

**Lithiosilane und (Lithiomethyl)silane  
mit stereogenen Silicium-Zentren:  
Synthesen und stereochemische Reaktionsverläufe**

**DISSERTATION**

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

vorgelegt von

Jan Hörnig

aus Aschaffenburg

**Würzburg 2004**



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

der Dissertation.

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

des Öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



**Meiner lieben Familie**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis Januar 2004 in der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

---

## Danksagung

Ich danke *Herrn Priv.-Doz. Dr. Carsten Strohmam* für die interessante Themenstellung und die sehr engagierte Betreuung und intensive Unterstützung während der Bearbeitung meines Themas. Darüber hinaus möchte ich mich für die Durchführung eines Teils der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bedanken.

*Katja Strohfeldt* danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und oft aufmunternden Worte, die es einem oft leichter machten und zu einem wirklich guten Arbeitsklima führten. *Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dir für Deine Freundschaft, auch während der Zeit des Studiums, das wir vom 1. Semester an bis zum Examen gemeinsam und mit Erfolg meisterten.*

Meinem guten Freund *Dr. Daniel Schildbach* danke ich sehr für das fleissige Korrekturlesen dieser Arbeit. *Danke, dass Du bis zum Schluss tapfer durchgehalten hast. Weiterhin bedanke ich mich für die Durchführung eines Teils der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und v. a. für die schöne Zeit, die wir innerhalb und außerhalb der Uni miteinander verbracht haben.*

*Dominik Auer*, der immer ein offenes Ohr für Fragen hatte, danke ich für die große Hilfsbereitschaft. Er war stets bereit sowohl kleinere als auch größere Probleme mit Tatkraft zu lösen.

*Timo Seibel*, der bei uns seine Diplomarbeit anfertigte, danke ich für die vielen abwechslungsreichen und lustigen Stunden im Laboralltag sowie das überaus gute Arbeitsklima.

*Verena Fraaß* und *Martin Bindl*, meinen beiden Forschungspraktikanten, danke ich für die interessanten Ergebnisse und das ungezwungene und freundschaftliche Verhältnis, das diese Praktika begleitete. *Verena*, die während der Anfertigung ihrer

Diplomarbeit meine Labornachbarin war, sei zusätzlich gedankt für das freundschaftliche und gute Arbeitsklima.

Meiner auszubildenden Laborantin *Melanie Pavlov* danke ich für Ihr großes Engagement und experimentelles Geschick.

*Cordula Tschuschke* und *Kerstin Wild*, die beide ihre Zulassungsarbeit in unserem Arbeitskreis anfertigten, danke ich für die freundliche Atmosphäre und den frischen Wind, den sie mit in den 4. Stock brachten.

*Herrn Prof. Dr. Martin Kaupp* und seinen Mitarbeitern *Dr. Alexei Arbuznikov*, *Dr. Ilaria Ciofini*, *Sylwia Kacprzak*, *Vladimir*, *Olga* und *Irina Malkin*, *Alexander Patrakov*, *Christian Remenyi*, *Roman Reviakine*, *Sebastian Riedel* und *Dr. Michal Straka* danke ich für das ausgesprochen freundschaftliche Verhältnis auf dem 4. Stock. Besonders erwähnen möchte ich *James Asher*, der hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite stand, auch in seiner englischen Muttersprache.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich *Frau Richilde Schedl* und *Herrn Klaus-Peter Kneis*.

*Herrn Berthold Fertig* danke ich für die stets rasche Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danke ich *Herrn Dr. Rüdiger Bertermann*, *Frau Marie-Luise Schäfer* und *Herrn Dr. Wolfgang Buchner*.

Für die GC/MS-Messungen danke ich besonders *Herrn Dr. Stephan Wagner*, *Thomas Schmid* und *Dr. Vera Handmann*.

Die Arbeit wurde unterstützt durch das *Graduiertenkolleg 690 „Elektronendichte: Theorie und Experiment“*. Darüber hinaus möchte ich mich beim *Institut für Anorganische Chemie* mit all seinen Mitarbeitern und Angestellten bedanken.



## Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	<b>Abbildung</b>
aromat. H	<b>H</b> -Atome der Phenylsubstituenten
Äquiv.	Stoffmengen <b>äquivalent</b>
a. u.	<b>atomic units</b> (atomare Einheiten)
Bn	<b>Benzylrest</b>
br	<b>breites</b> Signal
<i>sec</i> -BuLi	sekundär- <b>Butyllithium</b>
<i>tert</i> -BuLi	tertiär- <b>Butyllithium</b>
D	<b>Deuteriumatom</b> ( $^2\text{H}$ )
D #	<b>Diastereomer</b> mit der Nummer #
d	<b>Dublett</b>
d	Tag(e)
DEPT	<b>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</b>
DFT	<b>Dichte-Funktional-Theorie</b>
DME	Dimethoxyethan
d. r.	Diastereomerenverhältnis („ <b>diastereomeric ratio</b> “)
e. r.	Enantiomerenverhältnis („ <b>enantiomeric ratio</b> “)
$\Delta$	Temperatureinwirkung
El	Hetero <b>e</b> lement
<i>epi</i>	<b>Epimer</b>
<i>ent</i>	<b>Enantiomer</b>
GC/MS	<b>Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kombination</b>
h	Stunde(n)
HMPTA	<b>Hexamethylphosphorsäuretriamid</b>
Hz	<b>Hertz</b>
<i>i</i>	<i>ipso</i>
i. V.	im <b>V</b> akuum
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Lsg.	<b>Lösung</b>
M	<b>Metall-Zentrum</b>
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	<b>Multipllett</b>
Me	<b>Methylrest</b>

min	<b>Minute</b> (n)
1-Np	<b>1-Naphthyl</b>
NMR	<b>Nuclear Magnetic Resonance</b> (Spectroscopy)
<i>o</i>	<b><i>ortho</i></b>
<i>p</i>	<b><i>para</i></b>
pm	<b>picometer</b>
PMDTA	<b>Pentamethyldiethylentriamin</b>
ppm	<b>parts per million</b>
Ph	<b>Phenylrest</b>
q	<b>Quartett</b>
QUI	<b>Quinuclidin</b>
quint.	<b>Quintett</b>
R, R', R <sup>1</sup> etc.	Organylrest (solange nicht an Ort und Stelle anders definiert)
<i>rac</i>	<b>racemisch</b>
RT	<b>Raumtemperatur</b>
SCF	<b>Self-Consistent Field</b>
s	<b>Singulett</b>
SMP	<b>(S)-2-Methoxymethylpyrrolidin</b>
t	<b>Triplett</b>
Tab.	<b>Tabelle</b>
THF	<b>Tetrahydrofuran</b>
TMEDA	<b><i>N,N,N',N'</i>-Tetramethylethyldiamin</b>
TMS	<b>Tetramethylsilan</b>
verd.	<b>verdünnt</b>
X	Halogenatom
ZPVE	<b>Zero-Point-Vibrational-Energy</b> (Nullpunkt-Schwingungsenergie)

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

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

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



## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Hinführung zum Thema</b>	<b>7</b>
1.1.	Einleitung.....	7
1.2.	Hinführung zum Thema.....	13
<b>2.</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>16</b>
2.1.	Darstellung von Silyllithium-Verbindungen.....	17
2.1.1.	Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium.....	17
2.1.2.	Halogen-Lithium-Austausch an Halogensilanen mit Alkyllithium-Verbindungen.....	22
2.1.3.	Si-Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit elementarem Lithium.....	23
2.1.4.	Si-Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit Alkyllithium-Verbindungen.....	25
2.1.5.	Metall-Lithium-Austauschreaktionen.....	28
2.1.6.	Si-C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium.....	31
2.2.	Literaturbekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen: Darstellung und Umsetzungen.....	36
2.3.	Stabilität der Konfiguration von Silyllithium-Verbindungen.....	47
2.4.	Darstellung spezieller enantiomerenangereicherter Alkyllithium-Verbindungen.....	55
<b>3.</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>62</b>
<b>4.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>68</b>
4.1.	Si-C-Bindungsspaltungen.....	68
4.1.1.	Spaltung nichtfunktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.....	70
4.1.1.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen Methylphenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>129</b> ), Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>130</b> ) und Trimethyl(diphenylmethyl)silan ( <b>131</b> ).....	70
4.1.1.2.	Si-C Spaltungsreaktionen.....	71
4.1.2.	Spaltung nichtfunktionalisierter, zweifach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.....	75
4.1.2.1.	Synthese der Ausgangsverbindung Bis(diphenylmethyl)diphenylsilan ( <b>135</b> ).....	75
4.1.2.2.	Beschreibung der Kristallstruktur von Verbindung <b>135</b> .....	75
4.1.2.3.	Si-C-Spaltungsreaktionen.....	78
4.1.2.4.	Beschreibung der Kristallstruktur von <b>138</b> .....	81
4.1.3.	Spaltung funktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.....	83
4.1.3.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen <i>rac</i> -Methylphenyl(diphenylmethyl)- (piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>142</b> ), <i>rac</i> -Methyl(morpholino-methyl)phenyl- (diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>143</b> ) sowie versuchte Darstellung von [( <i>S</i> )-2- (Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methylphenyl(diphenylmethyl)silan [( <i>S</i> )- <b>145</b> ].....	83
4.1.3.2.	Si-C Spaltungsreaktionen.....	87
4.1.3.3.	Umsetzung von <i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> ) mit optisch aktiven Säuren.....	90

4.1.4.	Zusammenfassung des Kapitels 4.1.....	93
4.2.	Studien zum stereochemischen Verlauf von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen.....	95
4.2.1.	Umsetzung der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit Benzylhalogeniden.....	98
4.2.1.1.	Spaltung von <i>rac</i> - <b>83</b> und anschließende Umsetzung mit Benzylchlorid.....	98
4.2.1.2.	Spaltung von ( <i>S</i> )- <b>83</b> und anschließende Umsetzung mit Benzylchlorid und Benzylbromid.....	102
4.2.1.3.	Alternative Darstellung von <i>rac</i> - <b>123</b> .....	105
4.2.1.4.	Racematspaltung von <i>rac</i> - <b>123</b> mit Di- <i>O</i> -4-toluoylweinsäure.....	106
4.2.1.5.	Aufklärung der absoluten Konfiguration von ( <i>S</i> )- <b>123</b> .....	110
4.2.1.6.	Beschreibung der Kristallstrukturen von <i>rac</i> - <b>165</b> , <i>rac</i> - <b>162</b> und ( <i>S</i> )- <b>162</b> .....	113
4.2.1.7.	Mechanistische Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> .....	118
4.2.1.8.	Temperaturabhängigkeit der Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Benzylhalogeniden.....	124
4.2.2.	Reaktionen der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit Allylhalogeniden.....	126
4.2.3.	Reaktionen der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit primären und sekundären Alkylhalogeniden.....	130
4.2.3.1.	Reaktionen von <b>79</b> mit Ethyl- und <i>n</i> -Butylhalogeniden.....	130
4.2.3.2.	Reaktionen von der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit Cyclopentyl- und Cyclohexylhalogeniden.....	138
4.2.4.	Teilzusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.....	145
4.2.5.	Reaktionen der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden.....	149
4.2.6.	Zusätzliche Erkenntnisse durch Umsetzungen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden und Ausblick.....	162
4.3.	Untersuchungen am chiralen Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan <i>rac</i> - <b>123</b> .....	167
4.3.1.	Darstellung der Verbindung ( <i>l</i> - <b>125</b> ) <sub>2</sub> .....	168
4.3.2.	Darstellung der Verbindung <i>u</i> - <b>125</b> ·TMEDA.....	170
4.3.3.	Vergleich der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von ( <i>l</i> - <b>125</b> ) <sub>2</sub> und <i>u</i> - <b>125</b> ·TMEDA.....	171
4.3.4.	Metathesereaktionen mit Chlortributylstannan ausgehend von <i>rac</i> - <b>123</b> .....	183
4.3.5.	Metathesereaktionen mit Chlortrimethylsilan ausgehend von <i>rac</i> - <b>123</b> .....	192
4.3.6.	Zinn-Lithium-Austausch an <b>210</b> bzw. <i>rac</i> - <b>211</b> mit <i>n</i> -Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chortributylstannan.....	194
4.3.7.	Quantenchemische Studien am lithiierten Benzylsilan <i>u</i> - <b>125</b> ·TMEDA und seinen Derivaten.....	196
4.3.7.1.	Untersuchungen zu den relativen Energien einfacher Carbanionen.....	197
4.3.7.2.	Untersuchungen zu den relativen Energien von Benzyllithium-Verbindungen.....	202

4.3.7.3.	Betrachtungen zur Selektivität und zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen von <i>u</i> - <b>125</b> -TMEDA.....	209
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung/Summary</b>	<b>214</b>
5.1.	Zusammenfassung.....	214
5.2.	Summary.....	228
<b>6.</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>241</b>
6.1.	Allgemeine Angaben.....	241
6.1.1.	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	241
6.1.2.	Messtechnik.....	242
6.1.3.	Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.....	246
6.1.4.	Allgemeine Angaben zu den Berechnungen.....	247
6.2.	Si–C-Spaltungen.....	248
6.2.1.	Darstellung der Edukte.....	248
6.2.1.1.	Methyldiphenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>129</b> ).....	248
6.2.1.2.	Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>130</b> ).....	249
6.2.1.3.	Trimethyl(diphenylmethyl)silan ( <b>131</b> ).....	250
6.2.1.4.	Diphenylbis(diphenylmethyl)silan ( <b>135</b> ).....	250
6.2.1.5.	<i>rac</i> -(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>141</b> ).....	252
6.2.1.6.	<i>rac</i> -(Iodmethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>143</b> ).....	253
6.2.1.7.	<i>rac</i> -Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>142</b> ).....	254
6.2.1.8.	<i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> ).....	255
6.2.1.9.	Syntheseversuch von [( <i>S</i> )-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-methylphenyl(diphenylmethyl)silan [( <i>S</i> )- <b>145</b> ].....	256
6.2.1.10.	<i>rac</i> -1-(Iodmethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan ( <i>rac</i> - <b>146</b> ).....	256
6.2.1.11.	Syntheseversuch von 1,2-Methyl-1-[( <i>S</i> )-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-1,2,2-triphenyldisilan [( <i>S</i> )- <b>149</b> ].....	258
6.2.2.	Si–C-Spaltungsreaktionen.....	258
6.2.2.1.	Spaltung von Methyldiphenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>129</b> ).....	258
6.2.2.2.	Spaltung von (Dimethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <b>130</b> ).....	259
6.2.2.3.	Spaltungsversuch von Trimethyl(diphenylmethyl)silan ( <b>131</b> ).....	260
6.2.2.4.	Spaltung von Diphenylbis(diphenylmethyl)silan ( <b>135</b> ).....	261
6.2.2.5.	Spaltung von 1,1,1-Trimethyl-2,2-diphenyl-2-(diphenylmethyl)disilan ( <b>138</b> ).....	263
6.2.2.6.	Spaltung von <i>rac</i> -Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>142</b> ).....	264
6.2.2.7.	Spaltung von <i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)-silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> ).....	265
6.2.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von <i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)-silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> ).....	268
6.2.3.1.	<i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> )-(1 <i>S</i> )-Campher-10-sulfonsäure [(1 <i>S</i> )- <b>153</b> ].....	268

6.2.3.2.	<i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> )- ( <i>S</i> )-Mandelsäure [( <i>S</i> )- <b>154</b> ]	269
6.2.3.3.	<i>rac</i> -Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>144</b> )-Di- <i>O</i> -Benzoyl- L-weinsäure (L- <b>155</b> )	269
6.3.	Si–Si-Spaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <b>83</b> ) und Reaktionen von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <b>79</b> ) mit Halogenalkanen	270
6.3.1.	Allgemeine Vorschrift für die Si–Si-Spaltung von <b>83</b> und die Reaktion der Silyllithium-Verbindung <b>79</b> mit Halogenalkanen	270
6.3.2.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Benzylhalogeniden	271
6.3.2.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>123</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> )	271
6.3.2.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>S</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1- (piperidinomethyl)disilan [( <i>S</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit Benzylchlorid und Benzylbromid	273
6.3.2.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Benzylmethylphenyl(piperidino- methyl)silan ( <b>123</b> ) mit ( <i>S</i> )-Mandelsäure [( <i>S</i> )- <b>154</b> ]	274
6.3.3.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Allylhalogeniden	277
6.3.3.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>177</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> )	277
6.3.3.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>S</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1- (piperidinomethyl)disilan [( <i>S</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit Allylchlorid, Allylbromid und Allyliodid	278
6.3.3.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Allylmethylphenyl(piperidino- methyl)silan ( <b>177</b> ) mit ( <i>S</i> )-Mandelsäure [( <i>S</i> )- <b>154</b> ]	279
6.3.4.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Ethylhalogeniden	281
6.3.4.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>181</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> )	281
6.3.4.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>R</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1- (piperidinomethyl)disilan [( <i>R</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit Ethylbromid und Ethyliodid	282
6.3.4.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Ethylmethylphenyl(piperidino- methyl)silan ( <b>181</b> ) mit ( <i>R</i> )-Mandelsäure [( <i>R</i> )- <b>154</b> ]	283
6.3.5.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Butylhalogeniden	284
6.3.5.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>185</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> )	284
6.3.5.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>R</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1- (piperidinomethyl)disilan [( <i>R</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit <i>n</i> -Butylchlorid, <i>n</i> -Butylbromid und <i>n</i> -Butyliodid	286
6.3.5.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Butylmethylphenyl(piperidino- methyl)silan ( <b>185</b> ) mit ( <i>R</i> )-Mandelsäure [( <i>R</i> )- <b>154</b> ]	287



6.3.6.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Cyclopentylhalogeniden.....	289
6.3.6.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>187</b> ) und Methylpentyldiphenylsilan ( <b>188</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> ).....	289
6.3.6.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>S</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [( <i>S</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit Cyclopentylchlorid und Cyclopentylbromid.....	291
6.3.6.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Cyclopentylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan ( <b>187</b> ) mit ( <i>S</i> )-Mandelsäure [( <i>S</i> )- <b>154</b> ].....	291
6.3.7.	Abfangreaktionen von <b>79</b> mit Cyclohexylhalogeniden.....	293
6.3.7.1.	Darstellung von <i>rac</i> -Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>189</b> ) ausgehend von der Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> ).....	293
6.3.7.2.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>R</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [( <i>R</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid.....	294
6.3.7.3.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von Cyclohexylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan ( <b>189</b> ) mit ( <i>R</i> )-Mandelsäure [( <i>R</i> )- <b>154</b> ].....	295
6.3.8.	Abfangreaktionen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden.....	297
6.3.8.1.	Umsetzung von Chlormethyldiphenylsilan ( <b>200a</b> ) mit elementarem Lithium und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid.....	297
6.3.8.2.	Umsetzung von Chlordimethylphenylsilan ( <b>200b</b> ) mit elementarem Lithium und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid.....	299
6.3.8.3.	Darstellung von <i>rac</i> -(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>203</b> ) und <i>rac</i> -(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>204</b> ) nach Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan ( <i>rac</i> - <b>83</b> )....	301
6.3.8.4.	Spaltung von enantiomerenreinem ( <i>R</i> )-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [( <i>R</i> )- <b>83</b> ] und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, (Cyclopropylmethyl)bromid und (Cyclopropylmethyl)iodid.....	303
6.3.8.5.	Enantiomerenreinheitsbestimmung von (Cyclopropylmethyl)methylphenyl-(piperidinomethyl)silan ( <b>203</b> ) mit ( <i>R</i> )-Mandelsäure [( <i>R</i> )- <b>154</b> ].....	305
6.4.	Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <b>123</b> ): Darstellung, Racematspaltung und Aufklärung der absoluten Konfiguration.....	308
6.4.1.	Benzyl(chlormethyl)methylphenylsilan ( <i>rac</i> - <b>163</b> ).....	308
6.4.2.	<i>rac</i> -Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>123</b> ).....	309
6.4.3.	Racematspaltung von <i>rac</i> -Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>123</b> ).....	310
6.4.3.1.	( <i>S</i> )-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [( <i>S</i> )- <b>123</b> ].....	310
6.4.3.2.	( <i>R</i> )-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [( <i>R</i> )- <b>123</b> ].....	314
6.4.4.	Bestimmung der Enantiomerenreinheit von <b>123</b> mit ( <i>S</i> )-Mandelsäure [( <i>S</i> )- <b>154</b> ].....	315

6.4.5.	Aufklärung der absoluten Konfiguration von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <b>123</b> ).....	318
6.4.6.	Darstellung von (S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·MeI [(S)- <b>162</b> ] ausgehend von enantiomerenangereichertem (S)- <b>123</b> .....	320
6.5.	Versuche mit <i>rac</i> -Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan ( <i>rac</i> - <b>123</b> ).....	321
6.5.1.	<i>l</i> -(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [( <i>l</i> - <b>125</b> ) <sub>2</sub> ].....	321
6.5.2.	Abfangreaktion von <i>l</i> -(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [( <i>l</i> - <b>125</b> ) <sub>2</sub> ] mit Chlortributylstannan.....	321
6.5.3.	<i>u</i> -(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan·TMEDA [ <i>u</i> - <b>125</b> ·TMEDA].....	322
6.5.4.	Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan ( <b>210</b> ) und Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan ( <i>rac</i> - <b>211</b> ).....	323
6.5.4.1.	Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan ( <b>210</b> ).....	323
6.5.4.2.	<i>rac</i> -Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan ( <i>rac</i> - <b>211</b> ).....	326
6.5.4.3.	Metathesereaktionen mit Chlortributylstannan ausgehend von <i>rac</i> - <b>123</b> .....	327
6.5.4.4.	Darstellung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan ( <b>210</b> ) und Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan ( <i>rac</i> - <b>211</b> ) durch Zinn-Lithium-Austausch.....	329
6.5.5.	Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]silan ( <b>212</b> ) und <i>rac</i> -Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan ( <i>rac</i> - <b>213</b> ).....	331
6.5.5.1.	Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]silan ( <b>212</b> ).....	331
6.5.5.2.	<i>rac</i> -Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan ( <i>rac</i> - <b>213</b> ).....	332
6.5.5.3.	Metathesereaktionen mit Chlortrimethylsilan ausgehend von <i>rac</i> - <b>123</b> .....	333
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>335</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b>	<b>347</b>

# 1. Einleitung und Hinführung zum Thema

## 1.1. Einleitung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen Verbindungen der Elemente **Silicium** und **Kohlenstoff**, die in der Regel eine Metall-Element-Bindung enthalten. In diesem Kapitel soll ein kurzer Einblick in die grundlegende Thematik gegeben werden.

Das Element **Silicium** gehört zusammen mit **Kohlenstoff**, Germanium, Zinn und Blei zur 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente und ist nach Sauerstoff das häufigste Element der Erde. Am Aufbau der Erdkruste ist es zu 27 Gewichtsprozent beteiligt. Silicium besitzt eine große Affinität zu Sauerstoff so dass es in der Natur nur gebunden in Form von Salzen und nie elementar vorkommt. Seine wichtigsten natürlichen Erscheinungsformen sind daher Siliciumdioxid und die Silicatesalze.

Obwohl es viele Gemeinsamkeiten zwischen Kohlenstoff und Silicium gibt, lassen sich doch hauptsächlich zwei wichtige Unterschiede aufzeigen. Zum einen ist das Silicium-Atom mit einem Atomradius von 117 pm rund 50 % größer als ein Kohlenstoff-Atom mit 77 pm.[1] Dieser Größenunterschied hat weitreichende Folgen. So geht Silicium normalerweise keine Doppelbindungen zu anderen Elementen ein („Doppelbindungsregel“)[2], da Verbindungen dieser Art kinetisch labil sind. (Silicium geht weniger stabile  $\pi$ -Bindungen ein, da die entsprechenden Bindungsabstände zu groß für eine effektive Überlappung der beteiligten p-Orbitale sind).

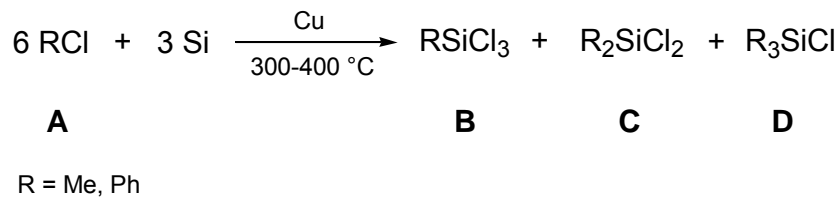
Zum anderen findet man bei Silicium im Vergleich zu Kohlenstoff eine deutlich verringerte Elektronegativität, wodurch die Reaktivität eines Silicium-Atoms in Verbindungen im Vergleich zu einem Kohlenstoff-Atom drastisch verändert wird (Tabelle 1). Aufgrund ihrer Polarisierung ließen sich Verbindungen mit Si-C-Bindungen durchaus als Metallorganyle auffassen, gängig ist diese Klassifizierung allerdings nicht.[3]

**Tabelle 1** Elektronegativitäten der Elemente der 14. Gruppe (nach Allred-Rochow).[1]

<b>C</b>	<b>2.50</b>
<b>Si</b>	<b>1.74</b>
Ge	2.02
Sn	1.72
Pb	1.55

**Organische Silicium-Verbindungen**, so genannte **Organosilane**, die sich von den Silangrundkörpern formal durch Austausch der Wasserstoff-Atome durch organische Reste ableiten, sind eine wichtige Verbindungsklasse für Technik und Labor. Für ihre Darstellung kann unter anderem eine der folgenden Methoden angewendet werden:

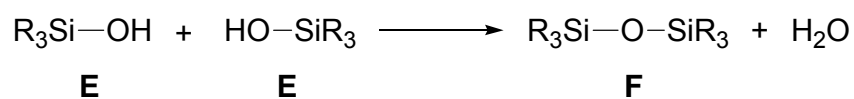
1.) Die oxidative Addition von Organylhalogeniden an elementares Silicium in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator („*Direktverfahren*“ nach *Müller* und *Rochow*)[4] führt zu Chlormethylsilanen oder Chlorphenylsilanen (Schema 1).



**Schema 1**

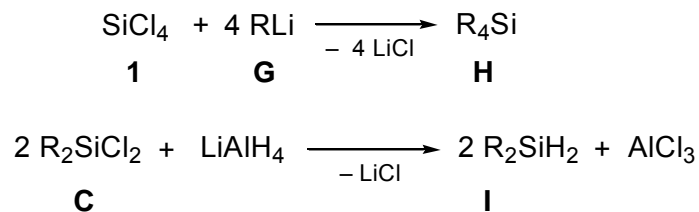
Das für dieses Verfahren benötigte elementare Silicium wird durch Reduktion von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) mit Kohle bei hohen Temperaturen (ca.  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im elektrischen Ofen dargestellt. Reinstes Silicium, das z. B. für die Verwendung von Halbleiter-Platinen und Solarzellen benötigt wird, gewinnt man durch einen anschließenden mehrstufigen Reinigungsprozess.[5]

Die durch das Direktverfahren erhältlichen Chlorsilane haben eine wichtige großtechnische Bedeutung. Hauptanwendungsgebiet der Chlorsilane ist die Darstellung von Siliconen. Durch Hydrolyse der entsprechenden Chlorsilane gewinnt man zunächst Silanole vom Typ **E** (bzw. Silandiole oder Silantriole), die sich durch Kondensation zu den Siliconen umsetzen lassen (Schema 2). Silicone spielen aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen, Oxidationen und Wittereinflüssen eine große technische Rolle.



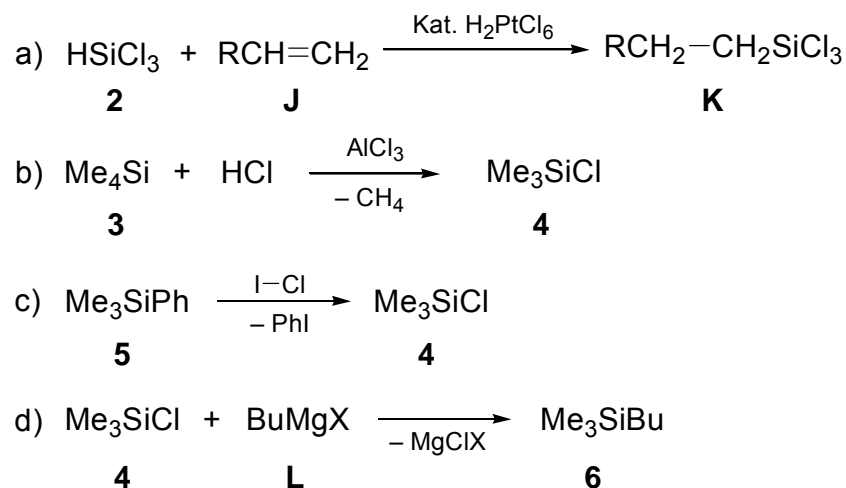
**Schema 2**

2.) Zum Aufbau spezieller Organosilane werden meist *Metathesereaktionen* eingesetzt, bei denen siliciumgebundene Halogenide durch Organylreste nucleophil substituiert werden (Schema 3).



Schema 3

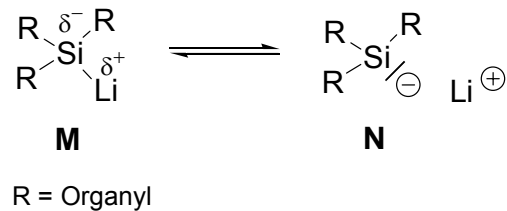
3.) Neben der *Direktsynthese* und den *Metathesereaktionen* gibt es vielfältige weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Organosilanen. Im folgenden Schema sind nur die bekanntesten und in Lehrbüchern etablierten Funktionalisierungsreaktionen gezeigt. Dazu gehören z. B. die *Hydrosilylierung* (*Speier-Verfahren*) (a),[6] die Si–C-Bindungsspaltung von Alkylsilanen in Gegenwart von Lewisäuren (b),[7] die Si–C-Bindungsspaltung von Arylsilanen (c) [7] sowie die *Grignard-Reaktion* (d) [7] (Schema 4).



Schema 4

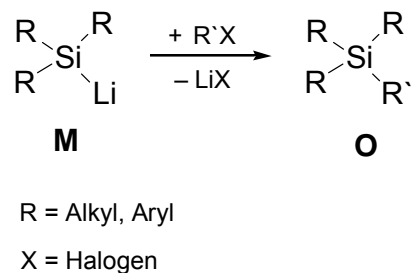
Neuartige und bedeutende Edukte zum Aufbau von Organosilanen sind die in dieser Arbeit hauptsächlich bearbeiteten **Silyllithium-Verbindungen**, die eine polare

Silicium-Metall-Bindung aufweisen und sich in Reaktionen als Nucleophile oder Basen verhalten (Schema 5).



Schema 5

Häufigstes Einsatzgebiet der Silyllithium-Verbindungen als Nucleophile sind Substitutionsreaktionen. Mit Halogenalkanen reagieren sie z. B. unter Knüpfung von Si-C-Bindungen zu den entsprechenden Organosilanen (Schema 6).

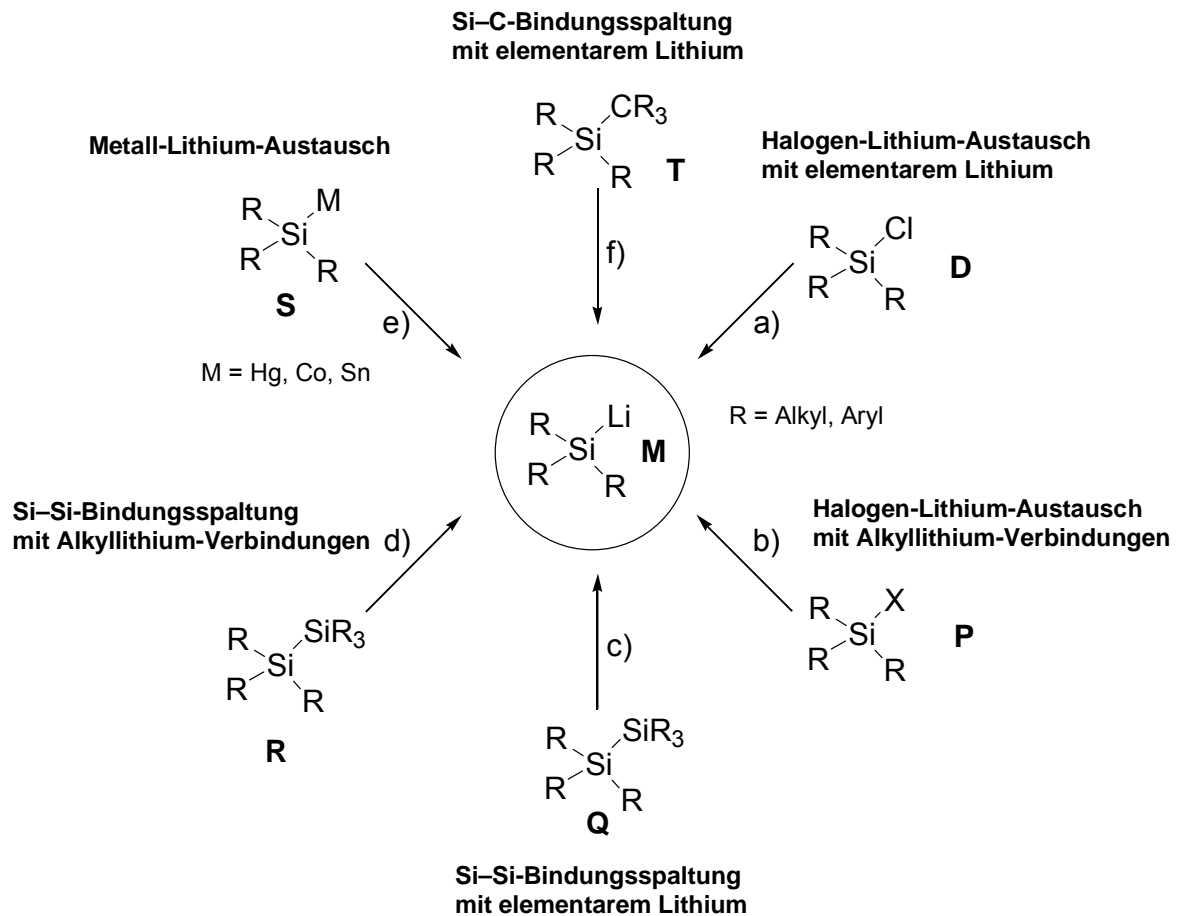


Schema 6

Da diese Verbindungen vom Typ **M** in hohem Maße feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich sind, ist deren Handhabung nicht trivial. Experimentelle Arbeiten mit Silyllithium-Verbindungen können nur in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre ist obligatorisch.

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Silyllithium-Verbindungen sind der *Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium* (a), der *Halogen-Lithium-Austausch an Halogensilanen mit Alkylolithium-Verbindungen* (b), die *Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit elementarem Lithium* (c), die *Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Alkylolithium-Verbindungen* (d), *Metall-Lithium-*

*Austauschreaktionen (e) und die Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium (f)* (Schema 7).



- a) + 2 Li, – LiCl; b) + R'Li, – R'X; c) + 2 Li, – R<sub>3</sub>SiLi;  
d) + R'Li, – R'SiR<sub>3</sub>; e) + RLi, – RM; f) + 2 Li, – R<sub>3</sub>ClLi

**Schema 7** Literaturbekannte Synthesemethoden für Silyllithium-Verbindungen vom Typ **M**.

Im Gegensatz zu den **lithiumorganischen Verbindungen**, den so genannten **Lithiumalkylen**, die auch Gegenstand dieser Arbeit sind, fehlen jedoch häufig die synthetischen Zugänge für Silyllithium-Verbindungen, so dass deren Anwendungsmöglichkeiten bis heute kaum studiert, geschweige denn genutzt wurden. Dies trifft vor allem auf alkyl-substituierte und funktionalisierte Silyllithium-Verbindungen zu. Während viele Vertreter der Lithiumalkyle, wie z. B. *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Methyllithium, *iso*-Propyllithium oder Phenyllithium, durch meist einfache synthetische Zugänge im großtechnischen Maßstab hergestellt werden und somit käuflich erwerblich sind, fehlen für die Darstellung von Silyllithium-

Verbindungen häufig geeignete Ausgangsverbindungen bzw. Synthesemethoden. Silyllithium-Verbindungen sind bis heute nicht kommerziell erwerblich. Während Alkyllithium-Verbindungen durch die Vielfalt der einsetzbaren Reagenzien in der präparativen organischen und anorganischen Chemie eine bedeutende Rolle spielen und aus den Gebieten der Metallorganik nicht mehr wegzudenken sind, konnte das Anwendungspotential der analogen Silyllithium-Verbindungen aufgrund des Mangels an geeigneten Syntheserouten und der geringen Vielfalt der einsetzbaren Reagenzien bislang kaum untersucht werden.

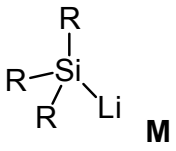
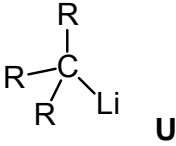
Alkyllithium-Verbindungen bilden sowohl in Lösung als auch im festen Zustand definierte, aber oft komplexe Aggregate. So liegt *tert*-Butyllithium im Festkörper als Tetramer vor.[8] Silyllithium-Verbindungen dagegen bilden in koordinierenden Lösungsmitteln und im Festkörper bevorzugt Monomere, wie z. B. Lithiotriphenylsilan, das aus einem Hexan/THF-Gemisch als  $\text{Ph}_3\text{SiLi}\cdot 3\text{THF}$ -Monomer kristallisiert werden konnte.[9] Im Gegensatz zu Alkyllithium-Verbindungen, die sich in koordinierenden und in nicht koordinierenden Lösungsmitteln lösen, sind Silyllithium-Verbindungen meist nur in koordinierenden Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran, löslich.

Aufgrund der Reaktivität von Silyllithium-Verbindungen als starke Nucleophile findet man in Lehrbüchern der allgemeinen und anorganischen Chemie oft das Bild eines „nackten“ Silylanions.[1,7] Strukturchemische Untersuchungen und NMR-Messungen zeigen jedoch, dass diese Vorstellung nicht unbedingt zutreffend ist. So wurde z. B. für Tris(tetrahydrofuran)[tris(trimethylsilyl)silyl]lithium  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{thf})_3]$  nachgewiesen, dass die Silicium-Lithium-Bindung in Lösung beständig ist.[10] Es sind Kristallstrukturen von Silyllithium-Verbindungen bekannt, die eine intramolekulare Lithium-Phenyl-Wechselwirkung aufweisen.[11] Allerdings sind auch Systeme bekannt, die das Vorliegen von isolierten „Silylanionen“ als solvens-separierte Ionenpaare bestätigen.[12]

Tabelle 2 gibt die beschriebenen Unterschiede zwischen Silyllithium-Verbindungen und Alkyllithium-Verbindungen wieder.

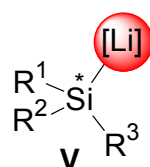


**Tabelle 2** Vergleich der Eigenschaften von Silyllithium-Verbindungen vom Typ **M** und Alkylolithium-Verbindungen vom Typ **U**.

 <b>M</b>	 <b>U</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Keine kommerzielle Erwerbbarkeit</li> <li>➤ Synthetische Zugänge fehlen häufig</li> <li>➤ Anwendungspotential kaum untersucht</li> <li>➤ Löslich in koordinierenden Lösungsmitteln</li> <li>➤ Bevorzugtes Vorliegen als Monomere</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Vielfalt kommerziell erhältlicher Reagenzien</li> <li>➤ Synthetische Zugänge vorhanden</li> <li>➤ Anwendungspotential untersucht</li> <li>➤ Löslich in Kohlenwasserstoffen</li> <li>➤ Bilden definierte, oft komplexe Aggregate</li> </ul>

## 1.2. Hinführung zum Thema

Silyllithium-Verbindungen sind wichtige Reagenzien für den Aufbau von Si–Si-Gerüsten (Polysilanmaterialien), für die Knüpfung von Übergangsmetall-Silicium-Bindungen (selektive Katalysatorsysteme) oder für den Transfer von Silyl-Resten auf organische Moleküle (Schutzgruppen, z. B. in der Wirkstoffsynthese). Seit den frühen sechziger Jahren bemüht man sich enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen vom Typ **V** darzustellen, bei denen das lithiierte Silicium-Zentrum ein stereogenes Zentrum darstellt und einer von vier Substituenten ein Metallkomplex-Fragment ist (Abbildung 1).



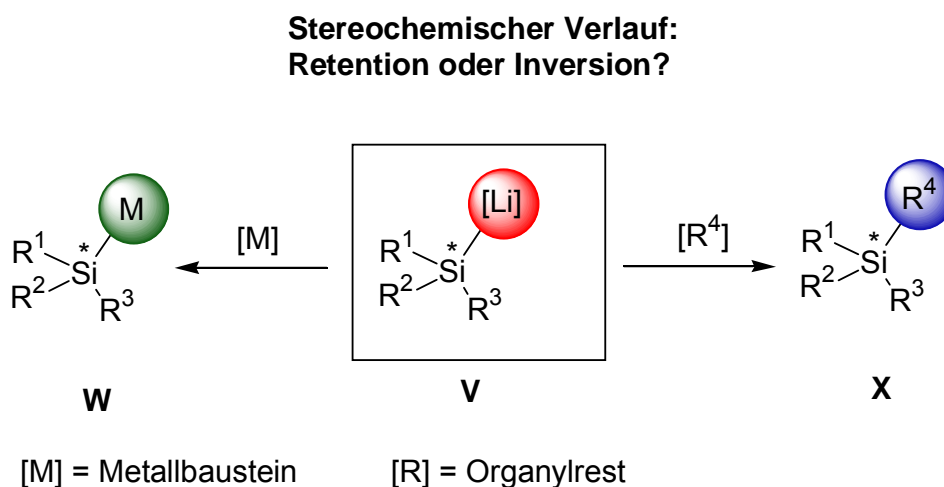
R = Organyl

**Abbildung 1** Chirale Silyllithium-Verbindung vom Typ **V**.

Trotz der frühen Anfänge der Studien über enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen sind nur wenige dieser Verbindungen literaturbekannt. Die bisher

vernachlässigte Kombination aus optischer Aktivität gepaart mit dem großen Synthesepotential von Silyllithium-Verbindungen soll verstärkt in dieser Arbeit studiert werden.

Der Begriff der *optischen Aktivität* ist in diesem Zusammenhang naheliegend, doch konnte aufgrund der hohen Reaktivität und Empfindlichkeit bis heute keine spezifische Drehung des linear polarisierten Lichtes einer enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung bestimmt werden. Auch deren stereochemische Reaktionsabläufe wurden bislang kaum untersucht. Dafür muss aber zunächst eines der beiden Enantiomere einer Silyllithium-Verbindung hochgradig angereichert und das stereogene Silicium-Zentrum dieses Enantiomers auf Elemente oder Metalle übertragen werden. Mit Hilfe enantiomerenangereicherter Verbindungen des Typs **V**, deren stereogene Silicium-Zentren als „chirale Sonden“ dienen, lässt sich somit ein Einblick in stereochemische Reaktionsabläufe gewinnen (Schema 8).

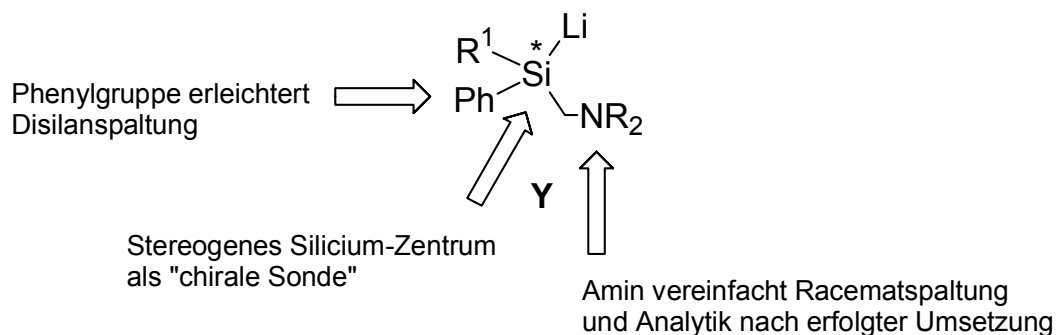


**Schema 8**

Die Konfiguration des stereogenen Zentrums von enantiomerenangereicherten Alkylolithium-Verbindungen, die isoelektronisch zu Aminen sind, ist aufgrund einer geringen Inversionsbarriere nicht sehr stabil. Bereits bei tiefen Temperaturen können Racemisierungsprozesse eintreten, die zu einem Verlust der Stereoinformation führen. Daher stellt bei der Darstellung von enantiomerenangereicherten Alkylolithium-Verbindungen die Stabilisierung der Konfiguration, neben der Handhabung der empfindlichen Verbindungen, das größte Problem dar. Ganz im Gegensatz dazu

besitzen die zu Phosphanen isoelektronischen Silyllithium-Verbindungen eine weitaus höhere Inversionsbarriere. Es gibt bislang jedoch nicht viele Untersuchungen über die Stabilität der Konfiguration von Silyllithium-Verbindungen. Die Arbeitsgruppe um *Lambert et al.* schätzte für ihr System die Inversionsbarriere auf mindestens 100 kJ/mol ab.[13] Die hohe Inversionsbarriere lässt ein großes synthetisches Potential von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen erwarten.

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden anhand einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung vom Typ **Y** durchgeführt, die durch Si–Si-Bindungsspaltung eines Disilans dargestellt wurde. Der Phenyl-Substituent der Silyllithium-Verbindung erleichtert diese Spaltung (siehe Kapitel 2.1.3). Die Racematspaltung des Disilans, ebenso wie die Analytik nach erfolgter Umsetzung der Silyllithium-Verbindung, wird durch den vorhandenen (Aminomethyl)-Substituenten ermöglicht, der eine Protonierung mit enantiomerenreinen Säuren erlaubt. Das stereogene Silicium-Zentrum kann als chirale Sonde einen Einblick in den stereochemischen Verlauf von Transformationen lithierter enantiomerenangereicherter Silane bieten (siehe Kapitel 4.2).



**Schema 9**

## 2. Kenntnistand

Seit über fünfzig Jahren wird über das Themengebiet der Silyllithium-Verbindungen berichtet. In den frühen fünfziger Jahren war es v. a. die Arbeitsgruppe um *H. Gilman*, die erste Ergebnisse auf diesem Gebiet publizierte.[14] Besonders in Bezug auf Darstellungsmöglichkeiten und Umsetzungen von Lithiosilanen mit Elektrophilen konnten erste grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden. *L. H. Sommer et al.* präsentierten in den frühen sechziger Jahren die erste enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung und stellten zugleich erste Ergebnisse zur Untersuchung des stereochemischen Reaktionsverlaufs dieser Verbindung vor. Rund zehn Jahre später war es die Arbeitsgruppe um *R. J. P. Corriu*, die eine weitere enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung darstellen konnte. Auch von dieser Arbeitsgruppe wurden erste grundlegende Studien des stereochemischen Reaktionsverlaufs durchgeführt. Erst in jüngster Zeit wurde die dritte bislang bekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung von *Y. Kawakami et al.* präsentiert und in Bezug auf ihren stereochemischen Reaktionsverlauf hin untersucht. Die vierte literaturbekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung konnte im eigenen Arbeitskreis von *D. Auer* dargestellt werden.

In diesem Kapitel soll zunächst ein Überblick über die **Darstellungsmöglichkeiten von Silyllithium-Verbindungen** gegeben werden. Dann werden die bisher bekannten Beispiele **enantiomerenangereicherter Silyllithium-Verbindungen** sowie deren Umsetzungen mit Elektrophilen vorgestellt. Weiterhin wird die **konfigurative Stabilität von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen** behandelt. In einem vierten Kapitel wird ein kurzer Überblick über verwandte **enantiomerenangereicherte Lithiumalkyle** gegeben.

Die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden kürzlich in Übersichtsartikeln von *K. Tamao* und *A. Kawachi* (1995), *P. D. Lickiss* und *C. M. Smith* (1995) und *A. Sekiguchi*, *V. Y. Lee* und *M. Nanjo* (2000) zusammengefasst.[15,16,17]

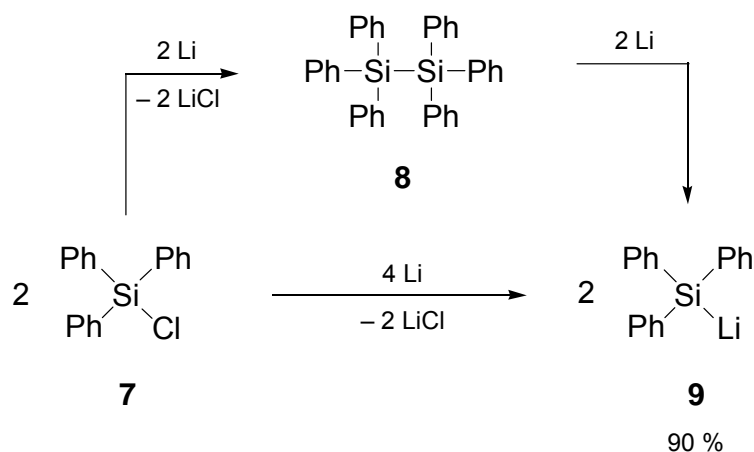
## 2.1. Darstellung von Silyllithium-Verbindungen

Bei der Darstellung von Silyllithium-Verbindungen können **sechs verschiedene Synthesewege** unterschieden werden:

- Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium
- Halogen-Lithium-Austausch an Halogensilanen mit Alkyllithium-Verbindungen
- Si–Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit elementarem Lithium
- Si–Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit Alkyllithium-Verbindungen
- Metall–Lithium-Austauschreaktionen
- Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium

### 2.1.1. Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium

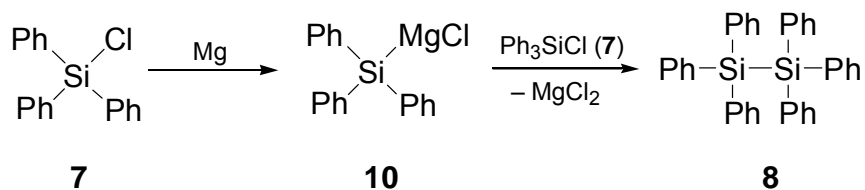
Chlorsilane reagieren in polaren Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, mit elementarem Lithium unter Bildung von Lithiumchlorid zu Silyllithium-Verbindungen. Der Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium ist zugleich der einfachste und damit auch gängigste Weg zur Herstellung von Arylsilyllithium-Verbindungen. Ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die von *H. Gilman et al.* entwickelte Umsetzung von Chlortriphenylsilan (**7**) mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran zu Triphenylsilyllithium (**9**) (Schema 10). Die Abfangreaktion von **7** mit Chlortrimethylsilan führte zu einer Ausbeute von 90 % des Abfangproduktes.[18]



Schema 10

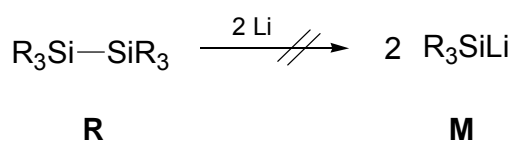
Es wird jedoch angenommen, dass diese Reaktion nicht in einem Reaktionsschritt direkt abläuft. Zwar wird zunächst Verbindung **9** gebildet, die jedoch mit noch nicht umgesetztem Chlortriphenylsilan (**7**) unter Bildung von Hexaphenyldisilan (**8**) reagiert. Schließlich findet bei Zugabe eines Überschusses an Lithium die homolytische Spaltung der Si–Si-Bindung von **8** unter Bildung von Triphenylsilyllithium (**9**) statt. Die Bildung des Disilans **8** als Zwischenprodukt der Reaktionskette wurde nachgewiesen.[18]

Die letzte Stufe der Reaktion ist der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Nur Alkalimetalle sind in der Lage das Disilan zu spalten. Verwendet man statt Lithium z. B. Magnesium, so bleibt die Reaktion auf der Stufe des Disilans stehen. *H. Gilman et al.* postulieren, dass in diesem Fall die Reaktion mit der Bildung eines „Silyl-Grignardreagenzes“ (**10**) beginnt, das mit noch vorhandenem Chlortriphenylsilan (**7**) zum entsprechenden Disilan **8** reagiert. Magnesium ist jedoch nicht in der Lage, die Si–Si-Bindung zu spalten (Schema 11).[18,19]



Schema 11

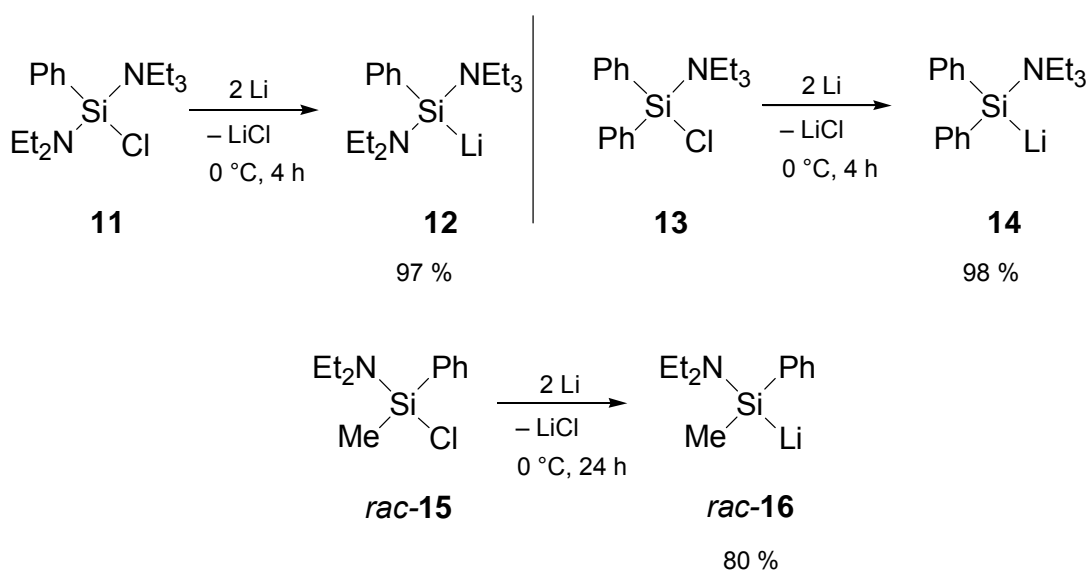
Ist das Disilan rein alkyl-substituiert, so wird es auch durch Alkalimetalle nicht gespalten. Die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) ist zu groß, um ein Elektron vom Metall aufnehmen zu können. Die Spaltung findet deshalb nur bei Disilanen statt, die mindestens eine Arylgruppe am Silicium-Atom tragen, so dass diese Methode begrenzt ist auf Chlorsilane, die mindestens eine Arylgruppe tragen (Schema 12).[15]



Für den Fall R = Alkyl

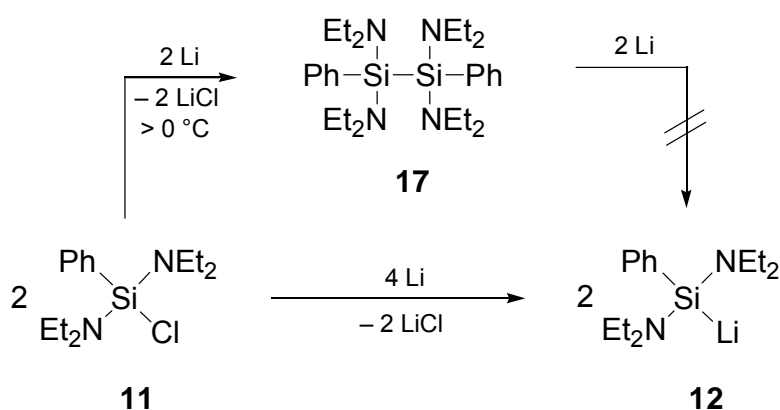
**Schema 12**

Wie neuere Arbeiten zeigen, ist auch die Darstellung funktionalisierter Silyllithium-Verbindungen durch die Reaktion von Chlorsilanen mit elementarem Lithium möglich. Dem Arbeitskreis um *K. Tamao* gelang mittels dieses Synthesewegs die Darstellung der ersten stabilen funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen (Schema 13). Als funktionelle Gruppen wurden aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber metallorganischer Reagenzien Amino-Substituenten verwendet.[20,21,22]



**Schema 13**

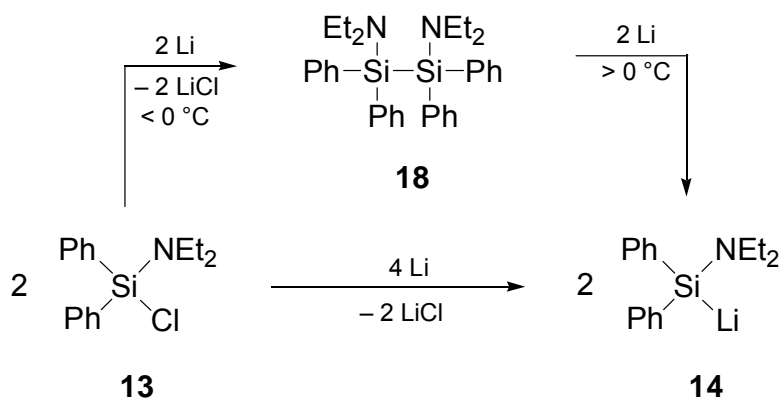
Eine genauere Betrachtung der Reaktionswege zu den beiden Silyllithium-Verbindungen **12** und **14** durch *C. Strohmann et al.* zeigt, dass die Synthese, ausgehend von Chlorsilanen, nicht zwangsläufig über die Stufe von Disilanen verlaufen muss. Die Autoren aus der eigenen Arbeitsgruppe schlagen für die Bildung der Silyllithium-Verbindung **12** folgenden Reaktionsweg vor:[23] Zunächst entsteht durch Reaktion des Chlorsilans **11** mit elementarem Lithium die Silyllithium-Verbindung **12**. Bei Temperaturen über 0 °C reagiert **12** mit dem Chlorsilan **11** zum Disilan **17**, dessen Spaltung nicht beobachtet werden konnte. Bei tieferen Temperaturen (< 0 °C) entsteht ebenfalls die Silyllithium-Verbindung **12**, die allerdings bei diesen Temperaturen nicht mit dem Chlorsilan **11** reagiert. Eine erfolgreiche Darstellung von **12** ist daher nur bei tiefen Temperaturen möglich. (Schema 14).



Schema 14

Ersetzt man eine der beiden Aminogruppen des Chlorsilans **11** durch eine Phenylgruppe, so ändern sich die Reaktivitäten deutlich. Für die Darstellung der Silyllithium-Verbindung **14** wird von *Strohmann et al.* vorgeschlagen, dass zunächst bei tiefen Temperaturen das Disilan **18** gebildet wird. Wurde die Reaktionstemperatur auf über 0 °C erhöht, so konnte aber jetzt die Spaltung der Si–Si-Bindung beobachtet werden (Schema 15).

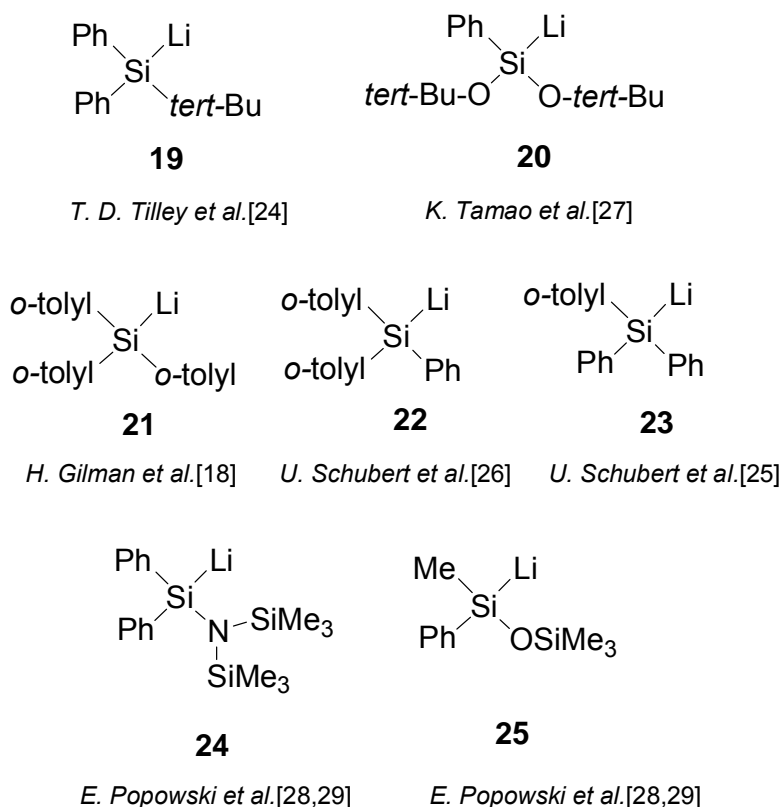




Schema 15

Die beiden zuvor vorgestellten Reaktionswege zeigen, dass eine Variation der Substituenten eine Veränderung der Reaktionsmechanismen zur Folge hat. Während das System **11** bei der Umsetzung mit Lithium ein nicht durch Lithium spaltbares Disilan erzeugt, wird im Falle von **13** davon ausgegangen, dass die Bildung der Silyllithium-Verbindung über eine Disilan-Zwischenstufe verläuft.

Neben der Darstellung von Triphenylsilyllithium (**9**) und den aminofunktionalisierten Lithiosilanen **12**, **14** und **16** konnten weitere Arylsilyllithium-Verbindungen mittels der vorgestellten Synthesemethode aus den entsprechenden Chlorsilanen synthetisiert werden. In der folgenden Abbildung sind einige Beispiele dargestellt.[18,24,25,26,27,28,29]



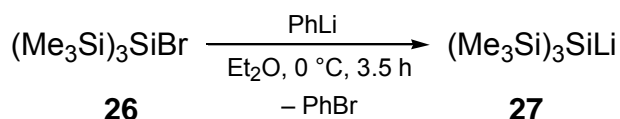
**Abbildung 2** Durch Halogen-Lithium-Austausch an Chlorsilanen mit elementarem Lithium dargestellte Silyllithium-Verbindungen **19-25**.

Ein Nachteil der Syntheseroute über die Chlorsilane ist die Bildung von Lithiumsalzen als Nebenprodukte und hauptsächlich die Limitierung auf Systeme, die mindestens eine Arylgruppe am Silicium-Atom tragen müssen.

### 2.1.2. Halogen-Lithium-Austausch an Halogensilanen mit Alkyllithium-Verbindungen

Beim Halogen-Lithium-Austausch entsteht neben der Silyllithium-Verbindung Lithiumchlorid als Nebenprodukt, was sich bei weiteren Umsetzungen als problematisch erweisen kann. In einigen Fällen ist darüber hinaus die Silicium-Chlor-Bindung nicht reaktiv genug für eine direkte Lithiierung. Unter diesen Umständen kann der Einsatz von Organolithium-Reagenzien erforderlich sein, die eine Austauschreaktion mit dem Tris(organyl)halogensilan eingehen. Dabei wird neben der Silyllithium-Verbindung auch ein Organylhalogenid gebildet. Dieser Weg der Darstellung von Silyllithium-Verbindungen hat sich jedoch nicht etabliert.

Daher wurde nur ein Beispiel für diesen Reaktionstyp gefunden: die Umsetzung von 2-Brom-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-trimethylsilyltrisilan (**26**) mit Phenyllithium in Diethylether bei 0 °C, bei der als Produkt die Silyllithium-Verbindung **27** und Phenylbromid gebildet wird (Schema 16). Angaben über die Ausbeute von **27** werden in der Literatur nicht gemacht.[30,31]

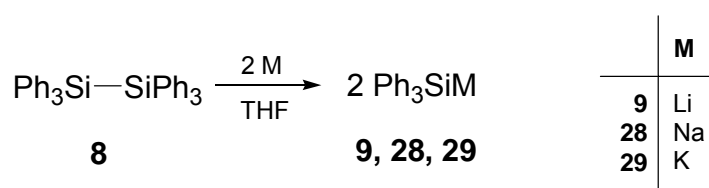


Schema 16

### 2.1.3. Si–Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit elementarem Lithium

Der Reaktionstyp der **Disilanspaltung**, bei der durch Spaltung der Si–Si-Bindung mit Lithium die entsprechenden Silyllithium-Verbindungen gebildet werden, war eine der ersten erfolgreichen Synthesemethoden für diese Verbindungen. Diese Methode eignet sich besonders zur Herstellung von halogenfreien Lösungen dieser Reagenzien, da im Vergleich zu den in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 vorgestellten Umsetzungen keine Lithiumsalze gebildet werden. Bei der Disilanspaltung wird oft Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gewählt, da man im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Diethylether oder Dimethoxyethan, bessere Ausbeuten erzielt.

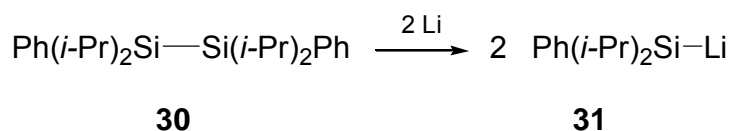
Der Arbeitsgruppe um *H. Gilman* gelang die Umsetzung von Hexaphenyldisilan (**8**) mit elementarem Lithium zur Silyllithium-Verbindung **9**. Diese Reaktion ist auch auf die Alkalimetalle Natrium und Kalium übertragbar (Schema 17). [32,33] Die Ausbeuten der Abfangprodukte mit Chlortrimethylsilan betragen rund 75 %.



Schema 17

Die Si–Si-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium ist – wie beschrieben – begrenzt auf Disilane, die mindestens einen Aryl-Substituenten oder eine Trimethylsilylgruppe am Silicium-Atom tragen. Ist das Disilan rein alkyl-substituiert, so wird die Si–Si-Bindung des Disilans nicht durch das entsprechende Metall gespalten.[32,33] Triphenylsilylmetall-Verbindungen werden sehr häufig hergestellt und wurden schon für alle Alkalimetalle, mit Ausnahme von Francium, synthetisiert (Schema 17).

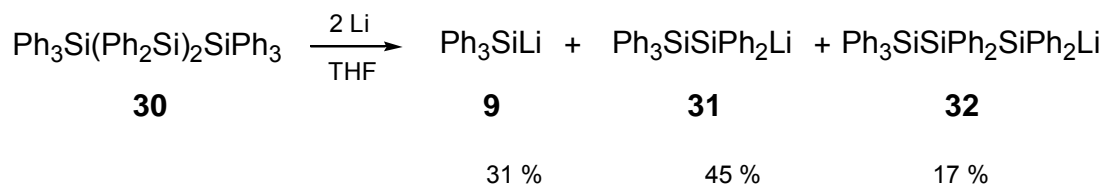
*J. B. Lambert* versetzte 1,1,2,2-Tetra-*iso*-propyl-1,2-diphenyldisilan (**30**) mit elementarem Lithium und konnte auf diesem Weg Di-*iso*-propylphenylsilyllithium (**31**) darstellen (Schema 18).[13]



Schema 18

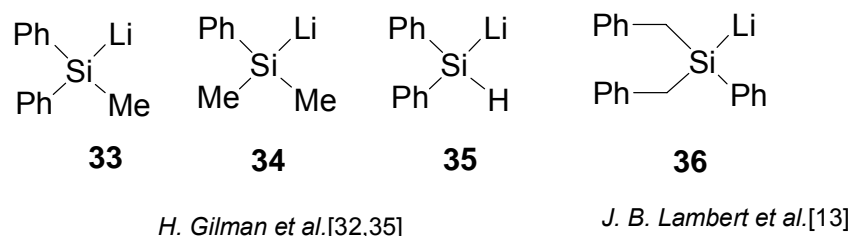
Anhand der Verbindung **31** konnten die ersten experimentell bestimmten Informationen über Inversionsbarrieren von Silylanionen gewonnen werden (siehe Kapitel 2.3).[13]

Neben Disilanen können auch Oligosilane mit elementarem Lithium gespalten werden. Die Arbeitsgruppe um *H. Gilman* beobachtete bei diesen Reaktionen jedoch keine selektiven Spaltungen der vorhandenen Si–Si-Bindungen, sondern Produktgemische (Schema 19).[34]



Schema 19

Die folgende Abbildung zeigt weitere Beispiele von Silyllithium-Verbindungen, die mittels dieses Reaktionstyps dargestellt wurden.[32,13,35].

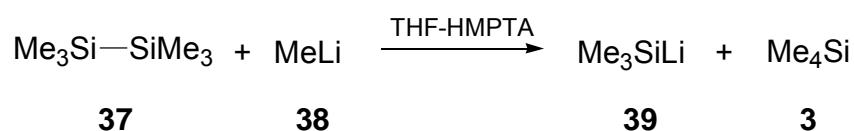


**Abbildung 3** Durch Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit elementarem Lithium dargestellte Silyllithium-Verbindungen **33-36**.

#### 2.1.4. Si–Si-Bindungsspaltung an Disilanen mit Alkylolithium-Verbindungen

Für eine Darstellung von rein alkyl-substituierten Silyllithium-Verbindungen ist der Reaktionsweg über eine Disilanspaltung mit elementarem Lithium nicht geeignet. Um die entsprechenden Silyllithium-Verbindungen zu erhalten, werden Alkylolithium-Verbindungen, wie z. B. Methyllithium (**38**), zur Spaltung der Si–Si-Bindung eingesetzt.

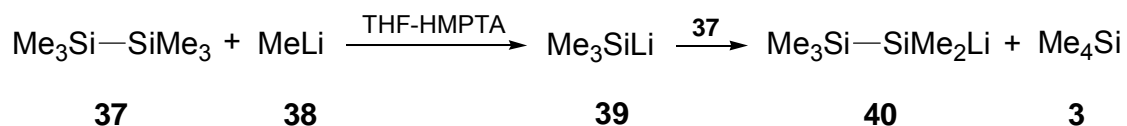
*W. C. Still* gelang es als erstem eine zufriedenstellende Darstellungsmethode für rein alkylsubstituierte Silyllithium-Verbindungen zu entwickeln. Ausgehend von Hexamethyldisilan (**37**) und Methyllithium (**38**) konnte in einem THF/HMPTA-Gemisch Lithiotrimethylsilan (**39**) dargestellt werden. (Schema 20). [36]



**Schema 20**

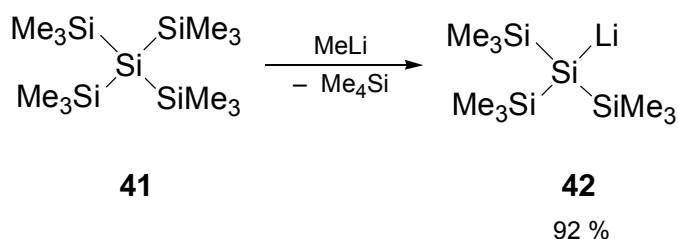
Eine wichtige Reaktionsbedingung bei dieser Umsetzung ist die Anwesenheit von HMPTA, welches als stark koordinierendes Addukt fungiert und die Silyllithium-Verbindung **39** stabilisiert. Bei dieser Reaktion muss jedoch sehr genau auf die Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, Temperatur) geachtet werden, da sonst das

gebildete Lithiotrimethylsilan (**39**) in einer Folgereaktion mit noch unverbrauchtem Hexamethyldisilan (**37**) weiterreagiert (Schema 21).[37]



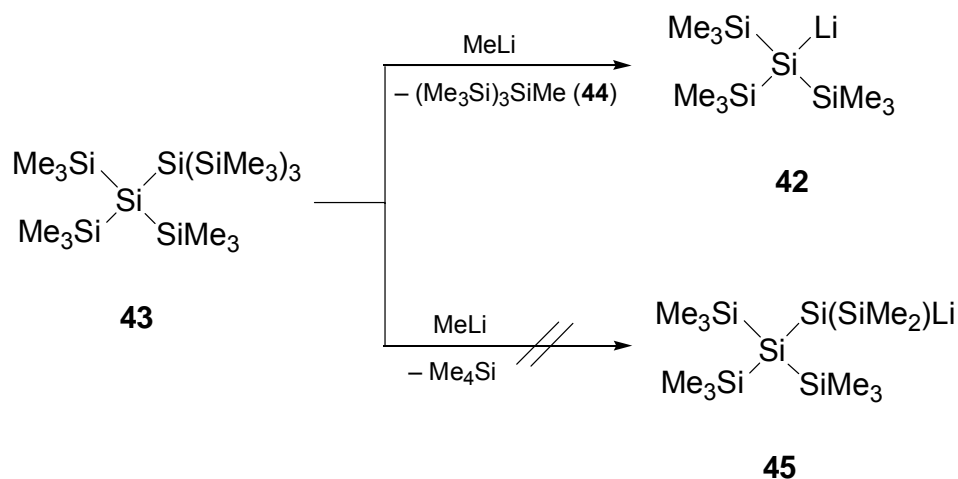
Schema 21

Die Arbeitsgruppen um *H. Gilman* und *A. G. Brook* untersuchten die Si-Si-Spaltung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**41**) mit Methyllithium (Schema 22). Bei dieser Reaktion wird eine von vier Si-Si-Bindungen gespalten, wobei Tetramethylsilan und Tris(trimethylsilyl)silyllithium (**42**) gebildet wird.[38]



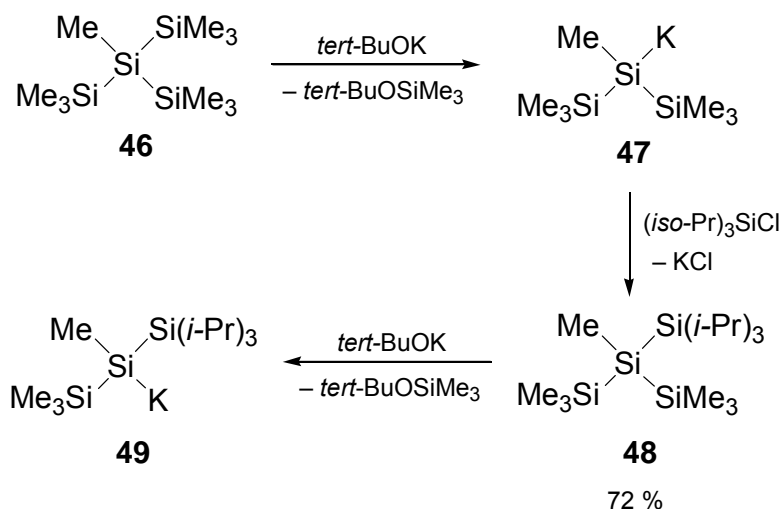
Schema 22

*H. Gilman et al.* [39] – und später *Y. Apeloig et al.* – [40] erkannten, dass bei ihren Systemen, die „innere“ und „äußere“ Si-Si-Bindungen enthalten, bevorzugt die „inneren“ Si-Si-Bindungen gespalten werden. Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**43**) reagiert mit Methyllithium zu Tris(trimethylsilyl)methylsilan (**44**) und Tris(trimethylsilyl)silyllithium (**42**) und nicht z. B. zu **45** und Tetramethylsilan (Schema 23).



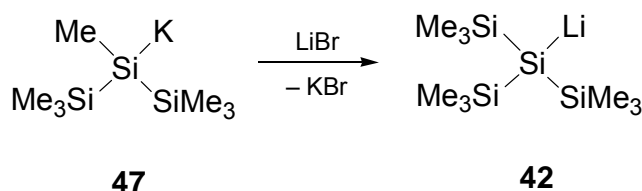
Schema 23

Die Arbeitsgruppe um *C. Marschner* wählte Kalium-*tert*-butanolat als Spalt- bzw. Metallierungsreagenz anstelle von Methyllithium.[41] Die Reaktion des Oligosilans **46** mit Kalium-*tert*-butanolat ergab analog zur Reaktion mit Methyllithium (siehe Schema 23) die Silylkalium-Verbindung **47**. Mit Hilfe dieses Reaktionstyps ist es möglich, selektiv eine im Molekül vorhandene Trimethylsilylgruppe gegen eine sterisch anspruchsvollere Silylgruppe auszutauschen. Dazu wird Verbindung **47** mit einem Chlorsilan versetzt. Im Anschluss kann eine weitere (Trimethylsilyl)gruppe mit Kalium-*tert*-butanolat abgespalten und so selektiv Systeme vom Typ  $(\text{SiMe}_3)_{3-n}\text{SiMe}(\textit{iso-Pr}_3\text{Si})_n$  aufgebaut werden (Schema 24).



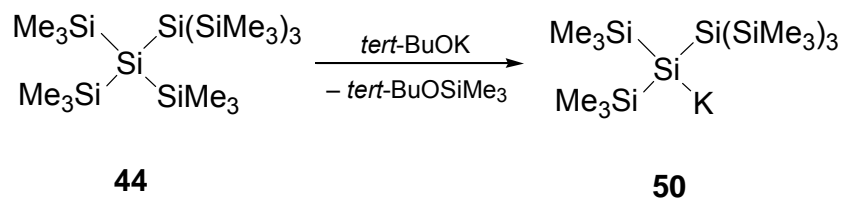
Schema 24

Die Silylkalium-Verbindungen, wie z. B. **47**, lassen sich anschließend durch Reaktion mit Lithiumbromid in einer Metathesereaktion zu den entsprechenden Silyllithium-Verbindungen, wie z. B. **42**, umsetzen (Schema 25).



Schema 25

Wurde Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**44**) mit Kalium-*tert*-butanolat umgesetzt, so konnte, im Gegensatz zur Spaltung von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**44**) mit Methyllithium (siehe Schema 23), die Silylkalium-Verbindung **50** und *tert*-Butoxytrimethylsilan gewonnen werden, d. h. im Gegensatz zu den Systemen von *H. Gilman* und *Y. Apeloig* wurde ausschließlich eine von den Autoren als „äußere“ Si–Si-Bindung bezeichnete Bindung gespalten (Schema 26).[41]



Schema 26

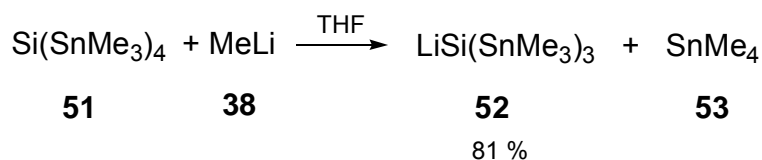
### 2.1.5. Metall–Lithium-Austauschreaktionen

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Silyllithium-Verbindungen sind Metathese- und Transmetallierungsreaktionen, bei denen das Metallkomplex-Fragment einer Silylmetall-Verbindung durch ein Lithiumkomplex-Fragment ausgetauscht wird. Bis heute sind Reaktionen dieser Art nur mit den Metallen Zinn, Quecksilber und Cobalt bekannt.

