7 g, 216 mmol) in THF (200 ml) wurde in einer Portion bei 20 °C Verbindung **2a** (10.0 g, 72.1 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 d unter Rückfluss erhitzt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeeengt, mit *n*-Pentan (250 ml) versetzt und das resultierende Gemisch für 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 8.68 g (53.5 mmol, 74%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 67 °C/20 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 (s, 6 H; SiCH₃), 1.81 (s, 3 H; C(O)CH₃), 3.36 (s, 3 H; OCH₃), 3.92 (s, 2 H; SiCH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (SiCH₃), 20.2 (C(O)CH₃), 50.3 (OCH₃), 56.2 (SiCH₂), 170.7 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.5.

C₆H₁₄O₃Si (162.26): Ber. C 44.41 H 8.70
Gef. C 44.53 H 8.77

(3-Acetoxyprop-1-yl)methoxydimethylsilan (6b)

Zu einer Mischung aus Natriumacetat (14.8 g, 180 mmol), Tetra-*n*-butylphosphoniumchlorid (1.77 g, 6.00 mmol) und THF (200 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion Verbindung **2b** (10.0 g, 60.0 mmol) gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C gekühlt, mit *n*-Pentan (250 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 8.90 g (46.8 mmol, 78%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 91 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 6 H; SiCH₃), 0.55 (δ_A), 1.68 (δ_M) und 4.09 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 14.7 Hz, ³J_{AM} = 5.0 Hz, ³J_{AM'} = 12.0 Hz, ²J_{MM'} = 13.7 Hz, ³J_{MX} = 6.4 Hz, ³J_{MX'} = 7.5 Hz, ²J_{XX'} = 10.8 Hz, 6 H; SiCH_AH_{A'}CH_MH_{M'}CH_XH_{X'}), 1.83 (s, 3 H; C(O)CH₃), 3.33 (s, 3 H; SiOCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 (SiCH₃), 12.1 (SiCH₂), 20.5 (C(O)CH₃), 22.9 (SiCH₂CH₂), 50.0 (OCH₃), 66.7 (CH₂O), 170.1 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 17.8.

C₈H₁₈O₃Si (190.31) Ber. C 50.49 H 9.53
Gef. C 50.35 H 9.52

[(Dimethylamino)methyl]methoxydimethylsilan (7a)

Eine Mischung aus **2a** (19.2 g, 138 mmol) und Dimethylamin (15.6 g, 346 mmol) wurde in einem Autoklaven 8 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit Diethylether (400 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 15.3 g (104 mmol, 75%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 125 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 (s, 6 H; SiCH₃), 1.94 (s, 2 H; SiCH₂), 2.32 (s, 6 H; NCH₃), 3.41 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.6 (SiCH₃), 49.7 (NCH₃), 50.1 (OCH₃), 51.0 (SiCH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 14.6.

$C_6H_{17}NOSi$ (147.29)	Ber. C 48.93 H 11.63 N 9.51
	Gef. C 48.65 H 11.59 N 9.30

[3-(Dimethylamino)prop-1-yl]methoxydimethylsilan (7b)

Eine Mischung aus **2b** (10.0 g, 60.0 mmol) und Dimethylamin (13.5 g, 299 mmol) wurde in einem Autoklaven 8 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (500 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 6.80 g (38.8 mmol, 65%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 57 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 (s, 6 H; SiCH₃), 0.74 (δ_A), 1.67 (δ_M) und 2.32 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 14.7 Hz, ³J_{AM} = 5.2 Hz, ³J_{AM'} = 11.6 Hz, ²J_{MM'} = 13.5 Hz, ³J_{MX} = 8.5 Hz, ³J_{MX'} = 5.9 Hz, ²J_{XX'} = 11.7 Hz, 6 H; SiCH_AH_{A'}CH_MH_{M'}CH_XH_{X'}), 2.24 (s, 6 H; NCH₃), 3.40 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (SiCH₃), 13.7 (SiCH₂), 21.8 (SiCH₂CH₂), 45.5 (NCH₃), 50.0 (OCH₃), 63.1 (CH₂N). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 18.2.

$C_8H_{21}NOSi$ (175.35)	Ber. C 54.80 H 12.07 N 7.99
	Gef. C 54.62 H 12.19 N 8.02

Methoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (8a)

Zu einer unter Rückfluss erhitzten Suspension von Kaliumcyanat (6.14 g, 75.7 mmol) in Dimethylformamid (20 ml) wurde innerhalb von 30 min bei 140–145 °C (Temperaturkontrolle mittels Innenthermometer; die Temperatur wurde durch die Tropfgeschwindigkeit reguliert) eine Lösung von **2a** (10.0 g, 72.1 mmol) und Methanol (2.43 g, 75.8 mmol) in Dimethylformamid (10 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt, weitere 17 h bei dieser Temperatur gerührt, mit 150 ml Diethylether versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 3.60 g (20.3 mmol, 28%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 52 °C/0.015 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 6 H; SiCH₃), 2.78 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H; SiCH₂), 3.27

(s, 3 H; SiOCH₃), 3.60 (s, 3 H; C(O)OCH₃), 4.65 (br. s, $\nu_{1/2}$ = 24.8 Hz, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.5 (SiCH₃), 30.3 (SiCH₂), 50.1 (SiOCH₃), 51.8 (C(O)OCH₃), 157.9 (C(O)OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 14.6.

C₆H₁₅NO₃Si (177.28) Ber. C 40.65 H 8.53 N 7.90

Gef. C 40.41 H 8.44 N 8.00

Methoxy{3-[(methoxycarbonyl)amino]prop-1-yl}dimethylsilan (8b)

Zu einer unter Rückfluss erhitzten Suspension von Kaliumcyanat (5.11 g, 63.0 mmol) in DMF (20 ml) wurde innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von 140–145 °C (Temperaturkontrolle mittels Innenthermometer; die Temperatur wurde durch die Tropfgeschwindigkeit reguliert) eine Lösung von **2b** (10.0 g, 60.0 mmol) und Methanol (3.46 g, 108 mmol) in DMF (10 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt, innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt, mit Diethylether (100 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und bei 20 °C tropfenweise unter Rühren innerhalb von 5 min mit Methanol (200 mg, 6.24 mmol) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt (Rückreaktion von **49** zu **8b**). Ausbeute: 9.12 g (44.4 mmol, 74%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 127 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.11 (s, 6 H; SiCH₃), 0.45 (δ_A), 1.43 (δ_F), 3.11 (δ_M) und 4.47 (δ_X) (AA'FF'MM'X-System, ²J_{AA'} = 11.1 Hz, ³J_{AF} = 11.7 Hz, ³J_{AF'} = 5.1 Hz, ²J_{FF'} = 9.9 Hz, ³J_{FM} = 6.4, ³J_{F'M} = 7.9 Hz, ²J_{MM'} = 14.6 Hz, ³J_{MX} = ³J_{M'X} = 6.3 Hz, 7 H; SiCH_AH_{A'}CH_FH_{F'}CH_MH_{M'}NH_X), 3.33 (s, 3 H; SiOCH₃), 3.60 (s, 3 H; C(O)OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 (SiCH₃), 13.1 (SiCH₂), 24.1 (SiCH₂CH₂), 44.0 (CH₂N), 50.0 (SiOCH₃), 51.6 (C(O)OCH₃), 156.9 (C(O)OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 18.1.

C₈H₁₉NO₃Si (205.33) Ber. C 46.80 H 9.33 N 6.82

Gef. C 46.79 H 9.24 N 6.94

Methoxy{[(methoxycarbonyl)methylamino]methyl}dimethylsilan (9)

Zu einer Lösung von **37** (7.79 g, 58.5 mmol) und Triethylamin (5.92 g, 58.5 mmol) in *n*-Pentan (300 ml) wurde innerhalb von 30 min bei 20 °C Methylchlorformiat (5.53 g, 58.5 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene

Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3×50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 7.72 g (40.4 mmol, 69%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 77 °C/4 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , Daten für zwei Rotationsisomere (molares Verhältnis 9:5)): dominantes Isomer: $\delta = 0.35$ (s, 6 H; SiCH_3), 2.76 (s, 3 H; NCH_3), 2.83 (s, 2 H; SiCH_2), 3.39 (s, 3 H; SiOCH_3), 3.58 (s, 3 H; C(O)OCH_3); weniger dominantes Isomer: $\delta = 0.12$ (s, 6 H; SiCH_3), 2.72 (s, 2 H; SiCH_2), 2.95 (s, 3 H; NCH_3), 3.29 (s, 3 H; SiOCH_3) 3.60 (s, 3 H; C(O)OCH_3). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 70 °C): $\delta = 0.26$ (s, 6 H; SiCH_3), 2.81 (s, 2 H; SiCH_2), 2.86 (s, 3 H; NCH_3), 3.38 (s, 3 H; SiOCH_3), 3.61 (s, 3 H; C(O)OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , Daten für zwei Rotationsisomere (molares Verhältnis 9:5)): dominantes Isomer: $\delta = -2.4$ (SiCH_3), 36.4 (NCH_3), 40.3 (SiCH_2), 50.0 (SiOCH_3), 52.4 (C(O)OCH_3), 157.0 (C(O)OCH_3); weniger dominantes Isomer: $\delta = -3.0$ (SiCH_3), 37.0 (NCH_3), 39.0 (SiCH_2), 50.0 (SiOCH_3), 52.0 (C(O)OCH_3), 156.5 (C(O)OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 70 °C): $\delta = -2.6$ (SiCH_3), 36.7 (NCH_3), 40.2 (SiCH_2), 50.0 (SiOCH_3), 52.1 (C(O)OCH_3), 157.0 (C(O)OCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , Daten für zwei Rotationsisomere (molares Verhältnis 9:5)): dominantes Isomer: $\delta = 13.2$; weniger dominantes Isomer: $\delta = 14.6$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , 70 °C): $\delta = 13.5$.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$ (191.30): Ber. C 43.95 H 8.96 N 7.32

Gef. C 43.82 H 9.01 N 7.50

[(Methoxydimethylsilyl)methyl]trimethylammoniumiodid (10a)

Zu einer Lösung von **7a** (3.00 g, 20.4 mmol) in Acetonitril (50 ml) wurde innerhalb von 30 min bei 20 °C unter Lichtausschluss und unter Rühren frisch destilliertes Iodmethan (14.5 g, 102 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss und Rühren 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und dann bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Iodmethan wurden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4×15 ml) gewaschen und dann mit Acetonitril (15 ml) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde diese langsam auf 20 °C abgekühlt, weitere 3 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt und dann auf -20 °C gekühlt und weitere 17 h bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration bei -20 °C isoliert, mit *n*-Pentan (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.89 g (16.9 mmol, 83%)

eines farblosen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.28$ (s, 6 H; SiCH_3), 3.17 (s, 9 H; NCH_3), 3.21 (s, 2 H; SiCH_2), 3.43 (s, 3 H; OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -1.7$ (SiCH_3), 50.4 (OCH_3), 56.1 (t, $^1J_{\text{NC}} = 3.6$ Hz, SiCH_2), 57.9 (t, $^1J_{\text{NC}} = 2.3$ Hz, NCH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 12.0$.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{INOSi}$ (289.23) Ber. C 29.07 H 6.97 N 4.84
Gef. C 29.33 H 7.08 N 4.72

[3-(Methoxydimethylsilyl)prop-1-yl]trimethylammoniumiodid (10b)

Zu einer Lösung von **7b** (2.60 g, 14.8 mmol) in Acetonitril (40 ml) wurde unter Lichtausschluss und unter Rühren innerhalb von 30 min bei 20 °C frisch destilliertes Iodmethan (10.5 g, 74.0 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss und Rühren 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt und dann 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Iodmethan wurden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4 × 15 ml) gewaschen und mit Acetonitril (15 ml) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde diese langsam auf 20 °C abgekühlt, weitere 3 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt und dann auf -20 °C gekühlt und weitere 17 h bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration bei -20 °C isoliert, mit *n*-Pentan (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.94 g (9.27 mmol, 63%) eines farblosen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.10$ (s, 6 H; SiCH_3), 0.48 (δ_{A}), 1.66 (δ_{M}) und 3.25 (δ_{X}) (AA'MM'XX'-System, $^2J_{\text{AA}'}$ = 11.5 Hz, $^3J_{\text{AM}}$ = 4.9 Hz, $^3J_{\text{AM}'}$ = 12.0 Hz, $^2J_{\text{MM}'}$ = 13.0 Hz, $^3J_{\text{MX}}$ = 4.7 Hz, $^3J_{\text{MX}'}$ = 12.4 Hz, $^2J_{\text{XX}'}$ = 12.7 Hz, 6 H; $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'\text{CH}_\text{M}\text{H}_\text{M}'\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{X}'$), 3.05 (s, 9 H; CH_3), 3.34 (s, 3 H; SiOCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -2.7$ (SiCH_3), 11.7 (SiCH_2), 16.3 (SiCH_2CH_2), 49.8 (SiOCH_3), 52.1 (t, $^1J_{\text{NC}} = 3.7$ Hz, NCH_3), 67.7 (t, $^1J_{\text{NC}} = 1.8$ Hz, CH_2N). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 18.5$.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{INOSi}$ (317.29) Ber. C 34.07 H 7.62 N 4.41
Gef. C 34.01 H 7.62 N 4.35

Methoxydimethyl[(phenylamino)methyl]silan (11a)

Eine Mischung aus Magnesiumspänen (911 mg, 37.5 mmol) und Anilin (60.4 g, 649 mmol) wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 40 ml eingengt, weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt und dann innerhalb von 15 min auf

125 °C abgekühlt. Zu der erhaltenen Suspension wurden nacheinander innerhalb von 30 min bei 125 °C Verbindung **2a** (10.0 g, 72.1 mmol) und Anilin (30.0 g, 32.2 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 120 °C gerührt und dann innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Toluol (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel und dem Überschuss an Anilin befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 9.58 g (49.0 mmol, 68%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 132 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.14 (s, 6 H; SiCH₃), 2.49 (s, 2 H; SiCH₂), 3.31 (s, 3 H; OCH₃), 3.64 (br. s, 1 H; NH), 6.68 (δ_A), 6.90 (δ_M) und 7.32 (δ_X) (AA'MXX'-System, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 8.2 Hz, ³J_{MX} = ³J_{MX'} = 7.3 Hz, ⁴J_{AA'} = 2.6 Hz, ⁴J_{AM} = ⁴J_{A'M} = 1.1 Hz, ⁴J_{XX'} = 1.7 Hz, ⁵J_{AX'} = ⁵J_{A'X} = 0.5 Hz, 5 H; H-2_A/H-6_A, H-3_X/H-5_{X'} und H-4_M, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.5 (SiCH₃), 32.5 (SiCH₂), 50.2 (OCH₃), 113.0 (C-2/C-6, C₆H₅), 117.5 (C-4, C₆H₅), 129.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 150.7 (C-1, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.3.

C₁₀H₁₇NOSi (195.34) Ber. C 61.49 H 8.77 N 7.17

Gef. C 61.52 H 8.92 N 7.30

Methoxydimethyl[3-(phenylamino)prop-1-yl]silan (11b)

Eine Mischung aus Magnesiumspänen (1.52 g, 62.5 mmol) und Anilin (101 g, 1.08 mol) wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 60 ml eingengt, für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt und dann innerhalb von 15 min auf 125 °C abgekühlt. Zu der erhaltenen Suspension wurden nacheinander innerhalb von 30 min Verbindung **2b** (20.0 g, 120 mmol) und Anilin (50.0 g, 53.7 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 120 °C gerührt und dann innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Toluol (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel und dem Überschuss an Anilin befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 17.6 g (78.8 mmol, 66%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 145 °C/8 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.15 (s, 6 H; SiCH₃), 0.57 (δ_A), 1.54 (δ_M) und 2.96 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 15.9 Hz, J_{AM} = 11.6 Hz, ³J_{AM'} = 5.2 Hz, ²J_{MM'} = 14.6 Hz, ³J_{MX} = 8.1 Hz, ³J_{MX'} = 6.1 Hz, ²J_{XX'} = 13.3 Hz, 6 H; SiCH_AH_{A'}CH_MH_{M'}CH_XH_{X'}), 3.32 (br. s, 1 H; NH), 3.36 (s, 3 H; OCH₃), 6.63 (δ_A), 6.88 (δ_M) und 7.32 (δ_X) (AA'MXX'-System, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 8.2 Hz, ³J_{MX} = ³J_{MX'} =

7.3 Hz, $^4J_{AA'}$ = 1.7 Hz, $^4J_{AM}$ = $^4J_{A'M}$ = 1.1 Hz, $^4J_{XX'}$ = 1.7 Hz, $^5J_{AX'}$ = $^5J_{A'X}$ = 0.5 Hz, 5 H; $H-2_A/H-6_{A'}$, $H-3_X/H-5_{X'}$ und $H-4_M$, C_6H_5). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -2.6 ($SiCH_3$), 13.6 ($SiCH_2$), 23.4 ($SiCH_2CH_2$), 46.9 (CH_2N), 50.0 (OCH_3), 113.0 ($C-2/C-6$, C_6H_5), 117.3 ($C-4$, C_6H_5), 129.5 ($C-3/C-5$, C_6H_5), 148.9 ($C-1$, C_6H_5). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ = 18.0.

$C_{12}H_{21}NOSi$ (223.39) Ber. C 64.52 H 9.48 N 6.27

Gef. C 64.59 H 9.51 N 6.26

Methoxydimethyl(methylthiomethyl)silan (12)

Zu einer Lösung von **2a** (5.00 g, 36.1 mmol) in THF (20 ml) wurde innerhalb von 15 min bei 0 °C eine Suspension von Natriummethanthiolat (2.53 g, 36.1 mmol) in THF (20 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 1 h bei 0 °C und dann 17 h bei 20 °C gerührt, mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt, mit Diethylether (50 ml) versetzt und dann 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 40 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 1.87 g (12.4 mmol, 35%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 49 °C/12 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.27 (s, 6 H; $SiCH_3$), 1.77 (s, 2 H; $SiCH_2$), 2.01 (s, 3 H; SCH_3), 3.42 (s, 3 H; OCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -2.5 ($SiCH_3$), 19.9 (SCH_3), 20.5 ($SiCH_2$), 50.4 (OCH_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ = 14.0.

$C_5H_{14}OSSi$ (150.32) Ber. C 39.95 H 9.39 S 21.33

Gef. C 39.70 H 9.42 S 21.11

(Acetylthiomethyl)methoxydimethylsilan (13)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (9.88 g, 86.5 mmol) in THF (50 ml) wurde Verbindung **2a** (8.00 g, 57.7 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt, mit Diethylether (40 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 7.40 g (41.5 mmol, 72%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 83 °C/15 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz,

CD₂Cl₂): δ = 0.16 (s, 6 H; SiCH₃), 2.14 (s, 2 H; SiCH₂), 2.32 (s, 3 H; C(O)CH₃), 3.42 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -2.7 (SiCH₃), 13.4 (SiCH₂), 30.3 (C(O)CH₃), 50.8 (OCH₃), 196.4 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.1.

C₆H₁₄O₄SSi (178.33) Ber. C 40.41 H 7.91 S 17.98

Gef. C 40.45 H 8.08 S 17.99

[(Dimethylphosphonato)methyl]methoxydimethylsilan (14)

Eine Mischung aus **2a** (24.9 g, 180 mmol) und Trimethylphosphit (22.3 g, 180 mmol) wurde innerhalb von 30 min auf 100 °C erwärmt und 8 h bei dieser Temperatur gerührt (bis keine Gasentwicklung (Chlormethan) mehr beobachtet werden konnte). Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert (hierbei wurde eine erneute Gasentwicklung beobachtet). Ausbeute: 12.2 g (57.5 mmol, 32%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 83 °C/3 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.22 (s, 6 H; SiCH₃), 1.23 (d, ²J_{PH} = 22.3 Hz, 2 H; CH₂P), 3.41 (s, 3 H; SiOCH₃), 3.64 (d, ³J_{PH} = 11.1 Hz, 6 H; POCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.30 (d, ³J_{PC} = 2.5 Hz, SiCH₃), 13.6 (d, ¹J_{PC} = 127.7 Hz, CH₂P), 50.6 (SiOCH₃), 52.2 (d, ²J_{PC} = 6.5 Hz, POCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.7 (d, ³J_{PSi} = 2.7 Hz). — ³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.7.

C₆H₁₇O₄PSi (212.26) Ber. C 33.95 H 8.07

Gef. C 33.93 H 8.40

Methoxydimethyl(n-propoxymethyl)silan (15a)

Eine Lösung von Ethylmethylamin (12.8 g, 217 mmol) in THF (30 ml) wurde innerhalb von 2 h bei 0 °C zu einer gerührten Lösung von **41** (45.0 g, 217 mmol) und Ethyldimethylamin (17.4 g, 238 mmol) in THF (200 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C und dann weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Innerhalb von 1 h wurden bei 0 °C unter Rühren 181 ml einer 3.0 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (543 mmol MeMgBr) zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, mittels Destillation auf ein Volumen von ca. 70 ml eingengt, mit *n*-Pentan (300 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Dabei wurden drei Fraktionen erhalten (**47**, 5.87 g, Sdp. 38–46 °C/9 mbar; **45**, 5.60 g, Sdp. 63–72 °C/9 mbar; **46**, 9.07 g, Sdp. 90–97 °C/9 mbar (diese Fraktion wurde

verworfen)).

Methanolyse A: Zu einer Lösung von **45** (5.60 g, 29.6 mmol) in *n*-Pentan (40 ml) wurden innerhalb von 15 min bei 20 °C 2.37 ml einer 1.25 M Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol (2.96 mmol HCl, 61.5 mmol MeOH) getropft, und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 5.37 g einer farblosen Flüssigkeit (**15a**; Sdp. 108–115 °C/300 mbar).

Methanolyse B: Zu einer Lösung von **47** (5.87 g, 35.2 mmol) und Ethyldimethylamin (2.58 g, 35.3 mmol) in *n*-Pentan (40 ml) wurde innerhalb von 15 min bei 20 °C Methanol (1.69 g, 52.7 mmol) getropft und die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 4.61 g einer farblosen Flüssigkeit (**15a**; Sdp. 93–102 °C/200 mbar).

Die bei den Methanolysereaktionen A und B erhaltenen Fraktionen wurden vereinigt und erneut fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 9.48 g (58.4 mmol, 27%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 95 °C/200 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (s, 6 H; SiCH₃), 1.00 (δ_A), 1.64 (δ_M) und 3.37 (δ_X) (A₃M₂X₂-System, ³J_{AM} = 7.4 Hz, ³J_{MX} = 6.4 Hz, 7 H; OC(H_X)₂C(H_M)₂C(H_A)₃), 3.21 (s, 2 H; SiCH₂), 3.50 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.6 (SiCH₃), 10.8 (CH₂CH₃), 23.3 (OCH₂CH₂), 50.5 (OCH₃), 63.7 (SiCH₂), 77.3 (OCH₂CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.3.

C₇H₁₈O₂Si (162.30) Ber. C 51.80 H 11.18
 Gef. C 51.87 H 11.30

Methoxydimethyl(n-pentyl)silan (15b)

Zu einer Lösung von **48** (10.0 g, 83.2 mmol) in Diethylether (270 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 45 min bei 0 °C 41.6 ml einer 2.0 M Lösung von *n*-Pentylmagnesiumbromid in Diethylether (83.2 mmol *n*-PentylMgBr) getropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 d bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt, und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (300 ml) versetzt und 45 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 25 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel

befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 9.57 g (59.7 mmol, 72%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 41 °C/5 mbar. — ¹H-NMR¹ (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 (s, 6 H; SiCH₃), 0.66–0.70 (m, 2 H; SiCH₂), 0.99–1.03 (m, 3 H; CH₂CH₃), 1.37–1.45 (m, 4 H; CH₂CH₂CH₃ und CH₂CH₂CH₃), 1.42–1.52 (m, 2 H; SiCH₂CH₂), 3.40 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.5 (SiCH₃), 14.2 (CH₂CH₃), 16.3 (SiCH₂), 22.8 (CH₂CH₃), 23.3 (SiCH₂CH₂), 36.1 (SiCH₂CH₂CH₂), 49.9 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 18.0.

C₈H₂₀OSi (160.33) Ber. C 59.93 H 12.57

Gef. C 59.78 H 12.66

(Acetoxymethyl)ethoxydimethylsilan (16)

Eine Mischung aus **6a** (20.0 g, 123 mmol), Ethanol (17.0 g, 369 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (181 mg, 1.85 mmol) wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Ethanol (8.52 g, 185 mmol) gegeben und die Mischung 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 13.2 g (74.9 mmol, 61%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 62 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 (s, 6 H; SiCH₃), 1.18 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H; CH₃CH₂O), 1.81 (s, 3 H; C(O)CH₃), 3.63 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; CH₃CH₂O), 3.94 (s, 2 H; SiCH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –3.2 (SiCH₃), 18.6 (CH₃CH₂O), 20.3 (C(O)CH₃), 56.6 (SiCH₂), 58.7 (CH₃CH₂O), 170.7 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 10.1.

C₇H₁₆O₃Si (176.29) Ber. C 47.69 H 9.15

Gef. C 47.60 H 9.35

[(Dimethylamino)methyl]ethoxydimethylsilan (17a)

Methode A: Ein Gemisch aus **50** (45.1 g, 295 mmol) und Dimethylamin (66.6 g, 1.48 mol) wurde in einem Autoklaven 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (600 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit

¹ Aus technischen Gründen konnte mit Hilfe des Software-Paketes WIN-Daisy 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH^[29] keine Spinsystemanalyse durchgeführt werden.

n-Pentan (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 37.5 g (232 mmol, 79%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 137 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.29 (s, 6 H; SiCH₃), 1.24 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 1.96 (s, 2 H; SiCH₂), 2.33 (s, 6 H; NCH₃), 3.68 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.0 (SiCH₃), 18.8 (CH₂CH₃), 49.8 (NCH₃), 51.4 (SiCH₂), 58.3 (OCH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆):

δ = 12.2.

Methode B: Eine Mischung aus **7a** (5.00 g, 33.9 mmol), Ethanol (4.69 g, 102 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (49.9 mg, 509 μmol) wurde 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 3.39 g (21.0 mmol, 62%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 112 °C/350 mbar.

Die NMR-spektroskopischen Daten des nach Methode B erhaltenen Produktes stimmten mit denen unter Methode A beschriebenen überein.

C ₇ H ₁₉ NOSi (161.32)	Ber. C 52.12	H 11.87	N 8.68
	Gef. C 52.01	H 11.98	N 9.00

[3-(Dimethylamino)prop-1-yl]ethoxydimethylsilan (**17b**)

Eine Mischung aus **51** (19.9 g, 110 mmol) und Dimethylamin (41.5 g, 920 mmol) wurde in einem Autoklaven 17 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (400 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 13.1 g (69.2 mmol, 63%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 65 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 6 H; SiCH₃), 0.77 (δ_A), 1.69 (δ_M) und 2.33 (δ_X) (AA'MM'XX'-System, ²J_{AA'} = 14.8 Hz, ³J_{AM} = 11.6 Hz, ³J_{AM'} = 5.1 Hz, ²J_{MM'} = 13.5 Hz, ³J_{MX} = 8.5 Hz, ³J_{MX'} = 5.9 Hz, ²J_{XX'} = 11.7 Hz, 6 H; SiCH_AH_ACH_MH_MCH_XH_{X'}), 1.24 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 2.25 (s, 6 H; NCH₃), 3.66 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -1.9 (SiCH₃), 14.2 (SiCH₂), 18.8 (CH₂CH₃), 21.9 (SiCH₂CH₂), 45.6 (NCH₃), 58.2 (OCH₂), 63.2 (CH₂N). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 15.7.

C₉H₂₃NOSi (189.37) Ber. C 57.08 H 12.24 N 7.40
Gef. C 56.75 H 12.29 N 7.75

Ethoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (18)

Eine Mischung aus **8a** (20.0 g, 113 mmol), Ethanol (15.6 g, 339 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (166 mg, 1.69 mmol) wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Ethanol (7.80 g, 169 mmol) gegeben und die Mischung 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 13.3 g (69.5 mmol, 62%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 110 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.14 (s, 6 H; SiCH₃), 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 2.81 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H; SiCH₂), 3.54 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; OCH₂), 3.61 (s, 3 H; C(O)OCH₃), 4.69 (br. s, ν_{1/2} = 23.3 Hz, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.0 (SiCH₃), 18.6 (CH₂CH₃), 30.7 (SiCH₂), 51.8 (C(O)OCH₃), 58.5 (OCH₂), 157.9 (C(O)OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.2.

C₇H₁₇NO₃Si (191.30) Ber. C 43.95 H 8.96 N 7.32
Gef. C 44.03 H 9.03 N 7.50

[(Ethoxydimethylsilyl)methyl]trimethylammoniumiodid (19)

Zu einer Lösung von **17a** (4.41 g, 27.3 mmol) in Acetonitril (60 ml) wurde innerhalb von 30 min bei 20 °C unter Lichtausschluss und unter Rühren frisch destilliertes Iodmethan (15.5 g, 109 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss und Rühren 4 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und dann bei dieser Temperatur 18 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an Iodmethan wurden im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde mit *n*-Pentan (4 × 15 ml) gewaschen und dann mit Acetonitril (17 ml) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde diese langsam auf 20 °C abgekühlt, weitere 3 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt und dann auf -20 °C gekühlt und weitere 17 h bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration bei -20 °C isoliert, mit *n*-Pentan (3 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.70 g (22.1 mmol, 81%) eines farblosen Feststoffes. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.27 (s, 6 H; SiCH₃), 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 3.18 (s, 9 H; NCH₃), 3.20 (s, 2 H; SiCH₂), 3.71

(q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H; OCH_2). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -1.1$ (SiCH_3), 18.1 (CH_2CH_3), 56.1 (t, $^1J_{\text{NC}} = 3.4$ Hz, NCH_3), 58.1 (t, $^1J_{\text{NC}} = 1.9$ Hz, CH_2N), 58.4 (OCH_2). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 9.6$.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{INOSi}$ (303.26) Ber. C 31.69 H 7.31 N 4.62

Gef. C 31.42 H 7.28 N 4.81

[(Dimethylphosphonato)methyl]ethoxydimethylsilan (20)

Eine Mischung aus **14** (5.00 g, 23.6 mmol), Ethanol (3.26 g, 70.8 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (34.6 mg, 353 μmol) wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Ethanol (3.26 g, 70.8 mmol) gegeben und die Mischung 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Ethanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 2.16 g (9.55 mmol, 40%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 67 °C/0.5 mbar. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 1.26 (d, $^2J_{\text{PH}} = 22.4$ Hz, 2 H; CH_2P), 3.51 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, 6 H; POCH_3), 3.65 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H; OCH_2). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.6$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, SiCH_3), 14.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 127.4$ Hz, SiCH_2), 18.6 (CH_2CH_3), 51.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, POCH_3), 58.5 (OCH_2). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.8$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz). — ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.4$.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{O}_4\text{PSi}$ (226.28) Ber. C 37.16 H 8.46

Gef. C 36.94 H 8.85

(Acetoxymethyl)isopropoxydimethylsilan (21)

Eine Mischung aus **6a** (10.0 g, 61.6 mmol), Isopropanol (11.1 g, 185 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (90.6 mg, 928 μmol) wurde 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Isopropanol (11.1 g, 185 mmol) gegeben und die Mischung 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 8.13 g (42.7 mmol, 69%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 67 °C/11 mbar. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 6 H; CHCH_3), 1.82 (s, 3 H; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.95 (s, 2 H; SiCH_2), 3.97 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1 H; CHCH_3). —

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.6$ (SiCH_3), 20.3 (C(O)CH_3), 25.9 (CHCH_3), 56.9 (SiCH_2), 65.5 (CHCH_3), 170.6 (C(O)CH_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.0$.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$ (190.31) Ber. C 50.49 H 9.53

Gef. C 50.67 H 9.84

[(Dimethylamino)methyl]isopropoxydimethylsilan (22)

Eine Mischung aus **52** (10.0 g, 60.0 mmol) und Dimethylamin (13.5 g, 299 mmol) wurde in einem Autoklaven 17 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Dimethylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (200 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 50 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 5.47 g (31.2 mmol, 52%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 110 °C/250 mbar. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.31$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 1.97 (s, 2 H; SiCH_2), 2.33 (s, 6 H; NCH_3), 4.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.29$ (SiCH_3), 26.0 (CHCH_3), 49.9 (NCH_3), 51.9 (SiCH_2), 65.1 (CHCH_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.9$.

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

Gef. C 54.80 H 12.20 N 7.80

Isopropoxy{[(methoxycarbonyl)amino]methyl}dimethylsilan (23)

Eine Mischung aus **8a** (10.0 g, 56.4 mmol), Isopropanol (10.2 g, 170 mmol) und 85%iger Phosphorsäure (82.9 mg, 846 μmol) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das resultierende Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt. Zu der verbleibenden Reaktionsmischung wurde Isopropanol (10.2 g, 170 mmol) gegeben und die Mischung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol/Isopropanol-Gemisch wurde mittels Destillation entfernt und der Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute: 8.15 g (39.7 mmol, 70%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 67 °C/11 mbar. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6 H; CHCH_3), 2.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 2 H; CH_2N), 3.61 (s, 3 H; C(O)OCH_3), 3.87 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H; CHCH_3), 4.73 (br. s, $\nu_{1/2} = 19.6$ Hz, 1 H; NH). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.4$ (SiCH_3), 25.8 (CHCH_3), 31.0 (SiCH_2), 51.8 (C(O)OCH_3), 65.3 (CHCH_3), 157.9 (C(O)OCH_3).

— ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.0$.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Si}$ (205.33) Ber. C 46.80 H 9.33 N 6.82

Gef. C 46.62 H 9.22 N 6.53

(Chlormethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24)

Verbindung **24** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(Methoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (25)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (11.4 g, 67.8 mmol) und TMEDA (8.03 g, 69.1 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 1 h bei 20 °C 27.8 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (69.5 mmol *n*BuLi) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 17 h bei 20 °C gerührt und anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **35** (12.1 g, 67.4 mmol) in Diethylether (75 ml) getropft. Zu dem resultierenden Gemisch wurden innerhalb von 30 min bei 0 °C unter Rühren 48.0 ml einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (144 mmol MeMgBr) getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt, 16 h bei 20 °C gerührt, mit Diethylether (400 ml) und Wasser (400 ml) versetzt und das resultierende Gemisch weitere 30 min bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 300 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Das Rohprodukt wurde in einer siedenden Mischung aus *n*-Hexan (59.1 ml) und Triethylamin (0.9 ml) gelöst und die erhaltene Lösung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt und weitere 17 h ungestört bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.42 g (23.7 mmol, 38%) eines farblosen kristallinen Feststoffes; Smp. 33–34 °C. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.33$ (s, 6 H; SiCH₃), 2.61 (s, 2 H; SiCH₂), 3.48 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.54 (s, 3 H; CH₂OCH₃), 3.56 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.26 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.0$ (SiCH₃), 12.0 (SiCH₂), 50.1 (CH₂OCH₃), 54.8 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.9 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 108.3 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 158.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃), 158.7 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃). —

^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.4$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}$ (270.40) Ber. C 57.75 H 8.20

Gef. C 57.69 H 8.17

(Acetoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (26)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (5.97 g, 72.8 mmol) in DMF (100 ml) wurde Verbindung **24** (10.0 g, 36.4 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 9 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt (48 °C/12 mbar), der Rückstand mit Diethylether (100 ml) und halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde bei 50 °C geschmolzen, innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt und der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit einer Spritze vom öligen Rückstand befreit. Ausbeute: 8.04 g (26.9 mmol, 74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 36–37 °C. — ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.74$ (s, 6 H; SiCH_3), 1.89 (s, 3 H; C(O)CH_3), 3.34 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.46 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 4.57 (s, 2 H; SiCH_2), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.6$ (SiCH_3), 20.6 (C(O)CH_3), 54.69 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.70 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 58.8 (SiCH_2), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 102.9 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.3 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.8 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 171.0 (C(O)CH_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.8$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}$ (298.41) Ber. C 56.35 H 7.43

Gef. C 56.29 H 7.37

[(Dimethylamino)methyl]dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (27)

Ein Gemisch aus **24** (15.0 g, 54.6 mmol) und Dimethylamin (7.38 g, 164 mmol) wurde in einem Autoklaven 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (400 ml) und Wasser (300 ml) versetzt, und das resultierende Gemisch wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das

Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und dann einer Kugelrohrdestillation unterworfen (Ofentemperatur 160 °C, 0.3 mbar). Das Rohprodukt wurde bei 60 °C geschmolzen, innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt und 2 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt, und der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit einer Spritze vom öligen Rückstand befreit. Ausbeute: 12.5 g (44.1 mmol, 81%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 41–42 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.81 (s, 6 H; SiCH₃), 2.41 (s, 6 H; NCH₃), 2.46 (s, 2 H; SiCH₂), 3.41 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.49 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.15 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.5 (SiCH₃), 50.0 (NCH₃), 52.9 (SiCH₂), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.7 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.1 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.8 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.9.

C₁₄H₂₅NO₃Si (283.44) Ber. C 59.33 H 8.89 N 4.94
Gef. C 59.39 H 8.89 N 5.06

Dimethyl(methylthiomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (28)

Zu einer Suspension von Natriummethanthiolat (5.30 g, 75.6 mmol) in THF (150 ml) wurde Verbindung **24** (10.4 g, 37.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt, der Rückstand mit Diethylether (100 ml) und wässriger halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in einer siedenden Mischung aus *n*-Hexan (64 ml) und Triethylamin (1 ml) gelöst und die erhaltene Lösung innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt und weitere 17 h ungestört bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8.04 g (28.1 mmol, 74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 34–35 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.83 (s, 6 H; SiCH₃), 2.12 (s, 3 H; SCH₃), 2.38 (s, 2 H; SiCH₂), 3.38 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.48 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.13 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.1 (SiCH₃), 20.2 (SCH₃), 22.8 (SiCH₂), 54.66 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.72 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 104.0 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.1 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.9 (*C*-2/*C*-6),

$C_6H_2(OCH_3)_3$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.7$.

$C_{13}H_{22}O_3SSi$ (286.47) Ber. C 54.51 H 7.74 S 11.19

Gef. C 54.49 H 7.72 S 11.06

(Acetylthiomethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (29)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (1.66 g, 14.5 mmol) in THF (25 ml) wurde Verbindung **24** (2.00 g, 7.28 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch 3 d unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde mittels Destillation entfernt (48 °C/12 mbar), und der Rückstand wurde mit Diethylether (20 ml) und Wasser (20 ml) versetzt und das resultierende Gemisch wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 15 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (4 ml) gelöst, die Lösung 2 d bei 20 °C ungestört in einem mit Zellstoff verschlossenen Kolben aufbewahrt und der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit einer Spritze vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 1.56 g (4.96 mmol, 68%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 37–38 °C. — 1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.71$ (s, 6 H; $SiCH_3$), 2.07 (s, 3 H; $C(O)CH_3$), 2.93 (s, 2 H; $SiCH_2$), 3.36 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 3.46 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $C_6H_2(OCH_3)_3$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.2$ ($SiCH_3$), 15.7 ($SiCH_2$), 29.8 ($C(O)CH_3$), 54.66 (*p*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 54.68 (*o*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 103.1 (*C*-1, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 164.2 (*C*-4, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 166.9 (*C*-2/*C*-6, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 195.6 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.9$.

$C_{14}H_{22}O_4SSi$ (314.48) Ber. C 53.47 H 7.05 S 10.20

Gef. C 53.43 H 7.18 S 10.10

Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (30)

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

(Hydroxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (31)

Eine Lösung von **26** (1.00 g, 3.35 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 35 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (318 mg, 8.38 mmol)

in Diethylether (20 ml) getropft und die erhaltene Reaktionsmischung 60 min bei 0 °C und anschließend weitere 17 h bei 20 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurde dann unter Rühren innerhalb von 20 min bei 0 °C Wasser (50 ml) getropft und die Reaktionsmischung anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von halbgesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (60 ml) und Diethylether (60 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und sodann in einer siedenden Mischung aus *n*-Hexan (19.7 ml) und Triethylamin (0.3 ml) gelöst. Die Lösung wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt und weitere 17 h ungestört bei dieser Temperatur aufbewahrt. Der erhaltene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 653 mg (2.55 mmol, 76%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. 45–46 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.68 (s, 6 H; SiCH₃), 1.83 (s, 1 H; OH), 3.32 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.47 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.92 (s, 2 H; SiCH₂), 6.11 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.2 (SiCH₃), 54.7 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.8 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 57.2 (SiCH₂), 91.1 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 104.3 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.0 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.9.

C₁₂H₂₀O₄Si (256.37) Ber. C 56.22 H 7.86

Gef. C 56.26 H 7.81

(Brommethyl)chlordimethylsilan (32)

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

(Brommethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (33)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (40.0 g, 238 mmol) und TMEDA (28.2 g, 243 mmol) in *n*-Hexan (250 ml) wurden unter Rühren innerhalb von 1 h bei 20 °C 98.0 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (245 mmol *n*BuLi) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 17 h bei 20 °C gerührt und anschließend unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **32** (42.4 g, 226 mmol) in *n*-Hexan (200 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei 20 °C gerührt und mit Diethylether (300 ml) und Wasser (300 ml) versetzt, und das resultierende Gemisch wurde weitere 30 min bei 20 °C

gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3×150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $145\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.1 mbar) unterworfen. Das Rohprodukt wurde bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschmolzen, innerhalb von 20 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 2 d bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ungestört aufbewahrt, und der erhaltene kristalline Feststoff wurde mit einer Spritze vom öligen Rückstand befreit. Ausbeute: 54.2 g (170 mmol, 75%) eines farblosen, kristallinen Feststoffes; Smp. $37\text{--}38\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.78$ (s, 6 H; SiCH_3), 3.10 (s, 2 H; SiCH_2), 3.30 (s, 6 H; $o\text{-OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.46 (s, 3 H; $p\text{-OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.08 (s, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.1$ (SiCH_3), 21.1 (SiCH_2), 54.65 ($o\text{-OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.69 ($p\text{-OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.8 ($C\text{-}3/C\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 102.8 ($C\text{-}1$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.3 ($C\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.7 ($C\text{-}2/C\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.5$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{Si}$ (319.27) Ber. C 45.14 H 6.00

Gef. C 45.37 H 6.04

Trichlorsilan (34)

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

Trichlor(methoxymethyl)silan (35)

Verbindung **35** wurde gemäß Lit. [8b] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(Chlormethyl)methylether (36)

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

Methoxydimethyl[(methylamino)methyl]silan (38)

Eine Mischung aus **2a** (19.0 g, 137 mmol) und Methylamin (38.3 g, 1.23 mol) wurde in einem Autoklaven 16 h auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung

30 min bei 20 °C gerührt (Verdampfen des Methylamins) und anschließend mit *n*-Pentan (300 ml) versetzt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 11.8 g (88.5 mmol, 65%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 127 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 (s, 6 H; SiCH₃), 0.55 (br. s, 1 H; NH), 2.14 (s, 2 H; SiCH₂), 2.46 (s, 3 H; NCH₃), 3.42 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.3 (SiCH₃), 41.3 (NCH₃), 42.3 (SiCH₂), 50.2 (OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.5.

C₅H₁₅NOSi (133.27) Ber. C 45.06 H 11.35 N 10.51

Gef. C 44.97 H 11.47 N 10.44

(Diethylamino)(methoxymethyl)dimethylsilan (39)

Zu einer Lösung von **35** (19.0 g, 106 mmol) und Triethylamin (10.7 g, 106 mmol) in THF (100 ml) wurde innerhalb von 1 h bei 0 °C unter Rühren Diethylamin (7.75 g, 106 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 20 °C erwärmt und 16 h gerührt. Anschließend wurden zu dem Gemisch bei 0 °C innerhalb von 30 min unter Rühren 70.7 ml einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (212 mmol MeMgBr) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend mit *n*-Pentan (200 ml) versetzt und 30 min bei 20 °C gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 40 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 5.50 g (31.4 mmol, 30%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 141 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (s, 6 H; SiCH₃), 1.09 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 2.90 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 3.13 (s, 2 H; SiCH₂), 3.34 (s, 3 H; OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.0 (SiCH₃), 16.2 (CH₂CH₃), 40.4 (NCH₂), 63.1 (OCH₃), 67.5 (SiCH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -0.2.

C₈H₂₁NOSi (175.35) Ber. C 54.80 H 12.07 N 7.99

Gef. C 54.40 H 12.33 N 8.14

*(Chlormethyl)*n*-propylether (40)*

Verbindung **40** wurde gemäß Lit. [21] dargestellt und vor der Verwendung durch Zugabe von

Phosphorpentoxid und nachfolgende Destillation gereinigt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Trichlor(n-propoxymethyl)silan (41)

Eine Mischung aus **34** (119 g, 879 mmol) und **40** (85.8 g, 790 mmol) wurde innerhalb von 1 h bei 20 °C unter Rühren zu einer Mischung aus Triethylamin (88.9 g, 879 mmol), Kupfer(I)chlorid (3.80 g, 38.4 mmol) und Diethylether (450 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend innerhalb von 15 min auf 20 °C gekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit *n*-Pentan (3 × 40 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, mittels Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 49.0 g (236 mmol, 30%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 148 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.87 (δ_A), 1.45 (δ_M) und 3.13 (δ_X) (A₃M₂X₂-System, ³J_{AM} = 7.4 Hz, ³J_{MX} = 6.4 Hz, 7 H; OC(H_X)₂C(H_M)₂C(H_A)₃), 3.20 (s, 2 H; SiCH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 10.4 (CH₂CH₃), 22.7 (OCH₂CH₂), 65.2 (SiCH₂), 76.6 (OCH₂CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.7.

C₄H₉Cl₃O₃Si (207.56) Ber. C 23.15 H 4.37

Gef. C 23.31 H 4.46

Dimethoxydimethylsilan (48)

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

1-Methoxycarbonyl-2,2-dimethyl-2-silapyrrolidin (49)

Verbindung **49** wurde als Verunreinigung bei der Destillation von **8b** erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 6 H; SiCH₃), 0.57 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H; SiCH₂), 1.58 (tt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2 H; SiCH₂CH₂), 3.45 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 2 H; NCH₂), 3.59 (s, 3 H; C(O)OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -1.5 (SiCH₃), 12.4 (SiCH₂), 23.0 (SiCH₂CH₂), 47.5 (CH₂N), 51.8 (C(O)OCH₃), 157.8 (C(O)OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 17.3.

HRMS (ESI) für $[C_7H_{15}NO_2Si+Na]^+$ Ber. 196.0764 m/z
Gef. 196.0763 m/z

(Chlormethyl)ethoxydimethylsilan (50)

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

(3-Chlorprop-1-yl)ethoxydimethylsilan (51)

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

(Chlormethyl)isopropoxydimethylsilan (52)

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

6.3 Kinetikexperimente

Alle ^1H -NMR Spektren für die Kinetikexperimente wurden bei 23 °C an einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker DRX-300 (^1H , 300.1 MHz) aufgenommen. Die jeweilige $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung (1.0 ml) wurde zu **2a** (41.6 mg, 300 μmol) in ein 5-mm-NMR-Röhrchen des Typs Screw-Cap NMR Tube (Wilmad) gegeben. Nach Abstimmen des Probenkopfes auf diese $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung, wurde das Spektrometer auf diese Standardprobe "geschimmt". Anschließend wurde dieses NMR-Röhrchen gegen die frisch präparierte NMR-Probe für das jeweilige Hydrolyseexperiment ausgetauscht, und die quantitative ^1H -NMR-Messung der "gelockten" Probe wurde mit einer Akquisitionszeit von 10.0 s und einer "Sweepweite" von 10 ppm gestartet. Mindestens vier "Scans" (im Falle von langsamen Hydrolysereaktionen acht "Scans") pro Spektrum wurden mit einem 30° -Puls und einer Wiederholrate von 30 s aufgenommen. Der Startpunkt der Akquisition wurde aus den "audit-Files" entnommen und als Zeitpunkt der Messung für die Auswertung verwendet.

Die Silane für die Hydrolyseexperimente unter selbsteinstellendem pD-Wert und unter Verwendung von Pufferlösungen wurden unter Schutzgasatmosphäre direkt in die NMR-Röhrchen eingewogen (die jeweilige Zusammensetzung ist in Kapitel 8.2 angegeben). Für die Hydrolyseexperimente unter basischen oder sauren Bedingungen wurden jeweils zwei oder drei Silane (jeweils 500 μmol ; die jeweilige Zusammensetzung ist in Kapitel 8.2 angegeben) in einen 25-ml-Schlenkkolben gegeben und in einer Portion mit der entsprechenden $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung, die bereits die geeignete Menge Säure oder Base enthielt (5.0 ml; die jeweilige Zusammensetzung ist in Kapitel 8.2 angegeben), versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 s gerührt, und anschließend wurden 1.0 ml der Reaktionslösung mit einer Spritze in das NMR-Röhrchen überführt. Weitere Proben (jeweils 0.5 ml) wurden in regelmäßigen Abständen entnommen und für die pD-Wert-Messung verwendet. Die pD-Werte wurden mit einer Kombination aus einem pH-Meter des Typs Mettler Toledo MP 220 und einer Glaselektrode des Typs Mettler Toledo InLab Science Pro bestimmt. Die Glaselektrode wurde über einen Zeitraum von sieben Tagen in D_2O konditioniert und vor dem Gebrauch mit Standard-Puffermischungen mit einem pD-Wert nahe dem pD-Wert der zu bestimmenden Lösung kalibriert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] V. Stanjek, R. Weidner in: *Silicon for the Chemical and Solar Industry X* (Hrsg.: H. A. Øye, H. Brekken, L. Nygaard), Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2010**, S. 1–12.
- [2] GENIOSIL[®]—Organofunktionelle Silane von WACKER, Broschüre der Wacker Chemie AG, http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6085_EN.pdf.
- [3] A. Bauer, T. Kammel, B. Pachaly, O. Schäfer, W. Schindler, V. Stanjek, J. Weis in: *Organosilicon Chemistry V—From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 527–535.
- [4] a) H. D. Göllitz, E. Degener, G. Oertel, W. Simmler, H.-G. Schmelzer (Farbenfabriken Bayer AG), DE 1812562, 18. Juni **1970**. b) H.-D. Göllitz, W. Simmler (Farbenfabriken Bayer AG), DE 1812564, 18. Juni **1970**. c) H. D. Göllitz, P. Schwabe, W. Simmler (Farbenfabriken Bayer AG), DE 1694209, 8. April **1971**. d) K. Wagner, G. Oertel, H. D. Göllitz, B. Quiring (Bayer AG), DE 2155260, 10. Mai **1973**. e) K.-F. Thom, H. Sattlegger, K. Wagner (Bayer AG), DE 2445220, 8. April **1976**. f) K.-F. Thom, A. de Montigny (Bayer AG), DE 2500020, 15. Juli **1976**. g) K.-F. Thom, H. Goller (Bayer AG), DE 2543966, 7. April **1977**.
- [5] a) W. Schindler, A. Bauer, V. Stanjek, B. Pachaly (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH), WO 03/014226 A1, 20. Februar **2003**. b) W. Schindler, V. Stanjek, B. Pachaly (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH), WO 03/018658 A1, 6. März **2003**. c) W. Schindler, V. Stanjek (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH), WO 2004/022618 A1, 18. März **2004**. d) S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1081–1092.
- [6] Übersichtsarbeit über den α -Effekt: V. P. Feshin, L. S. Romanenko, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 248–261.
- [7] Erster Bericht über den Silicium- α -Effekt: F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481–484.
- [8] a) N. W. Mitzel, C. Kiener, D. W. H. Rankin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3437–3444. b) N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch. B*, **2003**, *58*, 759–763. c) N. W. Mitzel, K. Vojinović, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5114–5125. d) N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*,

- 13705–13713.
- [9] Publikationen über (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane und deren Verwendung in der Synthese: a) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994. b) J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 5193–5197. c) F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6014–6028. d) R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wünsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 152–164. e) D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2756–2761. f) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, *29*, 1652–1660.
- [10] A. Berkefeld, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2010**, *29*, 4548–4554.
- [11] R. A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 94–100.
- [12] J. O. Daiss, J. Stohrer (Wacker Chemie AG), WO 2011/101278 A1, 25. August **2011**.
- [13] R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmam, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 851–861.
- [14] T. Kornek, S. Kimberger (Wacker-Chemie GmbH), DE 10240388 A1, 6. März **2003**.
- [15] W. Deinhammer, H. Spes (Wacker-Chemie GmbH), DE 2800506 A1, 12. Juli **1979**.
- [16] A. Bockholt, L. Brader (Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH), DE 102004036722 A1, 23. März **2006**.
- [17] B. C. Arkles (Gelest Inc.), DE 4407437 A1, 15. September **1994**.
- [18] Für die analoge Synthesevorschrift zur Darstellung von (MeO)₃SiCH₂N(H)Me, siehe: R. Tacke, R. Bertermann, A. Biller, O. Dannappel, M. Pülm, R. Willeke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 795–805.
- [19] a) K. Tamao, E. Nakajo, Y. Ito, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3997–4007. b) N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 175–195.
- [20] Verbindung **40** wurde gemäß Lit. [21] dargestellt und durch Zugabe von Phosphorpentoxid und anschließende Destillation gereinigt.
- [21] H. R. Henze, V. B. Duff, W. H. Matthews, Jr., J. W. Melton, E. O. Forman, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1222–1223.
- [22] J. L. Speier, C. A. Roth, J. W. Ryan, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3120–3126.

- [23] R. Tacke, J. Becht, O. Dannappel, R. Ahlrichs, U. Schneider, W. S. Sheldrick, J. Hahn, F. Kiesgen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2060–2077.
- [24] Übersichtsarbeiten zur Hydrolyse von Alkoxysilanen: a) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science—The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, **1990**, S. 97–233. b) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72. c) F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [25] a) R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5705–5712. b) E. Akerman, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 298–305. c) E. Akerman, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 373–381. d) B. Bøe, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 255–260. e) K. J. McNeil, J. A. Walsh, R. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1859–1865. f) E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1983**, *24*, 200–201. g) I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, *Mater. Lett.* **1985**, *3*, 493–496. h) M. Shirai, K. Moriya, Y. Kawazoe, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2211–2214. i) K. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3827–3830. j) D. J. Oostendorp, G. L. Bertand, J. O. Stoffer, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 171–191. k) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524–1540; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420–1436. l) M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkewicz, J. Schramm, *Z. Naturforsch. B*, **1999**, *54*, 155–164. m) F. Beari, M. Brand, A. Frings, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkewicz, H. W. Siesler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 208–216.
- [26] Literatur zu pH-Werten von organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen: a) J.-L. Brisset, *Rev. Roum. Chim.* **1983**, *28*, 941–949. b) S. Rondinini, P. Longhi, P. R. Mussini, T. Mussini, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1693–1702. c) S. Rondinini, A. Nese, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1499–1505. d) J. Barbosa, V. Sanz-Nebot, *Mikrochim. Acta* **1994**, *116*, 131–141. e) P. R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1007–1014. f) L. G. Gagliardi, C. B. Castells, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3180–3187.
- [27] Literatur zu dem Einfluss des Deuterium-Isotopeneffekts auf den pH-Wert (→ pD-Wert): a) P. K. Glasoe, F. A. Long, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 188–190. b) R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3806–3809. c) P. Salomaa, L. L. Schaleger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1–7. d) R. Gary, R. G. Bates, R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2750–2753. e) A. K. Convington, M. Paabo, R. A. Robinson, R. G. Bates, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 700–706. f) M. Paabo, R. Bates, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 283–285. g) A. Krężel, W. Bal,

- J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 161–166.
- [28] A. Berkefeld, C. Fonseca Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [29] a) Programm *WIN-Daisy 4.05*; Bruker-Franzen GmbH, Bremen, Germany, **1998**.
b) U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 46–49.
- [30] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [31] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

8 Anhang

8.1 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 8.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von 24–27.

	24	25	26	27
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₉ ClO ₃ Si	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ Si	C ₁₄ H ₂₂ O ₅ Si	C ₁₄ H ₂₅ NO ₃ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	274.81	270.4	298.41	283.44
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pnma</i> (62)	<i>P2₁/m</i> (11)	<i>Pnma</i> (62)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	19.230(3)	8.7549(12)	13.0072(16)	8.9610(18)
<i>b</i> [Å]	7.1805(10)	7.1986(11)	7.3125(11)	9.6071(19)
<i>c</i> [Å]	10.6033(13)	12.086(2)	16.410(3)	10.590(2)
α [°]	90	90	90	74.65(3)
β [°]	90	100.958(18)	90	67.97(3)
γ [°]	90	90	90	77.47(3)
<i>V</i> [Å ³]	1464.1(4)	747.8(2)	1560.9(4)	807.9(3)
<i>Z</i>	4	2	4	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.247	1.201	1.27	1.165
μ [mm ⁻¹]	0.338	0.161	0.166	0.149
<i>F</i> (000)	584	292	640	308
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.72–58.12	5.30–58.24	5.88–58.32	7.06–54.20
Index-Breite	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gemessene Reflexe	20336	9367	21762	8745
unabhängige Reflexe	2035	2142	2223	3303
<i>R</i> _{int}	0.0387	0.0518	0.0357	0.0546
verfeinerte Parameter	101	107	119	179
Restraints	0	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.047	1.052	1.063	1.048
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0599/0.6338	0.0524/0.2017	0.0539/0.5688	0.0628/0.0851
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0398	0.0399	0.0394	0.0406
<i>wR</i> 2 ^{d)} (für alle Daten)	0.1130	0.1085	0.1091	0.1067
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.335 / -0.310	+0.396 / -0.267	+0.326 / -0.254	+0.334 / -0.321

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R1 = \sum II F_o I - IF_c II / \sum IF_o I$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tab. 8.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **28**, **29** und **33**.

	28	29	33
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ SSi	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ SSi	C ₁₂ H ₁₉ BrO ₃ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	286.46	314.47	319.27
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (11)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>Cc</i> (9)
<i>a</i> [Å]	8.7956(10)	7.2010(11)	12.927(3)
<i>b</i> [Å]	7.2860(13)	9.1872(12)	12.669(2)
<i>c</i> [Å]	12.3801(15)	24.419(4)	18.285(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	101.362(14)	90	103.85(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	777.83(19)	1615.5(4)	2907.3(11)
<i>Z</i>	2	4	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.223	1.293	1.459
μ [mm ⁻¹]	0.284	0.284	2.905
<i>F</i> (000)	308	672	1312
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.2	0.5 × 0.4 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	6.72–58.38	6.56–58.20	4.76–58.42
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	12319	23329	23020
unabhängige Reflexe	2100	4295	7789
<i>R</i> _{int}	0.0445	0.0335	0.0533
verfeinerte Parameter	107	187	317
Restraints	0	0	2
<i>S</i> ^{a)}	1.133	1.069	1.032
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0622/0.2553	0.0458/0.4663	0.0468/1.1127
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0409	0.0303	0.0352
<i>wR</i> 2 ^{d)} (für alle Daten)	0.1174	0.0816	0.0882
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.316 / -0.298	+0.312 / -0.272	+0.319 / -0.415

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

^{c)} $R1 = \sum II F_o I - IF_c II / \sum IF_o I$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

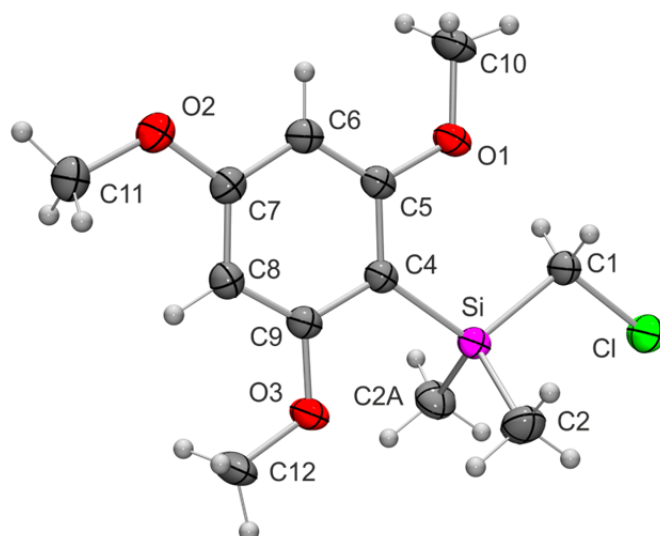
(Chlormethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24)

Abb. 8.1: Struktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **24**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

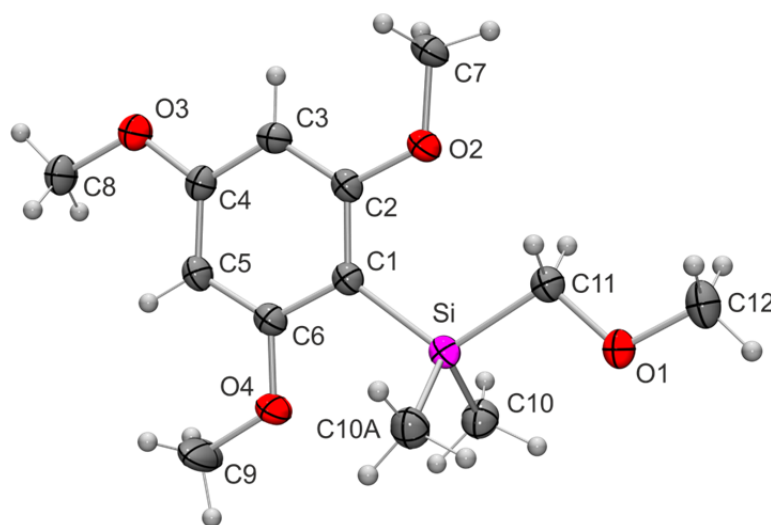
Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
Cl	1016(1)	2500	3962(1)	48(1)	C5	2470(1)	2500	8137(2)	29(1)
Si	1119(1)	2500	6793(1)	28(1)	C6	2882(1)	2500	9211(2)	32(1)
O1	2748(1)	2500	6945(1)	39(1)	C7	2560(1)	2500	10393(2)	32(1)
O2	3010(1)	2500	11390(2)	44(1)	C8	1839(1)	2500	10514(2)	32(1)
O3	728(1)	2500	9422(2)	46(1)	C9	1445(1)	2500	9404(2)	31(1)
C1	1633(1)	2500	5266(2)	32(1)	C10	3488(1)	2500	6827(2)	46(1)
C2	562(1)	359(2)	6803(2)	43(1)	C11	2723(1)	2500	12639(2)	41(1)
C4	1734(1)	2500	8186(2)	28(1)	C12	384(1)	2500	10589(3)	57(1)

Tab. 8.4: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **24**.

Cl–C1	1.823(2)	C4–C9	1.406(3)	C4–C5	1.416(2)
Si–C2	1.8729(16)	O1–C10	1.427(3)	C5–C6	1.388(3)
Si–C2A	1.8729(16)	O2–C7	1.365(2)	C6–C7	1.398(3)
Si–C4	1.892(2)	O2–C11	1.434(3)	C7–C8	1.392(3)
Si–C1	1.897(2)	O3–C9	1.378(2)	C8–C9	1.400(3)
O1–C5	1.372(2)	O3–C12	1.403(3)		
C2–Si–C2A	110.32(11)	C9–O3–C12	118.95(17)	C5–C6–C7	118.86(17)
C2–Si–C4	110.63(6)	Cl–C1–Si	107.92(10)	O2–C7–C8	124.01(18)
C2A–Si–C4	110.63(6)	C9–C4–C5	115.39(17)	O2–C7–C6	114.43(17)

Fortsetzung Tab. 8.4.

C2–Si–C1	107.64(6)	C9–C4–Si	118.02(14)	C8–C7–C6	121.55(18)
C2A–Si–C1	107.64(6)	C5–C4–Si	126.59(14)	C7–C8–C9	117.55(18)
C4–Si–C1	109.87(8)	O1–C5–C6	122.22(16)	O3–C9–C8	122.01(17)
C5–O1–C10	117.98(17)	O1–C5–C4	115.05(16)	O3–C9–C4	114.08(17)
C7–O2–C11	118.17(16)	C6–C5–C4	122.73(17)	C8–C9–C4	123.91(17)

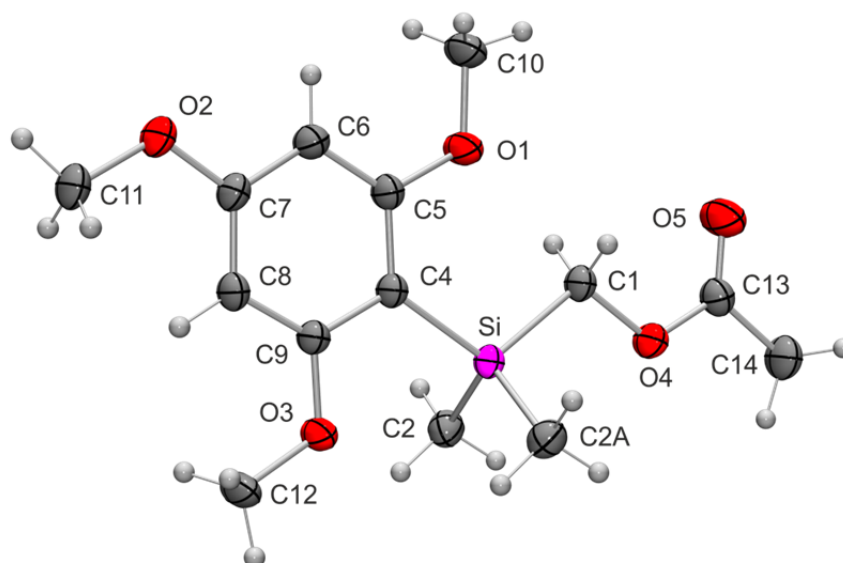
(Methoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (25)Abb. 8.2: Struktur von **25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **25**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
C1	1173(2)	2500	2659(1)	25(1)	C10	3873(2)	358(2)	1938(1)	36(1)
C2	-454(2)	2500	2317(2)	26(1)	C11	1676(2)	2500	145(2)	30(1)
C3	-1462(2)	2500	3086(2)	29(1)	C12	2312(3)	2500	-1672(2)	38(1)
C4	-837(2)	2500	4239(2)	28(1)	O1	2907(2)	2500	-494(1)	33(1)
C5	760(2)	2500	4631(2)	29(1)	O2	-971(2)	2500	1175(1)	34(1)
C6	1732(2)	2500	3833(2)	28(1)	O3	-1908(2)	2500	4930(1)	36(1)
C7	-2605(2)	2500	747(2)	34(1)	O4	3320(2)	2500	4134(1)	40(1)
C8	-1323(3)	2500	6122(2)	36(1)	Si	2639(1)	2500	1691(1)	25(1)
C9	3998(3)	2500	5296(2)	66(1)					

Tab. 8.6: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **25**.