Für die Darstellung von Silyllithium-Verbindungen mittels eines Zinn-Lithium-Austausches, ausgehend von Stannosilanen, gibt es in der Literatur weitaus mehr

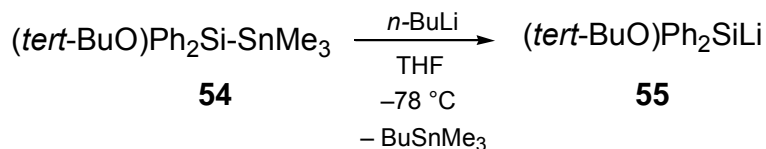


Beispiele als für die Darstellungsmethoden mittels Quecksilber-Lithium- bzw. Cobalt-Lithium-Austausch. Die Arbeitsgruppe um *T. D. Tilley* versetzte z. B. das Stannosilan **51** mit Methyllithium (**38**), wobei unter Austausch eines der vier Stanno-Substituenten die Silyllithium-Verbindung **52** und Tetramethylzinn (**53**) gebildet wurden (Schema 27).[42]



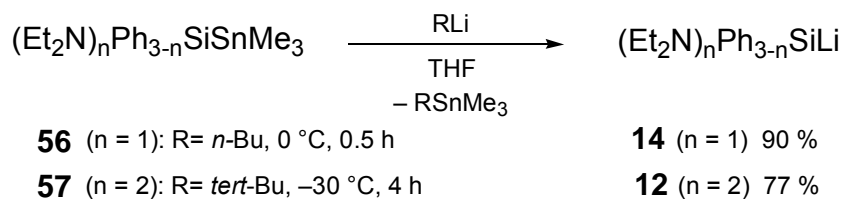
Schema 27

Im Arbeitskreis von *K. Tamao* wurde die Reaktion von Trimethylstanno-*tert*-butoxysilan (**54**) mit *n*-Butyllithium entwickelt, bei der die Silyllithium-Verbindung **55** gebildet wird. Abfangreaktionen mit Chlortrimethylsilan wurden durchgeführt, bei der das entsprechende Disilan mit einer Ausbeute von 70 % isoliert werden konnte (Schema 28).[43]



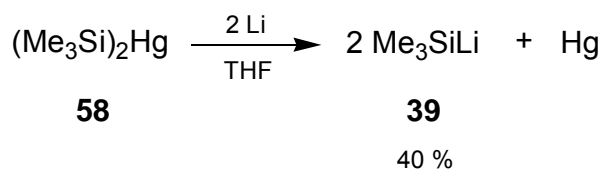
Schema 28

Studien, ebenfalls aus der Arbeitsgruppe um *K. Tamao*, zeigen, dass auch die Synthese von funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen mittels Zinn-Lithium-Austauschreaktionen möglich ist. So können die amino-funktionalisierten Systeme **56** bzw. **57** mit *n*-Butyllithium bzw. *tert*-Butyllithium zu den entsprechenden amino-funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen **14** und **12** mit Ausbeuten von 90 bzw. 77 % umgesetzt werden (Schema 29).[44]



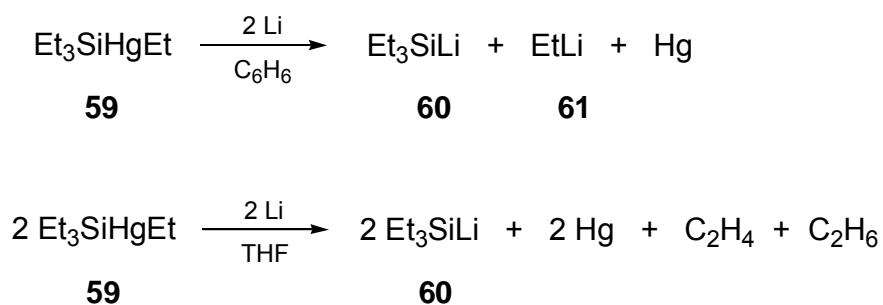
Schema 29

*E. Hengge et al.* bieten, im Gegensatz zur Disilanspaltung mit Methyllithium/HMPTA (siehe Kapitel 2.1.4), durch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber (**58**) mit Lithiummetall eine alternative Darstellungsmethode für Trimethylsilyllithium (**39**) (Schema 30).[45]



Schema 30

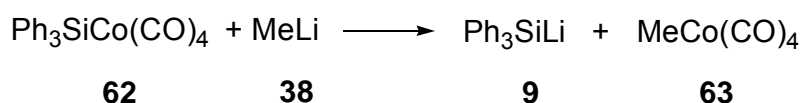
Analog dazu ist die Darstellung von Triethylsilyllithium (**60**) durch Umsetzung von  $\text{Et}_3\text{SiHgEt}$  (**59**) mit Lithium möglich. Neben Triethylsilyllithium (**60**) entsteht jedoch auch Ethyllithium (**61**) im Lösungsmittel Benzol. Wählt man als Lösungsmittel Tetrahydrofuran, so erhält man ebenfalls die Silyllithium-Verbindung **60**, in diesem Fall jedoch überraschenderweise ohne Nebenprodukte (Schema 31).[46]



Schema 31

Die langen Reaktionszeiten von 24 bis 48 Stunden und die Verwendung von Quecksilber machen diese Syntheseroute zu Silyllithium-Verbindungen jedoch zu einer wenig attraktiven Darstellungsmethode.

Mittels eines Cobalt-Lithium-Austausches gelang es *R. J. P. Corriu* z. B. Triphenylsilyllithium (**9**) darzustellen. Dazu wurde der Silyl-Cobalt-Komplex **62** mit Methyl-lithium (**38**) umgesetzt und man erhielt die Silyllithium-Verbindung **9** und den Cobalt-Komplex **63** (Schema 32).[47] Abfangreaktionen von **9** mit Allylbromid führten mit einer Ausbeute von 41 % zum entsprechenden Allylsilan.

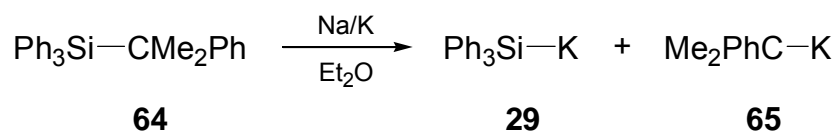


Schema 32

### 2.1.6. Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium

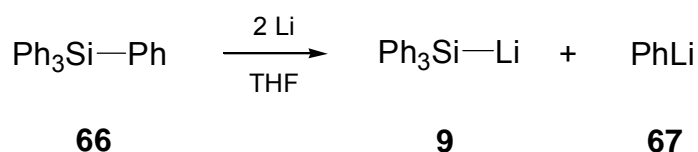
Die Si–C-Bindungsspaltung zur Darstellung von Silyllithium-Verbindungen ist in der Literatur kaum beschrieben, da die meisten Silicium–Kohlenstoff-Bindungen stabil sind gegenüber Alkalimetallen – und Lithium im Speziellen. Daher gibt es bis heute nur wenige bekannte Lithiosilane, die durch diese Art von Spaltung dargestellt werden können. Si–C-Bindungsspaltungen sind nur erfolgreich, wenn dem Reaktionsgemisch koordinierende Zusätze, wie HMPTA, beigefügt werden. Spaltungen durch Alkalimetalle in reinem Tetrahydrofuran sind kaum bekannt.

Die erste erfolgreiche Synthese von Silylmetall-Verbindungen durch Si–C-Bindungsspaltung gelang der Arbeitsgruppe um *R. A. Benkeser*. [48] Diese Reaktion ist historisch sehr bedeutsam, da sie die erste erfolgreiche Synthesemethode von Silylmetall-Verbindungen überhaupt war. [15] Durch Spaltung von [1-Methyl-1-(phenylethyl)]triphenylsilan (**64**) mittels einer Natrium-Kalium-Legierung in Tetrahydrofuran wurde die entsprechende Silylkalium-Verbindung **29** und die Alkylkalium-Verbindung **65** gebildet (Schema 33).



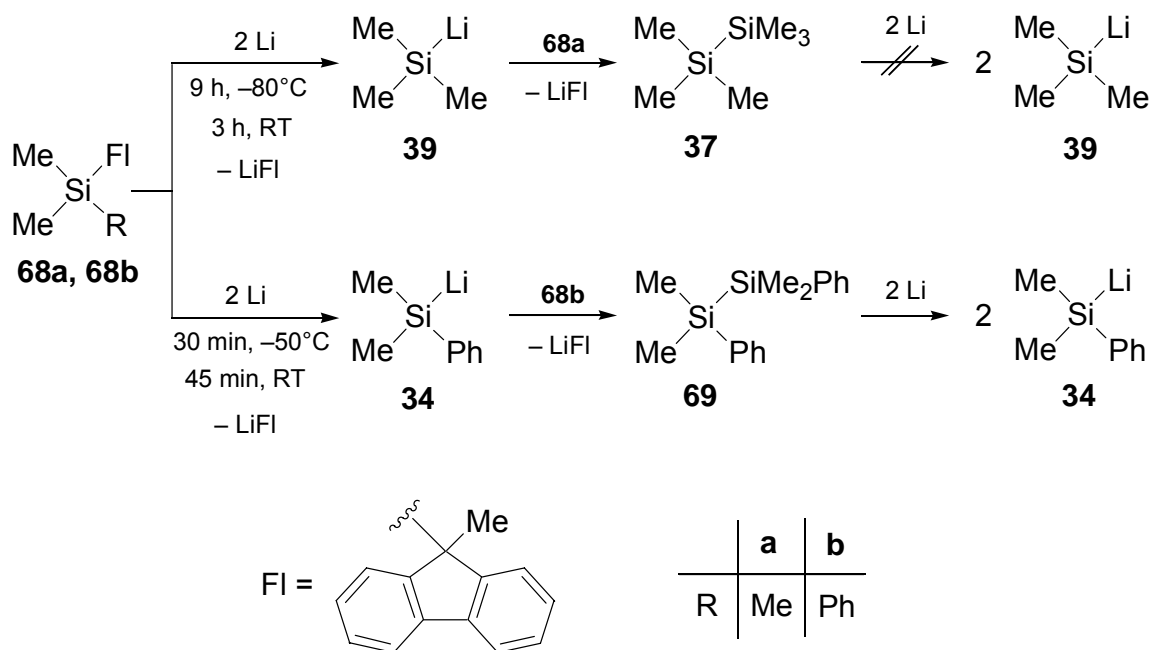
Schema 33

Die Arbeitsgruppe um *M. Porchia* beschreibt die Spaltung von Tetraphenylsilan (**66**) mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran unter Abspaltung einer Phenylgruppe zu Triphenylsilyllithium (**9**) und Phenyllithium (**67**) (Schema 34).[49]



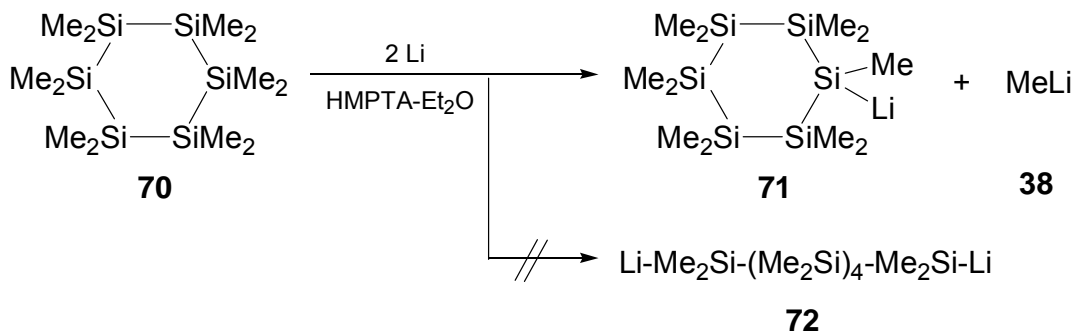
Schema 34

*D. Auer* aus der eigenen Arbeitsgruppe untersuchte die Möglichkeit einer Si-C-Bindungsspaltung an (9-Methylfluorenyl)-substituierten Organosilanen.[50,51] Ihm gelang die Spaltung von Trimethyl-(9-methylfluorenyl)silan (**68a**) und Dimethyl-(9-methylfluorenyl)phenylsilan (**68b**) mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran zu den beiden Silyllithium-Verbindungen **39** und **34** (Schema 35). Diese reagierten jedoch zum Teil mit noch vorhandenem Edukt **68a** bzw. **68b** weiter zu den beiden Disilanen Hexamethyldisilan (**37**) und 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (**69**). Unter den gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich nur das aryl-substituierte Disilan **69** mit Lithium spalten (zu **34**), nicht jedoch Hexamethyldisilan (**37**) (siehe Kapitel 2.1.1). Aufgrund dieser ablaufenden Nebenreaktionen sind die Ausbeuten der Silyllithium-Verbindungen **39** bzw. **34** gering. Die Ausbeute des Abfangproduktes von **39** mit Chlordimethylphenylsilan beträgt 20 % und die des Abfangproduktes von **34** mit Chlortrimethylsilan lediglich 13 %.



Schema 35

Die Arbeitsgruppe um *A. L. Allred* behandelte Dodecamethylcyclohexasilan (**70**) mit elementarem Lithium in einem HMPTA-Diethylether Gemisch (Verhältnis 1:1) für 12 Stunden bei Raumtemperatur (Schema 36).<sup>[52]</sup> Verbindung **70** enthält sowohl Si–C- als auch Si–Si-Bindungen. Es stellte sich daher die Frage, welche Bindung gespalten wird. Durch Si–C-Bindungsspaltung einer der Si–C-Bindungen entstand die Cyclohexasilyllithium-Verbindung **71** und Methyllithium (**38**). Verbindung **72** hingegen, die aus einer Si–Si-Bindungsspaltung resultieren würde, konnte nicht beobachtet werden.

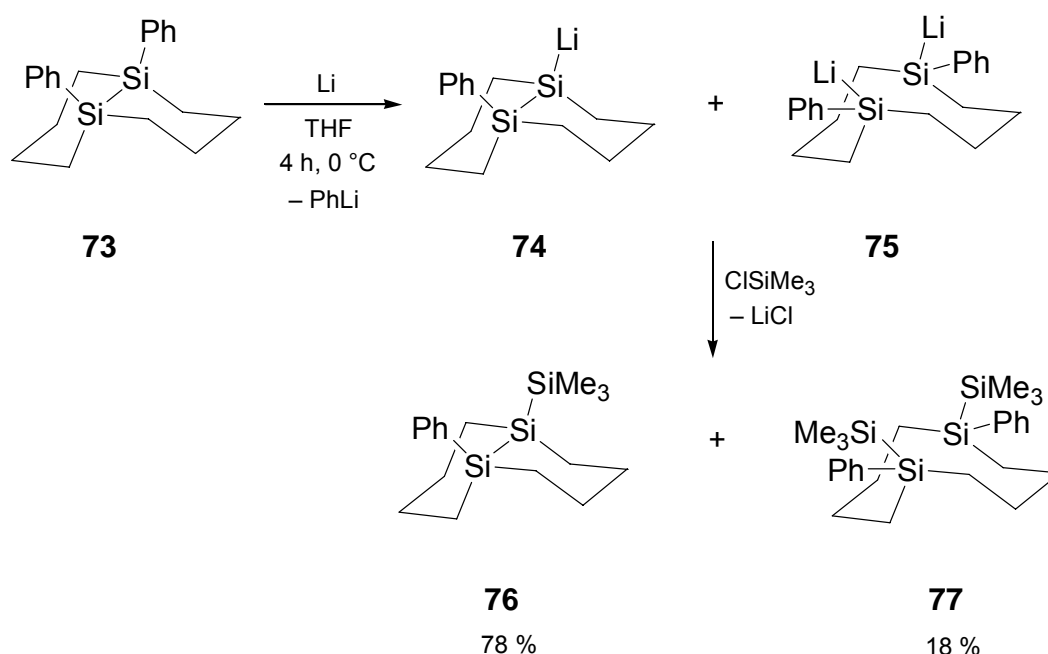


Schema 36

Eine weitere Si–C-Bindungsspaltung von Verbindung **71** ließ sich auch bei einem Überschuss an Lithium nicht beobachten. **71** wurde mit verschiedenen Abfangreagenzien, wie z. B. Ethylbromid oder Chlortrimethylsilan, versetzt. Es konnten jeweils Ausbeuten um 50 % bestimmt werden. Diese Reaktion ist eines von zwei bisher bekannten Beispielen für eine erfolgreiche Synthese von cyclischen Silyllithium-Verbindungen.

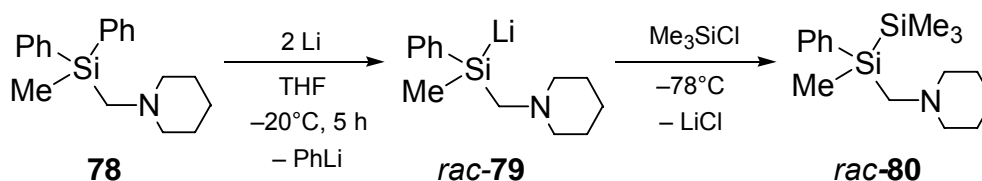
Die interessante Reaktion, bei der eine Disilyllithium-Verbindung mittels Si–C-Bindungsspaltung dargestellt werden konnte, wurde in der Arbeitsgruppe um *K. Tamao* entwickelt. Bei dieser Reaktion wird ein bicyclisches Disilan (**73**), das zwei Phenylgruppen trägt, mit elementarem Lithium gespalten (Schema 37).<sup>[53]</sup>

Das Diphenyldisilan **73**, das sowohl Si–Si- als auch Si–C-Bindungen enthält, wurde mit einem Überschuss an Lithium versetzt und nach 4 Stunden Reaktionszeit bei 0 °C mit Chlortrimethylsilan abgefangen. Als Abfangprodukte wurden in einem Produktverhältnis von 8:2 das aus der Si–C-Bindungsspaltung resultierende Trisilan **76** und das als Nebenprodukt aus einer Si–Si-Spaltung hervorgehende Bisdisilan **77** isoliert.



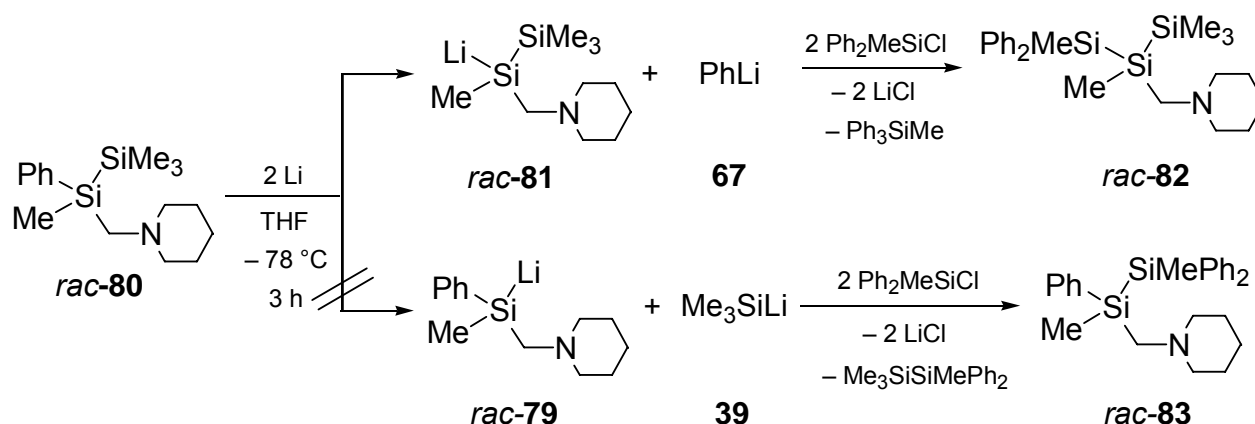
Schema 37

D. Auer aus der eigenen Arbeitsgruppe beobachtete eine ähnliche Reaktion bei dem (aminomethyl)-funktionalisierten Silan **78**, das in Tetrahydrofuran bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit elementarem Lithium versetzt und 5 Stunden gerührt wurde. Dabei wurde nach Abspaltung einer Phenylgruppe die Silyllithium-Verbindung *rac*-**79** gebildet. Nach Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan konnte das entsprechende Abfangprodukt *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**80**) isoliert werden (Schema 38).[54]



Schema 38

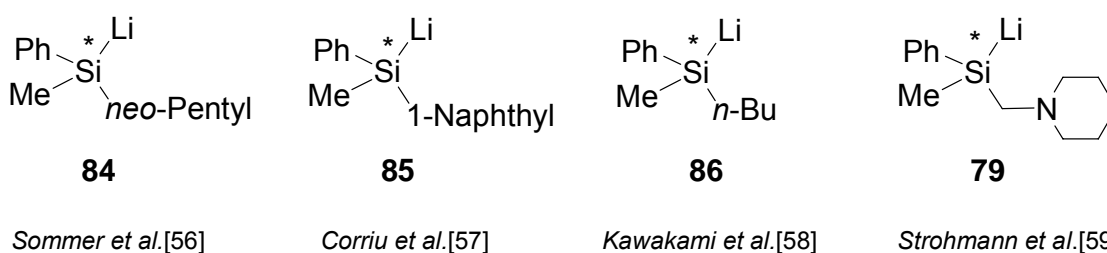
Das Disilan *rac*-**80**, das Si–C- und Si–Si-Bindungen enthält, wurde für eine weitere Spaltungsreaktion in Tetrahydrofuran mit Lithium versetzt und 3 Stunden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dabei erfolgte auch in diesem Fall eine Abspaltung der Phenylgruppe durch Si–C-Bindungsspaltung. Eine Si–Si-Spaltung konnte nach Abfangreaktionen mit Chlormethyldiphenylsilan nicht beobachtet werden. Die beiden Abfangprodukte 1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-**82**) und Methyltriphenylsilan konnten identifiziert werden (Schema 39).



Schema 39

## 2.2. Literaturbekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen: Darstellung und Umsetzungen

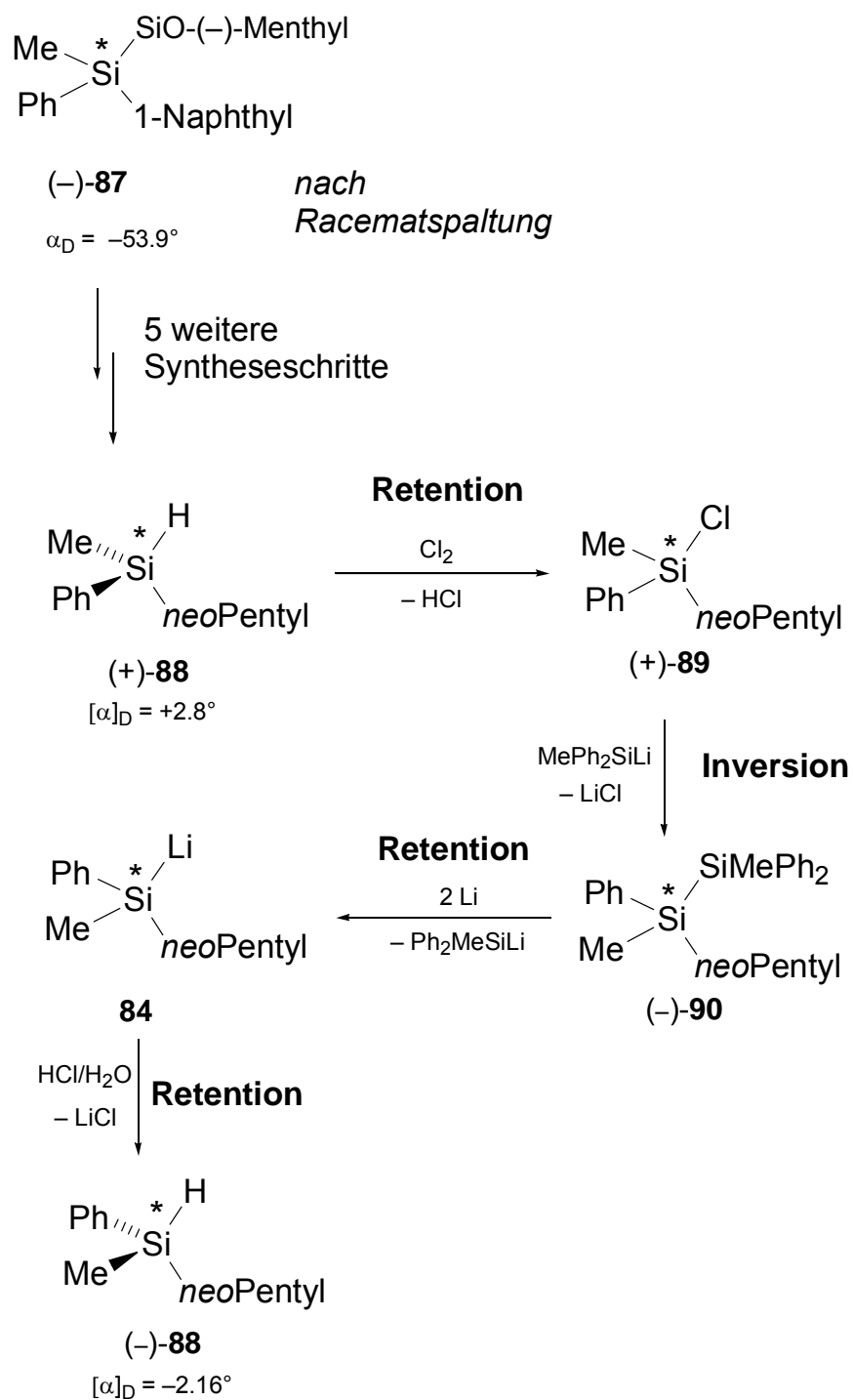
In diesem Kapitel sollen alle bisher literaturbekannten enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen im Hinblick auf ihre Darstellung und die bisher an ihnen studierten Umsetzungen vorgestellt werden. Eine Literatur-Recherche [55] erbrachte vier Beispiele solcher Verbindungen (Abbildung 4).



**Abbildung 4** Literaturbekannte hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen.

Es ist bislang nur vier Arbeitsgruppen, einschließlich der eigenen, gelungen, enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen darzustellen.[56,57,58,59] *L. H. Sommer et al.* präsentierten in den frühen sechziger Jahren die erste chirale Silyllithium-Verbindung (**84**) in enantiomerenangereicherter Form und stellten zugleich auch erste Ergebnisse zur Untersuchung des stereochemischen Reaktionsverlaufs dieser Verbindung vor.[56] Die Synthese der Verbindung Methyl(*neo*-pentyl)phenylsilyllithium (**84**) gelang über eine dreistufige Synthesefolge ausgehend von dem chiralen Silan (+)-**88** (Schema 40). (+)-**88** selbst wurde, ausgehend von (–)-**87**, das durch Racematspaltung von *rac*-(Methoxymethyl(1-naphthyl)phenylsilan mit (–)-Menthol [56,60] erhalten wurde, in fünf weiteren Syntheseschritten dargestellt. [61,62] Aus der Arbeit von *L. H. Sommer* wird jedoch nicht klar, wie hoch die Enantiomerenanreicherung der Startverbindung (+)-**88** ist.





Schema 40

(+)-88 wurde zunächst einer Chlorierung unterzogen und unter Retention zum chiralen Chlorsilan (+)-89 umgesetzt. Der stereochemische Verlauf dieser Reaktion

wurde von den Autoren unter Anwendung der sogenannten *Fredga-Methode*<sup>1</sup> als Retention bestimmt.[63,64] Diese wurde jedoch auf vergleichbare Derivate von (+)-**88** und (+)-**89** angewandt, und nicht auf die untersuchten Systeme (+)-**88** und (+)-**89** selbst. Der beschriebene stereochemische Reaktionsverlauf beruht also letztendlich auf einer Annahme der Autoren. Der zweite Reaktionsschritt, der zum optisch aktiven Disilan (–)-**90** führt, sollte nach *L. H. Sommer* unter Inversion ablaufen, da bereits ähnliche Reaktionen mit solch starken Nucleophilen und Elektrophilen mit guten Abgangsgruppen unter Inversion verliefen.[56] Auch dieser Reaktionsverlauf beruht somit auf einer Annahme der Autoren, genau wie der letzte Syntheseschritt dieser Reaktionsfolge, der, so *L. H. Sommer*, letztendlich unter Retention über eine Si–Si-Bindungsspaltung von (–)-**90** mit elementarem Lithium zur enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **84** führt (Schema 40).

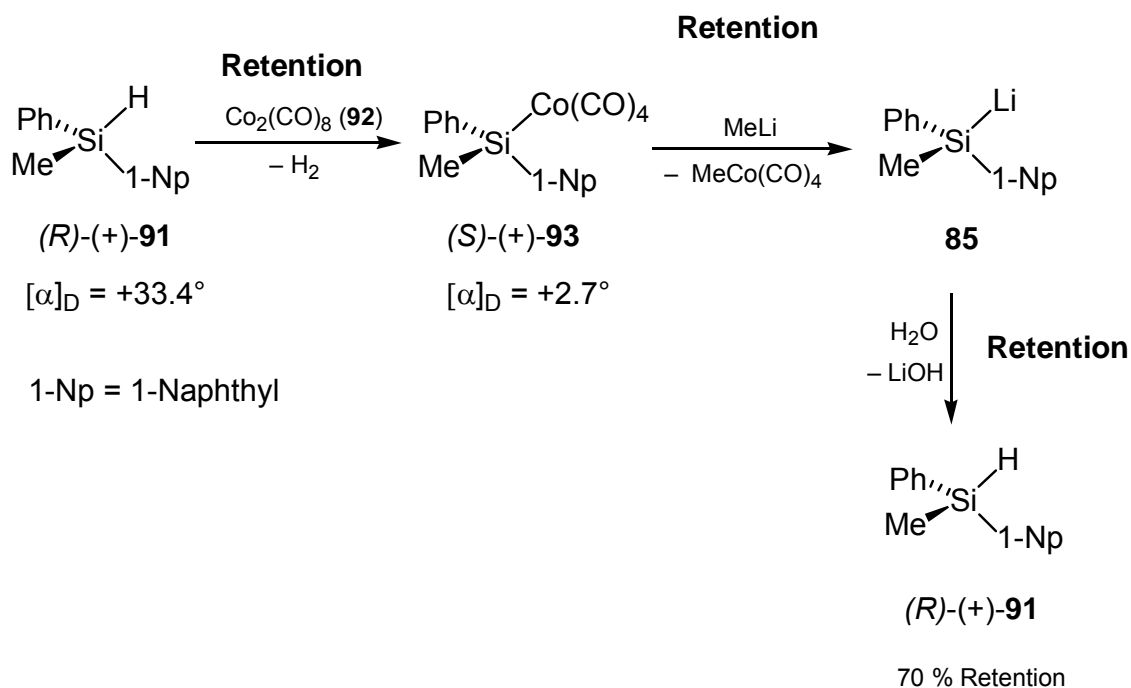
Die nun folgende Umsetzung von **84** mit wässriger HCl-Lösung zum *neo*-Pentylsilan (–)-**88** war die erste in der Literatur beschriebene Reaktion einer enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung überhaupt mit einem Elektrophil. Interessant ist die Betrachtung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktion, obwohl die absoluten Konfigurationen der beteiligten Reaktionspartner (–)-**90**, **84** bzw. (–)-**88** nicht bestimmt werden konnten. Für das *neo*-Pentylsilan (+)-**88**, das am Anfang der beschriebenen Synthesekette steht (Schema 40), wurde eine spezifische Drehung von +2.81° bestimmt. Die spezifische Drehung des Silans (–)-**88**, erhalten aus der Reaktion der Silyllithium-Verbindung **84** mit wässriger HCl-Lösung, betrug –2.16°. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass das Silan **88** zu Beginn der Transformationen eine entgegengesetzte absolute Konfiguration am Silicium-Zentrum besitzt. Darüber hinaus ist ein Verlust an Enantiomerenreinheit während der gesamten Reaktionsfolge zu beobachten. Nachdem jedoch zwischen Racematspaltung und Disilanspaltung mehrere Transformationen unter Einbeziehung des stereogenen Silicium-

<sup>1</sup> Die *Fredga-Methode* ermöglicht die Zuordnung der relativen Konfigurationen zwischen zwei optisch aktiven Substanzen mit ähnlicher Struktur aufgrund unterschiedlichem Phasenverhalten. Die Arbeitsgruppe um *K. Mislow* hat sich mit dieser Methode ausgiebig beschäftigt.[63] Der von *L. H. Sommer* beschriebene Fall ist der so genannte „*Mislow's Fall 2*“, in welchem die optischen Isomere zweier isomorpher Substanzen feste Lösungen ergeben, wenn sie die gleiche Konfiguration besitzen, und ein Eutektikum, wenn sie entgegengesetzte Konfigurationen aufweisen.

Zentrums stattfanden, ist nicht klar, in welchem Schritt der Verlust an Enantiomerenreinheit auftritt.

Der Argumentation der Autoren zu Folge sollte die Reaktion der enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung mit HCl unter Retention verlaufen. Letztendlich beruht jedoch auch diese Reaktion nur auf einer Annahme. Nur von einer entgegengesetzten Konfiguration der Startverbindung (+)-**88** und des erhaltenen Silans (–)-**88** kann mit Sicherheit ausgegangen werden. Von *L. H. Sommer* wurden keine weiteren Umsetzungen der Silyllithium-Verbindung **84** mit anderen Reagenzien beschrieben.

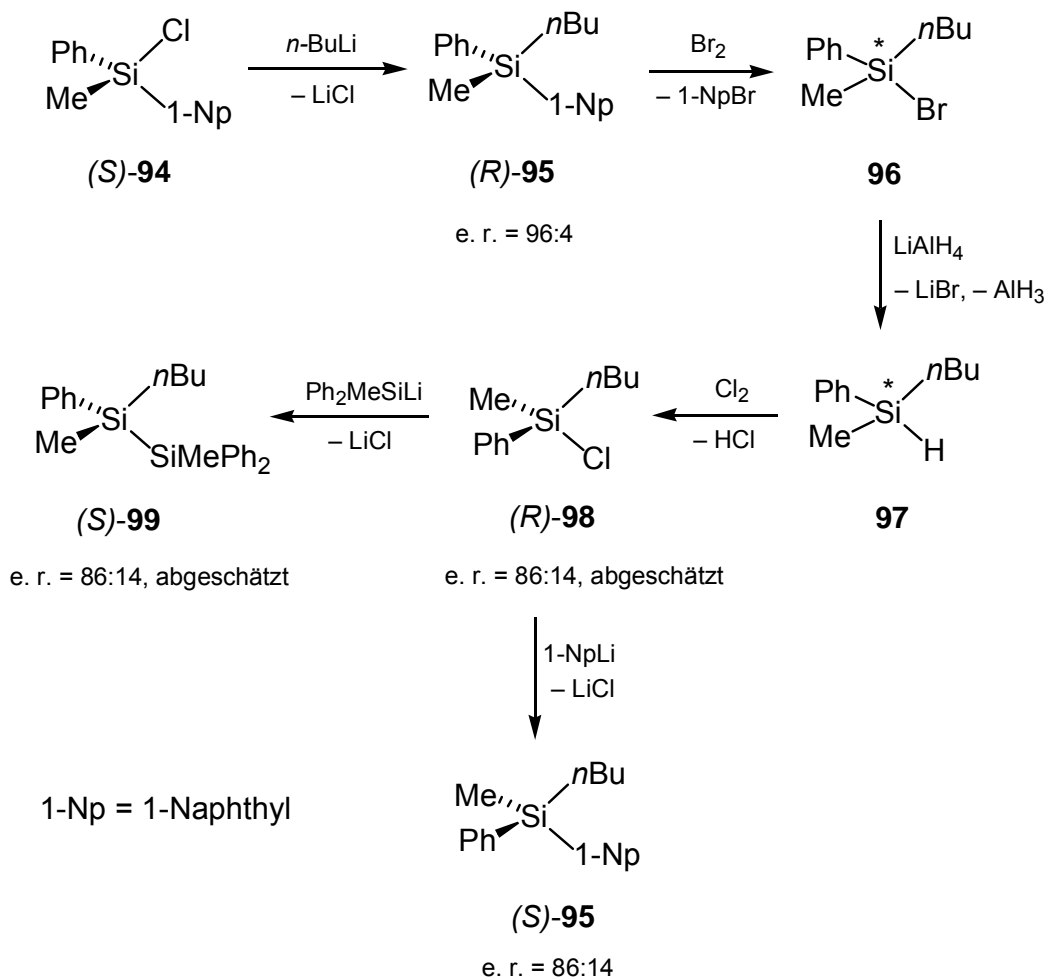
*R. J. P. Corriu et al.* konnten rund zehn Jahre später die bis dahin zweite bekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung darstellen.[57] Die Synthese erfolgte ausgehend von dem Naphthylsilan (*R*)-(+)-**91**, das mit Dicobaltoctacarbonyl (**92**) umgesetzt wurde. Der daraufhin erhaltene Silylcobaltkomplex (*S*)-(+)-**93** wurde anschließend mit Methyllithium versetzt, woraufhin durch einen Cobalt-Lithium-Austausch die enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **85** entstand. Die absolute Konfiguration der Verbindung (*R*)-(+)-**91** war bereits durch Röntgenstrukturanalyse bekannt[65], während die absolute Konfiguration der Verbindung (*S*)-(+)-**93** durch Vergleich mit dem Drehwert der analogen Germanium-Verbindung (*S*)-(+)- $(\text{CO})_4\text{CoGeMePh}(1\text{-Np})$  [66] auf (*S*)-(+)-**93** übertragen wurde.[57]



Schema 41

Umsetzungen der enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **85** wurden ebenfalls nur mit einem Abfangreagenz, nämlich Wasser, durchgeführt. Unter der Annahme der Autoren, dass die Reaktion von (S)-(+)-**93** mit Methyllithium unter Retention abläuft, wird für die Umsetzung von **85** mit Wasser ein Reaktionsverlauf der Retention angenommen.

Die Arbeitsgruppe um *Y. Kawakami* konnte in jüngster Zeit die dritte bisher literaturbekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung veröffentlichen: *n*-Butylmethylphenylsilyllithium [(R)-**86**] wurde über den Weg einer Si–Si-Bindungsspaltung dargestellt.[58] Die von *Y. Kawakami et al.* beschriebenen Studien und Charakterisierungen sind in weiten Teilen jedoch lückenhaft und nicht gut nachvollziehbar. So wird nicht deutlich, wie die von den Autoren angegebenen absoluten Konfigurationen bestimmt wurden.

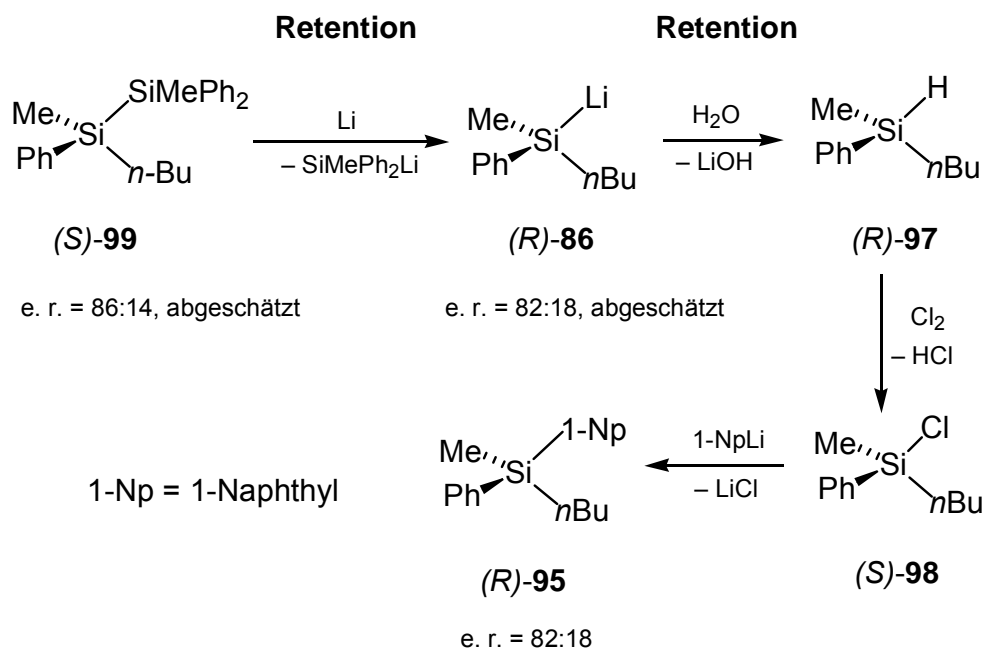


Schema 42

Das Disilan (S)-99 wurde über eine mehrstufige Synthesefolge dargestellt (Schema 42). Ausgehend von enantiomerenreinem (S)-(n-Butyl)chlormethylphenylsilan [(S)-94] wurde durch Alkylierung mit n-Butyllithium (R)-(n-Butyl)methyl(1-naphthyl)phenylsilan [(R)-95] erhalten (e. r. = 96:4, bestimmt durch HPLC-Analyse). Nach Bromierung, anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Chlorierung wurde (R)-(n-Butyl)chlormethylphenylsilan [(R)-98] [e. r. = 86:14, abgeschätzt von den Autoren durch HPLC-Analyse von (S)-95] erhalten. Schließlich erfolgte eine Umsetzung mit Methyldiphenylsilyllithium zum Disilan (S)-99. Die Stereoselektivität dieser Reaktion konnte mittels HPLC-Methoden nicht bestimmt werden, wurde jedoch durch Vergleich mit ähnlichen Systemen von den Autoren auf 99 % abgeschätzt.

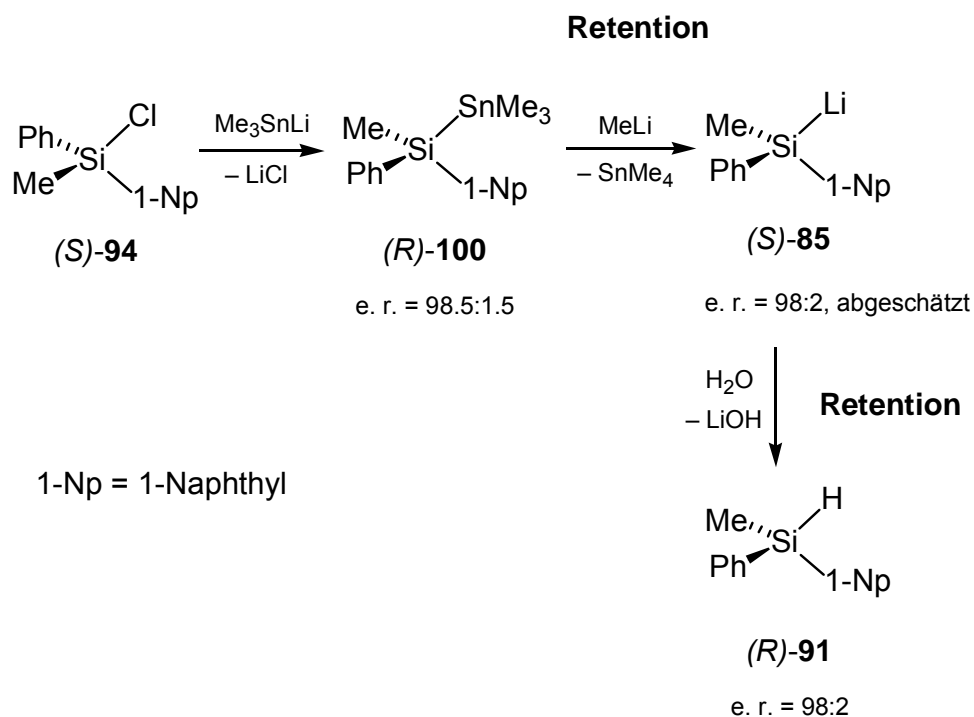
Die Untersuchungen beginnen somit mit einer Start-Verbindung [(S)-**99**], die mit einem e. r.-Wert<sup>2</sup> von nur 86:14 vorliegt, der darüber hinaus von den Autoren nur abgeschätzt wurde (Schema 43). Eine Umsetzung der durch Si–Si-Bindungsspaltung erhaltenen Silyllithium-Verbindung (R)-**86** mit Wasser zum Silan (R)-**97** wurde durchgeführt. (R)-**97** wurde über zwei Syntheseschritte in das 1-(Naphthyl)silan (R)-**95** überführt, für das mittels HPLC-Analytik ein e. r.-Wert von 82:18 bestimmt werden konnte. Anhand dieses Wertes schätzten die Autoren den e. r.-Wert der Silyllithium-Verbindung (R)-**86** ebenfalls auf 82:18. Für die Stereoselektivität der Silyllithium-Bildung, ausgehend von (S)-**99**, wird von *Y. Kawakami et al.* ein Wert von 94 % angegeben, der sich auf die abgeschätzten e. r.-Werte des Disilans (S)-**99** und die Silyllithium-Verbindung (R)-**86** stützt. Sowohl für die Bildung der Silyllithium-Verbindung (R)-**86** als auch für die anschließende Umsetzung der Silyllithium-Verbindung (R)-**86** mit Wasser wurde der stereochemische Verlauf der Retention angegeben.

<sup>2</sup> Die deutsche Übersetzung für den Begriff *e. r.* = *enantiomeric ratio* ist *Enantiomerenverhältnis*. Obwohl nicht völlig im Einklang mit der Übersetzung wird jetzt und im weiteren Verlauf des Textes zusätzlich der Begriff des *e. r.*- bzw. *d. r.*-Wertes verwendet.



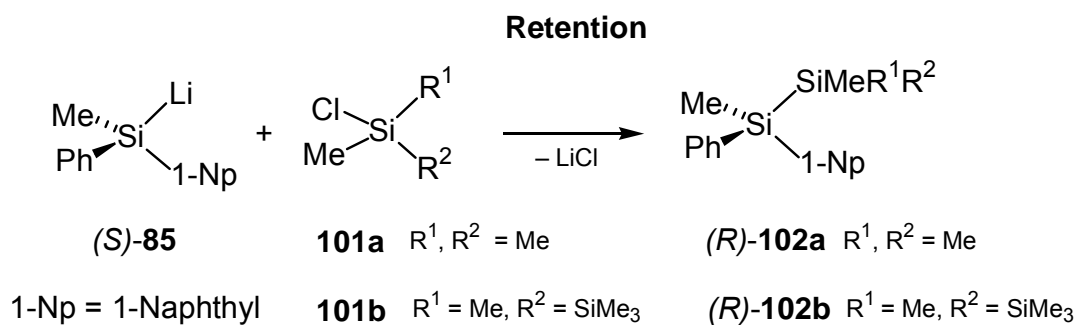
Schema 43

Ebenfalls *Y. Kawakami et al.* nutzten die Synthesemethode des Zinn-Lithium-Austausches für die Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **(S)-85**, die bereits von *R. J. P. Corriu* über den alternativen Weg des Cobalt-Lithium-Austausches dargestellt wurde (siehe Schema 41). Dazu wurde zunächst zur Darstellung der Silicium-Zinn-Verbindung **(R)-100** (e. r. = 98:2) das Chlorsilan **(S)-94** mit Trimethylstannyllithium versetzt (Schema 44).<sup>[58]</sup> Anschließend erfolgte unter Retention eine Silicium-Zinn-Bindungsspaltung mit Methylolithium zur enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **(S)-85** (e. r. = 98:2). Diese Reaktion verläuft mit sehr hoher Stereoselektivität, die von den Autoren durch Vergleich der e. r.-Werte von **(R)-100** und **(R)-91**, das durch Umsetzung von **(S)-85** mit Wasser gebildet wurde, auf nahezu 100 % geschätzt wurde. Die e. r.-Werte von **(R)-100** und **(R)-91** wurden mittels HPLC-Analyse bestimmt.



Schema 44

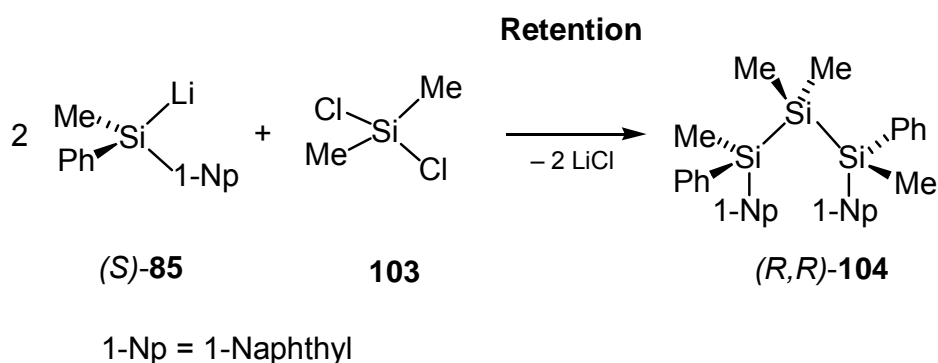
Die Arbeitsgruppe um *Y. Kawakami* beschreibt in neuesten Studien die Umsetzung von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen mit Chlorsilanen, die unter Retention reagieren. Hierfür wurde die enantiomerenangereicherte Verbindung (S)-85 mit den Chlorsilanen **101a** bzw. **101b** zu den entsprechenden Disilanen (R)-102a bzw. (R)-102b unter Retention umgesetzt (Schema 45). Die absoluten Konfigurationen der beiden Verbindungen (R)-102a und (R)-102b wurden mittels CD-Spektroskopie aufgeklärt.[67]



Schema 45

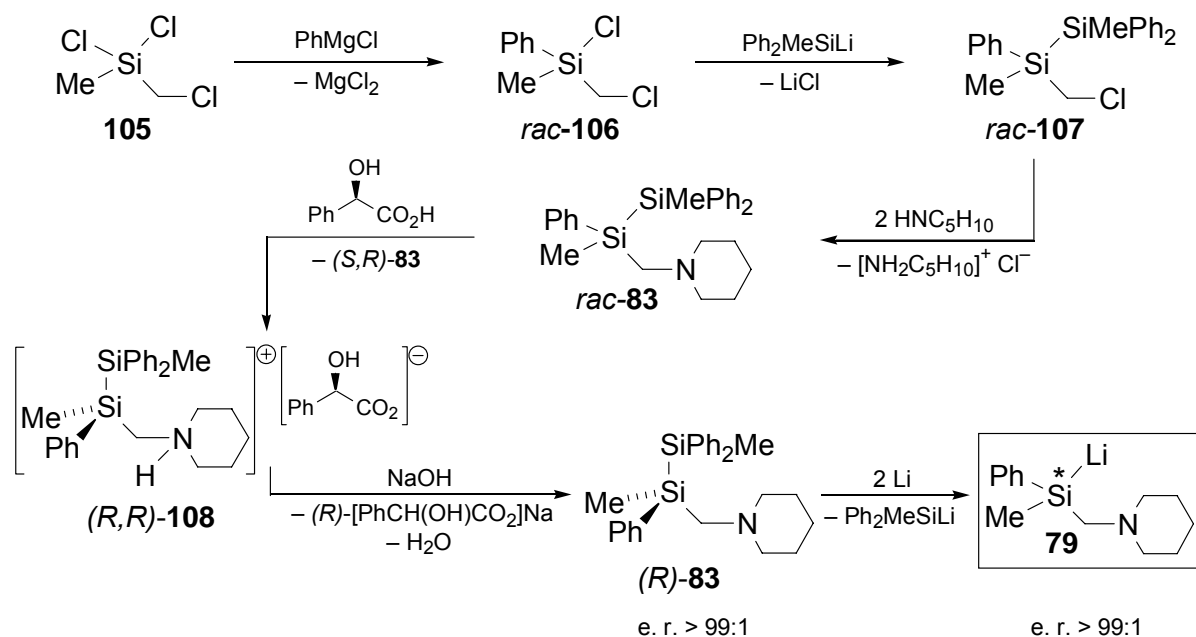


Für diese Arbeitsgruppe sind optisch aktive Silane des Typs (*S*)-**85** entscheidend für die Aufklärung der dreidimensionalen Struktur von helikalen Oligo- und Polysilanen.[68,69,70] Auch in der in Schema 46 gezeigten Umsetzung von (*S*)-**85** mit dem Dichlorsilan **103** konnte Retention der Konfiguration mittels CD-Spektroskopie nachgewiesen werden.[68,70]



**Schema 46**

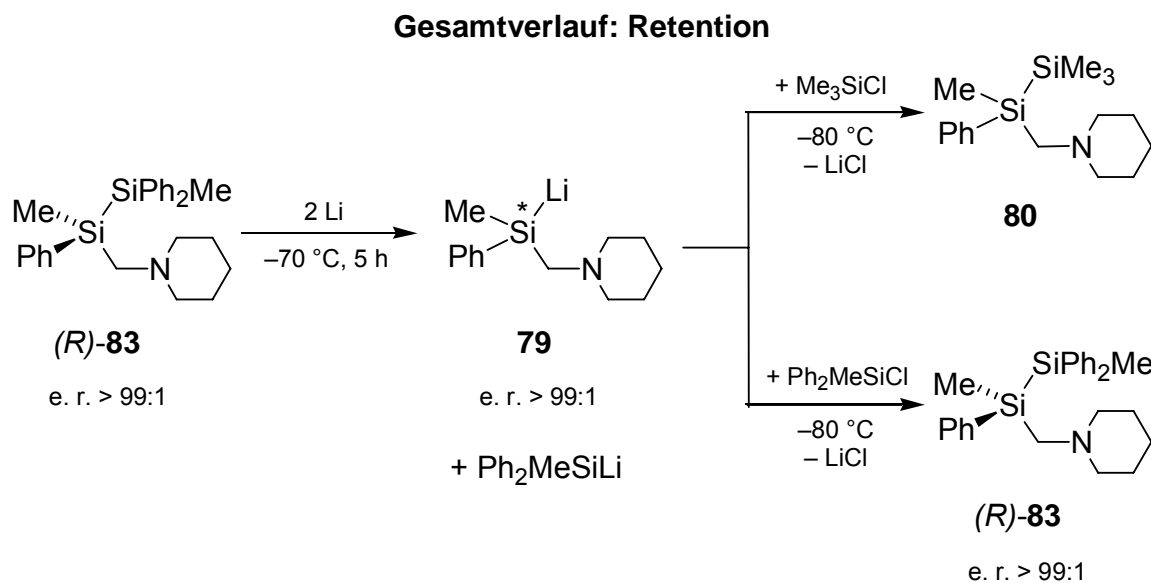
Schließlich konnte von *D. Auer* aus dem eigenen Arbeitskreis die erste hoch enantiomerenangereicherte (aminomethyl)-funktionalisierte Silyllithium-Verbindung (**79**) dargestellt werden.[59] Die Synthese der Ausgangsverbindung (*R*)-**83** gelang über eine Umsetzung von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**105**) mit einem Grignardreagenz zu *rac*-**106** und anschließender Umsetzung mit Methylphenylsilyllithium zum Chlormethyldisilan *rac*-**107**, das anschließend einer Aminierungsreaktion mit Piperidin unterworfen wurde (Schema 47). Das erhaltene racemische (Piperidinomethyl)silan *rac*-**83** konnte durch Racematspaltung mit (*R*)-Mandelsäure in hoch enantiomerenangereicherter Form erhalten werden (e. r. > 99:1). Die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** erhielt man schließlich über den Weg der Disilanspaltung von (*R*)-**83** mit elementarem Lithium mit einem e. r.-Wert von > 99:1.



Schema 47

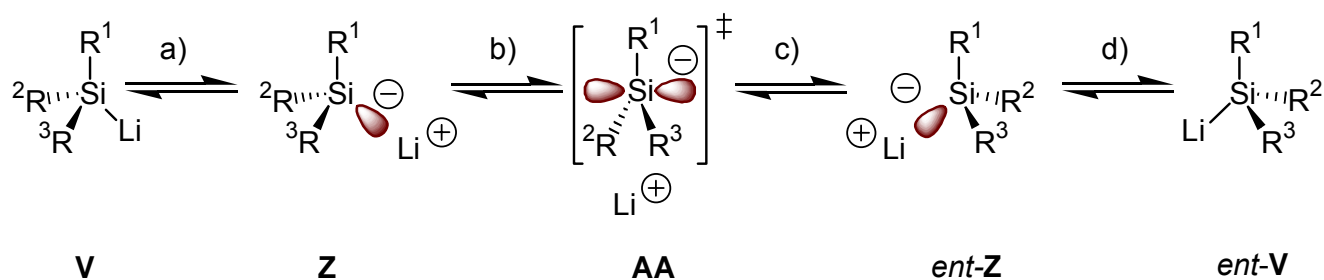
Im Unterschied zu den anderen drei literaturbekannten enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen setzt die Darstellung der Silyllithium-Verbindung **79** in diesem Fall direkt an die Racematspaltung des Disilans **83** an. So gibt es hier keine Syntheseschritte zwischen Racematspaltung und Disilanspaltung, die bereits zu einem Verlust der Enantiomerenreinheit vor der Spaltungsreaktion führen könnten.

Umsetzungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** wurden mit verschiedenen Chlorsilanen unternommen. Den beiden Disilanen **80** und (*R*)-**83** konnte mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen jeweils ein e. r.-Wert von > 99:1 zugeordnet werden. Dem bei der Reaktion mit Chlormethyldiphenylsilan entstandenen Disilan (*R*)-**83** konnte aufgrund einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Derivates die absolute Konfiguration (*R*) zugeordnet werden. Der Gesamtverlauf der Umsetzung mit Chlorsilanen, ausgehend vom Disilan (*R*)-**83**, zu den entsprechenden Disilanen **80** und (*R*)-**83** erfolgt unter Retention. Da die absolute Konfiguration der Silyllithium-Verbindung **79** jedoch nicht bekannt ist, kann nicht gesagt werden, ob die Gesamtreaktion unter zweifacher Inversion oder doppelter Retention verläuft.



### 2.3. Stabilität der Konfiguration von Silyllithium-Verbindungen

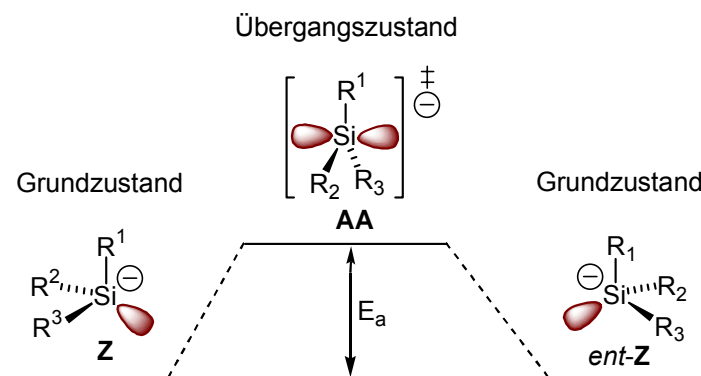
Der Mechanismus des Racemisierungsprozesses von Silyllithium-Verbindungen wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln und Lehrbüchern als Inversion eines freien Silylanions beschrieben.[7] In diesen Standardwerken geht man für monomere Einheiten von folgendem Schema für die Inversion von Silyllithium-Verbindungen bzw. Silylanionen aus (Schema 49):



Im Detail stellt man sich diesen Prozess folgendermaßen vor: Das Lithium-Zentrum wird vom Molekül **V** abgelöst und es entsteht ein Lithium-Silylanionenpaar **Z** (Schritt

a). Durch Inversion über den planaren Übergangszustand **AA** (Schritt b) wird das enantiomere Lithium-Silylanionenpaar *ent-Z* gebildet (Schritt c). Durch anschließende Fixierung des Lithium-Zentrums wird das Enantiomer *ent-V* zur ursprünglichen Silyllithium-Verbindung **V** gebildet (Schritt d).

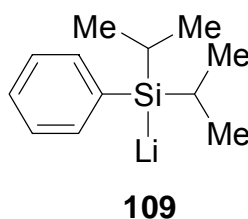
Die Inversionsbarriere  $E_a$ , die relative Energiedifferenz von Grund- und Übergangszustand (als stationäre Punkte) (siehe Abbildung 5), ist bei Silylanionen im Allgemeinen weitaus größer als bei vergleichbaren Carbanionen. Aufgrund der Größenunterschiede der s- und p-Orbitale von Silylanionen kommen Hybridisierungsdefekte zum Tragen. Bei Silylanionen im Grundzustand besitzt das freie Elektronenpaar mehr s- als p-Charakter. Im Gegensatz dazu besitzt das freie Elektronenpaar im Übergangszustand des Silylanions (analog beim Carbanion) p-Orbital Charakter. Das Silicium-Atom ist dann  $sp^2$ -hybridisiert, die Molekülgestalt planar. D. h. auf dem Weg zum Übergangszustand wird beim Silylanion im Vergleich zu den Carbanionen, bei denen s- und p-Orbitale im Grundzustand eine ähnliche Größe haben, mehr Energie für die Umhybridisierung benötigt, was letztendlich bedeutet, dass die Inversionsbarriere steigt. Befinden sich elektronegative Reste R im Molekül, so wird der Hybridisierungsdefekt erhöht (siehe auch *Bent-Regel*) [71]. Der s-Charakter des freien Elektronenpaares im Grundzustand erhöht sich stärker, was zur Folge hat, dass noch mehr Energie für die Umhybridisierung benötigt wird. Diese Vorstellungen liefern eine Erklärung für die im Vergleich zu den Carbanionen deutlich erhöhte Inversionsbarriere.



**Abbildung 5** Inversionsprozess des freien Silylanions von **Z** über den planaren Übergangszustand **AA** nach *ent-Z*.

Sowohl *L. H. Sommer* als auch *R. J. P. Corriu* beschreiben konfiguratив stabile Silyllithium-Verbindungen in Lösung.[56,57] Aufbauend auf diesen Ergebnissen und den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen der Arbeitsgruppe um *J. B. Lambert* wurde bislang angenommen, dass die Konfiguration des Silicium-Zentrums bei Raumtemperatur stabil ist.

*J. B. Lambert et al.* konnten durch Untersuchungen am System Di-*iso*-propylphenylsilyllithium (**109**) (Abbildung 6) die ersten experimentell bestimmten Informationen über Inversionsbarrieren von Silylanionen liefern. Die Stabilität der Konfiguration des metallierten Silicium-Zentrums wurde mittels dynamischer temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Frequenzen untersucht und auf mindestens 100 kJ/mol geschätzt. Diese untere Grenze der Inversionsbarriere hat auch Einzug gefunden in die gängigen Lehrbücher der allgemeinen und anorganischen Chemie.[72]



**Abbildung 6** Di-*iso*-propylphenylsilyllithium (**109**).

Die zwei Methylgruppen jeder *iso*-Propylgruppe sind diastereotop und chemisch nicht äquivalent bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Benzol). Die Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen wurde im temperaturabhängigen NMR-Spektrum bis zu einer Temperatur von 185 °C als zwei abgetrennte Dubletts beobachtet.

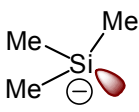
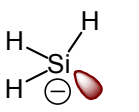
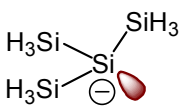
Eine wichtige Rolle bei dieser Betrachtung spielte die Tatsache, dass bei Verbindung **109** neben der Möglichkeit der Inversion auch Rotationsprozesse auftreten. Sollten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die *iso*-Propylmethylgruppen alle äquivalent erscheinen, so müssen sowohl Inversions- als auch Rotationsprozesse sehr schnell ablaufen (bezogen auf die NMR-Zeitskala). Da die Rotationsvorgänge jedoch sehr schnell ablaufen und, wie bereits erwähnt, keine Äquivalenz der Methylgruppen erkennbar

ist, geht *J. B. Lambert* von einem sehr langsam ablaufenden Inversionsprozess aus. Ausgehend von den beobachteten chemischen Verschiebungen und den Messtemperaturen wurde eine Inversionsbarriere von mindestens 100 kJ/mol berechnet. Betrachtet wurde die Silyllithium-Verbindung bei diesen Berechnungen als Anion in Lösung.

*J. B. Lambert* geht in Analogie zum Racemisierungsprozess von Lithiumalkylen [73] davon aus, dass auch bei Silyllithium-Verbindungen die Abspaltung des Lithiums vom Silicium-Zentrum schneller abläuft als die Inversion selbst. Die Inversion ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Racemisierungsprozesses.

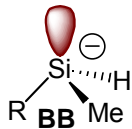
Auf diesem Mechanismus basierend wurden verschieden substituierte Silylanionen quantenchemischen Studien unterworfen. Die Modell-Systeme wurden aufgrund der geringeren Rechnerleistung in der Vergangenheit bewusst einfach gehalten. Die Berechnungen unterstützten zunächst diese hohe Stabilität. Von der Arbeitsgruppe um *C. Marschner* durchgeführte *ab-initio*-Berechnungen an freien Silylanionen ergaben z. B. eine Inversionsbarriere von 203 kJ/mol für Trimethylsilyllithium, 109 kJ/mol für Silyllithium und 68 kJ/mol für Trisilylsilyllithium (Tabelle 3).[74]

**Tabelle 3** Inversionsbarrieren einiger mittels MP2-Methoden optimierter Silylanionen.[74]

MP2/6-31+G(d)			
Inversionsbarriere [kJ/mol]	203	109	68

*D. Auer* aus der eigenen Arbeitsgruppe untersuchte ebenfalls mittels DFT-Berechnungen die Auswirkungen von Substituenten auf den Inversionsprozess.[50] Ausgehend von dem System  $\text{Me}_2\text{HSi}^-$  wurde eine der beiden Methylgruppen jeweils durch verschiedene Substituenten ersetzt und anschließend die Inversionsbarriere für Systeme vom Typ **BB** berechnet. Für  $\text{Me}_2\text{HSi}^-$  wurde ein Wert von 151 kJ/mol ermittelt (Tabelle 4).

**Tabelle 4** Inversionsbarrieren einiger mittels DFT-Methoden optimierter Silylanionen [B3LYP/6-31+G(d)].[50]

	R =	F	OH	NH <sub>2</sub>	SH	CH <sub>3</sub>	CCH	SiH <sub>3</sub>	Ph
	Inversionsbarriere [kJ/mol]		213	180	161	160	151	110	107

Bei Variation der Substituenten fällt auf, dass diese einen Einfluss auf die Inversionsbarriere haben. Die Inversionsbarriere steigt mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten deutlich an, was im Einklang mit der *Bent-Regel* ist.[71]

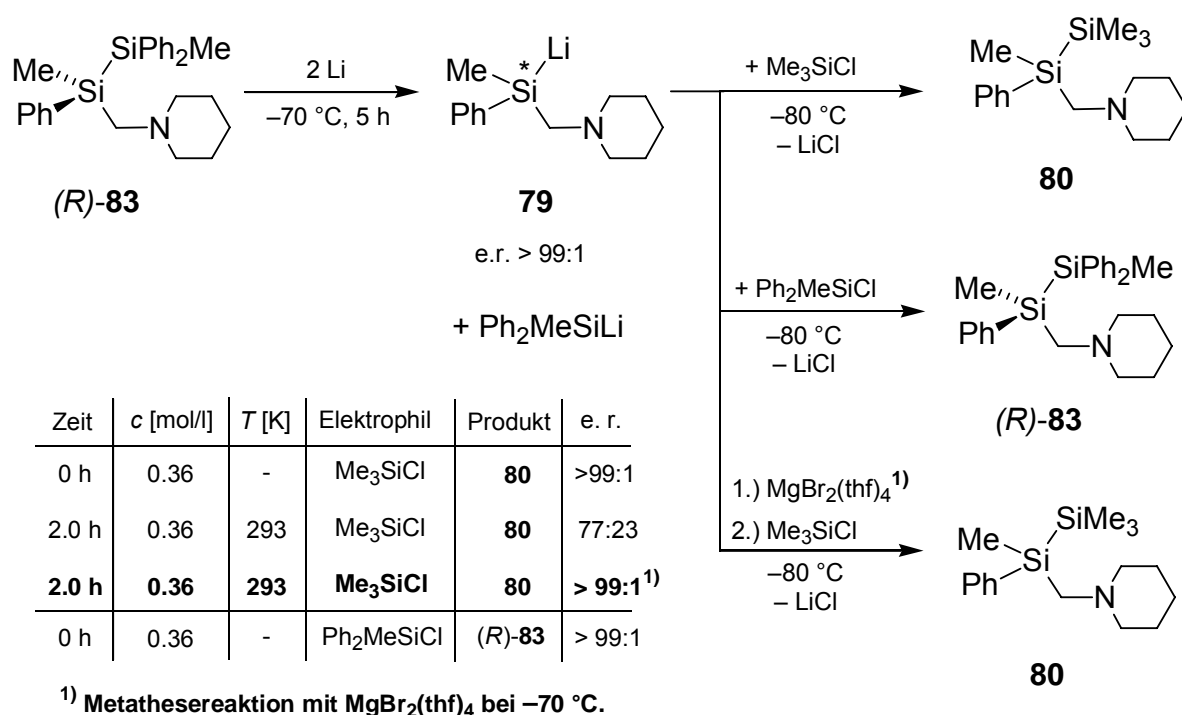
Berechnungen anderer Arbeitsgruppen bestätigten diesen Trend. Ausgehend von dem einfachen Silylanion H<sub>3</sub>Si<sup>-</sup>[75] wurden ebenfalls die Auswirkungen von Substituenten auf den Racemisierungsprozess untersucht (RH<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> mit R = BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, F)[76]. Es konnte folgende Stabilitätsreihe der Silylanionen angegeben werden [(H<sub>2</sub>B)H<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> < (CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> ≈ (H<sub>2</sub>N)H<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> < (HO)H<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> = H<sub>3</sub>Si<sup>-</sup> < FH<sub>2</sub>Si<sup>-</sup>]. Im Vergleich zu den korrespondierenden Carbanionen XH<sub>2</sub>C sind die Silylanionen RH<sub>2</sub>Si<sup>-</sup> 50-60 kJ/mol stabiler. Die Inversionsbarrieren liegen sehr hoch und variieren je nach Substituent zwischen 135 kJ/mol (R = H) und 240 kJ/mol (R = F).

Da zum Vergleich geeignete Kristallstrukturen sowohl von Silylanionen, als auch von Silyllithium-Verbindungen fehlten, wurden die Ergebnisse einfach auf Silyllithium-Verbindungen übertragen. Es zeigt sich jedoch mit wachsender Zahl von Kristallstrukturanalysen, dass die Strukturparameter der berechneten Silylanionen nicht die Werte experimentell bestimmter Silylanion-Verbindungen im Festkörper wiedergeben. Hauptsächlich die Bindungswinkel der berechneten Strukturen werden dabei deutlich zu gering erhalten, was eine ungenaue oder gar falsche Abschätzung der Inversionsbarriere zur Folge haben kann.[54]

Im Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen, nach denen Silyllithium-Verbindungen bei Raumtemperatur stabil sein sollten, gibt es zwei Beispiele aus jüngster Zeit, die eine Racemisierung von Silyllithium-Verbindungen bei Raumtemperatur beschreiben:

*D. Auer* beobachtete bei dem enantiomerenangereicherten Lithiosilan **79** eine Racemisierung in Lösung bei Raumtemperatur.[54] Nach Spaltung des hoch

enantiomerenangereicherten Disilans (*R*)-**83** mit elementarem Lithium wurde die Reaktionsmischung mit Chlortrimethylsilan abgefangen (Schema 60). Die erhaltenen Disilane **80** und (*R*)-**83** konnten mit einem e. r.-Wert von > 99:1 isoliert werden. Wurde die Reaktionsmischung nach der Spaltungsreaktion vom überschüssigen Lithium abgetrennt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, so setzte ein Racemisierungsprozess ein, der sich in den erhaltenen e. r.-Werten des Abfangproduktes mit Chlortrimethylsilan widerspiegelt (e. r. von **80** nach zwei Stunden = 77:23).



Schema 50

D. Auer untersuchte weitere Einflüsse auf die Stabilität der Konfiguration. Hierfür wurde die Silyllithium-Verbindung **79** mit MgBr<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub> versetzt. Nach einer Lithium-Magnesium-Austauschreaktion wurde die erhaltene Magnesium-Verbindung ebenfalls für zwei Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Eine Racemisierung während dieser Zeit konnte nicht beobachtet werden (Schema 50).

Gleichzeitig wurde bei diesen Untersuchungen der Effekt einer Verdünnung auf die Stabilität der Konfiguration betrachtet. Die Ergebnisse dieser Experimente sind ebenfalls nicht konform mit dem bislang akzeptierten monomolekularen Inversions-



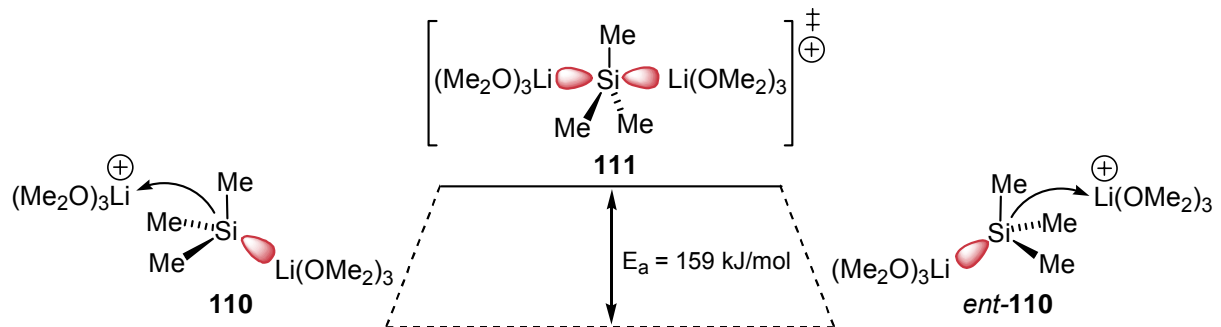
prozess, bei dem die Inversion eines „nackten“ Silylanions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein sollte. Sie ergaben, dass die zeitliche Änderung des Enantiomerenverhältnisses der Silyllithium-Verbindung von der Konzentration der Silyllithium-Verbindung **79** abhängt (Tabelle 5).

**Tabelle 5** Konzentrationsabhängigkeit des Racemisierungsprozesses von **79**.

Zeit	c [mol/l]	T [K]	Elektrophil	e. r. <b>80</b>
0 h	0.36	-	Me <sub>3</sub> SiCl	> 99:1
3.5 h	<b>0.36</b>	293	Me <sub>3</sub> SiCl	<b>61:39</b>
3.5 h	<b>0.072</b>	293	Me <sub>3</sub> SiCl	<b>85:15</b>

Eine Verdünnung der Lösung bewirkt eine Stabilisierung der Konfiguration der Silyllithium-Verbindung **79**. Die Reaktionsordnung der Inversion muss daher größer als 1 sein, die Aggregation der beteiligten Silyllithium-Verbindungen sollte dabei eine entscheidende Rolle spielen. Eine eindeutige Bestimmung der Reaktionskinetik war aufgrund der langsamen Zersetzung von **79** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur bisher nicht möglich.

*C. Strohmann et al.* postulieren einen alternativen Inversionsprozess für Silyllithium-Verbindungen, der im Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Experimente steht und das Lithium mit seiner Koordinationssphäre mit einbezieht. Demnach erfolgt die Racemisierung der Silyllithium-Verbindung **79** über eine dimere Verbindung, die sich durch ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht aus monomeren Silyllithium-Verbindungen bilden kann. Vorzustellen ist dabei die Koordination eines solvatisierten Lithiumkations und die Inversion der Silyllithium-Verbindung **110** über einen planaren Übergangszustand **111**, der durch Wechselwirkungen mit zwei überlappenden Lithiumkationen stabilisiert wird. Ist die Bildung der Dimeren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung oder liegen die Bildung des Dimers und die Racemisierung in einem vergleichbaren Energie- und Zeitfenster, so beobachtet man eine Reaktionsordnung zwischen 1 und 2 (Abbildung 7).



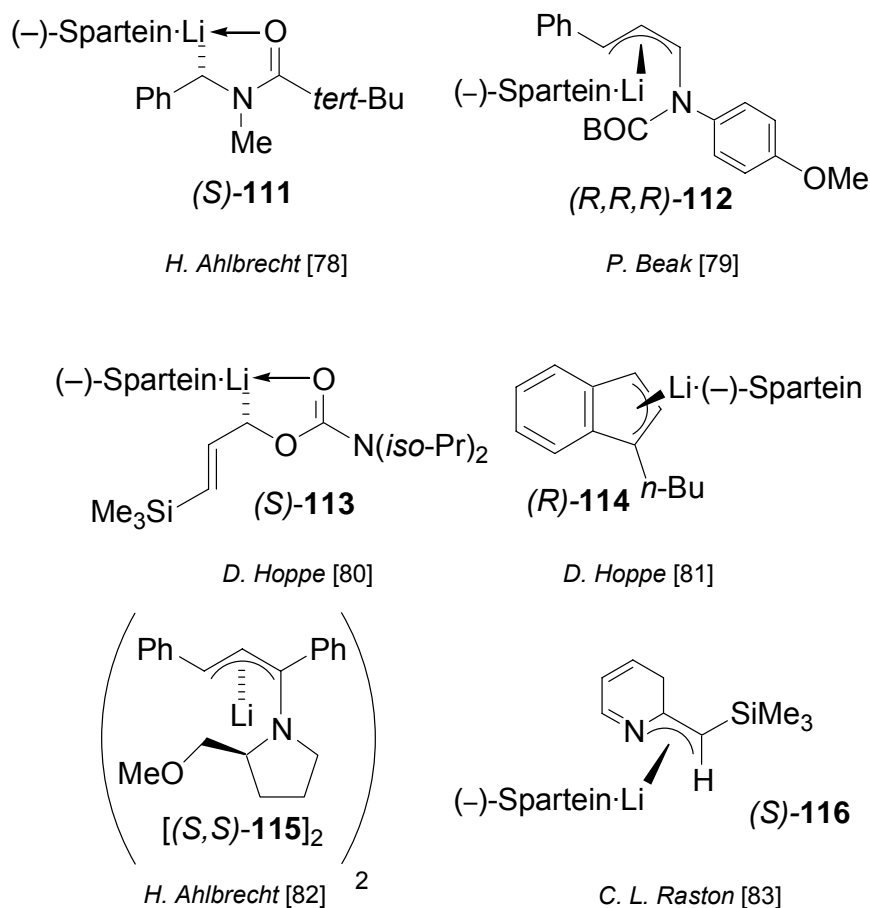
**Abbildung 7** Inversionsprozess der dimeren Silyllithium-Verbindung **110** über einen planaren Übergangszustand **111** nach *ent-110*.

Diese von *D. Auer* durchgeführten DFT-Studien [B3LYP/6-31+G(d)] zeigen, dass eine Racemisierung von Trimethylsilyllithium über Dimere mit einer geringeren Inversionsenergie von  $E_a = 159 \text{ kJ/mol}$  beschrieben werden kann, als ein Prozess über ein freies Anion ( $199 \text{ kJ/mol}$ ). [54]

Auch *Y. Kawakami* konnte bei den Studien der Silyllithium-Verbindung (*S*)-**85** mit steigender Temperatur eine zunehmende Racemisierung erkennen. Eine Abhängigkeit des Inversionsprozesses von der Konzentration wurde in diesem Fall nicht untersucht.

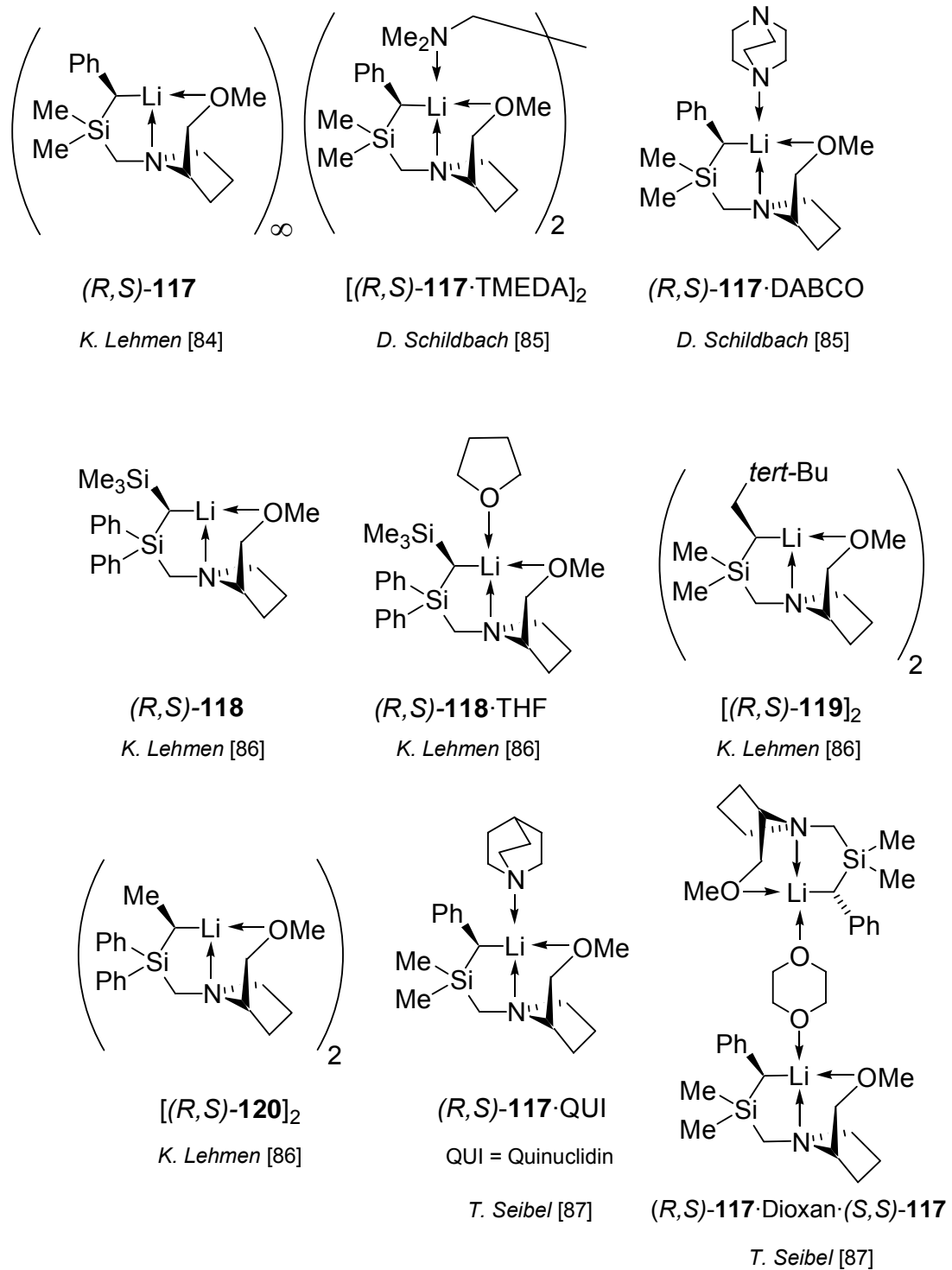
## 2.4. Darstellung spezieller enantiomerenangereicherter Alkyl-lithium-Verbindungen

Nur wenigen Arbeitsgruppen ist es bislang gelungen, enantiomerenangereicherte Alkyl-lithium-Verbindungen zu synthetisieren und deren absolute Konfiguration durch die Methode der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen. Eine Literatur-Recherche [55,77] erbrachte sechs Beispiele dieser Verbindungen (Abbildung 8). [78,79,80,81,82,83]



**Abbildung 8** Literaturbekannte enantiomerenangereicherte Alkyl-lithium-Verbindungen.

Hinzu kommen sechs weitere enantiomerenangereicherte Alkyl-lithium-Verbindungen, die im eigenen Arbeitskreis synthetisiert wurden und deren absolute Konfiguration ebenfalls durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte (Abbildung 9). [84,85,86,87]



**Abbildung 9** Enantiomerenangereicherte Alkyllithium-Verbindungen, die im eigenen Arbeitskreis synthetisiert wurden.

Diese 15 Strukturen werden im Folgenden kurz hinsichtlich ihrer Winkelsumme am carbanionischen Zentrum und ihres Verhaltens in Reaktionen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt der Betrachtung auf den enantiomerenangereicherten Benzylolithium-

Verbindungen liegt (eine weitere von *K. Lehmen* erhaltene Struktur ist ein Aggregat aus *(R,S)*-118 und dem entsprechenden Silanolat, das formal durch oxidative Spaltung der Si–C-Bindung gebildet wird;[86] da im Folgenden jedoch keine gemischten Aggregate beschrieben werden, wird diese Verbindung vernachlässigt) (Tabelle 6).

**Tabelle 6** Gegenüberstellung der absoluten Konfigurationen und Winkelsummen am metallierten Kohlenstoff-Zentrum aller bis heute literaturbekannten enantiomerenangereicherten Alkyllithium-Verbindungen, bei denen die absolute Konfiguration durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

Strukturparameter	<i>[(R,S)</i> -120] <sub>2</sub>	<i>(S)</i> -111	<i>(R,S)</i> -118·THF	<i>(S)</i> -113	<i>[(R,S)</i> -119] <sub>2</sub>	
Absolute Konfiguration	<i>(S)</i>	<i>(S)</i>	<i>(R)</i>	<i>(S)</i>	<i>(R)</i>	
Winkelsumme [°]	331	341	345	347	347 und 348 <sup>a</sup>	
Strukturparameter	<i>(R,S)</i> -118	<i>[(S,S)</i> -115] <sub>2</sub>	<i>[(R,S)</i> -117·TMEDA]	<i>(R,R,R)</i> -112	<i>(S)</i> -116	
Absolute Konfiguration	<i>(R)</i>	<i>(S)</i>	<i>(R)</i>	<i>(R)</i>	<i>(S)</i>	
Winkelsumme [°]	349	350 und 353 <sup>a</sup>	354	359	359	
Strukturparameter	<i>(R,S)</i> -117·DABCO	<i>(R,S)</i> -117·QUI	<i>(R,S)</i> -117	<i>(R,S)</i> -117·Dioxan	<i>(S,S)</i> -117	<i>(R)</i> -114
Absolute Konfiguration	<i>(R)</i>	<i>(R)</i>	<i>(R)</i>	<i>(R)</i> und <i>(S)</i>	<i>(R)</i>	<i>(R)</i>
Winkelsumme [°]	358	358	360	360 und 354 <sup>a</sup>	–	

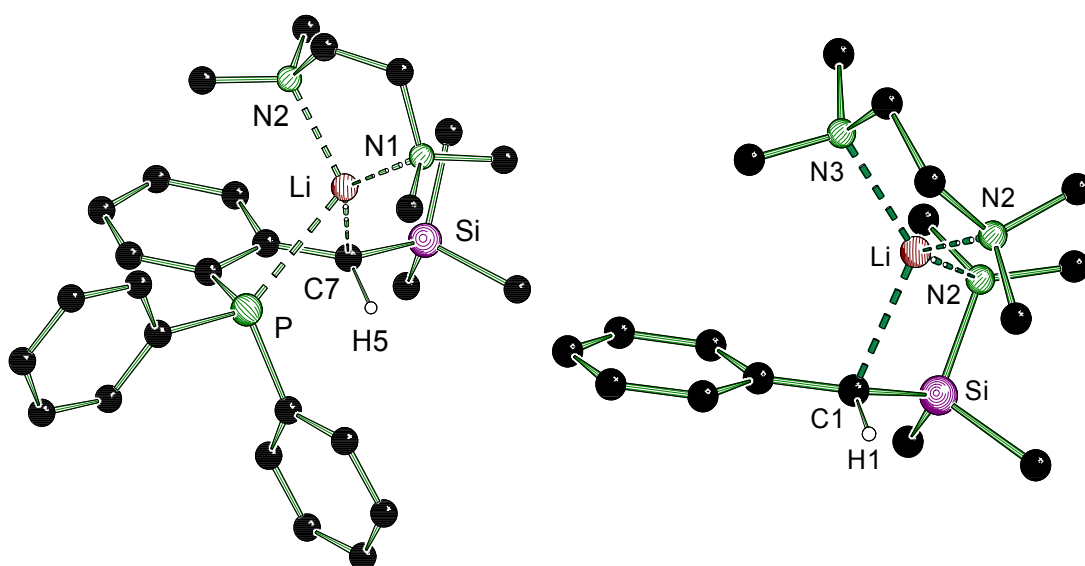
a) Dimere mit zwei verschiedenen Winkelsummen an beiden carbanionischen Einheiten.

Sieben der vorgestellten enantiomerenangereicherten Verbindungen sind **Benzyl-lithium-Verbindungen**. Benzyl-lithium-Verbindungen sind für diese Arbeit von besonderer Bedeutung und werden in Kapitel 4.3 in Hinblick auf Struktur und Reaktionsverhalten in Lösung vorgestellt. Daher soll im Folgenden ein Augenmerk auf diese Verbindungen gelegt werden. Die Verbindungen mit den kleinsten (341°) bzw.

größten Winkelsummen ( $360^\circ$ ) an der „carbanionischen“ Einheit<sup>3</sup> werden in Abbildung 11 und Abbildung 12 gezeigt.

Interessant ist eine Betrachtung der Winkelsummen von Verbindungen, die ein dem metallierten Kohlenstoff benachbartes Silicium-Zentrum aufweisen (vgl. alle in Abbildung 9 vorgestellten Verbindungen). Solche Systeme, bei denen ein Silicium-Zentrum in  $\alpha$ -Position zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum gebunden ist und dieses Silicium-Zentrum zusätzlich ein stereogenes Zentrum darstellt, werden in Kapitel 4.3 vorgestellt.

Eine Literatur-Recherche [77] erbrachte die kleinsten Winkelsummen für Systeme in nicht enantiomerenangereicherter Form für die von *Byrne et al.*[88] und *H.-P. Shi et al.*[89] synthetisierten Verbindungen **121** und **122**. Diese Verbindungen weisen mit  $351^\circ$  (Verbindung **121**) bzw.  $352^\circ$  (Verbindung **122**) stark gewinkelte Kohlenstoff-Zentren C(1) bzw. C(7) auf (Abbildung 10), obwohl Benzylolithium-Verbindungen im Allgemeinen eine planare „carbanionische“ Einheit aufweisen.



**Abbildung 10** Molekülstrukturen von Verbindung **121** [88] (links) und Verbindung **122** [89] (rechts) im Kristall.

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

**Tabelle 7** Gegenüberstellung der absoluten Konfigurationen und Winkelsummen am metallierten Kohlenstoff-Zentrum ausgewählter Benzylolithium-Verbindungen.

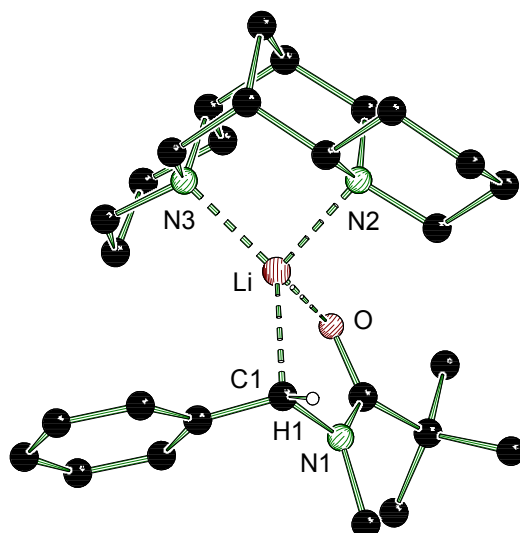
Verbindung	(S)-111	[(S,S)-115] <sub>2</sub>	[(R,S)-117·TMEDA] <sub>2</sub>	(R,S)-117·DABCO
Absolute Konfiguration	(S)	(S)	(R)	(R)
Winkelsumme [°]	341	350 und 353 <sup>a</sup>	354	358

Verbindung	(R,S)-117·QUI	(R,S)-117	121	122
Absolute Konfiguration	(R)	(R)	–	–
Winkelsumme [°]	358	360	351	352

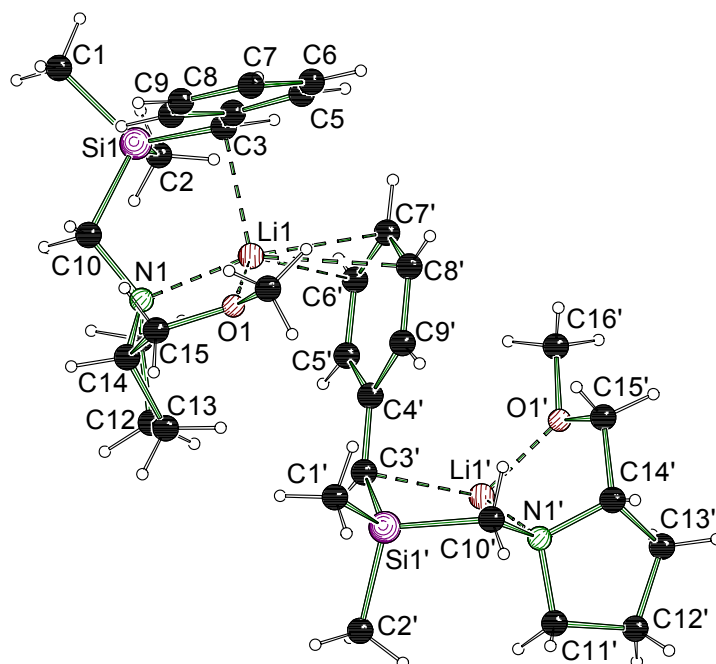
a) Dimer mit zwei verschiedenen Winkelsummen an beiden carbanionischen Einheiten.

*H. Ahlbrecht* und Mitarbeitern gelang eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des substituierten Benzylolithium·(–)-Sparteïn-Komplexes (S)-111. Die kleinste Winkelsumme aller literaturbekannten Benzylolithium-Verbindungen an der „carbanionischen“ Einheit wurde für diese Verbindung ermittelt und beträgt 341°. Das Kohlenstoff-Zentrum ist entsprechend der *Bent*-Regel durch die Substitution mit Stickstoff stark gewinkelt, (S)-111 weist am metallierten benzyllischen Kohlenstoff-Zentrum C(1) die (S)-Konfiguration auf. (Abbildung 11).[78]



**Abbildung 11** Molekülstruktur von Verbindung (S)-111 im Kristall.[78]

Im Gegensatz dazu besitzt die als polymere Struktur erhaltene Benzyllithium-Verbindung (*R,S*)-117, die von *K. Lehmen* aus der eigenen Arbeitsgruppe synthetisiert werden konnte, mit  $360^\circ$  den größten Wert aller betrachteten Winkelsummen. Das Molekül bildet im Festkörper ein Koordinationspolymer durch  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Zentrum der einen und dem aromatischen System der benachbarten Silaneinheit aus. Dem planaren Kohlenstoff-Zentrum von (*R,S*)-117 konnte die (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden (Abbildung 12).[84]



**Abbildung 12** Molekülstruktur von Verbindung (*R,S*)-117 im Kristall.[84]



Vorwiegend durch Deprotonierung, aber auch durch Metall-Lithium-Austauschreaktionen und Additionsreaktionen, wurde in den vergangenen rund zwanzig Jahren eine Vielzahl von enantiomerenangereicherten Lithiumalkylen dargestellt. Dabei kamen sowohl kinetisch als auch thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführungen zum Einsatz. Die meisten dieser speziellen Organometall-Verbindungen sind nur bei tiefen Temperaturen ( $T \leq -78 \text{ °C}$ ) in ihrer absoluten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum stabil. Nur wenige besitzen eine stabile Konfiguration um  $0 \text{ °C}$ , kaum eine Verbindung bei Raumtemperatur.

Trotzdem wurden durch Substitutionen mit diversen Elektrophilen, wie Alkylhalogenide, Carbonyl-Verbindungen und Heteroelement-Systeme, einige bemerkenswert selektive Transformationen publiziert. Zu nennen sind hier z. B. die Autoren *D. Hoppe*, *G. Boche*, *R. W. Hoffmann*, *P. Beak*, *T. H. Chan*, *H. Ahlbrecht* sowie die eigene Arbeitsgruppe, die vor allem bei Raumtemperatur in ihrer absoluten Konfiguration stabile Lithiumalkyle beisteuern konnte.

Leider wurde bis heute kein ausreichendes Augenmerk auf die Erkundung der involvierten Reaktionsmechanismen dieser Verbindungsklasse und deren Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen gelegt. Die bis heute aufgeklärten und für derartige Untersuchungen unerlässlichen Festkörperstrukturen bilden dafür jedoch eine gute Grundlage.[90]

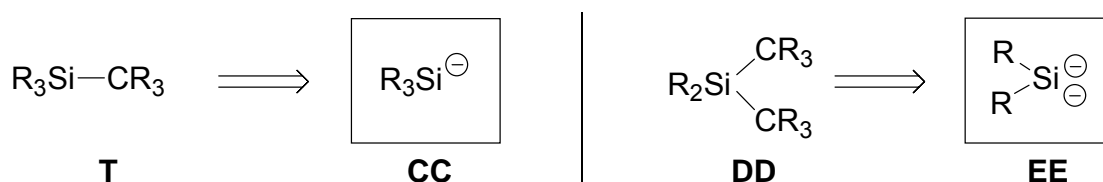
### 3. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Themengebiet der **Silyllithium-** und **Alkylolithium-Verbindungen** – im Speziellen **Benzylolithium-Verbindungen**. Dies sollte geschehen durch die Untersuchung der **Reaktivität**, die Bestimmung von **Selektivitäten** und die Untersuchung des **stereochemischen Verlaufs** der Transformationen dieser Verbindungen.

#### Darstellung von Silyllithium-Verbindungen über den Syntheseweg der Si–C-Bindungsspaltung

Ziel war es, aryl-substituierte und funktionalisierte Silyllithium-Verbindungen über den Syntheseweg der Si–C-Bindungsspaltung, welcher in der Literatur kaum beschrieben ist, darzustellen.

Zunächst sollten geeignete Ausgangsverbindungen vom Typ **T** und **DD** für die Spaltungen gefunden und synthetisiert werden, die eine oder mehrere spaltbare Si–C-Bindungen besitzen (Schema 51). Die Spaltungen sollten mit elementarem Lithium durchgeführt werden, ohne dabei auf koordinierende Zusätze, wie z. B. HMPTA, zurückgreifen zu müssen. Ziel war es, Synthesebausteine bzw. Synthone vom Typ **CC** und **EE** zu entwickeln, die sich für einen Aufbau von funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen eignen.

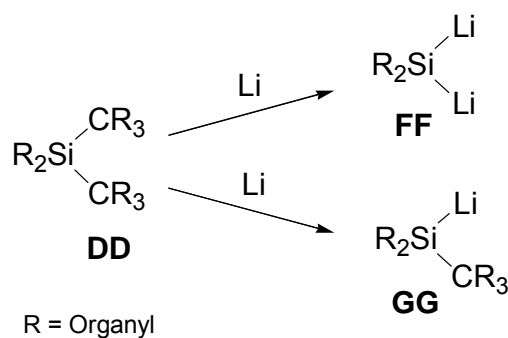


R = Organyl

Schema 51

Im Fall der Ausgangsverbindung vom Typ **DD** sollten zwei spaltbare Si–C-Bindungen im Molekül vorhanden sein. Hier war es das Ziel, herauszufinden, welche Bindungen

gespalten werden und ob eine selektive Reaktion mit Elektrophilen möglich ist. Es galt zu überprüfen, ob beide Si–C-Bindungen zugleich unter Bildung einer Disilyllithium-Verbindung vom Typ **FF** gespalten werden oder ob eine selektive Abspaltung einer der beiden Si–C-Bindungen zur Silyllithium-Verbindung vom Typ **GG** abläuft (Schema 52).

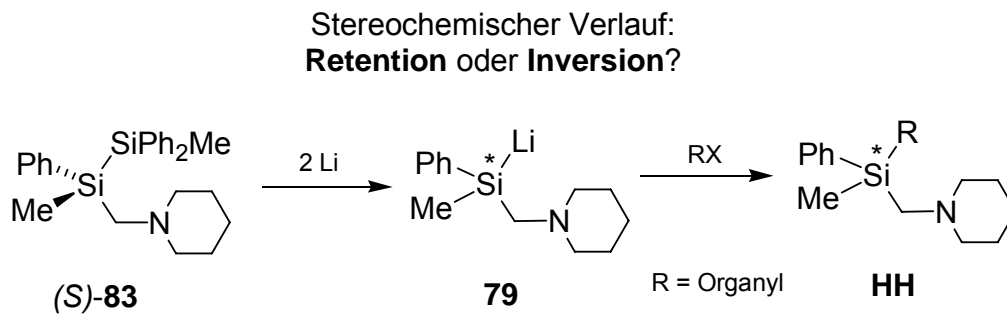


Schema 52

Weiteres Ziel war es, chirale Ausgangsverbindungen zu finden, die für eine Darstellung chiraler Silyllithium-Verbindungen geeignet sind.

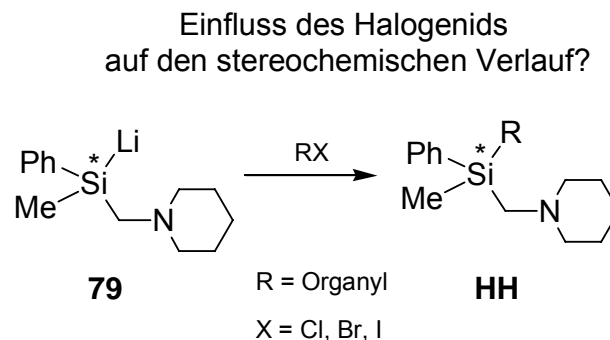
### Untersuchungen hoch enantiomerenangereicherter Silyllithium-Verbindungen und ihrer Reaktionen mit organischen Elektrophilen

Im Mittelpunkt der Arbeiten sollten die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** und deren Umsetzungen mit elektrophilen organischen Systemen stehen. Dabei war es das Ziel, den stereochemischen Verlauf der Reaktionen von **79** und deren Selektivität mit verschiedenen Alkylhalogeniden, wie z. B. Benzylhalogeniden, zu untersuchen. Für eine genaue Aufklärung des stereochemischen Reaktionsverlaufs ist die Kenntnis der absoluten Konfiguration der bei der Umsetzung entstehenden Produkte unerlässlich. Falls möglich, sollten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Produkte oder ihrer Derivate gewonnen werden, um den stereochemischen Reaktionsverlauf, ausgehend vom Disilan (*S*)-**83**, ohne stereochemische Spekulation aufklären zu können (Schema 53).



Schema 53

Eine wichtige Fragestellung, die in diesem Zusammenhang beantwortet werden sollte, war, ob sich ein Einfluss des Halogens der eingesetzten Alkylhalogenide auf den stereochemischen Reaktionsverlauf erkennen lässt. Hierfür sollten die eingesetzten Alkyl**chloride** mit Alkyl**bromiden** bzw. Alkyl**iodiden** verglichen werden (Schema 54).



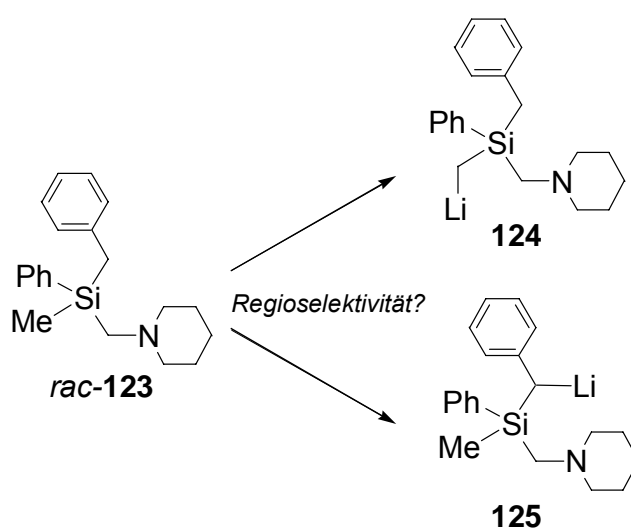
Schema 54

Die für eine Untersuchung des stereochemischen Reaktionsverlaufs notwendige Analysenmethode der Enantiomerenreinheit musste für das jeweilige Produkt neu gefunden bzw. überprüft werden.

Weiterhin war das Ziel, für die Ergebnisse dieser Studien jeweils schlüssige Vorschläge für einen Reaktionsmechanismus zu finden. Unterstützend sollten hierfür quantenchemische Studien herangezogen werden.

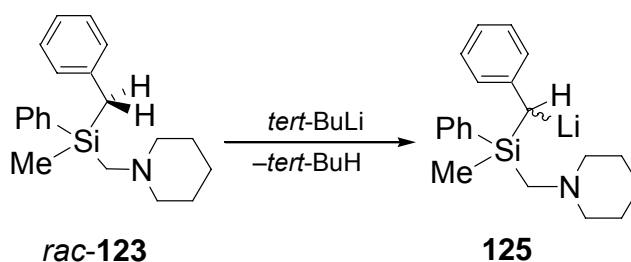
### Untersuchungen racemischer (Aminomethyl)(lithiomethyl)silane und ihrer Reaktionen mit elementorganischen Verbindungen

Anhand des chiralen (Aminomethyl)benzylsilans *rac*-**123**, für das zunächst eine geeignete Synthesemethode gefunden werden musste, sollten regiochemische Fragestellungen der Lithiierung beantwortet werden. Es sollte untersucht werden, inwiefern sich die gewählten Reaktionsbedingungen (z. B. Lösungsmittel, Temperatur) auf die Bildung der beiden möglichen Regioisomere auswirkt, da ähnliche Phänomene mit verwandten Systemen bereits in der eigenen Arbeitsgruppe beobachtet wurden (Schema 55).



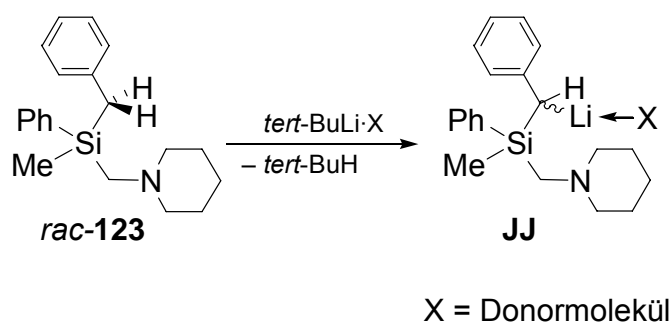
Schema 55

Im Mittelpunkt der Arbeiten, ausgehend von der chiralen Verbindung *rac*-**123**, sollten – nach Deprotonierung mittels *tert*-Butyllithium – die stereochemischen Reaktionsverläufe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sowie bei verschiedenen Temperaturen stehen (Schema 56).



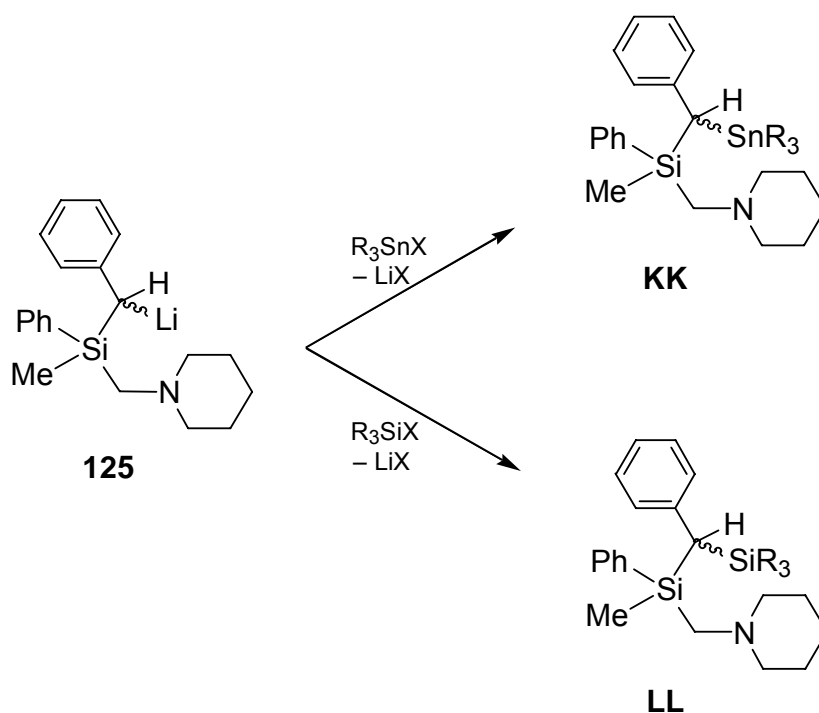
Schema 56

Die Bestimmung der relativen Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum sollte durch die Bestimmung der Molekülstrukturen der hochreaktiven lithiierten Verbindungen erfolgen. Dies sollte sowohl in nicht koordinierenden Lösungsmitteln als auch in koordinierenden Lösungsmitteln durch Kristallisation aus geeigneten Solventien erfolgen (Schema 57).



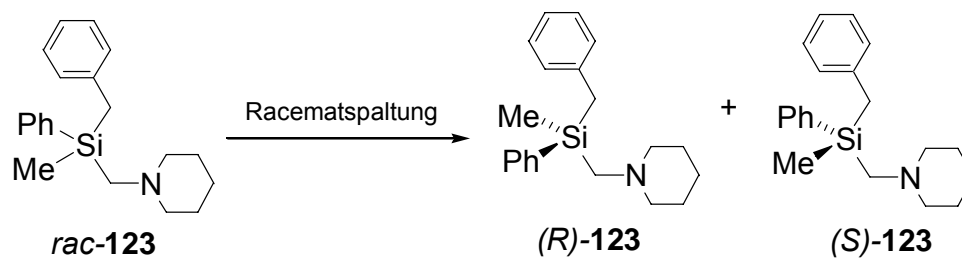
Schema 57

Ausgehend von der Lithium-Verbindung **125** sollten Abfangreaktionen zu den Verbindungen vom Typ **KK** und **LL** durchgeführt werden, deren stereochemische Reaktionsverläufe aufzuklären waren. Unterstützend sollten hierfür quantenchemische Berechnungen herangezogen werden (Schema 58).



Schema 58

Für einen Einsatz von **123** in enantiomerenreiner Form sollte sowohl eine Synthese ausgehend von der hohenantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** als auch eine Racematspaltung entwickelt werden. Man erhielte in diesem Fall ein System, das mit dem Silicium-Zentrum ein definiertes stereogenes Zentrum für die chirale Induktion einer Lithierung aufweist (Schema 59).



Schema 59

## 4. Diskussion der Ergebnisse

### 4.1. Si–C-Bindungsspaltungen

Die **Spaltung von Si–C-Bindungen** ist eine von sechs bekannten Methoden zur Darstellung von **Silyllithium-Verbindungen** (siehe Kapitel 2.1). In der Literatur sind bis heute jedoch nur sehr wenige Beispiele für diesen Reaktionstyp zu finden.[48, 49] Sie sind in ihrer Anwendung sehr begrenzt und erlauben darüber hinaus auch keine weiteren Funktionalisierungen am Silicium-Zentrum.

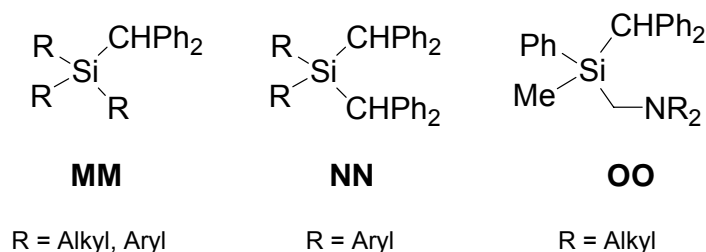
In der vorliegenden Arbeit wird über den Weg der Si–C-Bindungsspaltung ein Zugang zu **aryl-substituierten** und **funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen** aufgezeigt, deren Darstellung über die Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen und über Metall–Lithium-Austauschreaktionen nur bedingt bzw. unter erschwerten Reaktionsbedingungen möglich ist. Die im Folgenden vorgestellten Reaktionen sollen also eine Alternative zu den anderen bekannten Synthesewegen darstellen, die oft nur für spezielle Systeme anwendbar sind (siehe Kapitel 2.1).

Sucht man nach geeigneten Vorstufen für den Reaktionstyp der Si–C-Bindungsspaltung, so sollten einige wichtige Kriterien erfüllt sein: Zum einen müssen diese Verbindungen eine oder auch mehrere Si–C-Bindungen enthalten, die **selektiv** spaltbar sind, d. h., dass weitere im Molekül vorhandene, nicht für die Spaltung vorgesehene Si–C-Bindungen im Verlauf der Reaktion nicht aufgebrochen werden dürfen. Zum anderen sollten die Si–C-Bindungsspaltungen in **polaren Lösungsmitteln**, wie z. B. Tetrahydrofuran, durch elementares Lithium möglich sein, **ohne** die Verwendung **koordinierender Zusätze**, wie z. B. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA). Solche Zusätze bedingen durch Nebenreaktionen häufig Produktgemische und damit schlechte Ausbeuten. Darüber hinaus ist HMPTA auch eine cancerogene Substanz, deren Einsatz, falls möglich, zu vermeiden ist.

Als viel versprechende Systeme erwiesen sich dabei **(diphenylmethyl)-substituierte Silane** vom Typ **MM-OO**. Besonderes Augenmerk wurde hierbei gelegt auf a) *nichtfunktionalisierte, einfach (diphenylmethyl)-substituierte Silane* vom Typ **MM**, b) *nichtfunktionalisierte, zweifach (diphenylmethyl)-substituierte Silane* vom Typ **NN** und



c) (*aminomethyl*)funktionalisierte, einfach (*diphenylmethyl*)-substituierte Silane vom Typ **OO** (Abbildung 13).



**Abbildung 13** Vorstufen der Si–C-Bindungsspaltungen mit (Diphenylmethyl)-Substituent.

Die entsprechenden Synthesebausteine bzw. Synthone **CC** und **EE**, die aus den Si–C-Spaltungen der Vorstufen **MM** bzw. **NN** resultieren, sind in Schema 60 gezeigt.



**Schema 60**

Würde eine Spaltung des Silans vom Typ **NN** gelingen, bei dem beide Si–C-Bindungen zu den (Diphenylmethyl)-Substituenten in zwei Reaktionsstufen nacheinander gespalten werden, so hätte man mit dem Silan vom Typ **NN** ein System, mit dem es möglich ist, zwei verschiedene Substituenten anstelle der beiden (Diphenylmethyl)-Substituenten einzubauen, und zwar gezielt und sequentiell in einer zweistufigen Synthesefolge.

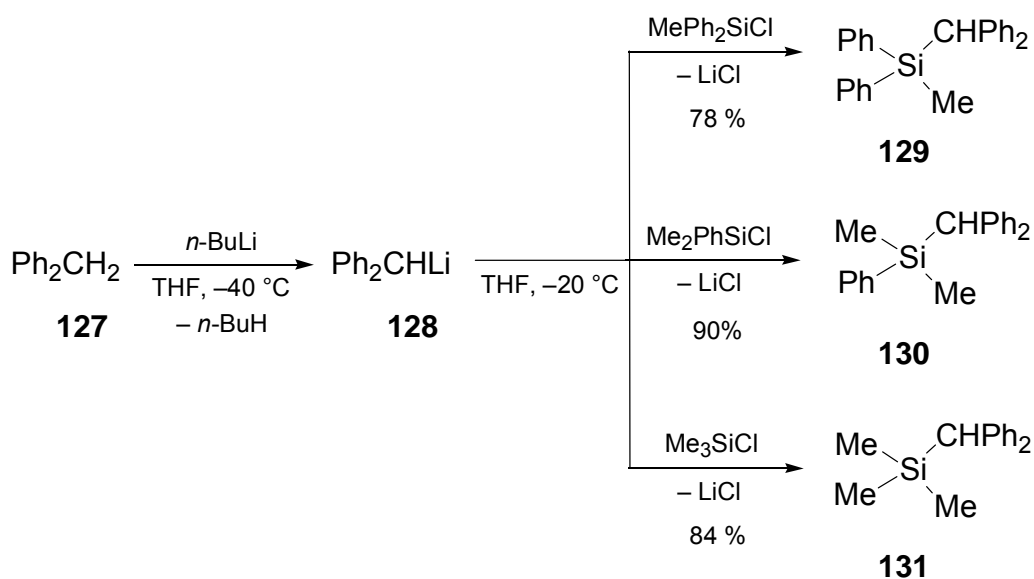
Im Folgenden werden Si–C-Spaltungsreaktionen von (diphenylmethyl)-substituierten Tetraorganosilanen vorgestellt, für die zunächst geeignete Ausgangsverbindungen gefunden und synthetisiert wurden. Ziel waren Verbindungen, wie bereits vorgestellt, vom Typ **MM-OO**. Die Spaltungsreaktionen selbst wurden in Tetrahydrofuran mit Lithium durchgeführt. Zum Nachweis der jeweils entstandenen Silyllithium-

Verbindungen wurden die auftretenden Lithium-Verbindungen mit Chlorsilanen abgefangen.

#### 4.1.1. Spaltung nichtfunktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane

##### 4.1.1.1. Synthese der Ausgangsverbindungen *Methyldiphenyl(diphenylmethyl)silan (129)*, *Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (130)* und *Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)*

Als Ausgangsverbindungen für die Eduktsynthese nichtfunktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane dienten die literaturbekannten Verbindungen Methyldiphenyl(diphenylmethyl)silan (**129**)[91], Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (**130**)[92] und Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**)[93]. Zu deren Darstellung, in Anlehnung an Literatur [92], wurde zunächst Lithiodiphenylmethan (**128**) benötigt. Dazu wurde käufliches Diphenylmethan (**127**) mit einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (Lösung in *n*-Hexan) in Tetrahydrofuran umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung jeweils zu einer Lösung von Chlormethyldiphenylsilan, Chlordimethylphenylsilan bzw. Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran gegeben (Schema 61). Die Produkte **129**, **130** und **131** konnten in guten bis sehr guten Gesamtausbeuten rein isoliert werden. Im Vergleich zu den Literatúrausbeuten konnte im Falle der Verbindung **131** die Ausbeute um 14 % und im Falle der Verbindung **129** um 24 % verbessert werden.

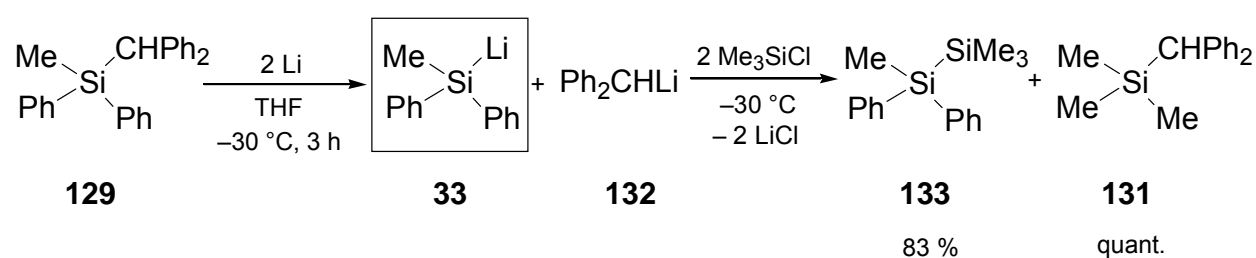


Schema 61

#### 4.1.1.2. Si–C Spaltungsreaktionen

##### a) Spaltung von Methyl(diphenyl)(diphenylmethyl)silan (**129**)

Für die Spaltungsreaktion wurde Verbindung **129** als Lösung in Tetrahydrofuran, mit einem Überschuss an Lithium versetzt und bei  $-30\text{ °C}$  gerührt. Nach wenigen Minuten verfärbte sich die Lösung rot. Nach 3 Stunden wurde das überschüssige Lithium abgetrennt und die Reaktionsmischung zu einer Lösung von Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran gegeben (Schema 62).

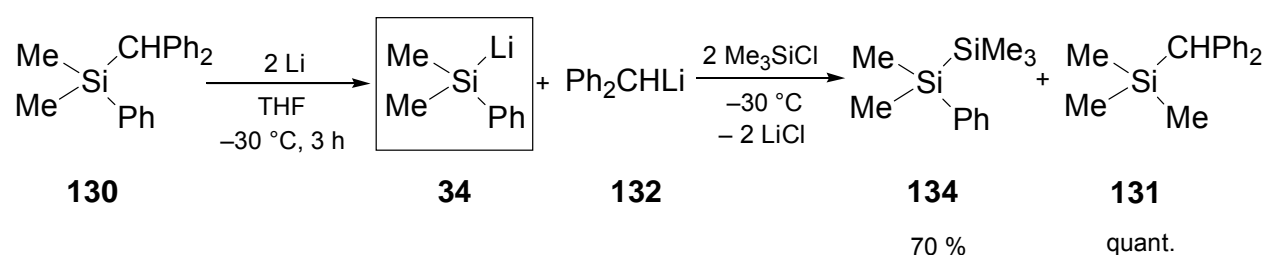


Schema 62

Die Rohprodukte wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die beiden Abfangprodukte 1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan (**133**) und Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**) konnten erhalten werden. Aufgrund des Vorliegens von **131** als einziges (diphenylmethyl)haltiges Fragment konnte aus dem NMR-Spektrum geschlossen werden, dass der erste Reaktionsschritt und die Reaktion von Lithiodiphenylmethan (**128**) mit Chlortrimethylsilan quantitativ verläuft. Die Ausbeute von **133** wurde aus dem NMR-Spektrum bestimmt und beläuft sich auf 83%. Nebenprodukte der Abfangreaktion von **33** mit Chlortrimethylsilan konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwar detektiert, aber nicht identifiziert werden. Als mögliche Nebenprodukte kommen z. B. Silanole oder Siloxane in Frage.

b) Spaltung von Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (**130**)

Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (**130**) konnte ebenfalls mit Lithium in Tetrahydrofuran unter analogen Reaktionsbedingungen an der Si–C-Bindung zum (Diphenylmethyl)-Substituenten gespalten werden. Abfangreaktionen der Silyllithium-Verbindung **34** und von Lithiodiphenylmethan (**132**) mit Chlortrimethylsilan führten zu den Produkten Pentamethylphenyldisilan (**134**) und Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**) (Schema 63).

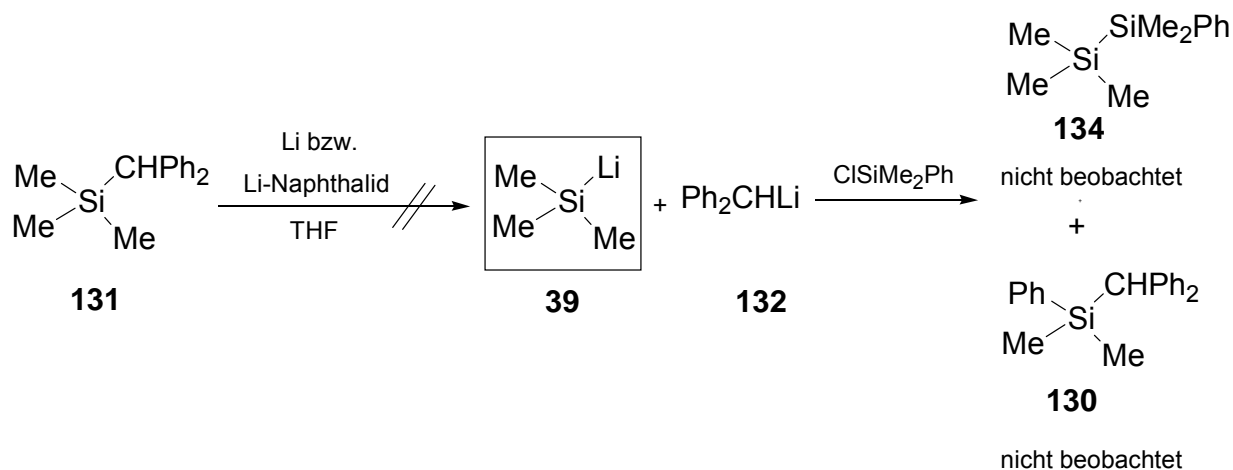


Schema 63

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes verdeutlicht auch hier, dass der erste Reaktionsschritt und die Reaktion von Lithiodiphenylmethan (**132**) mit Chlortrimethylsilan quantitativ verlaufen. Die Ausbeute von **134** wurde aus dem NMR-Spektrum bestimmt und beläuft sich auf 70 %. Nebenprodukte der Abfangreaktion von **34** mit Chlortrimethylsilan konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwar detektiert, aber nicht identifiziert werden. Als mögliche Nebenprodukte kommen z. B. Siloxane oder Silanole in Frage.

c) Spaltung von Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**)

Verbindung **131** wurde in Tetrahydrofuran unter analogen Reaktionsbedingungen behandelt. Eine Verfärbung der Lösung konnte nicht beobachtet werden. Nach Abtrennen des überschüssigen Lithiums gab man die Reaktionsmischung zu einer Lösung von Chlordimethylphenylsilan in Tetrahydrofuran (Schema 64).



Eine Spaltung der Si–C-Bindung hin zu den entsprechenden Lithium-Verbindungen Lithiotrimethylsilan (**39**) und Lithiodiphenylmethan (**132**) konnte nicht beobachtet werden. Es konnte nur das eingesetzte Edukt (**131**) identifiziert werden.

Weitere Spaltungsversuche bei höheren Reaktionstemperaturen (0 °C, Raumtemperatur) führten ebenfalls nicht zu den entsprechenden Lithium-Verbindungen **39** und **132**. Nach Zugabe von Naphthalin bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C, Raumtemperatur) zum Reaktionsgemisch verfärbte sich die Lösung grün. Die Reaktion von Lithium in Tetrahydrofuran ist eine heterogene Reaktion (Zwei-Phasen-Mischung) und findet an der Metalloberfläche statt. Das Reaktionssystem wird durch Naphthalinzugabe homogenisiert, denn durch die Bildung des Lithium-Naphthalid-Radikalanions, das in Tetrahydrofuran löslich ist, wird die Reaktivität erhöht. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte jedoch auch in diesem Fall keine Si–C-Spaltung beobachtet werden.

**Tabelle 8** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–C-Spaltung nichtfunktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.

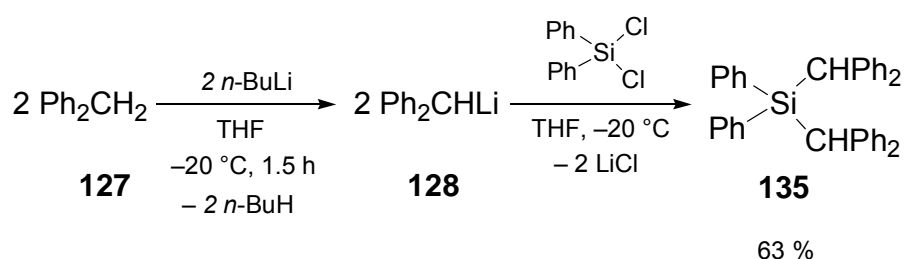
Edukt	Abfangreagenz	Produkt	Ausbeute
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CHPh}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \mathbf{129} \end{array}$	Chlortrimethylsilan	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \mathbf{133} \end{array}$	83 %
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CHPh}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \\ \mathbf{130} \end{array}$	Chlortrimethylsilan	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \\ \mathbf{134} \end{array}$	70 %
$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CHPh}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{Me} \\ \mathbf{131} \end{array}$	Chlortrimethylsilan	keine Spaltung erfolgt	

Der vorgestellte Reaktionsweg zur Darstellung von aryl-substituierten Silyllithium-Verbindungen über die Si–C-Bindungsspaltung (diphenylmethyl)-substituierter Silane ist eine Alternative zu den bereits „etablierten“ und gängigen Darstellungsmethoden. Es entsteht während der Si–C-Spaltung kein Lithiumsalz als Nebenprodukt wie es z. B. bei der Umsetzung von Halogensilanen mit Lithium der Fall ist. Im Gegensatz zu den Si–Si-Bindungsspaltungen von Disilanen wird während der Si–C-Spaltung keine weitere Silyllithium-Verbindung, jedoch eine Alkylolithium-Verbindung gebildet. Bei den Spaltungsreaktionen der (diphenylmethyl)-substituierten Silane **130** und **131** konnten keine Nebenreaktionen mit den Ausgangsmaterialien beobachtet werden wie bei den Reaktionswegen über die 9-Methyl-fluorenyl-substituierten Silane **68a** und **68b** (siehe Kapitel 2.1.6).

#### 4.1.2. Spaltung nichtfunktionalisierter, zweifach (diphenylmethyl)-substituierter Silane

##### 4.1.2.1. Synthese der Ausgangsverbindung Bis(diphenylmethyl)diphenylsilan (135)

Die bisher noch nicht literaturbekannte Verbindung Bis(diphenylmethyl)diphenylsilan (**135**) konnte in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Aus Diphenylmethan (**127**), versetzt mit einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium, bildete sich zunächst Lithiodiphenylmethan (**128**), das in einem weiteren Arbeitsschritt mit einem halben Stoffmengenäquivalent Dichlordiphenylsilan umgesetzt wurde. **135** konnte in reiner Form mit einer Ausbeute von 63 % isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 65).

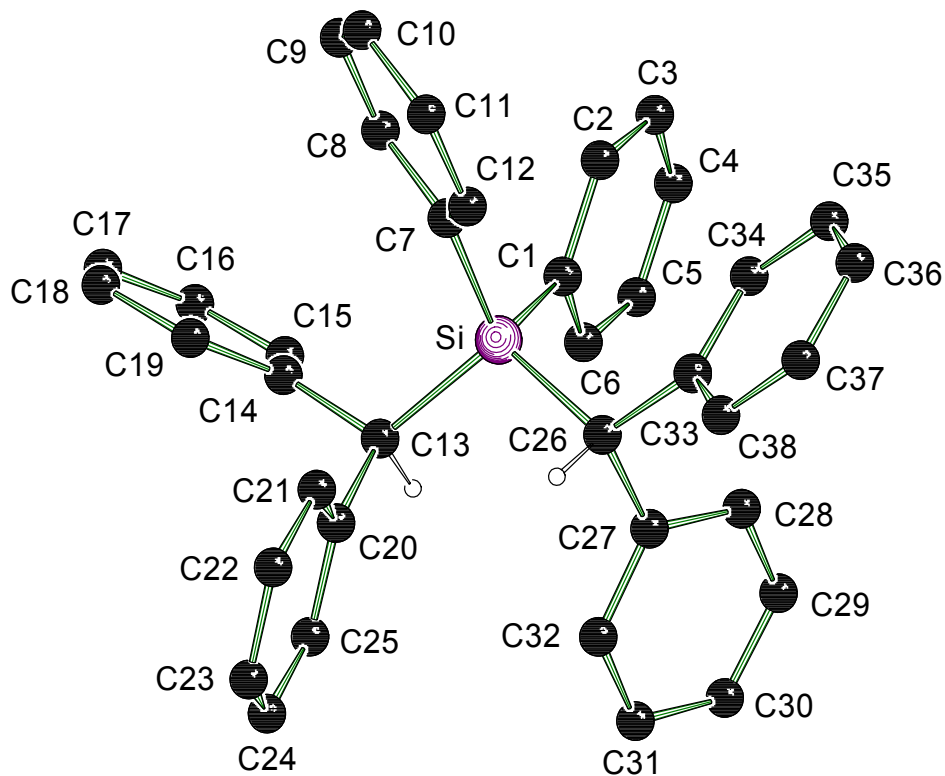


Schema 65

Von **135**, das als Feststoff vorliegt, wurden Einkristalle erhalten, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen (siehe Kapitel 4.1.2.2).

##### 4.1.2.2. Beschreibung der Kristallstruktur von Verbindung 135

Abbildung 14 zeigt die Molekülstruktur des Silans **135** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer in Form von Plättchen aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 9.



**Abbildung 14** Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Silans **135** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.874(3), Si-C(7) 1.864(3), Si-C(13) 1.909(3), Si-C(26) 1.917(2), C(13)-C(14) 1.538(3), C(13)-C(20) 1.535(3), C(26)-C(27) 1.535(4), C(26)-C(33) 1.522(3), C(1)-Si-C(7) 107.40(12), C(1)-Si-C(13) 107.82(11), C(1)-Si-C(26) 111.67(11), C(7)-Si-C(13) 111.48(11), C(7)-Si-C(26) 112.07(12), C(13)-Si-C(26) 106.37(11).

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül **135**. Das zentrale Silicium-Atom wird tetraedrisch von den vier Kohlenstoff-Atomen C(1), C(7), C(13) und C(26) umgeben. Die Si–C-Bindungsabstände Si-C(1) und Si-C(7) zu den beiden Phenylgruppen betragen 1.874(3) bzw. 1.864(3) Å und sind damit im Vergleich zu den Si–C-Bindungen der beiden (Diphenylmethyl)-Gruppen Si-C(13) = 1.909(3) und Si-C(26) = 1.917(2) Å, die im Verlauf der Spaltungsreaktion aufgebrochen werden, deutlich kürzer. Betrachtet man die Bindungslängen C(13)-C(14), C(13)-C(20), C(26)-C(27) und C(26)-C(33), so liegen die Abstände von 1.538(3), 1.535(3), 1.535(4) bzw. 1.522(3) Å im Bereich einer durchschnittlichen C–C-Einfachbindung.[95]

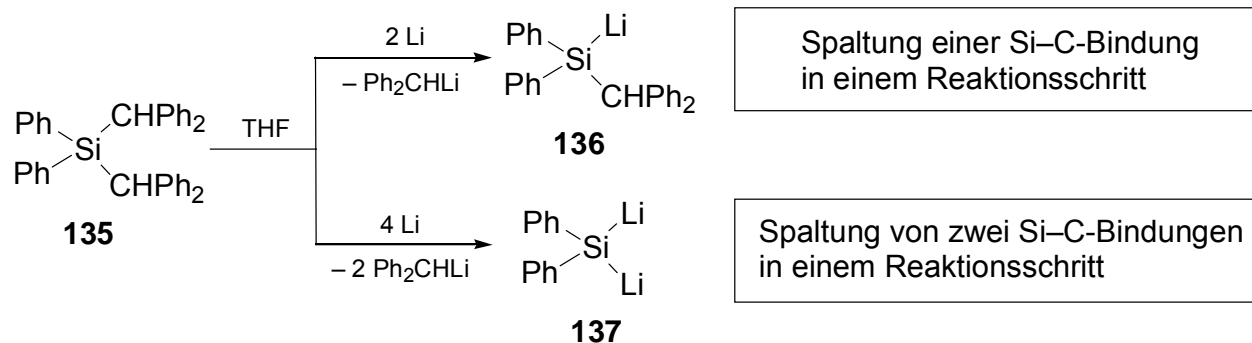


**Tabelle 9** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **135**.

Verbindung	<b>135</b>
Empirische Formel	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> Si
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	516.73
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (14)
<i>a</i> [Å]	16.698(3)
<i>b</i> [Å]	10.131(2)
<i>c</i> [Å]	18.417(4)
$\beta$ [°]	108.38(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2956.6(10)
Z	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.161
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.104
<i>F</i> (000)	1096
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.30 × 0.20
Messbereich $2\theta$ [°]	4.56 – 50.00
Index-Breite	$-19 \leq h \leq 19$ $-12 \leq k \leq 12$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	19611
Unabhängige Reflexe	5195 ( $R_{\text{int}} = 0.0881$ )
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	5195 / 0 / 352
Goodness-of-fit an $F^2$	0.927
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0457$ , $wR2 = 0.0684$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1161$ , $wR2 = 0.0786$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.240 und -0.381

#### 4.1.2.3. Si–C-Spaltungsreaktionen

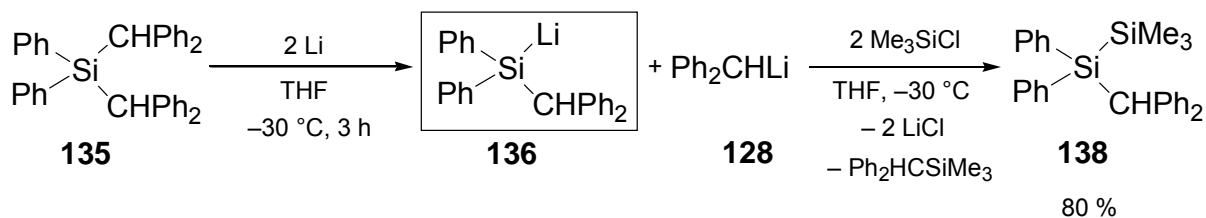
Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten einfach (diphenylmethyl)-substituierten Silanen besitzt Bis(diphenylmethyl)diphenylsilan (**135**) zwei (Diphenylmethyl)-Substituenten. Interessant sind daher folgende Fragen: 1.) *Welche Bindungen werden mit elementarem Lithium gespalten?* Bis(diphenylmethyl)diphenylsilan (**135**) besitzt vier Si–C-Bindungen, die möglicherweise durch Lithium spaltbar sind. Betrachtungen der Kristallstruktur von **135** deuten darauf hin, dass die Spaltung der Si–C-Bindungen zu den (Diphenylmethyl)-Gruppen bevorzugt ablaufen sollte. Es sind jedoch auch Reaktionen bekannt, bei denen Phenylgruppen, die direkt an ein Silicium-Atom gebunden sind, abgespalten wurden.[53,54] 2.) *Lässt sich eine selektive Reaktion beobachten oder entstehen Produktgemische?* Es stellt sich die Frage, ob beide Bindungen zugleich in einem Reaktionsschritt gespalten werden oder ob nur eine Si–C-Bindung selektiv jeweils in einem Reaktionsschritt gespalten wird (Schema 66).



Schema 66

Die zweifach (diphenylmethyl)-substituierte Verbindung **135** wurde in Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Überschuss an Lithium versetzt. Wenige Minuten später konnte eine Rotfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach 3 Stunden Rühren bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde, nach Abtrennen des überschüssigen Lithiums, Chlortrimethylsilan als Abfangreagenz zugegeben. Die beiden Abfangprodukte 1,1,1-Trimethyl-2,2-diphenyl-

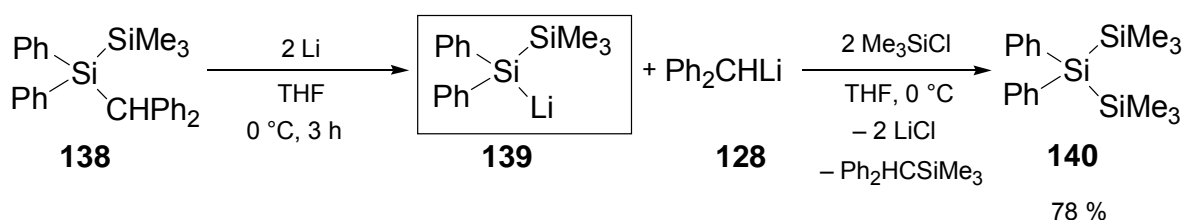
2-(diphenylmethyl)silan (**138**) und Trimethyl(diphenylmethyl)silan konnten mittels NMR-spektroskopischer Methoden identifiziert werden.



Schema 67

Die neue Verbindung **138** konnte in reiner Form in einer Ausbeute von 80 % isoliert und vollständig charakterisiert werden. Von **138** wurden zusätzlich Einkristalle erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. (siehe Kapitel 4.1.2.4)

Bei der beschriebenen Spaltungsreaktion konnte eine selektive Spaltung einer der beiden Si–C-Bindungen beobachtet werden. Nur eines der beiden (Diphenylmethyl)-Fragmente wurde abgespalten. Wurde das einfach (diphenylmethyl)-substituierte Disilan **138** für eine Spaltung unter analogen Reaktionsbedingungen bei  $-30^\circ\text{C}$  eingesetzt, so beobachtete man nach entsprechender Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan zunächst keine Spaltung der Si–C-Bindung. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $0^\circ\text{C}$  wurde nach 3 Stunden Reaktionszeit das verbliebene (Diphenylmethyl)-Fragment jedoch selektiv abgespalten (Schema 68).



Schema 68

Als Abfangprodukte wurden mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen die beiden Verbindungen 1,1,1,3,3,3,-Hexamethyl-2,2-diphenyltrisilan (**140**) und

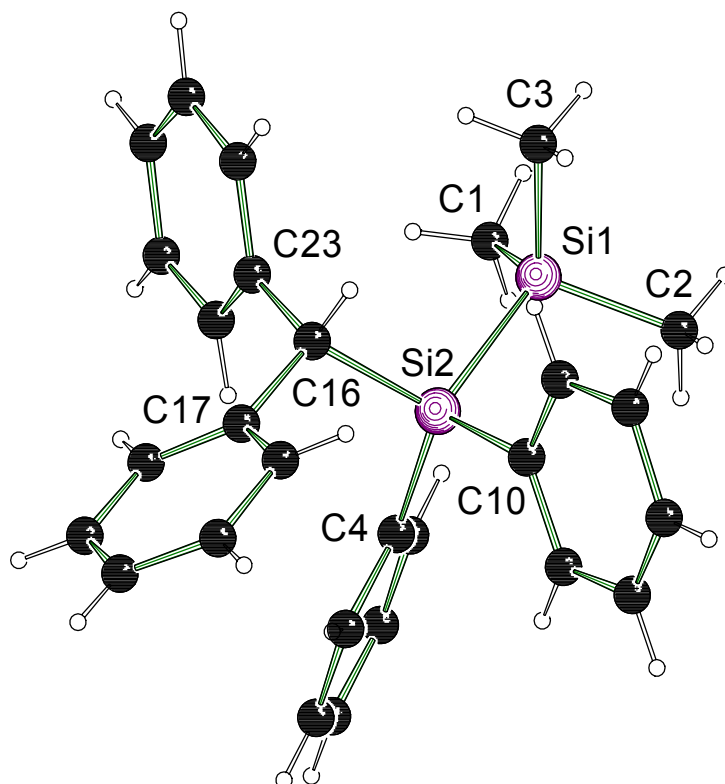
Trimethyl(diphenylmethyl)silan identifiziert. Das Trisilan **140** wurde nach entsprechender Aufarbeitung in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Die Gesamtausbeute von **140**, ausgehend von der käuflichen Verbindung Diphenylmethan (**127**), beträgt 39 %.

**Tabelle 10** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–C-Spaltung nichtfunktionalisierter, zweifach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.

Edukt	Abfangreagenz	Produkt	Ausbeute
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CHPh}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{CHPh}_2 \end{array}$ <p><b>135</b></p>	Chlortrimethylsilan	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{CHPh}_2 \end{array}$ <p><b>138</b></p>	80 %
$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{CHPh}_2 \end{array}$ <p><b>138</b></p>	Chlortrimethylsilan	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \text{Si} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$ <p><b>140</b></p>	78 %

#### 4.1.2.4. Beschreibung der Kristallstruktur von 138

Abbildung 15 zeigt die Molekülstruktur des Disilans **138** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer in Form von Plättchen aus Substanz im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 11.



**Abbildung 15** Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Disilans **138** im Kristall (*Schakal*-Darstellung[94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)-C(1) 1.869(4), Si(1)-C(2) 1.860(5), Si(1)-C(3) 1.871(5), Si(1)-Si(2) 2.3554(14), Si(2)-C(4) 1.889(4), Si(2)-C(10) 1.895(4), Si(2)-C(16) 1.931(4), C(16)-C(17) 1.549(5), C(16)-C(23) 1.526(5), Si(1)-Si(2)-C(4) 113.47(13), Si(1)-Si(2)-C(10) 105.88(14), Si(1)-Si(2)-C(16) 109.17(11), C(16)-Si(2)-C(10) 106.93(18), C(16)-Si(2)-C(4) 110.17(18), C(1)-Si(1)-C(2) 109.9(3).

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül **138**. Das Silicium-Zentrum Si(1) wird tetraedrisch von den drei Kohlenstoff-Atomen C(1), C(2), C(3) und vom Si-Atom Si(2) umgeben. Das Silicium-Zentrum Si(2) wird tetraedrisch von den drei Kohlenstoff-Atomen C(4), C(10), C(16) und vom Si-Atom Si(1) umgeben. Die Si–C-Bindungsabstände Si(2)-C(4) und Si(2)-C(10) zu den beiden Phenylgruppen betragen 1.889(4) bzw. 1.895(4) Å und sind damit im Vergleich zur Si–C-Bindung der (Diphenylmethyl)-

Gruppe Si(2)-C(16) = 1.931(4) Å, die im Verlauf der Spaltungsreaktion aufgebrochen wird deutlich kürzer. Betrachtet man die Bindungslängen C(16)-C(17) und C(16)-C(23), so liegen die Abstände von 1.549(5) bzw. 1.526(5) Å im Rahmen der Standardabweichung im Bereich einer durchschnittlichen C–C-Einfachbindung.[95]

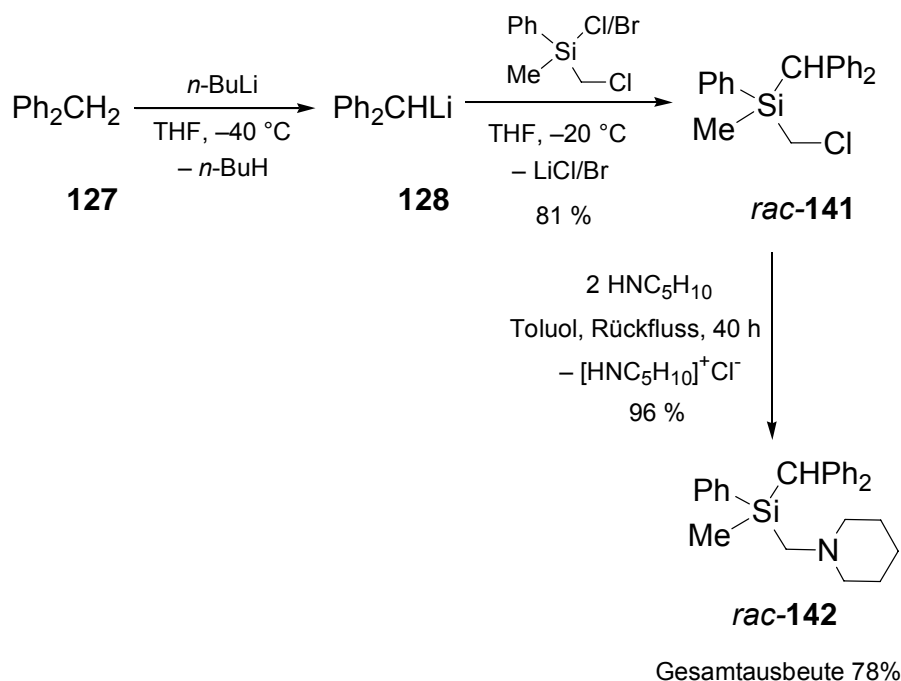
**Tabelle 11** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung **138**.

Verbindung	<b>138</b>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	422.70
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	14.055(3)
<i>b</i> [Å]	10.592(2)
<i>c</i> [Å]	16.659(4)
$\beta$ [°]	96.29(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2465.3(8)
Z	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.139
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.156
<i>F</i> (000)	904
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.20 × 0.20
Messbereich $2\theta$ [°]	4.56 – 50.00
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 16$ $-12 \leq k \leq 11$ $-9 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	5086
Unabhängige Reflexe	3929 ( $R_{\text{int}} = 0.0559$ )
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3929 / 0 / 278
Goodness-of-fit an $F^2$	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0662$ , $wR2 = 0.1772$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0870$ , $wR2 = 0.1895$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.177 und -0.417s

### 4.1.3. Spaltung funktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane

#### 4.1.3.1. *Synthese der Ausgangsverbindungen rac-Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan (rac-142), rac-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (rac-143) sowie versuchte Darstellung von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methylphenyl(diphenylmethyl)silan [(S)-145]*

Ausgehend von Diphenylmethan (**127**) und *n*-Butyllithium wurde in Tetrahydrofuran zunächst Lithiodiphenylmethan (**128**) dargestellt, das anschließend mit einer äquimolaren Menge einer Mischung aus Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan/Brom(chlormethyl)methylphenylsilan zu *rac*-(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-**141**) in einer Ausbeute von 81 % umgesetzt wurde. Das noch nicht literaturbekannte (Chlormethyl)silan *rac*-**141**, ein farbloses Öl, wurde im Folgenden einer Aminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten Piperidin unterworfen (Schema 69). Für die Aminierung wurde auf eine in der eigenen Arbeitsgruppe etablierte Methode zurückgegriffen.[96] Als Produkt dieser zweistufigen Synthesefolge wurde das ebenfalls noch nicht literaturbekannte *rac*-Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan (*rac*-**142**) als hellgelbes Öl in einer Ausbeute von 96 % erhalten. *rac*-**142**, das in einer Gesamtausbeute von 78 % dargestellt werden konnte, wurde für die im folgenden Kapitel beschriebenen Si–C-Spaltungsreaktionen herangezogen. Die beiden Silane *rac*-**141** und *rac*-**142** konnten vollständig charakterisiert werden.

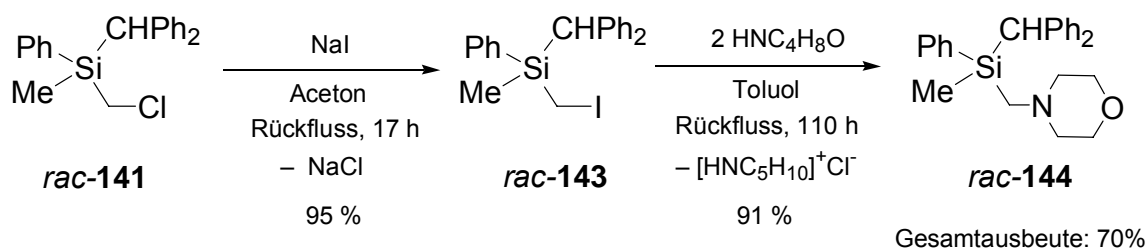


Schema 69

Wie sich herausstellte, ist das (Piperidinomethyl)silan *rac-142* eine ungewöhnlich hydrolyseempfindliche Substanz, die bei Reaktion mit Wasser die (Diphenylmethyl)-Gruppe unter Bildung von Diphenylmethan (**127**) abspaltet. So konnte die Verbindung nicht durch den Ethertrennungsgang [97] aufgearbeitet werden. Auch bereiteten bereits NMR-Messungen in nicht absolutiertem  $\text{CDCl}_3$  Probleme. Innerhalb weniger Stunden konnte das Produkt aufgrund der starken Zersetzung nicht mehr nachgewiesen werden. Bei einem Einsatz dieser Verbindung ist daher auf die Verwendung getrockneter Lösungsmittel zu achten.

Die Darstellung von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac-144*), einem farblosen Öl, erfolgte analog der des (Piperidinomethyl)silans *rac-142* (Schema 69). Jedoch musste zunächst, ausgehend von *rac*-(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac-141*), in einer Finkelsteinreaktion das entsprechende (Iodmethyl)silan *rac-143*, ein farbloses Öl, generiert werden, um die Reaktivität gegenüber sauerstoff-substituierten Aminen (wie z. B. Morpholin oder SMP) zu erhöhen (Schema 70).

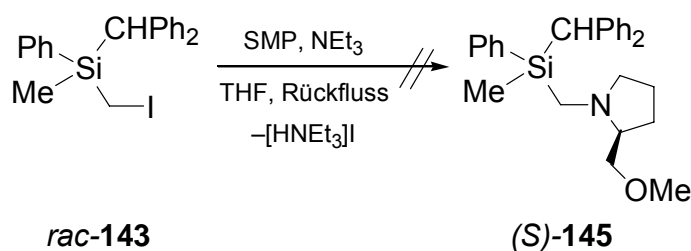




Schema 70

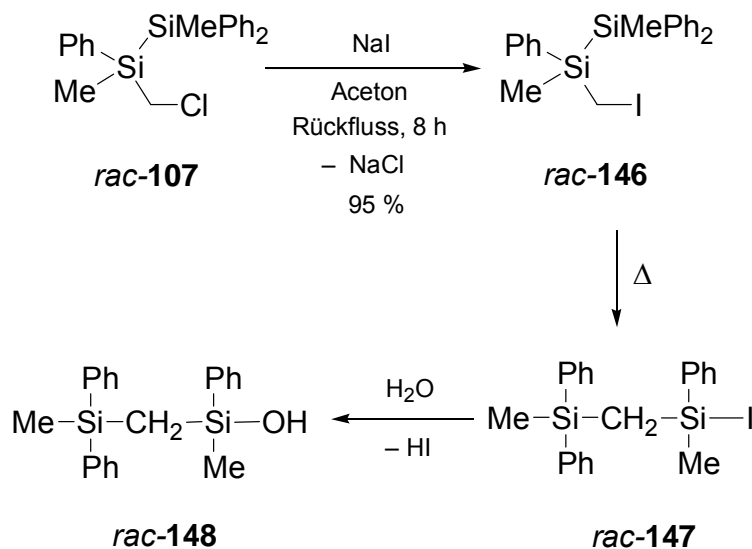
Die beiden noch nicht literaturbekannten Silane *rac*-(Iodmethyl)methylphenyl-(diphenylmethyl)silan (*rac*-**143**) und *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-**144**) konnten in einer Ausbeute von 95 % bzw. 91 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden. *rac*-**144**, das im Gegensatz zu Verbindung *rac*-**142** nicht hydrolyseempfindlich ist, konnte in einer Gesamtausbeute von 70 % ausgehend von Diphenylmethan (**127**) dargestellt werden.

Als weiteres (aminomethyl)-funktionalisiertes (Diphenylmethyl)silan sollte [(*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]methylphenyl(diphenylmethyl)silan [(*S*)-**145**] synthetisiert werden, das zwei stereogene Zentren trägt. Dazu wurde zunächst, ebenfalls ausgehend von *rac*-**141**, in einer Finkelsteinreaktion das entsprechende (Iodmethyl)silan *rac*-**143** generiert. *rac*-**143** wurde anschließend in Tetrahydrofuran mit SMP und Triethylamin versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Das gewünschte Produkt (*S*)-**145** konnte jedoch nicht erhalten werden. Untersuchungen des Rohproduktes mittels NMR-Spektroskopie zeigten, dass bei dieser Reaktion Diphenylmethan (**127**), Silanole und Siloxane entstanden waren. Vergleichbar mit Verbindung *rac*-**142** könnten auch in diesem Fall Spuren von Wasser eine Zersetzung der instabilen Verbindung (*S*)-**145** bewirkt haben (Schema 71).



Schema 71

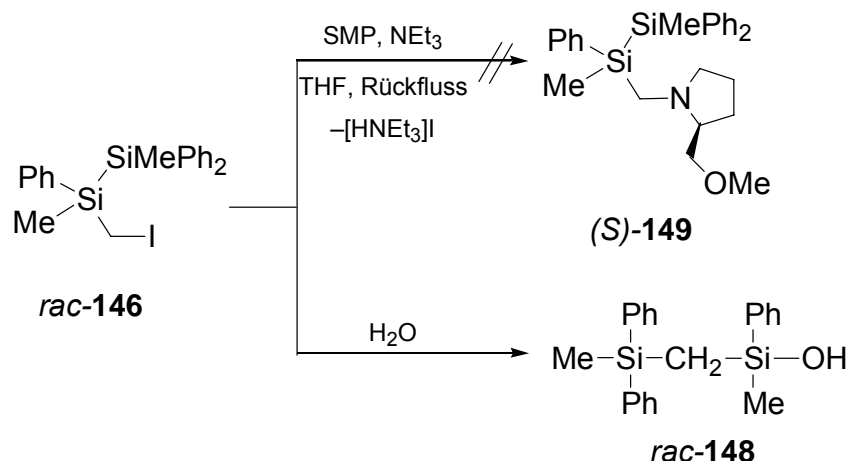
In diesem Zusammenhang wurde untersucht, ob sich das Disilan 1,2-Methyl-1-[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-1,2,2-triphenyldisilan [(S)-**149**] (siehe Schema 73) auf diesem beschriebenen Weg darstellen lässt. Zunächst wurde die Ausgangsverbindung *rac*-1-(Iodmethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**146**) ausgehend von *rac*-**107**, das gemäß Literaturvorschrift [98] dargestellt wurde, durch eine Finkelstein-Reaktion generiert (Schema 72).



Schema 72

Das (Iodmethyl)silan *rac*-**146** konnte in einer Ausbeute von 95% als gelbes Öl erhalten und vollständig charakterisiert werden. Beim Erhitzen lagert sich *rac*-**146** jedoch zum Iodsilan *rac*-**147** um. Das Umlagerungsprodukt *rac*-**147** ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich bei Kontakt mit Spuren von Wasser unter Entwicklung von Iodwasserstoff. Das Hydrolyseprodukt *rac*-**148** konnte durch GC/MS und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Schema 72).

Aufgrund dieser Umlagerung von *rac*-**146** konnte auch das Disilan 1,2-Methyl-1-[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-1,2,2-triphenyldisilan [(S)-**149**] nicht dargestellt werden (Schema 73). Es wurde ebenfalls das Umlagerungsprodukt *rac*-**148**, sowie weitere nicht charakterisierbare Nebenprodukte, erhalten (Schema 73).



Solche Umlagerungen sind in der Literatur für (chloromethyl)- und (chloralkyl)-substituierte Silane beschrieben. *R. Damrauer et al.* beobachteten diese Reaktionen in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, nach Umsetzungen der Silane mit Kaliumfluorid und 18-Krone-6.[99] Die einzige uns bekannte Einschubreaktion bei einem Disilan wurde von *F. Pillong* aus der eigenen Arbeitsgruppe entwickelt.[100]

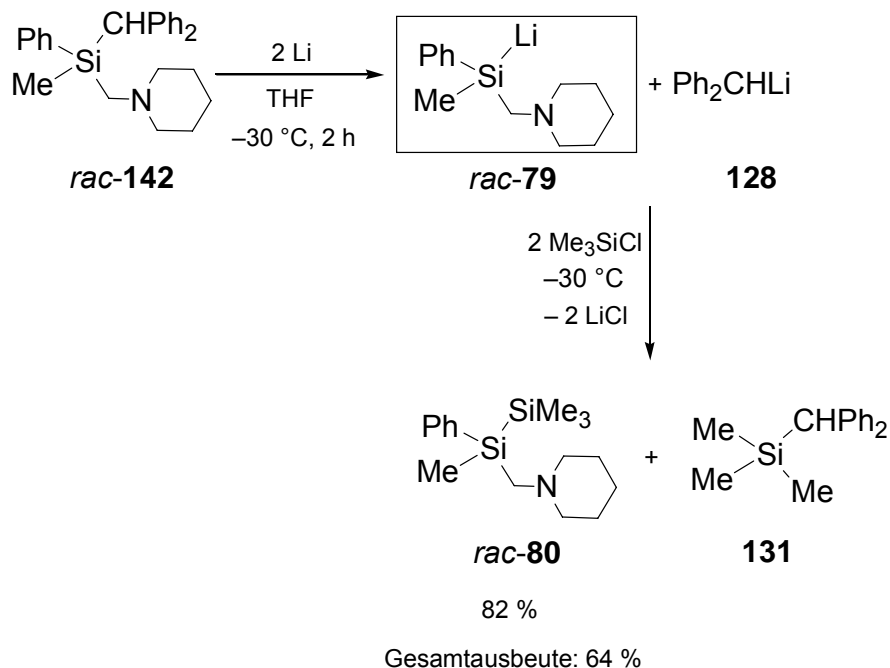
Bei den im Folgenden vorgestellten Spaltungsreaktionen wurden als Edukte einfach (diphenylmethyl)-substituierte, chirale (Aminomethyl)silane in racemischer Form eingesetzt, die ein stereogenes Silicium-Zentrum besitzen und damit potentielle Vorstufen für enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen sind.

#### 4.1.3.2. Si–C Spaltungsreaktionen

- a) Spaltung von *rac*-Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan (*rac*-142)

Die Verbindung *rac*-142 wurde, gelöst in Tetrahydrofuran, mit einem Überschuss an Lithium versetzt. Wenige Minuten später konnte eine Verfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach 2 Stunden Rühren bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde, nach Abtrennung des überschüssigen Lithiums, Chlortrimethylsilan als Abfangreagenz zugegeben.

Mittels NMR-spektroskopischer Methoden konnten die Spaltprodukte *rac-80* und **131** identifiziert werden (Schema 74).