C1–C2	1.406(3)	C4–O3	1.368(2)	C9–O4	1.417(3)
C1–C6	1.410(2)	C4–C5	1.389(3)	C10–Si	1.8738(15)
C1–Si	1.8936(19)	C5–C6	1.402(3)	C11–O1	1.440(2)
C2–O2	1.368(2)	C6–O4	1.369(2)	C11–Si	1.899(2)
C2–C3	1.397(3)	C7–O2	1.426(2)	C12–O1	1.420(2)
C3–C4	1.397(3)	C8–O3	1.434(2)	Si–C10A	1.8738(15)
C2–C1–C6	115.71(16)	C5–C4–C3	121.18(17)	C6–O4–C9	118.50(16)
C2–C1–Si	125.88(13)	C4–C5–C6	117.95(16)	C10–Si–C10A	110.76(10)
C6–C1–Si	118.41(13)	O4–C6–C5	122.35(16)	C10–Si–C1	109.83(5)
O2–C2–C3	122.74(16)	O4–C6–C1	114.09(16)	C10A–Si–C1	109.83(5)
O2–C2–C1	114.75(15)	C5–C6–C1	123.56(17)	C10–Si–C11	106.95(6)
C3–C2–C1	122.50(16)	O1–C11–Si	106.87(12)	C10A–Si–C11	106.95(6)
C4–C3–C2	119.10(17)	C12–O1–C11	111.60(15)	C1–Si–C11	112.47(8)
O3–C4–C5	123.65(17)	C2–O2–C7	118.88(15)		
O3–C4–C3	115.17(16)	C4–O3–C8	117.24(15)		

(Acetoxymethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (26)Abb. 8.3: Struktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
C1	7441(1)	2500	4747(1)	26(1)	C11	9815(1)	2500	4592(1)	29(1)
C2	7508(1)	2500	5607(1)	29(1)	C12	11605(1)	2500	4302(1)	33(1)
C3	6646(1)	2500	6114(1)	32(1)	C13	12429(2)	2500	3659(1)	44(1)
C4	5669(1)	2500	5756(1)	30(1)	O1	8493(1)	2500	5912(1)	44(1)
C5	5548(1)	2500	4912(1)	30(1)	O2	4863(1)	2500	6293(1)	39(1)
C6	6437(1)	2500	4430(1)	27(1)	O3	6389(1)	2500	3591(1)	38(1)
C7	8642(2)	2500	6772(1)	43(1)	O4	10661(1)	2500	3990(1)	35(1)
C8	3843(1)	2500	5952(1)	38(1)	O5	11780(1)	2500	5018(1)	57(1)
C9	5398(1)	2500	3215(1)	45(1)	Si	8558(1)	2500	4008(1)	25(1)
C10	8546(1)	384(2)	3363(1)	34(1)					

Tab. 8.8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **26**.

C1–C6	1.406(2)	C4–C5	1.394(2)	C11–O4	1.4796(19)
C1–C2	1.414(2)	C5–C6	1.401(2)	C11–Si	1.8959(17)
C1–Si	1.8912(16)	C6–O3	1.378(2)	C12–O5	1.197(2)
C2–O1	1.375(2)	C7–O1	1.424(2)	C12–O4	1.330(2)
C2–C3	1.396(2)	C8–O2	1.440(2)	C12–C13	1.504(3)
C3–C4	1.400(2)	C9–O3	1.429(2)	Si–C10A	1.8747(13)
C4–O2	1.3691(19)	C10–Si	1.8746(13)		
C6–C1–C2	115.22(14)	C4–C5–C6	117.86(15)	C6–O3–C9	118.21(13)
C6–C1–Si	118.44(11)	O3–C6–C5	121.74(14)	C12–O4–C11	115.38(13)
C2–C1–Si	126.34(12)	O3–C6–C1	114.32(13)	C10–Si–C10A	111.22(8)
O1–C2–C3	122.13(15)	C5–C6–C1	123.94(14)	C10–Si–C1	110.84(5)
O1–C2–C1	114.82(14)	O4–C11–Si	107.71(10)	C10A–Si–C1	110.84(5)
C3–C2–C1	123.05(15)	O5–C12–O4	123.64(17)	C10–Si–C11	107.00(5)
C2–C3–C4	118.65(15)	O5–C12–C13	123.60(17)	C10A–Si–C11	107.00(5)
O2–C4–C5	123.56(15)	O4–C12–C13	112.77(16)	C1–Si–C11	109.79(7)
O2–C4–C3	115.15(15)	C2–O1–C7	119.14(14)		
C5–C4–C3	121.29(15)	C4–O2–C8	117.06(14)		

[(Dimethylamino)methyl]dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (27)

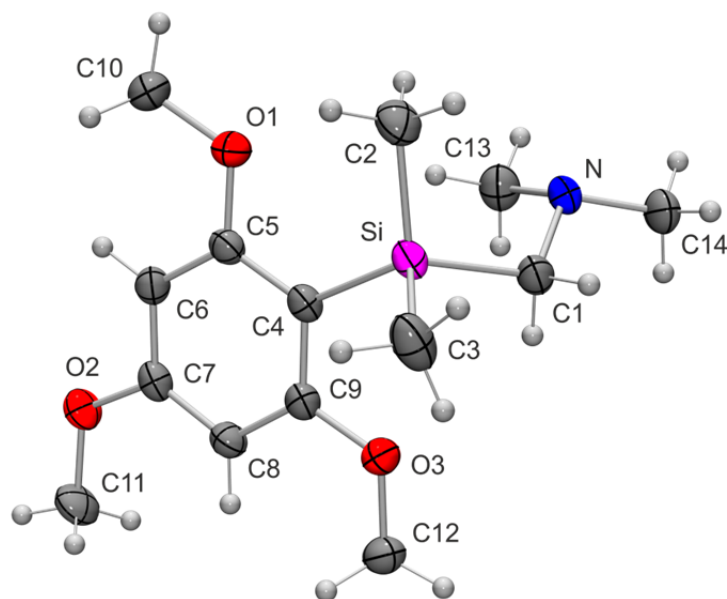


Abb. 8.4: Struktur von **27** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **27**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
C1	4719(2)	1191(2)	2173(2)	33(1)	C11	-2962(2)	6608(2)	1544(2)	42(1)
C2	4455(2)	2667(2)	4472(2)	41(1)	C12	-88(2)	1564(2)	1767(2)	37(1)
C3	2009(2)	701(2)	4933(2)	45(1)	C13	5910(2)	3287(2)	570(2)	40(1)
C4	1810(1)	3696(2)	2996(1)	27(1)	C14	7333(2)	896(2)	398(2)	40(1)
C5	1627(1)	5145(2)	3128(1)	28(1)	N	6234(1)	1831(1)	1349(1)	30(1)
C6	419(2)	6210(2)	2790(1)	29(1)	O1	2732(1)	5461(1)	3587(1)	38(1)
C7	-625(1)	5825(2)	2275(1)	28(1)	O2	-1764(1)	6950(1)	1964(1)	36(1)
C8	-483(2)	4431(2)	2080(1)	30(1)	O3	942(1)	1972(1)	2322(1)	39(1)
C9	730(2)	3387(2)	2454(1)	29(1)	Si	3240(1)	2130(1)	3620(1)	29(1)
C10	2484(2)	6852(2)	3923(2)	41(1)					

Tab. 8.10: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **27**.

C1–N	1.4736(18)	C5–O1	1.3697(16)	C10–O1	1.4238(18)
C1–Si	1.8989(16)	C5–C6	1.4013(19)	C11–O2	1.4313(18)
C2–Si	1.8692(16)	C6–C7	1.3954(19)	C12–O3	1.4272(17)
C3–Si	1.8790(18)	C7–O2	1.3798(17)	C13–N	1.454(2)
C4–C5	1.404(2)	C7–C8	1.380(2)	C14–N	1.4631(17)
C4–C9	1.4084(18)	C8–C9	1.4092(19)		
C4–Si	1.9016(15)	C9–O3	1.3679(18)		

Fortsetzung Tab. 8.10.

N–C1–Si	116.27(10)	O2–C7–C6	114.47(13)	C5–O1–C10	118.26(11)
C5–C4–C9	115.60(12)	C8–C7–C6	121.66(12)	C7–O2–C11	117.55(12)
C5–C4–Si	125.66(10)	C7–C8–C9	117.72(12)	C9–O3–C12	118.42(12)
C9–C4–Si	118.52(11)	O3–C9–C4	114.53(12)	C2–Si–C3	107.29(8)
O1–C5–C6	121.90(13)	O3–C9–C8	121.89(12)	C2–Si–C1	107.58(7)
O1–C5–C4	115.54(12)	C4–C9–C8	123.58(13)	C3–Si–C1	106.01(8)
C6–C5–C4	122.55(12)	C13–N–C14	110.03(12)	C2–Si–C4	113.87(7)
C7–C6–C5	118.85(13)	C13–N–C1	111.24(11)	C3–Si–C4	108.77(7)
O2–C7–C8	123.86(12)	C14–N–C1	110.04(12)	C1–Si–C4	112.89(7)

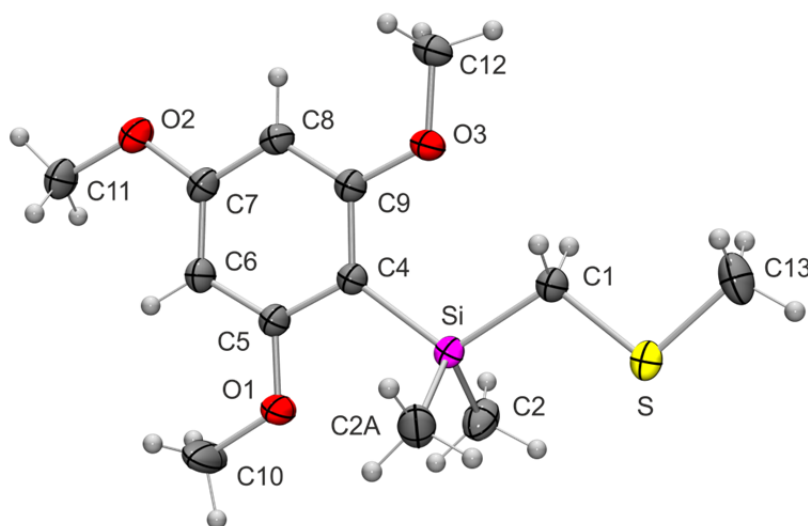
(Methylthiomethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (28)

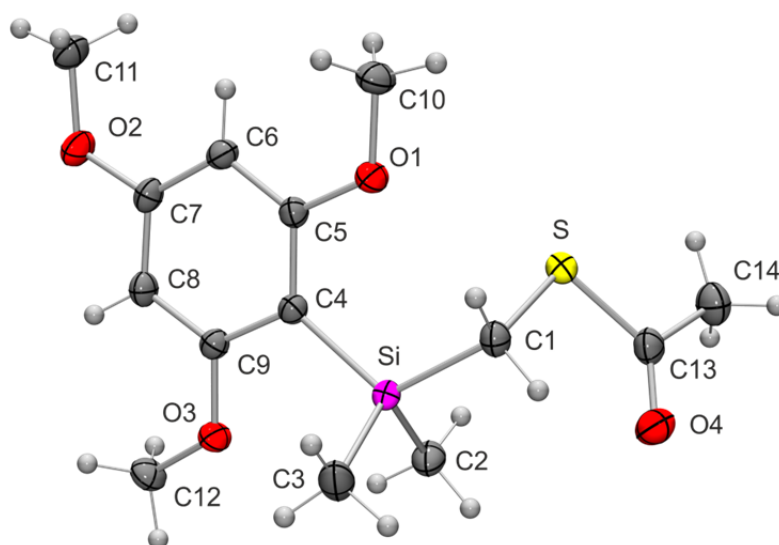
Abb. 8.5: Struktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **28**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
C1	3192(2)	2500	4718(2)	30(1)	C11	6443(3)	2500	-989(2)	40(1)
C2	1093(2)	382(2)	2915(1)	40(1)	C12	7545(2)	2500	4254(2)	35(1)
C4	3829(2)	2500	2312(1)	26(1)	C13	2821(3)	2500	6894(2)	45(1)
C5	3316(2)	2500	1165(2)	29(1)	O3	5927(2)	2500	3800(1)	38(1)
C6	4313(2)	2500	411(2)	30(1)	O2	6988(2)	2500	179(1)	40(1)
C7	5897(2)	2500	830(2)	30(1)	O1	1744(2)	2500	835(1)	43(1)
C8	6481(2)	2500	1960(2)	31(1)	S	1674(1)	2500	5520(1)	33(1)
C9	5449(2)	2500	2682(2)	28(1)	Si	2308(1)	2500	3199(1)	25(1)
C10	1103(3)	2500	-306(2)	72(1)					

Tab. 8.12: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **28**.

C1–S	1.814(2)	C5–O1	1.362(2)	C9–O3	1.364(2)
C1–Si	1.8872(19)	C5–C6	1.401(3)	C10–O1	1.415(3)
C2–Si	1.8703(16)	C6–C7	1.388(3)	C11–O2	1.431(3)
C4–C5	1.403(2)	C7–O2	1.369(3)	C12–O3	1.423(2)
C4–C9	1.408(3)	C7–C8	1.392(3)	C13–S	1.799(2)
C4–Si	1.891(2)	C8–C9	1.394(3)	Si–C2A	1.8703(16)
S–C1–Si	109.99(11)	O2–C7–C8	115.44(18)	C13–S–C1	100.47(11)
C5–C4–C9	115.61(17)	C6–C7–C8	121.33(18)	C2–Si–C2A	111.18(12)
C5–C4–Si	117.70(14)	C7–C8–C9	119.16(18)	C2–Si–C1	107.19(6)
C9–C4–Si	126.69(13)	O3–C9–C8	122.74(17)	C2A–Si–C1	107.19(6)
O1–C5–C6	122.14(16)	O3–C9–C4	114.83(16)	C2–Si–C4	109.50(6)
O1–C5–C4	114.08(17)	C8–C9–C4	122.42(17)	C2A–Si–C4	109.50(6)
C6–C5–C4	123.78(18)	C9–O3–C12	119.05(16)	C1–Si–C4	112.26(9)
C7–C6–C5	117.70(17)	C7–O2–C11	117.43(17)		
O2–C7–C6	123.23(17)	C5–O1–C10	118.71(18)		

(Acetylthiomethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (29)Abb. 8.6: Struktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **29**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
C1	4984(2)	4867(2)	7955(1)	24(1)	C11	4531(3)	7982(2)	10922(1)	32(1)
C2	3528(2)	2180(2)	8519(1)	31(1)	C12	5453(2)	1417(2)	10125(1)	28(1)
C3	7714(2)	2906(2)	8520(1)	35(1)	C13	1710(2)	4305(2)	7382(1)	28(1)
C4	5056(2)	4650(2)	9255(1)	20(1)	C14	-244(2)	4675(2)	7211(1)	35(1)
C5	4760(2)	6148(2)	9325(1)	20(1)	O1	4636(2)	6934(1)	8849(1)	29(1)
C6	4615(2)	6814(2)	9842(1)	23(1)	O2	4644(2)	6438(1)	10835(1)	32(1)
C7	4781(2)	5938(2)	10307(1)	24(1)	O3	5548(2)	2373(1)	9662(1)	27(1)
C8	5098(2)	4445(2)	10264(1)	24(1)	O4	2549(2)	3264(1)	7207(1)	40(1)
C9	5225(2)	3830(2)	9742(1)	21(1)	S	2642(1)	5554(1)	7865(1)	27(1)
C10	4532(3)	8486(2)	8876(1)	31(1)	Si	5300(1)	3663(1)	8578(1)	20(1)

Tab. 8.14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **29**.

C1–S	1.8143(15)	C5–O1	1.3720(17)	C10–O1	1.4289(18)
C1–Si	1.8942(15)	C5–C6	1.4059(19)	C11–O2	1.436(2)
C2–Si	1.8720(17)	C6–C7	1.397(2)	C12–O3	1.4334(18)
C3–Si	1.8776(17)	C7–O2	1.3723(17)	C13–O4	1.209(2)
C4–C5	1.4024(19)	C7–C8	1.394(2)	C13–C14	1.506(2)
C4–C9	1.4143(19)	C8–C9	1.3966(19)	C13–S	1.7776(17)
C4–Si	1.8936(14)	C9–O3	1.3726(17)		
S–C1–Si	114.34(8)	C8–C7–C6	121.33(13)	C9–O3–C12	118.46(12)
C5–C4–C9	115.60(12)	C7–C8–C9	118.48(13)	C13–S–C1	101.90(7)
C5–C4–Si	126.24(10)	O3–C9–C8	122.41(12)	C2–Si–C3	110.83(9)
C9–C4–Si	118.14(10)	O3–C9–C4	114.44(12)	C2–Si–C4	110.64(7)
O1–C5–C4	114.99(12)	C8–C9–C4	123.15(13)	C3–Si–C4	109.24(7)
O1–C5–C6	121.75(13)	O4–C13–C14	123.17(16)	C2–Si–C1	106.36(7)
C4–C5–C6	123.26(13)	O4–C13–S	123.84(13)	C3–Si–C1	105.45(8)
C7–C6–C5	118.17(13)	C14–C13–S	112.99(13)	C4–Si–C1	114.20(7)
O2–C7–C8	114.31(13)	C5–O1–C10	119.36(12)		
O2–C7–C6	124.35(13)	C7–O2–C11	118.28(13)		

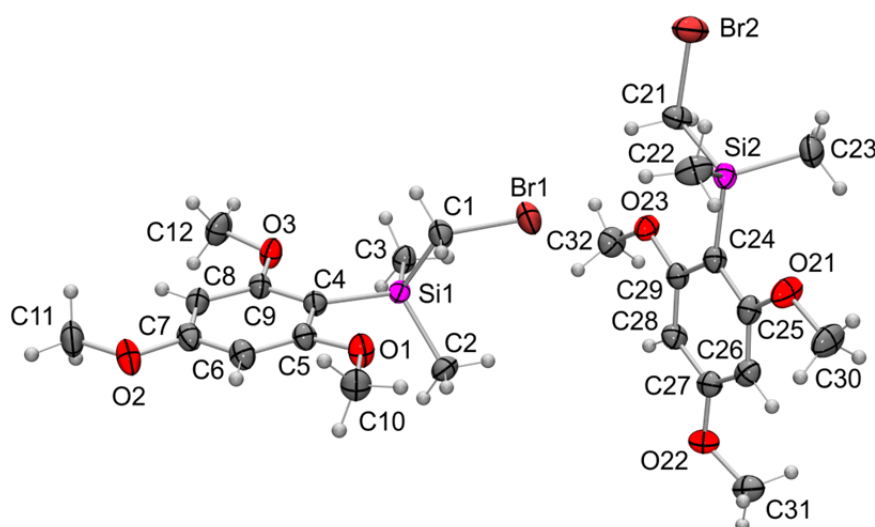
(Brommethyl)dimethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (33)

Abb. 8.7: Struktur von Molekül I (links) und Molekül II (rechts) im Kristall von **33** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. 8.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **33**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U(eq)	Atome	x	y	z	U(eq)
Br1	6480(1)	8404(1)	6568(1)	47(1)	C24	5920(2)	9547(2)	4468(2)	29(1)
Br2	6564(1)	12454(1)	6244(1)	52(1)	C25	6329(2)	9155(3)	3878(2)	31(1)
C1	7100(3)	7381(2)	7356(2)	36(1)	C26	5907(2)	8286(3)	3433(2)	33(1)
C2	6036(3)	5555(3)	6362(2)	35(1)	C27	5034(2)	7786(2)	3597(2)	31(1)
C3	4846(2)	6662(3)	7368(2)	33(1)	C28	4602(2)	8124(2)	4188(2)	31(1)
C4	6865(2)	5287(2)	8089(2)	28(1)	C29	5039(2)	9000(2)	4608(2)	28(1)
C5	7818(2)	4784(2)	8042(2)	29(1)	C30	7634(3)	9410(3)	3149(2)	46(1)
C6	8311(2)	4012(3)	8543(2)	33(1)	C31	4793(3)	6689(3)	2510(2)	41(1)
C7	7847(2)	3733(2)	9128(2)	32(1)	C32	3723(2)	8886(3)	5324(2)	39(1)
C8	6933(2)	4228(3)	9228(2)	31(1)	O1	8236(2)	5133(2)	7458(1)	37(1)
C9	6455(2)	4994(2)	8706(2)	27(1)	O2	8374(2)	2957(2)	9594(1)	42(1)
C10	9202(2)	4683(3)	7374(2)	38(1)	O3	5551(2)	5514(2)	8765(1)	34(1)
C11	7965(3)	2652(3)	10225(2)	48(1)	O21	7188(2)	9707(2)	3760(1)	42(1)
C12	5164(3)	5345(3)	9422(2)	44(1)	O22	4541(2)	6926(2)	3209(1)	37(1)
C21	5856(2)	11173(2)	5733(2)	35(1)	O23	4628(2)	9397(2)	5174(1)	32(1)
C22	7980(2)	10484(3)	5477(2)	42(1)	Si1	6194(1)	6200(1)	7307(1)	25(1)
C23	6444(4)	11890(3)	4312(2)	51(1)	Si2	6566(1)	10758(1)	4986(1)	28(1)

Tab. 8.16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **33**.

Br1–C1	1.961(3)	C7–C8	1.388(4)	C25–O21	1.372(4)
Br2–C21	1.983(3)	C8–C9	1.397(4)	C25–C26	1.399(4)
C1–Si1	1.889(3)	C9–O3	1.369(4)	C26–C27	1.388(4)
C2–Si1	1.876(3)	C10–O1	1.415(4)	C27–O22	1.372(4)
C3–Si1	1.868(3)	C11–O2	1.431(4)	C27–C28	1.396(4)
C4–C9	1.405(4)	C12–O3	1.422(4)	C28–C29	1.391(4)
C4–C5	1.408(4)	C21–Si2	1.894(3)	C29–O23	1.367(3)
C4–Si1	1.882(3)	C22–Si2	1.867(3)	C30–O21	1.424(4)
C5–O1	1.380(3)	C23–Si2	1.872(4)	C31–O22	1.425(4)
C5–C6	1.386(4)	C24–C25	1.402(4)	C32–O23	1.420(3)
C6–C7	1.391(4)	C24–C29	1.407(4)		
C7–O2	1.371(4)	C24–Si2	1.889(3)		
Si1–C1–Br1	110.43(16)	C25–C24–C29	115.9(3)	C9–O3–C12	118.3(2)
C9–C4–C5	115.7(3)	C25–C24–Si2	118.0(2)	C25–O21–C30	118.9(3)
C9–C4–Si1	125.4(2)	C29–C24–Si2	126.0(2)	C27–O22–C31	117.0(2)
C5–C4–Si1	118.8(2)	O21–C25–C26	121.8(3)	C29–O23–C32	117.8(2)
O1–C5–C6	122.3(3)	O21–C25–C24	114.2(3)	C3–Si1–C2	107.11(14)
O1–C5–C4	114.4(2)	C26–C25–C24	124.0(3)	C3–Si1–C4	114.42(13)
C6–C5–C4	123.3(3)	C27–C26–C25	117.2(3)	C2–Si1–C4	111.14(14)
C5–C6–C7	118.2(3)	O22–C27–C26	123.5(3)	C3–Si1–C1	109.00(15)
O2–C7–C8	123.7(3)	O22–C27–C28	114.9(3)	C2–Si1–C1	108.58(15)
O2–C7–C6	114.8(3)	C26–C27–C28	121.6(3)	C4–Si1–C1	106.46(14)
C8–C7–C6	121.5(3)	C29–C28–C27	119.2(3)	C22–Si2–C23	112.17(19)
C7–C8–C9	118.4(3)	O23–C29–C28	122.2(2)	C22–Si2–C24	110.78(14)
O3–C9–C8	121.7(2)	O23–C29–C24	115.8(3)	C23–Si2–C24	109.59(15)
O3–C9–C4	115.5(2)	C28–C29–C24	122.0(3)	C22–Si2–C21	106.97(15)
C8–C9–C4	122.8(3)	C5–O1–C10	118.4(2)	C23–Si2–C21	106.46(18)
Si2–C21–Br2	108.53(14)	C7–O2–C11	118.0(3)	C24–Si2–C21	110.77(13)

8.2 Daten zu den Hydrolyseexperimenten

8.2.1 Hydrolyse von α -Silanen unter selbsteinstellendem pD-Wert

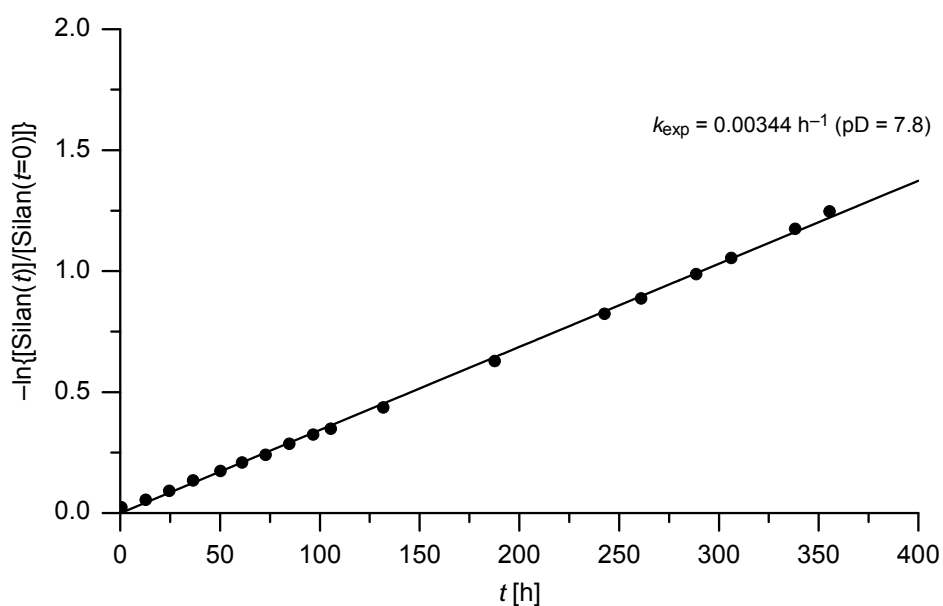


Abb. 8.8. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **1a** (α -H, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{1a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. pD = 7.8, $T = 20.7\text{--}22.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden.

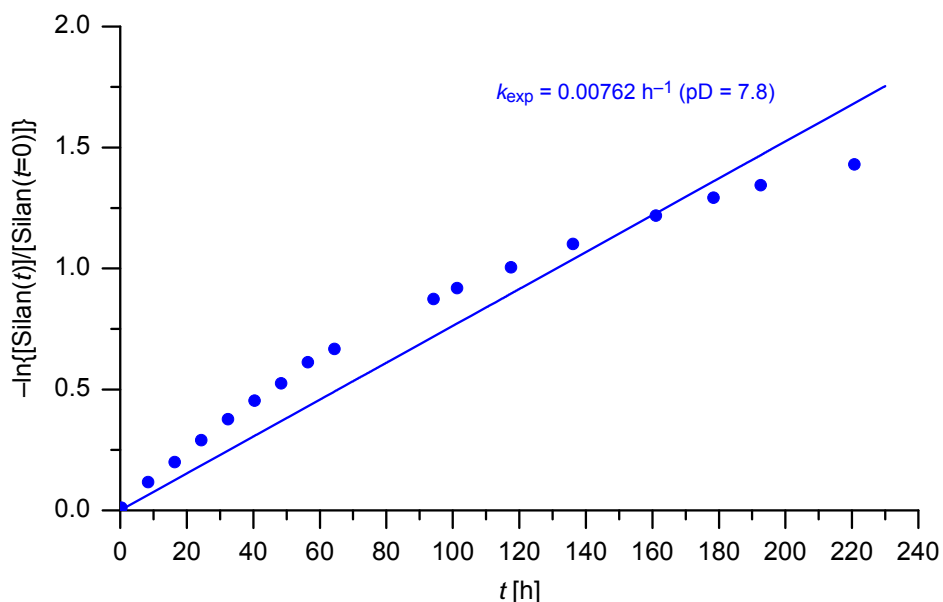


Abb. 8.9. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **2a** (α -Cl, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{2a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. pD = 7.8, $T = 20.2\text{--}23.4 \text{ }^\circ\text{C}$. Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden.

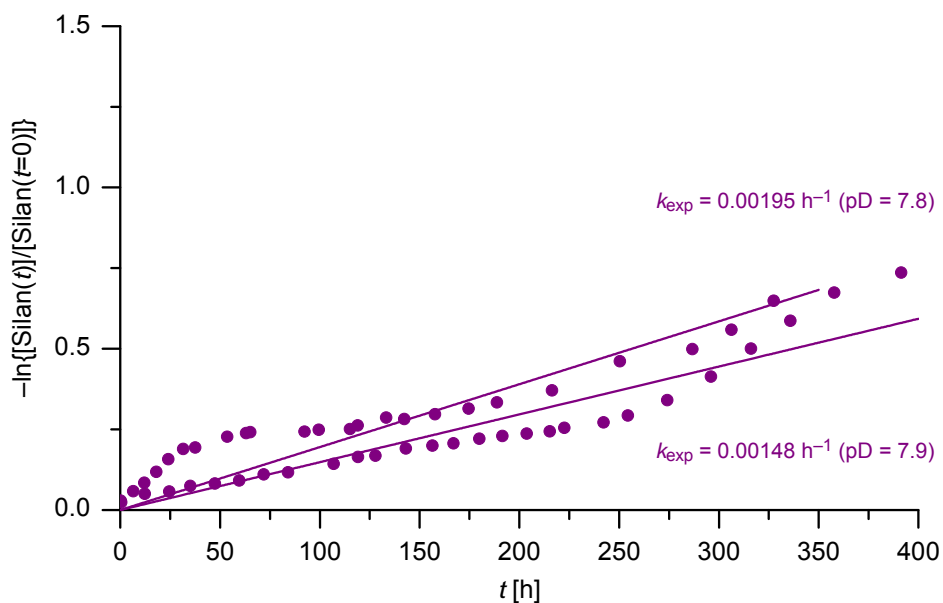


Abb. 8.10. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **4** (α -I, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] $[\mathbf{4}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. a) pD = 7.8, $T = 20.2\text{--}23.4 \text{ }^\circ\text{C}$. b) pD = 7.9, $T = 17.2\text{--}22.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

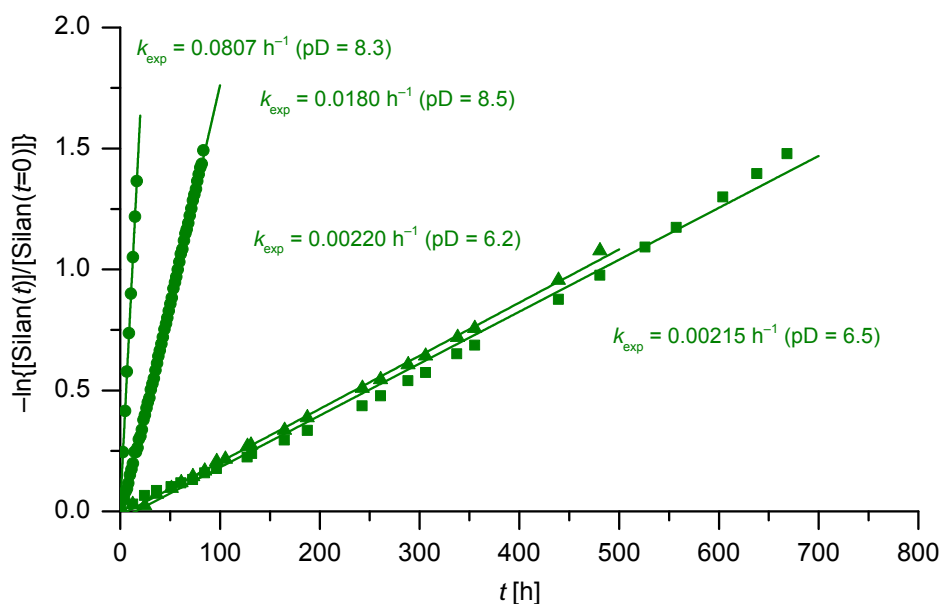


Abb. 8.11. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolysen der Verbindungen **6a** (α -OAc, OMe, ●), **16** (α -OAc, OEt, ▲) und **21** (α -OAc, OiPr, ■) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. a) $[\mathbf{6a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 8.3, $T = 20.2\text{--}23.4 \text{ }^\circ\text{C}$. b) $[\mathbf{6a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 8.5, $T = 18.6\text{--}22.3 \text{ }^\circ\text{C}$. c) $[\mathbf{16}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 6.2, $T = 20.7\text{--}22.2 \text{ }^\circ\text{C}$. d) $[\mathbf{21}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 6.5, $T = 20.7\text{--}22.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

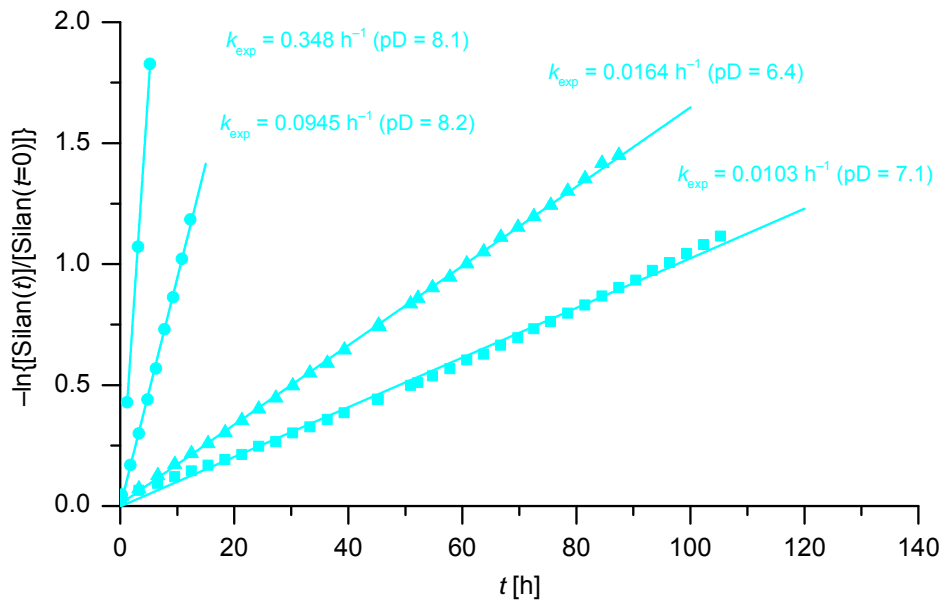


Abb. 8.12. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolysen der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, OMe, ●), **18** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, OEt, ▲) und **23** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, OiPr, ■) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. a) $[\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 8.1, $T = 20.2\text{--}23.4 \text{ }^\circ\text{C}$. b) $[\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 8.2, $T = 18.6\text{--}22.3 \text{ }^\circ\text{C}$. c) $[\mathbf{18}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 6.4, $T = 20.7\text{--}22.2 \text{ }^\circ\text{C}$. d) $[\mathbf{23}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, pD = 7.1, $T = 20.7\text{--}22.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

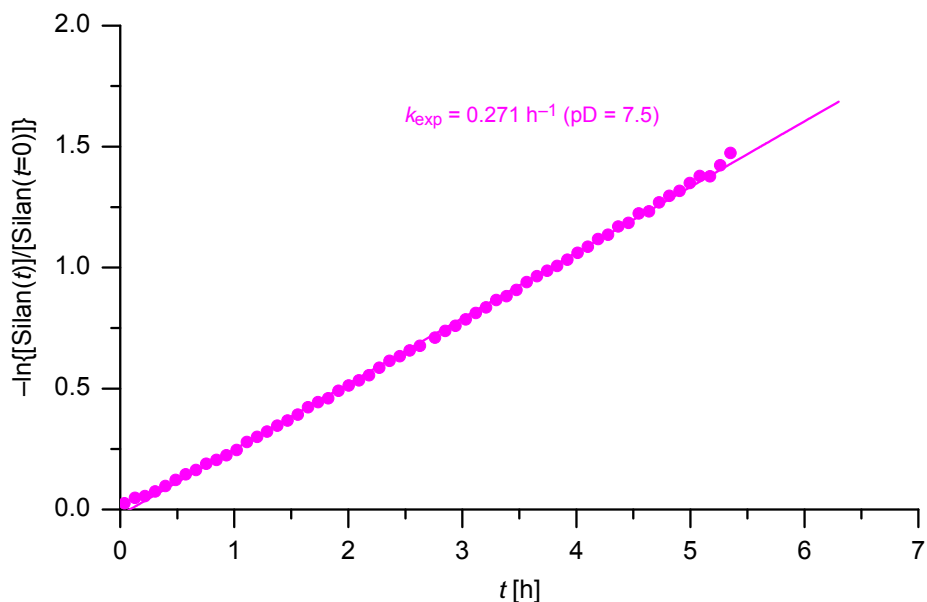


Abb. 8.13. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. pD = 7.5, $T = 20.8\text{--}22.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden.