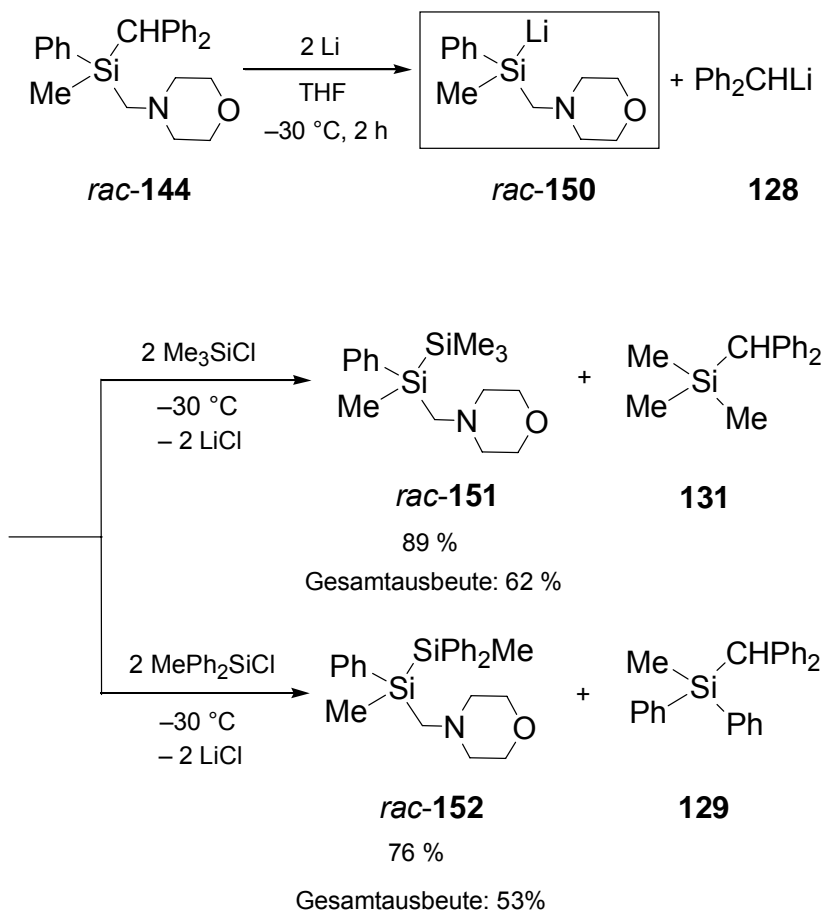
**Schema 74**

Die bisher noch nicht literaturbekannte Verbindung *rac-80*, ein farbloses Öl, konnte in reiner Form in einer Ausbeute von 82 % erhalten und vollständig charakterisiert werden. Die Gesamtausbeute, ausgehend von käuflichem Diphenylmethan (**127**), beträgt 64 %. Eine weitere Synthesemöglichkeit von *rac-80* wurde bereits in Kapitel 2.3 beschrieben und geht aus von einer Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans *rac-83*.

b) Spaltung von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethylsilan) (*rac-144*)

Die Spaltungsreaktion des (Morpholinomethyl)silans *rac-144* wurde analog der beschriebenen Spaltung von *rac-142* durchgeführt. Abgefangen wurde die Reaktionsmischung mit Chlortrimethylsilan bzw. Chlormethyldiphenylsilan. Mittels

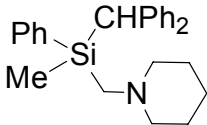
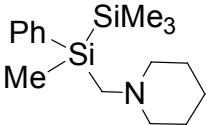
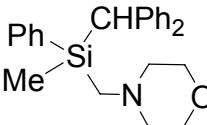
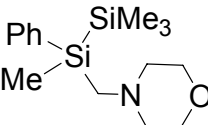
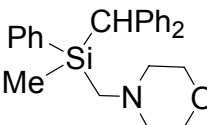
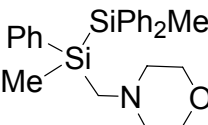
NMR-spektroskopischer Methoden konnten die Spaltprodukte *rac*-**151** und **131** bzw. *rac*-**152** und **129** identifiziert werden (Schema 75).



**Schema 75**

Die bisher noch nicht literaturbekannten Verbindungen *rac*-**151** und *rac*-**152** konnten in reiner Form in einer Ausbeute von 89 % bzw. 76 %, ausgehend von *rac*-**144**, erhalten und vollständig charakterisiert werden. Die Gesamtausbeuten betragen für *rac*-**151** 62 % bzw. für *rac*-**152** 53 %, ausgehend von käuflichem Diphenylmethan (**127**).

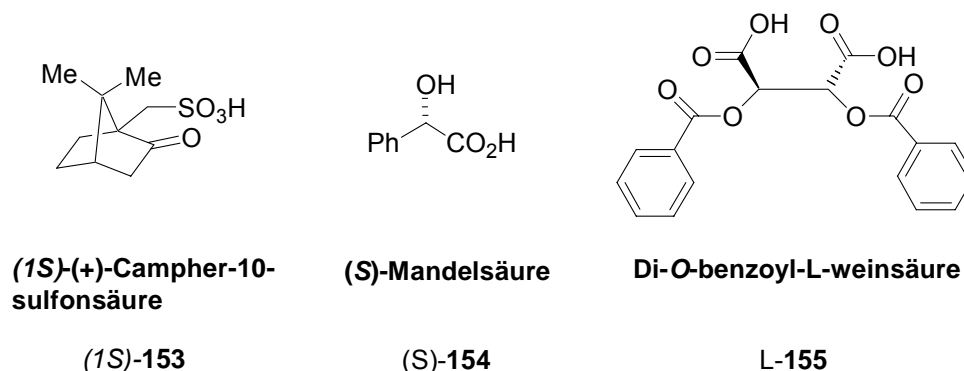
**Tabelle 12** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–C-Spaltung (aminomethyl)-funktionalisierter, einfach (diphenylmethyl)-substituierter Silane.

Edukt	Abfangreagenz	Produkt	Ausbeute
 <i>rac-142</i>	Chlortrimethylsilan	 <i>rac-80</i>	82 %
 <i>rac-144</i>	Chlormethyldiphenylsilan	 <i>rac-151</i>	89 %
 <i>rac-144</i>	Chlortrimethylsilan	 <i>rac-152</i>	76 %

#### 4.1.3.3. Umsetzung von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethylsilan) (*rac-144*) mit optisch aktiven Säuren

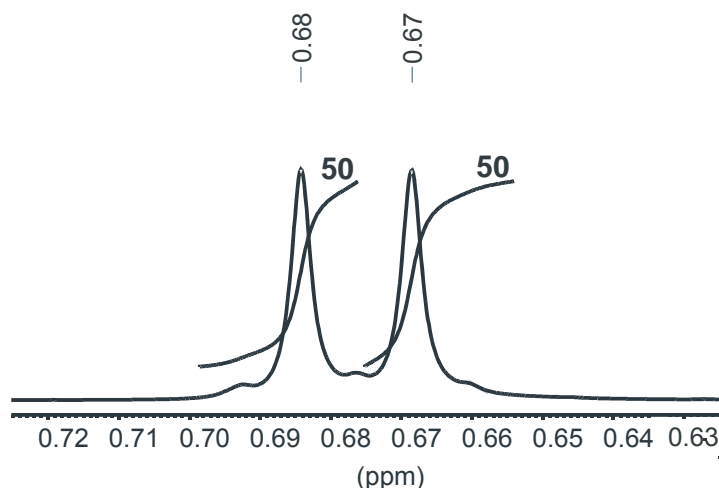
Das (diphenylmethyl)-substituierte Silan *rac-144* ist eine chirale Verbindung mit einem stereogenen Silicium-Zentrum. Aufgrund der im Molekül vorhandenen Aminofunktion eignet sich diese Verbindung gut für eine Racematspaltung, da beim Versetzen mit chiralen Säuren diastereomere Salze entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach einer Sonde gesucht, mit der man die Enantiomerenreinheit bestimmen kann. Es musste eine enantiomerenreine Säure gefunden werden, bei der die Differenz der chemischen Verschiebungen, z. B. der beiden Methylgruppen-Resonanzsignale der beiden gebildeten diastereomeren Salze, so groß ist, dass man diese getrennt integrieren kann. Als Vorbereitung für eine spätere Racematspaltung des Silans *rac-144* wurde somit nach einer geeigneten und schnellen Analysenmethode zur Bestimmung von Enantiomerenreinheiten gesucht.

Drei verwendete Säuren waren in ihrer Anwendung erfolgreich (siehe Abbildung 16).

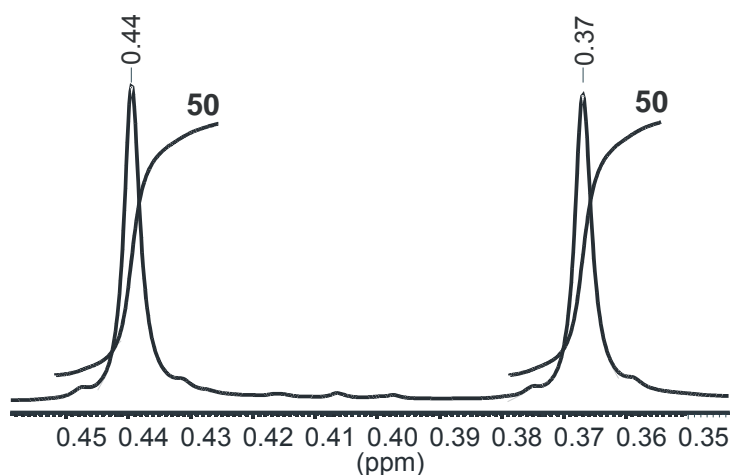


**Abbildung 16** Enantiomerenreine Säuren (1S)-153, (S)-154, L-155.

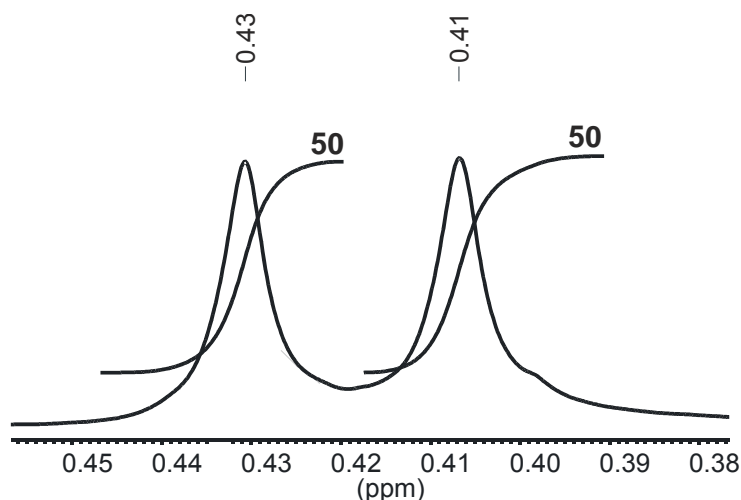
Vom Racemat *rac-144*, versetzt mit einem dreifachen Überschuss der jeweiligen Säure, wurden NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 17 bis Abbildung 19). Durch Integration der Methylgruppen-Resonanzsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich das Diastereomerenverhältnis bestimmen, das auch zugleich das Enantiomerenverhältnis von *rac-144* widerspiegelte. Da von racemischem Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethylsilan) (*rac-144*) ausgegangen wurde, ergab sich bei allen drei Proben ein Integralverhältnis von 50:50.



**Abbildung 17** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl-(diphenylmethylsilan) (*rac-144*) nach Zugabe von (1S)-(+)-Campher-10-sulfonsäure [(1S)-153]



**Abbildung 18** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl-(diphenylmethylsilan) (*rac*-**144**) nach Zugabe von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**]



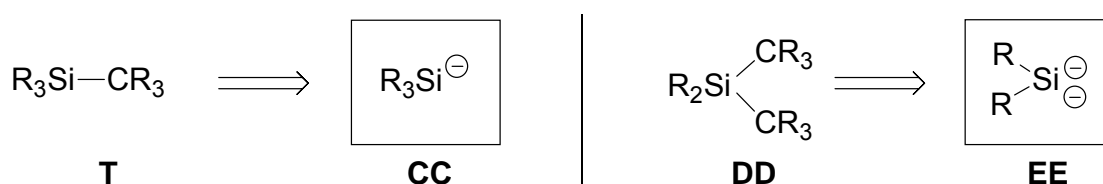
**Abbildung 19** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl-(diphenylmethylsilan) (*rac*-**144**) nach Zugabe von Di-*O*-benzoyl-L-weinsäure (**L-155**)

Am besten eignete sich die (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**], da die entsprechenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum am weitesten voneinander entfernt vorlagen und sich daher am besten integrieren ließen. Versuche der Kristallisation der diastereomeren Salze waren nicht erfolgreich, so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine weiteren Versuche zur Racematspaltung unternommen wurden.



#### 4.1.4. Zusammenfassung des Kapitels 4.1

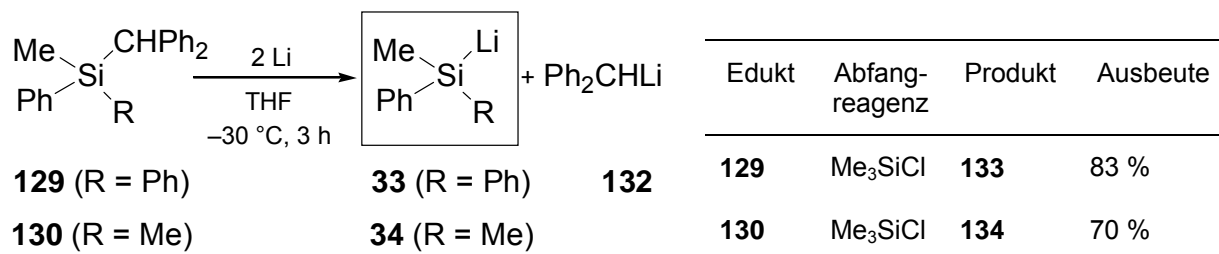
Über den Weg der Si–C-Bindungsspaltung mit elementarem Lithium konnte eine geeignete Alternative zu den bereits „etablierten“ und gängigen Darstellungsmethoden für Silyllithium-Verbindungen aufgezeigt werden. Es konnten Synthesebausteine bzw. Synthone vom Typ **CC** und **EE** entwickelt werden, die sich bei geeigneter Funktionalisierung für den Aufbau von (aminomethyl)-substituierten Silyllithium-Verbindungen eignen.



R = Organyl

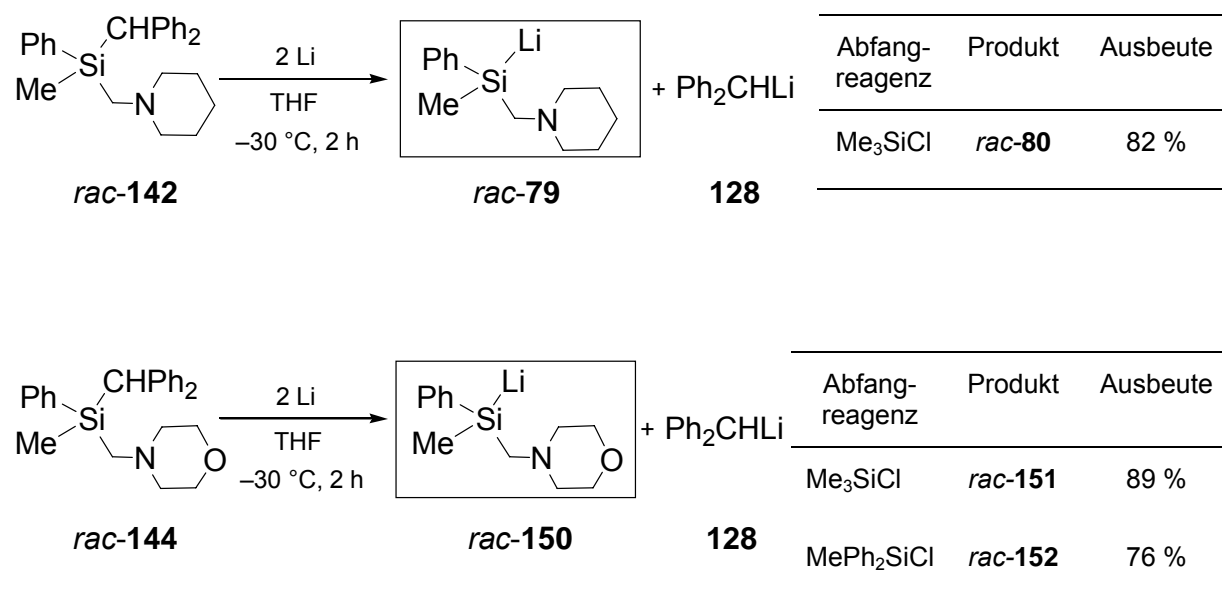
Schema 51

Die nichtfunktionalisierten, einfach (diphenylmethyl)-substituierten Silane **129** und **130** ließen sich mit elementarem Lithium in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Silyllithium-Verbindungen **33** und **34** spalten (Schema 76). Ein Spaltungsversuch von Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**) mit elementarem Lithium führte hingegen nicht zum Erfolg.



Schema 76

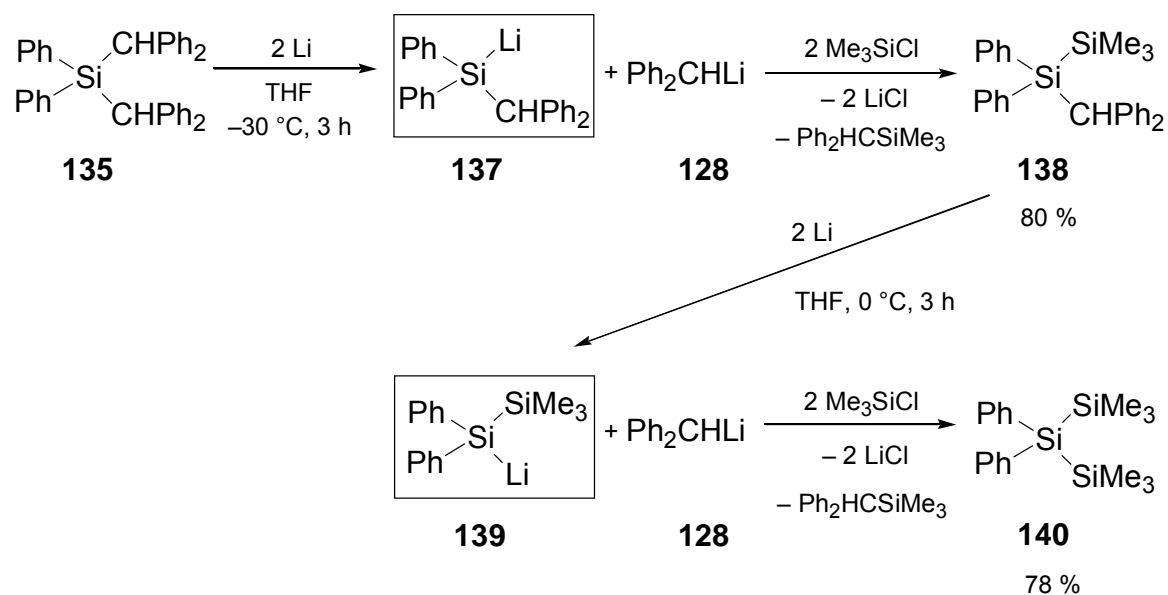
Eine Spaltung der chiralen (aminomethyl)-funktionalisierten Silane *rac*-**142** und *rac*-**144** mit elementarem Lithium erfolgte ebenfalls in guten Ausbeuten (Schema 77).



Schema 77

Während sich *rac-142* als eine sehr hydrolyseempfindliche Substanz herausstellte, konnte für das deutlich stabilere *rac-144* eine geeignete und schnelle Analysenmethode zur Bestimmung von Enantiomerenreinheiten als Voraussetzung für eine Racematspaltung entwickelt werden. *rac-144* ist somit eine mögliche Vorstufe für die erstmalige Darstellung von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen durch eine Si–C-Spaltung.

Schließlich gelang die Spaltung des zweifach (diphenylmethyl)-substituierten Silans **135**. Es erfolgte die selektive Abspaltung einer der beiden vorhandenen Si–C-Bindungen zu den (Diphenylmethyl)-Gruppen unter Bildung der Silyllithium-Verbindung **137**. In einer weiteren Reaktion mit elementarem Lithium konnte die zweite Si–C-Bindung zur (Diphenylmethyl)-Gruppe unter Bildung der Silyllithium-Verbindung **139** abgespalten werden. Mit dieser Reaktion ist es möglich, in einer zweistufigen Synthesefolge zwei verschiedene Substituenten in das System einzuführen (Schema 78). Dabei ist besonders bemerkenswert, dass eine Si–C-Bindung und nicht die Si–Si-Bindung gespalten wird.



Schema 78

#### 4.2. Studien zum stereochemischen Verlauf von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen

Wie bereits in Kapitel 2.2 geschildert, sind in der Literatur vier enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen beschrieben (Abbildung 20). Diese wurden dargestellt durch Si–Si-Bindungsspaltung (Verbindungen **84**, **86** und **79**) bzw. Metall-Lithium-Austauschreaktionen (Verbindung **85**).

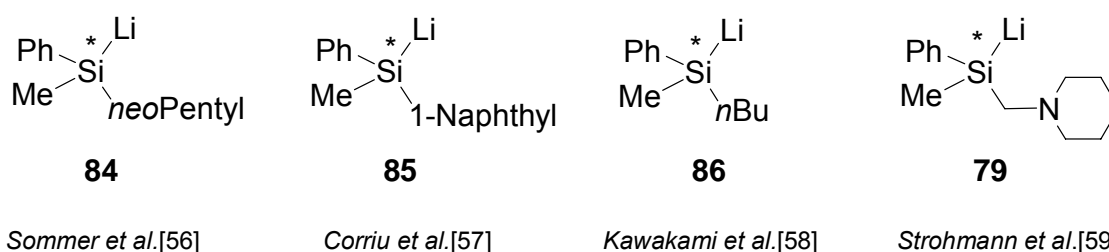
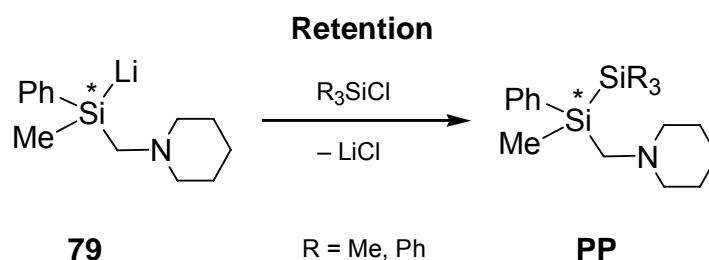


Abbildung 20 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen.

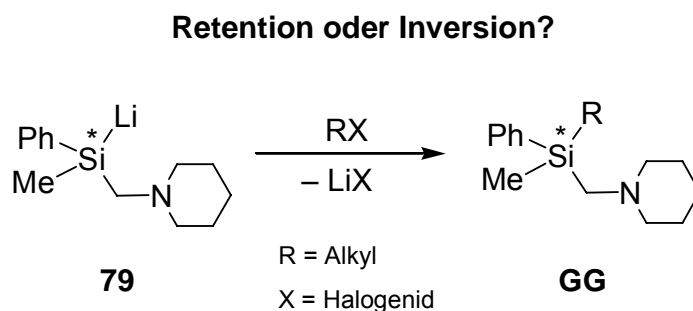
Der stereochemische Verlauf von Reaktionen dieser enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen kann einen Einblick in die Mechanismen dieser Reaktionen liefern. Solche Studien wurden bislang jedoch kaum unternommen. Es sind bis heute nur Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen **84**, **85** und **86** mit H<sub>2</sub>O bzw. H<sub>2</sub>O/HCl bzw. von **85** und **79** mit Chlorsilanen bekannt, für die alle ein Reaktionsverlauf unter Retention der Konfiguration angenommen wurde. [56,57,58,59] Absolute Konfigurationen dieser Silyllithium-Verbindungen, z. B. durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt, konnten für keinen der beschriebenen Fälle ermittelt werden. (siehe Kapitel 2.2)

Die im Folgenden vorgestellten Reaktionen sollen einen Einblick in den stereochemischen Reaktionsverlauf der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** geben. *D. Auer* aus dem eigenen Arbeitskreis untersuchte die Umsetzung von **79** mit bestimmten Chlorsilanen und fand heraus, dass diese bei tiefen Temperaturen unter Si–Si-Bindungsknüpfung in guten Ausbeuten selektiv unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum verliefen (Abbildung 21).[59] Ausgehend von diesen Untersuchungsergebnissen stellte sich die Frage nach dem stereochemischen Reaktionsverlauf von **79** mit weiteren Elektrophilen.



**Abbildung 21** Die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** reagiert mit Si-Elektrophilen selektiv unter Retention zum entsprechenden hoch enantiomerenangereicherten Disilan. des Typs **PP**.

Silyllithium-Verbindungen, wie z. B. PhMe<sub>2</sub>SiLi oder Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Li, liefern bei Umsetzungen mit Alkylhalogeniden oft nur mäßige Ausbeuten, weshalb diese Reaktionen bisher nur geringes Interesse weckten.[101,102] Von Bedeutung ist daher die Beantwortung der Frage, wie die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** mit Alkylhalogeniden reagiert, und ob die stereochemische Sonde am Silicium-Zentrum Informationen zum Reaktionsablauf liefern kann (Abbildung 22).



**Abbildung 22** Möglicher stereochemischer Reaktionsverlauf der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** in Umsetzungen mit C-Elektrophilen zu Silanen des Typs **GG**.

Die im Folgenden vorgestellten Reaktionen sind die ersten bekannten Umsetzungen einer enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung mit organischen Elektrophilen.[103] Für diese Untersuchungen wurde die Silyllithium-Verbindung **79**, dargestellt durch Si–Si-Spaltung des Disilans (*R*)-**83** bzw. (*S*)-**83**, mit folgenden Alkylhalogeniden umgesetzt:

- **Benzylhalogenide**
- **Allylhalogenide**
- Primäre Alkylhalogenide (**Butylhalogenide**, **Ethylhalogenide**)
- Sekundäre Alkylhalogenide (**Cyclopentylhalogenide**, **Cyclohexylhalogenide**)
- (**Cyclopropylmethyl**)halogenide

Da bekannt ist, dass die enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** über Stunden bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran-Lösung racemisiert, bei tiefen Temperaturen hingegen stabil ist, mussten die Reaktionsbedingungen derart gewählt werden, dass ein Racemisierungsprozess während der Spaltung und der Reaktion mit den Alkylhalogeniden vermieden wird. Vor dem Einsatz von enantiomerenreinem Material wurde daher zunächst stets das Disilan **83** in racemischer Form (*rac*-**83**) zur Spaltung und anschließender Umsetzung mit den Alkylhalogeniden herangezogen.

Auf diesem Weg wurde überprüft, ob eine Reaktion des Lithiosilans **79** mit den entsprechenden C-Elektrophilen bei tiefen Temperaturen überhaupt möglich ist.

Die Vollständigkeit der Spaltung wurde durch Abfangreaktion eines Teiles der Reaktionslösung mit einem Überschuss an Chlortrimethylsilan  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Überprüfung der Enantiomerenreinheit bei Spaltungen der hoch enantiomerenangereicherten Disilane (*S*)-**83** oder (*R*)-**83** erfolgte durch Versetzen der Probe mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure bzw. (*R*)-Mandelsäure und anschließender  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung. (vgl. Literatur [59])

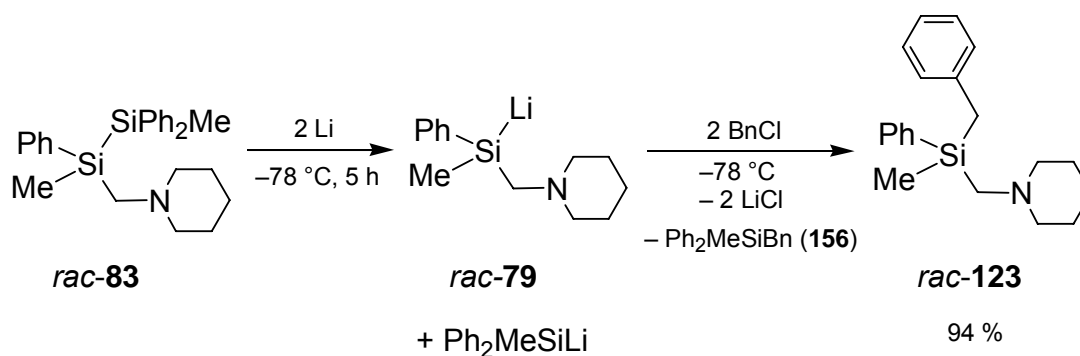
Weiterhin wurde stets mit den racemischen Produkten dieser Umsetzung eine geeignete und schnelle Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit ausgearbeitet.

Die Reaktionsbedingungen der Spaltung und anschließenden Umsetzung mit den Alkylhalogeniden, sowie das Auffinden der Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit, werden anhand der Umsetzung mit den Benzylhalogeniden im Folgenden ausführlich beschrieben.

#### 4.2.1. Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylhalogeniden

##### 4.2.1.1. Spaltung von *rac*-**83** und anschließende Umsetzung mit Benzylchlorid

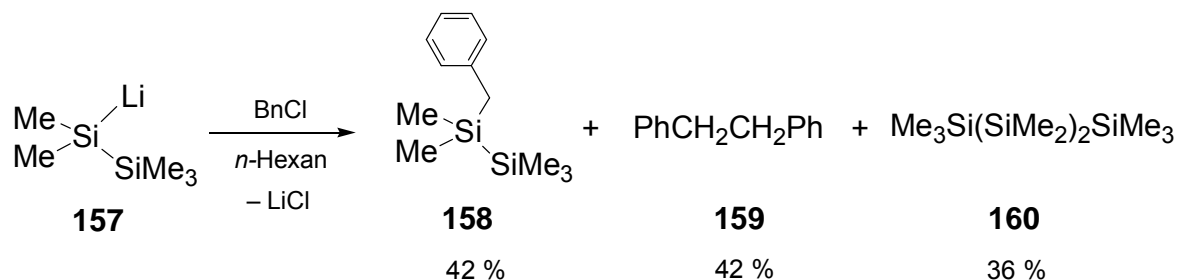
Das Disilan *rac*-**83** wurde in Tetrahydrofuran gelöst, bei 0 °C mit einem Überschuss an Lithium versetzt und beim ersten Einsetzen einer Verfärbung auf –78 °C gekühlt. Da *rac*-**83** ein unsymmetrisches Disilan ist, entstehen bei dieser Spaltungsreaktion zwei verschiedene Silyllithium-Verbindungen, nämlich *rac*-**79** und Methyl-diphenylsilyllithium, in äquimolarer Menge. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurde die Lösung zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von Benzylchlorid [2.6 Stoffmengenäquivalente bezogen auf das Disilan *rac*-**83**] gegeben (Schema 79).



Schema 79

Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde vor und nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die Produktzusammensetzung mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie bestimmt. Es konnten ausschließlich die beiden Produkte *rac-123* und Benzylmethyldiphenylsilan (**156**) beobachtet werden. Nach entsprechender Aufarbeitung mittels eines Ethertrennungsganges [97] konnte die bisher noch nicht literaturbekannte Verbindung *rac*-Benzylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (*rac-123*) von Benzylmethyldiphenylsilan (**156**) abgetrennt, in einer Ausbeute von 94 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

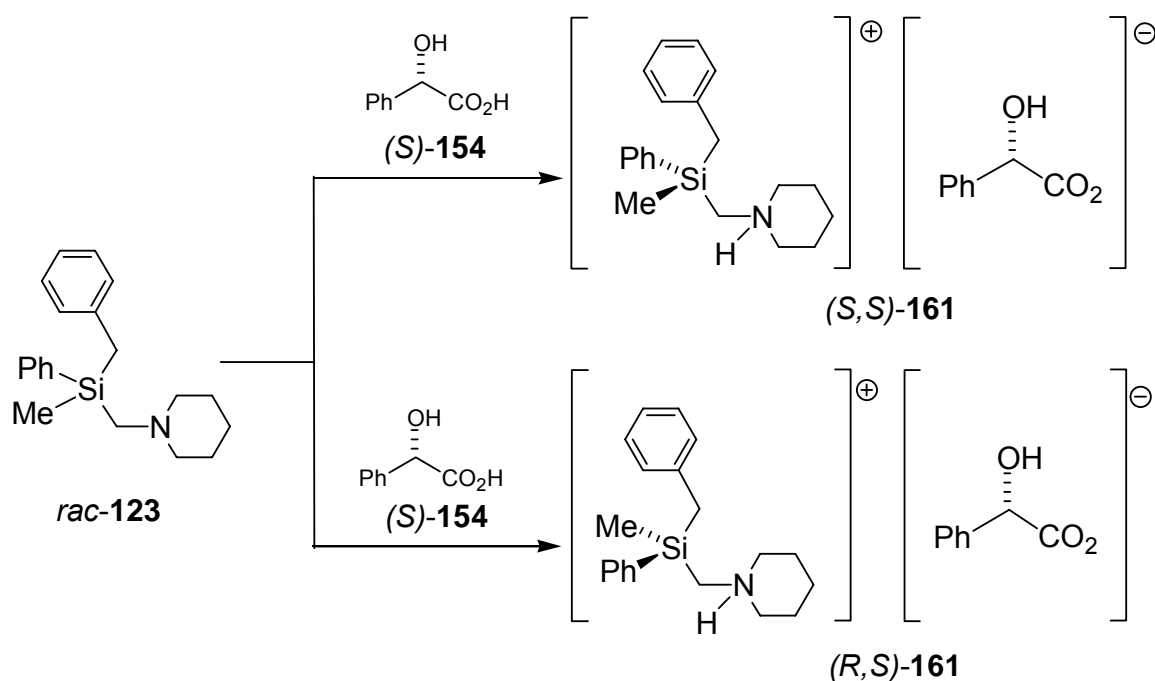
Die erhaltene Ausbeute ist im Vergleich zu literaturbekannten Umsetzungen racemischer Silyllithium-Verbindungen mit Benzylhalogeniden, die nur mäßige Ausbeuten lieferten, sehr gut. So wurde z. B. bei der Umsetzung von Lithiopentamethyldisilan (**157**) mit Benzylchlorid das erwartete Produkt **158** in einer Ausbeute von nur 42 % erhalten; es wurden auch Kopplungsprodukte in großen Mengen beobachtet, hervorgegangen durch Si–Si- (im Falle der Verbindung **160**) bzw. C–C-Bindungsknüpfungen (im Falle der Verbindung **159**). Nähere experimentelle Details für diese Reaktion (z. B. Reaktionstemperatur oder Reihenfolge der Zugabe der Edukte) sind nicht vorhanden (Schema 80).[101]



Schema 80

Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit wurde nach einer passenden und schnellen Analysenmethode gesucht. Als geeignet erwies sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Versetzen des Abfangproduktes *rac*-**123** mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] in  $\text{CDCl}_3$ .

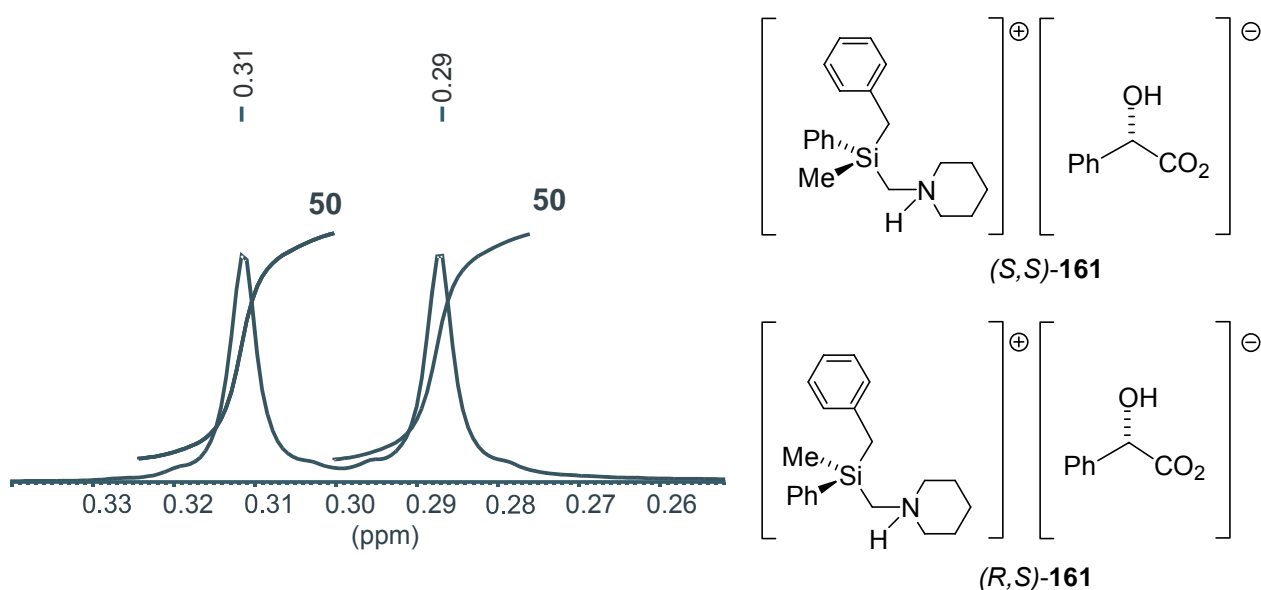
Das racemische Benzylsilan *rac*-**123** besitzt mit der Aminofunktion des (Piperidino-methyl)-Substituenten eine Basenfunktion. Bei der Umsetzung mit einer enantiomerenreinen Säure, wie z. B. (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**], sollten sich die entsprechenden diastereomeren Salze in einem Verhältnis von 50:50 bilden (Schema 81). Diese können im NMR-Spektrum unterschieden werden.



Schema 81



Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte man den d. r.-Wert der beiden entstandenen Diastereomere  $(S,S)$ -**161** und  $(R,S)$ -**161** bestimmen und so auf den e. r.-Wert der beiden eingesetzten Enantiomere  $(S)$ -**123** und  $(R)$ -**123** zurückschließen. Die beiden Methylgruppen am Silicium-Zentrum beider Enantiomere wurden durch Umsetzen mit Mandelsäure chemisch inäquivalent und zeigen so unterschiedliche chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Durch Integration der beiden Methylgruppen-Resonanzsignale können d. r. und e. r.-Werte, die in diesem Fall 50:50 betragen, bestimmt werden (Abbildung 23).

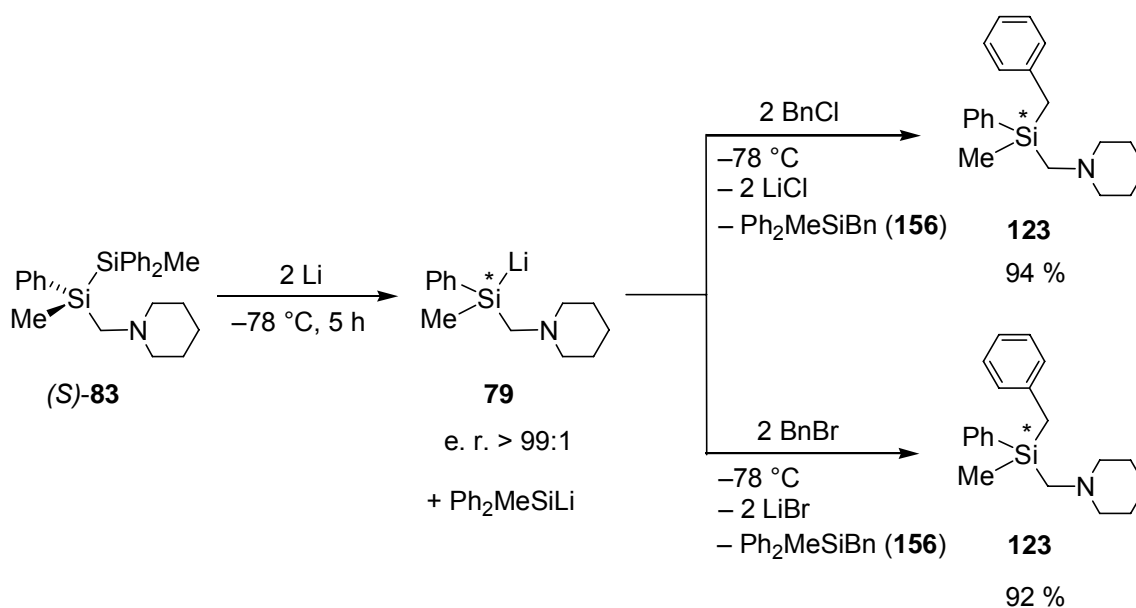


**Abbildung 23** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**) nach Zugabe von  $(S)$ -Mandelsäure [ $(S)$ -**154**].

Mit der Reaktionsfolge, ausgehend vom Disilan *rac*-**83**, konnte gezeigt werden, dass eine Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylchlorid bei tiefen Temperaturen in sehr guten Ausbeuten verläuft. Weiterhin konnte eine geeignete und schnelle Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit gefunden werden, die Voraussetzung ist für die Untersuchung von enantiomerenangereichertem Material.

#### 4.2.1.2. Spaltung von (S)-**83** und anschließende Umsetzung mit Benzylchlorid und Benzylbromid

Das Disilan (S)-**83** (e. r. > 99:1) wurde analog der unter 4.2.1.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen mit Lithium versetzt. Da bekannt ist, dass der Racemisierungsprozess der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** konzentrationsabhängig ist,[54] wurde bei diesen Spaltungsreaktionen von enantiomerenreinem Material mit einer Lösung  $c[(S)\text{-83}] = 0.36 \text{ mol/l}$  gearbeitet. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurde das überschüssige Lithium abgetrennt und anschließend jeweils 2.00 mL dieser Lösung von **79** ( $7.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) zu  $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  [2.6 Stoffmengenäquivalente bzgl. (S)-**83**] Benzylchlorid bzw. Benzylbromid in 2 mL Tetrahydrofuran gegeben (Schema 82).

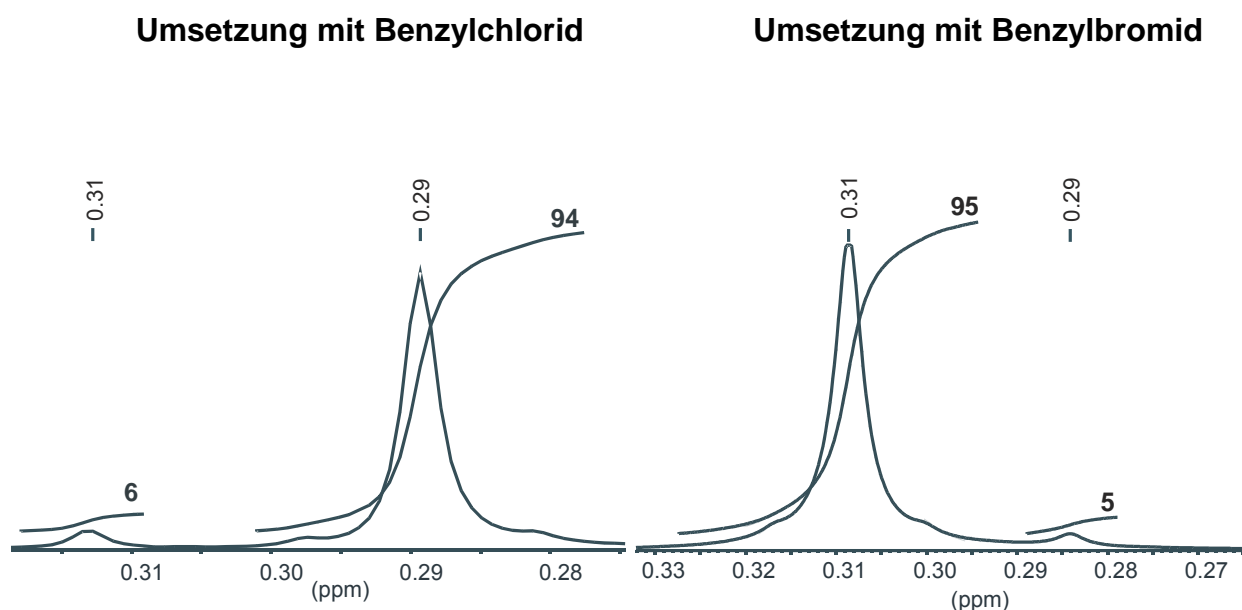


Schema 82

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden vor und nach der Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsgemische die Produktzusammensetzungen mittels GC/MS und NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnten sowohl im Fall der Abfangreaktion mit Benzylchlorid als auch im Fall der Abfangreaktion mit Benzylbromid keine weiteren Produkte außer **123** und Benzylmethyldiphenylsilan (**156**) beobachtet werden. Nach Aufarbeitung mittels eines Ethertrennungsganges [97] konnten die Verbindungen **123** von Benzylmethyldiphenylsilan (**156**) getrennt und in einer Ausbeute von 94 %

(Abfangreaktion mit Benzylchlorid) bzw. 95 % (Abfangreaktion mit Benzylbromid) rein isoliert werden.

Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde jeweils eine Probe von **123** aus der Abfangreaktion mit Benzylchlorid bzw. mit Benzylbromid in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] versetzt (Abbildung 24).

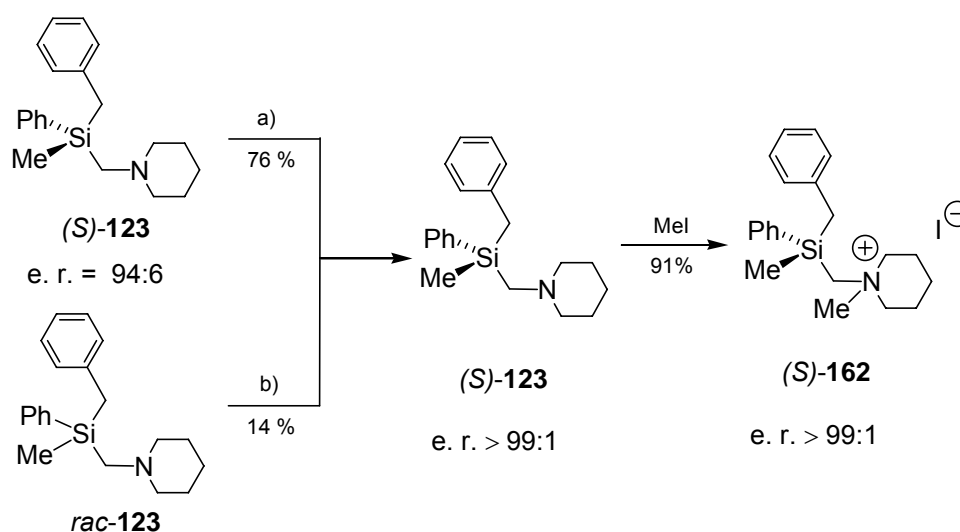


**Abbildung 24** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**123**) nach Abfangreaktion mit Benzylchlorid (links) bzw. nach Abfangreaktion mit Benzylbromid (rechts) nach Zugabe von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**].

Die Interpretation der beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergab ein außergewöhnliches Ergebnis. Im Falle der Reaktion der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylchlorid konnte ein e. r.-Wert von 6:94 ermittelt werden, im Falle der Reaktion von **79** mit Benzylbromid ein e. r.-Wert von 95:5. Durch Wechsel des Halogenids von Chlorid zum Bromid wurde das Silan **123** in jeweils entgegengesetzter Konfiguration am Silicium-Zentrum gebildet. Diese enantiodivergente Reaktion, die mit sehr hohen Stereoselektivitäten abläuft, kann offensichtlich gezielt durch die Wahl des Halogenids gesteuert werden.

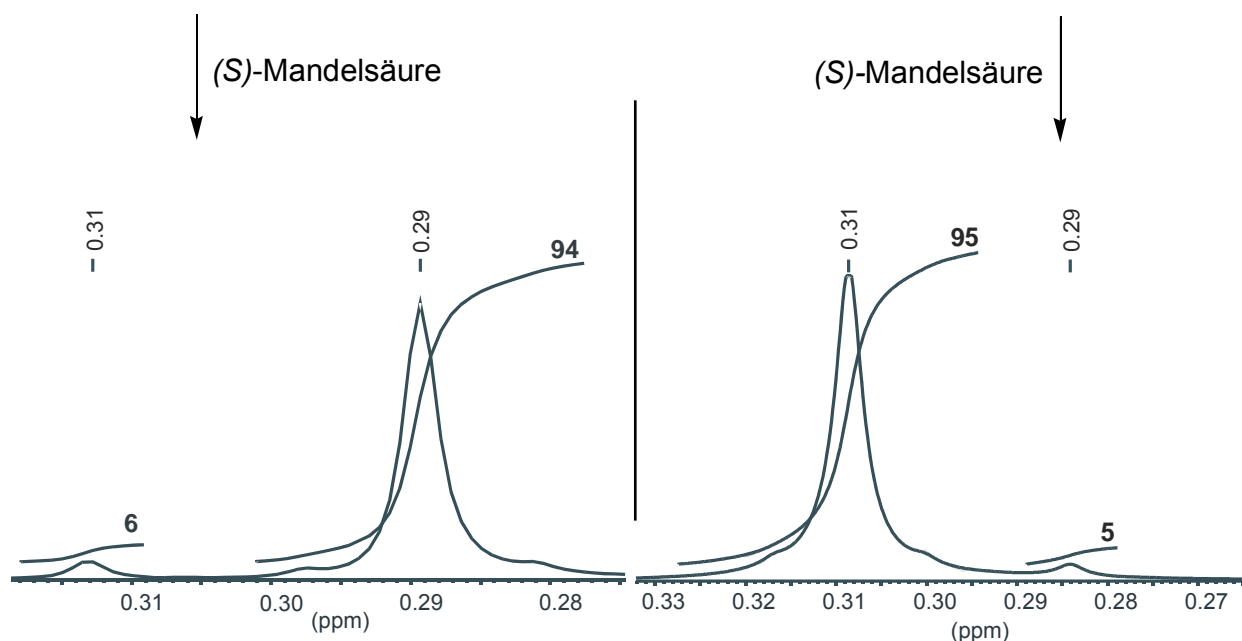
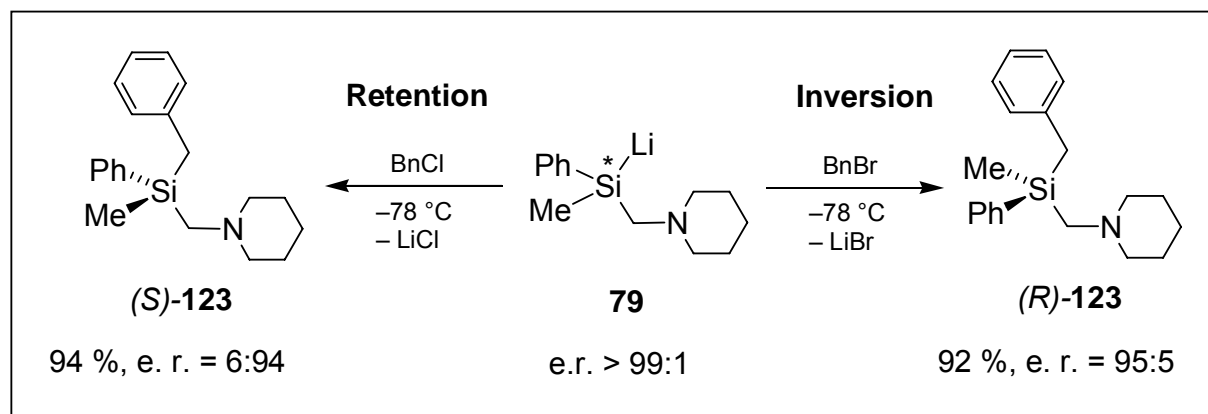
Zusätzlich konnte die absolute Konfiguration von (*S*)-**123** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Dazu wurde enantiomerenreines (*S*)-**123** (e. r. > 99:1) durch Umsetzung mit Methyliodid in das entsprechende Methiodid (*S*)-

**162** überführt (Schema 83). Enantiomerenreines (*S*)-**123** wurde einerseits durch Umkristallisation von (*S*)-**123** (e. r. = 6:94, aus der Abfangreaktion mit Benzylchlorid) als Hydrochlorid (a) und andererseits durch eine Racematspaltung, ausgehend von *rac*-**123** (b), gewonnen. Es wurden Kristalle von (*S*)-**162** erhalten, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die absolute Konfiguration konnte aufgrund des Schweratoms Iod mittels anomaler Röntgenbeugung bestimmt werden. Die Racematspaltung von *rac*-**123** wird in Kapitel 4.2.1.4, die Aufklärung der absoluten Konfiguration von (*S*)-**162** in Kapitel 4.2.1.5 ausführlich beschrieben.



Schema 83

Unter der Annahme, dass die Si–Si-Bindung von (*S*)-**83** unter Retention der Konfiguration gespalten wird, verläuft die Umsetzung von **79** mit **Benzylchlorid** unter **Retention** zum Benzylsilan (*S*)-**123**. Die analoge Umsetzung mit **Benzylbromid** ergibt hingegen unter **Inversion** das Benzylsilan (*R*)-**123** (Schema 84). Bezogen auf das eingesetzte Disilan (*S*)-**83** ergibt sich für den Gesamtverlauf der Reaktion (Si–Si-Bindungsspaltung und Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit den Benzylhalogeniden) im Falle des **Benzylchlorids** ein stereochemischer Reaktionsverlauf unter **Retention**, bei **Benzylbromid** hingegen ein stereochemischer Reaktionsverlauf unter **Inversion**.



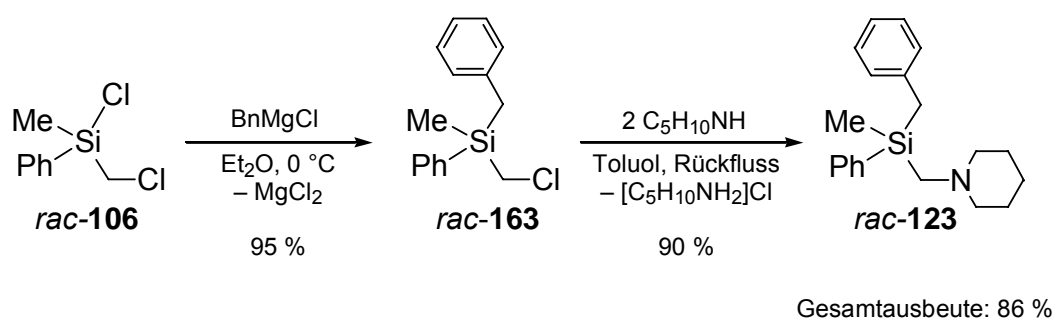
Schema 84

#### 4.2.1.3. Alternative Darstellung von *rac*-123

Zur Darstellung der bisher noch nicht literaturbekannten Verbindung *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan *rac*-123 im Gramm-Maßstab wurde nicht der beschriebene Weg über die Disilanspaltung von *rac*-82, sondern der folgende zweistufige Syntheseprozess gewählt:

Zunächst wurde *rac*-Benzyl(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-163) durch Grignardreaktion von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-106) mit Benzylmagnesiumchlorid (erhalten durch Reaktion von Benzylchlorid mit Magnesium) synthetisiert. *rac*-163 ist eine bereits literaturbekannte Verbindung, die in Anlehnung an Literatur [104] dargestellt wurde. Dabei konnte eine Steigerung der Ausbeute von publizierten 90 %

auf 95 % erreicht werden (Schema 85). Verbindung *rac*-**163** wurde anschließend einer Aminierungsreaktion mit zwei Äquivalenten Piperidin unterworfen (Schema 85). Für die Aminierung wurde auf eine in der eigenen Arbeitsgruppe etablierte Methode zurückgegriffen.[96] Die Ausbeute des Aminierungsschrittes betrug 90 %. Die Gesamtausbeute von *rac*-**123**, das rein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte, betrug 86 % ausgehend von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**106**).

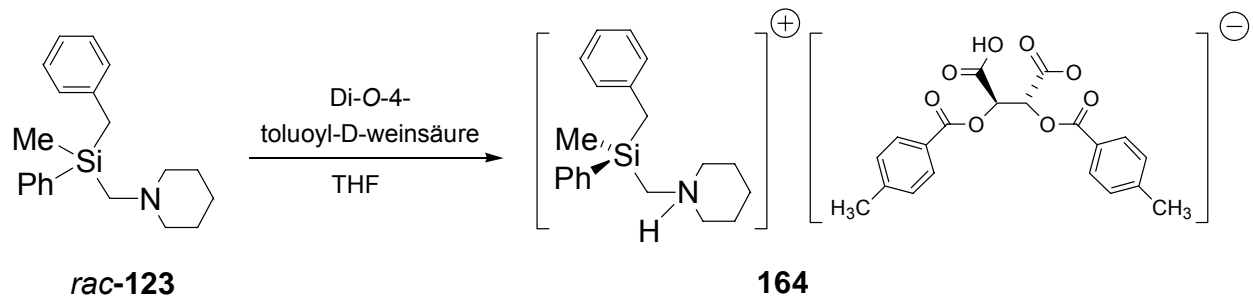


Schema 85

#### 4.2.1.4. Racematspaltung von *rac*-**123** mit Di-O-4-toluoylweinsäure

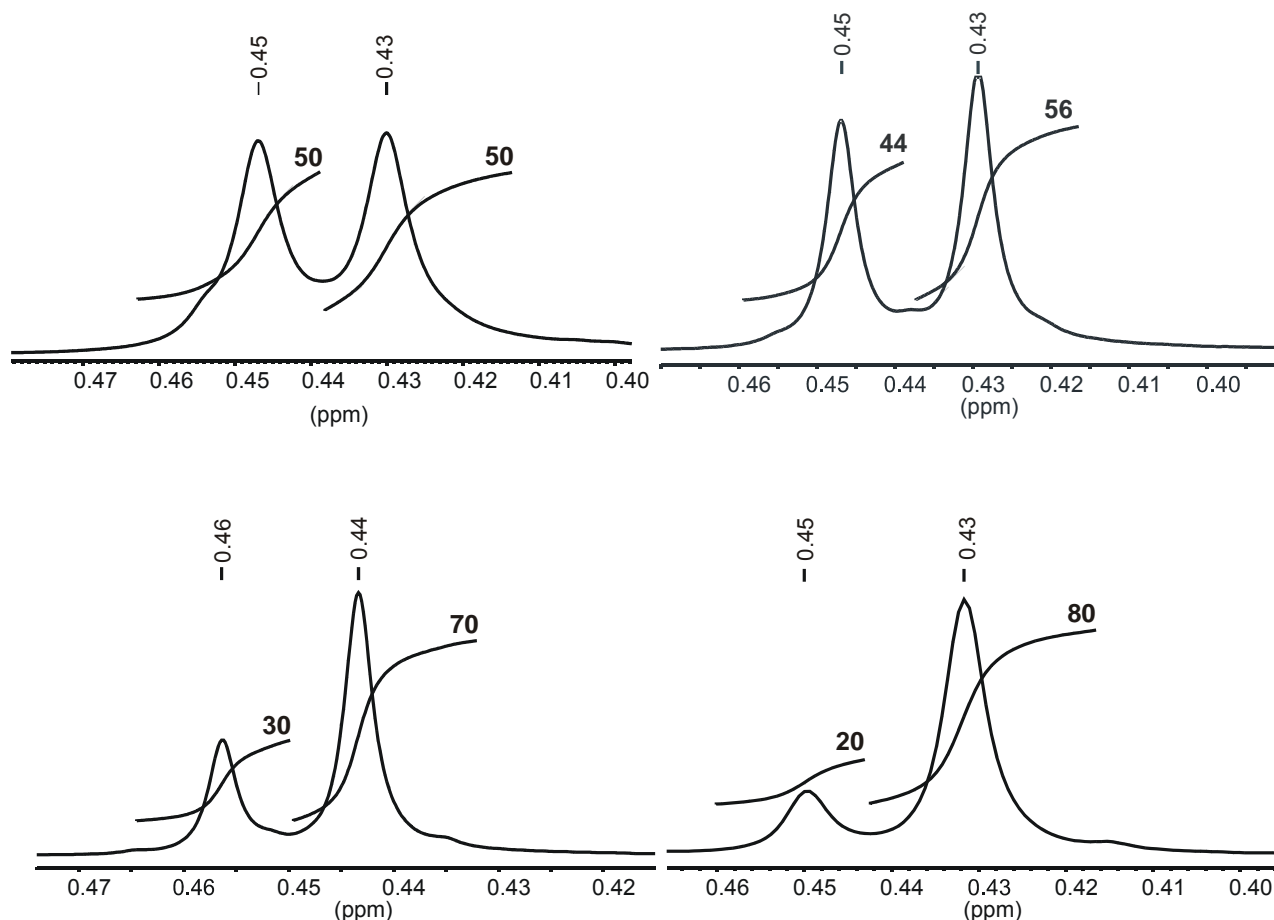
Eine Enantiomerenanreicherung der Verbindung **123** gelang mit Di-O-4-toluoylweinsäure unter Bildung der entsprechenden diastereomeren Salze. Eines der beiden Enantiomere kristallisierte bevorzugt als Salz der Di-O-4-toluoylweinsäure, wohingegen das andere bevorzugt in Lösung blieb. Dabei konnte jedes der beiden Enantiomere durch Kristallisation als Ammoniumsalz eines der beiden Antipoden der chiralen Säure angereichert werden. Entsprechend konnte mit der Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure (*S*)-**123** und mit der Di-O-4-toluoyl-L-weinsäure (*R*)-**123** angereichert werden. Im Folgenden wird die Umsetzung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure vorgestellt, die zu einer Anreicherung von (*S*)-**123** führt (Schema 86).

Das racemische Benzylsilan *rac*-**123** wurde hierzu in Diethylether gelöst und mit einer äquimolaren Menge an Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure, ebenfalls gelöst in Diethylether, versetzt. Das entstandene Salz wurde nach Fällung abgetrennt, mehrmals mit kaltem Diethylether gewaschen und anschließend aus *iso*-Propanol in der Siedehitze umkristallisiert. (Schema 86).



Schema 86

Nach einigen Stunden bildeten sich Kristalle von **164**, die von der Lösung abgetrennt wurden. Diese Kristallisationsschritte wurden drei- bis viermal wiederholt. Auf diesem Weg konnte eine Anreicherung der Enantiomere bis zu einem e. r.-Wert von 80:20 erreicht werden. In Abbildung 25 ist der Verlauf der Enantiomerenanreicherung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure hin zu (*S*)-**123** zu sehen, der mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kontrolliert werden konnte. Die Methylgruppen der beiden in der Lösung vorhandenen diastereomeren Salze besitzen unterschiedliche chemische Verschiebungen (vgl. Experimente mit Mandelsäure in Kapitel 4.2.1.1). So konnte durch die Integration der Resonanzsignale das Enantiomerenverhältnis bestimmt werden.

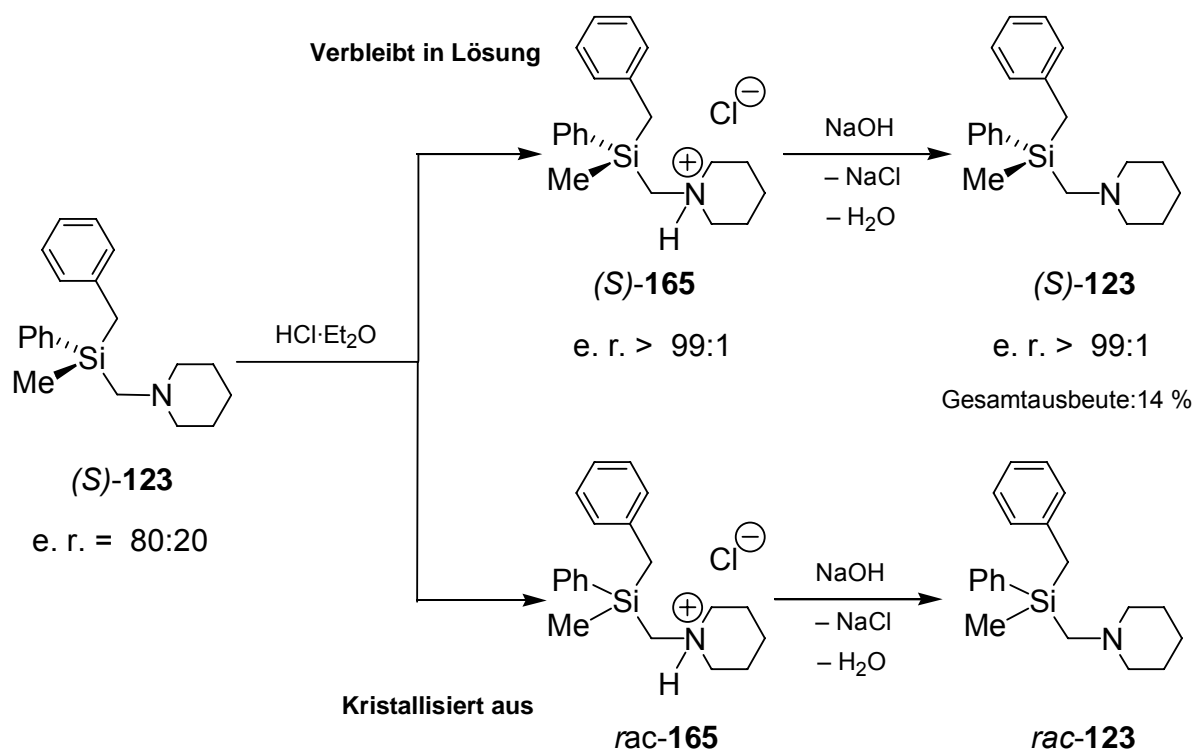


**Abbildung 25** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**123**) nach Zugabe von Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure. Die d. r.-Werte betragen 50:50 (vor dem 1. Kristallisationsschritt), 44:56 (nach dem 1. Kristallisationsschritt), 30:70 (nach dem 2. Kristallisationsschritt), 20:80 (nach dem 3. Kristallisationsschritt).

Die Trennung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure führte nur zu einer Anreicherung der Enantiomere bis zu einem e. r.-Wert von 80:20. Anstelle einer langwierigen Variation des Lösungsmittelgemisches wurde versucht, eine vollständige Enantiomeren-trennung über Kristallisationsschritte des Hydrochlorids von **123** zu erreichen. Hierzu wurde das Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure-Salz **164** wässrig-basisch aufgearbeitet und anschließend mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer Lösung von HCl in Diethylether versetzt (Schema 87). Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile wurde das entstandene Hydrochlorid **165** unter leichtem Erwärmen in *iso*-Propanol gelöst und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach 24 Stunden bildeten sich farblose Kristalle von *rac*-**165**, die nach Umkristallisation aus Chloroform für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**165** erfolgt in Kapitel 4.2.1.6. In zeitlicher Abfolge kristallisierte zuerst *rac*-**165** und dann (*S*)-**165**.

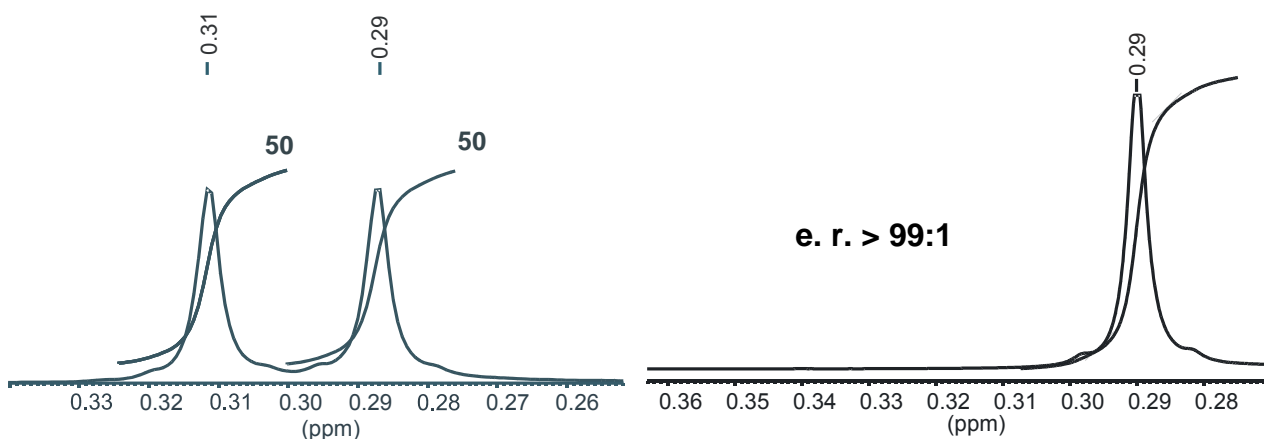


Daher reicherte sich (*S*)-**165** in der Lösung an. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Feststoff wieder in *iso*-Propanol gelöst und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Diese Kristallisationsschritte wurden insgesamt dreimal wiederholt.



Schema 87

Nach erneutem wässrig-basischem Aufarbeiten wurde (*S*)-**123** schließlich in einer Gesamtausbeute von 14 %, ausgehend von *rac*-**123**, in reiner Form erhalten. (*S*)-**123** bzw. (*R*)-**123** konnten vollständig charakterisiert werden. Die spezifische Drehung von (*S*)-**123** wurde in Ethanol auf  $[\alpha]_{\text{D}} = +33.9$  bestimmt. Die Enantiomerenreinheit wurde durch Versetzen von (*S*)-**123** mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (Abbildung 26).

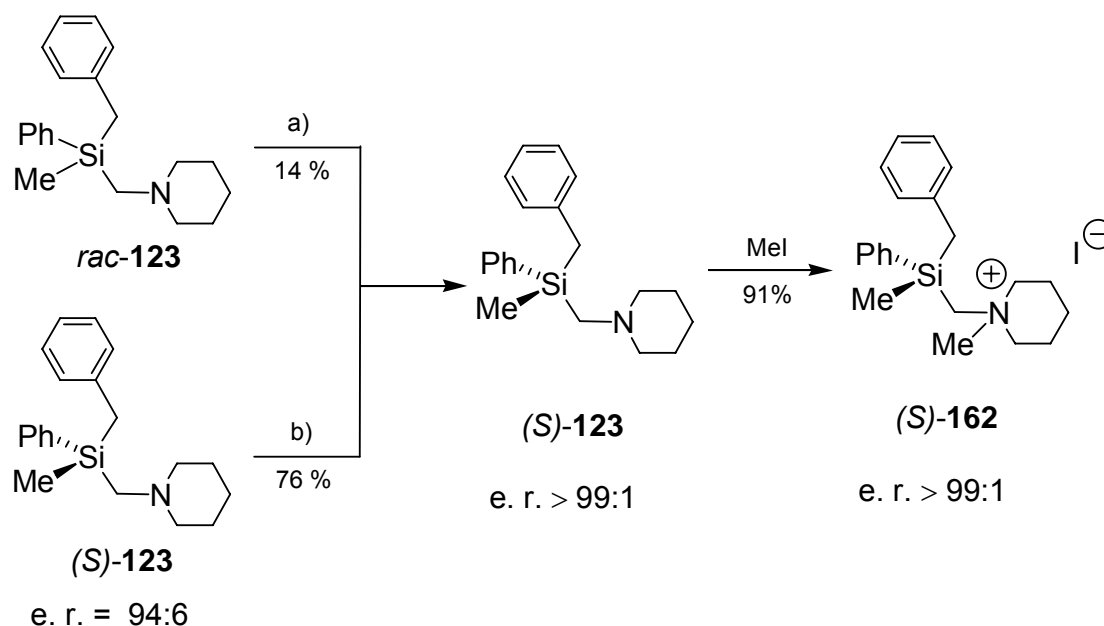


**Abbildung 26** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*S*)-**123** nach Zugabe von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] (rechts). Zum Vergleich abgebildet *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**) nach Zugabe von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] (links).

Die Racematspaltung von *rac*-**123** bietet im Vergleich zur Synthese über die Disilanspaltung von (*S*)-**83** einen alternativen Syntheseweg zu hoch enantiomerenangereichertem Benzylsilan **123**.

#### 4.2.1.5. Aufklärung der absoluten Konfiguration von (*S*)-**123**

Die Zuordnungen der absoluten Konfigurationen von (*S*)-**123** und (*R*)-**123** erfolgten über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids (*S*)-**162**. Die Verbindung (*S*)-**162** wurde einerseits aus einer enantiomerenreinen Probe von (*S*)-**123**, dargestellt durch Racematspaltung (siehe Kapitel 4.2.1.3), und andererseits aus einer enantiomerenreinen Probe von (*S*)-**123**, erhalten durch mehrmaliges Umkristallisieren des zu 94:6 angereicherten Benzylsilans (*S*)-**123** als Hydrochlorid, synthetisiert (Schema 88).



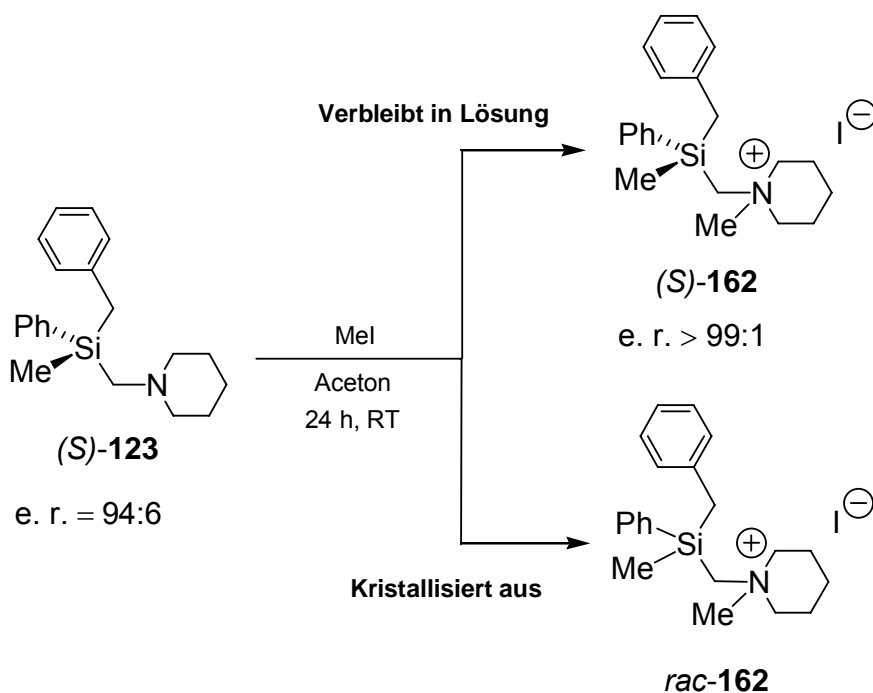
**Schema 88** a) Racematspaltung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure, Umkristallisation als Hydrochlorid, Freisetzung mit NaOH; b) Umkristallisation als Hydrochlorid, Freisetzung mit NaOH.

Zur Darstellung von **(S)-162** wurde **(S)-123** in Diethylether gelöst und mit einer äquimolaren Menge an Iodmethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile wurde der schwach rote Feststoff in Aceton aufgenommen. Das Lösungsmittel ließ man bei Raumtemperatur eindampfen. Es bildeten sich nadelförmige Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Mittels anomaler Röntgenbeugung konnte die absolute Konfiguration (*S*) bestimmt werden. Die spezifische Drehung der enantiomerenreinen Gesamtmenge von **(S)-123** konnte auf  $[\alpha]_D = +57.3$  bestimmt werden. Die röntgenstrukturanalytisch vermessenen Einkristalle, die sowohl aus der Racematspaltung von **rac-123**, als auch durch mehrmaliges Umkristallisieren des zu 96:4 angereicherten Benzylsilans **(S)-123** erhalten worden waren, wiesen in Lösung die gleiche Drehrichtung des linear polarisierten Lichtes auf. Es kann daher von einer richtigen Zuordnung der absoluten Konfiguration ausgegangen werden. **(S)-162** konnte in enantiomerenreiner Form in einer Gesamtausbeute von 14% ausgehend von **rac-123** dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Geht man von einer angereicherten Probe von **123** aus (z. B. von einer Probe mit einem e. r.-Wert von 96:4 aus der Abfangreaktion von **79** mit Benzylchlorid), so lässt

sich enantiomerenreines (*S*)-**123** auch ohne die Zwischenstufe eines Hydrochlorids gewinnen. Dazu wurde die Probe analog zur Darstellung von (*S*)-**162**, ausgehend von (*S*)-**123**, in Aceton gelöst und mit Iodmethan behandelt (Schema 86). Der erhaltene Feststoff wurde nach entsprechender Aufarbeitung in Aceton aufgenommen. In diesem Fall kristallisierte in zeitlicher Abfolge zuerst *rac*-**162** als man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur eindampfen ließ, und dann (*S*)-**162** (Schema 86). Durch drei Umkristallisationsschritte gelangte man ebenfalls zu reinem (*S*)-**162**, für das ein Drehwert von  $[\alpha]_D = +57.3$  ermittelt werden konnte. Auch in diesem Fall wurden Kristalle von (*S*)-**123** erhalten und einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Die vermessenen Einkristalle wiesen in Lösung die gleiche Drehrichtung des linear polarisierten Lichtes auf.

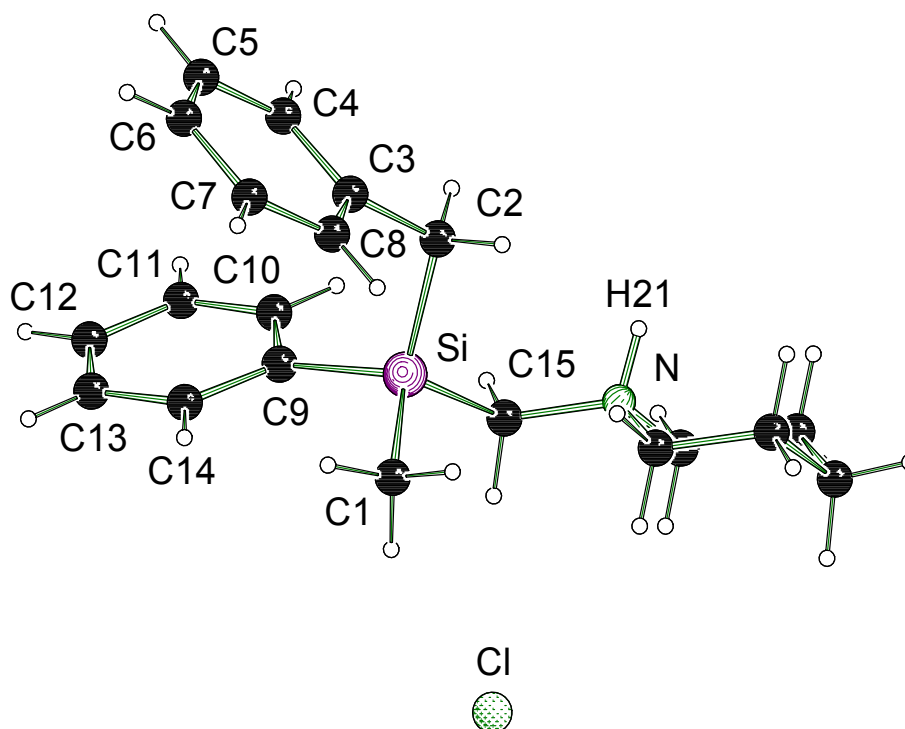
Die erhaltenen Kristalle von *rac*-**162** waren ebenfalls für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**165** und (*S*)-**162** und erfolgt in Kapitel 4.2.1.6.



Schema 89

#### 4.2.1.6. Beschreibung der Kristallstrukturen von *rac*-165, *rac*-162 und (*S*)-162

Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur des Hydrochlorids *rac*-165 im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus Chloroform im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Kristallstruktur enthält Tabelle 13.



**Abbildung 27** Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Hydrochlorid *rac*-165 im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.864(2), Si-C(2) 1.873(3), Si-C(15) 1.899(2), Si-C(9) 1.872(3), C(2)-C(3) 1.520(3), C(3)-C(4) 1.389(3), C(3)-C(8) 1.387(3), C(9)-C(10) 1.405(3), C(9)-C(14) 1.400 (3), C(2)-Si-C(15) 111.40(12), C(3)-C(2)-Si 112.26(18), C(1)-Si-C(2) 111.36(12), C(1)-Si-C(9) 109.86(12), C(1)-Si-C(15) 110.93(12).