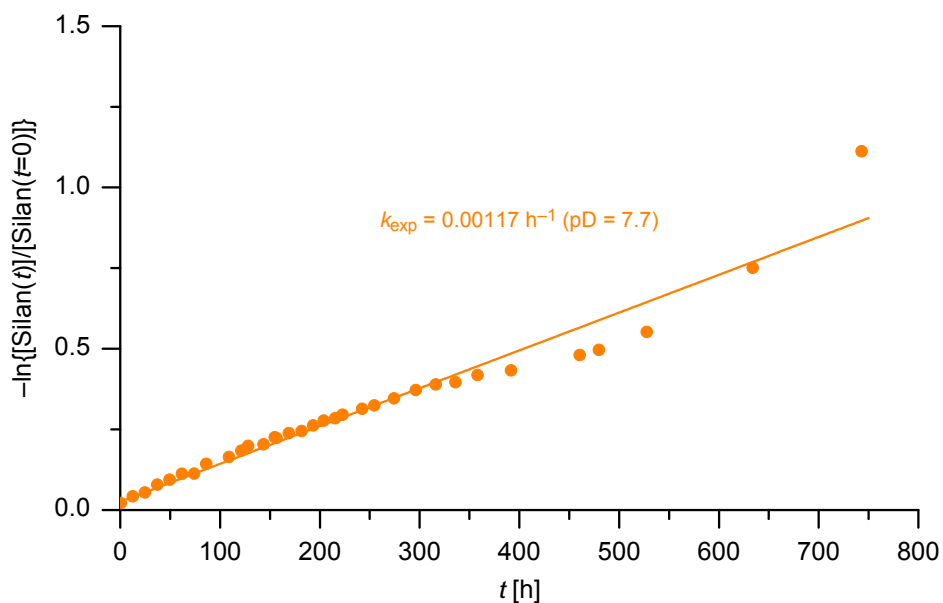


Abb. 8.14. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **12** (α -SMe, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{12}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. pD = 7.7, T = 17.2–22.3 °C. Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden.

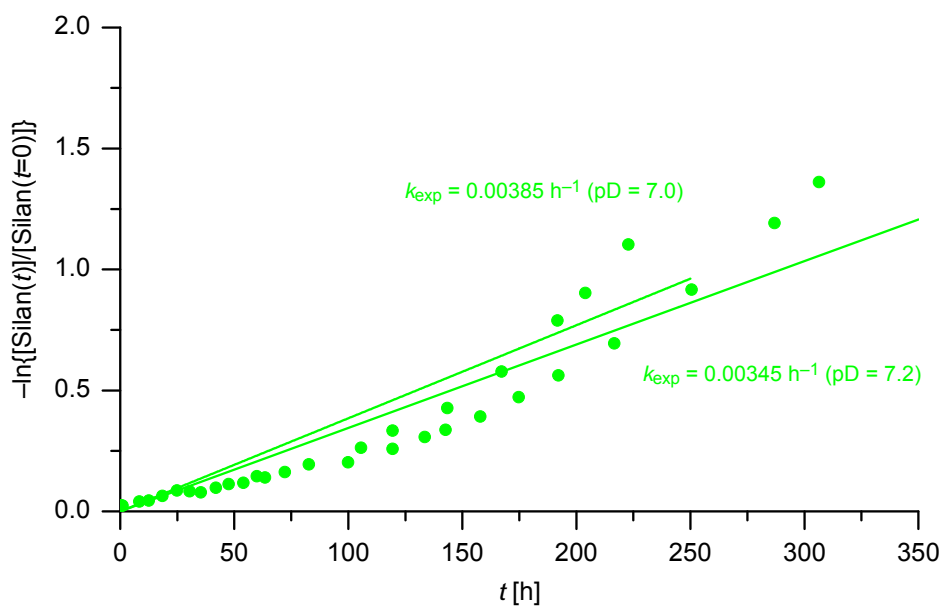


Abb. 8.15. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **13** (α -SAc, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)]. $[\mathbf{13}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. Die Minimal- und Maximaltemperatur wurde über den Messzeitraum bestimmt. a) pD = 7.2, T = 20.2–23.4 °C. b) pD = 7.0, T = 17.2–21.2 °C. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

8.2.2 Hydrolyse von α -Silanen unter Verwendung von Pufferlösungen

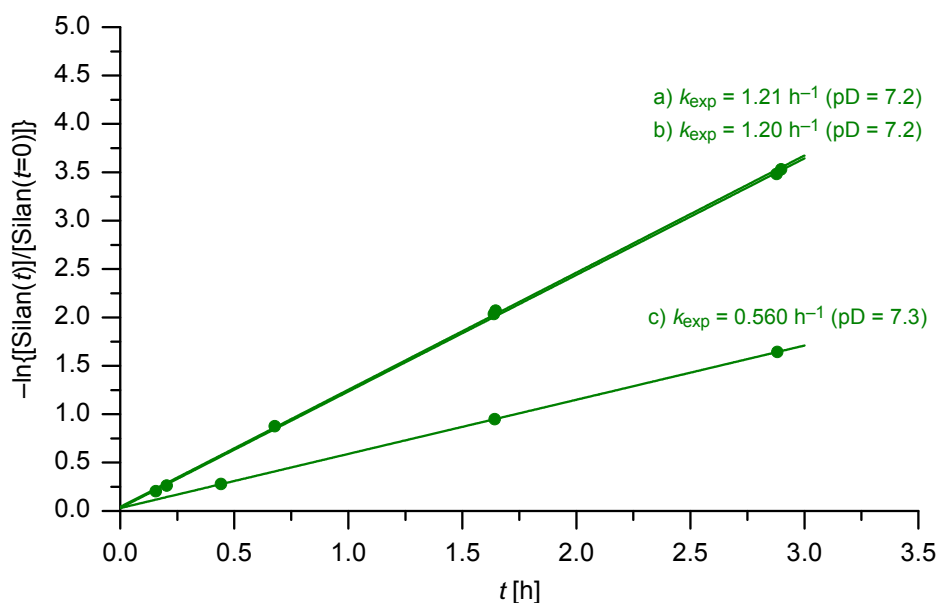


Abb. 8.16. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **6a** (α -OAc, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [1:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe der Puffermischung eingestellt und vor sowie nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. a) pD = 7.2, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. b) pD = 7.2, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. c) pD = 7.3, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

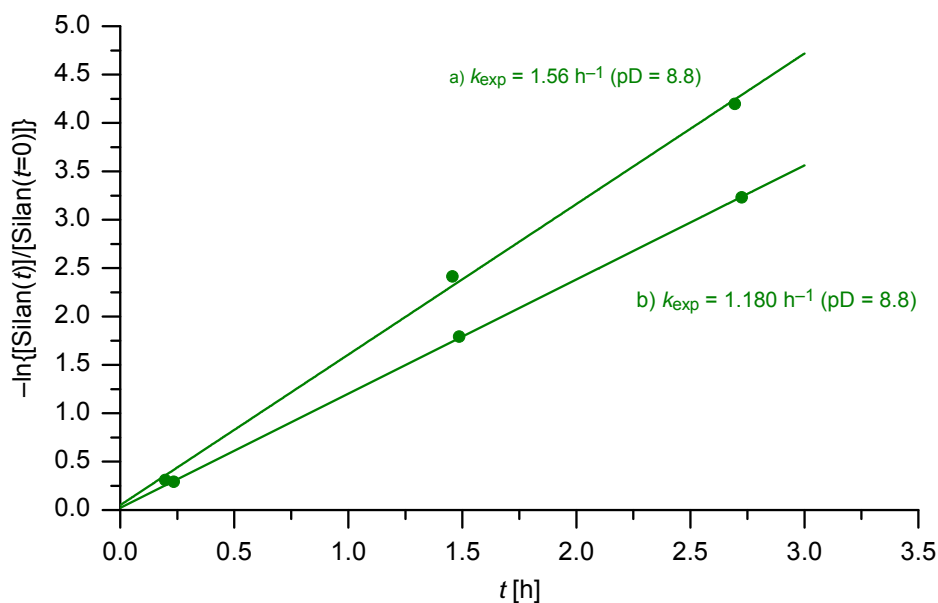


Abb. 8.17. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **6a** (α -OAc, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [1:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6a}] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe der Puffermischung eingestellt und vor sowie nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. a) $\text{pD} = 8.8$, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 2.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. b) $\text{pD} = 8.8$ $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 1.1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

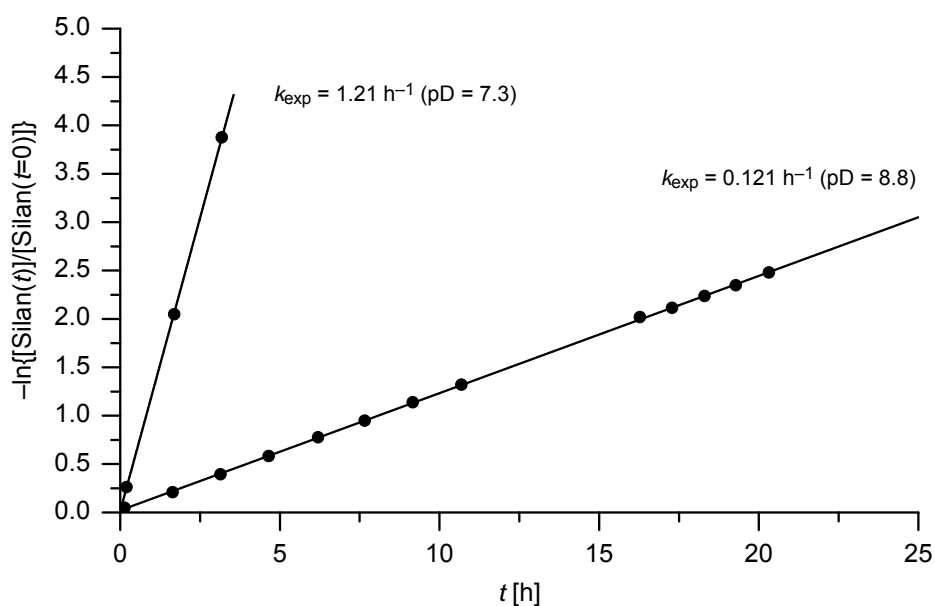


Abb. 8.18. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **1a** (α -H, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [1:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe der Puffermischung eingestellt und vor sowie nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. a) $\text{pD} = 7.3$, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 0.14 \text{ mol l}^{-1}$. b) $\text{pD} = 8.8 \pm 1$, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 2.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

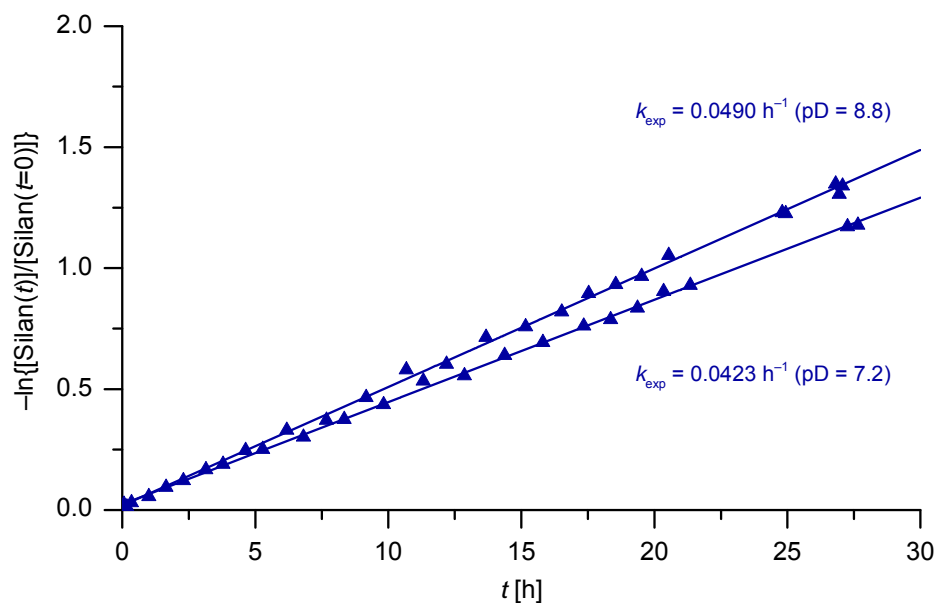


Abb. 8.19. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t der Hydrolyse von Verbindung **20** ($\alpha\text{-P(O)(OMe)}_2, \text{OEt}$, \blacktriangle) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [1:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{20}] = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe der Puffermischung eingestellt und vor sowie nach erfolgter Hydrolyse bestimmt. a) $\text{pD} = 7.2 \pm 0.1$, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. b) $\text{pD} = 8.8 \pm 0.1$, $[\text{D}_3\text{PO}_4] = 1.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{NEt}_3] = 2.2 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

8.2.3 Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X unter sauren Bedingungen

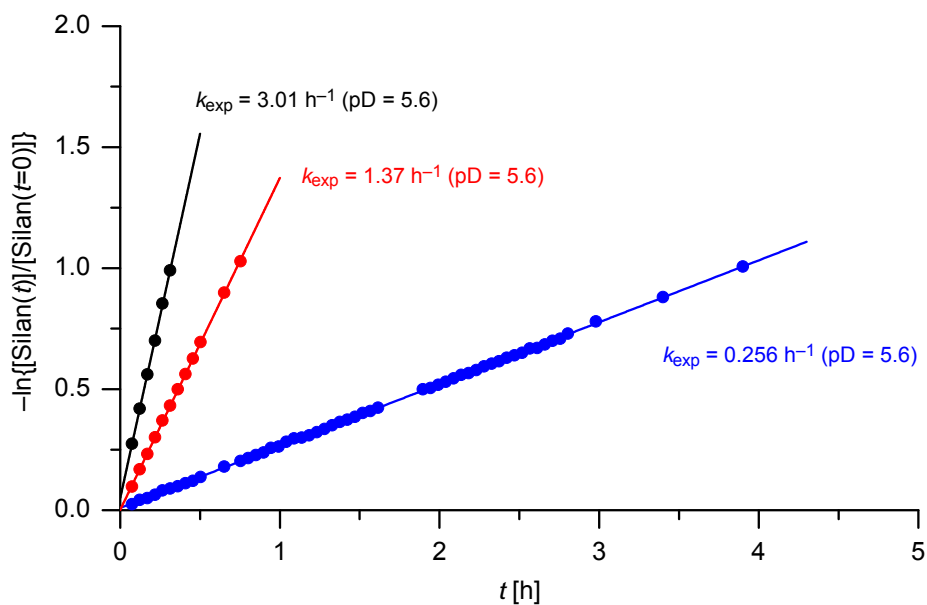


Abb. 8.20. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **2a** (α -Cl, ●) und **5a** (α -OMe, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{2a}] = [\mathbf{5a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

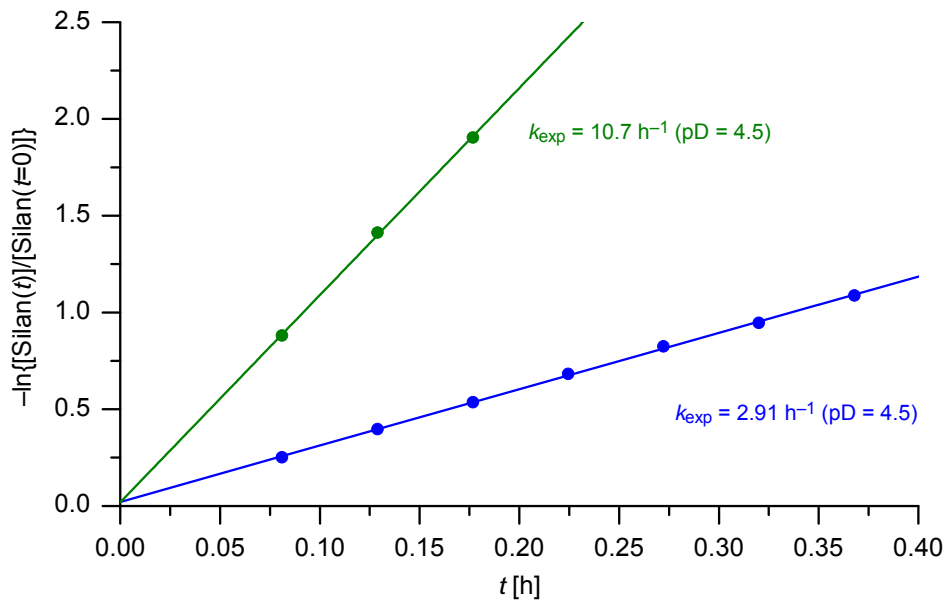


Abb. 8.21. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H), **2a** (α -Cl, ●) und **6a** (α -OAc, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{2a}] = [\mathbf{6a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.5 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **1a** nicht bestimmt werden.

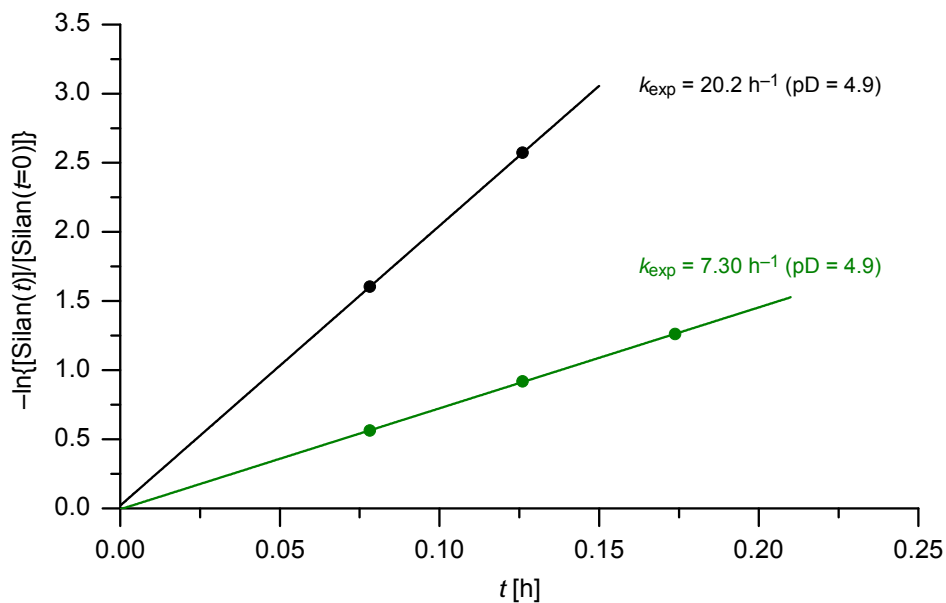


Abb. 8.22. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **6a** (α -OAc, ●) und **8a** (α -N(H)COOMe) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.2 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

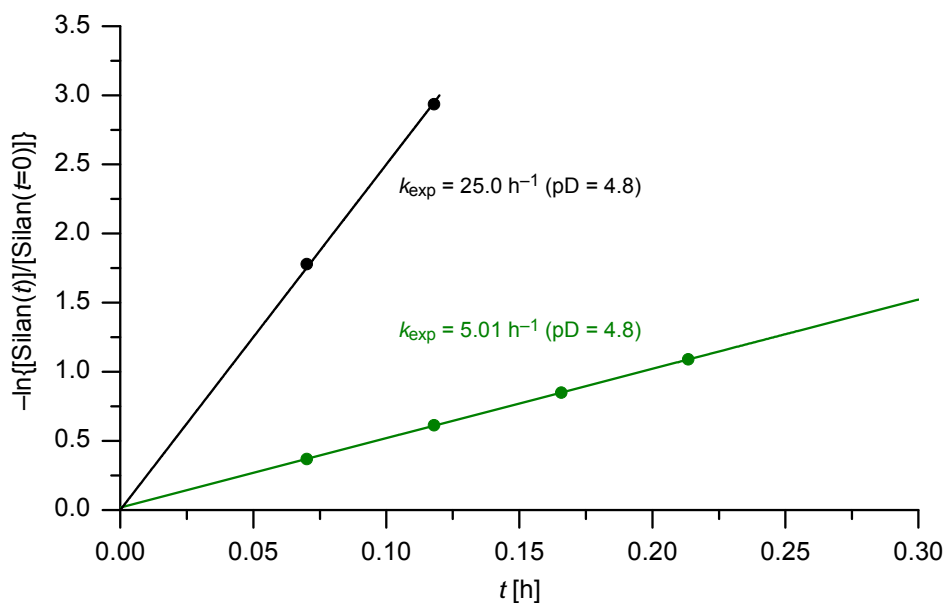


Abb. 8.23. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **6a** (α -OAc, ●) und **8a** (α -N(H)COOMe) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert bei pD 4.8 von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

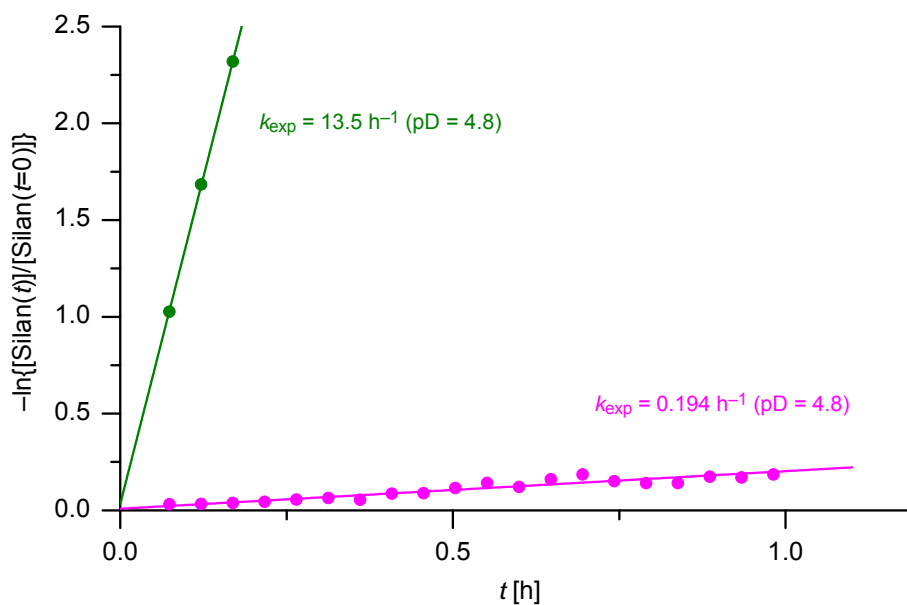


Abb. 8.24. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H), **6a** (α -OAc, ●) und **10a** (α -NMe₃⁺, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert bei pD 4.8 von Verbindung **1a** nicht bestimmt werden.

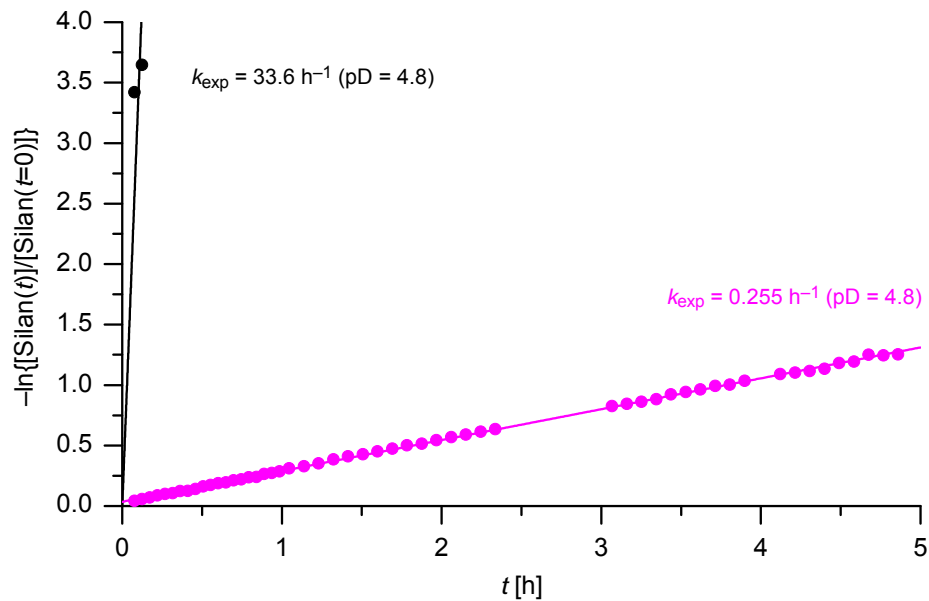


Abb. 8.25. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** ($\alpha\text{-H}$, ●), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$) und **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

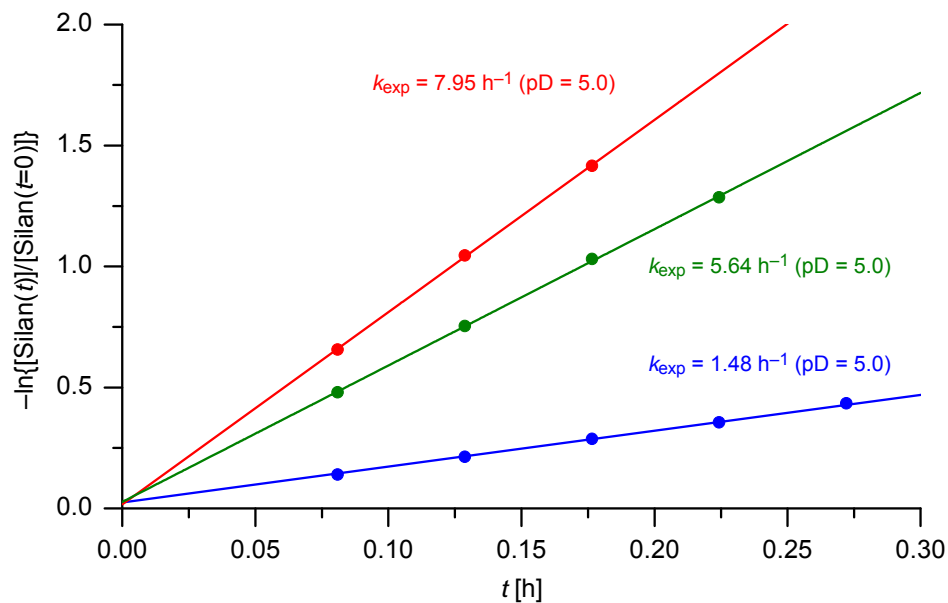


Abb. 8.26. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●) und **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{5a}] = [\mathbf{6a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

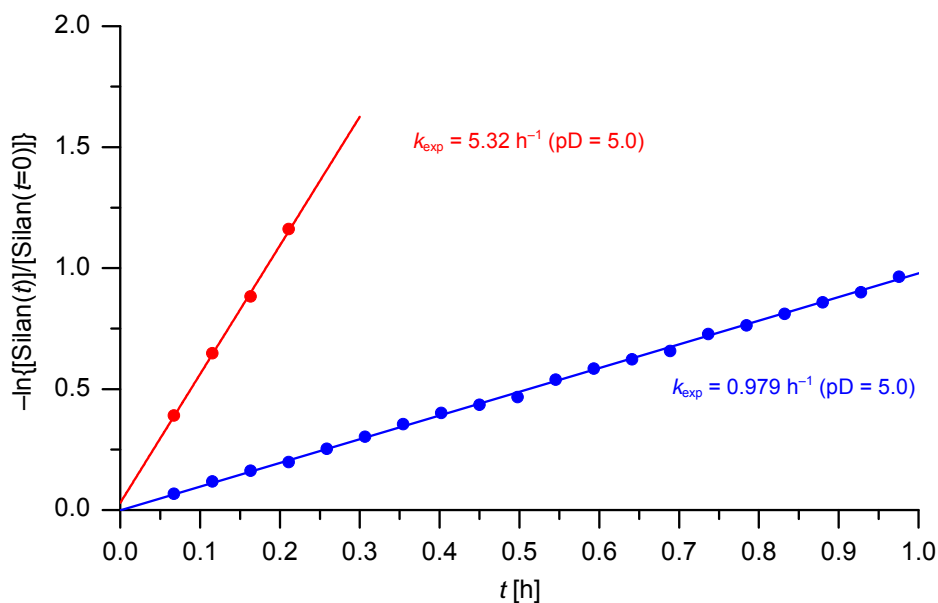


Abb. 8.27. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●) und **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{5a}] = [\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

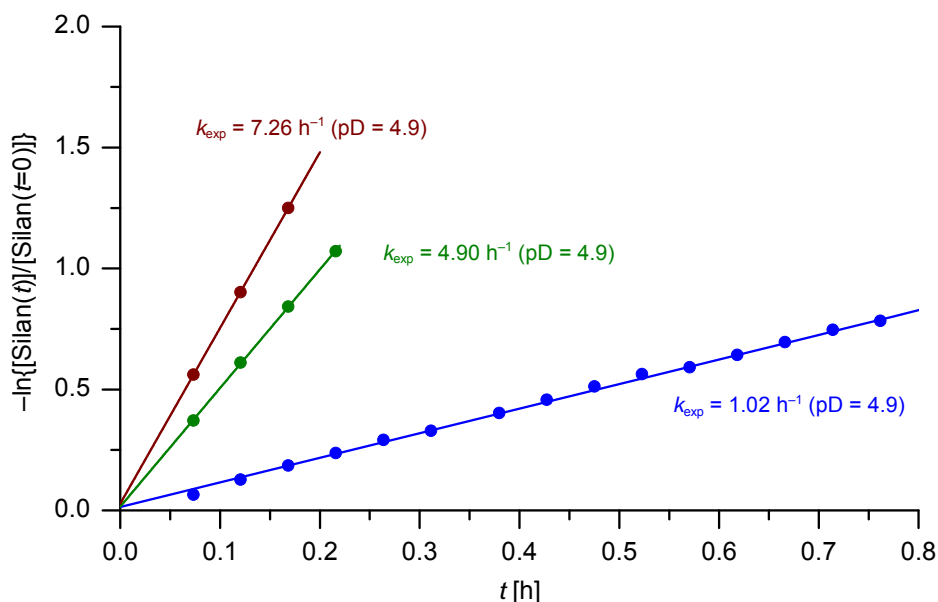


Abb. 8.28. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, ●) und **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