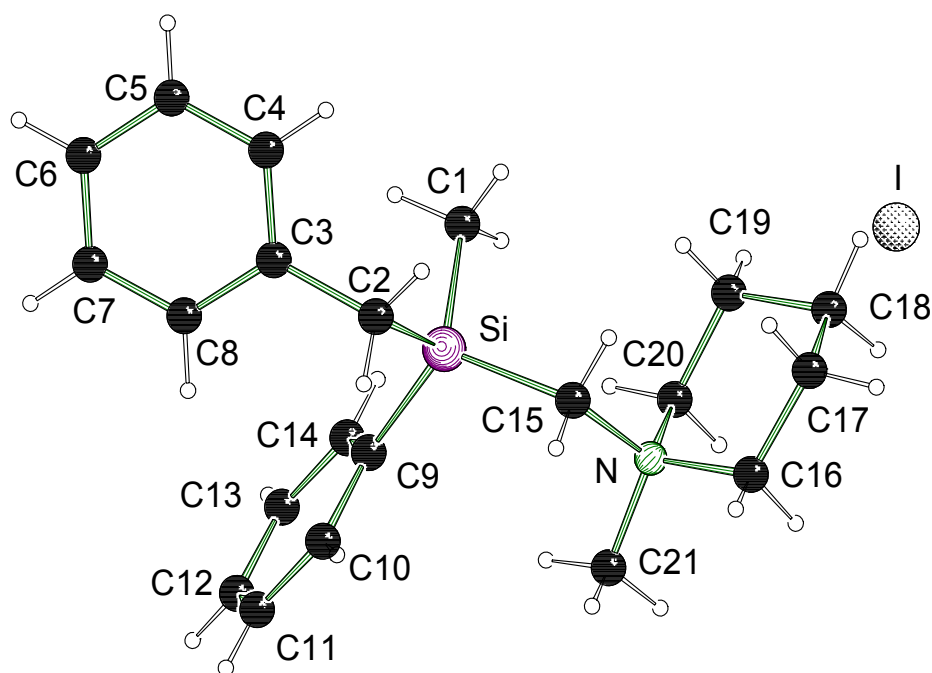
Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül *rac*-165. Das zentrale Silicium-Zentrum wird tetraedrisch von den vier Kohlenstoff-Atomen C1, C2, C9 und C15 umgeben. Ein Vergleich der Si–C-Bindungsabstände zeigt, dass die Abstände Si-C(1), Si-C(2) und Si-C(9) mit 1.864(2), 1.873(3) bzw. 1.872(3) Å im Rahmen der Fehlergrenzen gleich sind. Lediglich der Abstand Si-C(15) ist im Vergleich dazu mit 1.899(2) Å leicht verlängert. Die Bindungslängen C(3)-C(4), C(3)-C(8), C(9)-C(10) und C(9)-C(14) betragen 1.389(3), 1.387(3), 1.405(3) Å bzw. 1.400(3) Å. C(3)-C(4)

und C(3)-C(8) sind im Vergleich zu C(9)-C(10) und C(9)-C(14) leicht verkürzt. Der Abstand des Chloridions zu seinem nächsten „Nachbarn“ H(21) beträgt 2.137(3) Å.

**Tabelle 13** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindung *rac*-165.

Verbindung	<i>rac</i> -165
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClNSi
Formelmass [g·mol <sup>-1</sup> ]	345.97
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	14.079(2)
<i>b</i> [Å]	7.2561(11)
<i>c</i> [Å]	19.358(3)
$\beta$ [°]	100.909(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1941.8(5)
Z	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.183
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.259
<i>F</i> (000)	744
Kristallgröße [mm]	0.30 × 0.10 × 0.10
Messbereich $2\theta$ [°]	3.30 – 50.00
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 18$ $-9 \leq k \leq 8$ $-18 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	4452
Unabhängige Reflexe	3326 ( $R_{\text{int}} = 0.0536$ )
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	3326 / 0 / 213
Goodness-of-fit an $F^2$	0.873
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0469$ , $wR2 = 0.0816$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0888$ , $wR2 = 0.0894$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.377 und -0.211

Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur des Ammoniumiodids *rac*-**162** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte in Form von Plättchen aus Aceton im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als Monomer. Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 14.



**Abbildung 28** Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ammoniumiodids *rac*-**162** im Kristall (Schakal-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.865(4), Si-C(2) 1.883(5), Si-C(15) 1.916(4), Si-C(9) 1.884(5), C(2)-C(3) 1.514(6), C(3)-C(4) 1.392(6), C(3)-C(8) 1.402(6), C(9)-C(10) 1.405(6), C(9)-C(14) 1.403 (7), C(2)-Si-C(15) 100.08(19), C(3)-C(2)-Si 114.5(3), C(1)-Si-C(2) 109.5(2), C(1)-Si-C(9) 111.9(2), C(1)-Si-C(15) 112.2(2).

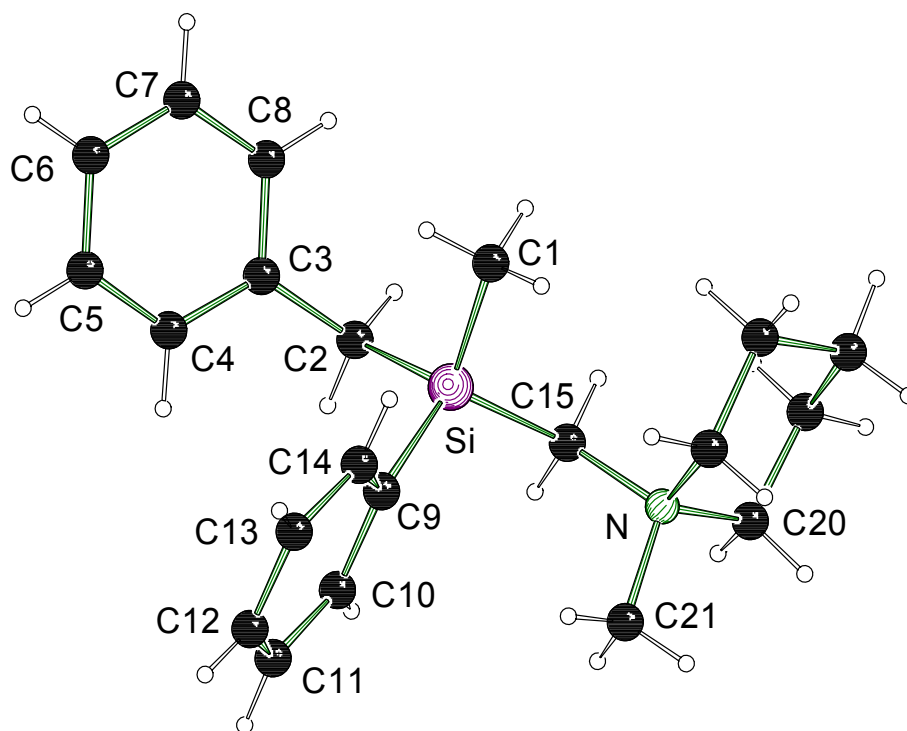
Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül *rac*-**162**. Das zentrale Silicium-Zentrum wird tetraedrisch von den vier Kohlenstoff-Atomen C(1), C(2), C(9) und C(15) umgeben. Ein Vergleich der Si–C-Bindungsabstände zeigt, dass die Abstände Si-C(1), Si-C(2) und Si-C(9) mit 1.865(4) Å, 1.883(5) Å und 1.884(5) Å im Rahmen der Fehlergrenzen gleich sind. Lediglich der Abstand Si-C(15) ist mit 1.916(4) Å leicht verlängert. Die Bindungslängen C(3)-C(4), C(3)-C(8), C(9)-C(10) und C(9)-C(14) betragen 1.392(6), 1.402(6), 1.405(6) und 1.403(7) Å. Im Rahmen der Standardabweichung sind diese vier Bindungslängen als gleich lang anzusehen. Der Abstand des Iodidanions zu seinem zum nächsten „Nachbarn“ H(15b) beträgt 3.035(5) Å.

**Tabelle 14** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungen der Verbindungen *rac*-162 und (*S*)-162.

Verbindung	<i>rac</i> -162	( <i>S</i> )-162
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> INSi	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> INSi
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	451.45	451.45
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1̄ (2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)
<i>a</i> [Å]	10.120(3)	9.877(5)
<i>b</i> [Å]	10.665(5)	9.917(3)
<i>c</i> [Å]	10.981(1)	22.001(8)
$\alpha$ [°]	64.23(4)	–
$\beta$ [°]	79.67(4)	–
$\gamma$ [°]	84.27 (5)	–
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1049.7(7)	2154.8(15)
<i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.428	1.392
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.585	1.544
<i>F</i> (000)	460	920
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.20 × 0.10	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich 2 $\theta$ [°]	4.24 – 52.00	4.50 – 52.00
Index-Breite	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –26 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	7448	17272
Unabhängige Reflexe	3865 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0341)	4233 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0586)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3865 / 0 / 220	4233 / 0 / 219
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.978	1.016
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0413, <i>wR</i> 2 = 0.1002	<i>R</i> 1 = 0.0459, <i>wR</i> 2 = 0.1168
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0554, <i>wR</i> 2 = 0.1065	<i>R</i> 1 = 0.0530, <i>wR</i> 2 = 0.1231
Absoluter Strukturparameter	–	–0.03(3)
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.927 und –1.377	1.359 und –0.792



Abbildung 29 zeigt die Molekülstruktur des Ammoniumiodids (*S*)-**162** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer in Form von Nadeln aus Aceton im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 14.



**Abbildung 29** Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ammoniumiodids (*S*)-**162** im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Das Iodidanion wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.869(6), Si-C(2) 1.900(6), Si-C(15) 1.919(6), Si-C(9) 1.882(6), C(2)-C(3) 1.506(8), C(3)-C(4) 1.401(8), C(3)-C(8) 1.414(8), C(9)-C(10) 1.406(7), C(9)-C(14) 1.389(8), C(2)-Si-C(15) 100.2(2), C(3)-C(2)-Si 111.2(4), C(1)-Si-C(2) 108.5(3), C(1)-Si-C(9) 109.5(3), C(1)-Si-C(15) 112.2(3).

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül (*S*)-**162**. Das zentrale Silicium-Atom wird tetraedrisch von den vier Kohlenstoff-Atomen C1, C2, C9 und C15 umgeben. Ein Vergleich der Si–C-Bindungsabstände zeigt, dass die Abstände Si-C(1) und Si-C(9) mit 1.869(6) Å bzw. 1.882(6) Å im Rahmen der Fehlergrenzen gleich sind. Gleiches gilt für die Abstände Si-C(2) und Si-C(15) mit 1.900(6) Å bzw. 1.919(6) Å, die im Vergleich zu Si-C(1) und Si-C(9) leicht verlängert sind. Die Bindungslängen C(3)-C(4), C(3)-C(8), C(9)-C(10) und C(9)-C(14) betragen 1.401(8), 1.414(8), 1.406(7) bzw. 1.389(8). Im Rahmen der Standardabweichung sind diese vier

Bindungslängen als gleich lang anzusehen. Der Abstand des Iodidions zum seinem nächsten „Nachbarn“ H(20b) beträgt 3.074(7) Å.

Da es sich bei den Verbindungen *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** um strukturell verwandte Ammoniumsalze des (Aminomethyl)benzylsilans **123** handelt, dessen lithiierte Vertreter im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch betrachtet werden, wurden die wichtigsten Strukturparameter in Tabelle 15 zusammengestellt. Diese Strukturparameter können dafür als Vergleichswerte für die nichtmetallierten Vertreter herangezogen werden.

**Tabelle 15** Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der Molekülstrukturen der Verbindungen *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** im Kristall.

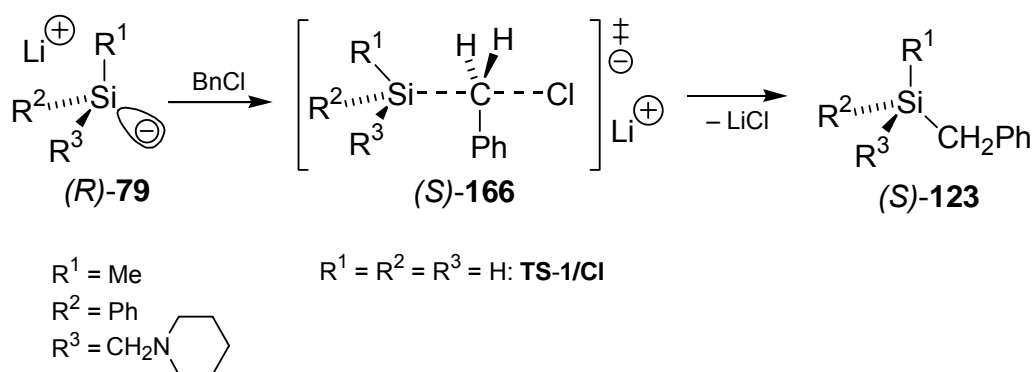
Strukturparameter	<i>rac</i> - <b>165</b>	<i>rac</i> - <b>162</b>	( <i>S</i> )- <b>162</b>
Absolute Konfiguration an Si	–	–	( <i>S</i> )
Si-C(1) [Å]	1.864(2)	1.865(4)	1.869(6)
Si-C(2) [Å]	1.873(3)	1.883(5)	1.900(6)
Si-C(9) [Å]	1.872(3)	1.884(5)	1.882(6)
Si-C(15) [Å]	1.899(2)	1.916(4)	1.919(6)
C(2)-C(3) [Å]	1.520(3)	1.514(6)	1.506(8)
C(3)-C(4) [Å]	1.389(3)	1.392(6)	1.401(8)
C(3)-C(8) [Å]	1.387(3)	1.402(6)	1.414(8)
C(9)-C(10) [Å]	1.405(3)	1.405(6)	1.406(7)
C(9)-C(14) [Å]	1.400(3)	1.403(7)	1.389(8)

#### 4.2.1.7. Mechanistische Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf der Silyllithium-Verbindung **79**

Unter der Annahme der Spaltung des Disilans (*S*)-**83** unter Retention zu (*R*)-**79** können als Erklärung für diese ungewöhnlichen stereochemischen Verläufe zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen herangezogen werden. Die einzelnen Reaktionsschritte müssen sehr selektiv verlaufen, da die Produkte in sehr guten Ausbeuten unter hohen e. r.-Werten gebildet werden.

Für die beiden Reaktionswege können folgende mögliche mechanistische Erklärungen in Betracht gezogen werden:

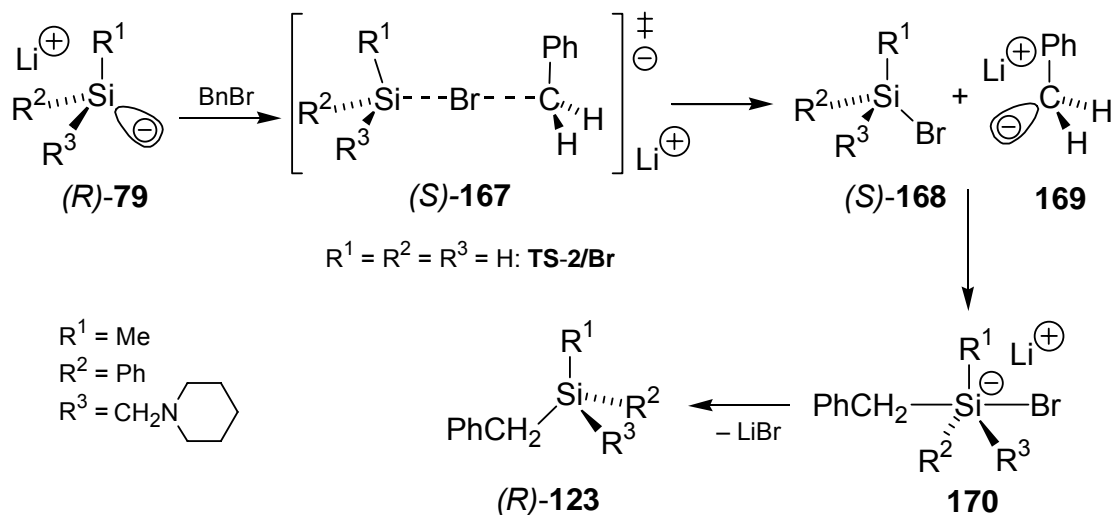
Bei der Reaktion der Silyllithium-Verbindung **79** mit *Benzylchlorid*, die unter *Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum* abläuft, greift das nucleophile Silicium-Zentrum der Silyllithium-Verbindung (*R*)-**79** am elektrophilen Kohlenstoff-Atom des Benzylchlorids an. Der durchlaufene pentakoordinierte Übergangszustand (*S<sub>N</sub>2-Reaktion am Kohlenstoff-Zentrum*) führt unter Substitution des Chlorids am benzylicen Kohlenstoff-Zentrum zur Bildung von (*S*)-**123** unter Retention der Konfiguration (Schema 90). [Die absolute Konfiguration von (*R*)-**79** wurde nicht experimentell bestimmt und beruht in diesem Fall auf einer Spaltung des Disilans (*S*)-**83** unter Retention; trotzdem kehren sich z. T. die Prioritäten der CIP-Nomenklatur und damit die absoluten Konfigurationen um].



**Schema 90** Mögliche Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf von (*R*)-**79** mit Benzylchlorid: *S<sub>N</sub>2*-Reaktion unter Retention am Silicium-Zentrum.

Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion der Silyllithium-Verbindung (*R*)-**79** mit *Benzylbromid* unter *Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum*. Zunächst kommt es zu einem unter Retention ablaufenden *Brom-Lithium-Austausch*, der zur Bildung des enantiomerenreinen Bromsilans (*S*)-**168** und des Lithiumalkyls **169** führt. Anschließend erfolgt unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum eine *Additions-Eliminierungs-Reaktion* über eine pentakoordinierte Zwischenstufe. Die gesamte Reaktionsabfolge verläuft damit ebenfalls unter *Inversion* (Schema 91). Die bisher studierten optisch aktiven Halogensilane reagierten unter Inversion mit Lithiumorganyle; speziell für das „Benzylanion“ als

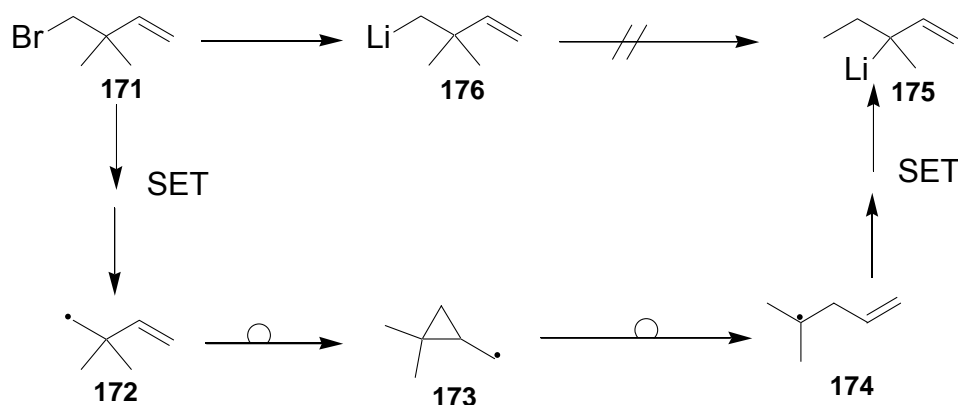
Nucleophil wurde immer unabhängig von der Abgangsgruppe Inversion an Silicium-Zentren beobachtet.[105] Ist der erste Reaktionsschritt ausreichend schnell, sollten sich – wie im Experiment beobachtet – wenig oder keine weiteren Kopplungsprodukte der Halogensilane, Silyllithium-Verbindungen und Lithiumalkyle bilden.



**Schema 91** Mögliche Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf von *(R)*-79 mit Benzylbromid: Nach Brom-Lithium-Austausch Substitution über die pentakoordinierte Zwischenstufe **170** unter Inversion am Silicium-Zentrum.

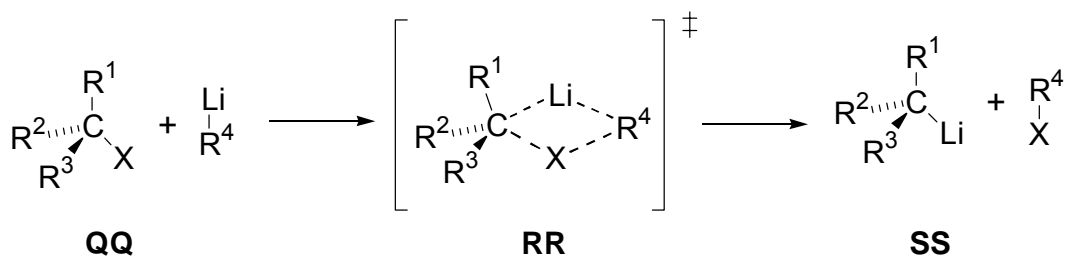
Während der für Benzylchlorid vorgeschlagene  $S_N2$ -Mechanismus für andere Nucleophile bereits etabliert ist,[106] wird der Mechanismus von Halogen-Lithium-Austauschreaktionen immer noch kontrovers diskutiert.[107] Es finden sich in der Literatur drei verschiedene Erklärungsansätze für den Mechanismus des Halogen-Lithium-Austausches.

Der von *M. Newcomb* am Alkylbromid **171** studierte und in Schema 92 gezeigte *SET-Mechanismus* geht von einem Ein-Elektronen-Transfer (single-electron transfer, SET) vom Lithiumalkyl **176** zum Halogenid aus.[108] Er wurde durch den Nachweis von ungepaarten Elektronen durch die ESR-Spektroskopie gestützt.[107e] Dennoch konnte die oftmals beobachtete Retention am Kohlenstoff-Atom, an dem das Halogen gebunden war, dadurch nicht erklärt werden.[107e,109]



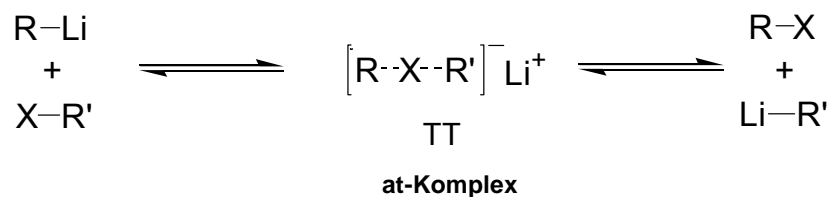
Schema 92

Die beobachtete Retention der Konfiguration konnte durch einen alternativen Mechanismus von *B. J. Wakefield* erklärt werden, der von einem viergliedrigen Übergangszustand vom Typ **RR** ausgeht. Dieser wird, wie in Schema 93 zu sehen ist, aus dem stereogenen Kohlenstoff-Atom und dem daran gebundenen Halogen, sowie einer Organolithium-Verbindung gebildet.[110]



Schema 93

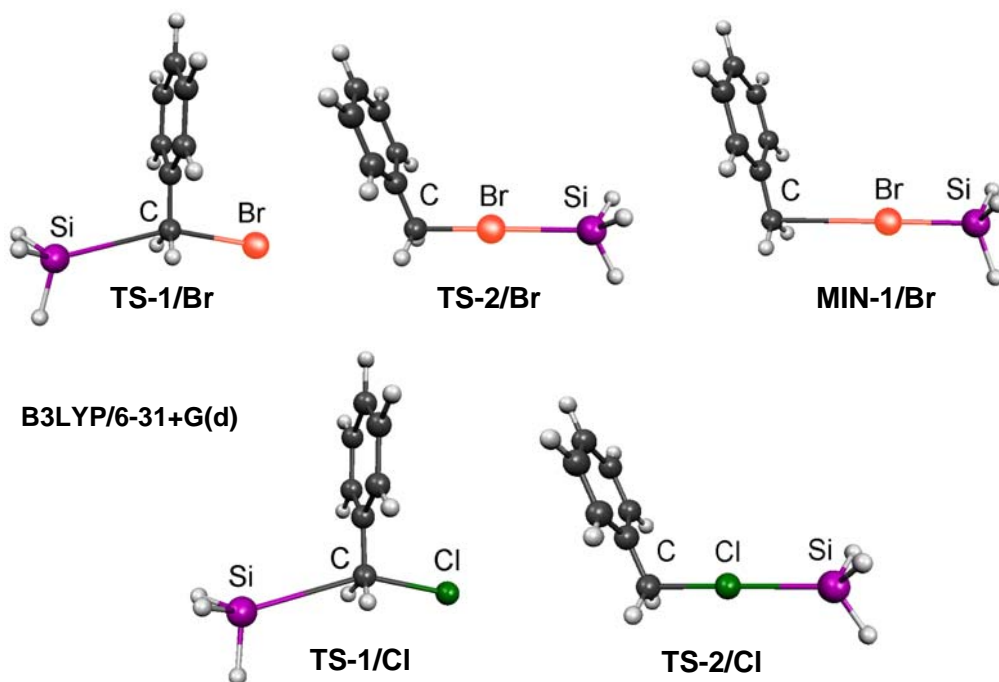
Als dritte Möglichkeit wird schließlich ein Mechanismus durch *G. Wittig* und *U. Schöllkopf* vorgeschlagen, bei dem so genannte „at-Komplexe“ vom Typ **TT** als Intermediate auftreten. Schema 94 zeigt, wie dabei die beiden Organoreste durch das Halogen überbrückt sind.[111]



Schema 94

Für die Mechanismen, die über Ein-Elektronen-Transfers und über at-Komplexe verlaufen, sind experimentelle Hinweise beschrieben. Von dem at-Komplex  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]\text{Li}\cdot 2\text{TMEDA}$  mit einem verbrückenden Iod-Zentrum wurden von *Farnham et al.* sogar eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.[112]. Bisherige Berichte deuten darauf hin, dass die Reaktionsverläufe stark mit der Art des Elektrophils verknüpft sind, was ein Studium dieser Mechanismen deutlich erschwert.[107] Quantenchemische Studien von *G. Boche et al.* über Methyl-at-Komplexe zeigen jedoch, dass at-Komplexe bei Halogen-Lithium-Austausch-Reaktionen mit Lithiumalkylen entscheidende Intermediate sind.[107e] Experimentelle und theoretische Studien von *R. W. Hoffmann et al.* im Rahmen der Synthese von optisch aktiven Magnesiumalkylen zeigen, dass auch beim Iod-Magnesium-Austausch mit Magnesiumalkylen at-Komplexe beteiligt sind.[107a-c]

Um die vorgeschlagenen Mechanismen ( $S_N2$ -Mechanismus und Halogen-Lithium-Austausch über einen at-Komplex) zu unterstützen, wurden DFT-Berechnungen [B3LYP/6-31+G(d)] an den Modell-Systemen  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$  durchgeführt. Hierzu wurden die wichtigsten stationären Punkte quantenchemisch untersucht (Abbildung 30).[113]



**Abbildung 30** Molekel-Plots[114] der berechneten stationären Punkte für die studierten Modell-Systeme  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$ .

In einer kürzlich publizierten quantenchemischen Studie zum  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus werden die Methoden zur Beschreibung der relevanten stationären Punkte ausführlich diskutiert.[115] Da „einfache“ quantenchemische Energieminimierungen meist nur die Situation in der Gasphase wiedergeben, die Solvenseffekte im Experiment jedoch nicht berücksichtigen, sind Berechnungen mit Solvensmodellen erforderlich. Die stationären Punkte wurden mittels der *Self-Consistent Reaction Field* (SCRF) Methode, basierend auf dem *Onsager-Modell*, im Solvens Tetrahydrofuran energie-optimiert und für die erhaltenen Strukturen die Energien zusätzlich mit dem *Polarizable Conductor Calculation Model* (CPCM) berechnet.[116] Für die studierten Modell-Systeme wurden für Berechnungen mit dem CPCM-Solvans-Modell folgende Trends erhalten (siehe Tabelle 16): Im Falle von Benzylchlorid liegt der Übergangszustand **TS-2/Cl** für einen Chlor-Lithium-Austausch an diesem System um 12.9 kJ/mol höher als der alternative Reaktionsweg über eine direkte Substitution des Halogenids (**TS-1/Cl**). Ein at-Komplex konnte nicht als Minimum lokalisiert werden. Für Benzylbromid kehren sich die energetischen Verhältnisse jedoch um und der Brom-Lithium-Austausch (**TS-2/Br**) wird um 9.5 kJ/mol energetisch gegenüber der Substitution (**TS-1/Br**) begünstigt. In diesem Fall kann der at-Komplex **MIN-1/Br** als ein Minimum charakterisiert werden.

**Tabelle 16** Relative Energien  $E_{\text{rel}}$  der berechneten stationären Punkte aus Abbildung 30.

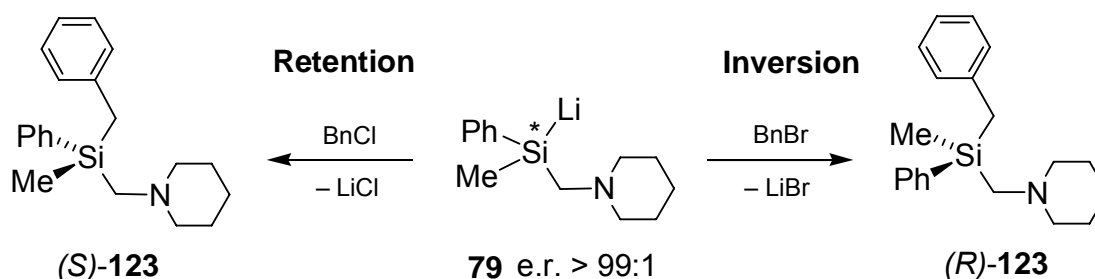
Relative Energien $E_{\text{rel}}$ [+Nullpunktkorrektur (ZPVE)] [kJ/mol]					
Methode	TS-1/Br	TS-2/Br	MIN-1/Br	TS-1/Cl	TS-2/Cl
Onsager	19.3	0	-27.2	0	1.0
CPCM <sup>[a]</sup>	9.5	0	-38.4	0	12.9

[a] Die Energiewerte für die Nullpunktkorrektur (ZPVE) resultieren aus den Frequenz-Berechnungen mit dem Onsager-Modell.

Die experimentellen Befunde stützen die beiden vorgeschlagenen Mechanismen. Die durch DFT-Berechnungen an den Modell-Systemen ermittelten Energien der stationären Punkte zeigen die im Experiment beobachteten Trends und sprechen für den Ablauf der vorgestellten Mechanismen (Tabelle 16).

#### 4.2.1.8. Temperaturabhängigkeit der Abfangreaktionen von **79** mit Benzylhalogeniden

Die geringe Energiedifferenz zwischen den jeweiligen stationären Punkten lässt eine deutliche Temperaturabhängigkeit für die Reaktionen von **79** mit den Benzylhalogeniden, insbesondere mit Benzylchlorid, erwarten. Daher wurden Umsetzungen zur Untersuchung des stereochemischen Reaktionsverlaufs von **79** ausgehend von (*S*)-**83** bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C und -40 °C) durchgeführt (Schema 95).



Die Abfangreaktionen wurden bei 0 °C, -40 °C und -78 °C durchgeführt

**Schema 95**



In diesen Experimenten zeigte sich, dass für die Umsetzungen die Enantiomerenverhältnisse entscheidend von der Reaktionstemperatur abhängen (siehe Tabelle 17). Im Falle des Elektrophils *Benzylchlorids* ist die Temperaturabhängigkeit sehr stark ausgeprägt. Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ließ sich bereits eine Verschlechterung des e. r.-Wertes von 94:6 auf 83:17 beobachten und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein annähernd racemisches Gemisch von (*R*)-**123** und (*S*)-**123** gebildet (e. r. = 55:45). Für *Benzylbromid* ist diese Temperaturabhängigkeit auch erkennbar, jedoch nicht so stark ausgeprägt. Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ließ sich nur eine leichte Verschlechterung des e. r.-Wertes von 5:95 auf 8:92 beobachten. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein e. r.-Wert von 18:82 erhalten. Die erhaltenen Hauptisomere waren jedoch immer im Falle des Benzylchlorids das (*S*)-Enantiomer, im Falle des Benzylbromids das (*R*)-Enantiomer.

Kopplungsprodukte der in den Reaktionslösungen vorhandenen Verbindungen  $\text{MePh}_2\text{SiX}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{X}$  und  $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Li}, \text{Cl}, \text{Br}$  wurden selbst bei erhöhten Temperaturen (zwischen  $-78$  und  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nur in geringen Mengen ( $< 1\%$ ) beobachtet. Mit der Erhöhung der Abfangtemperatur wurde also keine Erniedrigung der Ausbeute durch Bildung von Kopplungsprodukten beobachtet. Der Anteil der Kopplungsprodukte stieg jedoch dann deutlich an, wenn bei der Reaktionsführung nicht für eine sofortige und gute Durchmischung gesorgt wurde (besonders ausgeprägt bei der Umsetzung mit Benzylchlorid bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Tabelle 17).

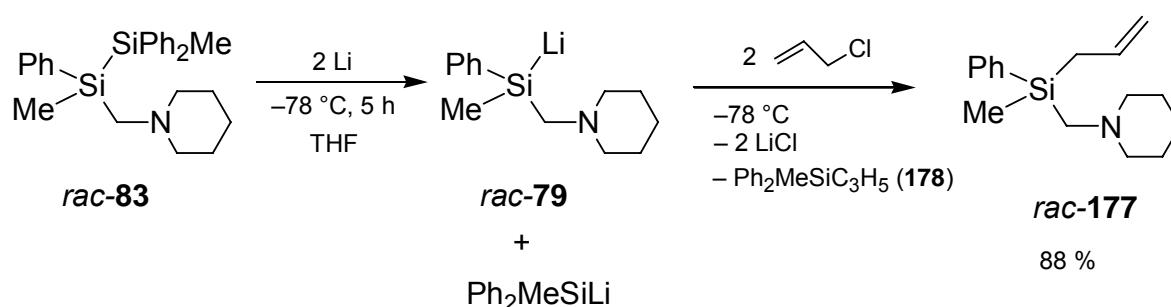
**Tabelle 17** Enantiomerenverhältnisse für die Reaktion von **79** mit Benzylchlorid bzw. Benzylbromid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Abfangreagenz	Temperatur	e. r. ( <i>S</i> )- <b>123</b> :( <i>R</i> )- <b>123</b>	Hauptisomer
<b>Benzylchlorid</b>	$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ :	94:6	( <i>S</i> )
	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :	83:17	( <i>S</i> )
	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	55:45	( <i>S</i> )
<b>Benzylbromid</b>	$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ :	5:95	( <i>R</i> )
	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ :	8:92	( <i>R</i> )
	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	18:82	( <i>R</i> )

Im Gegensatz zu der bereits geschilderten literaturbekannten Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **157** mit Benzylchlorid, bei der das entsprechende Benzylsilan **158** nur mit einer schlechten Ausbeute von 42 % erhalten werden konnte,[102] gelang die Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylchlorid und Benzylbromid mit sehr guten Ausbeuten. Nähere experimentelle Details für die Umsetzung von **157**, wie z. B. Reaktionstemperatur, wurden in der Literatur jedoch nicht beschrieben. So kann es durchaus sein, dass die Abfangreaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, was zumindest eine mögliche Erklärung für die schlechten Ausbeuten von **158** wäre.

#### 4.2.2. Reaktionen der Silyllithium-Verbindung **79** mit Allylhalogeniden

Die mit Benzylhalogeniden eng verwandten Allylhalogenide wurden ebenfalls mit der Silyllithium-Verbindung **79** zur Reaktion gebracht. Auch hier wurde zunächst das racemische Disilan *rac*-**83** als Edukt zur Gewinnung der Silyllithium-Verbindung *rac*-**79** herangezogen. Die Spaltung von *rac*-**83** wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.1.1). Nach 5 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von Allylchlorid in Tetrahydrofuran gegeben (Schema 96).

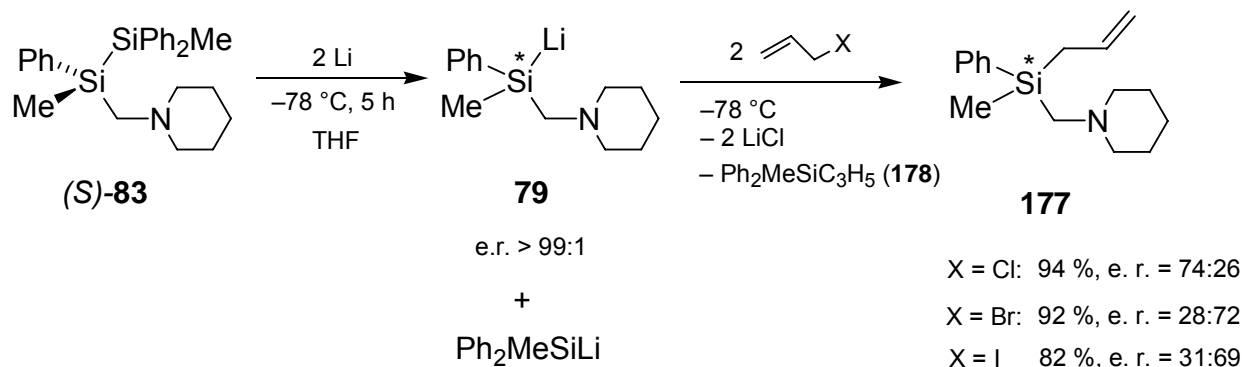


Schema 96

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Es konnten dabei – im Gegensatz zu den Benzylhalogeniden – Kopplungsprodukte in geringen Mengen beobachtet werden, auf die im Kapitel 4.2.5 noch eingegangen wird. Das Allylsilan *rac*-**177** konnte nach

Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 88 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

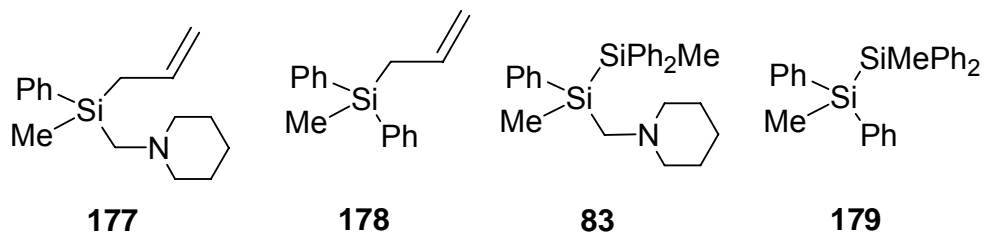
Ausgehend von (*S*)-**83** wurde die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** synthetisiert und anschließend jeweils mit Allylchlorid, -bromid und -iodid abgefangen (Schema 97, Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.2).



Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

**Schema 97**

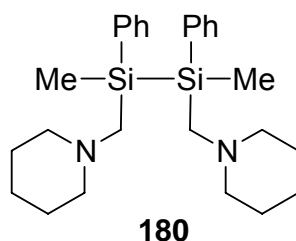
Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es wurden im Falle der Reaktionen mit Allylchlorid, -bromid und -iodid Kopplungsprodukte (**83** und **179**) beobachtet, jedoch nur in geringen Mengen. Die folgende Abbildung 31 zeigt die identifizierten Produkte dieser beiden Reaktionen, einschließlich ihrer relativen Ausbeuten.



<b>Allylchlorid</b>	56.6	47.9	3.2	1.0
<b>Allylbromid</b>	26.0	25.4	2.1	1.0
<b>Allyliodid</b>	23.2	17.7	4.0	1.0

**Abbildung 31** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Umsetzung von **79** mit Allylchlorid, -bromid und -iodid.

Das symmetrische Disilan **180** ist ebenfalls ein mögliches Kopplungsprodukt, das jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Auch bei den im Folgenden geschilderten Umsetzungen konnte diese Verbindung entweder gar nicht oder allenfalls in Spuren detektiert werden. Aktuelle Untersuchungen von *D. Auer* aus dem eigenen Arbeitskreis zeigen, dass das Disilan **180** eine hydrolyseempfindliche Substanz ist, die sich beim Lösen in nicht absolutierten Lösungsmitteln rasch zersetzt.[54] Auch spielen sicherlich sterische Effekte eine Rolle, die der Bildung von **180** durch Kopplungsreaktionen entgegenwirken. Schließlich ist die Bildung von **83** im Vergleich zu **180** statistisch begünstigt.

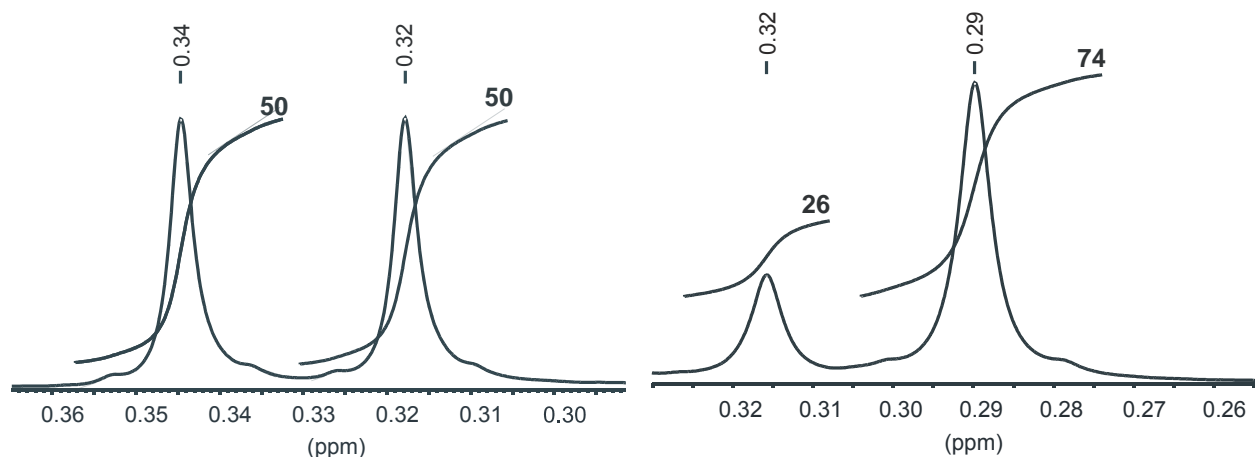


**Abbildung 32** Symmetrisches Disilan **180** als mögliches Kopplungsprodukt.

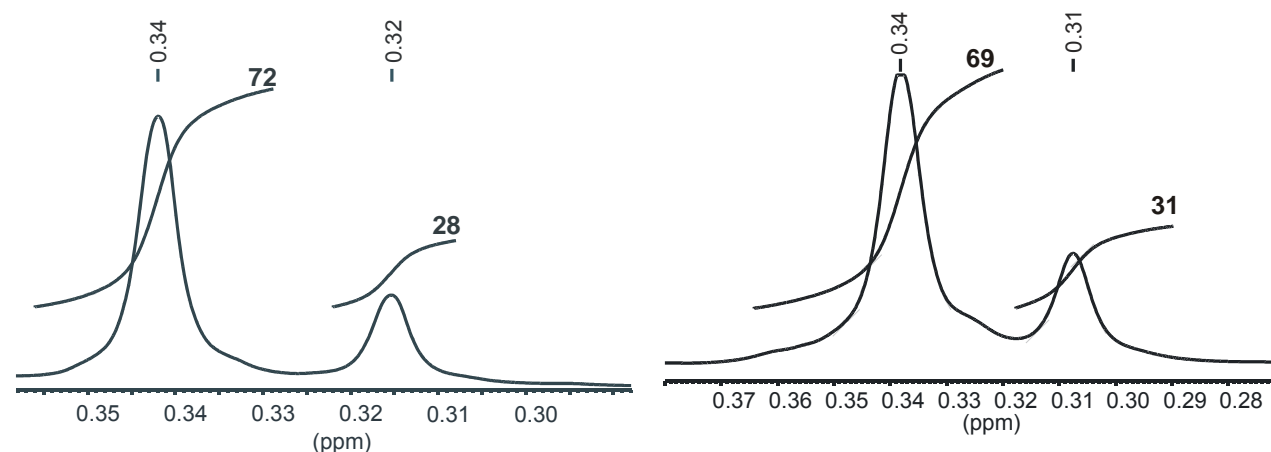
Die Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch Zugabe von (S)-Mandelsäure war auch in diesem Fall gut geeignet (vgl. Kapitel 4.1.2.1 und

4.2.1.2). Abbildung 33 zeigt Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Allylsilane **177**, umgesetzt mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure.

**Umsetzung von *rac*-177 (links) und von 177 (aus der Reaktion mit Allylchlorid, rechts) mit (*S*)-Mandelsäure**



**Umsetzung von 177 (aus der Reaktion mit Allylbromid, links) und 177 (aus der Reaktion mit Allyliodid, rechts) mit (*S*)-Mandelsäure**



**Abbildung 33** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *rac*-Allyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**177**) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] (oben links), Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**177**) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] nach Abfangreaktion mit Allylchlorid (oben rechts), nach Abfangreaktion mit Allylbromid (unten links), bzw. nach Abfangreaktion mit Allyliodid (unten rechts).

Die e. r.-Werte befinden sich bei dieser Reaktion alle im annähernd gleichen Bereich und betragen für die Umsetzung mit Allylchlorid 26:74, mit Allylbromid 72:28 und mit Allyliodid 69:31. Auch bei diesen Reaktionen ist zu sehen, dass bei der Reaktion mit Allylchlorid das eine Enantiomer und bei den Reaktionen mit Allylbromid bzw.

Allyliodid jeweils das andere Enantiomer bevorzugt entsteht. Welche der Reaktionen bevorzugt unter Retention bzw. Inversion verläuft, kann nicht gesagt werden, da Kristallstrukturen der Abfangprodukte oder deren Derivate zur Aufklärung der absoluten Konfiguration nicht vorliegen.

Die Tabelle 18 gibt eine Zusammenfassung der bestimmten Ausbeuten und e. r.-Werte für die Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit den Allylhalogeniden wieder.

**Tabelle 18** Ausbeuten und e. r.-Werte von **177** aus den Abfangreaktionen mit Allylhalogeniden.

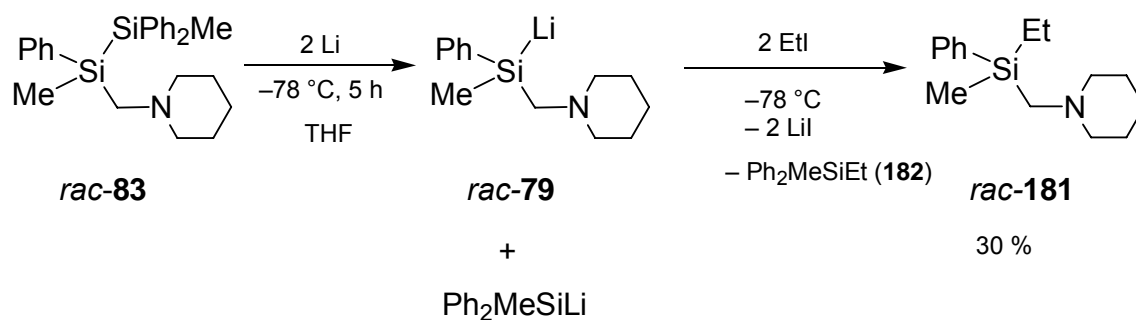
Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	e. r.
<b>Allylchlorid</b>	-78 °C	94 %	26 : 74
<b>Allylbromid</b>	-78 °C	92 %	72 : 28
<b>Allyliodid</b>	-78 °C	82 %	69 : 31

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

### 4.2.3. Reaktionen der Silyllithium-Verbindung **79** mit primären und sekundären Alkylhalogeniden

#### 4.2.3.1. Reaktionen von **79** mit Ethyl- und *n*-Butylhalogeniden

Ebenfalls wurden die Reaktionen von primären Alkylhalogeniden, wie z. B. Ethyl- und *n*-Butylhalogeniden, mit der Silyllithium-Verbindung **79** untersucht. Auch hier wurde zunächst das racemische Disilan *rac*-**83** als Edukt zur Gewinnung der Silyllithium-Verbindung *rac*-**79** herangezogen. Die Spaltung von *rac*-**83** wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.1.1). Schema 98 zeigt die Umsetzung von *rac*-**83** mit Ethyliodid.



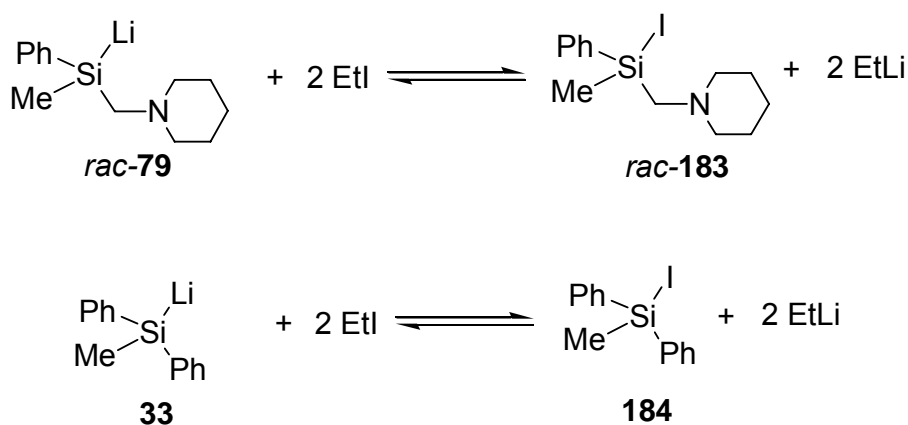
Schema 98

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und NMR-Spektroskopie bestimmt. Es wurde ein Produktgemisch mit vier verschiedenen Produkten identifiziert. Das erhaltene und bisher noch nicht literaturbekannte racemische Ethylsilan *rac-181* konnte nach entsprechender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 30 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 34).

	<b>rac-181</b>	<b>182</b>	<b>rac-83</b>	<b>180</b>
<b>Ethylidid</b>	5.4	3.6	2.5	1.0

**Abbildung 34** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Reaktion von *rac-79* mit Ethylidid.

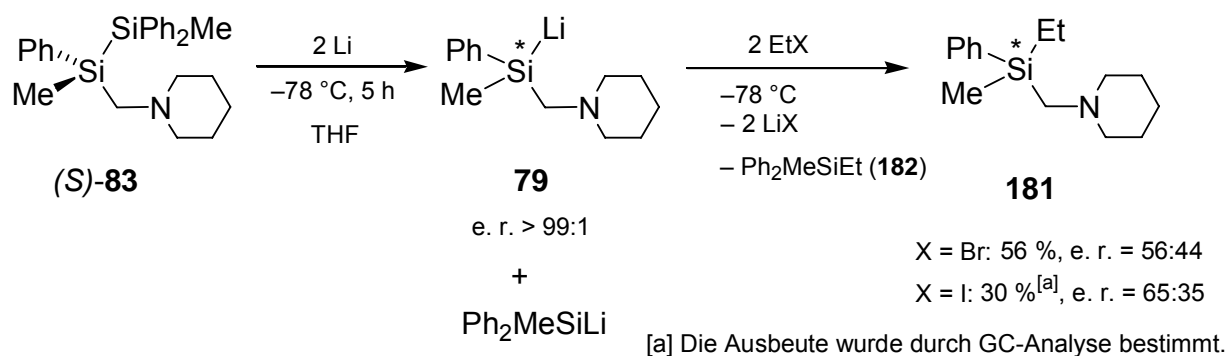
Eine Erklärung für die mäßige Ausbeute von *rac-181* und die Bildung der Nebenprodukte **180** und *rac-83* bieten die bereits in Kapitel 4.2.1.7 erläuterten *Lithium-Halogen-Austauschprozesse*. Durch Kopplungsreaktionen der in der Lösung vorhandenen Verbindungen Ethylidid, *rac-79*, *rac-183*, Ethyllithium, **33** und **184** werden die Nebenprodukte *rac-83* und **180** gebildet. Diese Beobachtung steht im deutlichen Gegensatz zu den Reaktionen mit den Benzylhalogeniden, wo keine bzw. nur geringe Mengen solcher Kopplungsprodukte entstanden.



Schema 99

Interessant war nun die Beantwortung der Frage, inwieweit sich dieser veränderte Reaktionsablauf mit dem Auftreten von Kopplungsprodukten auf den stereochemischen Verlauf bei der Umsetzung mit der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** auswirken würde.

Dazu wurde, ausgehend von dem Disilan (*S*)-**83**, die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** dargestellt und mit Ethylbromid und -iodid umgesetzt (Schema 100). Die Reaktionsbedingungen entsprechen den in Kapitel 4.2.1.2 angegebenen.

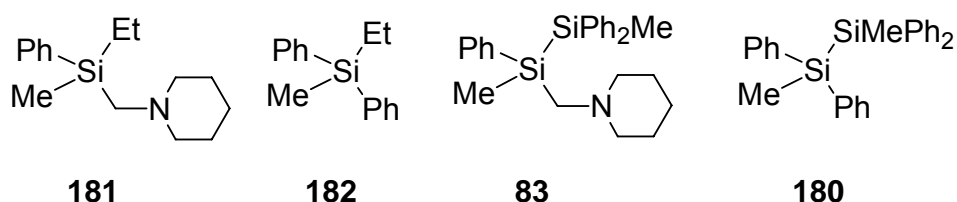


Schema 100

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es wurden bei beiden Abfangreaktionen Gemische mit den vier Produkten **181**, **182**, **83** und **180** identifiziert. Das Ethylsilan



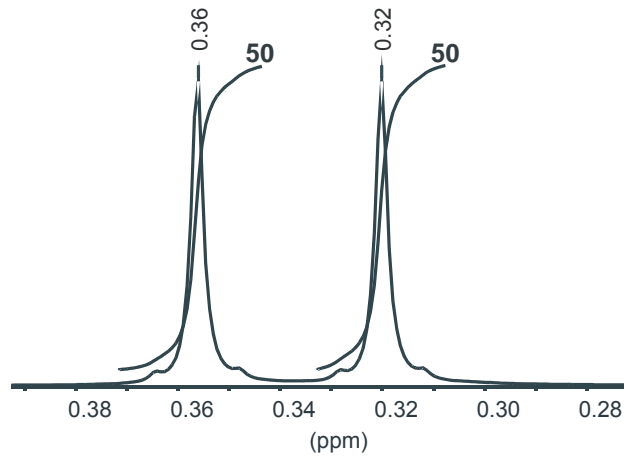
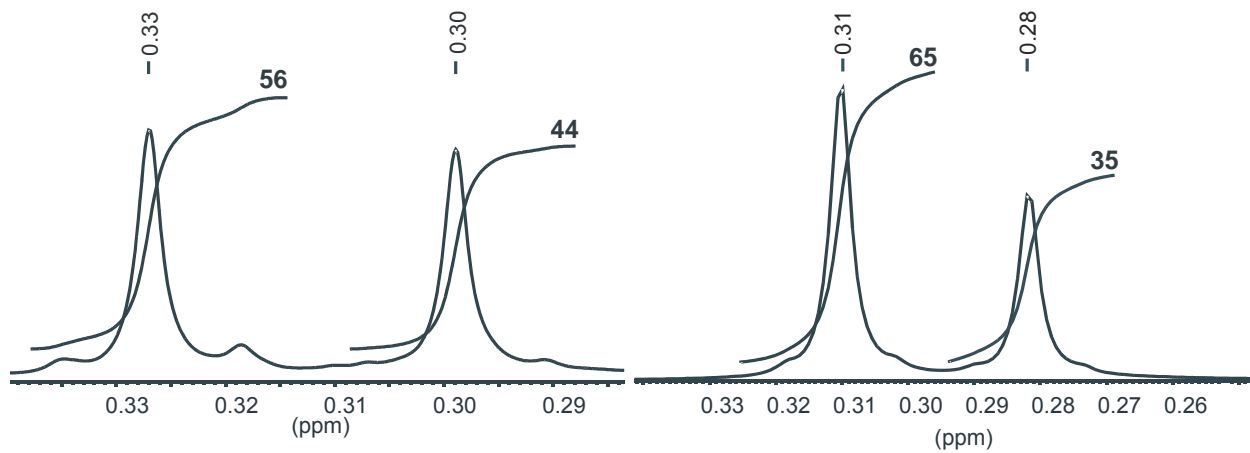
**181** konnte nach entsprechender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 56 % (Abfangreaktion mit Ethylbromid) bzw. 30 % (Abfangreaktion mit Ethyliodid) rein isoliert werden (Abbildung 35).



	<b>181</b>	<b>182</b>	<b>83</b>	<b>180</b>
<b>Ethylbromid</b>	3.1	1.2	1.2	1.0
<b>Ethyliodid</b>	5.4	3.6	2.5	1.0

**Abbildung 35** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Reaktion von **79** mit Ethylbromid und Ethyliodid.

Die Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch Zugabe eines dreifachen Überschusses an (*S*)-Mandelsäure zu den Reaktionsprodukten *rac*-**181** (aus der Umsetzung ausgehend von *rac*-**83**) bzw. **181** [aus den beiden Umsetzungen ausgehend von (*S*)-**83**] war auch in diesem Fall geeignet. Durch Integration der Methylgruppen-Resonanzsignale am stereogenen Silicium-Zentrum konnten die jeweiligen d. r.- und damit e. r.-Werte bestimmt werden. In der folgenden Abbildung sind die Ausschnitte der jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu sehen. Der e. r.-Wert von **181**, entstanden aus der Umsetzung von **79** mit Ethylbromid, ausgehend vom enantiomerenreinen Disilan (*S*)-**83**, betrug 56:44. Der e. r.-Wert von **181** aus der Umsetzung von **79** mit Ethyliodid, ausgehend von enantiomerenreinem Disilan (*S*)-**83**, betrug 65:35. Zum Vergleich abgebildet ist das Spektrum von *rac*-**181**, ausgehend von der Spaltung von *rac*-**83**, mit (*S*)-Mandelsäure mit einem e. r.-Wert von 50:50 (Abbildung 36).

Umsetzung von *rac*-181 mit (*S*)-MandelsäureUmsetzung von 181 (aus der Reaktion mit Ethylbromid, links) bzw. 181 (aus der Reaktion mit Ethyliodid, rechts) mit (*S*)-Mandelsäure

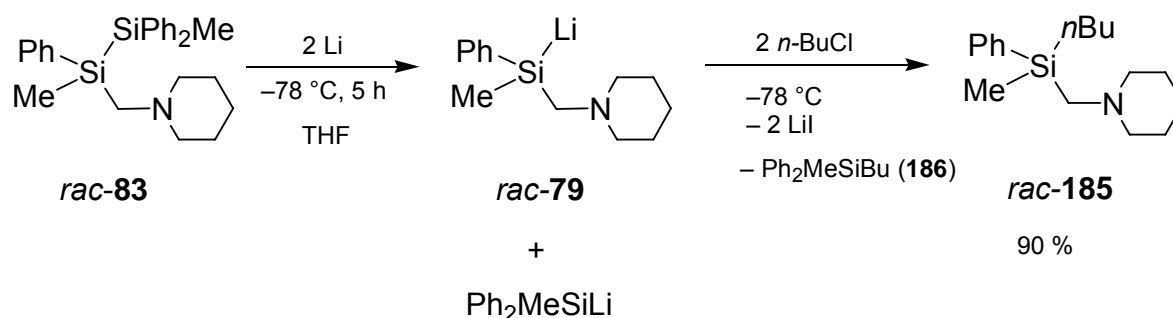
**Abbildung 36** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154] (oben), Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (181) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154] nach Abfangreaktion mit Ethylbromid (unten links) bzw. nach Abfangreaktion mit Ethyliodid (unten rechts).

**Tabelle 19** Ausbeuten und e. r.-Werte von **181** aus den Abfangreaktionen mit Ethylhalogeniden.

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	e. r.
<b>Ethylbromid</b>	-78 °C	56 %	56:44
<b>Ethyljodid</b>	-78 °C	30 % <sup>[a]</sup>	65:35

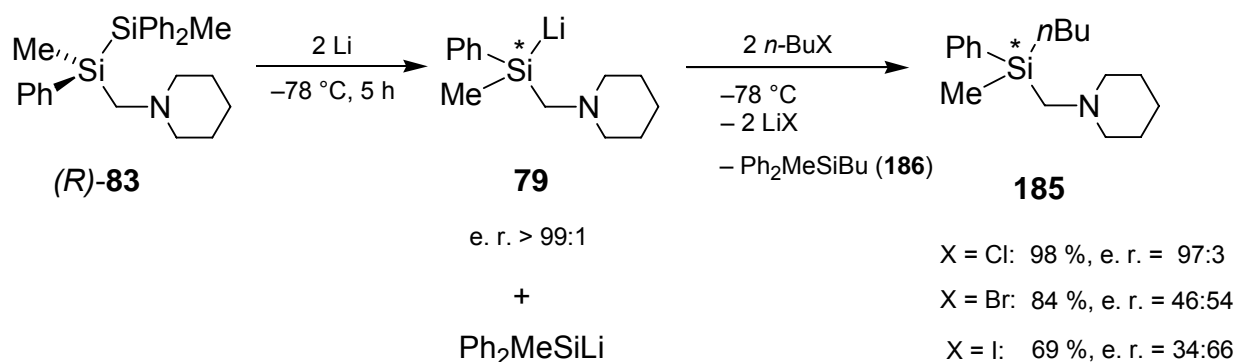
[a] Die Ausbeute wurde durch GC-Analyse bestimmt.

Zusätzlich wurde die racemische Silyllithium-Verbindung **rac-79** mit *n*-Butylchlorid umgesetzt (Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.1).

**Schema 101**

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC/MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es konnten überraschenderweise keine Kopplungsprodukte identifiziert werden. Das Butylsilan **rac-185** konnte nach Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 90 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

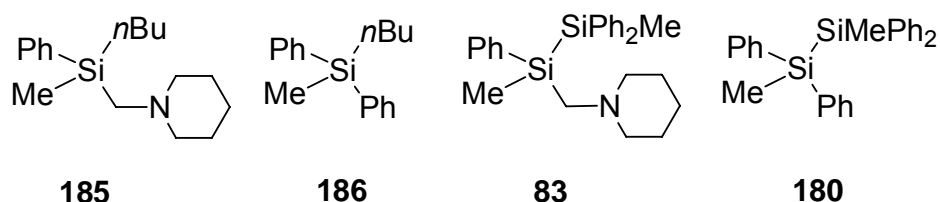
Nachdem die Racematspaltung an **rac-83** beide Enantiomere in identischen Ausbeuten hervorbringt,[59] wurden diese Experimente mit (*R*)-**83** durchgeführt. Ausgehend von (*R*)-**83** wurde die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** synthetisiert und anschließend mit *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid und *n*-Butyljodid abgefangen. (Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.2)



Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

**Schema 102**

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es wurden im Falle der Reaktion mit *n*-Butylchlorid, analog zu der bereits beschriebenen Umsetzung mit racemischem Material, keine Kopplungsprodukte identifiziert. Anders im Falle der Alkylhalogenide *n*-Butylbromid und *n*-Butyliodid, bei denen jeweils Kopplungsprodukte auftraten und deutlich niedrigere e. r.-Werte beobachtet wurden. Die folgende Abbildung zeigt die identifizierten Produkte dieser beiden Reaktionen einschließlich ihrer relativen Ausbeuten.



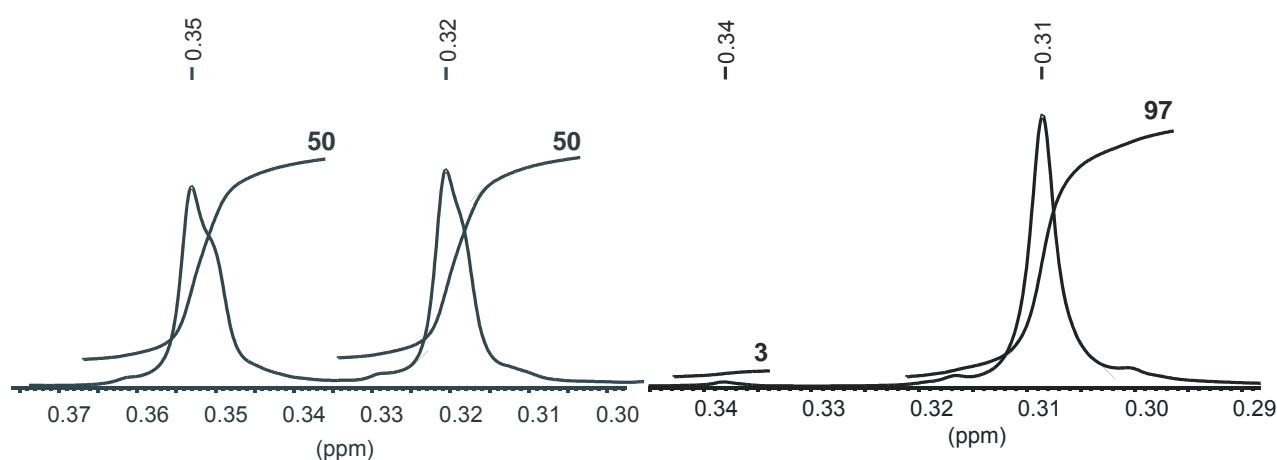
	<b>185</b>	<b>186</b>	<b>83</b>	<b>180</b>
<b><i>n</i>-Butylchlorid</b>	1.1	1.0	nicht identifiziert	nicht identifiziert
<b><i>n</i>-Butylbromid</b>	5.2	2.9	1.2	1.0
<b><i>n</i>-Butyliodid</b>	2.7	2.0	1.0	1.2

**Abbildung 37** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Reaktion von **79** mit *n*-Butylchlorid, -bromid und -iodid.

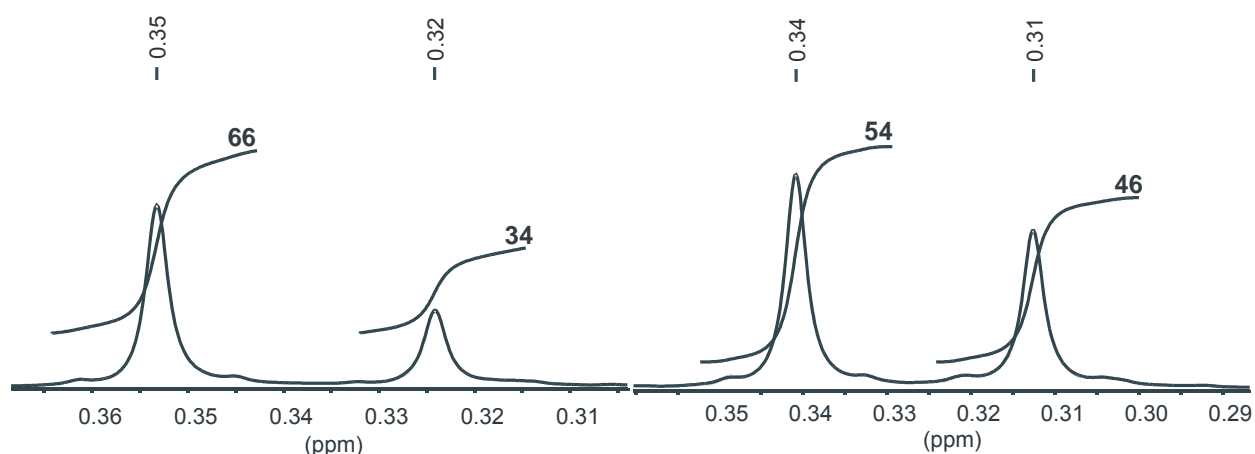
Durch Versetzen der aus den jeweiligen Abfangreaktionen stammenden *n*-Butylhalogenide mit (*R*)-Mandelsäure ließen sich die jeweiligen e. r.-Werte mittels <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Methoden bestimmen. Analog zu den Reaktionen mit

Benzylhalogeniden (Kapitel 4.2.1) war auch in diesem Fall zu erkennen, dass ein Wechsel des Halogenids von Chlor zu Brom und Iod eine Umkehr der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum bewirkt. Während die Reaktion von **79** mit *n*-Butylchlorid sehr stereoselektiv verläuft (e. r. = 3:97), konnten bei *n*-Butylbromid bzw. *n*-Butyliodid nur sehr niedrige Enantiomerenverhältnisse (e. r. = 66:34 bzw. 54:46) beobachtet werden.

**Umsetzung von *rac*-183 (links) und von 183 (aus der Reaktion mit *n*-Butylchlorid, rechts) mit (*R*)-Mandelsäure**



**Umsetzung von 183 (aus der Reaktion mit *n*-Butylbromid, links) bzw. 183 (aus der Reaktion mit *n*-Butyliodid, rechts) mit (*R*)-Mandelsäure**



**Abbildung 38** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *rac*-*n*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**183**) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] (oben links), *n*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**183**) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] nach Abfangreaktion mit *n*-Butylchlorid (oben rechts), nach Abfangreaktion mit *n*-Butylbromid (unten links), nach Abfangreaktion mit *n*-Butyliodid (unten rechts).

Während die Reaktion mit *n*-Butylchlorid in guten Ausbeuten und hohen e. r.-Werten (3:97) zum entsprechenden *n*-Butylsilan **183** verlief, ließ sich ganz analog zu den primären Alkylhalogeniden Ethylbromid und Ethyliodid für die Halogenide *n*-Butylbromid und *n*-Butyliodid ein Trend zu niedrigen e. r.-Werten erkennen. Interessanterweise ist dieser Trend bei Ethylbromid (56:44) und bei *n*-Butyliodid (54:46) stärker ausgeprägt als bei Ethyliodid (65:35) und *n*-Butylbromid (66:34). D. h. auch im Falle von *n*-Butylbromid bzw. *n*-Butyliodid sollten zwei Reaktionsmechanismen nebeneinander ablaufen, die miteinander konkurrieren (siehe Kapitel 4.2.3.1).

**Tabelle 20** Ausbeuten und e. r.-Werte von **183** aus den Abfangreaktionen mit *n*-Butylhalogeniden.

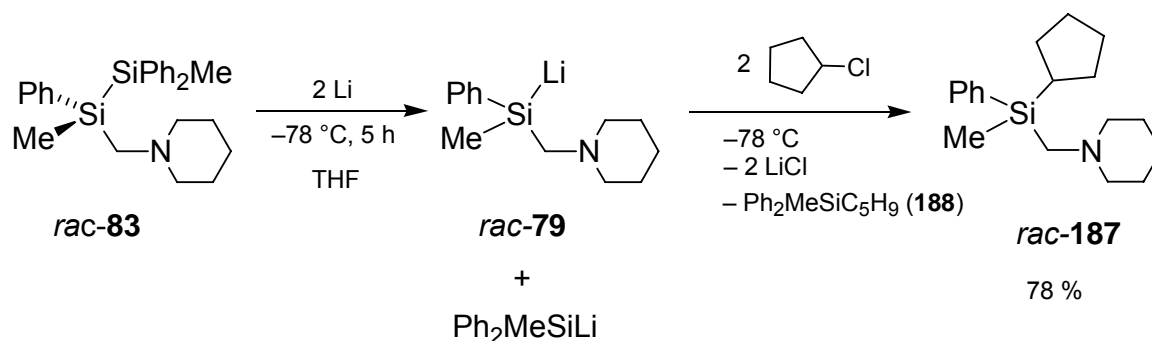
Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	e. r.
<b><i>n</i>-Butylchlorid</b>	-78 °C	98 %	3:97
<b><i>n</i>-Butylbromid</b>	-78 °C	84 %	66:34
<b><i>n</i>-Butyliodid</b>	-78 °C	69 %	54:46

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

#### **4.2.3.2. Reaktionen von der Silyllithium-Verbindung **79** mit Cyclopentyl- und Cyclohexylhalogeniden**

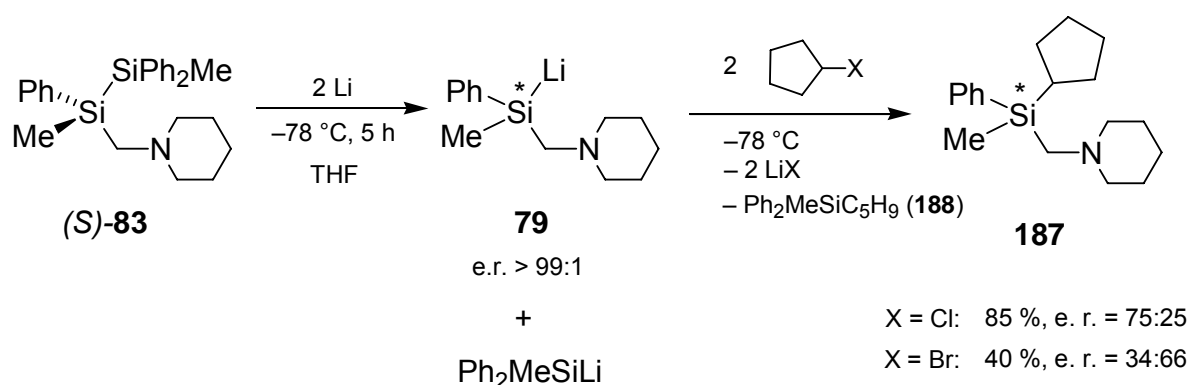
Um zu untersuchen, ob sich sekundäre Alkylhalogenide im Vergleich zu primären Alkylhalogeniden in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber der Silyllithium-Verbindung **79** unterscheiden, wurden als Abfangreagenzien Cyclopentylhalogenide und Cyclohexylhalogenide verwendet.

Hierfür wurde zunächst die racemische Silyllithium-Verbindung *rac*-**79** mit Cyclopentylchlorid zur Reaktion gebracht (Schema 103) (Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.1).



Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC/MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Es konnten Kopplungsprodukte nur in Spuren beobachtet werden. Das Cyclopentylsilan *rac-187* konnte nach entsprechender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 78 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

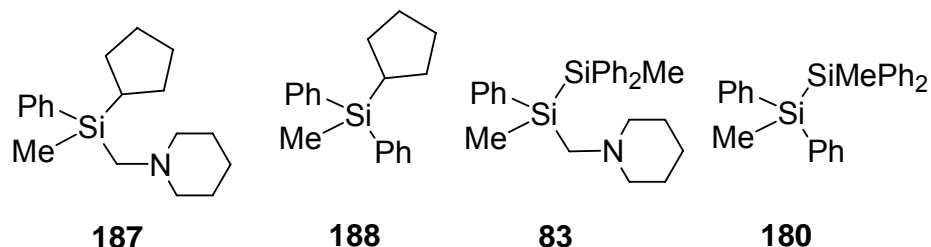
Ausgehend von (*S*)-**83** wurde die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** dargestellt und anschließend mit *n*-Cyclopentylchlorid und *n*-Cyclopentylbromid zur Reaktion gebracht (Schema 104, Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.2).



Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC/MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Es wurden im Falle der Reaktionen mit

Cyclopentylchlorid Kopplungsprodukte nur in Spuren, im Falle der Reaktion mit Cyclopentylbromid jedoch in größeren Mengen beobachtet. Die folgende Abbildung 39 zeigt die identifizierten Produkte dieser beiden Reaktionen, einschließlich ihrer relativen Ausbeuten.

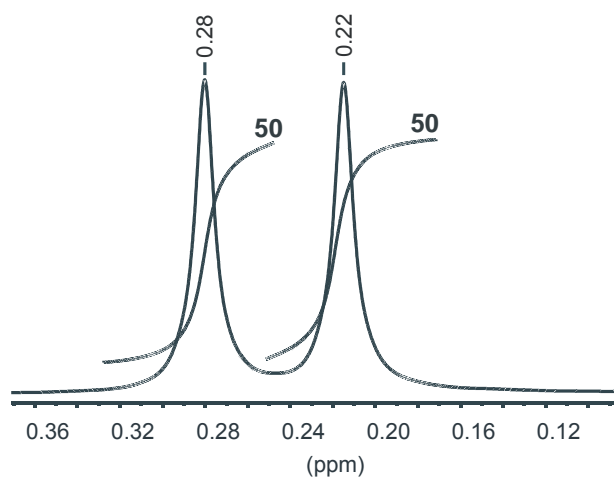
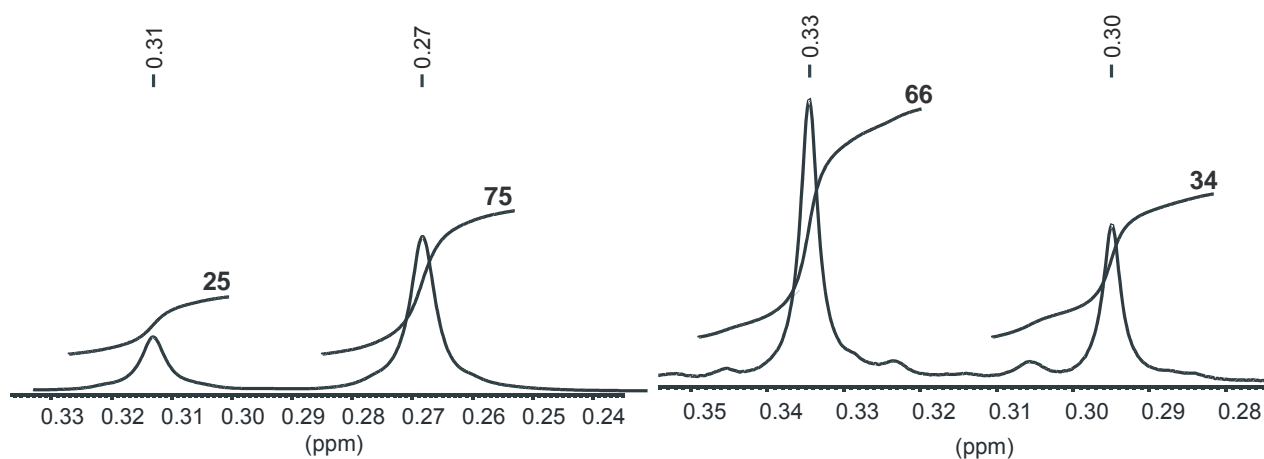


<b>Cyclopentylchlorid</b>	1.1	1.0	in Spuren	in Spuren
<b>Cyclopentylbromid</b>	6.4	1.0	9.4	9.0

**Abbildung 39** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Reaktion von **79** mit Cyclopentylchlorid und Cyclopentylbromid.

Durch Versetzen der aus den jeweiligen Abfangreaktionen stammenden Cyclopentylhalogenide mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**154**] ließen sich die jeweiligen e. r.-Werte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmen. Auch bei diesen Reaktionen ist der Trend erkennbar, dass ein Wechsel des Halogenids von Chlor zu Brom eine Umkehr der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum bewirkt. Während bei der Reaktion von **79** mit Cyclopentylchlorid bevorzugt das eine Enantiomer entsteht (e. r. = 25:75), verlief die Reaktion mit Cyclopentylbromid unter bevorzugter Bildung des anderen Enantiomers (e. r. = 66:34). Diese Ergebnisse lassen sich erneut mit dem Auftreten zweier nebeneinander ablaufender Reaktionswege erklären, die miteinander konkurrieren. Im Falle des Cyclopentylchlorids scheint der eine der beiden bereits erläuterten Reaktionsmechanismen, im Falle des Cyclopentylbromids der andere Reaktionsweg bevorzugt abzulaufen. Welche der beiden Umsetzungen bevorzugt unter Inversion, und welche bevorzugt unter Retention abläuft, kann aufgrund fehlender Informationen mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht mit Sicherheit gesagt werden.



Umsetzung von *rac*-187 mit (*S*)-MandelsäureUmsetzung von 187 (aus der Reaktion mit Cyclopentylchlorid, links) und 187 (aus der Reaktion mit Cyclopentylbromid, rechts) mit (*S*)-Mandelsäure

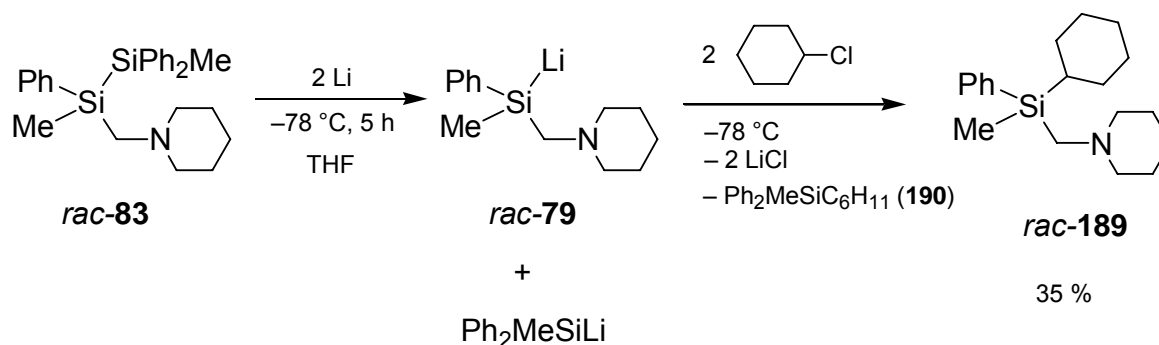
**Abbildung 40** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-Cyclopentyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-187) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154] (oben), Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (187) mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154] nach Abfangreaktion mit Cyclopentylchlorid (links unten) bzw. nach Abfangreaktion mit Cyclopentylbromid (unten rechts).

**Tabelle 21** Ausbeuten und e. r.-Werte von **187** aus den Abfangreaktionen mit Cyclopentylhalogeniden.

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	e. r.
<b>Cyclopentylchlorid</b>	-78 °C:	85 %	25:75
<b>Cyclopentylbromid</b>	-78 °C:	40 %	66:34

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

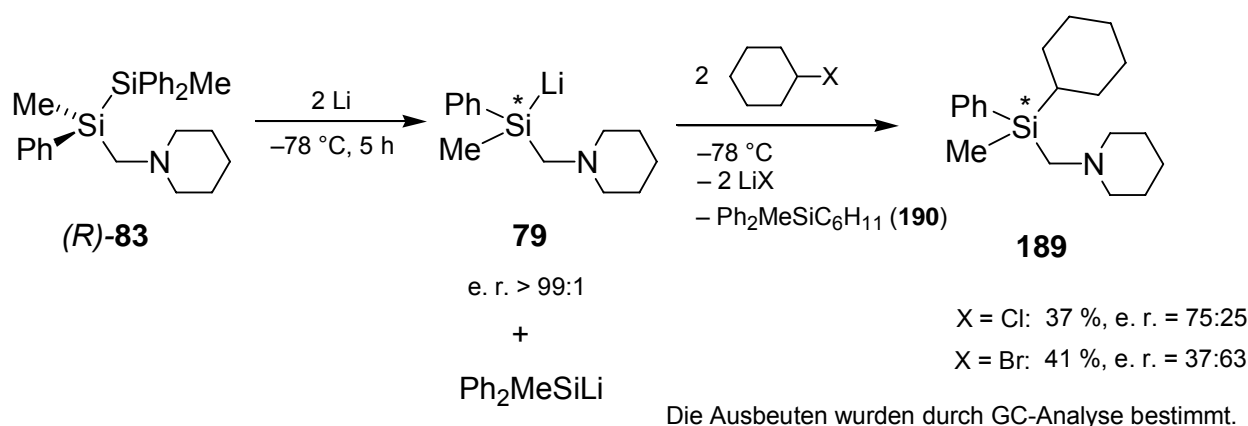
Als weiteres sekundäres Alkylhalogenid wurde Cyclohexylchlorid mit der racemischen Silyllithium-Verbindung *rac-79* zur Reaktion gebracht (Schema 105, Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.1).



**Schema 105**

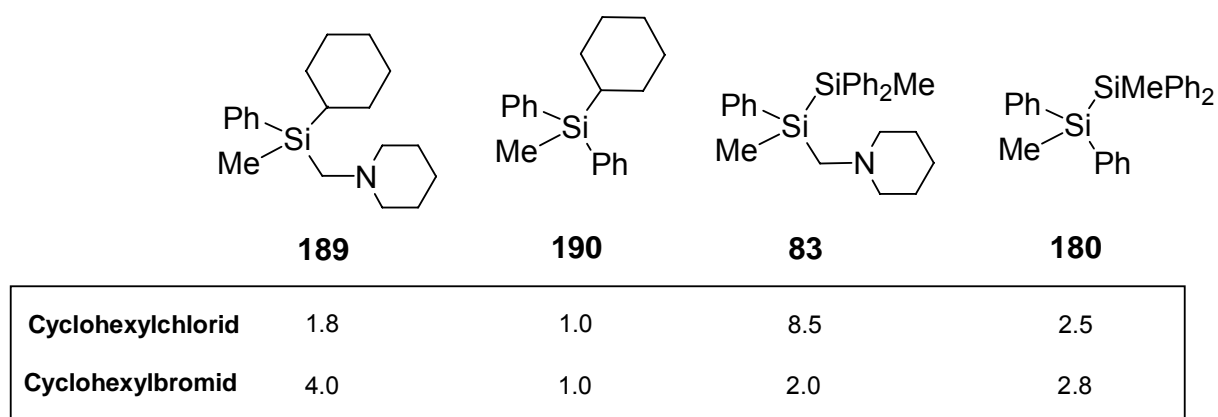
Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Es konnten auch in diesem Fall Kopplungsprodukte in größeren Mengen bei der Verwendung von Cyclohexylchlorid als Abfangreagenz beobachtet werden. Das Cyclohexylsilan *rac-189* konnte nach entsprechender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 35 % rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Ausgehend von (*R*)-**83** wurde die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **79** synthetisiert und anschließend mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid abgefangen (Schema 106, Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 4.2.1.2).



Schema 106

Vor der Aufarbeitung wurden die Produktzusammensetzungen durch GC, GC/MS und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Im Falle der Reaktionen mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid wurden Kopplungsprodukte in größeren Mengen beobachtet. Die folgende Abbildung 41 zeigt die identifizierten Produkte dieser beiden Reaktionen, einschließlich ihrer relativen Ausbeuten.

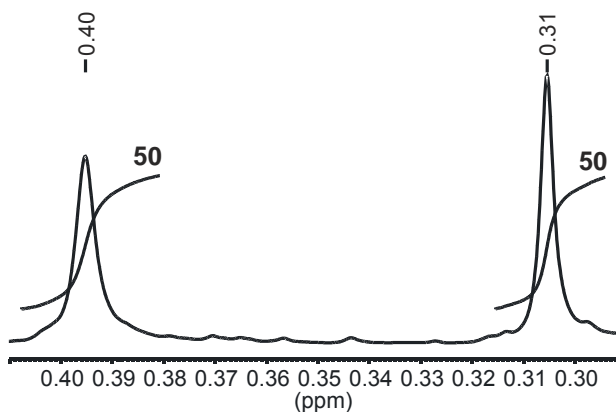


**Abbildung 41** Identifizierte Produkte und relative Produktverhältnisse der Reaktion von **79** mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid.

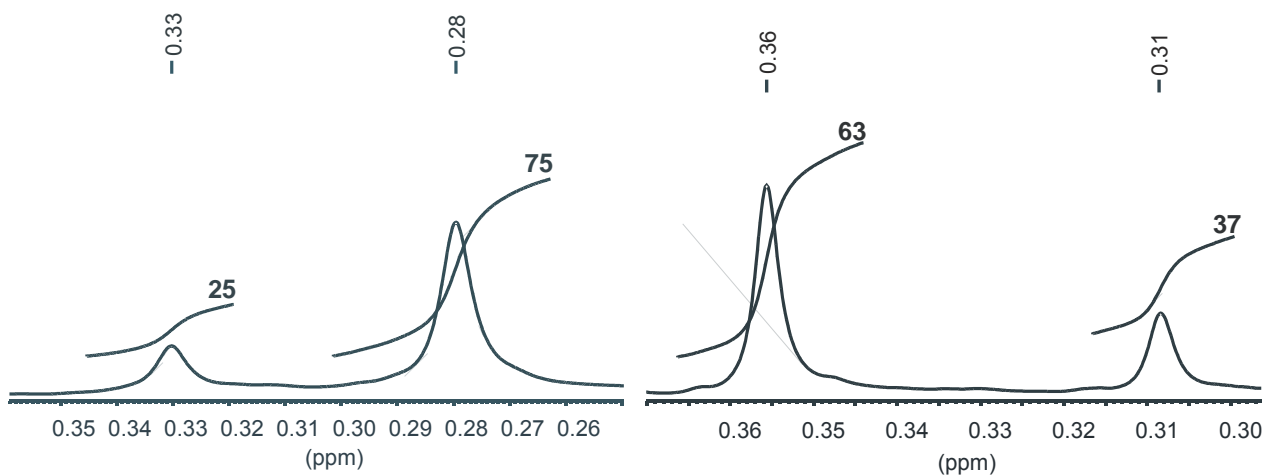
Durch Versetzen der aus den jeweiligen Abfangreaktionen stammenden Cyclohexylhalogenide mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] ließen sich die jeweiligen e. r.-Werte mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmen. Auch bei diesen Reaktionen ist der Trend erkennbar, dass ein Wechsel des Halogenids von Chlor zu Brom eine Umkehr der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum bewirkt. Während bei

der Reaktion von **79** mit Cyclohexylchlorid bevorzugt das eine Enantiomer entsteht (e. r. = 25:75), verlief die Reaktion mit Cyclohexylbromid unter bevorzugter Bildung des anderen Enantiomers (e. r. = 63:37).

#### Umsetzung von *rac*-**189** mit (*R*)-Mandelsäure



Umsetzung von **189** (aus der Reaktion mit Cyclohexylchlorid, links) und **189** (aus der Reaktion mit Cyclohexylbromid, rechts) mit (*R*)-Mandelsäure



**Abbildung 42** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-Cyclohexylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (*rac*-**189**) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] (oben), Cyclohexylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**189**) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] nach Abfangreaktion mit Cyclohexylchlorid (links unten) bzw. nach Abfangreaktion mit Cyclohexylbromid (unten rechts).

**Tabelle 22** Ausbeuten und e. r.-Werte von **189** aus den Abfangreaktionen mit Cyclohexylhalogeniden.

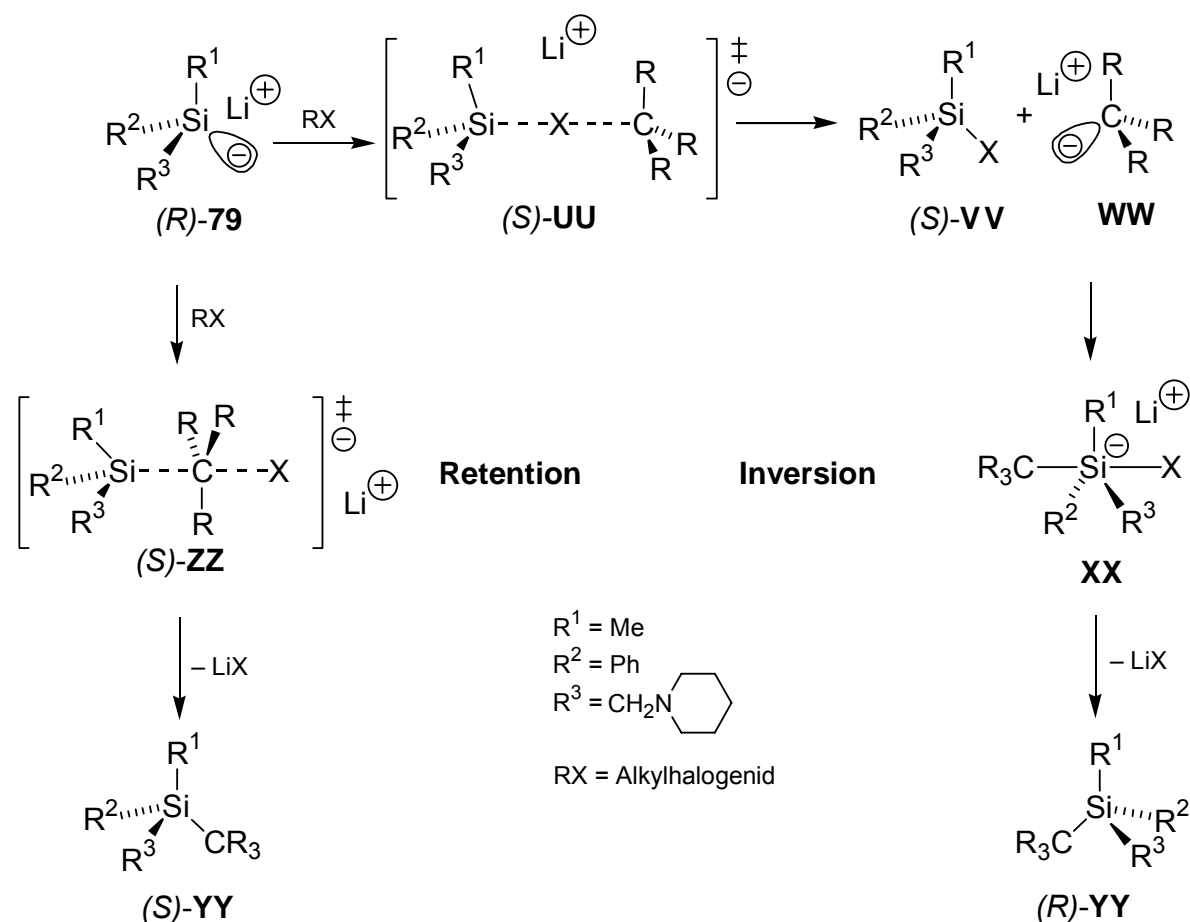
Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	e. r.
<b>Cyclohexylchlorid</b>	-78 °C:	37 %	25:75
<b>Cyclohexylbromid</b>	-78 °C:	41 %	63:37

#### 4.2.4. Teilzusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Für die Reaktionen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylhalogeniden konnte der stereochemische Reaktionsverlauf aufgeklärt werden. Unter der Annahme der Spaltung des Disilans **83** unter Retention verläuft die Reaktion von **79** mit **Benzylchlorid** unter **Retention** und die Reaktion von **79** mit **Benzylbromid** unter **Inversion** der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum.

Unterstützt durch quantenchemische Berechnungen können für beide Reaktionen folgende plausible mechanistische Erklärungen gegeben werden (Schema 107):

In einer S<sub>N</sub>2-Reaktion greift bei der Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit **Benzylchlorid** das Silicium-Atom nucleophil am Kohlenstoff-Atom des Alkylhalogenids an. Über den Übergangszustand vom Typ **ZZ** verläuft dieser Reaktionsweg unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum zu (*S*)-**YY** (siehe Kapitel 4.2.1.7). Mit **Benzylbromid** reagiert **79** über einen Lithium-Halogen-Austausch über die Zwischenstufe eines at-Komplexes vom Typ **UU**, der zunächst unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum verläuft. Nach einem nucleophilen Angriff des Ethyllithiums am Silicium-Zentrum entsteht über eine pentakoordinierte Zwischenstufe vom Typ **XX** unter Inversion des stereogenen Silicium-Zentrums das entsprechende Silan (*R*)-**YY** (siehe Kapitel 4.2.1.7).



Schema 107

Die Umsetzungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit den anderen verwendeten Alkylhalogeniden (Allyl-, Ethyl-, *n*-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexylhalogenide) ergaben die in Tabelle 23 zusammengefassten Enantiomerenverhältnisse.

**Tabelle 23** Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit verschiedenen Alkylhalogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute	e. r.
Benzylchlorid	94 %	94:6
Benzylbromid	92 %	5:95
Ethylbromid	56 %	56:44
Ethyljodid	30 %	65:35
<i>n</i> -Butylchlorid	98 %	3:97
<i>n</i> -Butylbromid	84 %	66:34
<i>n</i> -Butyljodid	69 %	54:46
Cyclopentylchlorid	85 %	75:25
Cyclopentylbromid	40 %	34:66
Cyclohexylchlorid	37 %	75:25
Cyclohexylbromid	41 %	37:63
Allylchlorid	94 %	74:26
Allylbromid	92 %	28:72
Allyljodid	82 %	31:69

Folgende Aussagen lassen sich aus den experimentellen Beobachtungen treffen:

- Die Umsetzungen mit Chloralkanen ergaben stets im Vergleich zu den entsprechenden Brom- und Iodalkanen Produkte mit engegensetzter Konfiguration am Silicium-Zentrum.
- Für die Abfangreaktionen mit Benzylchlorid, Benzylbromid und *n*-Butylchlorid konnten sowohl hohe Ausbeuten als auch hohe Enantiomerenverhältnisse bestimmt werden, die auf sehr selektiv ablaufende Reaktionen zurückzuführen sind.
- Sowohl niedrige Ausbeuten als auch niedrige Enantiomerenverhältnisse wurden für die Umsetzungen von **79** mit Ethylbromid, Ethyljodid, *n*-Butyljodid, Cyclopentylbromid, Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid beobachtet. Mit-einander konkurrierende Reaktionsmechanismen und die Ausbildung von Kopplungsprodukten, die z. B. auf sehr langsam ablaufende Lithium-Halogen-

Austauschschritte zurückzuführen sind, lassen derartig schlechte Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse erklären.

- Schließlich konnten bei den Umsetzungen mit *n*-Butylbromid, Cyclopentylchlorid, Allylchlorid, Allylbromid und Allyliodid zwar hohe Ausbeuten, jedoch niedrige Enantiomerenverhältnisse bestimmt werden, was sich auf den ersten Blick nicht eindeutig erklären lässt.

**Tabelle 24** Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit verschiedenen Alkylhalogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute	e. r.	Einteilung der Produkte
Benzylchlorid	94 %	94:6	<b>Hohe Ausbeuten und hohe Enantiomerenverhältnisse</b>
Benzylbromid	92 %	5:95	
<i>n</i> -Butylchlorid	98 %	3:97	
Ethylbromid	56 %	56:44	<b>Niedrige Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse</b>
Ethyliodid	30 %	65:35	
<i>n</i> -Butyliodid	69 %	54:46	
Cyclopentylbromid	40 %	34:66	
Cyclohexylchlorid	37 %	75:25	
Cyclohexylbromid	41 %	37:63	
<i>n</i> -Butylbromid	84 %	66:34	<b>Hohe Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse</b>
Cyclopentylchlorid	85 %	75:25	
Allylchlorid	94 %	74:26	
Allylbromid	92 %	28:72	
Allyliodid	82 %	31:69	

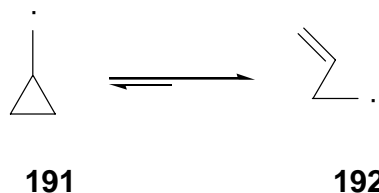
Welcher der beiden in Schema 107 vorgeschlagenen Reaktionswege jeweils bevorzugt abläuft, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da mit Ausnahme der Reaktion mit Benzylhalogeniden Kristallstrukturen der Abfangprodukte oder deren Derivate zur Aufklärung der absoluten Konfiguration nicht vorliegen. Eine weitere Möglichkeit, die bislang noch nicht in Betracht gezogen wurde, ist die Reaktion über radikalische Zwischenstufen. Zur Untersuchung dieser Zusammenhänge wurde die



Silyllithium-Verbindung **79** mit besonderen Alkylhalogeniden umgesetzt, den (Cyclopropylmethyl)halogeniden.

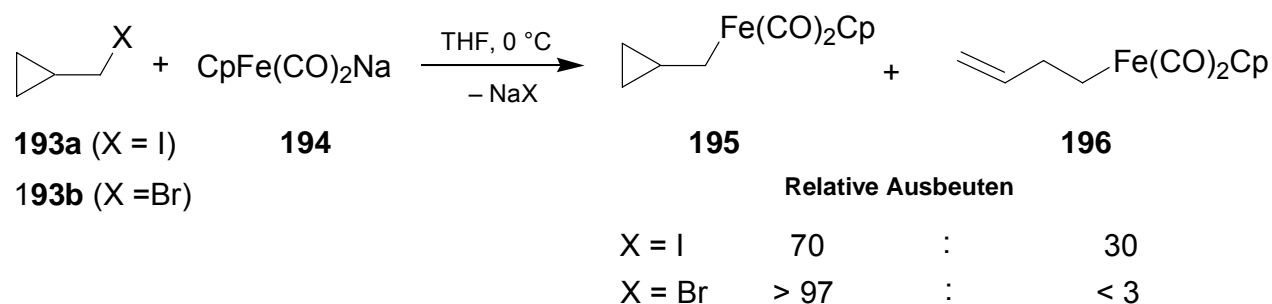
#### 4.2.5. Reaktionen der Silyllithium-Verbindung **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden

(Cyclopropylmethyl)halogenide, v. a. (Cyclopropylmethyl)bromid, werden häufig als so genannte „Radikalfänger“ eingesetzt. Mit Hilfe solcher Verbindungen lassen sich radikalische Zwischenstufen nachweisen bzw. lässt sich ein Einblick in den Mechanismus radikalischer Reaktionsabläufe gewinnen. Es ist bekannt, dass das Cyclopropylcarbinyl-Radikal (**191**) sehr schnell und praktisch irreversibel unter Ringöffnung zum 3-Butenyl-Radikal (**192**) umlagert (Abbildung 43).[117] Solche Radikale werden daher auch häufig für kinetische Messungen verwendet und als „Radikaluhren“ bezeichnet.[118]



**Abbildung 43** Umwandlung des Cyclopropylcarbinyl-Radikals zum 3-Butenyl-Radikal.

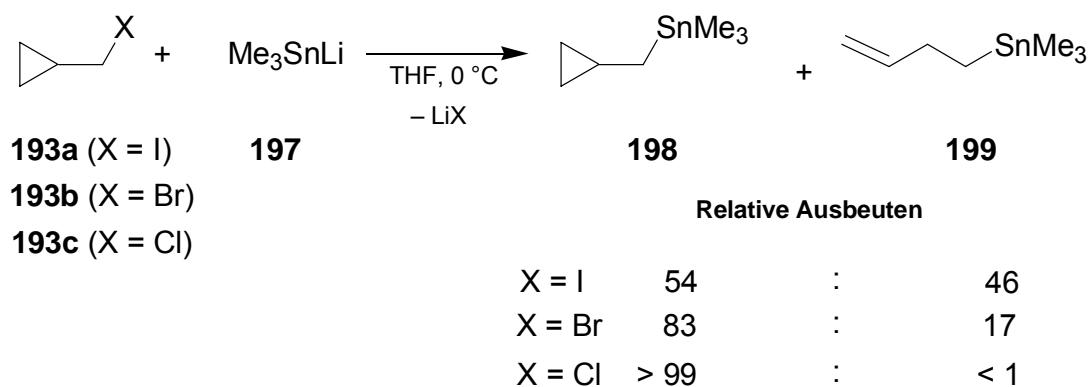
*J. S. Filippo et al.* untersuchten die Reaktionen von (Cyclopropylmethyl)iodid (**193a**) bzw. (Cyclopropylmethyl)bromid (**193b**) mit Natriumcyclopentadienyl(dicarbonyl)ferrat (**194**) in Tetrahydrofuran. In beiden Fällen wurde das Produkt **195** mit dem geschlossenen Cyclopropyl-Ring und das offenkettige Produkt **196** identifiziert. Der Anteil des offenkettigen Produkts stieg dabei von < 3 (Verwendung des Bromalkans) auf 30 % (Verwendung des Iodalkans) an (Schema 108). Die Bildung des offenkettigen Isomers **196** deutet auf einen radikalischen Mechanismus hin.[119]



Schema 108

Mittels ESR-Spektroskopie wurden im Falle der Reaktion von **194** mit (Cyclopropylmethyl)iodid (**193a**) 3-Butenyl-Radikale (**192**) beobachtet. Im Falle des Bromalkans **193b** konnten durch ESR-Spektroskopie keine Radikale nachgewiesen werden, da die Menge der entstandenen Radikale laut der Autoren zu gering für eine Detektion durch diese Methode war.

In der gleichen Arbeitsgruppe wurden analoge Umsetzungen mit Trimethyl-lithiostannan (**197**) durchgeführt.[119] Zusätzlich wurde in diesem Fall auch (Cyclopropylmethyl)chlorid (**193c**) als Abfangreagenz verwendet. Auch hier wurden in allen drei Fällen das durch radikalische Reaktion entstandene offenkettige Produkt **199** beobachtet, wobei der relative Anteil am Produktgemisch vom Chloralkan über das Bromalkan zum Iodalkan stark zunahm (Schema 109). In diesem Fall wurden von *J. S. Filippo et al.* keine Nachweise von Radikalen durch ESR-Spektroskopie durchgeführt.



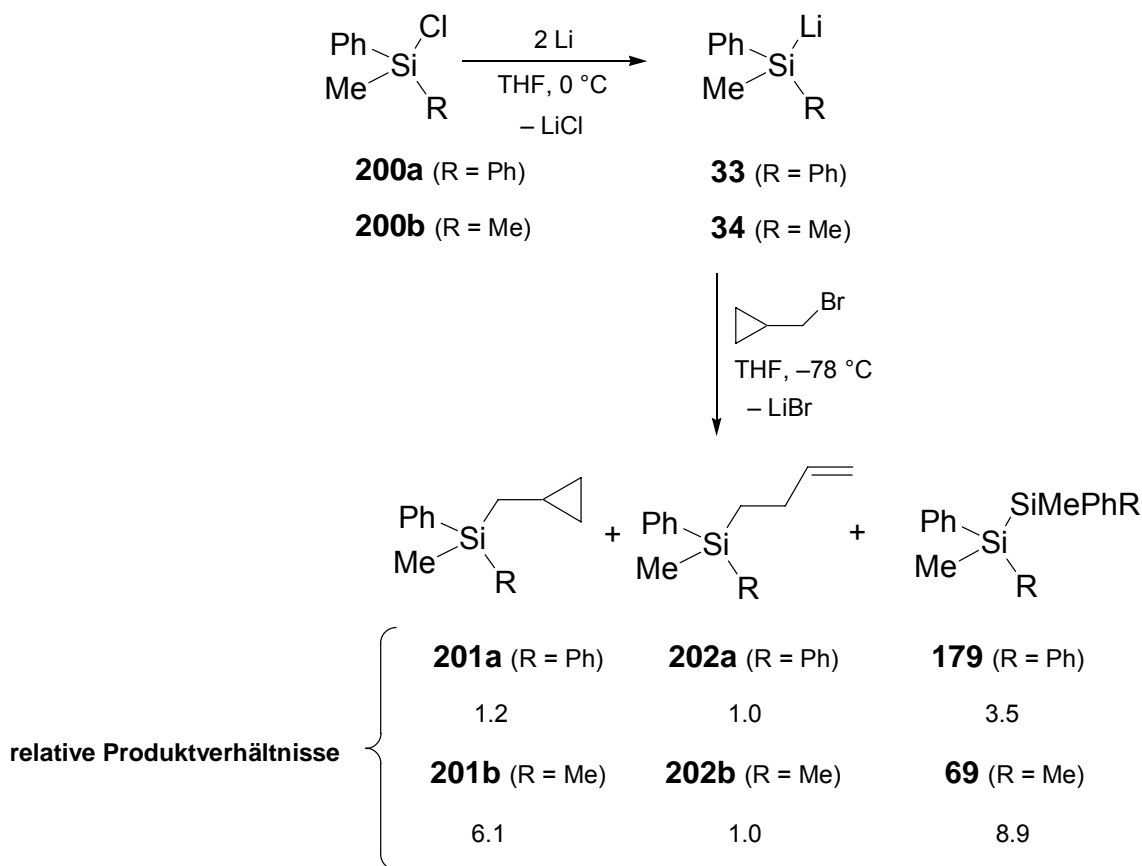
Schema 109

Die Autoren gehen von zwei nebeneinander ablaufenden konkurrierenden Reaktionswegen aus. Zum einen von einer  $S_N2$ -Reaktion, die zu den Produkten ohne Ringöffnung führt. Zum anderen von einem Reaktionsweg, der über einen radikalischen Mechanismus verläuft, bei dem Cyclopropylcarbinyll-Radikale (**191**) entstehen, die sofort unter einer Ringöffnung weiterreagieren und schließlich die entsprechenden Produkte mit geöffnetem (Cyclopropyl)-Ring bilden.

Für die im Folgenden vorgestellten Versuche werden zwei grundlegende Annahmen gemacht:

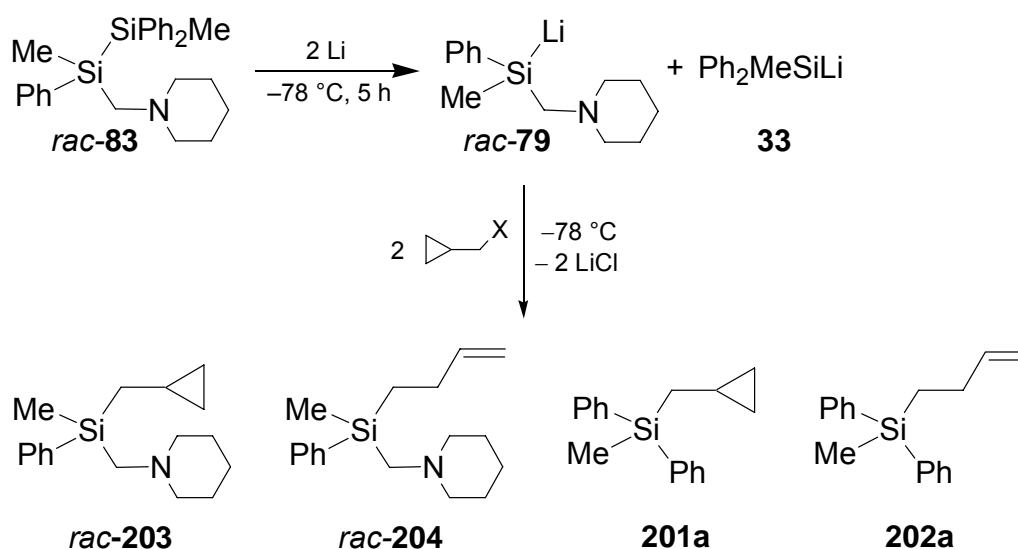
- 1.) Die Ringöffnung erfolgt nur auf radikalischem Weg. Unter der Annahme, dass die Ringöffnung nur auf radikalischem und nicht auf einem polaren Weg erfolgt, sollten die unter einem radikalischen Mechanismus gebildeten Produkte statt eines (Cyclopropyl)-Ringes ein 3-Butenyl-Fragment in der Molekülstruktur aufweisen.
- 2.) Die Produkte, die einen Cyclopropyl-Ring aufweisen, werden nicht durch einen radikalischen Mechanismus gebildet, sondern durchlaufen einen polaren Reaktionsmechanismus.

Als gezielte Vorversuche zur Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit verschiedenen (Cyclopropylmethyl)halogeniden wurden zunächst die beiden einfachen Systeme Lithiomethyl(diphenyl)silan (**200a**) und Lithiodimethylphenylsilan (**200b**) mit (Cyclopropylmethyl)bromid umgesetzt (Schema 110). Die Produkte dieser Reaktion sollten, soweit möglich, durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



Schema 110

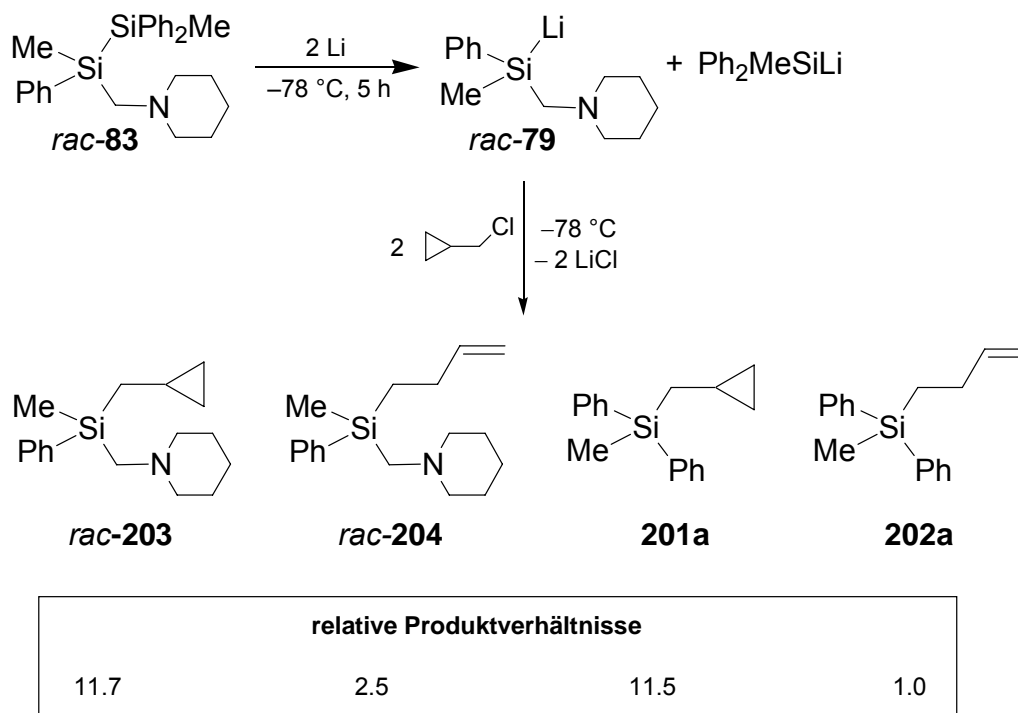
Bei der Disilanspaltung von **83** wird neben der Silyllithium-Verbindung **79** auch die Silyllithium-Verbindung **33** gebildet, weshalb wesentlich kompliziertere Produktmischungen entstehen können (Schema 111). Die Produkte **201a** und **202a** entstehen, falls ein radikalischer Mechanismus abläuft, auch bei der Umsetzung der beiden Silyllithium-Verbindungen **79** und **33** (ausgehend von der Spaltung des Disilans **83**) mit den verschiedenen (Cyclopropylmethyl)halogeniden. Eine Kenntnis der spektroskopischen Daten dieser Verbindungen erleichtert somit die Analytik der weiteren Untersuchungen, ausgehend von dem Disilan **83**.



Schema 111

Bei beiden Reaktionen, ausgehend von **200a** bzw. **200b**, wurden mittels GC/MS und NMR-Untersuchungen das Silan **201a** bzw. **201b** und das Ringöffnungsprodukt **202a** bzw. **202b**, sowie das Disilan **179** bzw. **69** als Kopplungsprodukt, identifiziert. Die jeweiligen Produktverhältnisse sind in Schema 110 wiedergegeben. Laut der getroffenen Annahmen läuft bei den beiden gezeigten Umsetzungen ein Reaktionsweg über radikalische Zwischenstufen ab, die zu den Ringöffnungen führt.

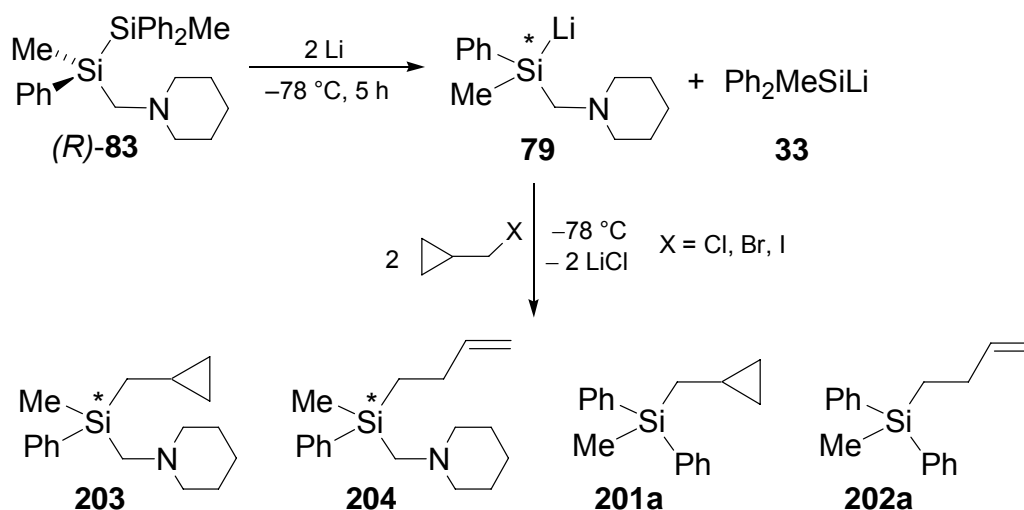
Um zu überprüfen, ob auch bei der Reaktion der Silyllithium-Verbindung **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden radikalische Zwischenstufen auftreten, wurde das Disilan **rac-83** in racemischer Form zur Spaltung herangezogen (die Reaktionsbedingungen der Disilanspaltung entsprechen den in Kapitel 4.2.1.1 beschriebenen). Als Abfangreagenz wurde zunächst bei  $-78^\circ\text{C}$  (Cyclopropylmethyl)chlorid verwendet (eingesetzt wurden 2.6 Stoffmengenäquivalente bezogen auf das Disilan **rac-83**) (Schema 112).



Schema 112

Vor der Aufarbeitung durch einen Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation wurden die Produktzusammensetzungen mittels GC, GC/MS und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Dabei wurden zum einen die erwarteten Produkte *rac-203* und **201a** gefunden, bei denen die (Cyclopropylmethyl)-Gruppe an das Silicium-Zentrum gebunden ist. Zum anderen kam es auch zu einer Ringöffnung des Cyclopropyl-Rings unter Bildung eines 3-Butenyl-Fragments, wobei sich die offenkettigen Verbindungen *rac-204* und **202a** bildeten. Die Verbindungen *rac-203* und *rac-204* konnten trotz entsprechender Aufarbeitung mittels Ethertrennungsgang [97] und Kugelrohrdestillation nicht getrennt werden. Es wurde ein Gemisch mit einer Produktzusammensetzung von *rac-203* zu *rac-204* von 82:18 erhalten.

Analog dazu wurden Umsetzungen mit **79** ausgehend von dem hoch enantiomerenangereicherten Disilan (*R*)-**83** durchgeführt. Als Abfangreagenzien wurden (Cyclopropylmethyl)chlorid, (Cyclopropylmethyl)bromid und (Cyclopropylmethyl)iodid verwendet (Schema 113).



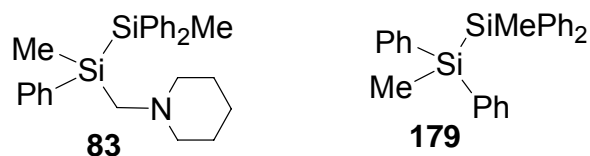
Bei allen drei Reaktionen wurden mittels GC/MS-Analyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Rohprodukte sowohl die Verbindungen **203** und **201a** mit geschlossenem Ring als auch die Produkte **204** und **202a** beobachtet, die durch eine radikalische Ringöffnung gebildet wurden. Tabelle 25 gibt die relativen Anteile dieser vier Produkte, die mittels GC-Analyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt wurden, wieder.

**Tabelle 25** Relative Produktverhältnisse von **203:204** bzw. von **201a:202a**

Verhältnis	Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden		
	Cl	Br	I
<b>203:204</b>	82:18	57:43	67:33
<b>201a:202a</b>	92:8	52:48	74:26

Es fällt auf, dass der Anteil der durch Radikalreaktionen gebildeten Produkte bei Verwendung des Chloralkans am geringsten und bei Verwendung des Bromalkans am größten ist. Dies trifft sowohl für die Produkte mit (Piperidinomethyl)-Substituenten als auch für die Produkte ohne (Piperidinomethyl)-Substituenten zu.

Weiterhin konnten in den Rohprodukten aller drei Umsetzungen als Kopplungsprodukte das Disilan **83** und das Disilan **179** identifiziert werden (bei Verwendung des Chloralkans in Spuren).



**Abbildung 44** Kopplungsprodukte **83** und **179**.

Da vor jeder Umsetzung mit dem jeweiligen (Cyclopropylmethyl)halogenid durch eine Abfangreaktion eines Teils der Reaktionslösung mit Chlortrimethylsilan überprüft wurde, ob die Spaltung des Disilans **83** vollständig abgelaufen war, kann eine unvollständige Spaltung ausgeschlossen werden. Das Disilan **83** muss sich daher im Laufe der Reaktion durch Kopplungsreaktion neu gebildet haben. Die relativen Produktverhältnisse der identifizierten Produkte sind in Tabelle 26 gezeigt.

**Tabelle 26** Relative Produktverhältnisse von **202a**, **201a**, **204**, **203**, **83** und **179** bestimmt durch GC-Analyse.

Abfangreagenz	202a	201a	204	203	83	179
Cyclopropylmethylchlorid	1.0	11.5	2.5	11.7	Spuren	Spuren
Cyclopropylmethylbromid	1.1	1.2	2.1	2.8	1.0	1.0
Cyclopropylmethyljodid	2.2	6.4	3.9	8.1	1.0	1.9

Die Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch Zugabe eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure zu den Reaktionsprodukten *rac*-**203**/*rac*-**204** (aus der Umsetzung ausgehend von *rac*-**83**) bzw. **203/204** [aus den Umsetzungen ausgehend von (*R*)-**83**] war auch im Falle der (Cyclopropylmethyl)silane geeignet. Durch Integration der Resonanzsignale der Methylgruppen am stereogenen Silicium-Zentrum konnten die jeweiligen d. r.-Werte und damit e. r.-Werte bestimmt werden. Eine Trennung der Verbindungen **203** und **204**, die beide einen (Piperidinomethyl)-Substituenten tragen, konnte allerdings nicht erreicht



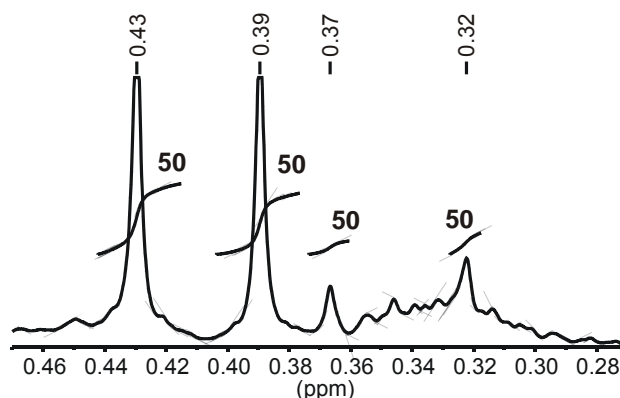
werden, so dass die beiden Verbindungen **203** und **204** als Produktgemisch vorlagen. Die Integration war in diesem Fall fehlerbehaftet, da die Signale nicht vollständig getrennt waren und ihre Lage sich als nicht konstant erwies (siehe Abbildung 45). Um sicherzugehen, dass die richtige Signalzuordnung getroffen worden war, wurde zu jeder Probe eine definierte Menge an *rac*-**203**/*rac*-**204** hinzugegeben. Dies wirkte sich im erwarteten Verhältnis auf die entsprechenden Resonanzsignale der vier chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen aus.

In der folgenden Abbildung 45 sind die Ausschnitte der jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu sehen. Der e. r.-Wert von **203** betrug im Falle der Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)chlorid 6:94, im Falle der Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)bromid 87:13 bzw. mit (Cyclopropylmethyl)iodid 63:37.

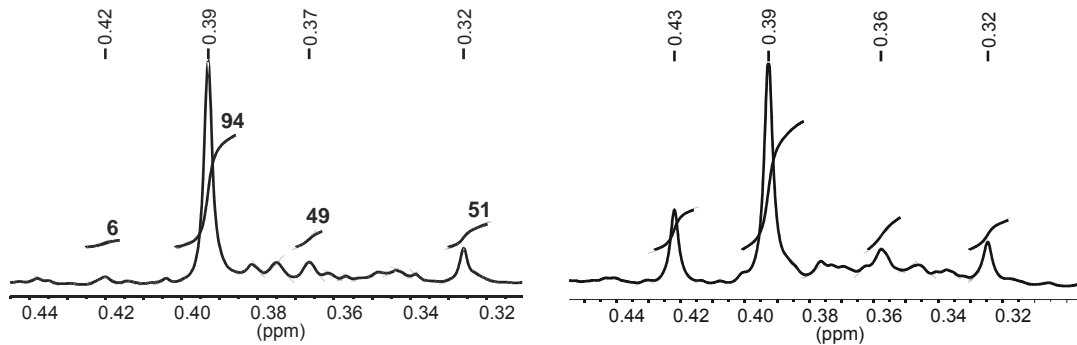
Aus den aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnten ebenfalls der e. r.-Wert des Produktes **204** abgeleitet werden. Die radikalisch gebildete Verbindung **204** liegt in sehr niedrigen e. r.-Werten annähernd als racemisches Gemisch vor. [e. r. = 49:51 für die Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, 56:44 für die Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid und 56:44 für die Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)iodid]. Daraus folgt, dass im Verlauf der radikalischen Reaktionen Racemisierungsprozesse stattfinden müssen.

Zum Vergleich abgebildet ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *rac*-**203**/*rac*-**204** mit (*R*)-Mandelsäure, ausgehend von der Spaltung von *rac*-**83**, mit einem e. r.-Wert von 50:50 für *rac*-**203** und für *rac*-**204**.

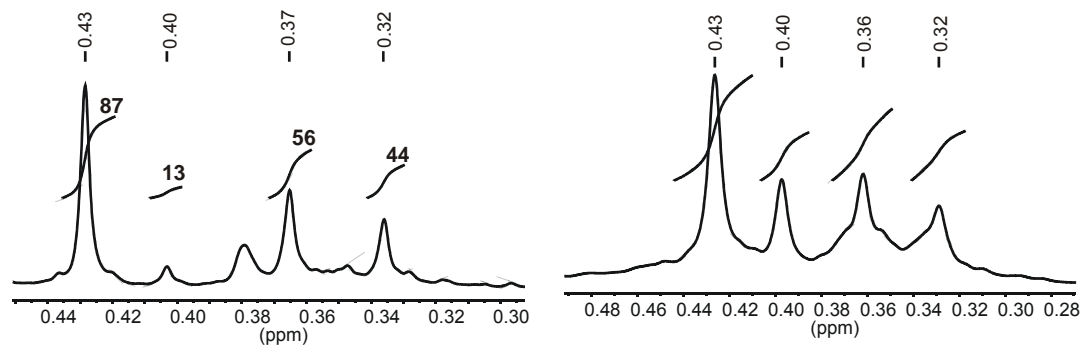
Umsetzung von *rac*-**203**/*rac*-**204** (rechts) mit (*R*)-Mandelsäure



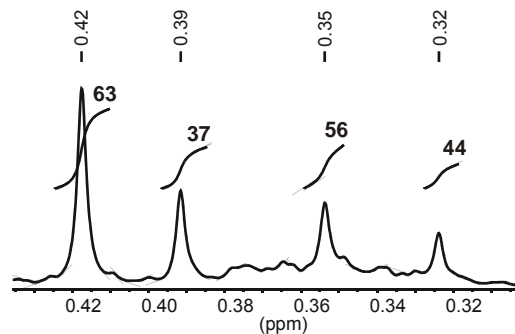
Umsetzung von 203/204 [aus der Reaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, links] mit (*R*)-Mandelsäure, Zugabe von *rac*-203/*rac*-204 -Gemisch (rechts)



Umsetzung von 203/204 [aus der Reaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid, links] mit (*R*)-Mandelsäure, Zugabe von *rac*-203/*rac*-204 -Gemisch (rechts)



Umsetzung von 203/204 [aus der Reaktion mit (Cyclopropylmethyl)iodid, links] mit (*R*)-Mandelsäure



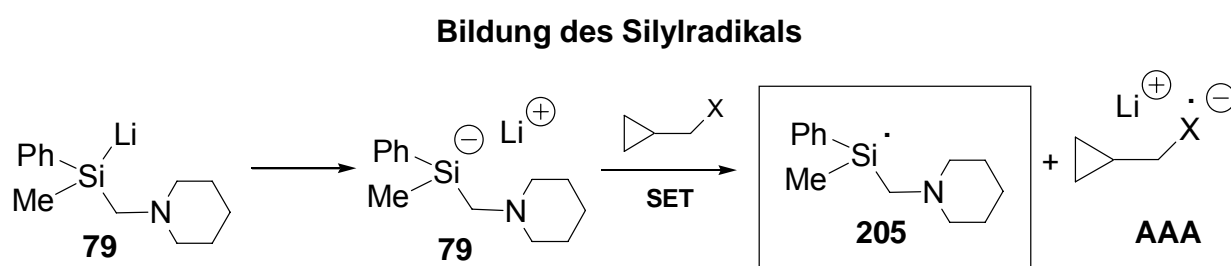
**Abbildung 45** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *rac*-(Cyclopropyl)methylphenylpiperidinomethyl)silan (*rac*-203) (linke Hälfte des Spektrums) bzw. *rac*-(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-204) (rechte Hälfte des Spektrums) mit (*R*)-Mandelsäure [oben], (Cyclopropyl)methylphenylpiperidinomethyl)silan (203) bzw. (1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (204) mit (*R*)-Mandelsäure nach Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, (Cyclopropylmethyl)bromid und (Cyclopropylmethyl)iodid.

**Tabelle 27** Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse von **203** und **204** aus den Abfangreaktionen von **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute <b>203</b>	Ausbeute <b>204</b>	e. r. <b>203</b>	e. r. <b>204</b>
(Cyclopropylmethyl)chlorid	61 %	13 %	6:94	49:51
(Cyclopropylmethyl)bromid	46 %	34 %	87:13	56:44
(Cyclopropylmethyl)iodid	43 %	21 %	63:37	56:44

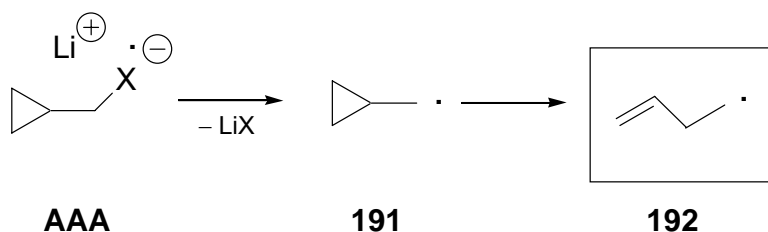
Für die durchgeführten Reaktionen mit den (Cyclopropylmethyl)halogeniden sind die im Folgenden gezeigten radikalischen Reaktionswege denkbar. Die Betrachtung der möglichen Reaktionsabläufe wird anhand der Silyllithium-Verbindung **79** geführt. Die Silyllithium-Verbindung **33** liegt ebenfalls in der Reaktionsmischung vor, soll bei der nachfolgenden Betrachtung jedoch keine Rolle spielen.

Ausgehend von der Silyllithium-Verbindung **79** bildet sich zunächst ein Silylanion (**79**), das durch Reaktion mit dem (Cyclopropylmethyl)halogenid zum Silylradikal **205** und zum Radikalanion **AAA** reagiert (Schema 114).



Ausgehend von dem Radikalanion **AAA** entsteht zunächst das (Cyclopropylcarbinyll)-Radikal (**191**), das in einer sehr schnellen Reaktion unter Öffnung des Rings zum 3-Butenyl-Radikal (**192**) umlagert (Schema 115).

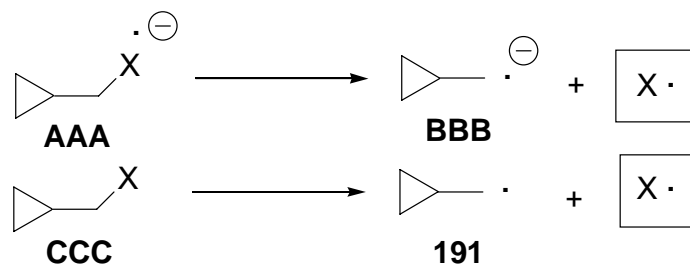
### Bildung des 3-Butenyl-Radikals



Schema 115

Eine denkbare, aber unwahrscheinlichere Reaktion, ist die Bildung von Halogenradikalen, die entweder aus dem Radikalanion **AAA** durch mesolytische Spaltung oder direkt aus dem Halogenalkan **CCC** durch homolytische Spaltung gebildet werden (Schema 116).

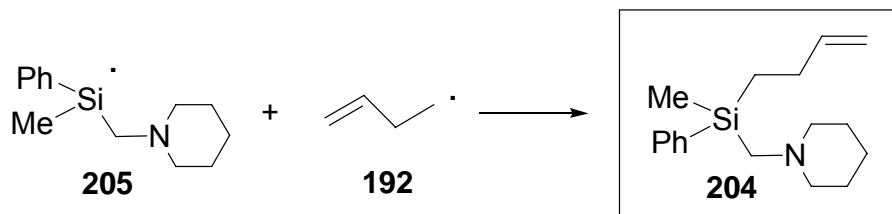
### Bildung von Halogen-Radikalen



Schema 116

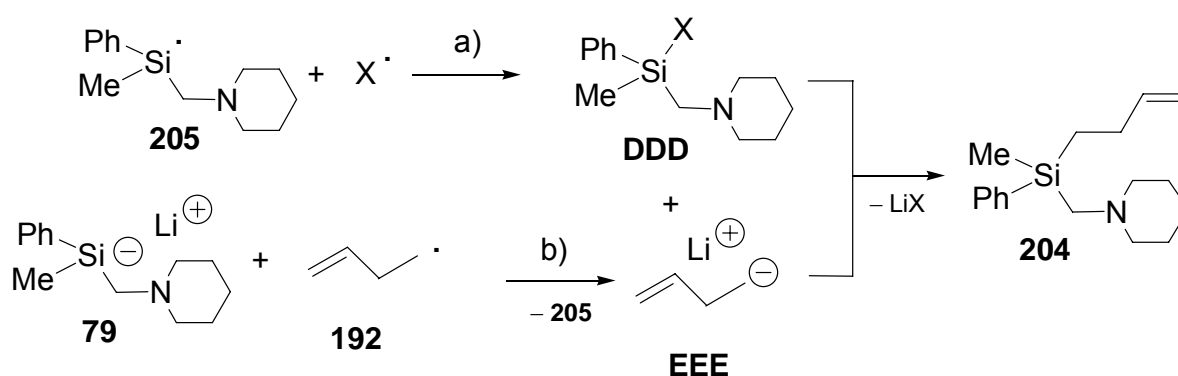
In der Reaktionslösung sind durch Kopplungen der denkbaren Radikale verschiedene Reaktionsverläufe denkbar.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des (1-But-3-enyl)silans **204** (siehe Abbildung 45) deuten darauf hin, dass während der Bildung von **204** ein Racemisierungsprozess stattfindet (siehe Schema 117). Dieser Prozess kann bereits auf der Stufe des Silylradikals ablaufen. Während man bisher bei Silylradikalen im Vergleich zu ihren Kohlenstoff-Analoga von konfigurativen stabilen Systemen ausging, deuten erste theoretische Berechnungen dieser Systeme an, dass Racemisierungsprozesse an ihnen nicht unwahrscheinlich sind.[120] Unter Reaktion der beiden Radikale **205** und **192** kommt es

zur Bildung von **204** in Form eines annähernd racemischen Gemisches (Schema 117).



Schema 117

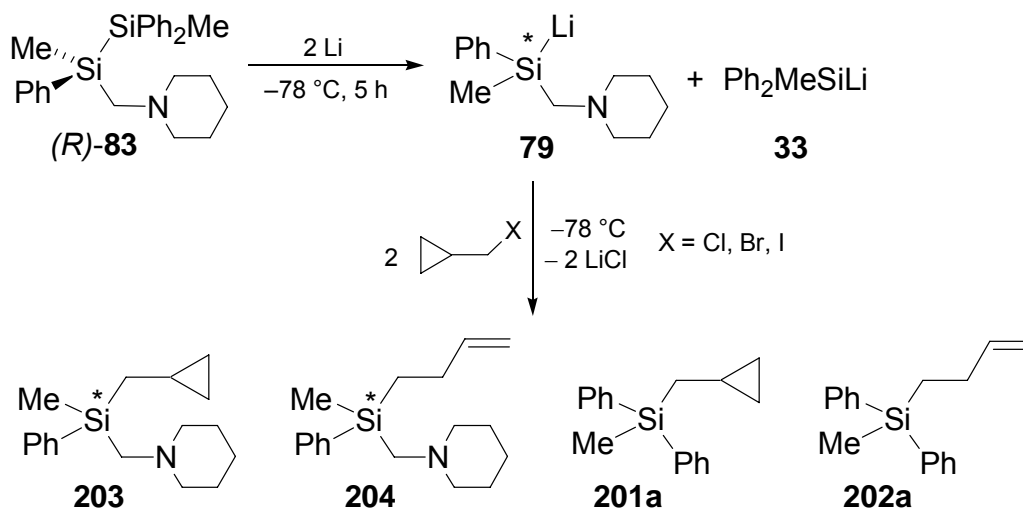
Der zweite denkbare Weg, der unter Racemisierung zur Verbindung **204** führt, läuft über einen Lithium-Halogen-Austausch. Hier reagieren Silylradikal **205** und Halogenradikal zum entsprechenden Halogensilan **DDD**. Der anschließende Schritt der Reaktion des Anions **EEE** mit dem Halogenalkan **DDD** verläuft unter Inversion. Da auch in diesem Fall ein Racemisierungsprozess auf der Stufe des Silylradikals angenommen werden kann, geht aus der gesamten Reaktionsfolge ein racemisches Gemisch von **204** hervor. Geht man von einem stabilen Silylradikal **205** aus, so sollte eine Kombination des Mechanismus aus Schema 117 (Retention) und Schema 118 (Inversion) zum Verlust der Stereoinformation am Silicium-Zentrum führen.



Schema 118

#### 4.2.6. Zusätzliche Erkenntnisse durch Umsetzungen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden und Ausblick

Bei der Umsetzung der Silyllithium-Verbindung **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden konnte durch die Bildung zweier Konstitutionsisomere (**203** und **204** bzw. **201a** und **202a**) zwischen Produkten, die durch radikalische Reaktionen (**204** und **202a**), und Produkten, die über einen polaren Mechanismus ( $S_N2$  und Halogen-Lithium-Austausch) (**203** und **201a**) gebildet wurden, unterschieden werden (Schema 113).



Schema 113

Tabelle 25 zeigt die beobachteten relativen Produktverhältnisse der Verbindungen **203:204** bzw. **201a:202a**.

**Tabelle 25** Relative Produktverhältnisse von **203:204** bzw. von **201a:202a**.

Verhältnis	Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden		
	Cl	Br	I
<b>203:204</b>	82:18	57:43	67:33
<b>201a:202a</b>	92:8	52:48	74:26

Die Umsetzungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden ergaben die in Tabelle 27 zusammengefassten Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse.

**Tabelle 27** Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse von **203** und **204** aus den Abfangreaktionen von **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute <b>203</b>	Ausbeute <b>204</b>	e. r. <b>203</b>	e. r. <b>204</b>
(Cyclopropylmethyl)chlorid	61 %	13 %	6:94	49:51
(Cyclopropylmethyl)bromid	46 %	34 %	87:13	56:44
(Cyclopropylmethyl)iodid	43 %	21 %	63:37	56:44

Folgende Aussagen lassen sich aus den experimentellen Beobachtungen treffen:

- Der Anteil der durch Radikalreaktionen gebildeten Produkte (**204** und **202a**) ist bei (Cyclopropylmethyl)chlorid am kleinsten und bei (Cyclopropylmethyl)bromid am größten.
- Die Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit (Cyclopropylmethyl)chlorid ergab im Vergleich zu den entsprechenden

Brom- und Iodalkanen das Produkt **203** mit entgegengesetzter Konfiguration am Silicium-Zentrum.

- Die Enantiomerenverhältnisse des (Cyclopropylmethyl)silans **203** waren im Falle der Umsetzung von **79** mit dem Chloralkan hoch, wurden bei Verwendung des entsprechenden Bromalkans bzw. Iodalkans zunehmend kleiner.
- Die Enantiomerenverhältnisse des radikalisch gebildeten offenkettigen Silans **204** betragen bei allen drei verwendeten Halogenalkanen annähernd 50:50, was auf einen Racemisierungsprozess bzw. den Ablauf zweier verschiedener Mechanismen während der Bildung von **204** hindeutet.
- Während bei den Reaktionen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden der Anteil der Produkte mit geöffnetem Ring direkt den Anteil des radikalischen Reaktionsweges am Gesamtverlauf der Reaktion widerspiegelt, kann bei den zuvor durchgeführten Umsetzungen von **79** mit den anderen Alkylhalogeniden nicht anhand der Produkte auf einen radikalischen Reaktionsweg geschlossen werden. In diesem Fall sind die Produkte, die radikalisch gebildet werden, identisch mit den Produkten, die über einen polaren Mechanismus entstehen. Die ermittelten Ausbeuten von **203** und **204** sind daher gut, wenn man bedenkt, dass bei den Umsetzungen mit den anderen Alkylhalogeniden keine Konstitutionsisomere gebildet werden.

Die Zahlen der in Tabelle 28 aufgeführten Redoxpotentiale lassen z. B. für Halogensilane keinen radikalischen Ablauf erwarten, was sich im Experiment durch sehr hohe Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse der Abfangprodukte bestätigt hat (siehe Lit. [59]). Auch für Chloralkane lässt sich ein Mechanismus über radikalische Zwischenstufen, im Gegensatz zu Bromalkanen und v. a. zu Iodalkanen, nur in geringem Anteil erwarten.



**Tabelle 28** Reduktionspotentiale einiger Alkylhalogenide und Halogensilane.[105a]

R-X oder R <sub>3</sub> Si-X	Lösungsmittel	E [Volt]
CH <sub>3</sub> -Cl	1,4-Dioxan	2.23
CH <sub>3</sub> -Br	1,4-Dioxan	2.01
CH <sub>3</sub> -I	1,4-Dioxan	1.63
Ph <sub>3</sub> Si-F	THF	2.60
Ph <sub>3</sub> Si-Cl	THF	2.40
Ph <sub>3</sub> Si-Br	THF	2.37

Die Ergebnisse der Abfangreaktionen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden zeigen, dass vor allem bei Verwendung von (Cyclopropylmethyl)bromid und auch (Cyclopropylmethyl)iodid ein großer Anteil der Umsetzung über einen radikalischen Weg abläuft. Dies trifft sowohl für die Reaktion, ausgehend vom Disilan (**S**)-**83**, als auch für die durchgeführten Vorversuche, ausgehend vom Chlorsilan **200a**, zu. Der Anteil der radikalisch gebildeten Produkte ist bei Verwendung von (Cyclopropylmethyl)iodid im Vergleich zur entsprechenden Brom-Verbindung geringer, obwohl man aufgrund der Unterschiede des Redoxpotentials eigentlich das Gegenteil erwarten würde (Tabelle 28). Eine mögliche Erklärung ist, dass der Iod-at-Komplex stabiler ist als der entsprechende Brom-at-Komplex.

Wie lassen sich diese Ergebnisse auf die Umsetzungen mit den anderen Alkylhalogeniden übertragen? Radikalische Reaktionsabläufe sollten sich – laut der Ergebnisse mit den (Cyclopropylmethyl)halogeniden – in schlechteren Enantiomerenverhältnissen niederschlagen. Tatsächlich sind diese bei allen verwendeten Alkylbromiden und Alkyliodiden schlechter als bei den entsprechenden Chloralkanen.

Bei den **Alkylchloriden** lassen sich die schlechteren Enantiomerenverhältnisse bei Allylchlorid und den sekundären Alkylchloriden durch solche Radikalreaktionen erklären, die in Konkurrenz zur S<sub>N</sub>2-Reaktion stehen (Tabelle 29). Bei den verwendeten **Alkylbromiden** bzw. **-iodiden** ist jedoch nicht klar, inwieweit radikalische Mechanismen mit einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus bzw. einem Lithium-Halogen-Austausch konkurrieren. Bei Verwendung der Alkyliodide wurden im Allgemeinen sehr schlechte

e. r.-Werte beobachtet. Es ist bekannt, dass Chlorsilane mit Alkyllithium-Verbindungen selektiv bevorzugt unter Inversion reagieren.[105] Bei Iodsilanen hingegen ist denkbar, dass der Substitutionsschritt nicht selektiv verläuft, so dass Produkte entstehen, die sowohl durch Retention als auch durch Inversion gebildet wurden.

**Tabelle 29** Konkurrierende Reaktionsmechanismen bei der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit Alkylchloriden, -bromiden und -iodiden.

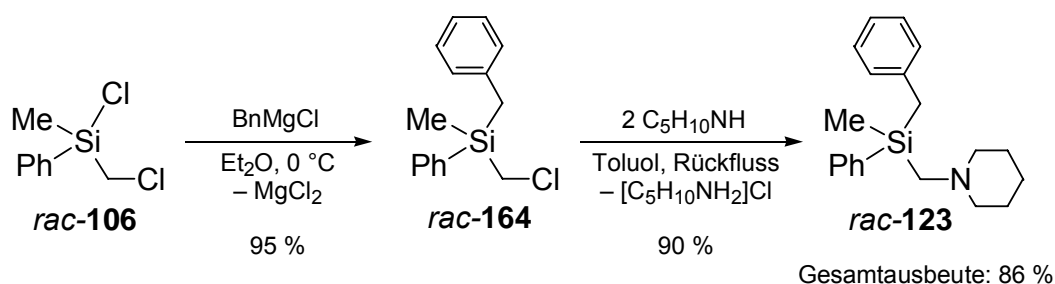
Abfangreagenz	S <sub>N</sub> 2	Halogen-Lithium-Austausch über einen at-Komplex	radikalischer Mechanismus
Alkylchlorid	vorherrschend	unterdrückt	Konkurrenz zu S <sub>N</sub> 2
Alkylbromid	Konkurrenz zu at-Komplex	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex
Alkyliodid	unterdrückt	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex

Wie sich der Einfluss eines radikalischen Mechanismus auf die Enantiomerenverhältnisse auswirken kann, verdeutlicht folgende Rechnung: Eine Reaktion, die zu 50 % radikalisch und zu 50 % über einen Halogen-Lithium-Austausch verläuft, führt zu einem e. r.-Wert von 75:25, unter der Annahme, dass der Halogen-Lithium-Austausch sehr selektiv abläuft und Produkte mit einem e. r.-Wert von quasi 100:0 liefert und bei der radikalischen Reaktion ein racemisches Gemisch mit einem e. r.-Wert von 50:50 entsteht.

Um zu untersuchen, wie die vorgestellten einzelnen Reaktionsmechanismen gezielt unterdrückt bzw. unterstützt werden können (z. B. durch Wahl des Lösungsmittels oder der Reaktionstemperatur), müssen weitere Studien angestrebt werden, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

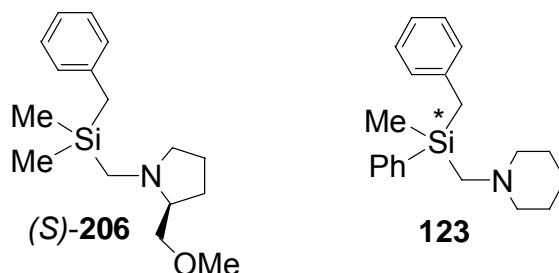
### 4.3. Untersuchungen am chiralen Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan *rac*-123

Wie bereits in Kapitel 4.2.1.3 beschrieben, konnte das Benzylsilan *rac*-123 in einer zweistufigen Synthesefolge, ausgehend von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-164), analysenrein dargestellt werden (Schema 85).



Schema 85

Für die Darstellung von stereogenen metallierten Kohlenstoff-Zentren ist die Einführung einer optischen Information in das Molekül notwendig, die Aufklärung der absoluten Konfiguration wird dadurch erleichtert. Im Falle von chiralem Benzyl[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]dimethylsilan [(*S*)-206] befindet sich das für die chirale Induktion der Lithierung notwendige permanente stereogene Zentrum im (Aminomethyl)-Substituenten. Durch entsprechende Substitution am Silicium-Zentrum ist es möglich, dieses in ein stereogenes Zentrum zu überführen, so dass kein optisch aktives Amin im System notwendig ist. Im Falle von Verbindung **123**, die durch Racematspaltung (siehe Kapitel 4.2.1.4) und Umsetzung von Benzylchlorid mit der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** (siehe Kapitel 4.2.1.2) zugänglich ist, ist das Silicium-Zentrum das permanente stereogene Zentrum (Abbildung 46, Schema 119).

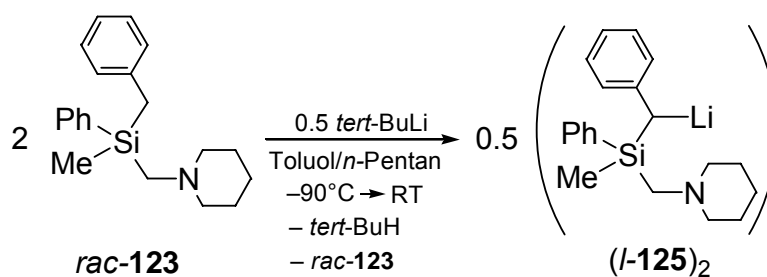


**Abbildung 46** Benzylsilane  $(S)\text{-206}$  und  $123$ , die die für die chirale Induktion der Lithierung nötigen optischen Informationen im (Aminomethyl)-Substituenten bzw. am Silicium-Zentrum tragen.

Ausgehend von *rac*- $123$  wurde zunächst versucht, durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium ein stereogenes Zentrum am benzylichen Kohlenstoff-Zentrum aufzubauen. Es konnten Kristalle von *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [ $(l\text{-125})_2$ ], die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, aus einem Toluol/*n*-Pentan-Lösungsmittelgemisch gewonnen werden.

#### 4.3.1. Darstellung der Verbindung $(l\text{-125})_2$

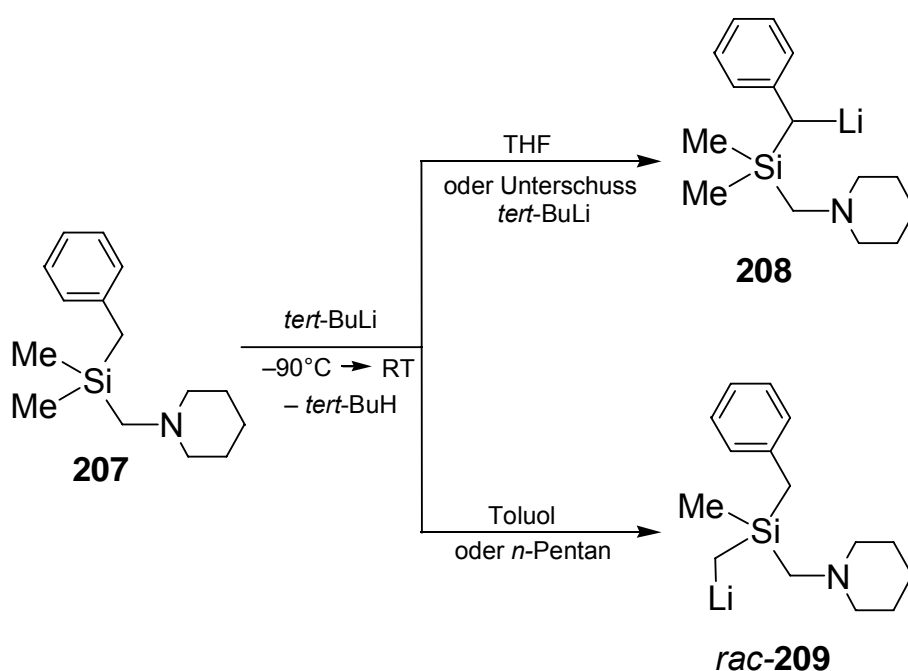
Die Synthese der Benzylolithium-Verbindung *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [ $(l\text{-125})_2$ ] erfolgte nach einer in der eigenen Arbeitsgruppe etablierten Vorschrift, bei der das (Aminomethyl)silan *rac*- $123$  bei tiefen Temperaturen mit *tert*-Butyllithium deprotoniert und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde (Schema 119). Diese Methode wurde bereits erfolgreich auf das System  $(S)\text{-206}$  angewendet.



**Schema 119**

Die Lithiierungsreaktion wurde in einem Toluol/*n*-Pentan-Lösungsmittelgemisch bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem halben Stoffmengenäquivalent *tert*-Butyllithium durchgeführt. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff in *n*-Pentan aufgenommen. Nach 2 Stunden kam es zur Kristallisation der Lithium-Verbindung (*l*-**125**)<sub>2</sub> bei Raumtemperatur. Die erhaltenen gelben Kristalle in Form von Blöcken waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet, die in Kapitel 4.3.3 beschrieben wird.

Die Synthese der Alkylolithium-Verbindung (*l*-**125**)<sub>2</sub> gelang nur bei Verwendung eines halben Stoffmengenäquivalentes *tert*-Butyllithium. Die Zugabe eines Stoffmengenäquivalentes *tert*-Butyllithium führte hingegen bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zur Kristallisation. Dieses Phänomen ist vergleichbar mit der Synthese von (Lithiophenylmethyl)methyl(piperidinomethyl)silan (**208**), die *D. Schildbach* aus der eigenen Arbeitsgruppe gelang.[121] Zur Darstellung von **208** ohne koordinierendes Lösungsmittel wurde das Benzylsilan **207** in einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol) mit einem halben Stoffmengenäquivalent *tert*-Butyllithium versetzt. Das Edukt koordiniert das *tert*-Butyllithium am Stickstoff-Zentrum des (Piperidinomethyl)-Substituenten und dirigiert eine Deprotonierung an die Benzylposition (Schema 120).

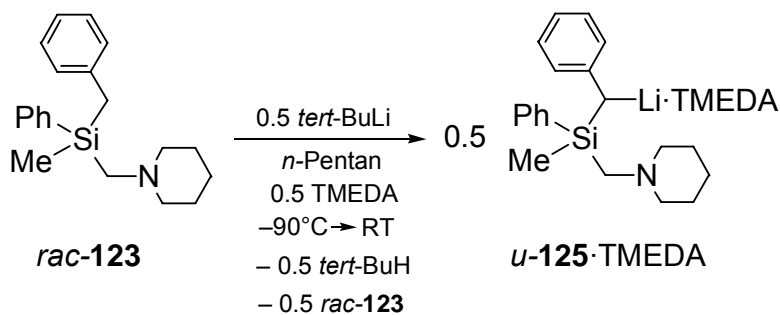


Schema 120

Kristallisationsversuche der Verbindung (*l*-**125**)<sub>2</sub> aus reinem *n*-Pentan und aus reinem Toluol führten nicht zum Erfolg. Durch die experimentelle Prozedur der Metallierung in einem *n*-Pentan/Toluol-Gemisch, Entfernen des Solvens im Vakuum und erneutem Lösen in *n*-Pentan wurde offensichtlich das zur Kristallisation erforderliche Lösungsmittelverhältnis reproduzierbar eingestellt.

#### 4.3.2. Darstellung der Verbindung *u*-**125**·TMEDA

Die Synthese der Benzyllithium-Verbindung *u*-**125**·TMEDA erfolgte analog Verbindung (*l*-**125**)<sub>2</sub> in *n*-Pentan, in der Gegenwart von 0.5 Stoffmengenäquivalenten TMEDA (Schema 121).

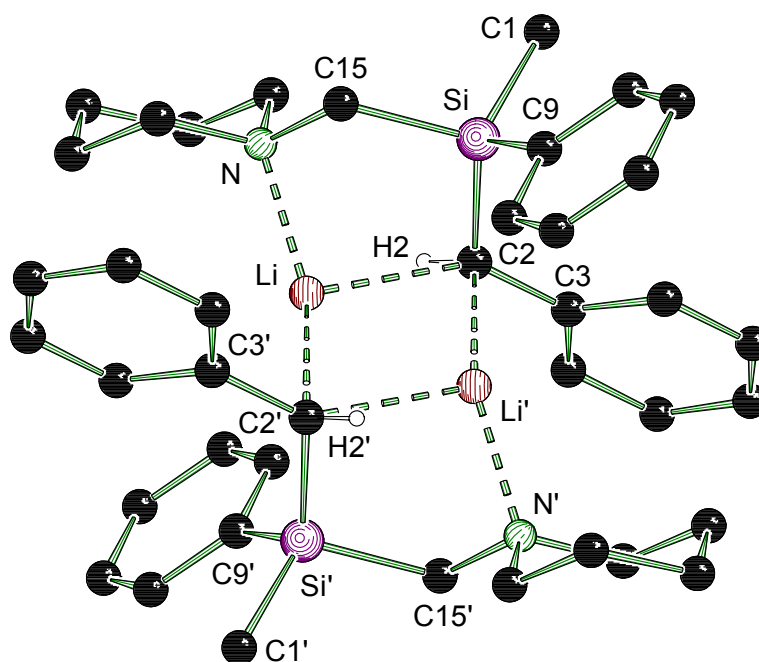


Schema 121

Zwei Stunden nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kam es zur Kristallisation der Lithium-Verbindung *u*-**125**·TMEDA. Die erhaltenen farblosen Kristalle in Form feiner Plättchen waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet, die in Kapitel 4.3.3 beschrieben wird.

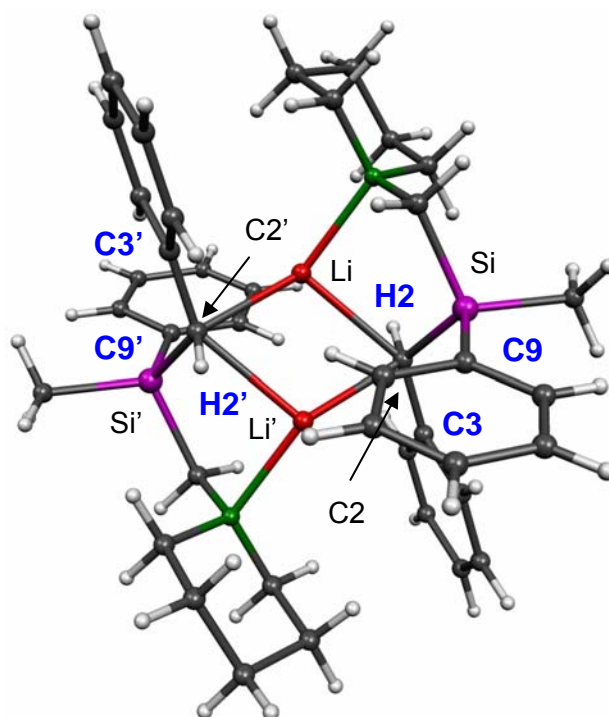
### 4.3.3. Vergleich der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $(I-125)_2$ und $u-125 \cdot \text{TMEDA}$

Abbildung 47 zeigt die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung  $(I-125)_2$  im Kristall. Die Verbindung kristallisierte aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  als racemisches Dimer, d. h. als dimeres Aggregat eines Monomers mit  $(R,R)$ -Konfiguration und eines Monomers mit  $(S,S)$ -Konfiguration. Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 30.



**Abbildung 47** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung  $(I-125)_2$  im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.876(2), Si-C(2) 1.828(2), Si-C(9) 1.886(2), Si-C(15) 1.9025(19), C(2)-C(3) 1.464(3), C(3)-C(4) 1.414(3), C(3)-C(8) 1.409(3), C(9)-C(10) 1.395(3), C(9)-C(14) 1.401(3), Li-C(2) 2.328(4), Li(1)-N(1) 2.068(4), Li-Li' 2.617(7), Li-C(2) = 2.328(4), Li-C(2') = 2.198(4) Å, C(2)-Si(1)-C(15) 107.13(9).

Aus der dimeren Molekülstruktur wird deutlich, dass sich die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) relativ zur absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum Si einstellt. So findet man zwei zum Dimer aggregierte Lithiumalkyle (*R,R*)-**125** und (*S,S*)-**125**, denen jeweils für sich die relative Konfiguration *like* (*l*) zugeordnet werden kann. Die sterischen Wechselwirkungen der vier Phenylgruppen im Dimer sind durch die *like*-Anordnung minimiert. Bei einer *unlike*-Anordnung wären die Phenylgruppe und das Wasserstoffatom am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) bzw. C(2)' vertauscht. In diesem Fall würden sich die Phenylgruppe am Silicium-Zentrum [die Phenylgruppe mit dem *ipso*-C-Atom C(9)] des einen Lithiumalkyls und die Phenylgruppe am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2)' [die Phenylgruppe mit dem *ipso*-Atom C(3)'] des anderen Lithiumalkyls zu nahe kommen (Abbildung 48).