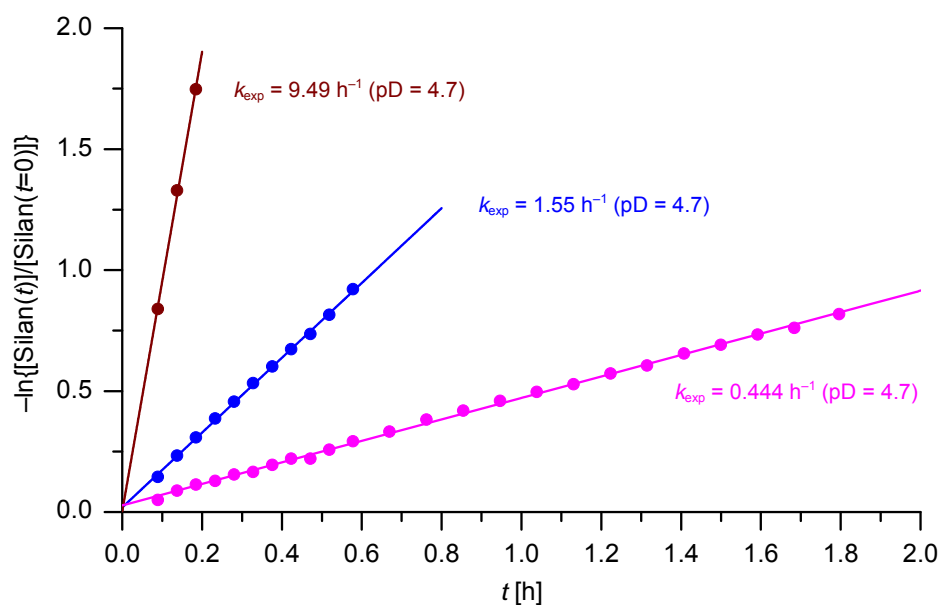


Abb. 8.29. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) und **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{10a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

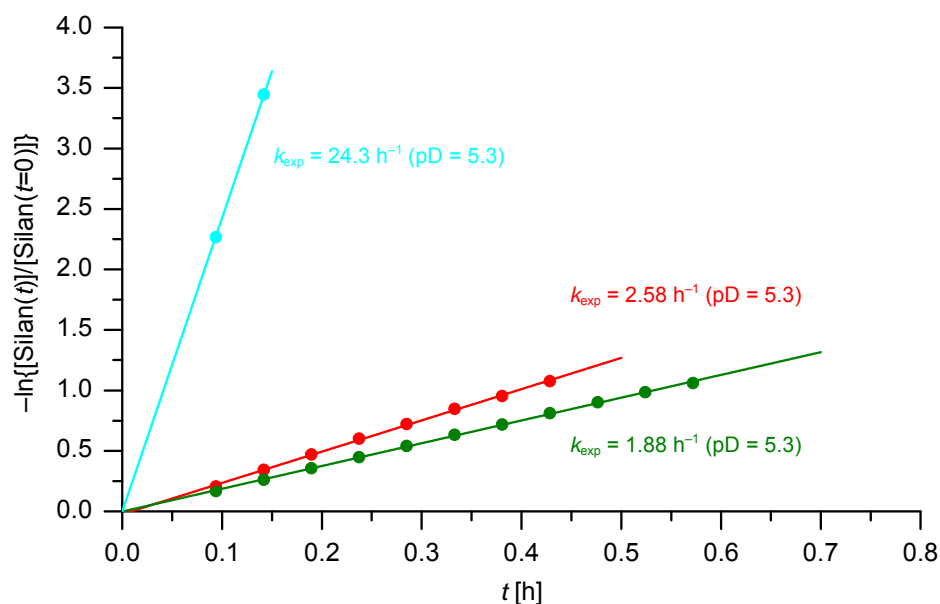


Abb. 8.30. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●), **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, ●) und **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.3 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

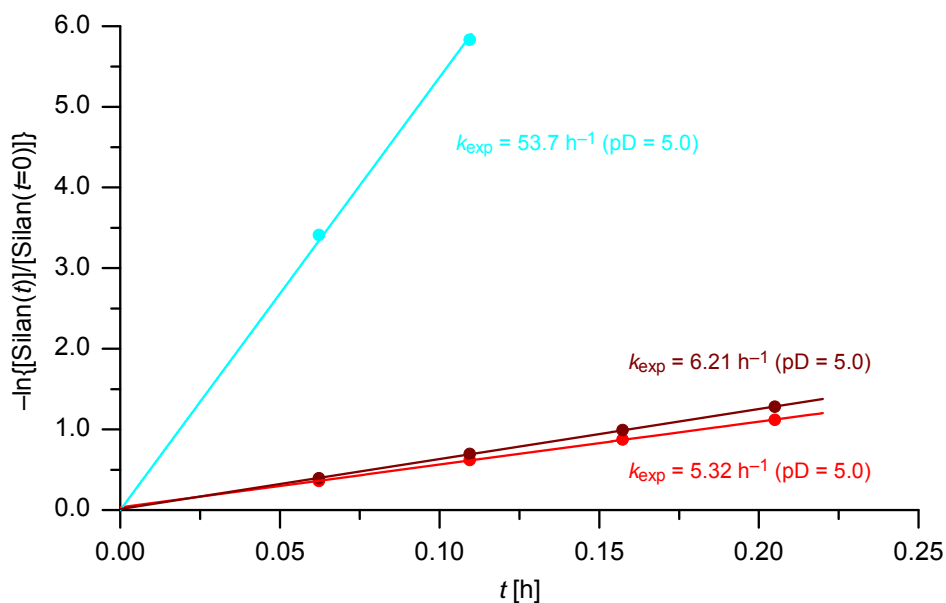


Abb. 8.31. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5a** (α -OMe, ●), **8a** (α -N(H)COOMe, ●) und **11a** (α -N(H)Ph, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

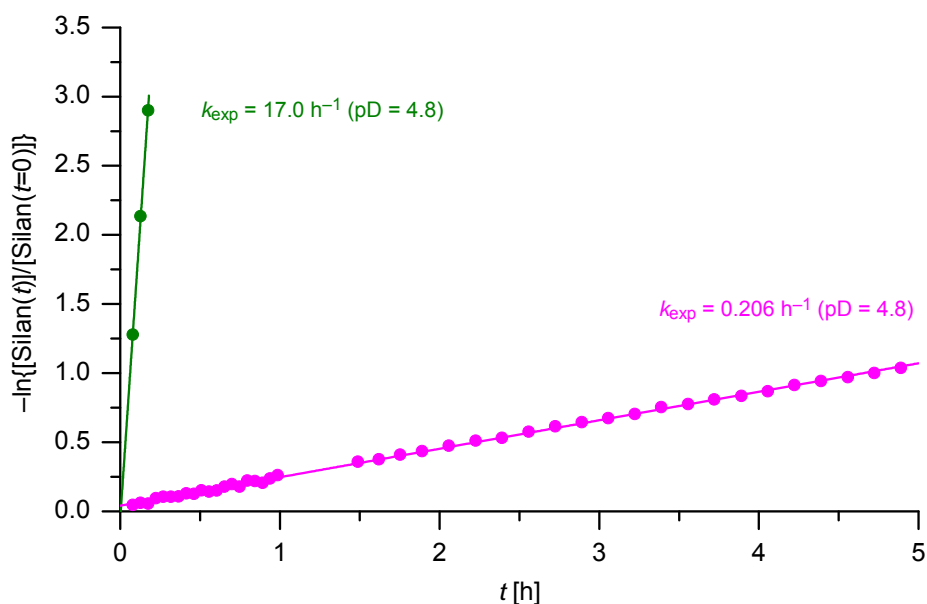


Abb. 8.32. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6a** (α -OAc, ●), **8a** (α -N(H)COOMe) und **10a** (α -NMe₃⁺, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **8a** nicht bestimmt werden.

8.2.4 Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X unter basischen Bedingungen

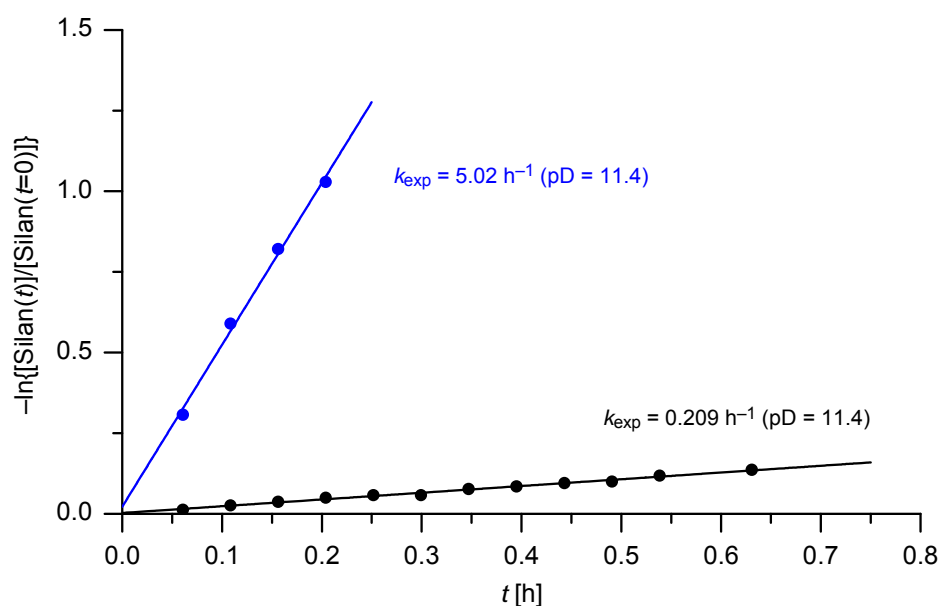


Abb. 8.33. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **2a** (α -Cl, ●) und **7a** (α -NMe₂) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{2a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.3 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

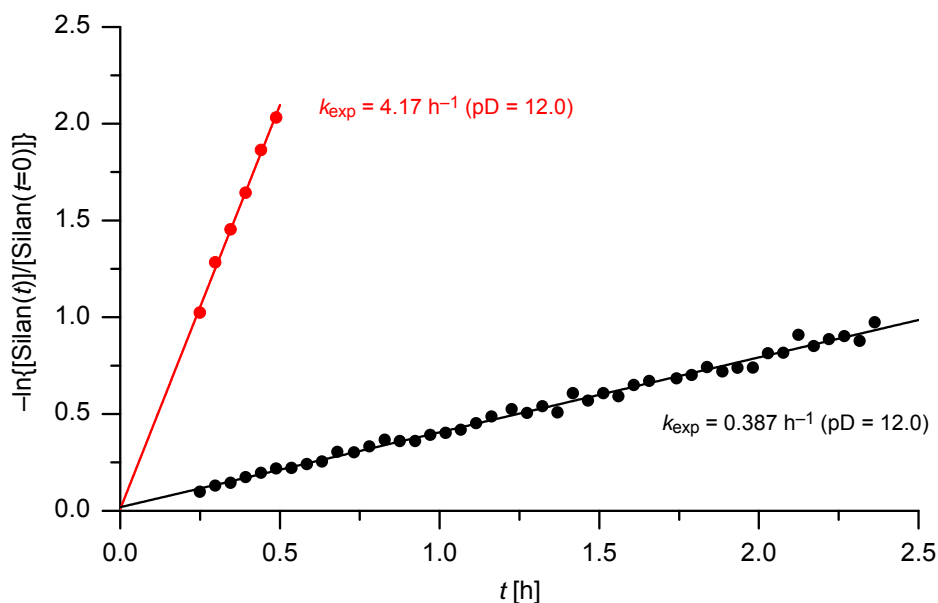


Abb. 8.34. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** ($\alpha\text{-H}$, ●), **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●) und **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{5a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 12.0 ± 0.2 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

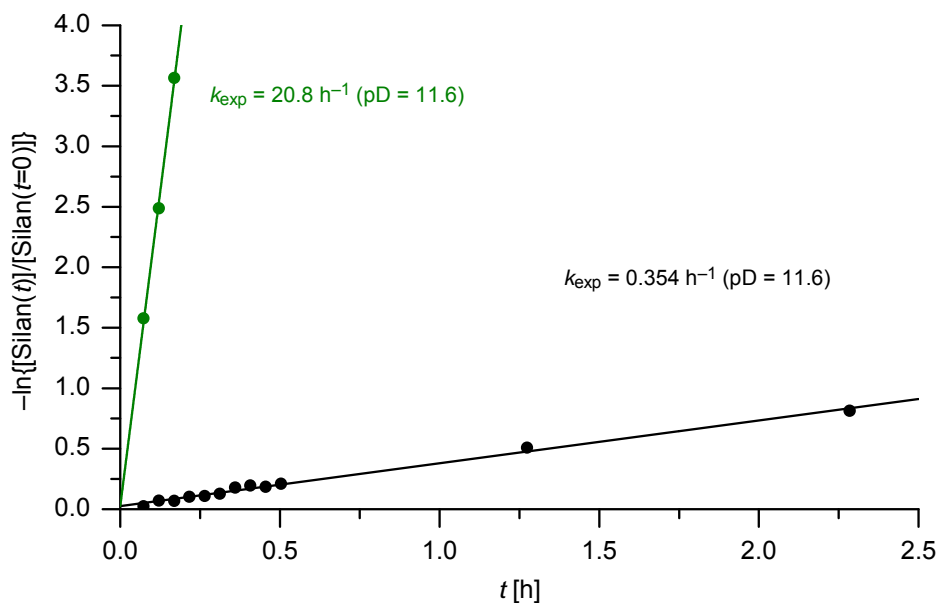


Abb. 8.35. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** ($\alpha\text{-H}$, ●), **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, ●) und **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.3 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

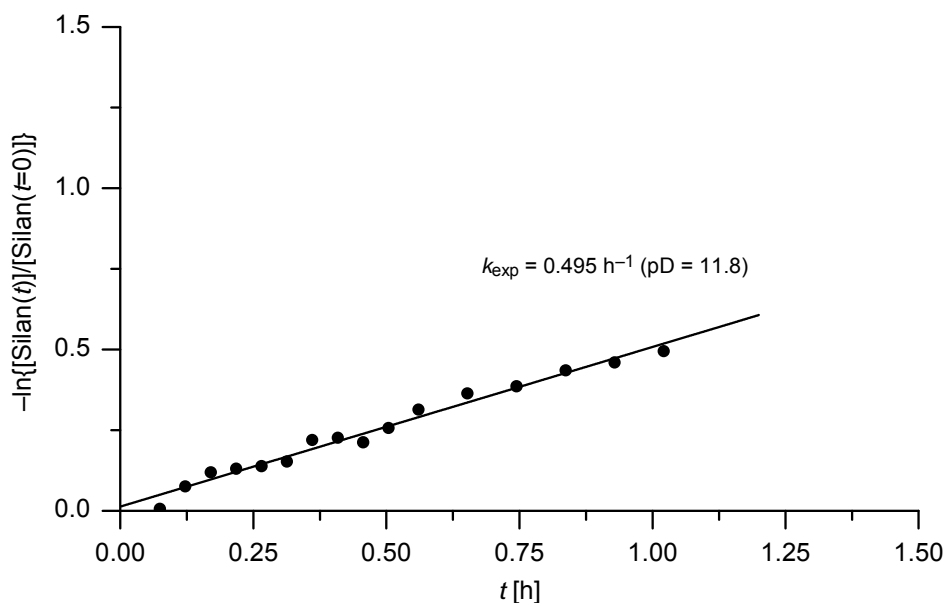


Abb. 8.36. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **7a** (α -NMe₂) und **8a** (α -N(H)COOMe) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. [1a] = [7a] = [8a] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.8 ± 0.1 . Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolysen (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **8a** nicht bestimmt werden.

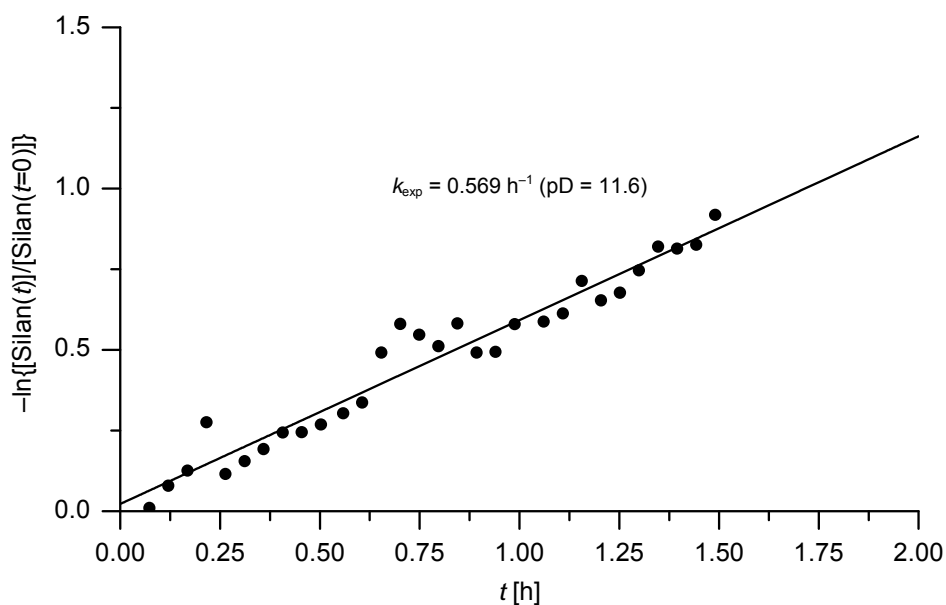


Abb. 8.37. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●), **7a** (α -NMe₂) und **10a** (α -NMe₃⁺) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. [1a] = [7a] = [10a] = $1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = $1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.3 . Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolysen (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **10a** nicht bestimmt werden.

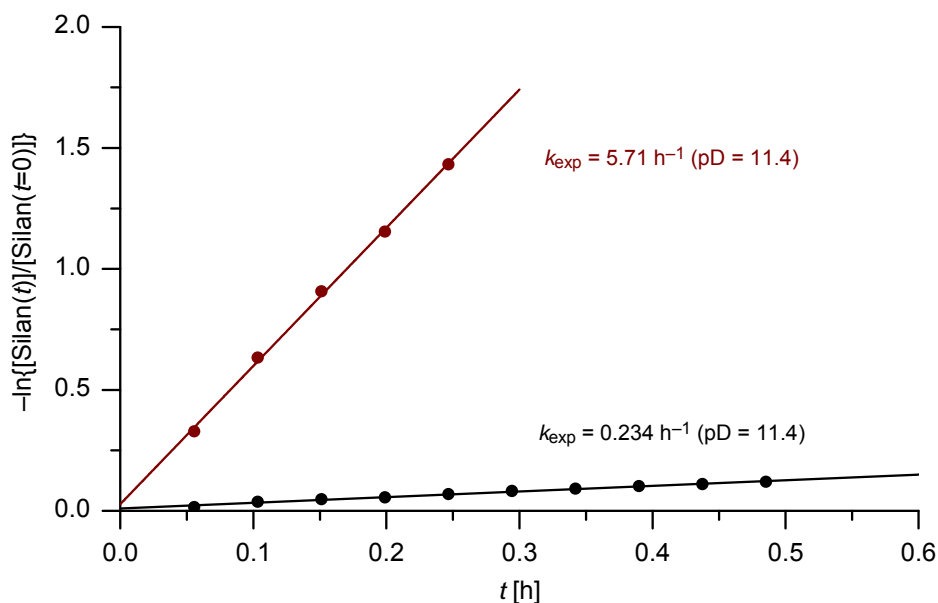


Abb. 8.38. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** ($\alpha\text{-H}$, ●), **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) und **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{7a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

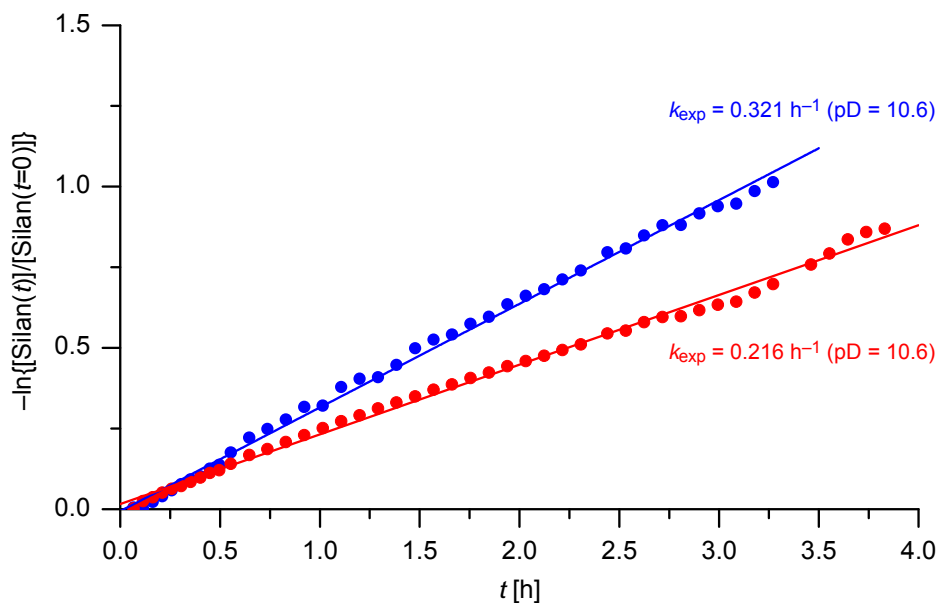


Abb. 8.39. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●) und **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{5a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

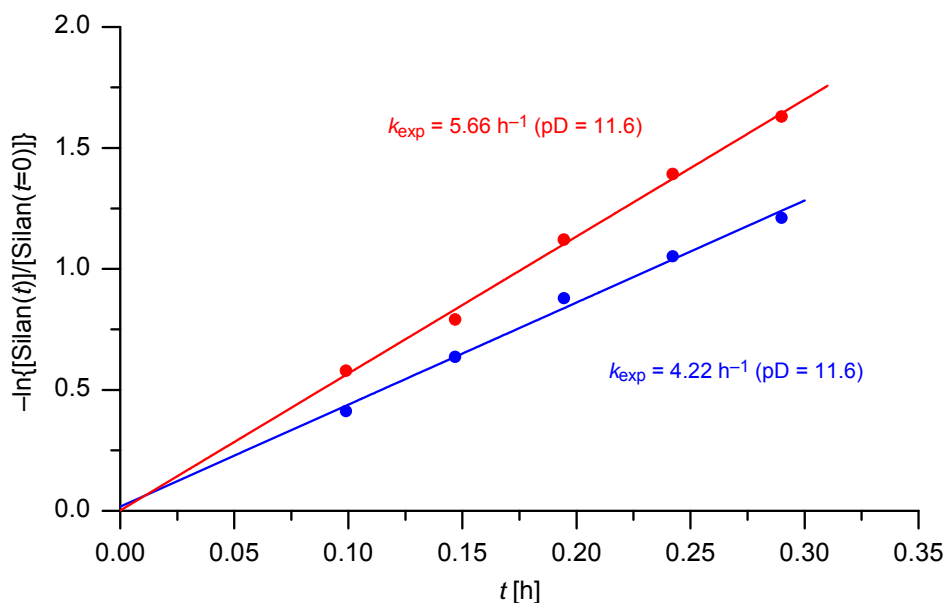


Abb. 8.40. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **5a** ($\alpha\text{-OMe}$, ●) und **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{5a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.6 ± 0.3 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

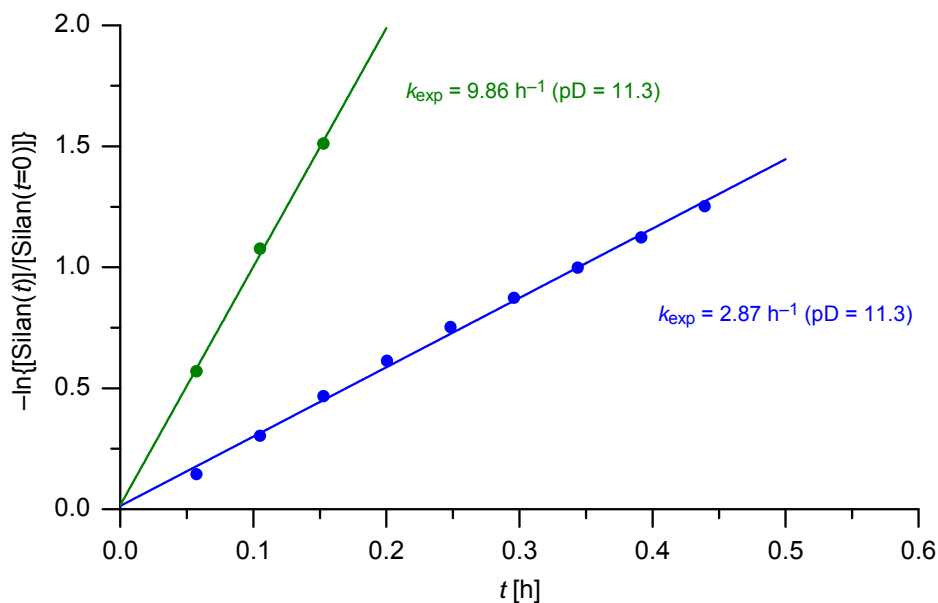


Abb. 8.41. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** ($\alpha\text{-Cl}$, ●), **6a** ($\alpha\text{-OAc}$, ●) und **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.3 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

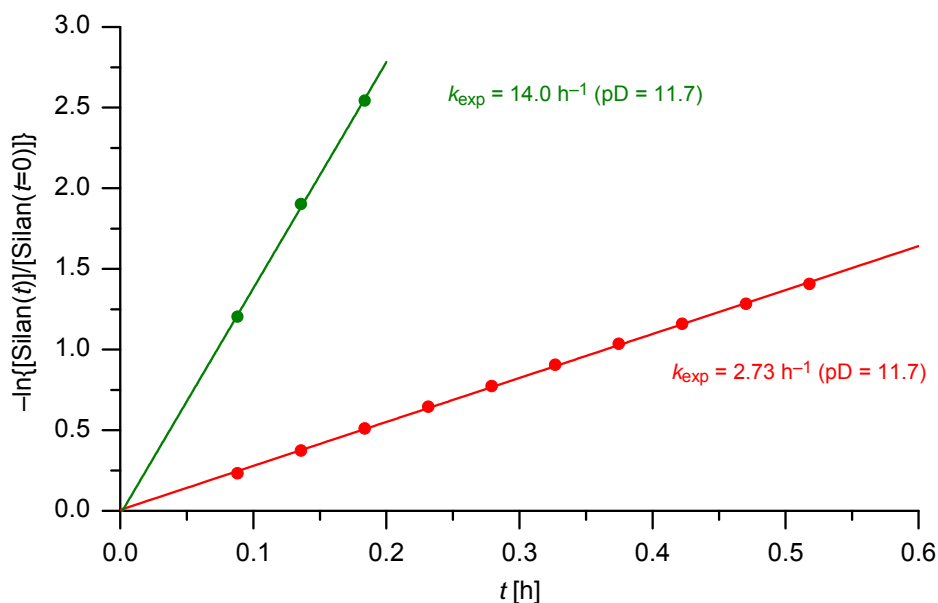


Abb. 8.42. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5a** (α -OMe, ●), **6a** (α -OAc, ●) und **7a** (α -NMe₂) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5a}] = [\mathbf{6a}] = [\mathbf{7a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.7 ± 0.2 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

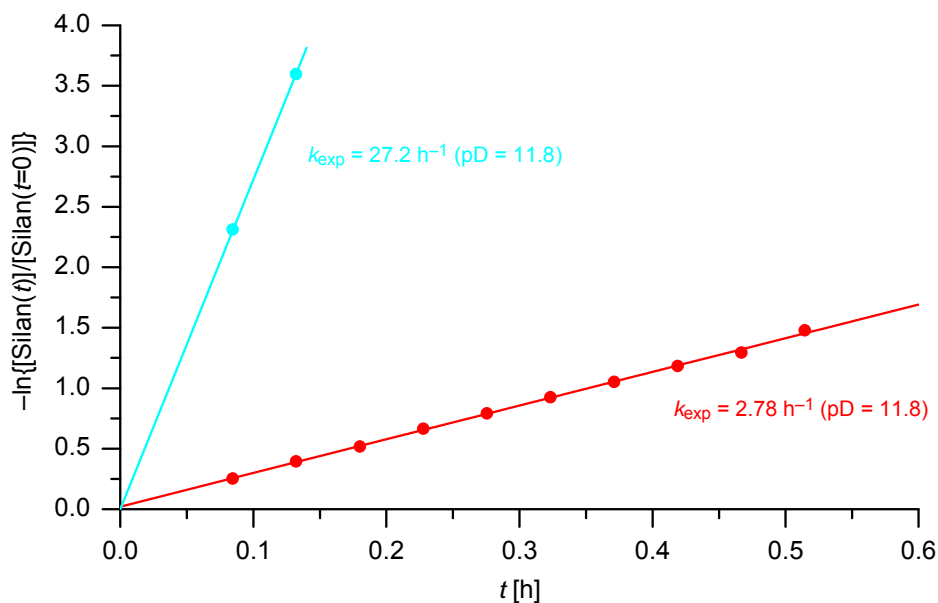


Abb. 8.43. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5a** (α -OMe, ●), **7a** (α -NMe₂) und **8a** (α -N(H)COOMe, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5a}] = [\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

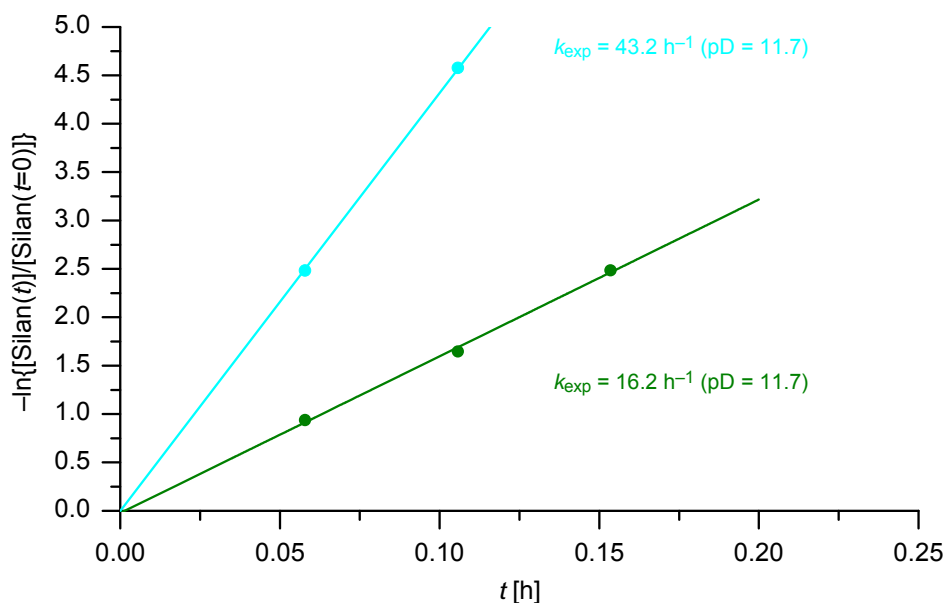


Abb. 8.44. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6a** (α -OAc, ●), **7a** (α -NMe₂) und **8a** (α -N(H)COOMe, ●) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. [6a] = [7a] = [8a] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 1×10^{-6} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 11.7 ± 0.3 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

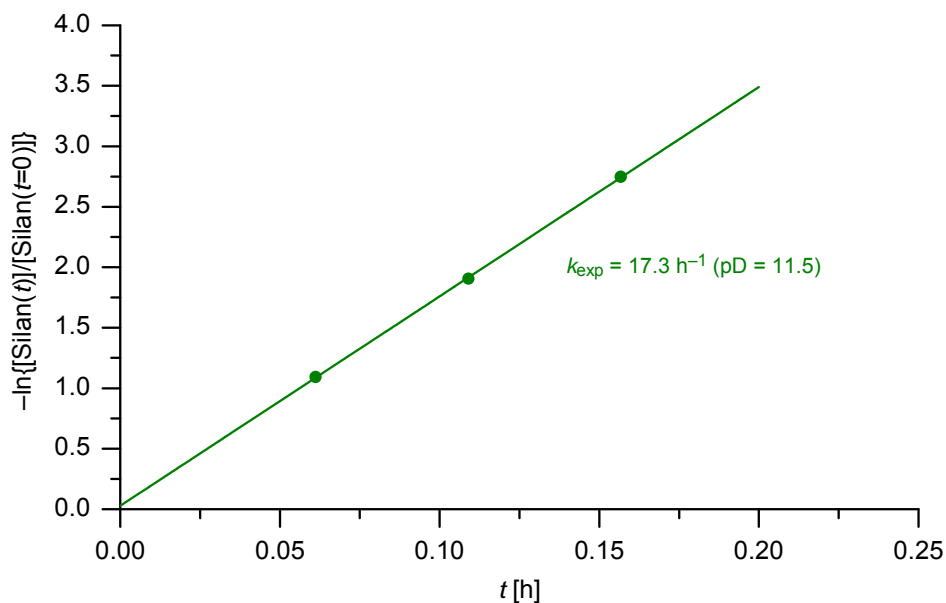


Abb. 8.45. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6a** (α -OAc, ●), **7a** (α -NMe₂) und **10a** (α -NMe₃⁺) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. [6a] = [7a] = [10a] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. [DCI] = 1×10^{-6} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 11.5 ± 0.3 . Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolysen (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **10a** nicht bestimmt werden.

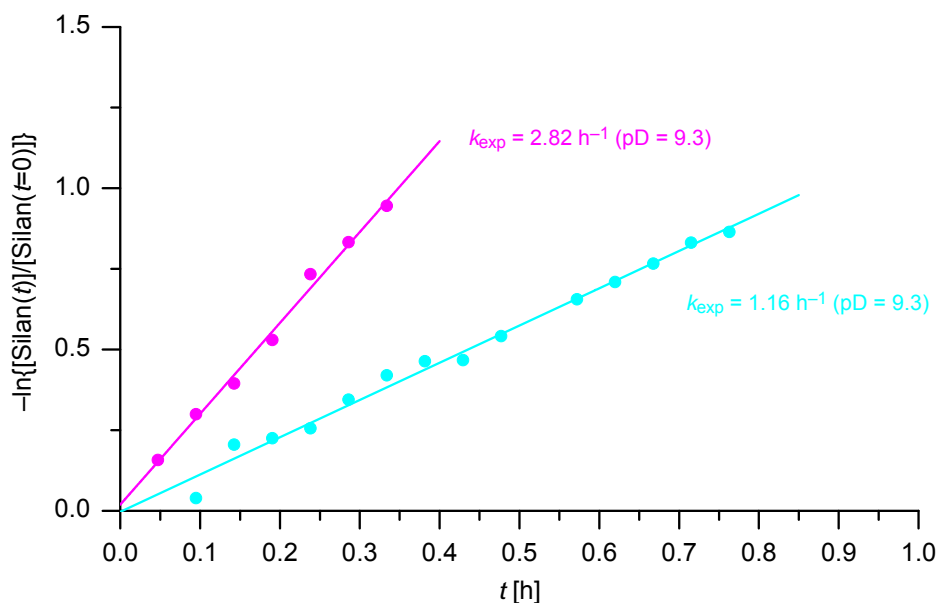


Abb. 8.46. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.3 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

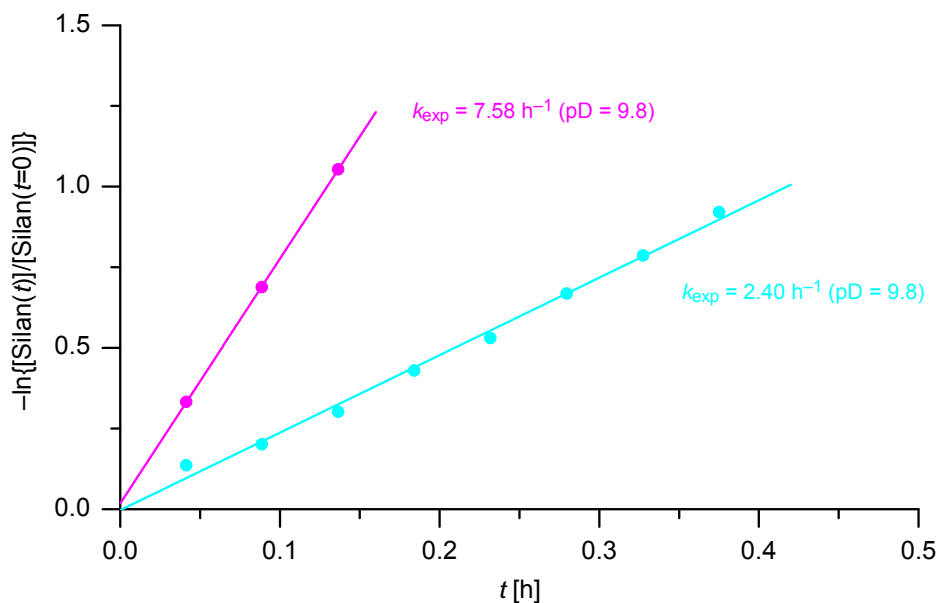


Abb. 8.47. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

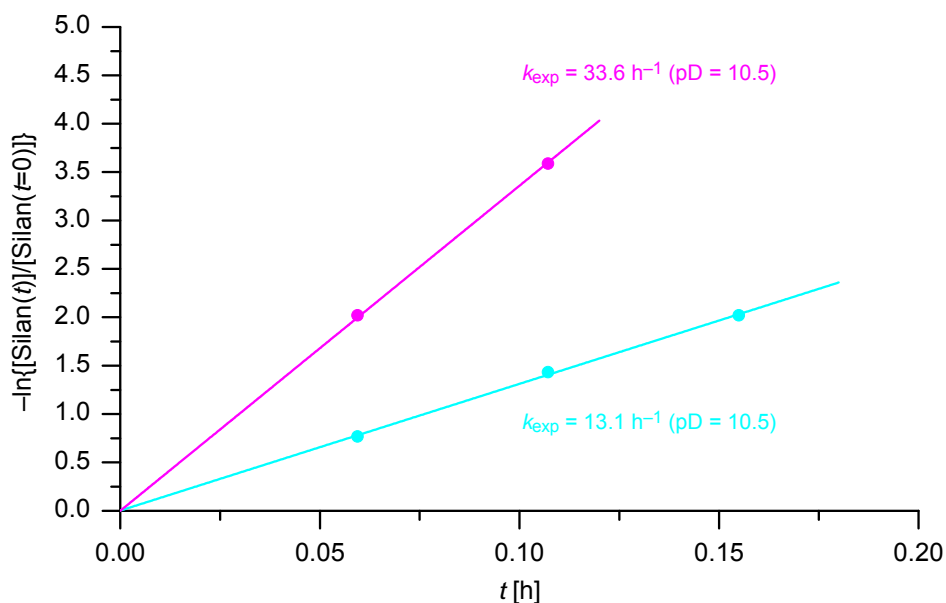


Abb. 8.48. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

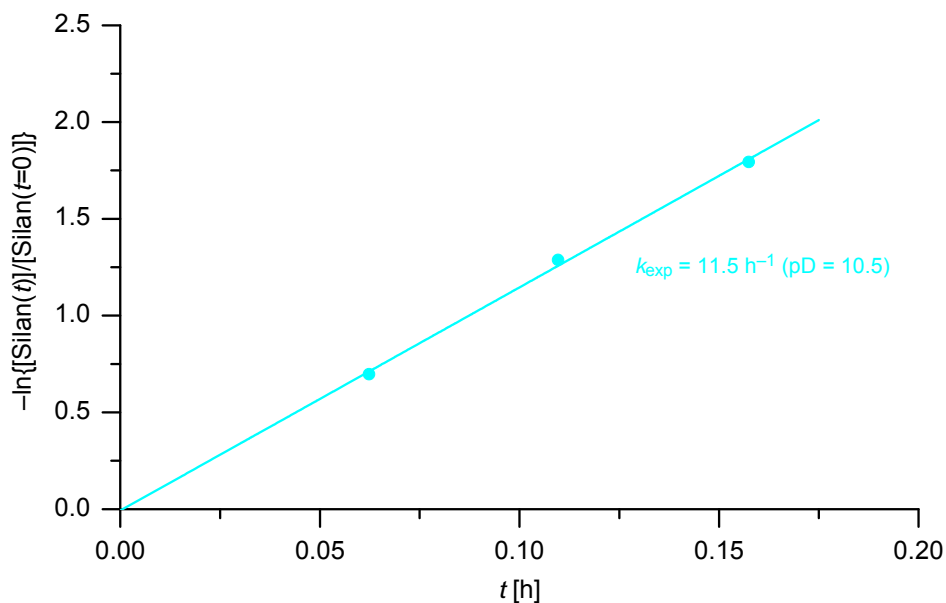


Abb. 8.49. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{10a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 . Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolysen (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **10a** nicht bestimmt werden.

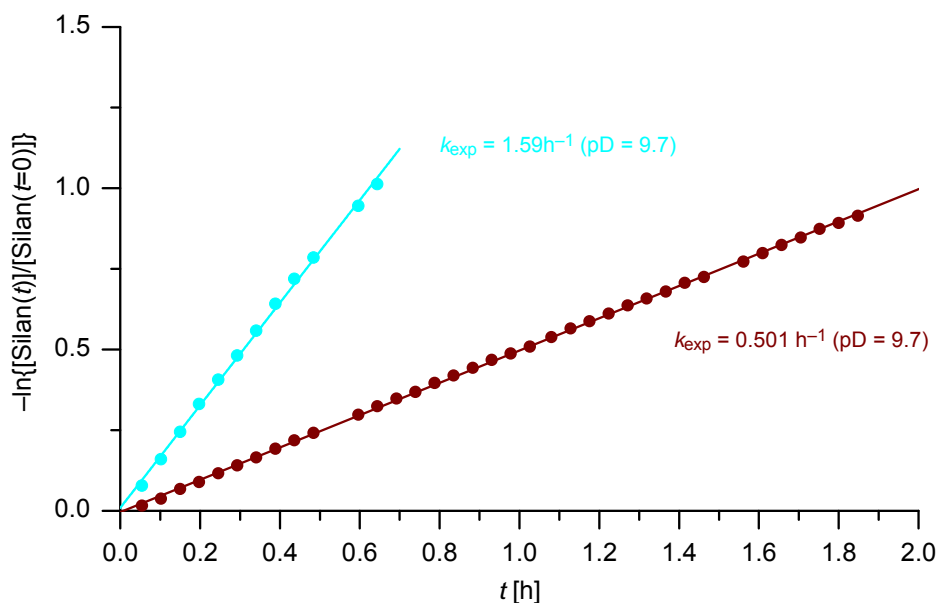


Abb. 8.50. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{8a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.7 ± 0.2 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

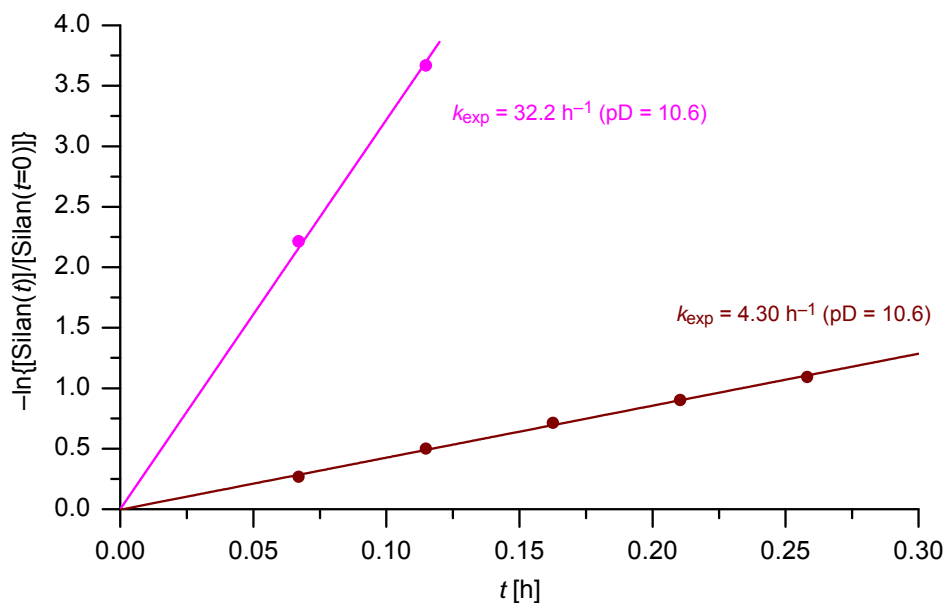


Abb. 8.51. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** ($\alpha\text{-NMe}_2$), **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) und **11a** ($\alpha\text{-N(H)Ph}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{10a}] = [\mathbf{11a}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden.

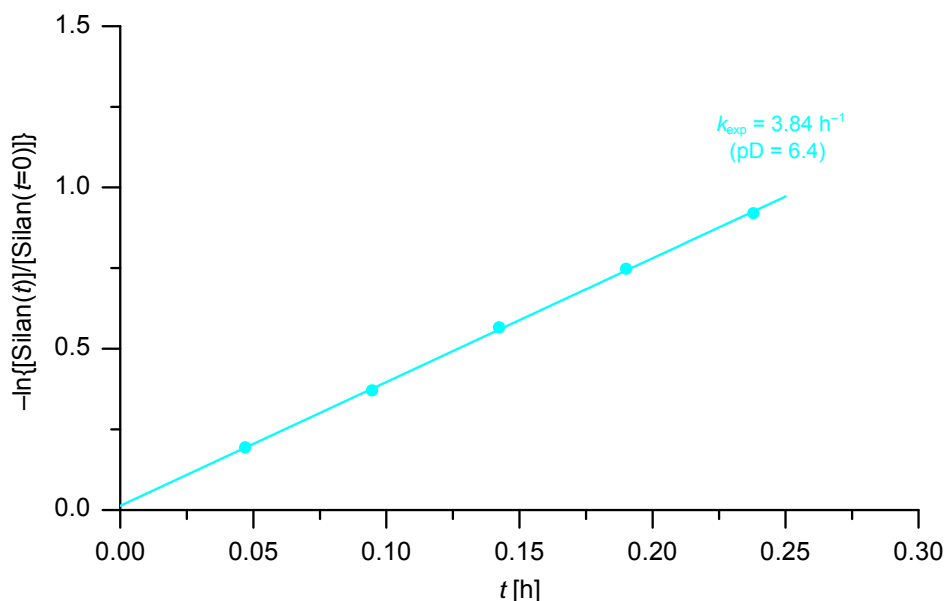


Abb. 8.52. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **9** ($\alpha\text{-N(Me)COOMe}$) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.4 ± 0.1 . Der k_{exp} -Wert entspricht der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **9** nicht bestimmt werden.

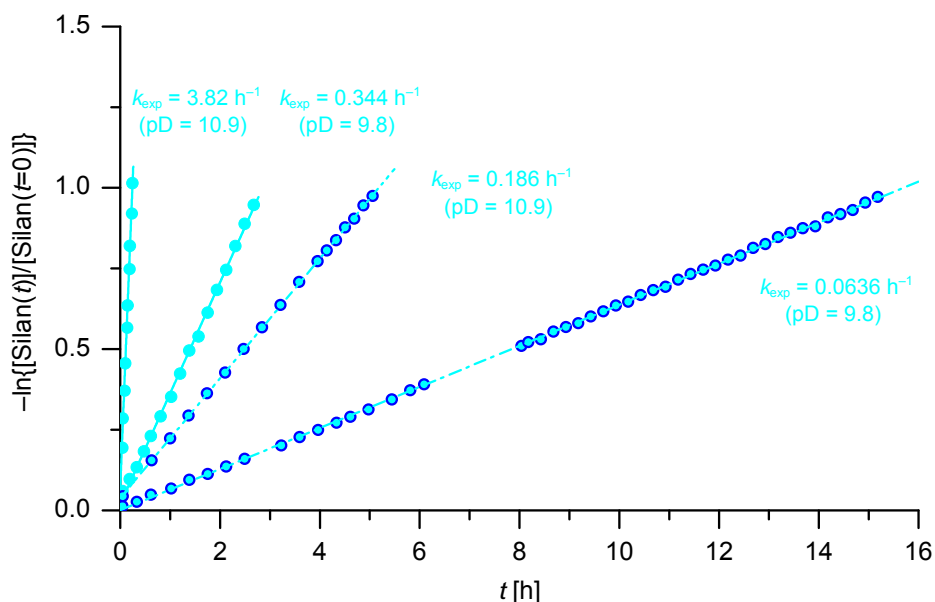


Abb. 8.53. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **9** ($\alpha\text{-N(Me)COOMe}$, ●) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{9}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.2 . b) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.9 ± 0.2 . Die Ausgleichsgeraden der Verbindung **9** sind als Strichpunktlinie dargestellt.

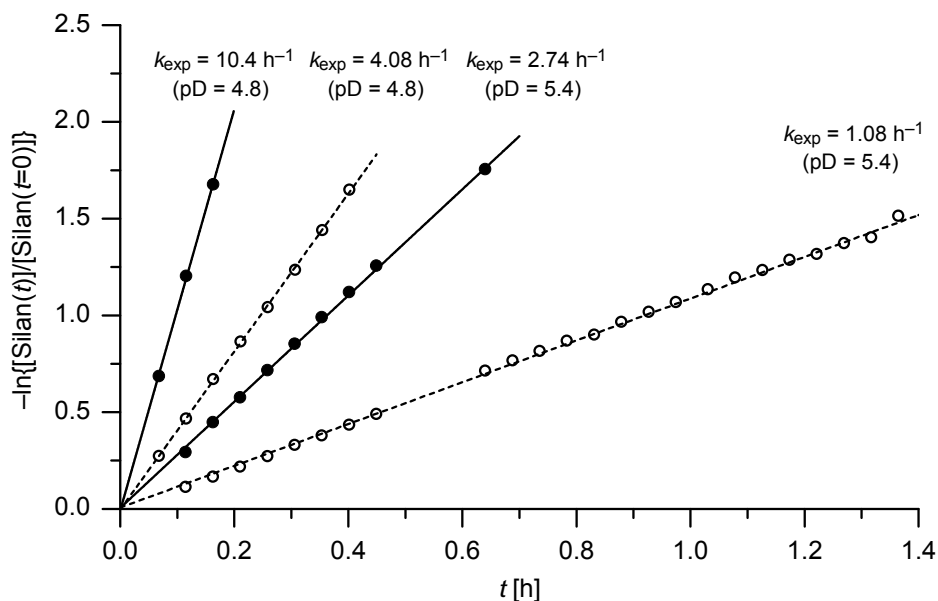
8.2.5 Co-Hydrolyse von α - und γ -Silanen mit identischen funktionellen Gruppen X

Abb. 8.54. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●) und **1b** (γ -H, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{1b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.4 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

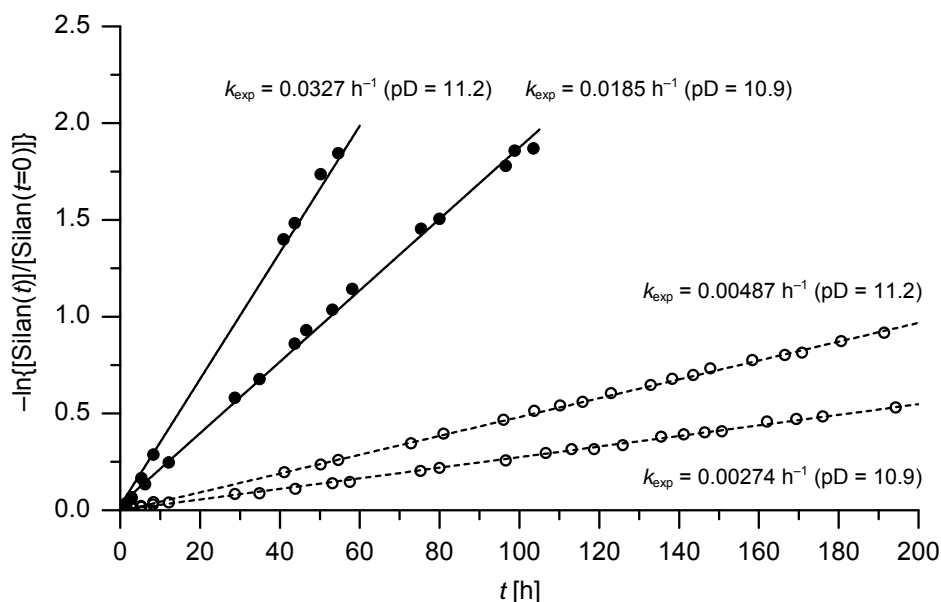


Abb. 8.55. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●) und **1b** (γ -H, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{1b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.9 ± 0.2 . b) $[\text{NEt}_3] = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.2 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

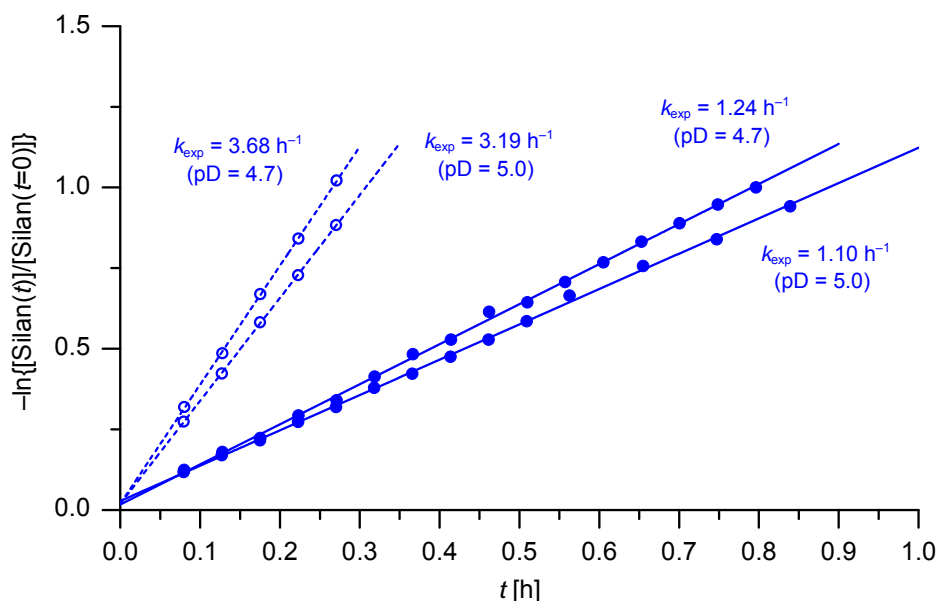


Abb. 8.56. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** (α -Cl, \bullet) und **2b** (γ -Cl, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{2b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.8 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

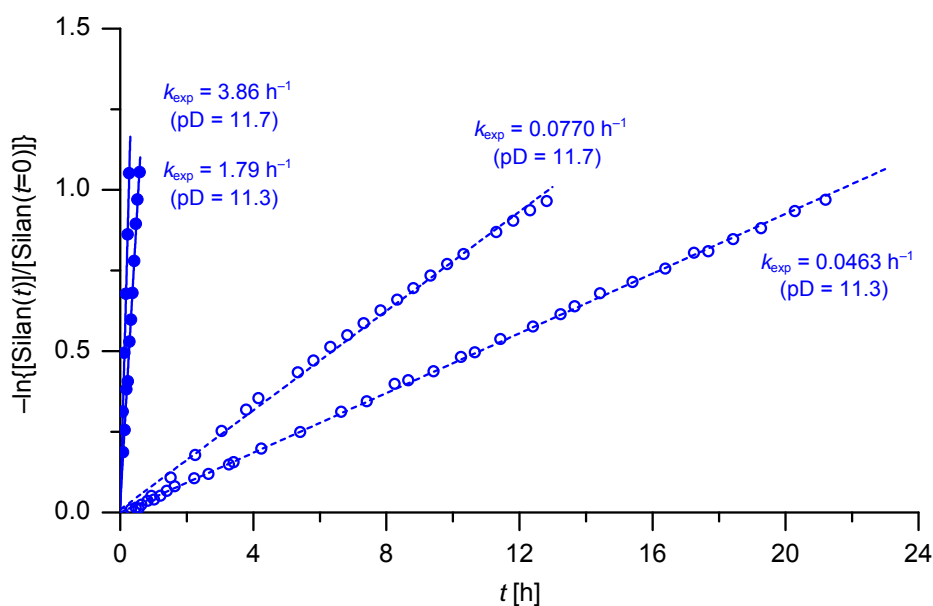


Abb. 8.57. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **2a** (α -Cl, \bullet) und **2b** (γ -Cl, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{2a}] = [\mathbf{2b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.1 . b) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.7 ± 0.3 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

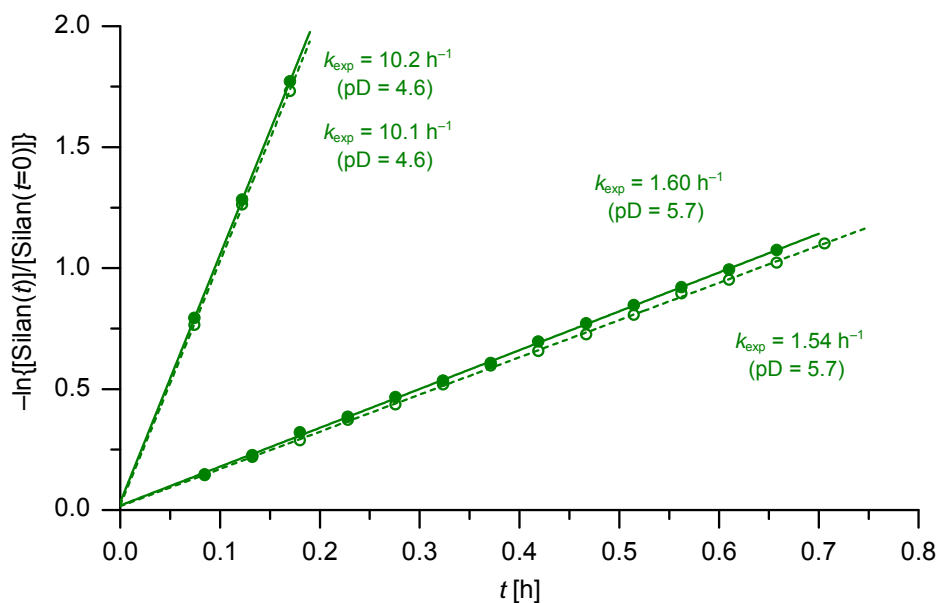


Abb. 8.58. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6a** (α -OAc, ●) und **6b** (γ -OAc, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6a}] = [\mathbf{6b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.6 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.7 ± 0.2 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

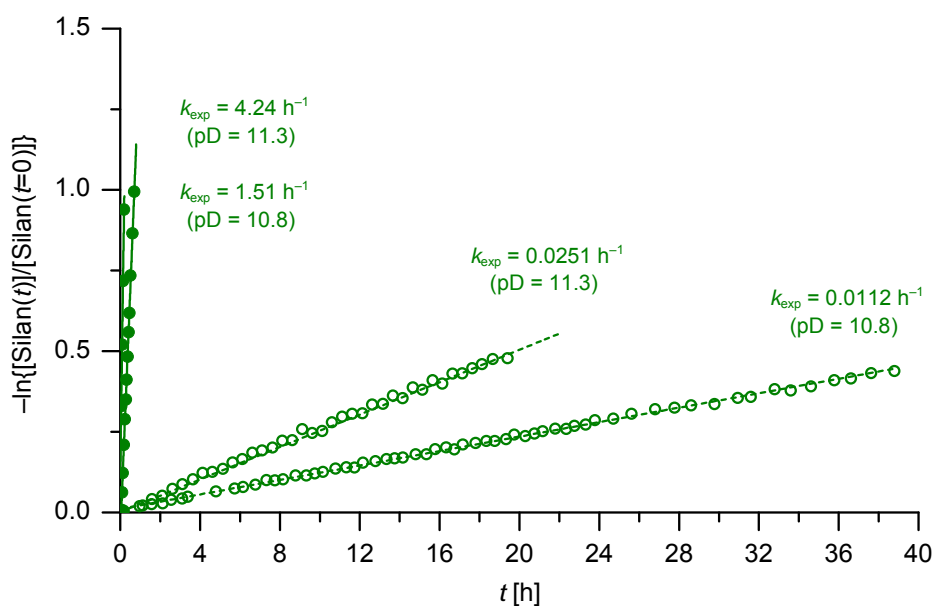


Abb. 8.59. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6a** (α -OAc, ●) und **6b** (γ -OAc, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6a}] = [\mathbf{6b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.8 ± 0.1 . b) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.3 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

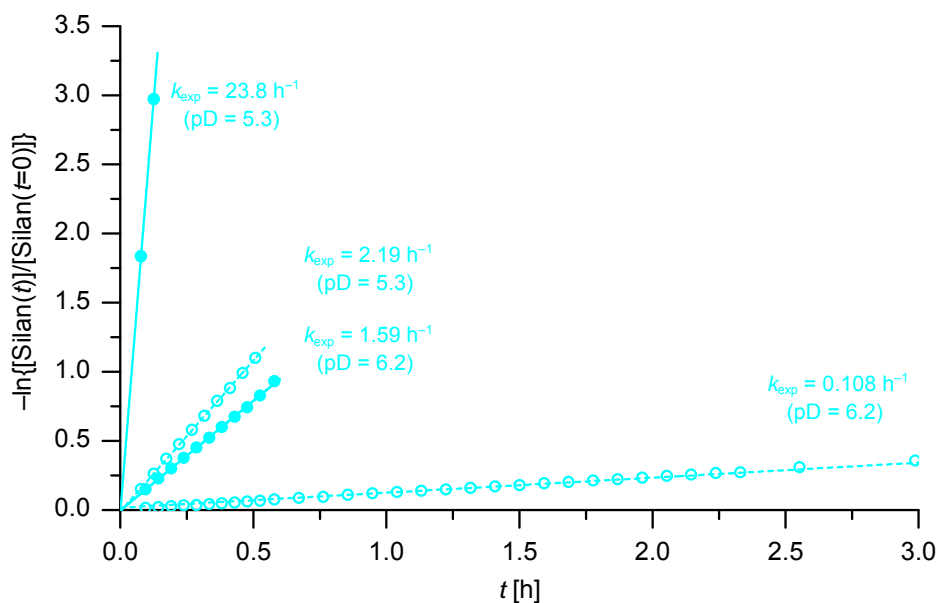


Abb. 8.60. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **8b** ($\gamma\text{-N(H)COOMe}$, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{8b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.3 ± 0.2 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.2 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

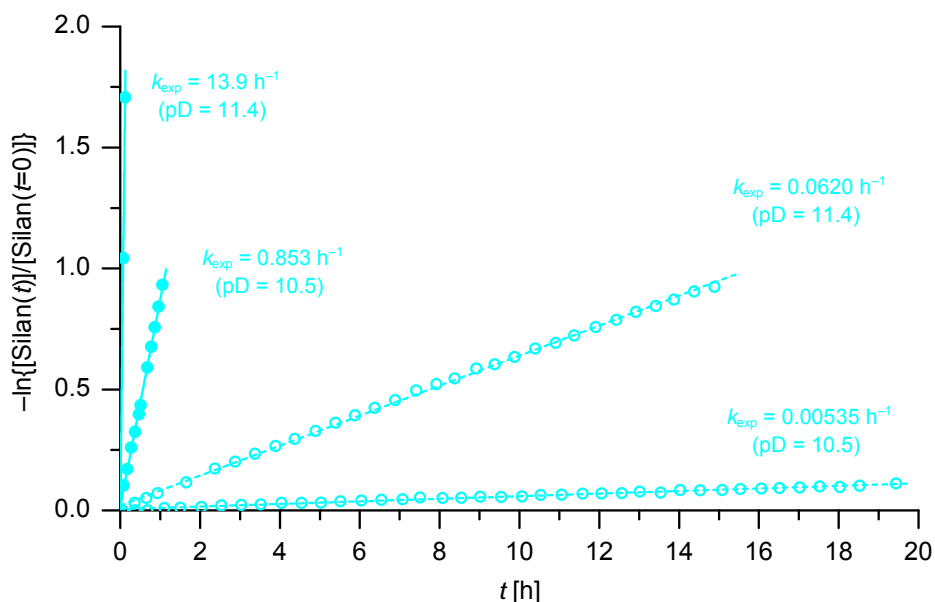


Abb. 8.61. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **8a** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, ●) und **8b** ($\gamma\text{-N(H)COOMe}$, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{8a}] = [\mathbf{8b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NET}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.2 . b) $[\text{NET}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.4 ± 0.2 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

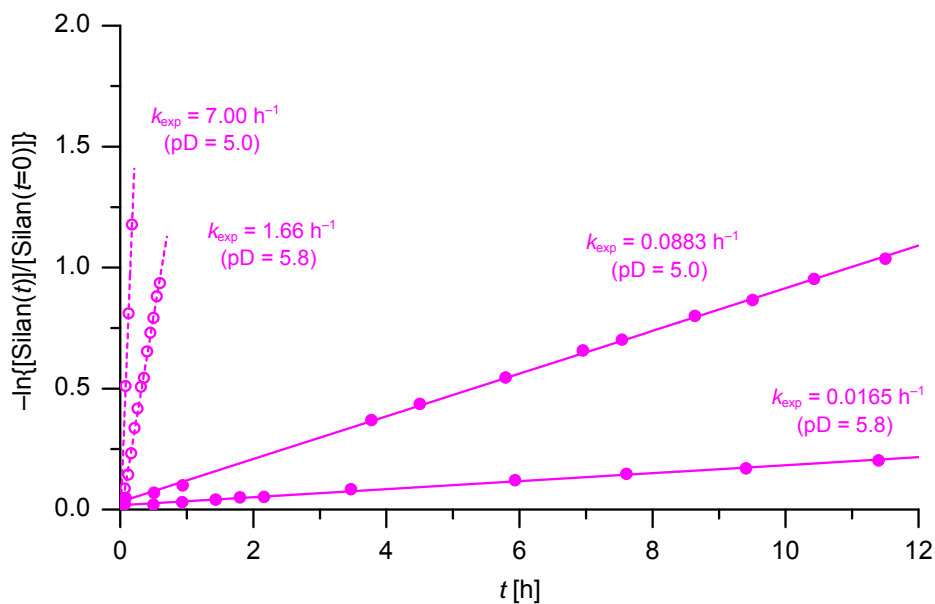


Abb. 8.62. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) und **10b** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{10a}] = [\mathbf{10b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.0 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.8 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

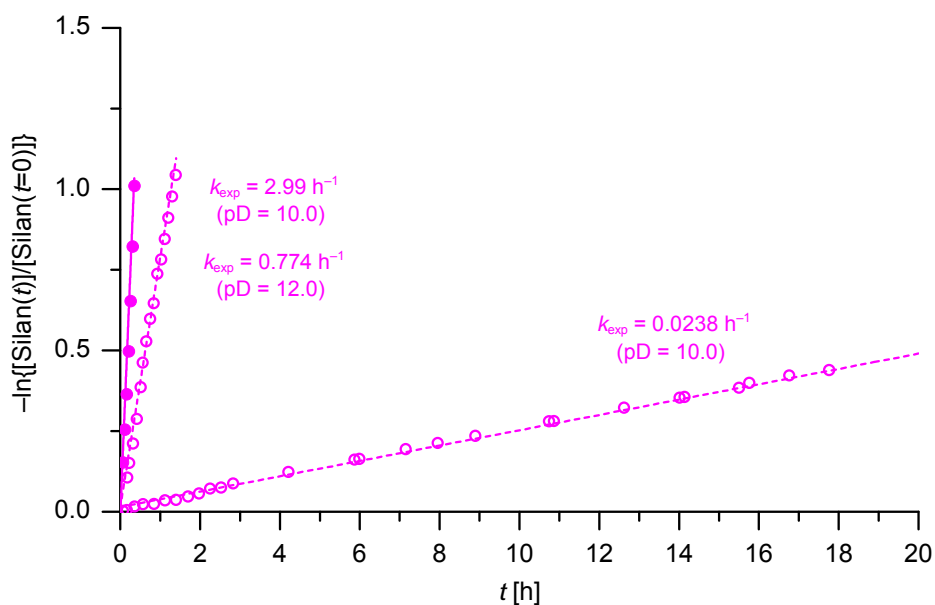


Abb. 8.63. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **10a** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, ●) und **10b** ($\gamma\text{-NMe}_3^+$, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{10a}] = [\mathbf{10b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.2 . b) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 12.0 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnte der k_{exp} -Wert von Verbindung **10a** (pD-Wert 12.0 ± 0.1) nicht bestimmt werden.