**Abbildung 48** Dimere Struktur von (*l*-**125**)<sub>2</sub> (Molekel-Darstellung[114]).

Die asymmetrische Einheit enthält eine monomere Silaneinheit. Das gesamte Dimer, das beide Enantiomere enthält, wird durch eine Inversion erzeugt. Daraus folgt, dass der zentrale Li-C-Li-C-Ring, der in seinem Zentrum ein Inversionszentrum trägt,



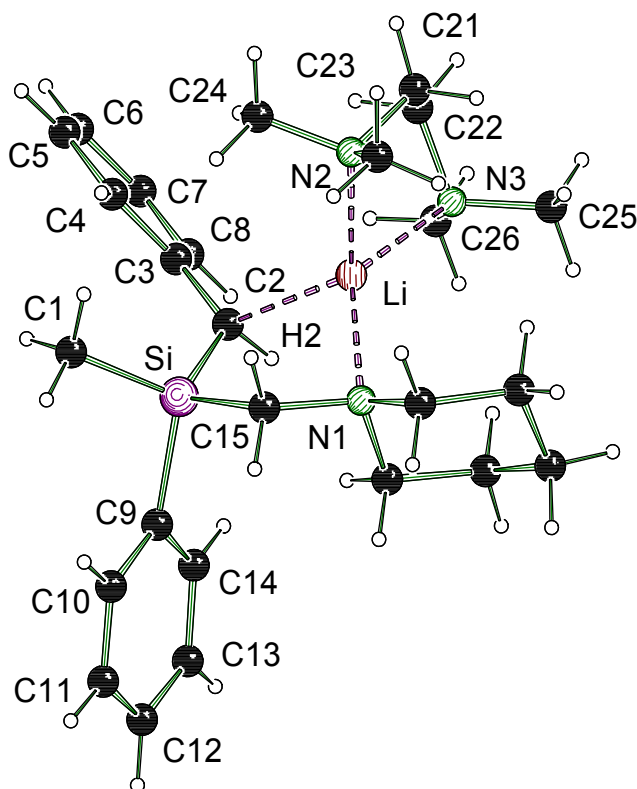
vollständig planar ist. Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(2) ist mit einer Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit von 341° ungewöhnlich stark pyramidalisiert. So entspricht die Koordinationssphäre von C(2) einem stark verzerrten Tetraeder. Auf diese starke „Abwinkelung“ wird im Laufe dieses Kapitels noch näher eingegangen. Das Lithium-Zentrum bildet die drei Kontakte Li-N, Li-C(2) und Li-C(2)' aus, wobei zwei unterschiedliche Li-C-Abstände im zentralen Vierring zustande kommen: Li-C(2) = 2.328(4) und Li-C(2)' = 2.198(4) Å.

Als Folge des Stabilisierungseffektes, den Silicium-Atome auf vicinale metallierte Kohlenstoff-Zentren haben, ist die Si-C(2)-Bindung mit 1.828(2) Å deutlich kürzer als die Si-C(15)-Bindung, die 1.903(2) Å lang ist. Besonders deutlich wird dieser Effekt beim Vergleich der entsprechenden Si-C(2)-Abstände der verwandten nichtmetallierten Vertreter *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** (siehe Kapitel 4.2.1.6), die 1.873(3) Å, 1.883(5) Å und 1.900(6) Å betragen. Auch der Phenyl-Substituent hat eine stabilisierende Wirkung auf das metallierte Kohlenstoff-Zentrum. Dies zeigt sich durch eine verkürzte C(2)-C(3)-Bindung von 1.464(3) Å und verlängerte C-C-Abstände zwischen dem *ipso*- und den beiden *ortho*-Kohlenstoff-Zentren, die im Falle der Abstände C(3)-C(4) 1.414(3) Å bzw. im Falle der Abstände C(3)-C(8) 1.409(3) Å lang sind. Auch dieser Effekt wird besonders deutlich beim Vergleich mit den verwandten nichtmetallierten Vertretern. So beträgt z. B. der entsprechende C(2)-C(3)-Bindungsabstand beim Hydrochlorid *rac*-**162** (siehe Kapitel 4.2.1.6) 1.520(3) Å und C(3)-C(4)-Bindungsabstand 1.387(3) Å.

**Tabelle 30** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*l*-125)<sub>2</sub>.

Verbindung	( <i>l</i> -125) <sub>2</sub>
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	630.90
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	9.0810(8)
<i>b</i> [Å]	9.4255(9)
<i>c</i> [Å]	12.1404(11)
$\alpha$ [°]	72.4020(10)
$\beta$ [°]	70.6580(10)
$\gamma$ [°]	76.482(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	924.23(15)
Z	1
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.134
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.125
<i>F</i> (000)	340
Kristallgröße [mm]	0.1 × 0.2 × 0.2
Messbereich 2 $\theta$ [°]	3.66 – 50.00
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	12506
Unabhängige Reflexe	3251 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0317)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3251 / 0 / 213
Goodness-of-fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0485, <i>wR</i> 2 = 0.1204
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0588, <i>wR</i> 2 = 0.1268
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.574 und -0.187

Die Abbildung 49 zeigt die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung *u*-125·TMEDA im Kristall. Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* in Form von Plättchen. Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 31.



**Abbildung 49** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung *u*-**125**·TMEDA im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.875(3), Si-C(2) 1.823(2), Si-C(9) 1.904(2), Si-C(15) 1.919(2), C(2)-C(3) 1.455(3), C(3)-C(4) 1.408(3), C(3)-C(8) 1.430(3), C(9)-C(10) 1.407(3), C(9)-C(14) 1.401(3), Li-C(2) 2.322(4), Li-N(1) 2.101(4), Li-N(2) 2.169(4), Li-N(3) 2.185(4), C(2)-Si-C(15) 109.86(10), Li-C(2)-Si-C(3) 46.0.

Aus der monomeren Molekülstruktur von *u*-**125**·TMEDA wird deutlich, dass sich die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) relativ zur absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum Si einstellt. Es ergibt sich erstaunlicherweise die entgegengesetzte relative Konfiguration *unlike* (*u*) im Vergleich zum Dimer (*l*-**125**)<sub>2</sub>, bei dem die relative Konfiguration *like* (*l*) in den Silaneinheiten vorliegt. In diesem Fall spielen die Wechselwirkungen zwischen der Phenylgruppe am Silicium-Zentrum und dem TMEDA-Liganden wahrscheinlich die entscheidende Rolle.

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül *u*-**125**·TMEDA. Die Stickstoff-Atome N(2) und N(3) des zweizähligen Aminliganden TMEDA koordinieren das Lithium-Zentrum, wodurch eine monomere Molekülstruktur entsteht und das Dimer „aufgebrochen“ wird.

Das Lithium-Zentrum findet sich dabei in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre und bildet einen Kontakt zum metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2), einen Kontakt zum Stickstoff-Atom N(1) des (Piperidinomethyl)-Substituenten sowie zwei Lithium-Stickstoff-Kontakte zu den Stickstoff-Atomen N(2) und N(3) des TMEDA-Liganden aus.

Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(2) ist mit einer Winkelsumme der „carbanionischen“ Einheit, bestehend aus Si, C(2), C(3) und H(2), von  $348^\circ$  vergleichsweise stark pyramidalisiert, jedoch nicht so stark wie bei (*l*-**125**)<sub>2</sub>, wo die entsprechende Winkelsumme  $341^\circ$  beträgt. So entspricht die Koordinationssphäre von C(2) einem stark verzerrten Tetraeder. Es handelt sich bei dem tetrakoordinierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) aufgrund des Li-C(2)-Kontaktes um ein stereogenes Zentrum; der Abstand Li-C(2) beträgt 2.322(4) Å. Der Torsionswinkel, der das Lithium-, das Silicium-, das metallierte Kohlenstoff-Atom- und das *ipso*-Kohlenstoff-Zentrum einschließt, beträgt  $46^\circ$ . Der *intramolekulare* Stickstoff-Lithium-Kontakt N(1)-Li = 2.101(4) Å ist wesentlich kürzer als die beiden *intermolekularen* Stickstoff-Lithium-Kontakte N(2)-Li = 2.169(4) und N(3)-Li = 2.185(4) Å, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang sind.

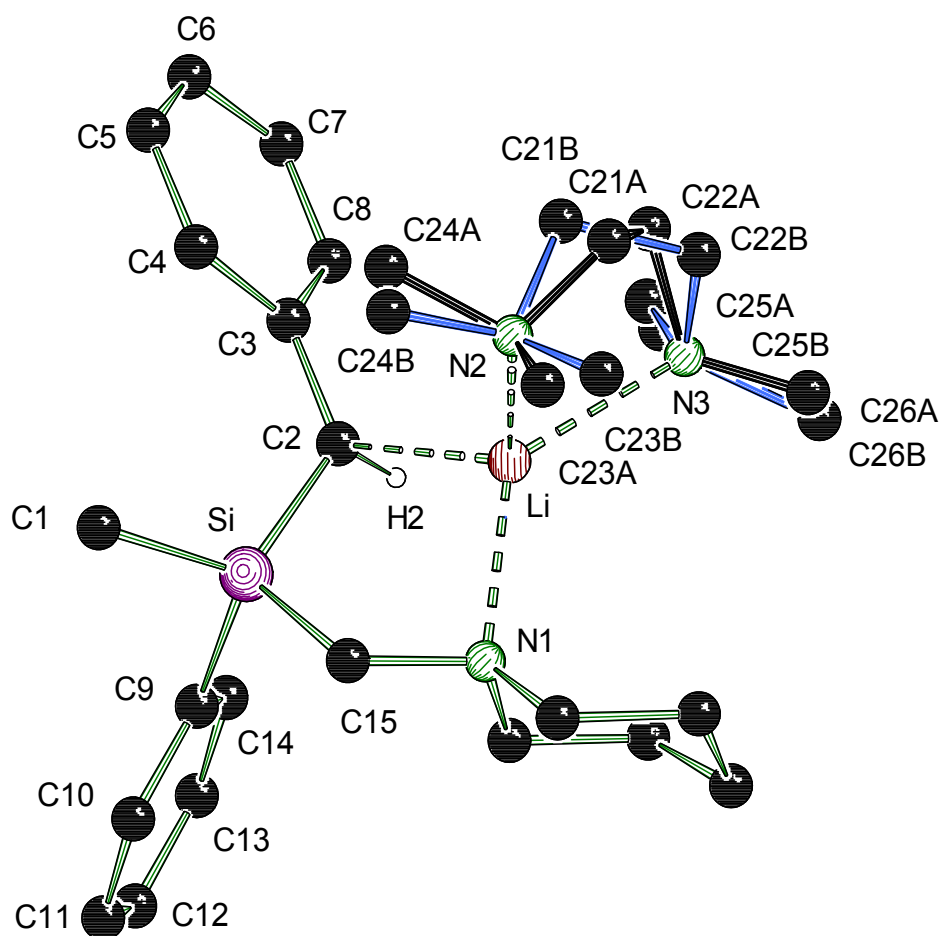
Als Folge des Stabilisierungseffektes, den Silicium-Atome auf vicinale metallierte Kohlenstoff-Zentren haben, ist auch in diesem Fall die Si-C(2)-Bindung mit 1.823(2) Å deutlich kürzer als die Si-C(15)-Bindung, die 1.919(2) Å lang ist. Beim Vergleich der entsprechenden Si-C(2)-Bindungsabstände der nichtmetallierten Vertreter *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** (siehe Kapitel 4.2.1.6), die 1.873(3) Å, 1.883(5) Å und 1.900(6) Å betragen, fällt dieser Effekt besonders stark auf. Der Si-C(2)-Bindungsabstand des metallierten Vertreters (*l*-**125**)<sub>2</sub>, der 1.828(2) Å beträgt, ist innerhalb der Fehlergrenzen als gleich lang zu betrachten. Auch der Phenyl-Substituent hat eine stabilisierende Wirkung auf das metallierte Kohlenstoff-Zentrum. Dies zeigt sich durch eine verkürzte C(2)-C(3)-Bindung [1.455(3) Å] und verlängerte C-C-Abstände zwischen dem *ipso*- und den beiden *ortho*-Kohlenstoff-Zentren, die im Falle der Abstände C(3)-C(4) 1.408(3) Å bzw. im Falle der Abstände C(3)-C(8) 1.430(3) Å lang sind.

**Tabelle 31** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung *u*-125·TMEDA.

Verbindung	<i>u</i> -125·TMEDA (ohne Fehlordnung)
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> LiN <sub>3</sub> Si
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	431.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.8659(13)
<i>b</i> [Å]	16.609(3)
<i>c</i> [Å]	16.694(2)
$\beta$ [°]	106.005(16)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2629.6(6)
Z	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.090
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.106
<i>F</i> (000)	944
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.20 × 0.30
Messbereich $2\theta$ [°]	4.90 – 50.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	18104
Unabhängige Reflexe	4624 ( $R_{\text{int}} = 0.1222$ )
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	4624 / 0 / 289
Goodness-of-fit an $F^2$	1.003
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0537$ , $wR2 = 0.1263$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0789$ , $wR2 = 0.1349$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.343 und -0.601

Bei der Betrachtung einer anderen Kristallcharge aus einem weiteren Ansatz wurden Kristalle entdeckt, die nicht plättchenförmig, sondern von nadeliger Gestalt waren. Diese Kristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden daraufhin näher untersucht. Es wurde festgestellt, dass Kristallsystem und Raumgruppe identisch und die Gitterkonstanten nahezu gleich waren, der monokline Winkel jedoch um 6° abwich. Bei diesen nadelförmigen Kristallen lag eine Fehl-

ordnung des zweizähligen TMEDA-Liganden vor. Der Rest des Grundgerüsts war von den Strukturparametern nahezu gleich. Die Abbildung 50 zeigt die Molekülstruktur der Lithium-Verbindung  $\mu$ -125-TMEDA mit einer Fehlordnung im Kristall, in der zwei konformere Anordnungen des TMEDA-Liganden zu sehen sind (Konformer 1: C21A-C26A; Konformer 2: C21B-C26B). Die Verbindung kristallisierte als Monomer aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Nähere Angaben zu den Kristallstrukturdaten und zur Strukturverfeinerung enthält Tabelle 32.

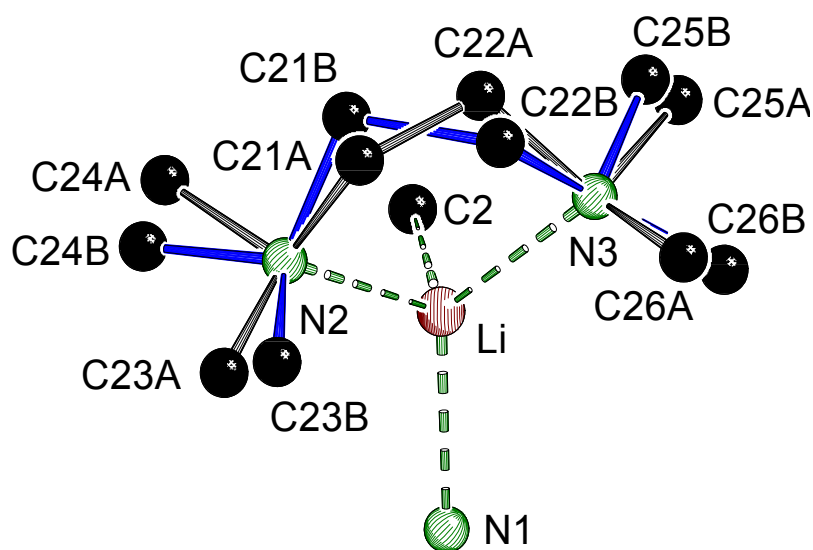


**Abbildung 50** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung  $\mu$ -125-TMEDA (mit Fehlordnung) im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si-C(1) 1.877(2), Si-C(2) 1.819(2), Si-C(9) 1.903(2), Si-C(15) 1.908(2), C(2)-C(3) 1.441(3), C(3)-C(4) 1.413(3), C(3)-C(8) 1.416(3), C(9)-C(10) 1.390(3), C(9)-C(14) 1.386(3), Li-C(2) 2.281(4), Li-N(1) 2.100(4), Li-N(2) 2.107(4), Li-N(3) 2.239(4), C(2)-Si-C(15) 109.54(9), Li-C(2)-Si-C(3) 41.

Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(2) ist mit einer Winkelsumme der „carb-anionischen“ Einheit, bestehend aus Si, C(2), C(3) und H(2), von 347° ebenfalls stark

pyramidalisiert und im Vergleich zur entsprechenden Winkelsumme von *u*-**125**·TMEDA ohne Fehlordnung, die  $348^\circ$  beträgt, nahezu gleich. So entspricht die Koordinationssphäre von C(2) auch in diesem Fall einem stark verzerrten Tetraeder. Dennoch handelt es sich bei dem tetrakoordinierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) aufgrund des Li-C(2)-Kontaktes um ein stereogenes Zentrum; der Abstand Li-C(2) beträgt  $2.281(4)$  Å. Der Torsionswinkel, den das Lithium-, das Silicium-, das metallierte Kohlenstoff-Zentrum und das *ipso*-Kohlenstoff-Zentrum aufspannen, beträgt  $41^\circ$  und ist damit im Vergleich zum entsprechenden Torsionswinkel der Struktur ohne Fehlordnung, die einen Wert von  $46^\circ$  aufweist, etwas kleiner.

Auffallend bei dieser Molekülstruktur ist die Fehlordnung des zweizähligen TMEDA-Liganden. Abbildung 51 zeigt einen Ausschnitt der Molekülstruktur von *u*-**125**·TMEDA, in der die zwei konformere Anordnungen des TMEDA-Liganden zu sehen sind (Konformer 1: C21A-C26A; Konformer 2: C21B-C26B).



**Abbildung 51** Ausschnitt aus der Molekülstruktur der Verbindung *u*-**125**·TMEDA im Kristall (*Schakal*-Darstellung [94]).

**Tabelle 32** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung *u*-**125**·TMEDA (mit Fehlordnung).

Verbindung	<i>u</i> - <b>125</b> ·TMEDA (mit Fehlordnung)
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> LiN <sub>3</sub> Si
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	431.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.9856(9)
<i>b</i> [Å]	16.6649(15)
<i>c</i> [Å]	16.1965(14)
$\beta$ [°]	99.747(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2656.3(4)
Z	4
Berechnete Dichte $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.079
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.105
<i>F</i> (000)	944
Kristallgröße [mm]	0.50 × 0.10 × 0.10
Messbereich $2\theta$ [°]	3.54 – 50.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	21158
Unabhängige Reflexe	4672 ( $R_{\text{int}} = 0.0415$ )
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	4672 / 0 / 287
Goodness-of-fit an $F^2$	1.029
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0514$ , $wR2 = 0.1265$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0649$ , $wR2 = 0.1364$
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.334 und -0.264

Die beschriebenen Trends werden insofern deutlich, wenn man die erhaltenen Strukturparameter der metallierten Benzyl lithium-Verbindungen (*l*-**125**)<sub>2</sub> und *u*-**125**·TMEDA mit denen der bereits in Kapitel 4.2.1.6 diskutierten nichtmetallierten Benzylsilane *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** vergleicht. Tabelle 33 gibt die wichtigsten Strukturparameter wieder.



**Tabelle 33** Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der Molekülstrukturen der metallierten Benzylsilane (*l*-**125**)<sub>2</sub>, *u*-**125**-TMEDA (ohne Fehlordnung) und *u*-**125**-TMEDA (mit Fehlordnung) [a] mit denen der nichtmetallierten Benzylsilane *rac*-**165**, *rac*-**162** und (*S*)-**162** im Kristall.

Strukturparameter	<i>l</i> - <b>125</b>	<i>u</i> - <b>125</b>	<i>u</i> - <b>125</b> [a]	<i>rac</i> - <b>165</b>	<i>rac</i> - <b>162</b>	( <i>S</i> )- <b>162</b>
Winkelsumme an C(2)	341	348	347	331	332	330
Si-C(1) [Å]	1.876(2)	1.875(3)	1.877(2)	1.864(2)	1.865(4)	1.869(6)
Si-C(2) [Å]	1.828(2)	1.823(2)	1.819(2)	1.873(3)	1.883(5)	1.900(6)
Si-C(9) [Å]	1.886(2)	1.904(2)	1.903(2)	1.872(3)	1.884(5)	1.882(6)
Si-C(15) [Å]	1.903(2)	1.919(2)	1.908(2)	1.899(2)	1.916(4)	1.919(6)
C(2)-C(3) [Å]	1.464(3)	1.455(3)	1.441(3)	1.520(3)	1.514(6)	1.506(8)
C(3)-C(4) [Å]	1.414(3)	1.408(3)	1.413(3)	1.389(3)	1.392(6)	1.401(8)
C(4)-C(5) [Å]	1.385(3)	1.382(3)	1.384(3)	1.384(4)	1.395(6)	1.392(8)
C(5)-C(6) [Å]	1.379(3)	1.400(3)	1.381(3)	1.380(4)	1.391(6)	1.390(8)
C(6)-C(7) [Å]	1.385(3)	1.377(4)	1.379(3)	1.387(4)	1.381(7)	1.380(10)
C(7)-C(8) [Å]	1.383(3)	1.391(3)	1.380(3)	1.385(4)	1.388(6)	1.395(9)
C(3)-C(8) [Å]	1.409(3)	1.430(3)	1.416(3)	1.387(3)	1.402(6)	1.414(8)
C(9)-C(10) [Å]	1.395(3)	1.407(3)	1.390(3)	1.405(3)	1.405(6)	1.406(7)
C(9)-C(14) [Å]	1.401(3)	1.401(3)	1.386(3)	1.400(3)	1.403(7)	1.389(8)

Betrachtet man die Si-C(2)-Bindungen, also die Bindung des Silicium-Zentrums zum benzylichen Kohlenstoff-Atom, so erkennt man bei den metallierten Benzylsilanen im Vergleich zu den nichtmetallierten Benzylsilanen aufgrund des Stabilisierungseffekts der Silicium-Atome eine deutliche Verkürzung. Die Si-C(2) Bindungsabstände der metallierten Silane, die 1.828(2), 1.823(2) und 1.819(2) Å betragen, sind innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen. Dies gilt auch für die im Vergleich dazu verlängerten Si-C(2)-Bindungsabstände der nichtmetallierten Silane, die 1.873(3), 1.883(5) und 1.900(6) Å betragen.

Die Stabilisierung der metallierten Kohlenstoff-Zentren durch den Phenyl-Substituenten lässt sich anhand des Vergleichs der C(2)-C(3)-Abstände verdeutlichen. Bei den metallierten Silanen betragen diese 1.464(3), 1.455(3) und 1.441(3) Å und sind im Vergleich zu den nichtmetallierten Silanen, deren C(2)-C(3)-Bindungsabstände 1.520(3), 1.514(6) und 1.506(8) Å betragen, deutlich verkürzt. Der damit einhergehende Trend, dass bei metallierten Benzylsilanen die C-C-Abstände

zwischen dem *ipso*- und den beiden *ortho*-Kohlenstoff-Zentren des Benzyl-Substituenten [C(3)-C(4)- bzw. C(3)-C(8)-Abstände] verlängert sind, lässt sich ebenfalls aus den Strukturparametern herauslesen, ist jedoch weniger eindeutig als die bereits vorgestellten Trends.

Verdeutlicht wird der Stabilisierungseffekt der metallierten Kohlenstoff-Zentren durch die C–C-Abstände des Phenyl-Substituenten bei einem Vergleich mit einem Benzylsilan, das am lithiierten Kohlenstoff-Zentrum planar ist, wie z. B. (*R,S*)-117·QUI (siehe Kapitel 2.4). Diese Verbindung weist an der „carbanionischen“ Einheit eine Winkelsumme von 358° auf. Die beiden Abstände Si-C(2) und C(2)-C(3) [bzw. Si-C(3) und C(3)-C(4)] sind im Vergleich zu den betrachteten metallierten Silanen noch stärker verkürzt und betragen 1.810(2) bzw. 1.422(3) Å, während z. B. der Bindungsabstand C(3)-C(4) [bzw. C(4)-C(5)] mit 1.426 (2) Å noch stärker verlängert ist (Tabelle 34).

**Tabelle 34** Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der Molekülstrukturen der metallierten Benzylsilane (*l*-125)<sub>2</sub>, *u*-125·TMEDA (ohne Fehlordnung) und *u*-125·TMEDA (mit Fehlordnung) [a] mit denen des metallierten Benzylsilans (*R,S*)-117·QUI im Kristall.

Strukturparameter	<i>l</i> -125	<i>u</i> -125	<i>u</i> -125 [a]	Strukturparameter	( <i>R,S</i> )-117·QUI
Winkelsumme an C(2)	341	348	347	Winkelsumme an C	358
Si-C(2) [Å]	1.828(2)	1.823(2)	1.819(2)	Si-C(3) [Å]	1.810(2)
C(2)-C(3) [Å]	1.464(3)	1.455(3)	1.441(3)	C(3)-C(4) [Å]	1.422(3)
C(3)-C(4) [Å]	1.414(3)	1.408(3)	1.413(3)	C(4)-C(5) [Å]	1.426(2)
C(4)-C(5) [Å]	1.385(3)	1.382(3)	1.384(3)	C(5)-C(6) [Å]	1.372(3)
C(5)-C(6) [Å]	1.379(3)	1.400(3)	1.381(3)	C(6)-C(7) [Å]	1.390(3)
C(6)-C(7) [Å]	1.385(3)	1.377(4)	1.379(3)	C(7)-C(8) [Å]	1.386(3)
C(7)-C(8) [Å]	1.383(3)	1.391(3)	1.380(3)	C(8)-C(9) [Å]	1.368(3)
C(3)-C(8) [Å]	1.409(3)	1.430(3)	1.416(3)	C(4)-C(9) [Å]	1.424(3)

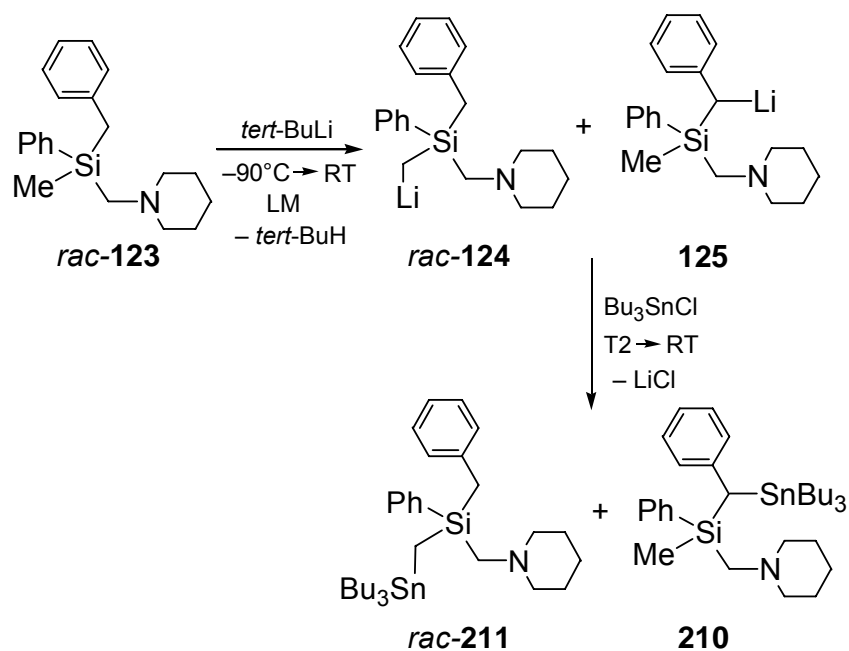
Die Bezeichnung der Zentren von *l*-125 und *u*-125·TMEDA unterscheidet sich von den entsprechenden Bezeichnungen in (*R,S*)-117·QUI.

Eine Struktureigenschaft, die bei allen drei *metallierten Benzylsilanen* zu beobachten ist, ist die starke Pyramidalisierung des metallierten Kohlenstoff-Zentrums C(2). Die Winkelsummen der „carbanionischen“ Einheiten, bestehend aus Si, C(2), C(3) und

H(2), sind verhältnismäßig klein und betragen  $341^\circ$  für Verbindung (*I*-**125**)<sub>2</sub>,  $348^\circ$  für Verbindung *u*-**125**·TMEDA (ohne Fehlordnung) bzw.  $347^\circ$  für Verbindung *u*-**125**·TMEDA (mit Fehlordnung). Sucht man in der Literatur nach bekannten (Lithiomethylphenyl)silanen und vergleicht die entsprechenden Winkelsummen, so zeigt sich, dass eine derart starke Pyramidalisierung des metallierten Kohlenstoff-Zentrums bei (Lithiomethylphenyl)silanen bisher noch nicht beobachtet wurde (vgl. Kapitel 2.4).[122,92] Die gefundenen Winkelsummen liegen in einem Bereich zwischen  $351^\circ$  [122d] und  $360^\circ$  [122e]. Auch bei analogen Verbindungen ohne Silyl-Substituenten findet man kaum vergleichbar starke Pyramidalisierungen des metallierten Kohlenstoff-Zentrums.[81,123] Die gefundenen Werte liegen im Bereich zwischen  $350^\circ$  [82] und  $360^\circ$  [84]. Eine Ausnahme stellt Verbindung (*S*)-**111** mit einer Winkelsumme von  $341^\circ$  dar, die in der Arbeitsgruppe um *H. Ahlbrecht* synthetisiert werden konnte (siehe Kapitel 2.4).[81]

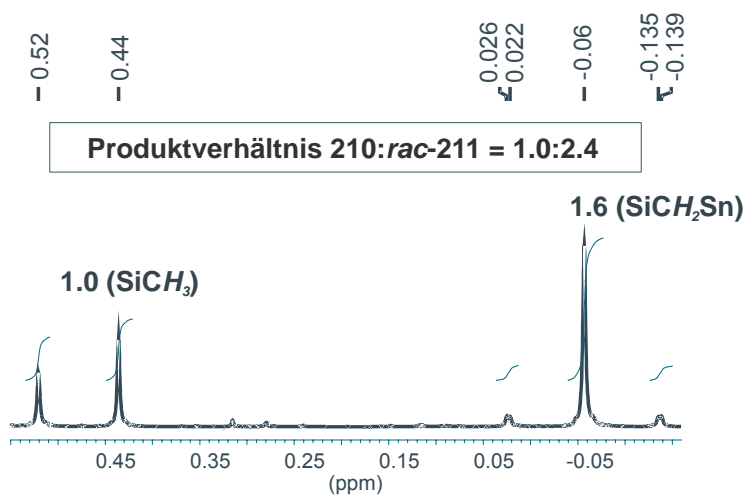
#### 4.3.4. Metathesereaktionen mit Chlortributylstannan ausgehend von *rac*-**123**

Um den Transfer des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums bzw. des „carbanionischen“ Fragments von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**) auf andere Metallbausteine zu untersuchen, wurden Metathesereaktionen, ausgehend von *rac*-**123**, mit Chlortributylstannan in den vier verschiedenen Lösungsmitteln Toluol, *n*-Pentan, Tetrahydrofuran und Diethylether durchgeführt. Dazu wurde *rac*-**123** im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und anschließend bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 0.5, 1.0 bzw. 2.0 Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Je nach Reaktionsansatz wurden im Anschluss vier Tropfen eines koordinierenden Lösungsmittels zugegeben. Daraufhin wurden bei verschiedenen Temperaturen (T2) 0.5, 1.0 bzw. 2.0 Stoffmengenäquivalente Chlortributylstannan (berechnet auf die Stoffmenge von *tert*-Butyllithium) zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und aufgearbeitet. Das jeweilige Produktverhältnis bzw. Diastereomerenverhältnis wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie aus dem Rohprodukt ermittelt. Die absoluten Ausbeuten wurden nicht bestimmt (Schema 122, Tabelle 35, Tabelle 36).



Schema 122

Bei allen durchgeführten Reaktionen wurde eine Mischung der zwei Benzylsilane **210** und *rac*-**211** erhalten. Die relativen Produktverhältnisse konnten mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden (Abbildung 52).



**Abbildung 52** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Produktgemisches von **210** und *rac*-**211**. Die Metathesereaktion ausgehend von *rac*-**123** wurde im Lösungsmittel *n*-Pentan durchgeführt. Durch Vergleich der Integrale der Methylgruppe von **210** (links; die beiden Peaks resultieren von den beiden Diastereomeren von **210**) und der  $\text{SiCH}_2\text{Sn}$ -Protonen von *rac*-**211** (rechts) konnte das relative Produktverhältnis bestimmt werden.

**Tabelle 35** Relative Produktverhältnisse (**210:rac-211**) aus den Metathesereaktionen mit Bu<sub>3</sub>SnCl, ausgehend von *rac*-**123**.

Lösungsmittel (LM)	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Anm.	Mol.-Äquiv. <i>tert</i> -BuLi	Temperatur Abfangr. [°C]	<b>210:rac211</b>
Toluol	-90		0.5	-90	8.6:1.0
	-90		1.0	-90	1.0:1.2
	-90		2.0	-90	1.0:1.0
<i>n</i> -Pentan	-90		0.5	-90	1.0:2.1
	-90		1.0	-90	1.0:2.4
	-90	1) + TMEDA	1.0	-90	1.0:2.3
THF	-90		1.0	-110	16.0:1.0
	-90		1.0	-100	9.8:1.0
	-90		1.0	-90	11.0:1.0
	-90		1.0	-60	10.6:1.0
	-90		1.0	-40	7.9:1.0
	-90		1.0	-20	8.6:1.0
	-90		1.0	0	7.1:1.0
	-90		1.0	RT	7.1:1.0
Et <sub>2</sub> O	-90		1.0	-90	6.7:1.0
	-90	2) + THF	1.0	-90	4.0:1.0
	-90	3) + DME	1.0	-90	4.7:1.0
	-90	4) + NEt <sub>3</sub>	1.0	-90	5.3:1.0
	-90	5) + PMDTA	1.0	-90	6.9:1.0
	-90	6) + TMEDA	1.0	-90	4.0:1.0
	-90	7) + (-)-Sparteïn	1.0	-90	1.0:1.1

1) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 2) Zugabe von 4 Tropfen **THF** direkt vor der Abfangreaktion; 3) Zugabe von 4 Tropfen **DME** direkt vor der Abfangreaktion; 4) Zugabe von 4 Tropfen **NEt<sub>3</sub>** direkt vor der Abfangreaktion; 5) Zugabe von 4 Tropfen **PMDTA** direkt vor der Abfangreaktion; 6) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 7) Zugabe von 4 Tropfen (-)-**Sparteïn** direkt vor der Abfangreaktion .

Die relativen Produktverhältnisse der beiden Regioisomere variierten je nach Reaktionsbedingungen. Aus Tabelle 35 ist zu entnehmen, dass sich das größte relative Produktverhältnis zugunsten des (Stannomethyl)silans **210** im polaren

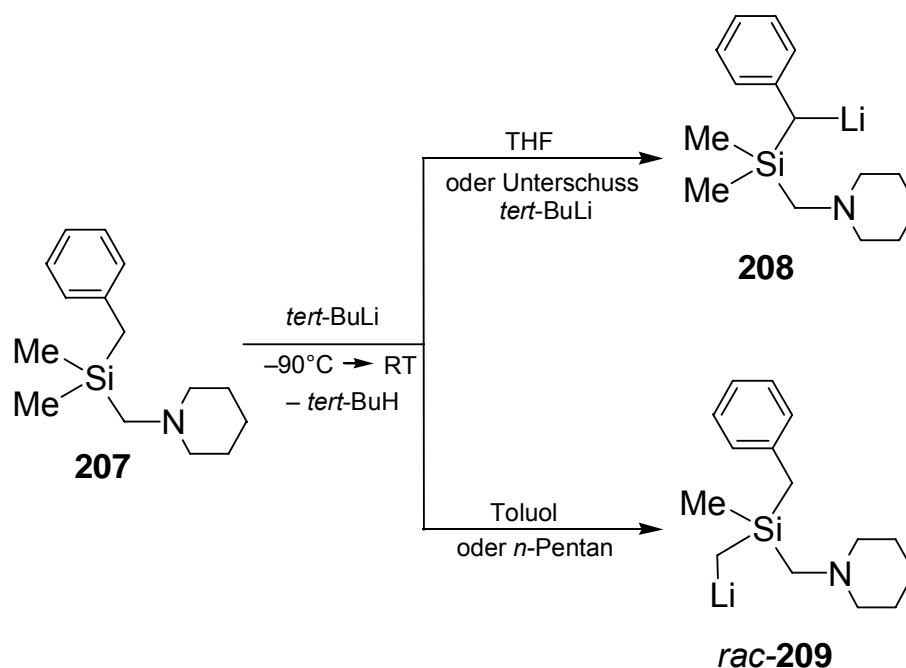
Lösungsmittel Tetrahydrofuran und das größte Produktverhältnis zugunsten der Verbindung *rac*-**211** in *n*-Pentan ausbildete. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Lithiierungstemperatur, Stoffmengen *tert*-Butyllithium) variierten die relativen Produktverhältnisse **210**:*rac*-**211**, z. B. im Lösungsmittel Tetrahydrofuran, in einem Bereich zwischen 7.1:1.0 und 16.0:1.0.

Es ist nicht klar, warum sich trotz genauer Beachtung der Reaktionsbedingungen die relativen Produktverhältnisse bei gleichen Bedingungen unterscheiden bzw. welche Effekte die Bildung der beiden Regioisomere bestimmen, da sich z. B. eine Veränderung der Abfangtemperatur oder eine Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln vor der Abfangreaktion nicht auf das relative Produktverhältnis auswirken sollte. Eine mögliche Erklärung könnte jedoch sein, dass sich Verbindung *rac*-**124** bei Raumtemperatur in Verbindung **125** umwandelt. Ebenfalls könnten z. B. die Geschwindigkeit der Zugabe von *tert*-Butyllithium, die Rührgeschwindigkeit oder die Größe der verwendeten Schlenkrohrgefäße einen Einfluss haben. Für den nächsten Reaktionsschritt, die Reaktion mit Chlortributylstannan, hat dies jedoch keine Auswirkungen, da man beide Regioisomere getrennt detektieren kann. Sind die beiden lithiierten Verbindungen **125** und *rac*-**124** erst einmal gebildet, dann ist der Gang der Abfangreaktion, wie im Folgenden geschildert, mit seinen Bedingungen relativ eindeutig.

Für präparative Zwecke (siehe Kapitel 4.3.6) wurden die beiden Verbindungen **210** und *rac*-**211**, die in keinem der beschriebenen Fälle selektiv entstehen, sondern stets als Gemische, in reinem Tetrahydrofuran bzw. in reinem *n*-Pentan dargestellt (Schema 122). **210** bzw. *rac*-**211** konnte in einem Produktverhältnis von 11.0:1.0 bzw. 1.0:2.4 dargestellt werden. Die beiden noch nicht literaturbekannten Verbindungen **210** und *rac*-**211** wurden als farblose Öle erhalten und konnten vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Eine Trennung der Produktgemische war durch Destillation jedoch nicht möglich.

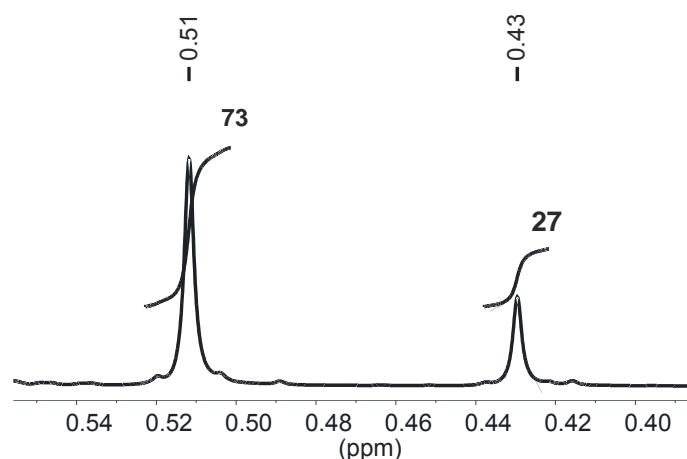
Von *K. Lehmen* und *D. Schildbach* durchgeführte Versuche mit dem verwandten Benzylmethyl(piperidinomethyl)silan (**207**) zeigten, dass bei der Lithiierung dieser Verbindung ebenfalls zwei verschiedene regioisomere Lithiumalkyle auftreten können, die miteinander im Gleichgewicht stehen (Schema 120).[84,124] Davon war das Isomer **208** durch Deprotonierung der aciden Benzylgruppe in Tetrahydrofuran oder Gegenwart von Edukt **207** (Unterschuss *tert*-Butyllithium), das Isomer *rac*-**209**

durch Deprotonierung einer Methylgruppe am Silicium-Zentrum in Toluol oder *n*-Pentan entstanden. Dieses Beispiel bestätigt, dass z. B. die Wahl des Lösungsmittels oder das eingesetzte Stoffmengenverhältnis an *tert*-Butyllithium einen Einfluss auf das entstehende Produktverhältnis haben kann.



Schema 120

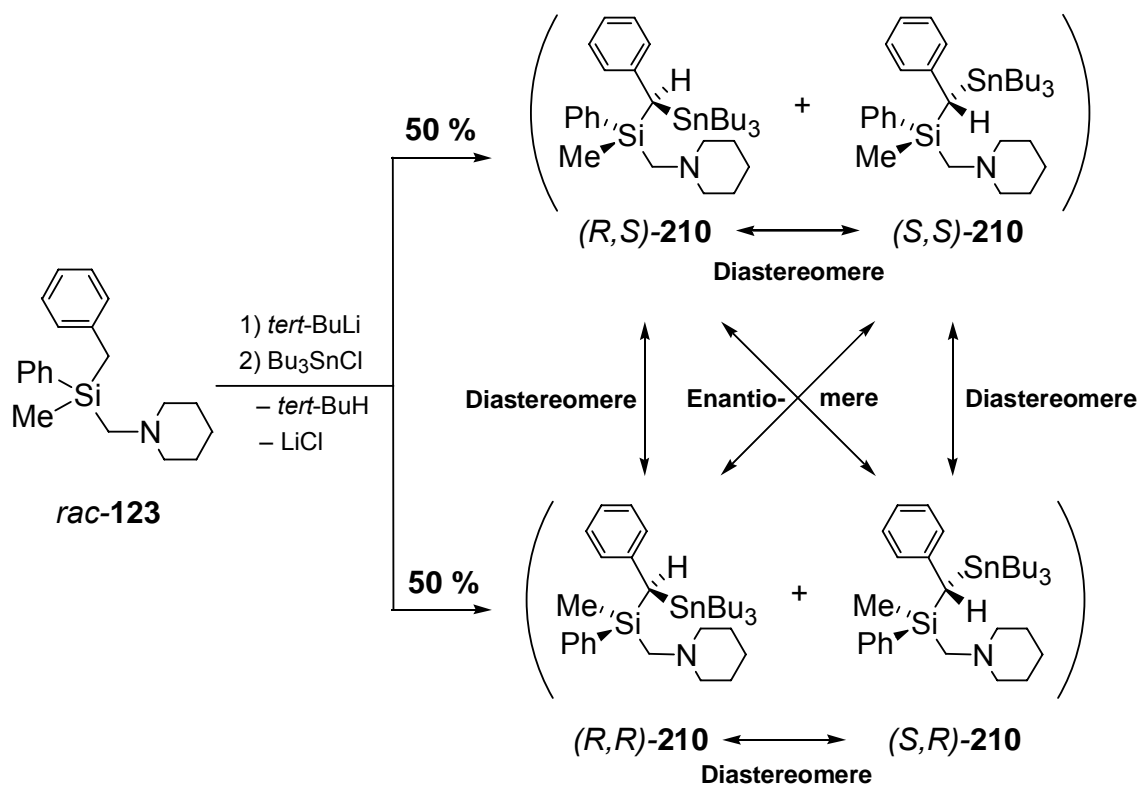
Erfolgt die Lithiierung des Benzylsilans *rac*-**123** an der Benzylgruppe, so entsteht die Benzyllithium-Verbindung **210**, die mit dem benzylichen Kohlenstoff-Atom ein stereogenes Zentrum aufweist. Die Diastereomerenverhältnisse der Verbindung **210** wurden im Rohprodukt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu waren die Resonanzsignale der  $\text{H}_3\text{CSi}$ -Gruppen geeignet, da sie sich für beide Enantiomeren-Paare getrennt integrieren ließen. Abbildung 53 zeigt einen Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **210**. Die Metathesereaktion, ausgehend von *rac*-**123**, wurde bei  $-90^{\circ}\text{C}$  im Lösungsmittel Tetrahydrofuran durchgeführt und führte zu einem d. r.-Wert von 73:27.



**Abbildung 53** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Ausschnitt von **210**, gewonnen durch Metathesereaktion, ausgehend von *rac*-**123**, bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  im Lösungsmittel THF.

In dem untersuchten System **210** liegt mit dem Silicium-Atom bereits ein stereogenes Zentrum vor. Da die Untersuchungen, ausgehend vom Racemat *rac*-**123**, unternommen wurden, sind vier diastereomere Zinn-Verbindungen möglich, von denen 50 % das Silicium-Zentrum in der (*R*)-Konfiguration und 50 % das Silicium-Zentrum in der (*S*)-Konfiguration aufweisen, d. h., dass im Verlauf der zweistufigen Reaktionsfolge die entstehenden Diastereomeren-Paare (*R,S*)-**210** und (*S,S*)-**210** auf der einen Seite und (*R,R*)-**210** und (*S,R*)-**210** auf der anderen Seite jeweils in einem Verhältnis von 50:50 vorliegen müssen, da die absolute Konfiguration am Silicium-Zentrum fixiert ist und sich im Verlauf dieser Reaktionen nicht verändern sollte. Die während der Abfangreaktion gebildeten Verbindungen (*R,S*)-**210** und (*S,R*)-**210** bzw. (*S,S*)-**210** und (*R,R*)-**210** sind einander enantiomer und daher durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht unterscheidbar. Die Diastereomerenverhältnisse beziehen sich daher auf das Verhältnis der Enantiomeren-Paare (*R,S*)-**210** und (*S,R*)-**210** und (*S,S*)-**210** und (*R,R*)-**210**, die untereinander jeweils in einem gleichen Mengenverhältnis gebildet werden, da Verbindung **123** als Racemat eingesetzt wurde (Schema 123).





Schema 123

Bei den untersuchten Metathesereaktionen stellte sich heraus, dass die Wahl des Lösungsmittels und der Zusatz von koordinierenden Reagenzien direkt vor der Abfangreaktion einen großen Einfluss auf den d. r. -Wert von **210** hatte. Die Tabelle 36 spiegelt die Trends dieser Untersuchungen wider.

**Tabelle 36** d. r.-Werte von **210** aus den Metathesereaktionen mit  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ , ausgehend von *rac*-**123**.

Lösungsmittel	Temperatur Lithierung (T1) [°C]	Anm.	Mol.-Äquiv. <i>tert</i> -BuLi	Temperatur Abfangr. (T2) [°C]	d. r. <b>203</b>
Toluol	-90		0.5	-90	56:44
	-90		1.0	-90	67:33
	-90		2.0	-90	56:44
<i>n</i> -Pentan	-90		0.5	-90	42:58
	-90		1.0	-90	42:58
	-90	1) + TMEDA	1.0	-90	79:21
THF	-90		1.0	-110	73:27
	-90		1.0	-100	73:27
	-90		1.0	-90	73:27
	-90		1.0	-60	72:28
	-90		1.0	-40	69:31
	-90		1.0	-20	66:34
	-90		1.0	0	61:39
	-90		1.0	RT	53:47
Et <sub>2</sub> O	-90		1.0	-90	50:50
	-90	2) + THF	1.0	-90	67:33
	-90	3) + DME	1.0	-90	53:47
	-90	4) + NEt <sub>3</sub>	1.0	-90	68:32
	-90	5) + PMDTA	1.0	-90	51:49
	-90	6) + TMEDA	1.0	-90	61:39
	-90	7) + (-)-Sparteïn	1.0	-90	56:44

1) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 2) Zugabe von 4 Tropfen **THF** direkt vor der Abfangreaktion; 3) Zugabe von 4 Tropfen **DME** direkt vor der Abfangreaktion; 4) Zugabe von 4 Tropfen **NEt<sub>3</sub>** direkt vor der Abfangreaktion; 5) Zugabe von 4 Tropfen **PMDTA** direkt vor der Abfangreaktion; 6) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 7) Zugabe von 4 Tropfen (-)-**Sparteïn** direkt vor der Abfangreaktion.

Im Lösungsmittel Tetrahydrofuran konnten bei tiefen Temperaturen Selektivitäten von bis zu 73:26 zu Gunsten eines Enantiomeren-Paares ermittelt werden. Bei der Durchführung der Reaktion in Tetrahydrofuran stellte sich heraus, dass die Tempera-

tur der Abfangreaktion eine entscheidende Rolle spielt. Bei hoher Temperatur wurde eine niedrige, bei tiefer Temperatur dagegen eine hohe Selektivität beobachtet. Unter der Annahme, dass die Substitution selektiv unter Inversion oder Retention verläuft, kann aus diesen Zahlen geschlossen werden, dass die d. r.-Werte der Zinn-Verbindung **210** bei einer Temperatur unter  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Gleichgewicht der beiden Enantiomeren-Paare der entsprechenden lithiierten Verbindungen widerspiegeln. Bei tiefen Temperaturen wäre dann das Gleichgewicht eingefroren. Bei Zugabe des Abfangreagenzes Chlortributylstannan würden beide lithiierten Enantiomeren-Paare in diesem „vorgegebenen“ Verhältnis abreagieren. Die für die Umsetzung mit Chlortributylstannan benötigte Aktivierungsenergie wäre in diesem Fall kleiner als die Aktivierungsenergie, die für die Einstellung des Gleichgewichts der beiden lithiierten Enantiomeren-Paare aufgebracht werden muss.

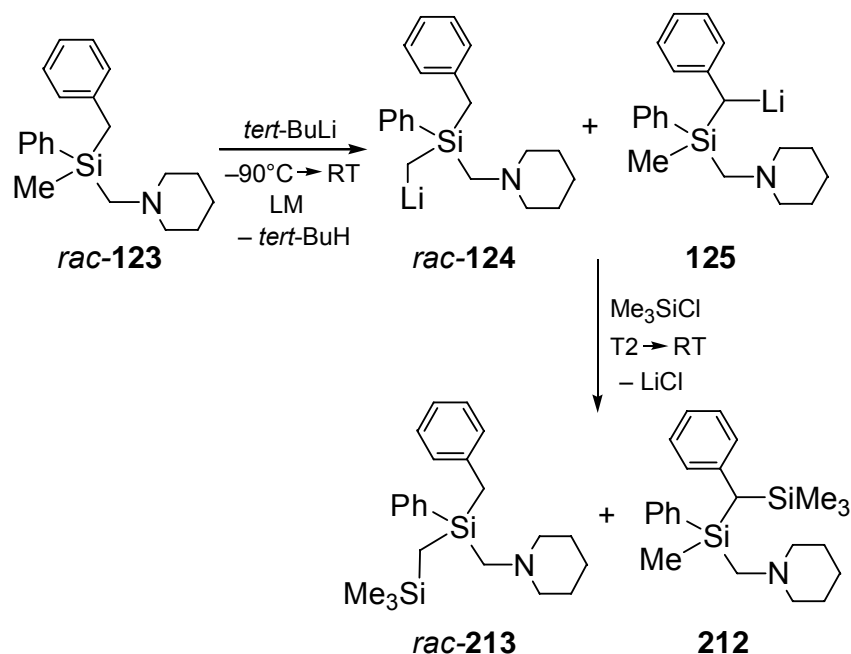
Reaktionen in Diethylether führten zu einem d. r.-Wert von 50:50. Bei Zugabe einiger Tropfen eines koordinierenden Lösungsmittels direkt vor der Abfangreaktion verliefen die Reaktionen z. T. unter Bildung hoher d. r.-Werte. Hier konnte der Trend beobachtet werden, dass mit zunehmender Größe des koordinierenden Adduktes die d. r.-Werte zu Gunsten eines Enantiomeren-Paares steigen. Die größten d. r.-Werte wurden bei Zugabe von Triethylamin (68:32), Tetrahydrofuran (67:33) und TMEDA (61:39) beobachtet. Durch große koordinierende Reste kann das Gleichgewicht somit auf eine Seite gedrängt werden. Eine Ausnahme bildet (–)-Sparteïn mit einem d. r.-Wert von 56:44, bei dem offenbar andere Effekte eine Rolle spielen und konkurrieren.

Reaktionen in den unpolaren Lösungsmitteln Toluol und *n*-Pentan lassen Verbindung **210** mit niedrigen d. r.-Werten entstehen, wobei **210** im Fall von *n*-Pentan erstmals bevorzugt in entgegengesetzter Konfiguration gebildet wurde. Dies kann durch den Ablauf von zwei verschiedenen, miteinander konkurrierenden Reaktionsmechanismen erklärt werden, die unter Retention bzw. Inversion ablaufen, wobei sich zuvor kein Gleichgewicht einstellt. Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Kapitel 4.3.3) zeigen, dass in *n*-Pentan das Dimer (*l*-**125**)<sub>2</sub> gebildet wird. Bei Abfangreaktionen der isolierten Kristalle von (*l*-**125**)<sub>2</sub> in Toluol mit Chlortrimethylstannan, die bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurden, ohne die Kristalle vorher vollständig zu lösen, konnte ein Diastereomerenverhältnis von 56:44 ermittelt werden. Dieses Verhältnis ist identisch mit dem entsprechenden Wert aus Tabelle 36, der durch eine Abfangreaktion ohne vorangegangene Kristallisation zustande

gekommen war. Dies spricht dafür, dass das Dimer keinen einheitlichen Reaktionsverlauf zeigt. Das Dimer muss vor der Reaktion mit dem Abfangreagenz aufgebrochen werden. Dabei könnte ein Teil des Dimers nach Deaggregation zunächst unter Retention reagieren und der andere Teil unter Inversion oder umgekehrt.

#### 4.3.5. Metathesereaktionen mit Chlortrimethylsilan ausgehend von *rac*-123

Bei weiteren Metathesereaktionen, ausgehend von *rac*-123, wurde als Abfangreagenz Chlortrimethylsilan gewählt. Bei dieser Versuchsreihe wurden die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und *n*-Pentan verwendet. Die Reaktionsmischung wurde bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (T1) mit 1.0 Stoffmengenäquivalenten *tert*-Butyllithium versetzt, im Anschluss langsam erwärmt und für eine Stunde bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Anschließend wurden bei verschiedenen Temperaturen (T2) 1.0 Stoffmengenäquivalente Chlortrimethylsilan zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aufgearbeitet (Schema 124).



Schema 124

Analog den Abfangreaktionen mit Chlortributylstannan (siehe Kapitel 4.3.4) wurden die beiden Regioisomere **212** und *rac*-**213** erhalten, je nach Reaktionsbedingung in unterschiedlichen Produktverhältnissen (Tabelle 37).

**Tabelle 37** Ergebnisse der Metathesereaktionen mit Me<sub>3</sub>SiCl, ausgehend von *rac*-**123**.

Lösungsmittel	Temperatur Lithiierung (T1) [°C]	Äquivalente <i>tert</i> -BuLi	Temperatur Abfangreaktion (T2) [°C]	Produktverhältnis <b>212</b> : <i>rac</i> - <b>213</b>	d. r. <b>212</b>
THF	-90	1.0	-90	10.4 : 1.0	54:46
THF	-90	1.0	0	5.9 : 1.0	44:56
<i>n</i> -Pentan	-90	1.0	-90	1.0 : 1.5	69:31

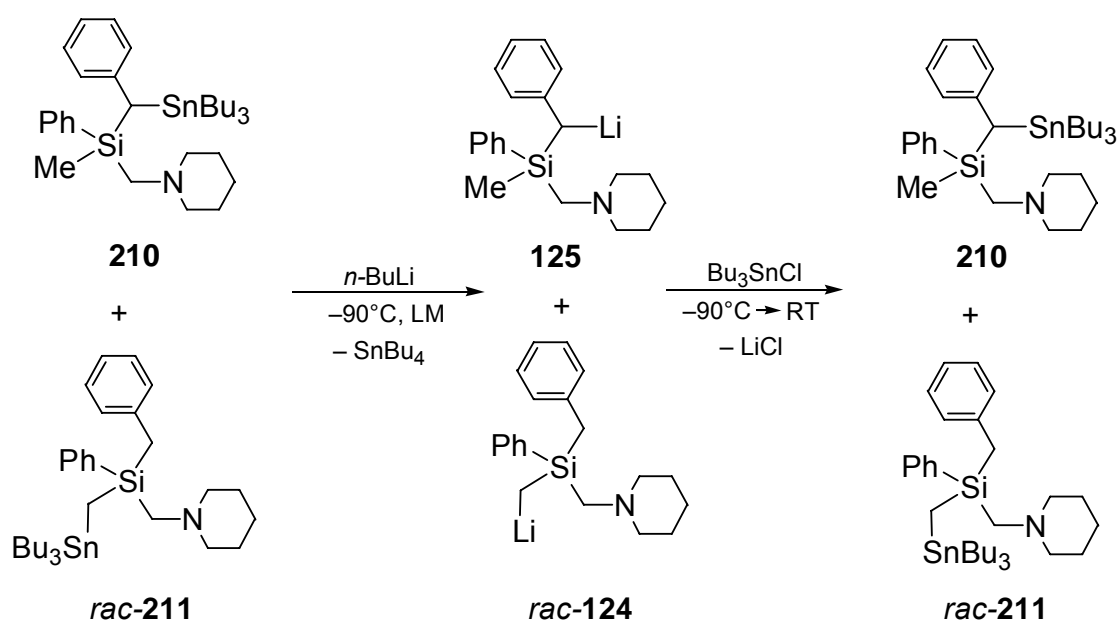
Im Gegensatz zu den Reaktionen von **125** mit Chlortributylstannan wurden bei Verwendung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran auch bei tiefen Temperaturen niedrige d. r.-Werte ermittelt. In diesem Fall könnte z. B. die für die Abfangreaktion benötigte Aktivierungsenergie größer sein, als die Aktivierungsenergie für die Einstellung des Gleichgewichtes der lithiierten Enantiomeren-Paare, so dass sich die Abfangprodukte aus einem Gleichgewicht heraus bilden können. Dies würde der geringeren Reaktivität von Chlorsilanen gegenüber Chlorstannanen entsprechen. Eine Variation der Temperatur der Abfangreaktion von 0 °C auf -90 °C brachte allerdings bevorzugt das Silan **212** in entgegengesetzter Konfiguration hervor, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich bei 0 °C ein Gleichgewicht einstellen konnte, das bei -90 °C „eingefroren“ war (vgl. Experimente mit dem Abfangreagenz Chlortributylstannan, Kapitel 4.3.4). Die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan würde dementsprechend nach einem veränderten Reaktionsmechanismus ablaufen. Ein etwas besserer d. r.-Wert konnte bei Verwendung von *n*-Pentan beobachtet werden, ein Resultat des Vorliegens von (*l*-**125**)<sub>2</sub> in diesem Lösungsmittel.

Eine Trennung der beiden entstandenen Regioisomere **212** und *rac*-**213** war durch Destillation nicht möglich. Die beiden Verbindungen **212** und *rac*-**213**, im Gemisch ein farbloses Öl, konnten dennoch in der Mischung vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

#### 4.3.6. Zinn-Lithium-Austausch an **210** bzw. *rac*-**211** mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chortributylstannan

Um zu überprüfen, ob sich aus den beiden Zinn-Verbindungen **210** und *rac*-**211** jeweils die entsprechenden Lithium-Verbindungen **125** und *rac*-**124** bilden lassen, wurden ausgehend von Produktgemischen der beiden Verbindungen **210** und *rac*-**211** (siehe Kapitel 4.3.4) Zinn-Lithium-Austauschreaktionen durchgeführt. Bei einer erfolgreichen Ummetallierung sollten Edukte und Produkte identisch sein. Um weitere Erkenntnisse über die Einstellung von Gleichgewichten der Diastereomere von **210** zu gewinnen, sollten die d. r.-Werte des erhaltenen Produkts **210** bestimmt und mit denen des eingesetzten Eduktes **210** verglichen werden.

Dazu wurde ein 11.0:1.0 bzw. ein 1.0:2.4-Produktgemisch (**210**:*rac*-**211**) in Tetrahydrofuran bzw. Toluol gelöst und bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde diese für eine Stunde bei Raumtemperatur ruhen gelassen und anschließend bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1.0 Stoffmengenäquivalenten Chlortributylstannan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Anschließend wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 125).



Schema 125

Als Hauptprodukte der Reaktion, ausgehend von dem 11.0:1.0-Produktgemisch (**210**:*rac*-**211**), konnten die beiden Verbindungen **210** und *rac*-**211** identifiziert werden, die in einem relativen Produktverhältnis von 11.0:1.0 vorlagen, also genau in dem eingesetzten Edukt-Verhältnis (Schema 125). Das Diastereomerenverhältnis der Verbindung **210** betrug 66:34 und ist damit etwas niedriger als die der eingesetzten Verbindung **210** (Tabelle 38). Da genau das relative Produktverhältnis der eingesetzten Edukte beobachtet wurde, kann in diesem Fall nicht mit Sicherheit von einer Ummetallierung ausgegangen werden. Das Diastereomerenverhältnis ist jedoch leicht niedriger geworden und stellte sich auf das Verhältnis ein, das bereits bei den Reaktionen, ausgehend von *rac*-**123**, in Toluol beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.3.4).

Als Hauptprodukte der Reaktion, ausgehend von dem 1.0:2.4 Produktgemisch (**210**:*rac*-**211**), konnten die beiden Verbindungen **210** und *rac*-**211** identifiziert werden, die nach der Reaktionsfolge in einem relativen Produktverhältnis von 1.0:1.5 vorlagen. Das Produktverhältnis verschob sich somit leicht in Richtung der an Benzylposition metallierten Verbindung **210**. In diesem Fall kann nun mit Sicherheit von einem Zinn-Lithium-Austausch ausgegangen werden, da die d. r.-Werte von **210** sich im Verlauf der Reaktion von 42:58 zu 72:28 verändern. Das Diastereomerenverhältnis stellt sich auf das Verhältnis ein, das bereits bei den Reaktionen, ausgehend von *rac*-**123**, in Tetrahydrofuran beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.3.4). Da die Reaktionslösung nach Umsetzung mit *n*-Butyllithium auf Raumtemperatur erwärmt wurde, konnte sich ein Gleichgewicht einstellen.

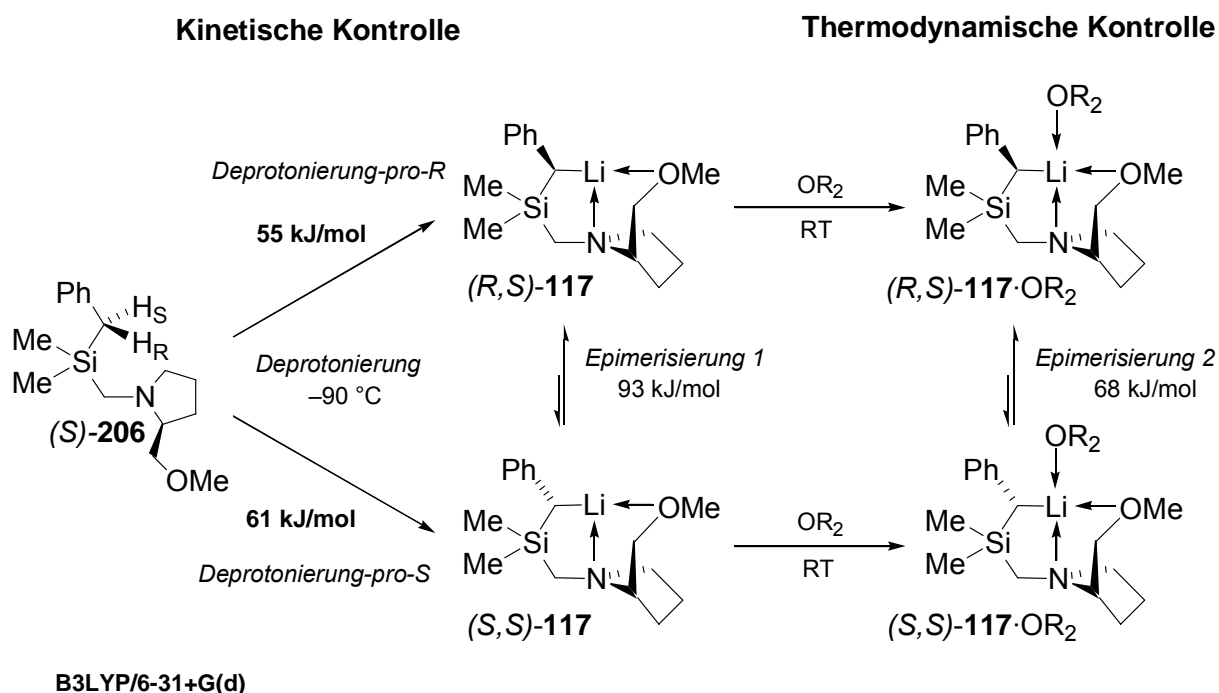
Zur genaueren Betrachtung dieser Zusammenhänge müssen jedoch weitere systematische Studien angestrebt werden, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

**Tabelle 38** Ergebnisse der Ummetallierungsreaktionen mit *n*-BuLi.

Eduktverhältnis ( <b>210</b> : <i>rac</i> - <b>211</b> )	Lösungs- mittel	d. r. von <b>210</b> vor Ummetallierung	Temperatur Lithiierung/ Abfangreaktion [°C]	Produktverhältnis d. r. von <b>210</b> nach ( <b>210</b> : <i>rac</i> - <b>211</b> )	Ummetallierung
11.0:1.0	Toluol	73:27	-90	11.0:1.0	66:34
1.0:2.4	THF	42:58	-90	1.0:1.5	72:28

### 4.3.7. Quantenchemische Studien am lithiierten Benzylsilan *u*-125·TMEDA und seinen Derivaten

*D. Schildbach* aus dem eigenen Arbeitskreis führte DFT-Studien an dem System (S)-**206** durch und konnte zeigen, dass in polarer Umgebung (z. B. Tetrahydrofuran) die Aktivierungsbarriere der Equilibrierung so weit absinkt, dass das Diastereomerenverhältnis durch eine *thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung* bestimmt wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen zwei Diastereomeren ein, so dass eine Anreicherung des thermodynamisch stabileren Diastereomers (R,S)-**117**·OR<sub>2</sub> möglich ist. In unpolaren Lösungsmitteln (z. B. *n*-Pentan oder Toluol) kann durch eine *kinetisch kontrollierte diastereotop differenzierende Deprotonierung* bei tiefen Temperaturen bevorzugt eines der beiden Diastereomere erhalten werden. Ein Epimerisierungsprozess ist nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur denkbar, der beide Diastereomere ineinander überführt, jedoch ist die Aktivierungsbarriere für diesen Prozess in unpolaren Lösungsmitteln so hoch, dass er bei den niedrigen Reaktionstemperaturen noch nicht abläuft.

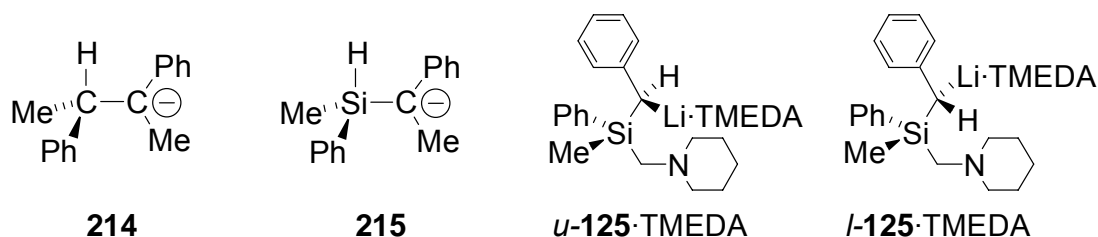


Schema 126



Aufbauend auf diesen Resultaten und den Ergebnissen der Kristallstrukturdiskussionen der Verbindungen  $u$ -**125**·TMEDA und  $(l$ -**125**)<sub>2</sub> (siehe Kapitel 4.3.3) sowie der Metathesereaktionen von **125** mit Chlortributylstannan bzw. Chlortrimethylsilan (siehe Kapitel 4.3.4 und 4.3.5) wurden DFT-Studien durchgeführt, um die Bedingungen zu untersuchen, die die Lage eines Gleichgewichts bei der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Alkylolithium-Verbindung  $u$ -**125**·TMEDA bestimmen können.

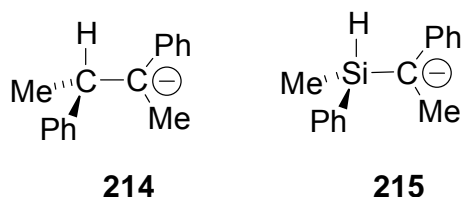
Es gibt zwei unterschiedliche Vorstellungen vom Vorliegen von Alkylolithium-Verbindungen in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrahydrofuran. Auf der einen Seite das Bild von „nackten“ Anionen, auf der anderen Seite das Bild von Verbindungen, bei denen das Lithium-Zentrum z. B. durch einen (Piperidinomethyl)-Substituenten und Solvens-Moleküle koordiniert und fixiert wird. Im Folgenden sollen die relativen Energien einfacher Carbanionen (Verbindungen **214** und **215**) und die der Systeme  $u$ -**125**·TMEDA und  $l$ -**125**·TMEDA berechnet werden, um die Lagen von Gleichgewichten abschätzen zu können.



**Abbildung 54** Studierte Systeme **214** und **215** und  $u$ -**125**·TMEDA und  $l$ -**125**·TMEDA.

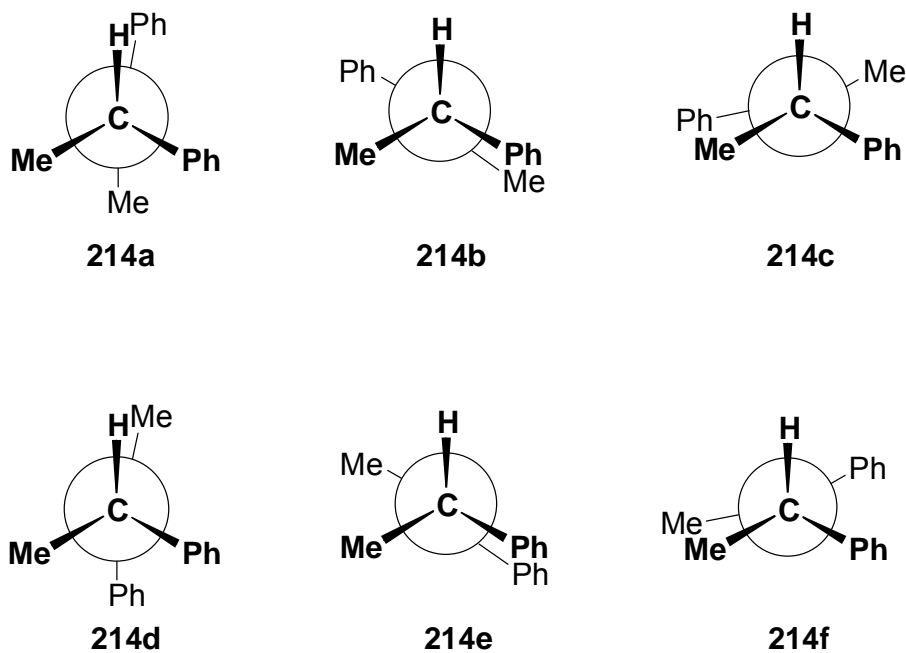
#### 4.3.7.1. Untersuchungen zu den relativen Energien einfacher Carbanionen

Für die theoretischen Berechnungen wurden zunächst einfache Carbanionen untersucht, die ein stereogenes Kohlenstoff-Atom (Verbindung **214**) bzw. ein stereogenes Silicium-Atom (Verbindung **215**) in  $\alpha$ -Stellung zum carbanionischen Kohlenstoff-Zentrum tragen (Abbildung 55). Bei der Ausbildung eines planaren benzylichen Kohlenstoff-Zentrums sollte eine Reaktion mit Elektrophilen von der sterisch am wenigsten abgeschirmten Seite erfolgen. Die für diese Betrachtungen relevanten Strukturen lassen sich durch Vergleich ihrer relativen Energien bestimmen.



**Abbildung 55** Einfache, chirale Carbanionen **214** und **215**.

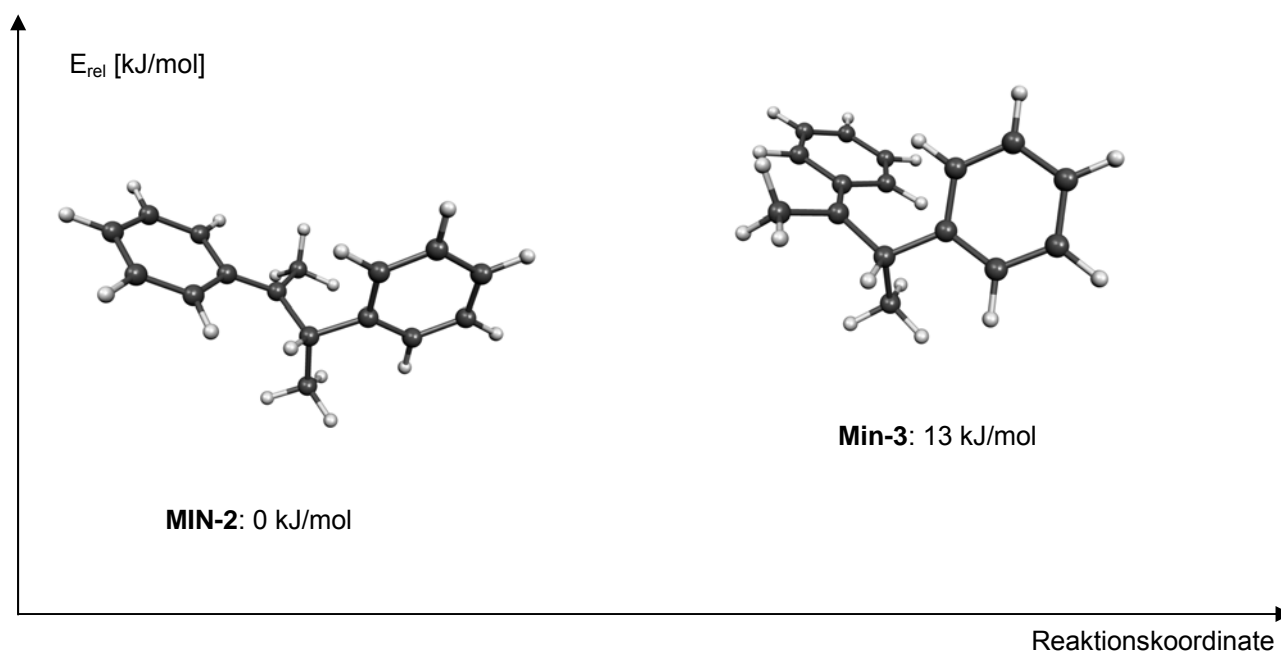
Dazu wurden als Startstrukturen zunächst sechs mögliche plausible Konformere des Anions **214** einer Energieoptimierung unterzogen und anschließend die relativen Energiedifferenzen der ermittelten minimierten Strukturen verglichen. Schema 127 zeigt die Konformere in der Newman-Projektion. Das stereogene Kohlenstoff-Zentrum liegt in der (*R*)-Konfiguration vor.



**Schema 127**

Nach den Energieminimierungen (B3LYP/6-31+G(d)-Level) erhielt man zwei Konformere, die ein Minimum auf der Potential-Hyperfläche darstellten. In diesem Fall waren es die Strukturen **214a** und **214d**, bei denen ein Wasserstoff-Atom und eine Phenylgruppe bzw. ein Wasserstoff-Atom und eine Methylgruppe anti-periplanar

stehen. Die beiden Minimumstrukturen **214a** und **214d** wiesen eine relative Energiedifferenz von 13 kJ/mol auf, wobei sich **214a** als das thermodynamisch stabilere Isomer herausstellte und das absolute Minimum **MIN-2** darstellte (Abbildung 56). Im Vergleich zur Struktur **214a** tritt bei **214d** eine sterische Wechselwirkung zwischen zwei Phenylgruppen auf, die sich in der Energiedifferenz bemerkbar macht. Die C–C-Bindung ist mit 1.518 Å relativ kurz, daher wirken sich z. B. sterische Wechselwirkungen der Substituenten am stereogenen und am „carbanionischen“ Kohlenstoff-Zentrum verhältnismäßig stark aus.

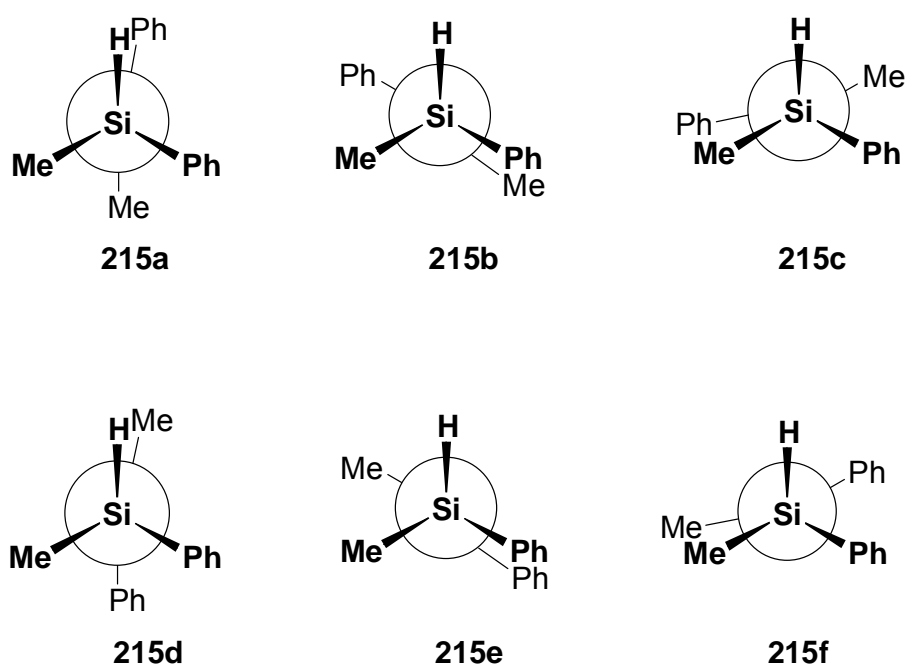


**Abbildung 56** Visualisierung der relativen Energie  $E_{\text{rel}}$  der stationären Punkte **MIN-2** und **MIN-3** (relative Energien  $E_{\text{rel}}$  in kJ/mol), B3LYP/6-31+G(d), nullpunktskorrigiert.

Der berechnete Energieunterschied von 13 kJ/mol ist relativ hoch und bedeutet, dass bei einer Temperatur von 25 °C der Anteil des stabileren Konformers bei > 99 % liegt.[125] Bei der sinnvollen Annahme eines Gleichgewichts zwischen den beiden Strukturen würde das Gleichgewicht somit fast ausschließlich auf der Seite des Konformers **214a** liegen. Das metallierte Kohlenstoff-Zentrum und das benachbarte stereogene Kohlenstoff-Zentrum beeinflussen sich somit gegenseitig stärker. Unter der Annahme, dass der Angriff eines Elektrophils von der sterisch am wenigsten abgeschirmten Seite erfolgt, kann ein Diastereomerenverhältnis von > 99:1 erwartet werden, da die Produkte aus der Reaktion mit **214a** und **214d** jeweils die

entgegengesetzte Konfiguration am neugebildeten stereogenen Kohlenstoff-Zentrum besitzen.