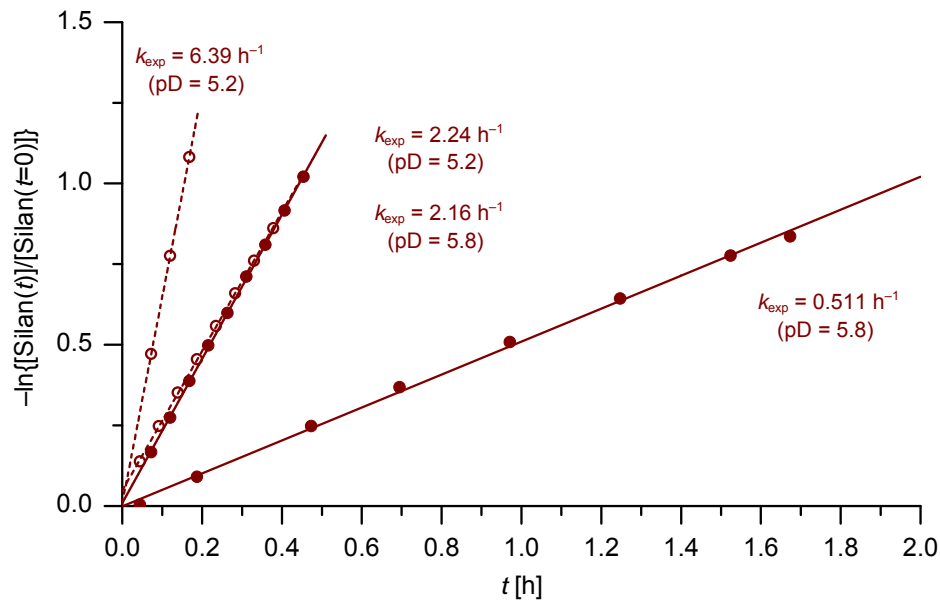


Abb. 8.64. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **11a** (α -N(H)Ph, ●) und **11b** (γ -N(H)Ph, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{11a}] = [\mathbf{11b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.2 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.8 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

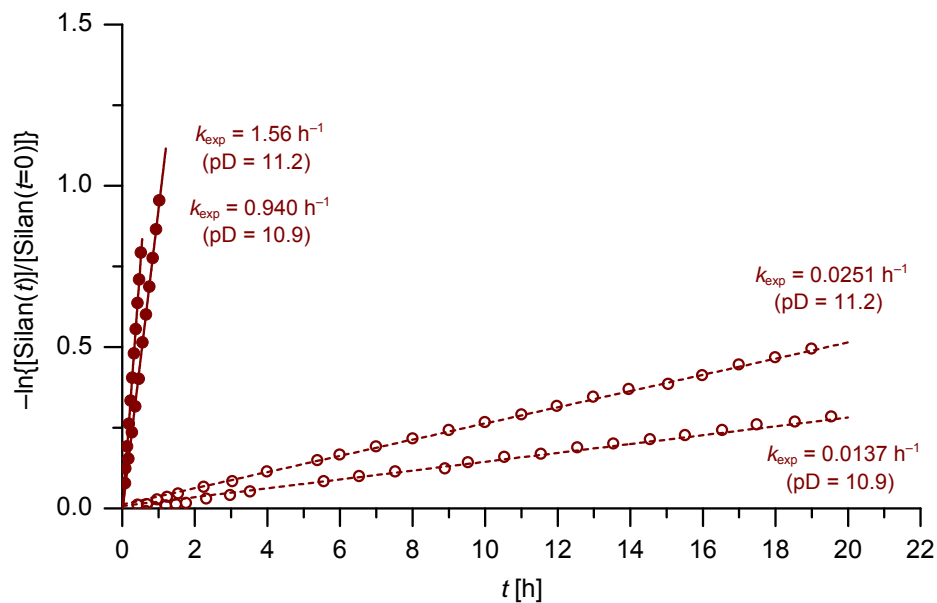


Abb. 8.65. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **11a** (α -N(H)Ph, ●) und **11b** (γ -N(H)Ph, ○) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{11a}] = [\mathbf{11b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.9 ± 0.1 . b) $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.2 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

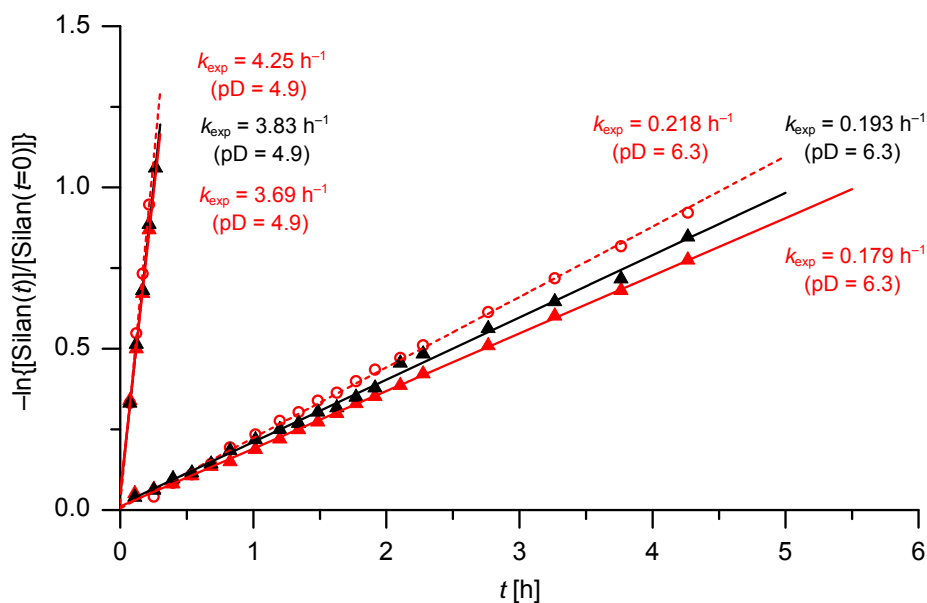


Abb. 8.66. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5b** (γ -OMe, \circ), **15a** (α -OnPr, \blacktriangle) und **15b** (*n*Pentyl, \blacktriangle) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\text{5b}] = [\text{15a}] = [\text{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.3 ± 0.2 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

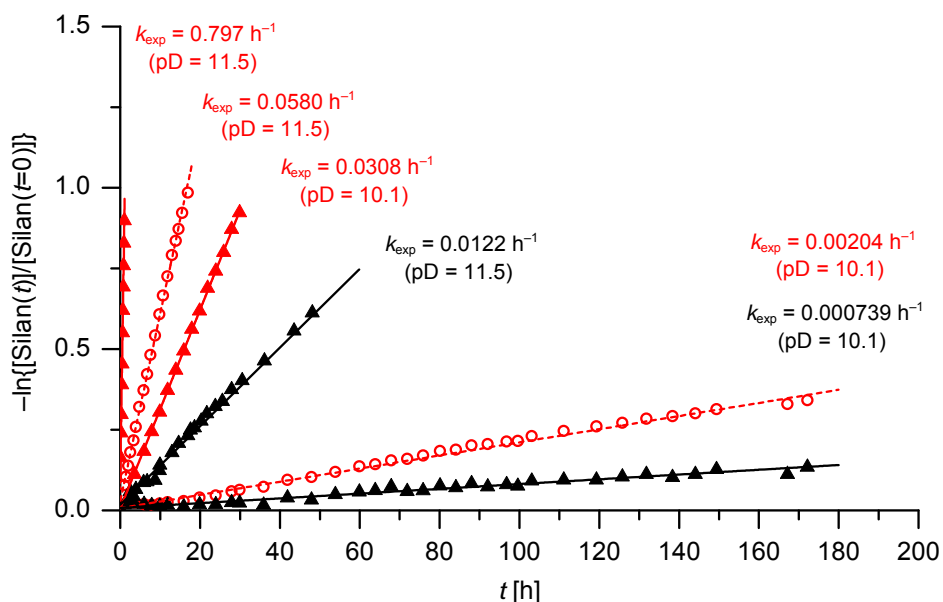


Abb. 8.67. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5b** (γ -OMe, \circ), **15a** (α -OnPr, \blacktriangle) und **15b** (*n*Pentyl, \blacktriangle) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\text{5b}] = [\text{15a}] = [\text{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{NET}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.1 ± 0.1 . b) $[\text{NET}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.5 ± 0.1 . Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

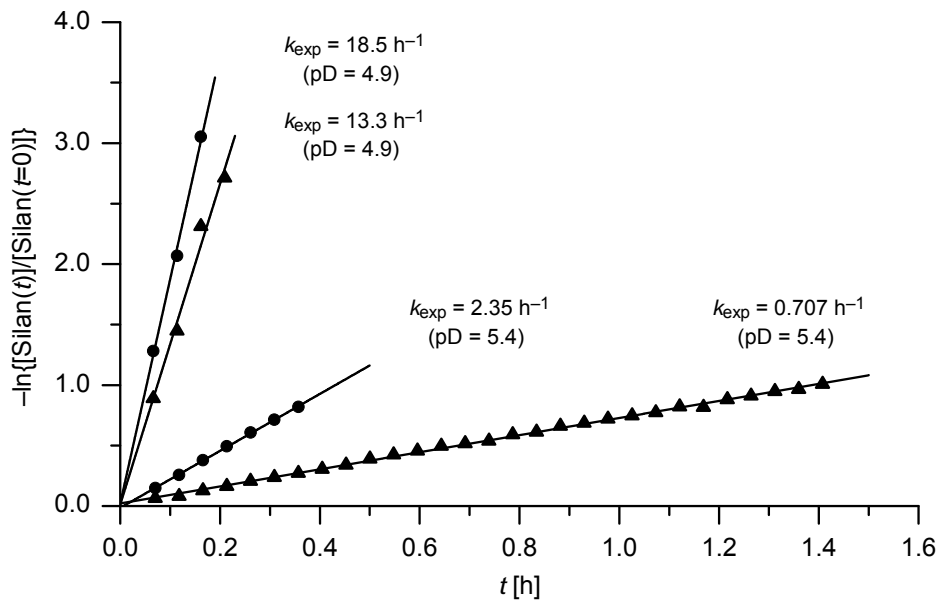


Abb. 8.68. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●) und **15b** (*n*Pentyl, ▲) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.1 . b) $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.4 ± 0.1 .

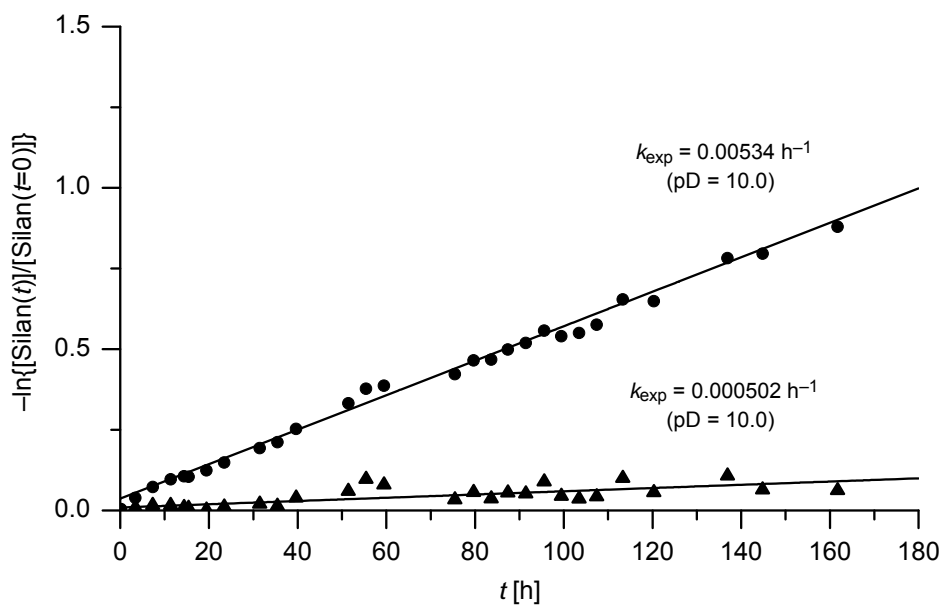


Abb. 8.69. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1a** (α -H, ●) und **15b** (*n*Pentyl, ▲) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1a}] = [\mathbf{15b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Triethylamin eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. $[\text{NEt}_3] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.2 .

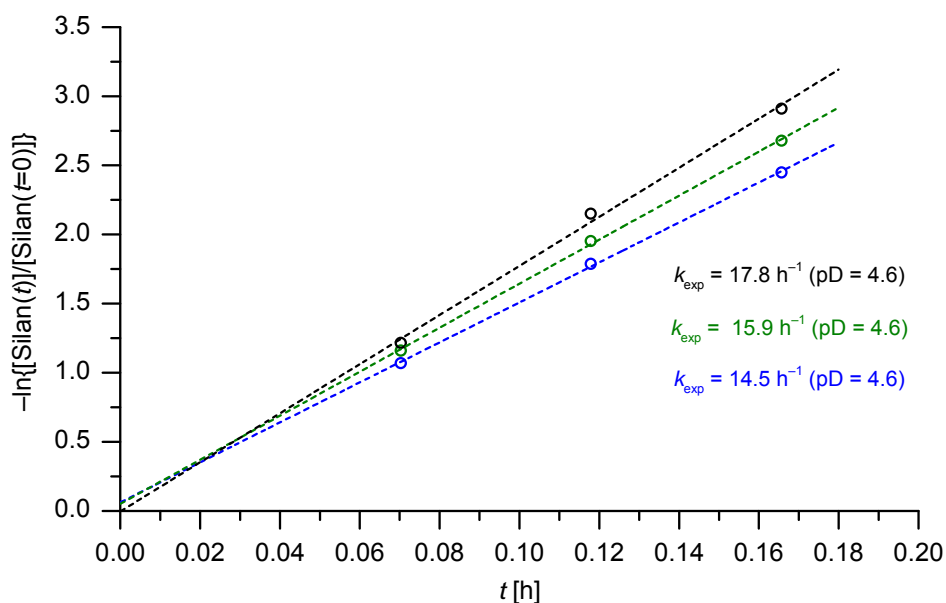
8.2.6 Co-Hydrolyse von γ -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X

Abb. 8.70. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1b** (γ -H, \bullet), **2b** (γ -Cl, \circ) und **6b** (γ -OAc, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1b}] = [\mathbf{2b}] = [\mathbf{6b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

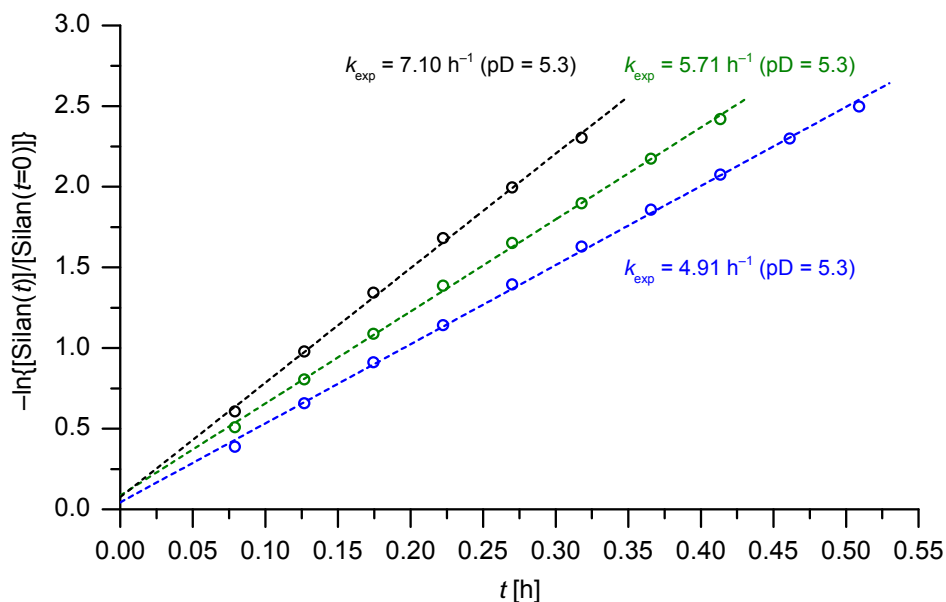


Abb. 8.71. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **1b** (γ -H, \bullet), **2b** (γ -Cl, \circ) und **6b** (γ -OAc, \circ) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{1b}] = [\mathbf{2b}] = [\mathbf{6b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.3 ± 0.2 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

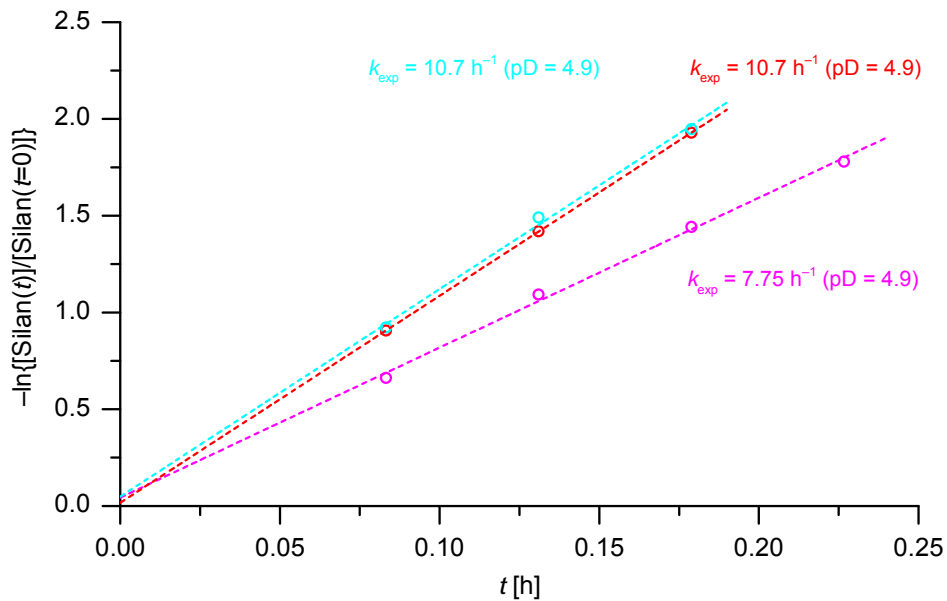


Abb. 8.72. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5b** (γ -OMe, \bullet), **8b** (γ -N(H)COOMe, \circ) und **10b** (γ -NMe₃⁺, \circ) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{8b}] = [\mathbf{10b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 4.9 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

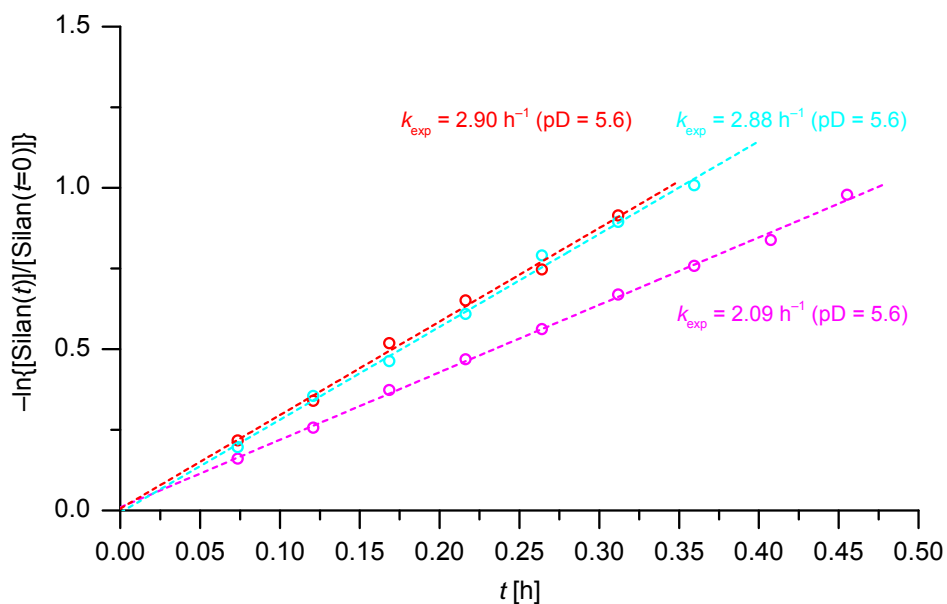


Abb. 8.73. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **5b** (γ -OMe, \bullet), **8b** (γ -N(H)COOMe, \circ) und **10b** (γ -NMe₃⁺, \circ) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{5b}] = [\mathbf{8b}] = [\mathbf{10b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 5.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

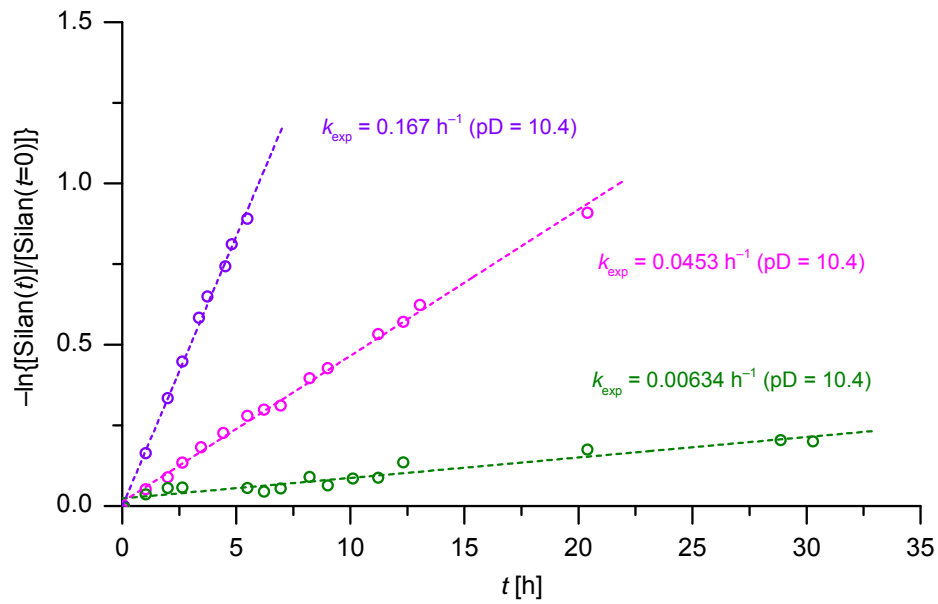


Abb. 8.74. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **6b** (γ -OAc, \circ), **7b** (γ -NMe₂, \circ) und **10b** (γ -NMe₃⁺, \circ) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{6b}] = [\mathbf{7b}] = [\mathbf{10b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.4 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden.

8.2.7 Co-Hydrolyse von α -Silanen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen X

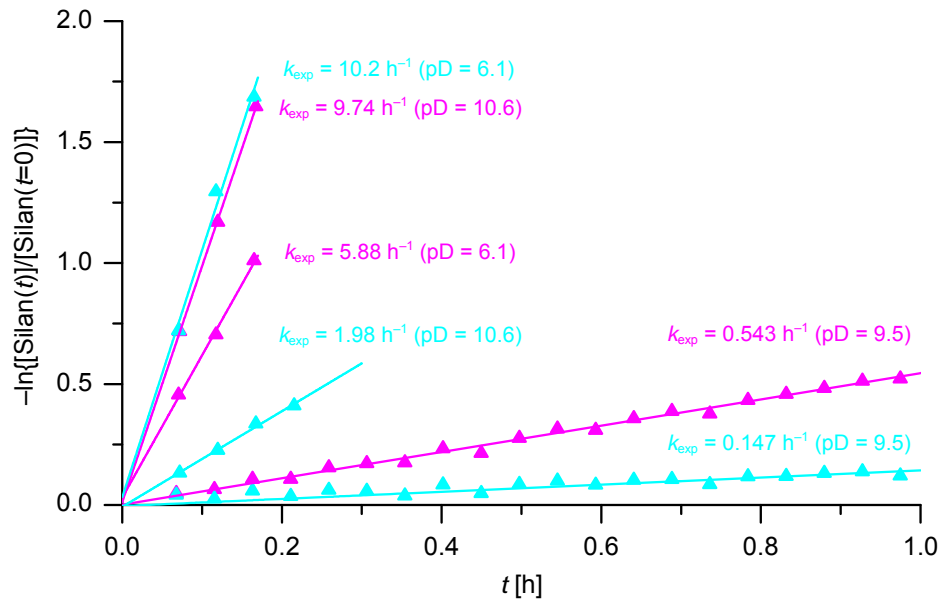


Abb. 8.75. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **17a** ($\alpha\text{-NMe}_2$, SiOEt), **18** ($\alpha\text{-N(H)COOMe}$, SiOEt, ▲) und **19** ($\alpha\text{-NMe}_3^+$, SiOEt, ▲) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C . $[\mathbf{17a}] = [\mathbf{18}] = [\mathbf{19}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. a) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Ameisensäure eingestellt. $[\text{HCOOH}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 6.1 ± 0.1 . b) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCl}] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.5 ± 0.1 . c) Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. $[\text{DCl}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.6 ± 0.1 . Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnten die k_{exp} -Werte von Verbindung **17a** nicht bestimmt werden.

8.2.8 Co-Hydrolyse von α - und γ -Silanen mit X = NMe₂ unter basischen Bedingungen

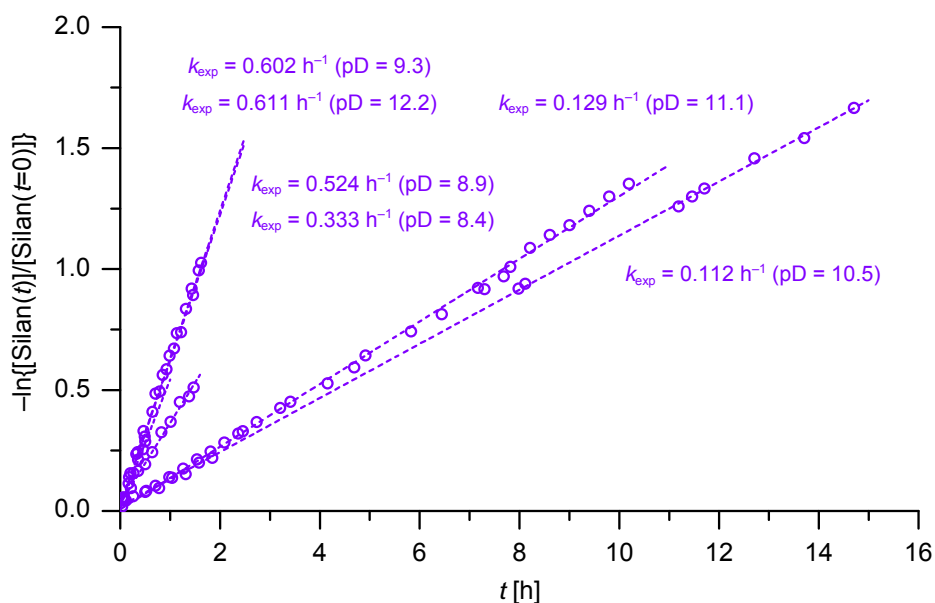


Abb. 8.76. Auftragung von $-\ln\left\{\frac{[\text{Silan}(t)]}{[\text{Silan}(t=0)]}\right\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** (α -NMe₂) und **7b** (γ -NMe₂, \circ) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.4 ± 0.1 . b) $[\text{DCI}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 8.9 ± 0.1 . c) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.3 ± 0.1 . d) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 10.5 ± 0.1 . e) d) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 11.1 ± 0.1 . f) Ohne Zugabe von DCI; mittlerer pD-Wert 12.2 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden. Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

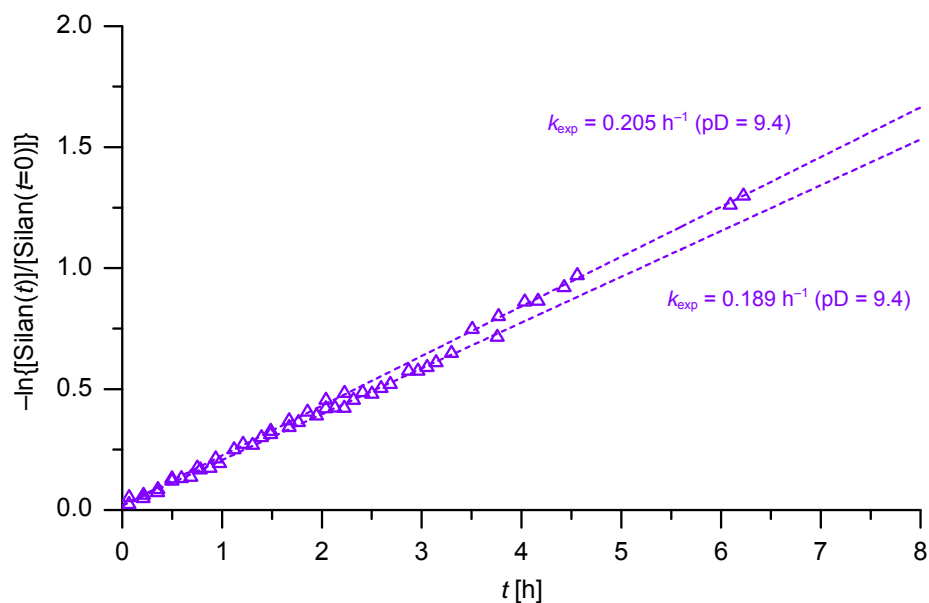


Abb. 8.77. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **17a** (α -NMe₂, SiOEt) und **17b** (γ -NMe₂, SiOEt, Δ) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)] bei 23 °C. [**17a**] = [**17b**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) [DCI] = 1×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.4 ± 0.1 . b) [DCI] = 1×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.4 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte von Verbindung **17a** nicht bestimmt werden. Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

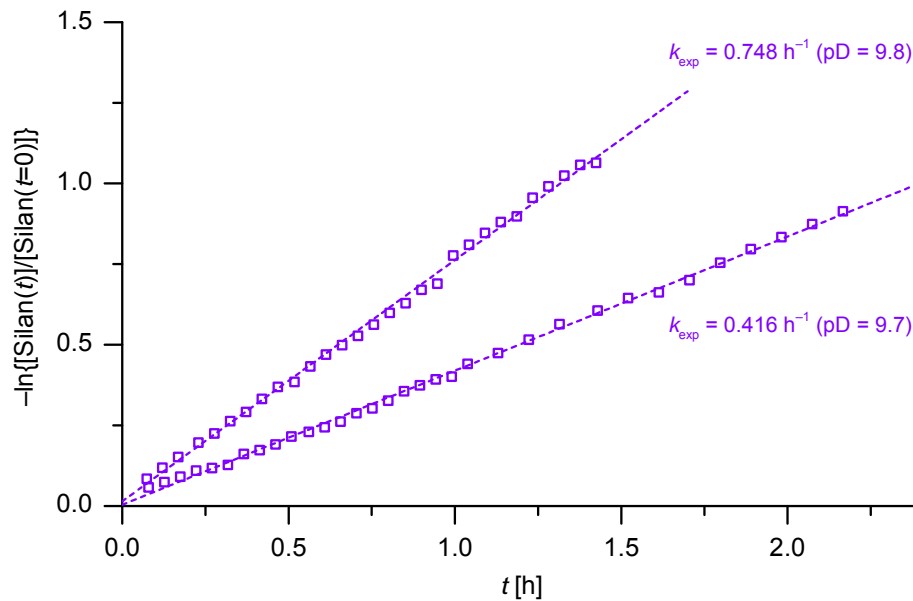


Abb. 8.78. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **7a** (α -NMe₂) und **7b** (γ -NMe₂, \square) in CD₃CN/D₂O [59:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\mathbf{7a}] = [\mathbf{7b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) $[\text{DCI}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.7 ± 0.2 . b) $[\text{DCI}] = 6 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.2 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2 \text{ min}$) konnten die k_{exp} -Werte von Verbindung **7a** nicht bestimmt werden. Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

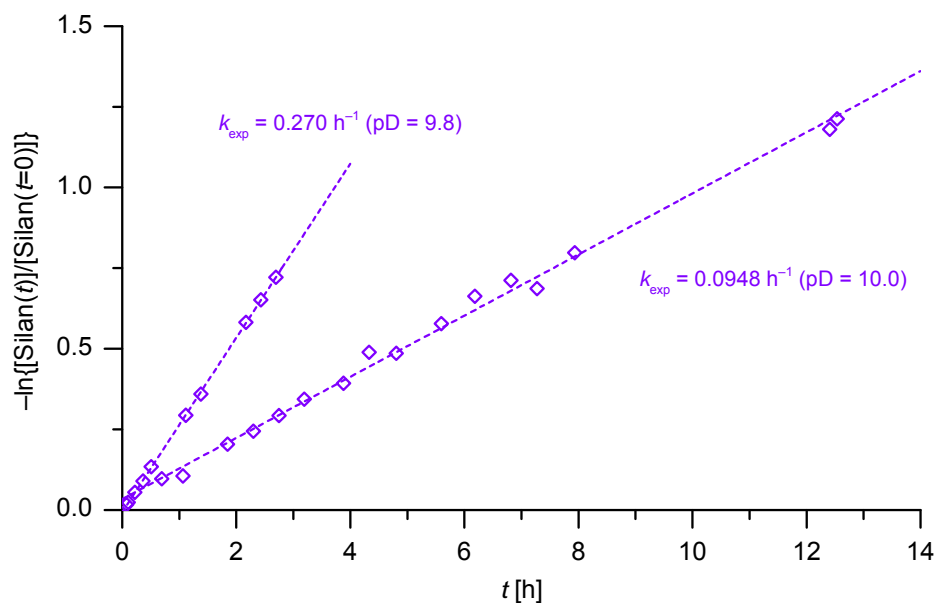


Abb. 8.79. Auftragung von $-\ln\{[\text{Silan}(t)]/[\text{Silan}(t=0)]\}$ gegen t für die Hydrolyse der Verbindungen **17a** (α -NMe₂, SiOEt) und **17b** (γ -NMe₂, SiOEt, \diamond) in CD₃CN/D₂O [59:1 (v/v)] bei 23 °C. [**17a**] = [**17b**] = 1×10^{-1} mol l⁻¹. Der pD-Wert wurde durch Zugabe von Deuteriumchlorid eingestellt. Die k_{exp} -Werte entsprechen der Steigung der Regressionsgeraden. a) [DCI] = 1×10^{-1} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 9.8 ± 0.1 . b) [DCI] = 6×10^{-2} mol l⁻¹; mittlerer pD-Wert 10.0 ± 0.1 . Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse nach $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte von Verbindung **17a** nicht bestimmt werden. Die Regressionsgeraden des γ -Silans sind als gestrichelte Linien dargestellt.

8.3 Ratenkonstanten der Hydrolyseexperimente in Abhängigkeit der pD-Werte

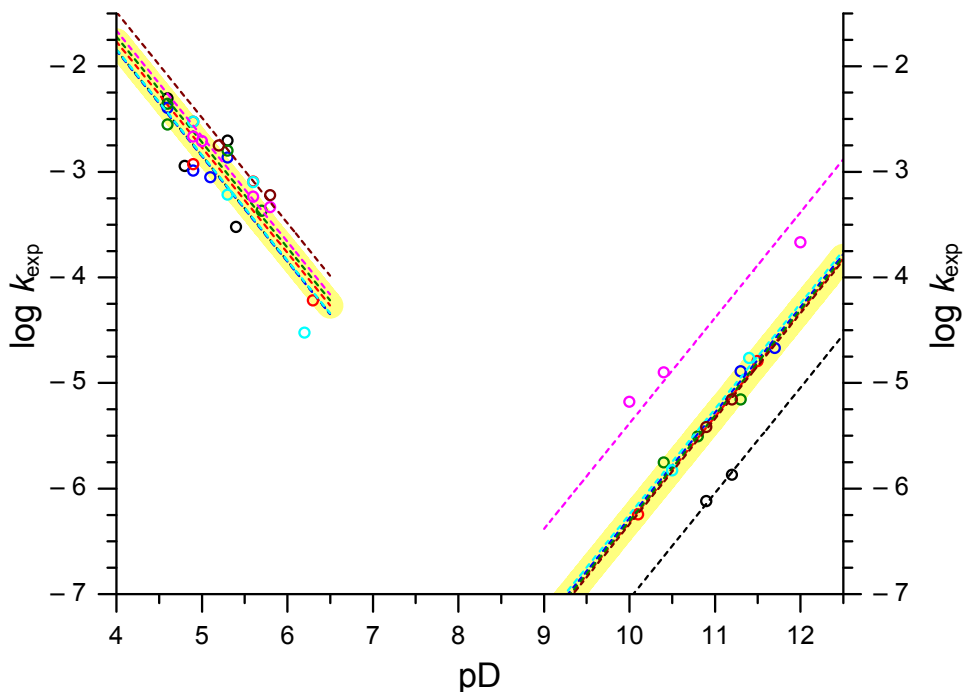


Abb. 8.80. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der γ -Silane **1b** (γ -H, \circ), **2b** (γ -Cl, \circ), **5b** (γ -OMe, \circ), **6b** (γ -OAc, \circ), **7b** (γ -NMe₂), **8b** (γ -N(H)COOMe, \circ), **10b** (γ -NMe₃⁺, \circ) und **11b** (γ -N(H)Ph, \circ) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindung **7b** (pD = 4.5–6.5) nicht bestimmt werden. Die $\log k_{\text{exp}}$ -Werte von **7b** (pD = 9.0–12.5) sind in Abbildung 8.84 gezeigt. Die Ausgleichsgeraden der γ -Silane sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die gelben Bereiche fassen die Ausgleichsgeraden der γ -Silane mit Ausnahme von **1b** (9.0–12.5), **10b** (9.0–12.5) und **11b** (4.5–6.5) zusammen und sind auch in den Abbildungen 8.81–8.84 enthalten.

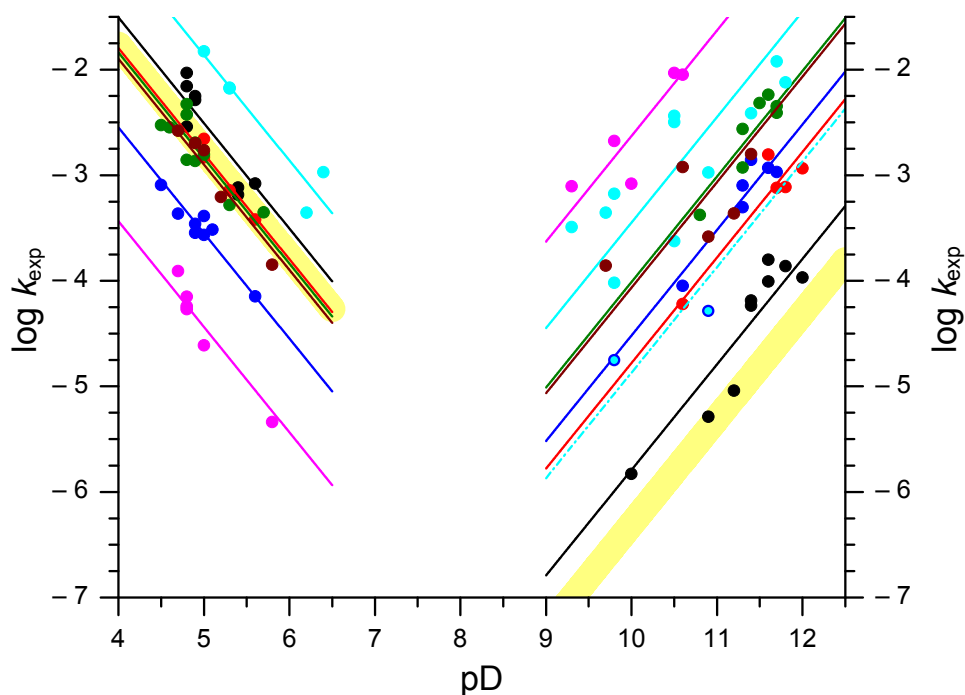


Abb. 8.81. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der α -Silane **1a** (α -H, ●), **2a** (α -Cl, ●), **5a** (α -OMe, ●), **6a** (α -OAc, ●), **7a** (α -NMe₂), **8a** (α -N(H)COOMe, ●), **9** (α -N(Me)COOMe, ●), **10a** (α -NMe₃⁺, ●) und **11a** (α -N(H)Ph, ●) als Funktion der pD-Werte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ausgleichsgeraden der γ -Silane mit Ausnahme von **1b** (9.0–12.5), **10b** (9.0–12.5) und **11b** (4.5–6.5) durch die gelben Bereiche, die aus Abbildung 8.80 entnommen wurden, zusammengefasst. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** (pD = 4.5–6.5 und pD = 9.0–12.0) und **9** (pD = 4.5–6.5) nicht bestimmt werden. Die Ausgleichsgerade von Verbindung **9** ist als Strichpunktlinie dargestellt.

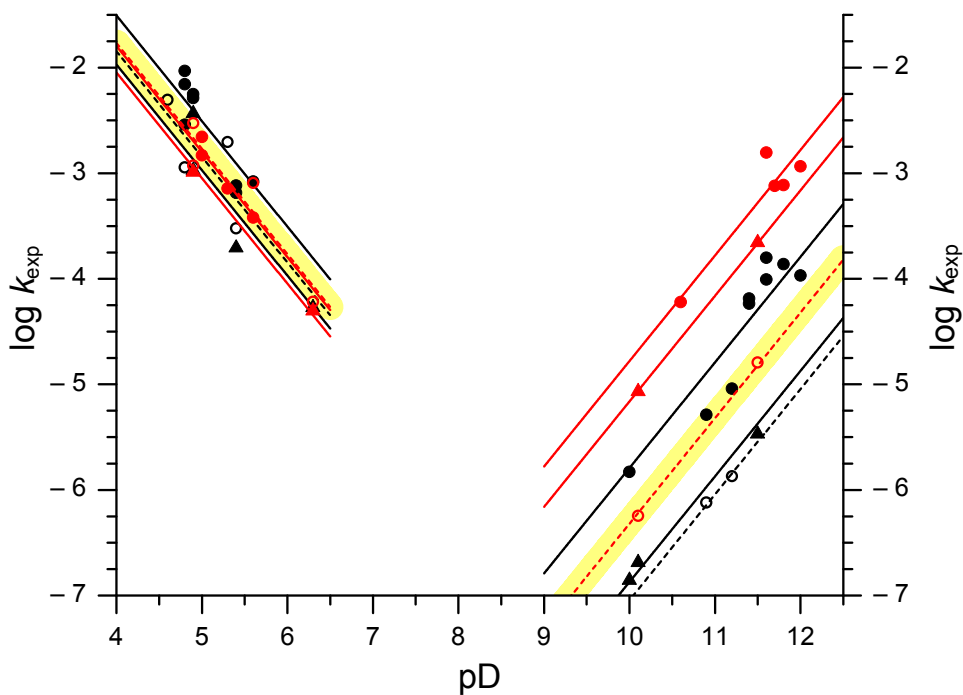


Abb. 8.82. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der Silane **1a** (α -H, ●), **1b** (γ -H, ○), **5a** (α -OMe, ●), **5b** (γ -OMe, ○), **15a** (α -OnPr, ▲) und **15b** (n Pentyl, ▲) als Funktion der pD-Werte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ausgleichsgeraden der γ -Silane mit Ausnahme von **1b** (9.0–12.5), **10b** (9.0–12.5) und **11b** (4.5–6.5) durch die gelben Bereiche, die aus Abbildung 8.80 entnommen wurden, zusammengefasst. Die Ausgleichsgeraden von Verbindung **5b** sind als gestrichelte Linien dargestellt.

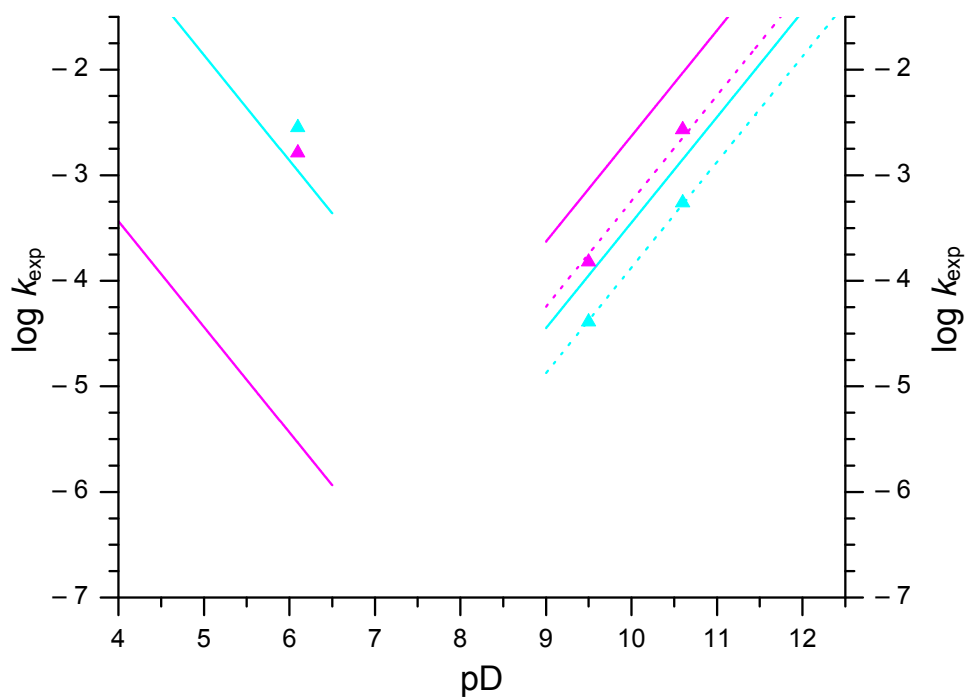


Abb. 8.83. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der α -Silane mit SiOEt-Gruppen **17a** (α -NMe₂), **18** (α -N(H)COOMe, ▲) und **19** (α -NMe₃⁺, ▲) als Funktion der pD-Werte. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **17a** (pD 4.5–6.5 und 9.0–12.5) nicht bestimmt werden. Die Ausgleichsgeraden der entsprechenden Methoxysilane **8a** und **10a** wurden der Abbildung 8.81 entnommen und dienen als Referenz. Die Ausgleichsgeraden der Ethoxysilane sind als gepunktete Linien dargestellt. Aufgrund der schnellen Hydrolyse von **18** und **19** wurde nur ein Experiment durchgeführt.

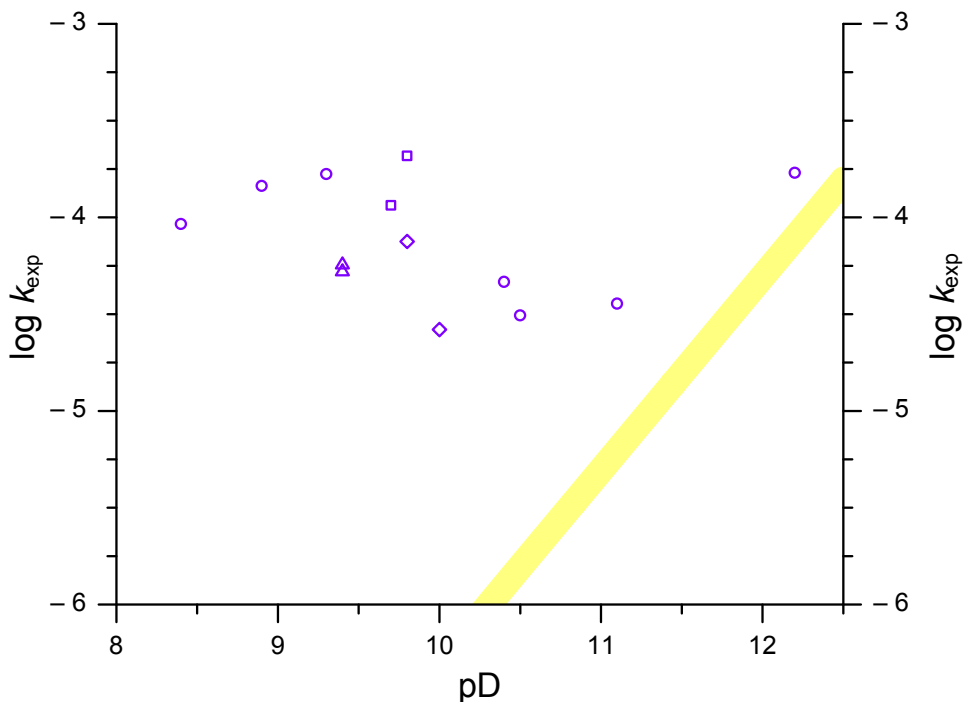


Abb. 8.84. $\log k_{\text{exp}}$ -Werte der α -Silane **7a** (α -NMe₂, SiOMe) und **17a** (α -NMe₂, SiOEt) und der entsprechenden γ -Silane **7b** (γ -NMe₂, SiOMe) und **17b** (γ -NMe₂, SiOEt) in verschiedenen CD₃CN/D₂O-Mischungen als Funktion der pD-Werte. a) Co-Hydrolyse der Verbindungen **7a** und **7b** (○) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)]. b) Co-Hydrolyse der Verbindungen **17a** und **17b** (△) in CD₃CN/D₂O [5:1 (v/v)]. c) Co-Hydrolyse der Verbindungen **7a** und **7b** (□) in CD₃CN/D₂O [59:1 (v/v)]. d) Co-Hydrolyse der Verbindungen **17a** und **17b** (◇) in CD₃CN/D₂O [59:1 (v/v)]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ausgleichsgeraden der γ -Silane mit Ausnahme von **1b** und **10b** durch den gelben Bereich, der aus Abbildung 8.80 entnommen wurde, zusammengefasst. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse (vollständige Hydrolyse bei $t < 2$ min) konnten die k_{exp} -Werte der Verbindungen **7a** und **17a** (pD 8.5–12.5) nicht bestimmt werden.

8.4 pH-Titrationen

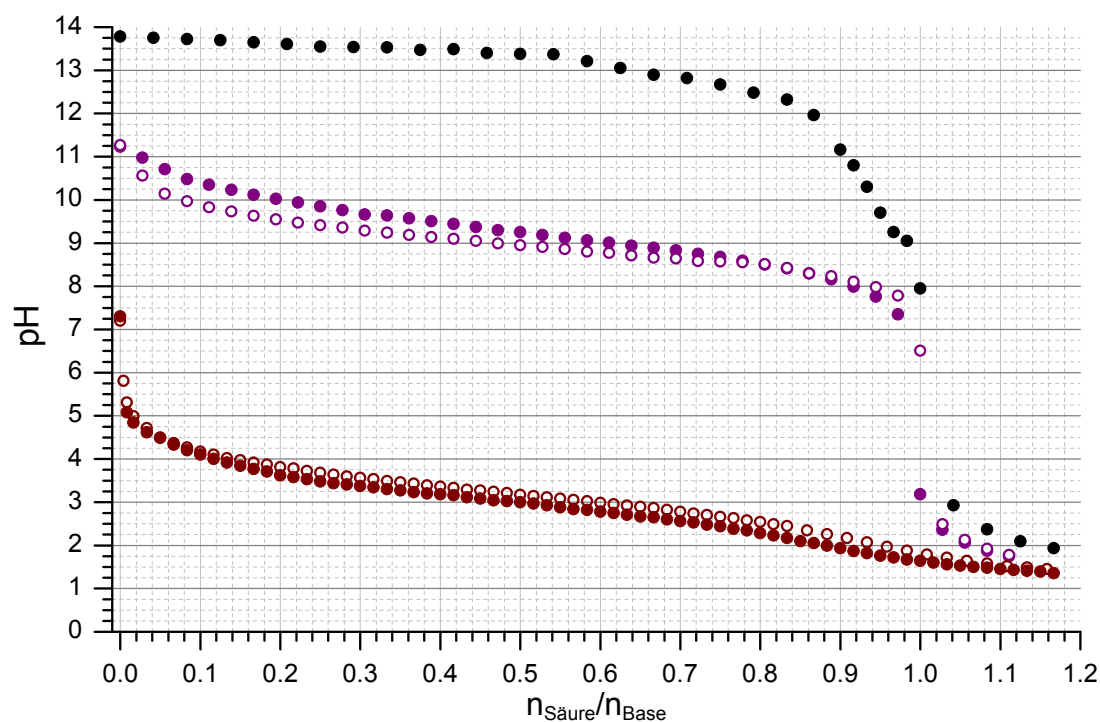


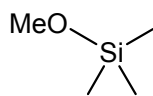
Abb. 8.85. Auftragung der gemessenen pH-Werte der Titrations von NaOH (●), **7a** (●), **7b** (○), **11a** (●) und **11b** (○) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] mit Chlorwasserstoff ($[\text{HCl}] = 0.0167 \text{ mol l}^{-1}$) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ [5:1 (v/v)] bei 23 °C. $[\text{NaOH}] = [\mathbf{7a}] = [\mathbf{7b}] = [\mathbf{11a}] = [\mathbf{11b}] = 1 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Aufgrund der Verwendung von verschiedenen Probenvolumina sind die Titrations anhand des molaren Verhältnisses $n_{\text{Säure}}/n_{\text{Base}}$ zusammengefasst. Die pK_S -Werte ergeben sich aus dem jeweiligen pH-Wert bei $n_{\text{Säure}}/n_{\text{Base}} = 0.5$ zu: pK_S (**7a**) = 9.3, pK_S (**7b**) = 9.0, pK_S (**11a**) = 3.0, pK_S (**11b**) = 3.2.

8.5 Abkürzungsverzeichnis

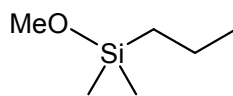
Ac	Acetyl
Ber.	Berechnet
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HR	High Resolution
Hz	Hertz
INADEQUATE	Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment
<i>i</i> Pr	Isopropyl
M	Molar(er)
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
<i>t</i>	Zeit
THF	Tetrahydrofuran

TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMOP	2,4,6-Trimethoxyphenyl
br. s	breites Singulett
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
q	Quartett
s	Singulett
sept.	Septett
t	Triplett
$\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite

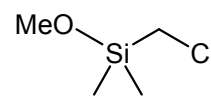
8.6 Formelregister



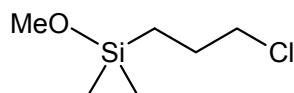
1a



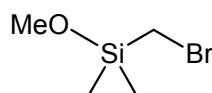
1b



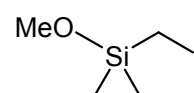
2a



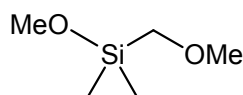
2b



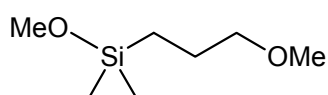
3



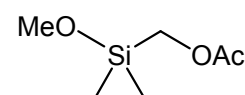
4



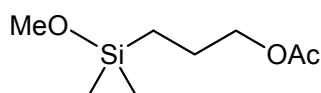
5a



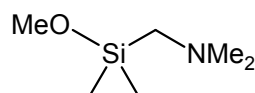
5b



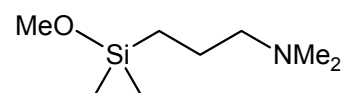
6a



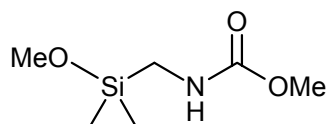
6b



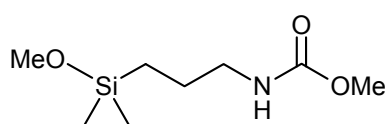
7a



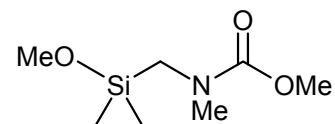
7b



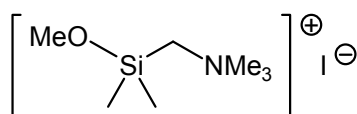
8a



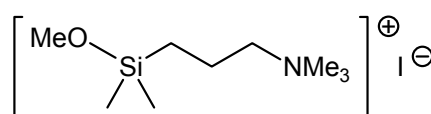
8b



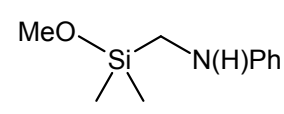
9



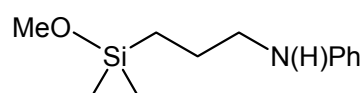
10a



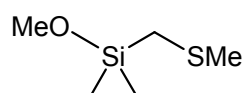
10b



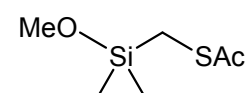
11a



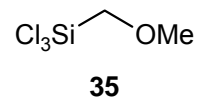
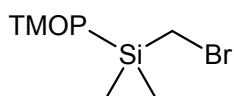
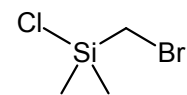
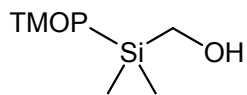
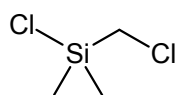
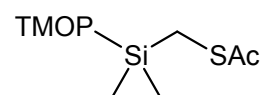
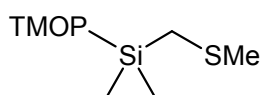
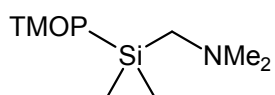
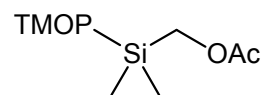
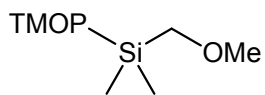
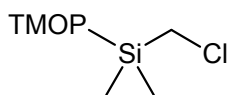
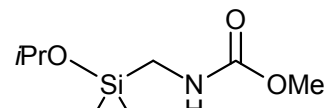
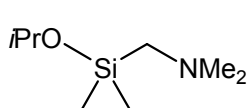
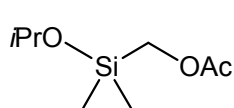
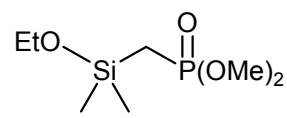
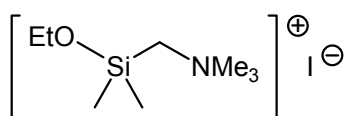
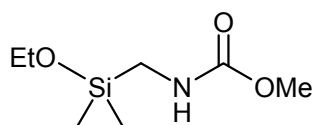
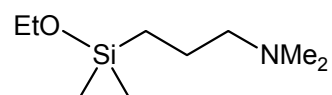
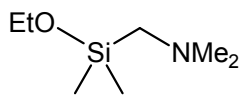
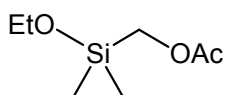
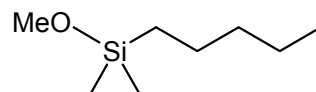
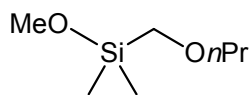
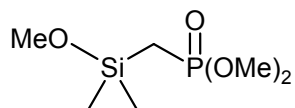
11b

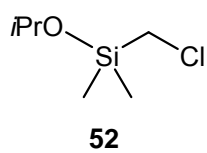
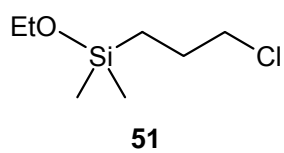
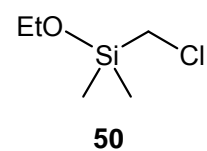
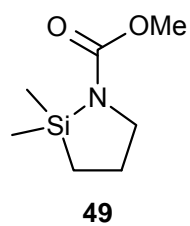
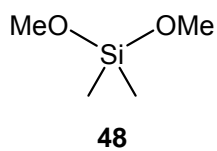
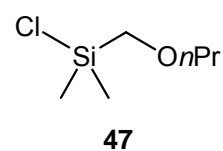
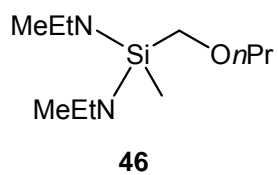
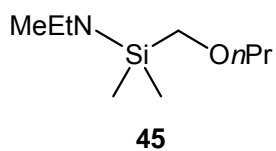
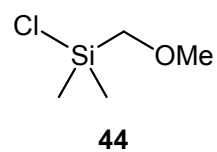
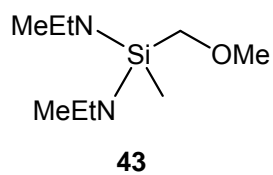
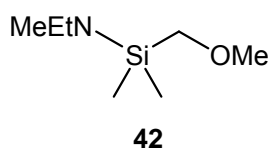
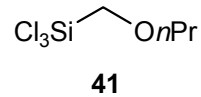
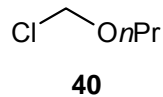
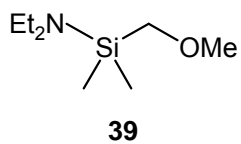
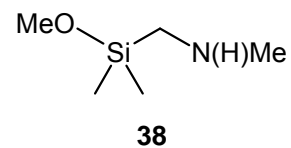
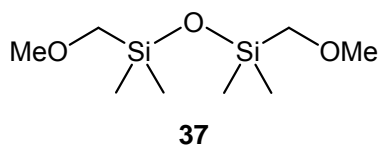
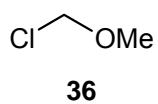


12



13





Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die Möglichkeit, dieses spannende und vielseitige Thema, das aus einer Kooperation mit der Wacker Chemie AG entstanden ist, bearbeiten zu können und für die sehr gute Unterstützung und den Rückhalt bei den Vorträgen und Besprechungen im Verlauf meiner Arbeit.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. J. O. Daïß, Wacker Chemie AG, dessen Mitbetreuung sowie dessen zahlreiche Anregungen in vielen motivierenden Telefonaten in den ersten beiden Projektjahren sehr zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt ebenso den Herren Dr. J. Stohrer und Dr. D. Troegel, Wacker Chemie AG, ohne deren persönliches Engagement bei den Diskussionen und der Modellbildung die „Aufklärung des α -Effektes“ nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke außerdem Frau Dr. C. Fonseca Guerra und Herrn Prof. Dr. F. M. Bickelhaupt – zum einen für die unheimlich große Zahl der theoretischen Berechnungen, ohne die der α -Effekt ein großes Fragezeichen geblieben wäre, zum anderen für die enge Zusammenarbeit während des gesamten Projektes und zum guten Schluss für nützliche Tipps beim Verfassen der Doktorarbeit.

Für die Unterstützung bei der Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und die stetige Hilfe mit Rat und Tat auch an Wochenenden und Feiertagen danke ich Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. (FH) Frank Möller, ohne dessen große Unterstützung bei den Synthesen diese Arbeit in diesem zeitlichen Rahmen nicht möglich gewesen wäre.

Für die Unterstützung bei der Synthese zahlreicher γ -Silane und die erforderliche Geduld beim Destillieren danke ich meiner Bachelor-Studentin Lorena Herkert.

Für die sehr schnelle und gründliche Durchsicht dieser Arbeit danke ich Markus Fischer, Steffen Dörrich und Tobias Berkefeld.

Für die schnellen Korrekturen einiger Teile des Manuskripts danke ich Dr. Josef B. G. Gluyas.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. S. Wagner und Sabine Lorenzen für die Aufnahme der GC/MS-Spektren.

Herrn Dr. C. Burschka danke ich, dass er alle in dieser Arbeit beschriebenen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt hat und dass er mit seiner Erfahrung und Ausstrahlung positiv auf das Arbeitsklima eingewirkt hat.

Frau C. Walter und Frau L. Tietze danke ich für ihre Hilfe bei vielen organisatorischen Dingen.

Für die Durchführung der Elementaranalysen und die Geduld beim Kampf mit „flüchtigen“ Substanzen möchte ich Frau L. Michels und Frau S. Timmroth danken.

Für die schnelle Durchführung von Reparaturen und Anfertigung der Glasgeräte danke ich Herrn B. Fertig.

Mein Dank gilt auch den Herren Christoph Mahler, Wolfgang Obert, Manfred Reinhart, Alois Ruf und Alfred Scherzer, die bei technischen Problemen aller Art stets hilfsbereit waren.

Ich danke Steffen Dörrich für die vielen hilfreichen Diskussionen zu der Chemie des α -Effekts.

Allen meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen – Smaranda Cota, Julia Ehbets, Bettina Förster, Dorit Kloß, Claudia Kobelt, Nadine Laskowski, Jennifer Nätscher, Astrid Sunderkötter, Sarah Schweeberg, Katharina Sinner, Anna Ulmer, Johannes Baus, Steffen Dörrich, Steffen Falgner, Markus Fischer, Julian Friedrich, Marcel Geyer, Josef Gluyas, Konstantin Junold, Peter Lippert, Stefan Metz, Felix Mück, Binh Nguyen, Marco Nutz, Dennis Troegel, Bastian Theis und Jörg Weiß – danke ich für das gute Arbeitsklima und die Möglichkeit, den einen oder anderen harten Arbeitstag in guter Gesellschaft ausklingen zu lassen.

Ein herzliches Danke an Bettina, Boris, Christin, Eva, Fabian, Johannes, Johannes, Jörg, Jürgen, Marcel, Mario, Mark, Markus, Markus, Moritz, Nadja, Sebastian, Stefanie, Steffen, Steffen, Stephan, Tobias und Thomas – ohne euch wäre vielleicht einiges möglich, aber nichts so schön gewesen.

Meiner Mutter und ihrem Mann danke ich besonders für die moralische und finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums und für die Geduld und Rücksicht, die für ein erfolgreiches Studium in einiger Entfernung notwendig ist.

Meiner Partnerin Bettina danke ich für die Rücksichtnahme und die notwendige Menge „Ruhe und Frieden“.