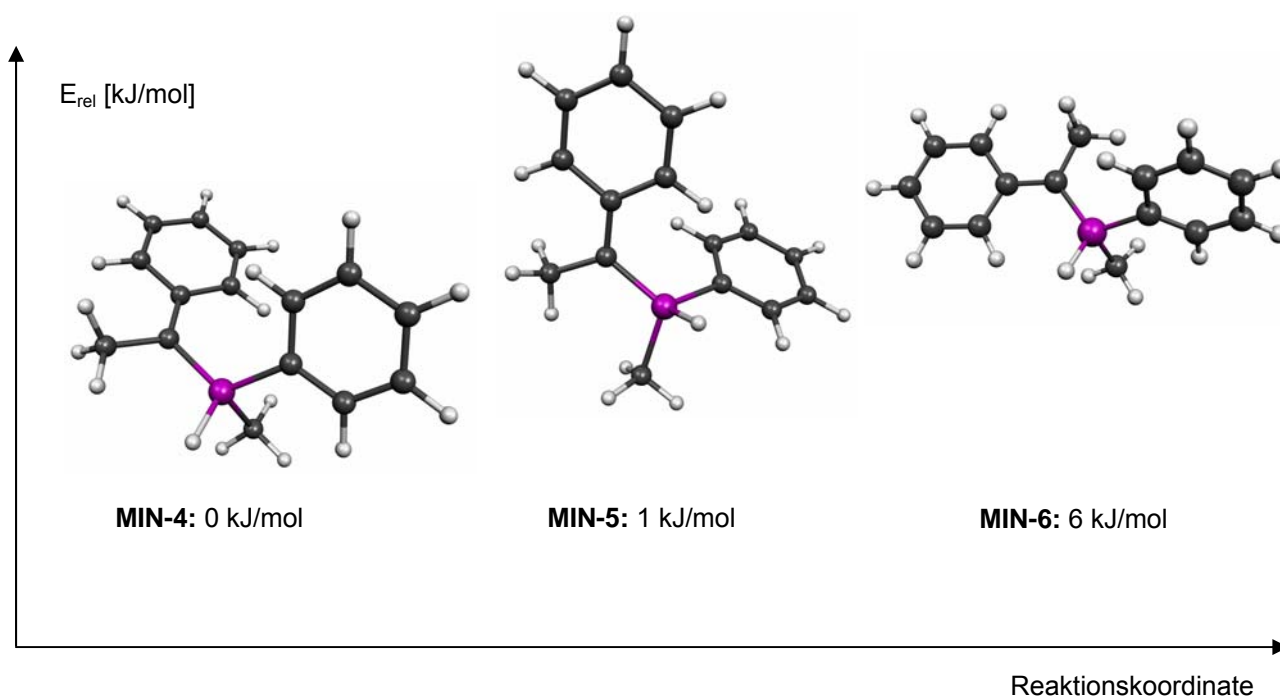
Analog zu den Untersuchungen des Carbanions **214** wurden als Startstrukturen zunächst sechs mögliche plausible Konformere des silyl-substituierten Carbanions **215** energie-optimiert und die relativen Energiedifferenzen der ermittelten minimierten Strukturen verglichen. Das Carbanion **215** trägt ein stereogenes Silicium-Zentrum in  $\alpha$ -Stellung zum carbanionischen Kohlenstoff-Zentrum. Das stereogene Silicium-Zentrum liegt in der (*R*)-Konfiguration vor (Schema 128).



Schema 128

Nach der Energieminimierung erhielt man drei Konformere, die ein Minimum auf der Potential-Hyperfläche darstellten. In diesem Fall waren es die Strukturen **215a**, **215d** und **215f**, bei denen ein Wasserstoff-Atom und eine Phenylgruppe, ein Wasserstoff-Atom und eine Methylgruppe bzw. zwei Methylgruppen anti-periplanar stehen. Die beiden Minimumstrukturen **215d** und **215f** wiesen eine relative Energiedifferenz von nur 1 kJ/mol auf, wobei sich **215f** als das absolute Minimum **MIN-4** darstellte (Abbildung 57). Für **215d** konnte das Minimum **MIN-5** und für **215a** das Minimum **MIN-6** lokalisiert werden, wobei der Energieunterschied zwischen **MIN-4** und **MIN-6** 6 kJ/mol betrug.

Aufgrund der im Vergleich zur C–C-Bindung mit 1.518 Å stark verlängerten Si–C-Bindung mit 1.816 Å, wirken sich z. B. sterische Wechselwirkungen der Substituenten zwischen dem stereogenen Silicium-Zentrum und dem carbanionischen Kohlenstoff-Zentrum weniger stark aus, es kommt zu einer schwächeren sterischen Hinderung als im System **214**. Der berechnete Energieunterschied zwischen **MIN-4** und **MIN-5** von 1 kJ/mol bedeutet, dass bei einer Temperatur von 25 °C ein Konformerenverhältnis von 60:40 vorliegt. Da eine Reaktion von **215a**, das ebenfalls in geringem Anteil vorliegen würde, und von **215f**, im Gegensatz zu **215d**, zu Produkten mit der gleichen Konfiguration am carbanionischen Kohlenstoff-Zentrum führt, wäre das resultierende Diastereomerenverhältnis geringfügig besser als 60:40.



**Abbildung 57** Visualisierung der relativen Energie  $E_{rel}$  der stationären Punkte **MIN-4**, **MIN-5** und **MIN-6** (relative Energien  $E_{rel}$  in kJ/mol), B3LYP/6-31+G(d), nullpunktskorrigiert.

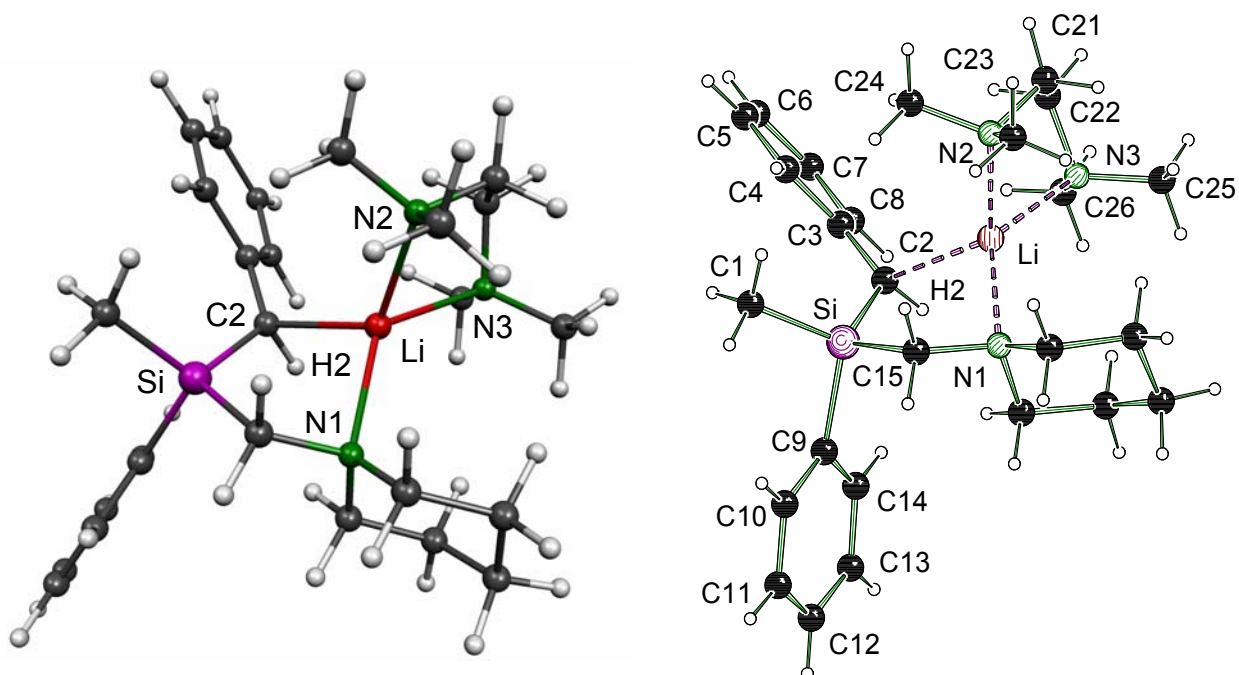
Die berechneten Energieunterschiede machen deutlich, dass bei den einfachen Systemen die sterischen Wechselwirkungen der Phenyl- bzw. Methyl-Substituenten im Falle der Carbanionen mit Si–C-Bindung kaum eine Rolle spielen, ganz im Gegensatz zu den Carbanionen mit C–C-Bindung. Unter der Annahme, dass die Reaktion selektiv von der sterisch am wenigsten abgeschirmten Seite verläuft und dass der d. r.-Wert durch die Gleichgewichtslage bestimmt wird, hätte der relative

Energieunterschied von 13 kJ/mol zwischen **MIN-2** und **MIN-3** im Experiment ein Diastereomerenverhältnis von >99:1 zur Folge. Der relative Energieunterschied von 1 kJ/mol zwischen **MIN-4** und **MIN-5** würde bei 25 °C in einem Diastereomerenverhältnis von 60:40 resultieren, das durch das Vorliegen der **MIN-6** entsprechenden Verbindung **215a** geringfügig höher wäre.

#### **4.3.7.2. Untersuchungen zu den relativen Energien von Benzylolithium-Verbindungen**

Die bisher beschriebenen Transformationen des lithiierten (Aminomethyl)benzylsilans **125** haben trotz der stark pyramidalisierten „carbanionischen“ Einheit mit einer Winkelsumme von 348° nur Stereoselektivitäten in einem Bereich von d. r. = 50:50 bis 73:27 ergeben (siehe Kapitel 4.3.4 und 4.3.5). Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *u*-**125**·TMEDA konnte gezeigt werden, dass eine monomere Struktur vorliegt, die mit dem zweizähnigen Liganden TMEDA chelatisiert ist. Die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) stellt sich relativ zur absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum Si ein. *u*-**125**·TMEDA kann die relative Konfiguration *unlike* (*u*) zugeordnet werden (Abbildung 58) (siehe Kapitel 4.3.3).

Zur Untersuchung der konfigurativen Stabilität der Benzylolithium-Verbindung *u*-**125**·TMEDA wurde diese ebenfalls quantenchemischen Berechnungen unterworfen. Es konnte zur Startstruktur *u*-**125**·TMEDA, erhalten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, ein Energieminimum **MIN-7** auf der Potentialhyperfläche erhalten werden. Daher sollen zunächst die wichtigsten Strukturparameter der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit denen der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur von *u*-**125**·TMEDA verglichen werden.



**Abbildung 58** Gegenüberstellung der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur (Molekel-Darstellung[114]) des monomeren *u*-125-TMEDA und der Molekülstruktur des monomeren *u*-125-TMEDA im Kristall (Schakal-Darstellung[94]).

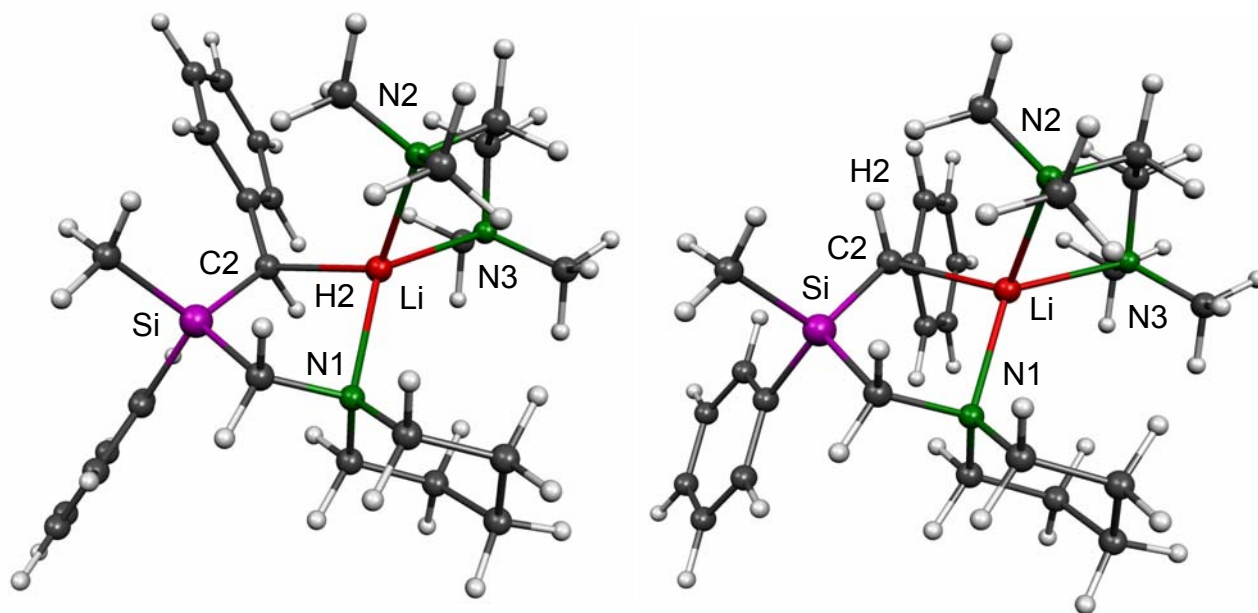
Bei Gegenüberstellung der Strukturparameter in Tabelle 39 fällt auf, dass die durch die DFT-Methode errechneten kovalenten Bindungslängen überwiegend zu lang beschrieben werden. Dies ist jedoch ein für Dichtefunktional-Methoden (B3LYP) bekanntes Phänomen.[126] Nur der Kontakt Li-C(2) ist etwas zu kurz. Entscheidend ist jedoch, dass die wichtigsten Trends in Bezug auf die Molekülstruktur von *u*-125-TMEDA gut wiedergegeben werden. Die Verkürzung der Bindung Si-C(2) im Vergleich mit der Bindungslänge Si-C(15), als Folge der Polarisations-Stabilisierung durch das Silicium-Zentrum, wird z. B. gut durch die quantenchemischen Berechnungen wiedergespiegelt. Auch die Stabilisierung des metallierten Kohlenstoff-Zentrums durch den Phenyl-Substituenten, die sich durch eine Verkürzung der Bindung C(2)-C(3) zum aromatischen System äußert, wird gut beschrieben.

**Tabelle 39** Gegenüberstellung der wichtigsten Strukturparameter der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur von *u*-**125**-TMEDA und der Molekülstruktur im Kristall.

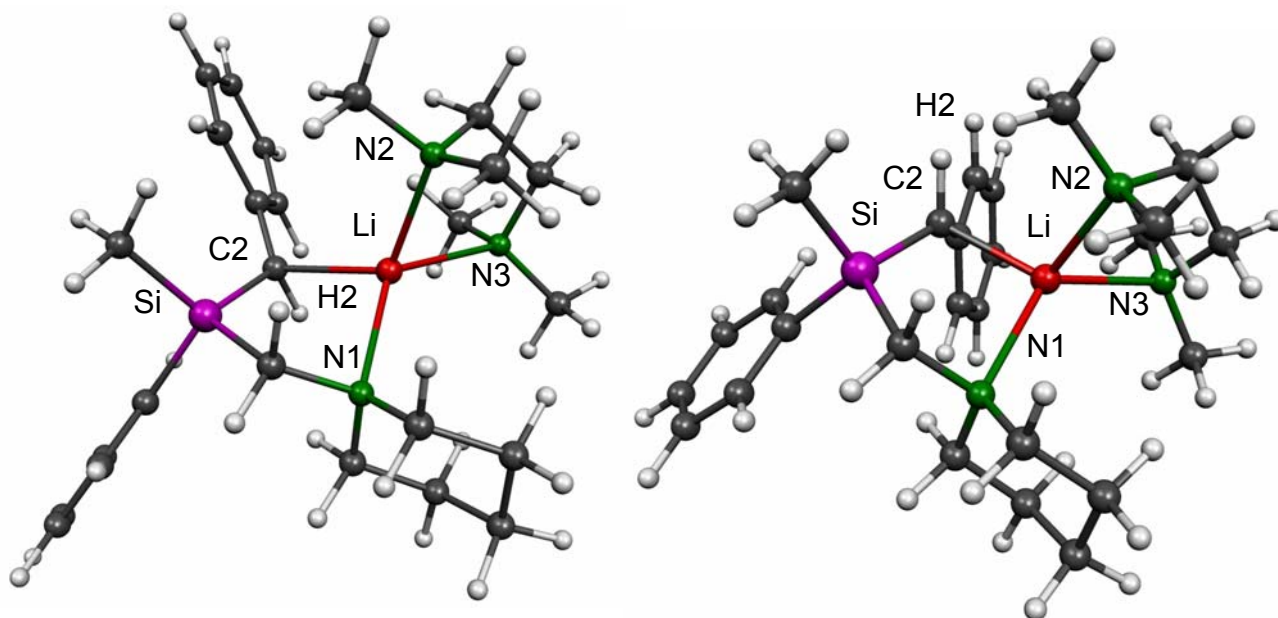
Strukturparameter	B3LYP/6-31+G(d)	Molekülstruktur im Kristall
Winkelsumme an C(3) [°]	344	348
Si-C(1) [Å]	1.904	1.875(3)
Si-C(2) [Å]	1.835	1.823(2)
Si-C(9) [Å]	1.918	1.904(2)
Si-C(15) [Å]	1.943	1.919(2)
Li-C(2) [Å]	2.210	2.322(4)
Li-N(1) [Å]	2.243	2.101(4)
Li-N(2) [Å]	2.257	2.169(4)
Li-N(3) [Å]	2.226	2.185(4)
C(2)-C(3) [Å]	1.462	1.455(3)
C(3)-C(4) [Å]	1.425	1.408(3)
C(2)-Si-C(15) [°]	108.5	109.9(1)

Analog dazu wurde die am metallierten Kohlenstoff-Zentrum invertierte Verbindung *l*-**125**-TMEDA quantenchemischen Berechnungen unterworfen. Auch zu dieser Startstruktur wurde ein Energieminimum (**MIN-8**) auf der Potentialhyperfläche gefunden. Die fehlgeordnete TMEDA-Struktur im Kristall *u*-**125**-TMEDA (siehe Kapitel 4.3.3) zeigt, dass der TMEDA-Ligand auch in einer weiteren Konformation vorliegen kann, so dass auch die Modellverbindung *u*-**125**-TMEDA' und *l*-**125**-TMEDA' quantenchemisch untersucht wurde. Auch in diesem Fall konnte jeweils ein Energieminimum auf der Potentialhyperfläche ermittelt werden (**MIN-9** und **MIN-10**). Abbildung 59 zeigt die *Molekel*-Plots[114] der gefundenen Minima **MIN-7** bzw. **MIN-8**, Abbildung 60 die *Molekel*-Plots[114] der gefundenen Minima **MIN-9** bzw. **MIN-10**.





**Abbildung 59** Molekel-Plots[114] der berechneten stationären Punkte für die studierten Modell-Systeme *u*-125-TMEDA (links) und *l*-125-TMEDA (rechts), für die die Minima **MIN-7** bzw. **MIN-8** auf der Potentialhyperfläche ermittelt wurden.



**Abbildung 60** Molekel-Plots[114] der berechneten stationären Punkte für die studierten Modell-Systeme *u*-125-TMEDA' und *l*-125-TMEDA', für die die Minima **MIN-9** bzw. **MIN-10** auf der Potentialhyperfläche gefunden wurden. Bei *u*-125-TMEDA' und *l*-125-TMEDA' liegt der TMEDA-Ligand, im Vergleich zu *u*-125-TMEDA und *l*-125-TMEDA, jeweils in einer anderen Konformation vor.

Im Experiment zeigte sich, dass in *n*-Pentan mit Zusatz des koordinierenden Lösungsmittels TMEDA nur das Produkt *u*-**125**·TMEDA und nicht *l*-**125**·TMEDA kristallisierte. Bei Abfangreaktionen in reinem Tetrahydrofuran mit Chlortributylstannan wurde ein Diastereomerenverhältnis von bis zu 73:27 erhalten, bei Abfangreaktionen in Diethylether mit Zusatz des koordinierenden Lösungsmittels TMEDA ein d. r.-Wert von 61:39. Es stellt sich die Frage, ob sich die experimentellen Befunde durch die quantenchemischen Studien bestätigen lassen bzw. wo das Gleichgewicht zwischen *u*-**125**·TMEDA und *l*-**125**·TMEDA liegt: wird es bevorzugt auf der Seite eines der beiden Diastereomere liegen oder liegen beide Diastereomere in einem annähernd gleichen Verhältnis vor. Zu erwarten ist, dass sich bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen beiden Diastereomeren einstellen wird, das bei tiefen Temperaturen „eingefroren“ werden kann.

Die quantenchemischen Studien ergaben, dass das der Kristallstruktur entsprechende Minimum **MIN-7** um 4 kJ/mol stabiler als **MIN-8** ist. Diese Energie ist nicht sehr groß, reicht jedoch für die Kristallisation nur eines der beiden Diastereomere aus. *u*-**125**·TMEDA kristallisierte bei Raumtemperatur als das thermodynamisch stabilere Produkt, während das andere Diastereomer *l*-**125**·TMEDA sich in *u*-**125**·TMEDA umwandeln kann. Das im Experiment gefundene Diastereomerenverhältnis lässt sich durch das „Einfrieren“ des Gleichgewichtes bei tiefen Temperaturen erklären. Nach Zugabe von TMEDA als koordinierendes Lösungsmittel konnte ein d. r.-Wert von 61:39 beobachtet werden. Bei einer relativen Energiedifferenz zwischen **MIN-7** und **MIN-8** von 4 kJ/mol würde dieser bei 25 °C 83:17 betragen. Der berechnete Energieunterschied der beiden Diastereomere bestätigt den Trend der experimentell durchgeführten Abfangreaktionen des lithiierten Benzylsilans **125**.

Diese Resultate zeigen, dass *u*-**125**·TMEDA die im Vergleich zu *l*-**125**·TMEDA thermodynamisch stabilere Struktur ist und dass das Gleichgewicht nicht deutlich auf einer Seite liegt. Die Ergebnisse der berechneten Modellverbindungen *u*-**125**·TMEDA' und *l*-**125**·TMEDA' zeigen, dass das gefundene Minimum **MIN-9** im Vergleich zum Minimum **MIN-10** die geringere Energie besitzt. Der Energieunterschied zwischen **MIN-9** und **MIN-10** beträgt 4 kJ/mol.

Tabelle 40 gibt die relativen Energiedifferenzen aller berechneten Systeme wieder.

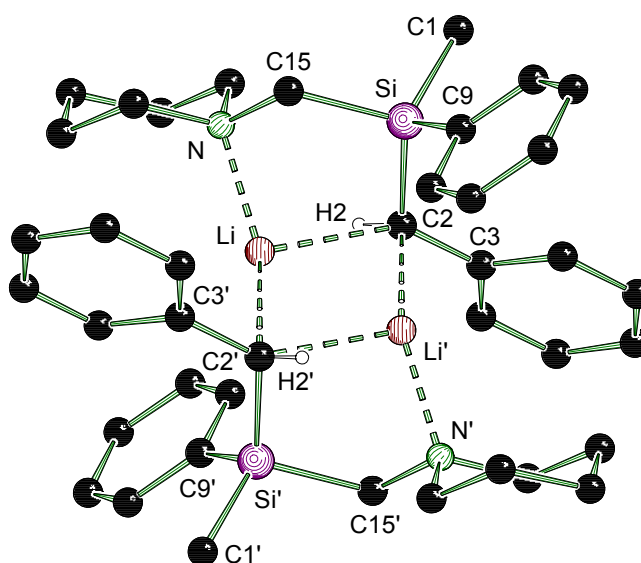
**Tabelle 40** Berechnete relative Energien  $E_{\text{rel}}$  [kJ/mol] der stationären Punkte **MIN-7**, **MIN-8**, **MIN-9** und **MIN-10**, B3LYP/6-31+G(d) (ZPVE = Zero-Point Vibrational Energy).

	<i>unlike</i>		<i>like</i>	
	<b>MIN-7</b>	<b>MIN-9</b>	<b>MIN-8</b>	<b>MIN-10</b>
ZPVE-korrigiert	0	1	4	5
unkorrigiert	0	1	6	6

Zur Gewinnung von höheren Diastereomerenverhältnissen muss aufgrund des Energieunterschieds von 4 kJ/mol zwischen **MIN-7** und **MIN-8** mit anderen Methoden vorgegangen werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von räumlich anspruchsvollen koordinierenden Liganden am Lithium-Zentrum. Wie bereits in Kapitel 4.3.4 beschrieben, wird das Diastereomerenverhältnis besser, wenn man z. B. Tetrahydrofuran oder Triethylamin als koordinierenden Zusatz verwendet. Je größer die koordinierten Reste, desto höher sind Wechselwirkungen mit dem Phenyl-Substituenten am metallierten Kohlenstoff-Zentrum. Das ginge einher mit einer höheren Energiedifferenz.

Ein Wechsel des Solvens zu unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. *n*-Pentan oder Toluol, führt ebenfalls zu einer Anreicherung eines der beiden Diastereomere durch Kristallisation. Es wird, im Gegensatz zu den Experimenten in polaren Lösungsmitteln, das Dimer [**-125**]<sub>2</sub> gebildet, in der sich die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) ebenfalls relativ zur absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum Si einstellt. Den beiden zum Dimer aggregierten Lithiumalkylen (*R,R*)-**125** und (*S,S*)-**125** kann jeweils für sich die relative Konfiguration *like* (*l*) zugeordnet werden (Abbildung 61).

Das vorliegende Beispiel zeigt, dass sich bei einem Wechsel von Monomer zum Dimer, z. B. durch Wechsel des Lösungsmittels, die sterischen Wechselwirkungen entscheidend ändern. Dadurch kann es zur Ausbildung der entgegengesetzten Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum kommen (siehe Kapitel 4.3.3).



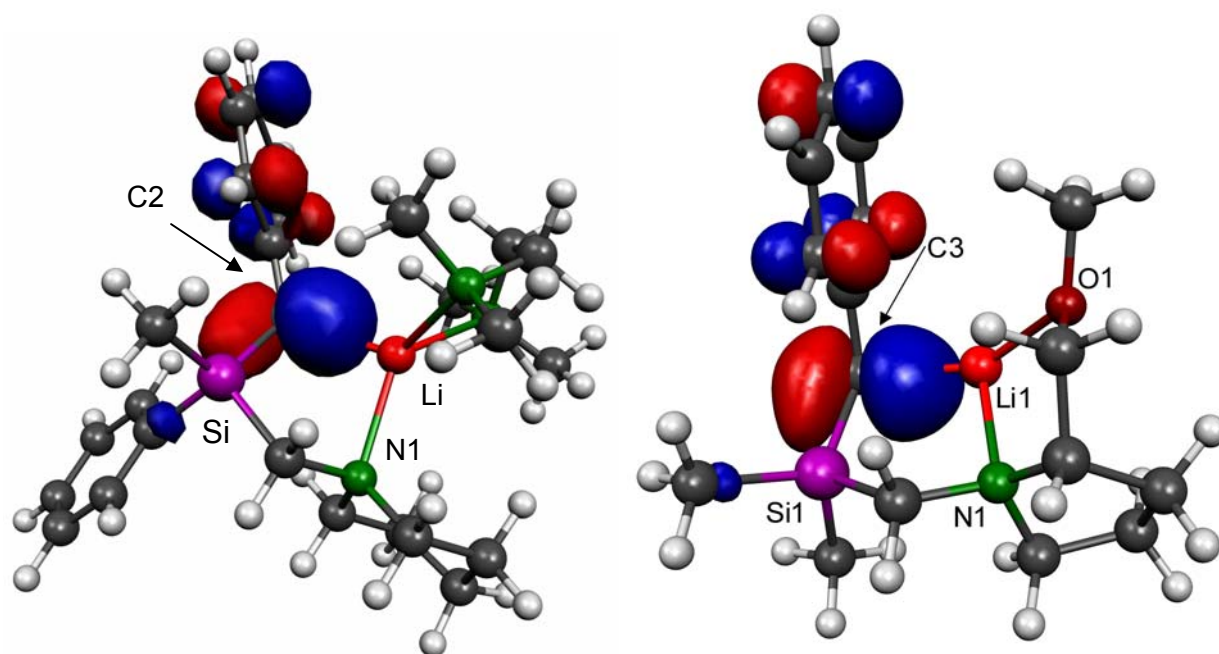
**Abbildung 61** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung  $[l\text{-}125]_2$  im Kristall (Schakal-Darstellung [94]).

Welche Konsequenzen können für Umsetzungen der lithiierten Verbindung **125** gezogen werden, um möglichst hohe Diastereomerenverhältnisse zu erhalten?

- Bei Verwendung polarer Lösungsmittel ist die Konfiguration bei tiefen Temperaturen stabil, während sie in unpolaren Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen stabil sein sollte.
- In polaren Lösungsmitteln ist meist nicht klar, bei welcher Temperatur das Gleichgewicht „eingefroren“ ist. Daher sind die Reaktionsmechanismen nicht so eindeutig.
- In unpolaren Lösungsmitteln spielt die Lage des Gleichgewichts eine entscheidende Rolle, da es bei höheren Temperaturen „eingefroren“ wird.
- Im Falle des Dimers konkurrieren wahrscheinlich mehrere Reaktionsmechanismen miteinander, auf die nur schwer Einfluss zu nehmen ist.
- Die höchsten Diastereomerenverhältnisse erhält man im Lösungsmittel Tetrahydrofuran, indem man das Gleichgewicht durch große koordinierende Reste auf eine Seite drängt, dann bei tiefen Temperaturen „einfriert“ und anschließend die Abfangreaktion durchführt.

#### 4.3.7.3. Betrachtungen zur Selektivität und zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen von *u*-125·TMEDA

In der Frage nach den Selektivitäten wurde das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des energie-optimierten Systems *u*-125·TMEDA, das eine pyramidalisierte „carbanionische“ Einheit aufweist, visualisiert (Abbildung 62) und mit dem HOMO der Benzyl lithium-Verbindung (*R,S*)-117 (siehe Kapitel 2.4) verglichen, das eine planare „carbanionische“ Einheit aufweist.



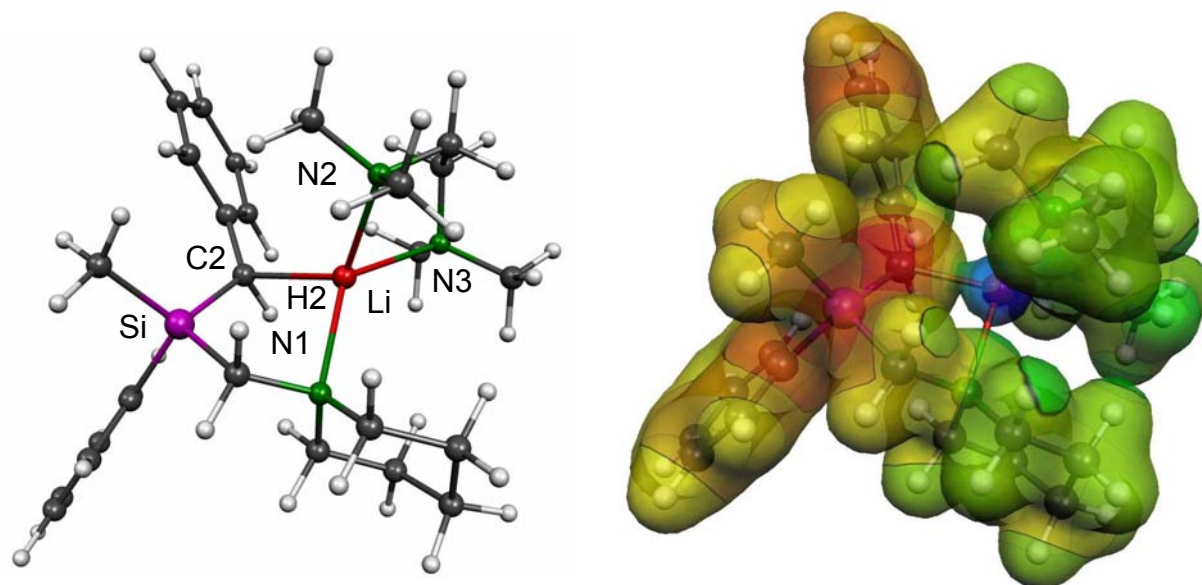
**Abbildung 62** B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur und Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der monomeren Verbindung *u*-125·TMEDA und im Vergleich dazu von Verbindung (*R,S*)-117 (Molekel-Darstellung[114])

Beim Blick auf das HOMO von *u*-125·TMEDA ergibt sich nicht das in Lehrbüchern oft verwendete Bild eines „Carbanions“ mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar.[127] Die in etwa gleich großen Orbitalkoeffizienten an C(2) sollten den Angriff eines Elektrophils von beiden Seiten der Ebene der „carbanionischen“ Einheit [aufgespannt durch C(2), Si, C(4) und H(2)] nahezu gleich wahrscheinlich machen. Aufgrund der starken Pyramidalisierung der „carbanionischen“ Einheit ist

eher eine Reaktion unter Retention der Konfiguration zu erwarten, da durch diese starke „Abwinkelung“ die Rückseite (die dem Lithium abgewandte Seite) für einen Angriff des Elektrophils auf das Kohlenstoff-Zentrum C(2) erschwert zugänglich ist und die Vorderseite „geöffnet“ wird.

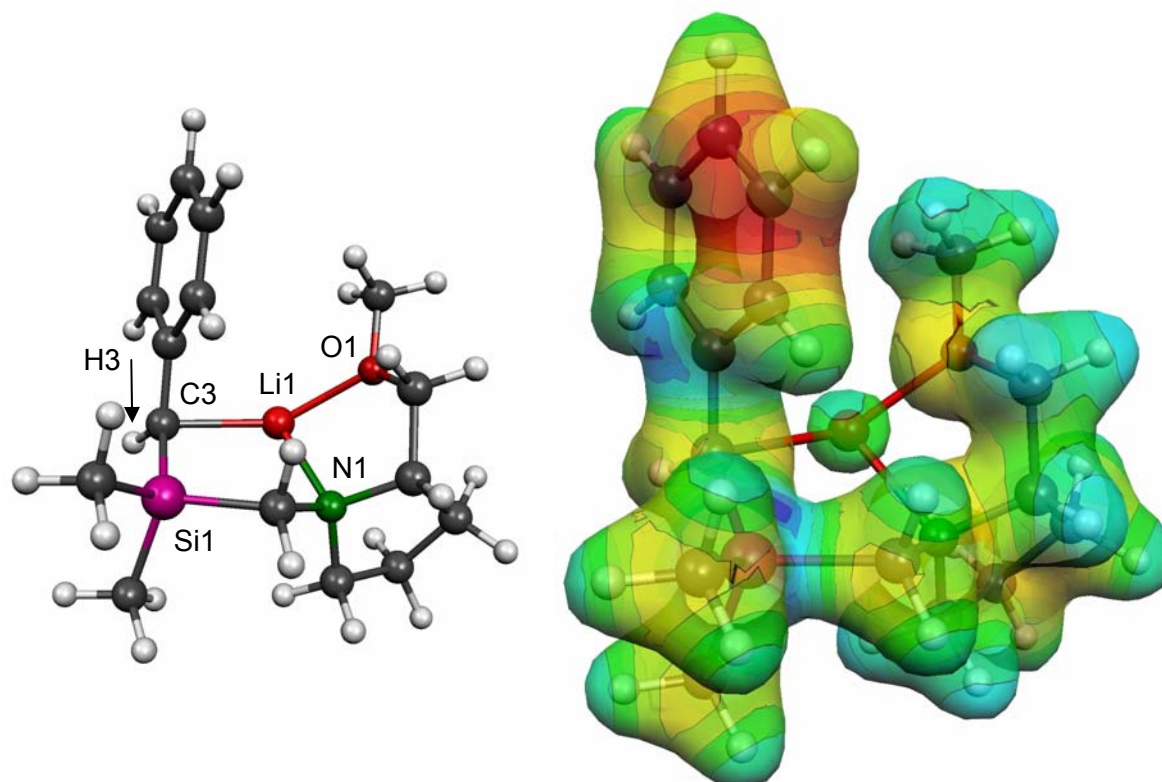
Im Vergleich dazu weist Struktur (*R,S*)-**117** eine planare „carbanionische“ Einheit auf, das Lithium-Zentrum ist durch zweifache Koordination des optisch aktiven Amins SMP auf einer Seite der Ebene am metallierten Kohlenstoff-Zentrum fixiert und nur auf der zum Lithium-Atom gegenüberliegenden Seite der Ebene für Elektrophile zugänglich. Daraus ergibt sich bei Struktur (*R,S*)-**117** ein rückseitiger Angriff durch Elektrophile, die bei tiefen Temperaturen selektiv unter Inversion der Konfiguration am Kohlenstoff-Zentrum C(3) reagieren. Für Verbindung *u*-**125**·TMEDA ist die Seite für einen Angriff von Elektrophilen nicht in solchem Maße eindeutig.


Die Benzylolithium-Verbindung *u*-**125**·TMEDA weist mit  $348^\circ$  eine ungewöhnlich kleine Winkelsumme an der „carbanionischen“ Einheit auf. Dies geht einher mit einer Pyramidalisierung am metallierten Kohlenstoff-Zentrum. Die Gründe dieser „Abwinkelung“ sind nicht offensichtlich. Die unterschiedliche Koordinationszahl der Lithium-Zentren sollte nicht der entscheidende Faktor für die Struktur des benzylichen Kohlenstoff-Zentrums sein, da auch Kristallstrukturen von (*R,S*)-**117** mit zusätzlichen koordinierenden Ethern oder Aminen als Liganden planare Benzyleinheiten aufweisen.[85] Betrachtet man das elektrostatische Potential des energie-optimierten Systems *u*-**125**·TMEDA, so fällt auf, dass sich die negative Ladung besonders am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2), aber auch an den Kohlenstoff-Zentren C(5) und C(6) des benzylichen Phenyl-Substituenten und an den Kohlenstoff-Zentren C(9) und C(10) des Phenyl-Substituenten am Silicium-Zentrum konzentriert (Abbildung 63). Dies verdeutlicht die große Stabilisierung durch die beiden Phenyl-Substituenten und bietet eine mögliche Erklärung für die starke Pyramidalisierung an der „carbanionischen“ Einheit:  $348^\circ$  im Kristall;  $344^\circ$  im energie-optimierten Modell-System.



**Abbildung 63** B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur des monomeren *u*-125-TMEDA, Visualisierung des elektrostatischen Potentials, abgebildet auf einer Isofläche ( $\rho = 0.04$ ) der Elektronendichte (Molekel-Darstellung [114]); elektrostatisches Potential  $V$  [a. u.]:  $V_{\min} = -0.56517$   $V_{\max} = 0.86348$ .

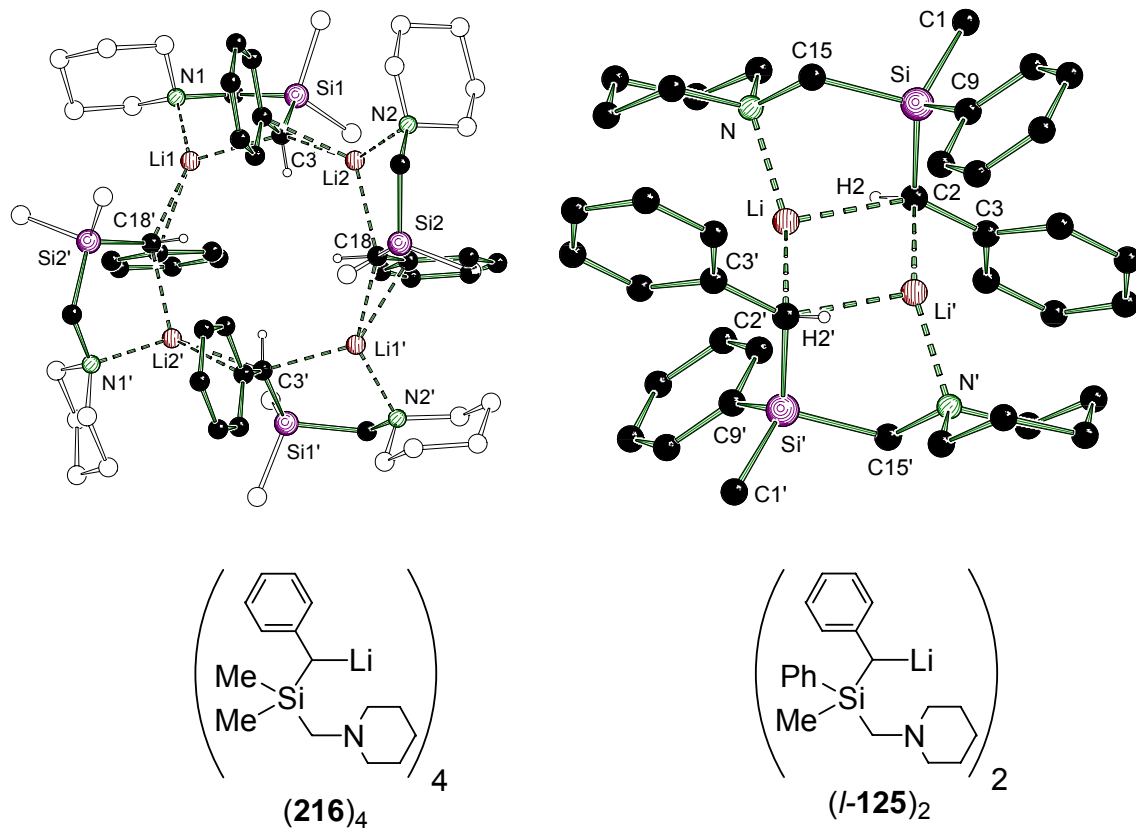
Im Vergleich dazu ist in Abbildung 64 das elektrostatische Potential des energie-optimierten Systems (*R,S*)-117 dargestellt. Im Gegensatz zur Struktur *u*-125-TMEDA ist in diesem Fall ist die negative Ladung vor allem an den *ortho*- und *para*-Kohlenstoff-Zentren des aromatischen Systems konzentriert. Dies verdeutlicht den Stabilisierungseffekt des Phenylrings und gibt eine Erklärung für die Planarität des metallierten Kohlenstoff-Zentrums C(3) (Winkelsumme der "carbanionischen" Einheit:  $360^\circ$  im Kristall,  $355^\circ$  im energie-optimierten Modell-System).



**Abbildung 64** B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur des monomeren (*R,S*)-**117**, Visualisierung des elektrostatischen Potentials, abgebildet auf einer Isofläche ( $\rho = 0.04$ ) der Elektronendichte (*Molekel-Darstellung* [114]); elektrostatisches Potential  $V$  [a. u.]:  $V_{\min} = -0.285834$    $V_{\max} = 0.332373$ .

Diese unterschiedlichen Effekte durch den Austausch von Methyl zu Phenyl am Silicium-Zentrum werden besonders deutlich, wenn man die Festkörperstrukturen von (**216**)<sub>4</sub> und (*l*-**125**)<sub>2</sub> vergleicht. Während (**216**)<sub>4</sub> ein Tetramer mit planarer Benzyleinheit ausbildet, findet man für (*l*-**125**)<sub>2</sub> ein Dimer mit der bisher größten Abwinkelung einer lithiierten Benzyleinheit (Abbildung 65).





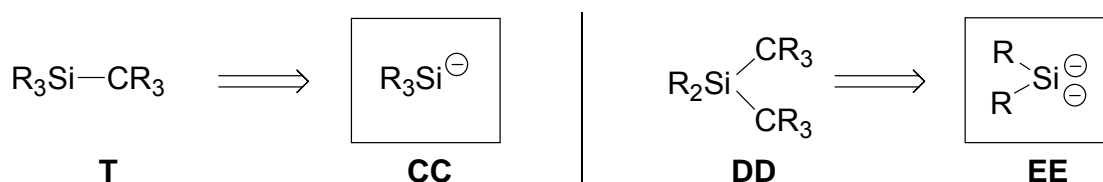
**Abbildung 65** Tetramer **(216)<sub>4</sub>** mit planarer Benzyleinheit (links) im Vergleich zum Dimer **(*l*-125)<sub>2</sub>** mit stark abgewinkelter Benzyleinheit (rechts).

## 5. Zusammenfassung/Summary

### 5.1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Themengebiet der **Silyllithium-** und Alkylolithium-Verbindungen – im Speziellen **Benzylolithium-Verbindungen**. Im Mittelpunkt der Betrachtungen standen hierbei die Untersuchung der **Reaktivität**, die Bestimmung von **Selektivitäten** und die Untersuchung des **stereochemischen Verlaufs** der Transformationen dieser Verbindungen. Zur Unterstützung der experimentellen Studien wurden quantenchemische Berechnungen mit einbezogen.

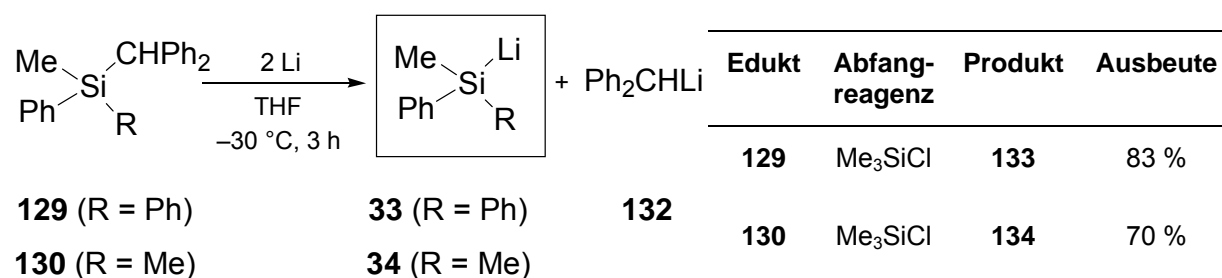
Es konnte dabei zunächst eine geeignete Darstellungsmethode für Silyllithium-Verbindungen über den Weg der **Si–C-Bindungsspaltung** mit elementarem Lithium entwickelt werden, die einen alternativen Zugang zu aryl-substituierten und (aminomethyl)-funktionalisierten Silyllithium-Verbindungen durch Abspaltung von Lithiodiphenylmethan ermöglicht. Auf diese Weise konnten Synthesebausteine bzw. Synthone vom Typ **CC** und **EE** entwickelt werden (Schema 51).



R = Organyl

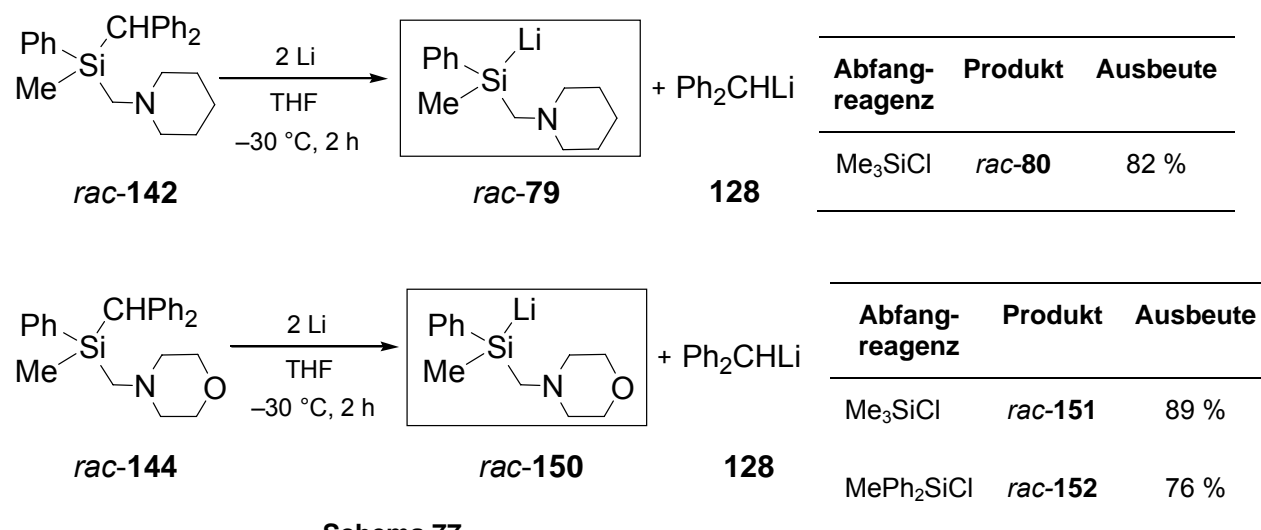
Schema 51

Es konnte gezeigt werden, dass sich die nichtfunktionalisierten, einfach (diphenylmethyl)-substituierten Silane **129** und **130** in guten Ausbeuten mit elementarem Lithium zu den entsprechenden Silyllithium-Verbindungen **33** und **34** umsetzen ließen (Schema 76). Ein Spaltungsversuch von Trimethyl(diphenylmethyl)silan mit elementarem Lithium führte hingegen nicht zum Erfolg.



Schema 76

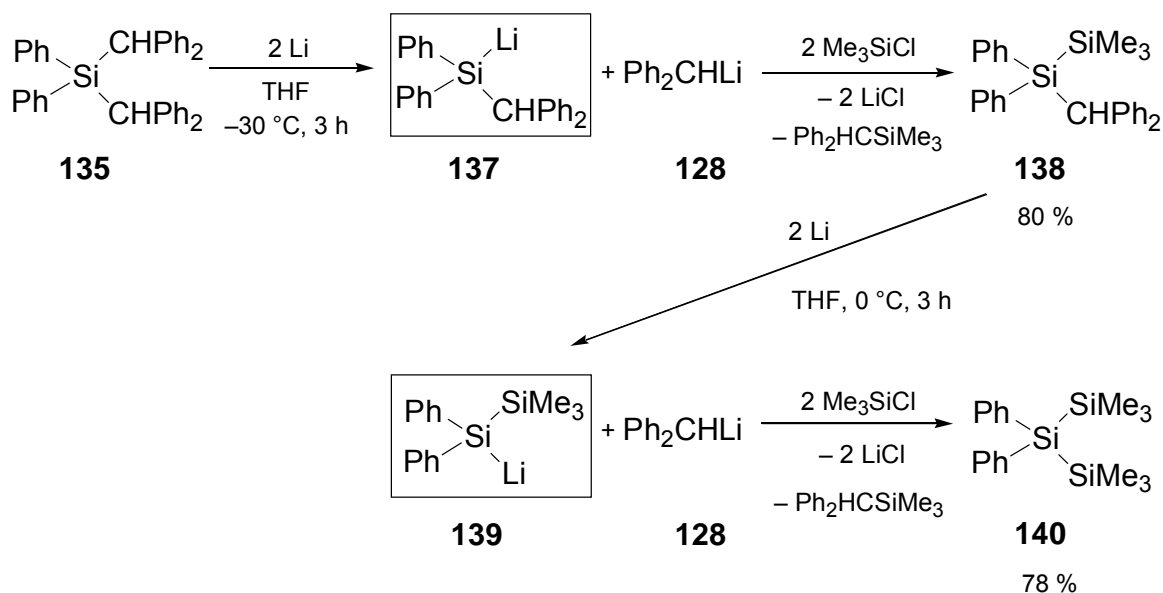
Bei den funktionalisierten, einfach (diphenylmethyl)-substituierten Silanen *rac*-**142** und *rac*-**144** gelang ebenfalls die Darstellung der entsprechenden Silyllithium-Verbindungen *rac*-**79** und *rac*-**150** durch Si–C-Bindungsspaltung. *rac*-**142** und *rac*-**144** sind chiral und können daher zugleich Vorstufen für enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindungen sein (Schema 77).



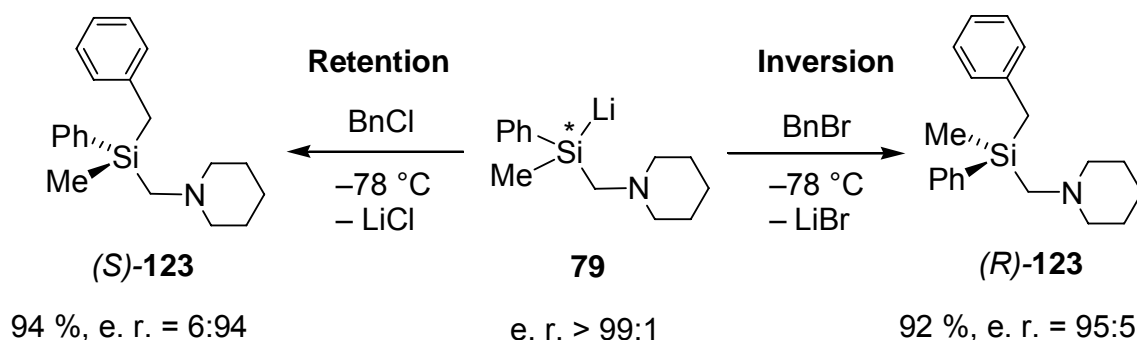
Schema 77

Während sich *rac*-**142** als eine sehr hydrolyseempfindliche Substanz herausstellte, konnte für das deutlich stabilere Silan *rac*-**144** eine geeignete und schnelle Analysenmethode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheiten als Voraussetzung für eine Racematspaltung entwickelt werden. *rac*-**144** ist somit eine mögliche Vorstufe für die erstmalige Darstellung von enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindungen durch die Methode der Si–C-Spaltung.

Bei dem nichtfunktionalisierten, zweifach (diphenylmethyl)-substituierten Silan **135** gelang die selektive Spaltung zur entsprechenden Silyllithium-Verbindung **137**. Nach Isolierung und Aufarbeitung des Abfangproduktes **138** wurde dieses für eine weitere Spaltungsreaktion mit elementarem Lithium eingesetzt, wobei das zweite (Diphenylmethyl)-Fragment unter Bildung der Silyllithium-Verbindung **139** abgespalten werden konnte. Mit dieser Reaktion ist es somit möglich, in einer zweistufigen Synthesefolge zwei verschiedene Substituenten in das System einzuführen (Schema 78). Dabei ist besonders bemerkenswert, dass eine Si–C-Bindung und nicht die Si–Si-Bindung der Verbindung **138** gespalten wird.

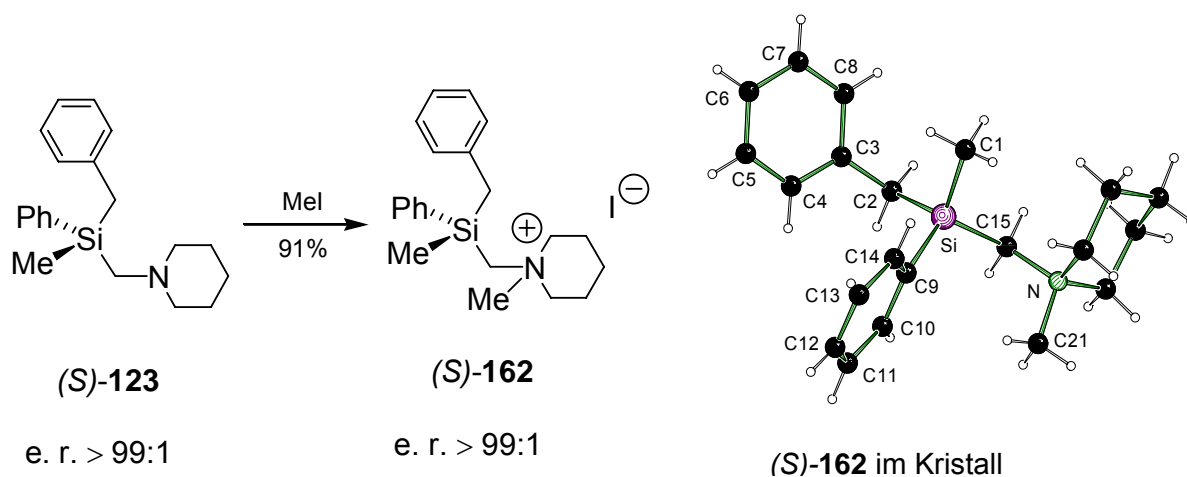


Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit standen Studien zum stereochemischen Reaktionsverlauf der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79**, die durch Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans (*S*)-**83** bzw. (*R*)-**83** zugänglich ist. Unter der Annahme, dass die Si–Si-Bindung von (*S*)-**83** unter Retention der Konfiguration gespalten wird, verläuft die Umsetzung von **79** mit **Benzylchlorid** unter **Retention** zum Benzylsilan (*S*)-**123**. Die analoge Umsetzung mit **Benzylbromid** ergibt hingegen unter **Inversion** das Benzylsilan (*R*)-**123**. Die erhaltenen Enantiomerenverhältnisse von 6:94 im Falle von Benzylchlorid bzw. von 95:5 im Falle von Benzylbromid konnten mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Versetzen der Proben mit (*S*)-Mandelsäure bestimmt werden (Schema 129).



Schema 129

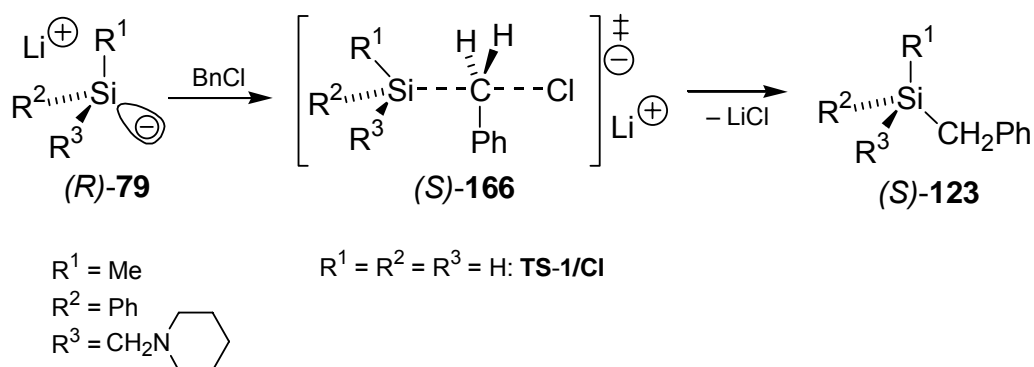
Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen von **(S)-123** und **(R)-123** erfolgten über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids **(S)-162** (Abbildung 29). Verbindung **(S)-162** wurde einerseits aus einer enantiomerenreinen Probe von **(S)-123**, dargestellt durch Racematspaltung, und andererseits aus einer enantiomerenreinen Probe von **(S)-123**, erhalten durch mehrmaliges Umkristallisieren des zu 94:6 angereicherten Benzylsilans **(S)-123** als Hydrochlorid, synthetisiert (Schema 130).



Schema 130

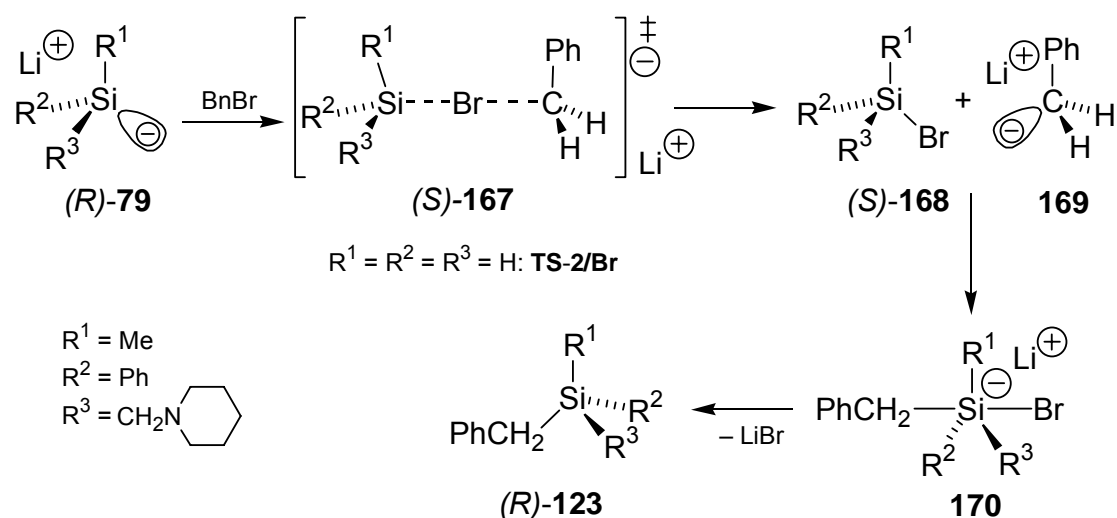
Unter der Annahme der Spaltung des Disilans **(S)-83** unter Retention zu **79** können als Erklärung für diese ungewöhnlichen stereochemischen Verläufe zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen herangezogen werden. Die einzelnen Reaktionsschritte müssen sehr selektiv verlaufen, da die Produkte in sehr guten Ausbeuten unter hohen Enantiomerenverhältnissen gebildet werden. Bei der

Reaktion der Silyllithium-Verbindung **79** mit Benzylchlorid, die unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum abläuft, greift das nucleophile Silicium-Zentrum der Silyllithium-Verbindung (*R*)-**79** am elektrophilen Kohlenstoff-Atom des Benzylchlorids an. Der durchlaufene pentakoordinierte Übergangszustand ( $S_N2$ -Reaktion am Kohlenstoff-Zentrum) führt unter Substitution des Chlorids am benzylicen Kohlenstoff-Zentrum zur Bildung von (*S*)-**123** unter Retention der Konfiguration (Schema 90).



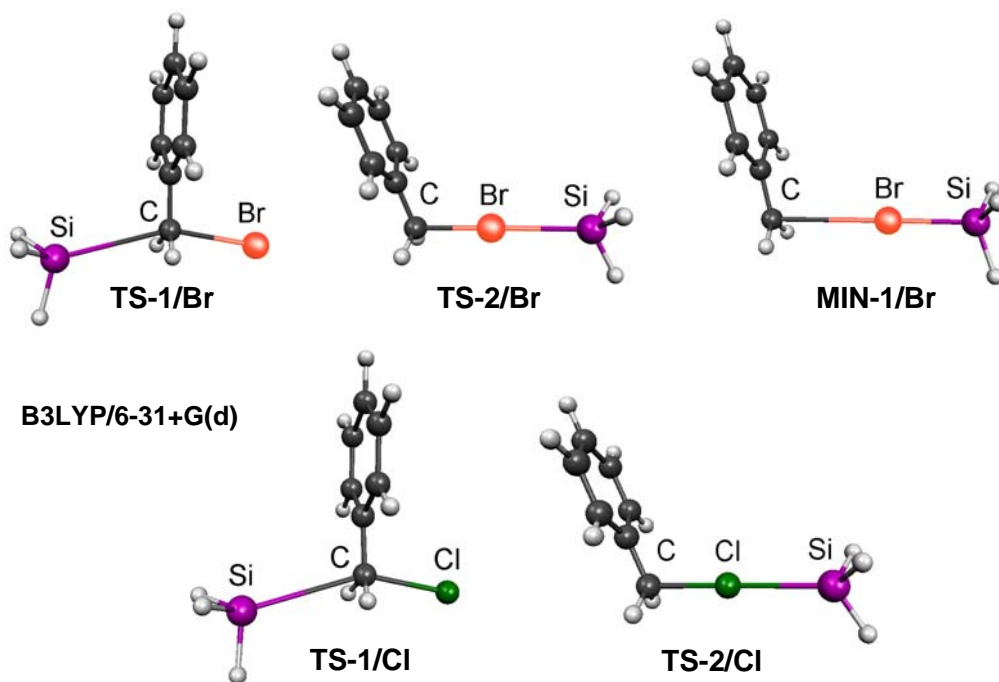
**Schema 90** Mögliche Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf von (*R*)-**79** mit Benzylchlorid:  $S_N2$ -Reaktion unter Retention am Silicium-Zentrum.

Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion der Silyllithium-Verbindung (*R*)-**79** mit Benzylbromid unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum. Zunächst kommt es zu einem unter Retention ablaufenden Brom-Lithium-Austausch, der über den Übergangszustand von der Gestalt eines  $\sigma$ -Komplexes zur Bildung des enantiomerenreinen Bromsilans (*S*)-**168** und des Lithiumalkyls **169** führt. Anschließend erfolgt unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum eine Additions-Eliminierungs-Reaktion über eine pentakoordinierte Zwischenstufe. Die gesamte Reaktionsabfolge verläuft damit unter Inversion (Schema 91).



**Schema 91** Mögliche Erklärung zum stereochemischen Reaktionsverlauf von *(R)*-79 mit Benzylbromid: Nach Brom-Lithium-Austausch Substitution über die pentakoordinierte Zwischenstufe **170** unter Inversion am Silicium-Zentrum.

DFT-Berechnungen an den Modell-Systemen  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$ , bei denen die wichtigsten stationären Punkte quantenchemisch lokalisiert wurden, stützen die beiden vorgeschlagenen Mechanismen. Die stationären Punkte wurden mittels der *Self-Consistent Reaction Field* (SCRF) Methode, basierend auf dem *Onsager-Modell*, im Solvens Tetrahydrofuran energie-optimiert und für die erhaltenen Strukturen die Energien zusätzlich mit dem *Polarizable Conductor Calculation Model* (CPCM) berechnet. Im Falle von Benzylchlorid liegt der Übergangszustand **TS-2/Cl** für einen Chlor-Lithium-Austausch an diesem System um 12.9 kJ/mol höher als der alternative Reaktionsweg über eine direkte Substitution des Halogenids (**TS-1/Cl**). Ein at-Komplex konnte nicht als Minimum lokalisiert werden. Für Benzylbromid kehren sich die energetischen Verhältnisse jedoch um und der Brom-Lithium-Austausch (**TS-2/Br**) wird um 9.5 kJ/mol energetisch gegenüber der Substitution (**TS-1/Br**) begünstigt. In diesem Fall kann der at-Komplex **MIN-1/Br** als ein Minimum charakterisiert werden.



**Abbildung 30** Molekel-Plots[114] der berechneten stationären Punkte für die studierten Modell-Systeme  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$ .

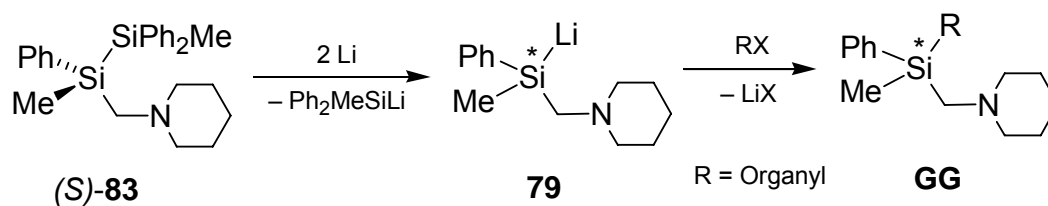
**Tabelle 16** Relative Energien  $E_{\text{rel}}$  der berechneten stationären Punkte aus Abbildung 30.

Relative Energien $E_{\text{rel}}$ [+Nullpunktkorrektur (ZPVE)] [kJ/mol]					
Methode	TS-1/Br	TS-2/Br	MIN-1/Br	TS-1/Cl	TS-2/Cl
Onsager	19.3	0	-27.2	0	1.0
CPCM <sup>[a]</sup>	9.5	0	-38.4	0	12.9

[a] Die Energiewerte für die Nullpunktkorrektur (ZPVE) resultieren aus den Frequenz-Berechnungen mit dem Onsager-Modell.

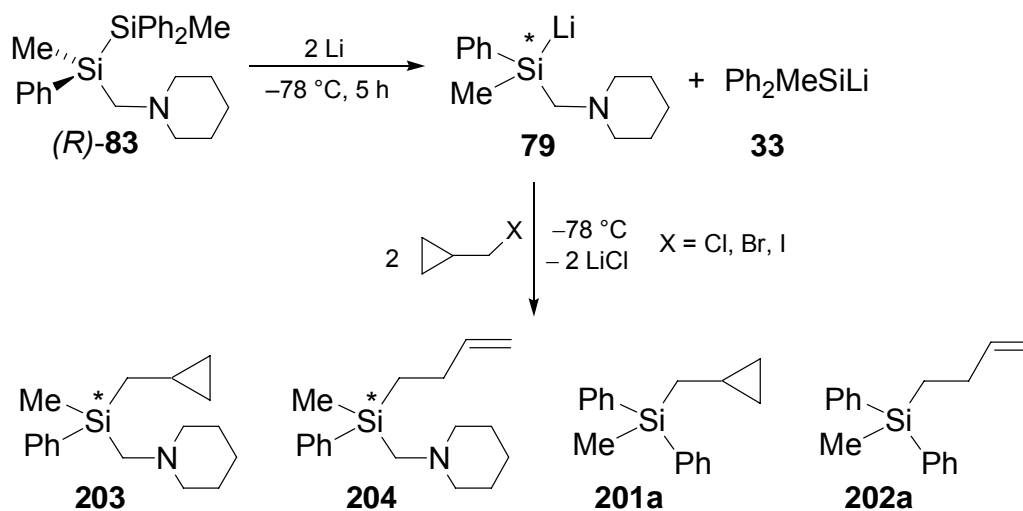
Für weitere Untersuchungen des stereochemischen Reaktionsverlaufs der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** wurden als Abfangreagenzien **Allylhalogenide**, primäre Alkylhalogenide (**Ethylhalogenide**, **n-Butylhalogenide**) und sekundäre Alkylhalogenide (**Cyclopentylhalogenide**, **Cyclohexylhalogenide**) sowie (**Cyclopropylmethyl**)halogenide eingesetzt, die auch als Radikalfänger fungieren (Schema 131).





Schema 131

Mit der Verwendung von **(Cyclopropylmethyl)**halogeniden sollte untersucht werden, ob neben den bereits vorgestellten möglichen Reaktionsmechanismen auch ein Reaktionsweg über radikalische Zwischenstufen durchlaufen wird (Schema 132). Es ist bekannt, dass das Cyclopropylcarbinyl-Radikal sehr schnell und praktisch irreversibel unter Ringöffnung zum 3-Butenyl-Radikal umlagert, so dass bei Ablauf über einen radikalischen Mechanismus Produkte mit „geöffnetem Ring“ zu beobachten sein sollten.



Relative Produktverhältnisse	X = Cl	X = Br	X = I
<b>203:204</b>	82:18	57:43	67:33
<b>201a:202a</b>	92:8	52:48	74:26

Schema 132

Sowohl bei der Verwendung von (Cyclopropylmethyl)chlorid als auch von (Cyclopropylmethyl)bromid und (Cyclopropylmethyl)iodid wurden die Verbindungen **203** und **201a** mit geschlossenem Cyclopropyl-Ring, als auch die Produkte **204** und **202a** beobachtet, die durch eine radikalische Ringöffnung gebildet wurden. Der Anteil der durch Radikalreaktionen gebildeten Produkte war bei Verwendung des Chloralkans am geringsten im Vergleich zum entsprechenden Alkylbromid bzw. Alkyliodid (Schema 132).

**Tabelle 27** Ausbeuten und Enantiomerenverhältnisse von **203** und **204** aus den Abfangreaktionen von **79** mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute <b>203</b>	Ausbeute <b>204</b>	e. r. <b>203</b>	e. r. <b>204</b>
(Cyclopropylmethyl)chlorid	61 %	13 %	6:94	49:51
(Cyclopropylmethyl)bromid	46 %	34 %	87:13	56:44
(Cyclopropylmethyl)iodid	43 %	21 %	63:37	56:44

Die Produkte der Umsetzung von **79** mit den anderen Alkylhalogeniden können, wie in Tabelle 24 gezeigt, in drei Gruppen eingeteilt werden: a) Produkte, die in hohen Ausbeuten und hohen Enantiomerenverhältnissen resultieren, b) Produkte, die in niedrigen Ausbeuten und niedrigen Enantiomerenverhältnissen resultieren und c) Produkte, die in hohen Ausbeuten und niedrigen Enantiomerenverhältnissen resultieren.

**Tabelle 24** Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit verschiedenen Alkylhalogeniden.

Abfangreagenz	Ausbeute	e. r.	Einteilung der Produkte
Benzylchlorid	94 %	94:6	<b>Hohe Ausbeuten und hohe Enantiomerenverhältnisse</b>
Benzylbromid	92 %	5:95	
<i>n</i> -Butylchlorid	98 %	3:97	
Ethylbromid	56 %	56:44	<b>Niedrige Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse</b>
Ethyljodid	30 %	65:35	
<i>n</i> -Butyljodid	69 %	54:46	
Cyclopentylbromid	40 %	34:66	
Cyclohexylchlorid	37 %	75:25	
Cyclohexylbromid	41 %	37:63	<b>Hohe Ausbeuten und niedrige Enantiomerenverhältnisse</b>
<i>n</i> -Butylbromid	84 %	66:34	
Cyclopentylchlorid	85 %	75:25	
Allylchlorid	94 %	74:26	
Allylbromid	92 %	28:72	
Allyljodid	82 %	31:69	

Aufgrund dieser experimentellen Beobachtungen lassen sich folgende Aussagen treffen:

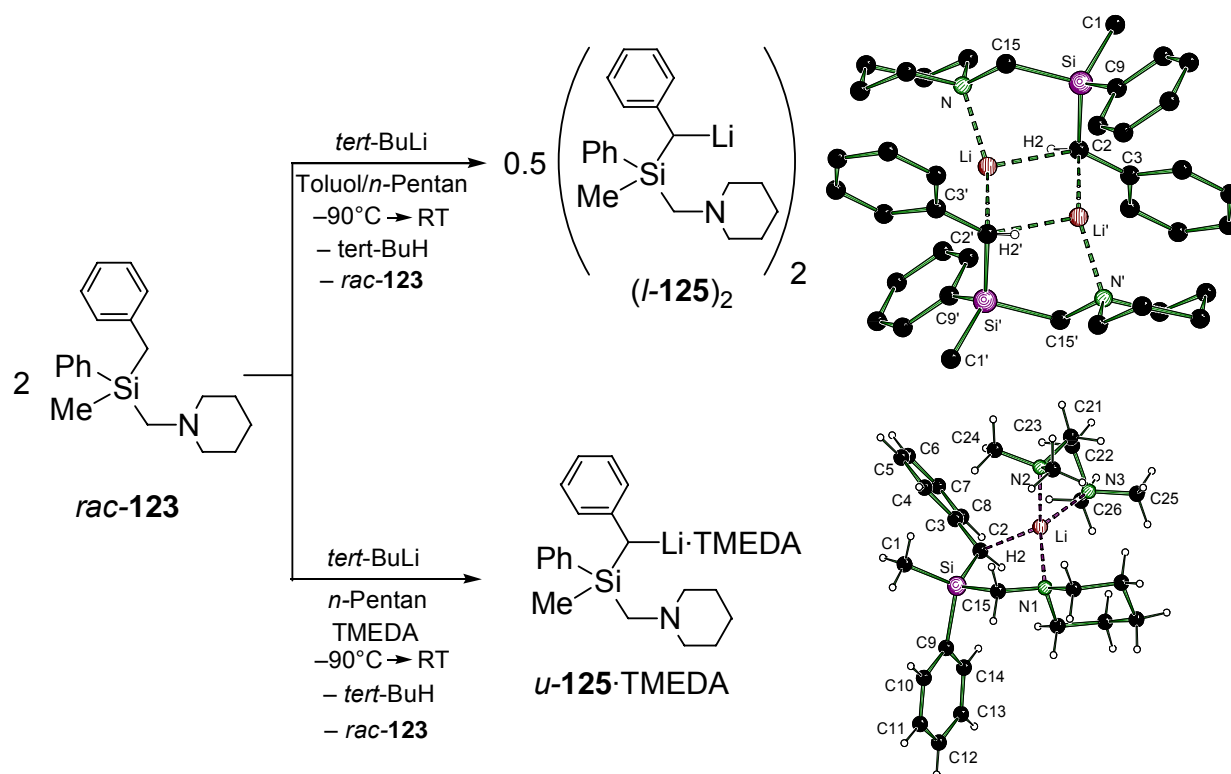
- Die Umsetzungen mit Chloralkanen ergaben im Vergleich zu den entsprechenden Brom- und Iodalkanen stets Produkte mit entgegengesetzter Konfiguration am Silicium-Zentrum.
- Für die Abfangreaktionen mit Benzylchlorid, Benzylbromid und *n*-Butylchlorid konnten sowohl hohe Ausbeuten als auch hohe Enantiomerenverhältnisse bestimmt werden, die sich auf sehr selektiv ablaufende Reaktionen über einen S<sub>N</sub>2-Mechanismus bzw. schnellen Halogen-Lithium-Austausch zurückführen lassen.
- Bei den **Alkylchloriden** lassen sich die schlechteren Enantiomerenverhältnisse bei Allylchlorid und den sekundären Alkylchloriden durch Radikalreaktionen erklären, die in Konkurrenz zur S<sub>N</sub>2-Reaktion ablaufen.

- Bei den verwendeten Alkyl**bromiden** und Alkyl**iodiden** konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden, inwieweit radikalische Mechanismen mit einem Lithium-Halogen-Austausch bzw. gegebenenfalls mit einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus konkurrieren.
- Niedrige Enantiomerenverhältnisse und niedrige Ausbeuten lassen sich erklären durch miteinander konkurrierende Reaktionsmechanismen und die Ausbildung von Kopplungsprodukten, die z. B. auf einen sehr langsam ablaufenden Lithium-Halogen-Austausch zurückzuführen sind.

**Tabelle 29** Konkurrierende Reaktionsmechanismen bei der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung **79** mit Alkylchloriden, -bromiden bzw. -iodiden.

Abfangreagenz	S <sub>N</sub> 2	Halogen-Lithium-Austausch über einen at-Komplex	radikalischer Mechanismus
Alkylchlorid	vorherrschend	unterdrückt	Konkurrenz zu S <sub>N</sub> 2
Alkylbromid	Konkurrenz zu at-Komplex	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex
Alkyliodid	unterdrückt	vorherrschend	Konkurrenz zu at-Komplex

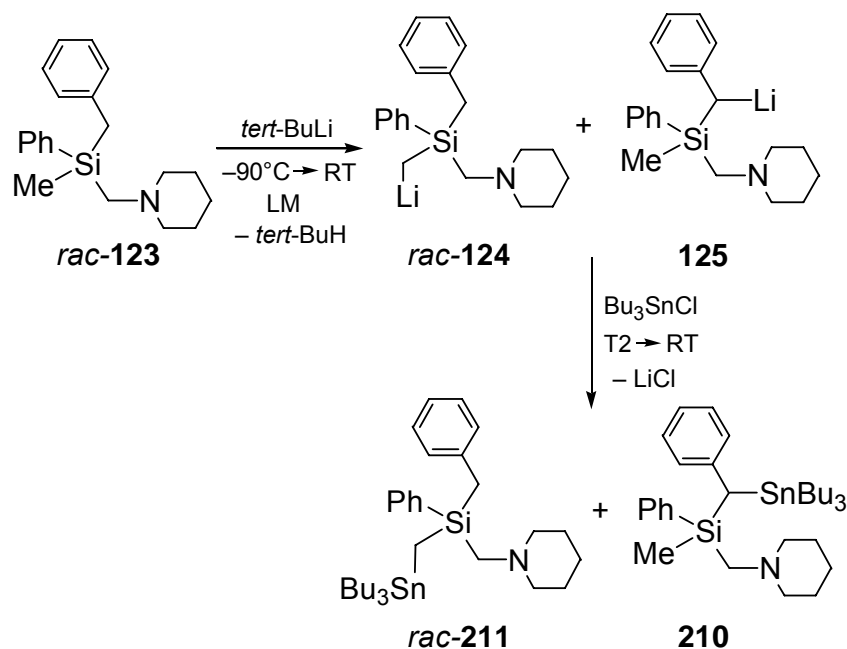
Ausgehend von *rac*-**123** konnten durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium die beiden Benzylolithium-Verbindungen (*l*-**125**)<sub>2</sub> und *u*-**125**·TMEDA in Form von Kristallen gewonnen werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Schema 133).



Schema 133

Aus der dimeren Molekülstruktur von (*l*-**125**)<sub>2</sub> und der monomeren Molekülstruktur von *u*-**125**·TMEDA wird deutlich, dass sich die absolute Konfiguration am metallierten Kohlenstoff-Zentrum C(2) jeweils relativ zur absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum Si einstellt. Während man bei (*l*-**125**)<sub>2</sub> zwei zum Dimer aggregierte Lithiumalkyle (*R,R*)-**125** und (*S,S*)-**125** findet, denen jeweils für sich die relative Konfiguration *like* (*l*) zugeordnet werden kann, ergibt sich bei *u*-**125**·TMEDA die entgegengesetzte relative Konfiguration *unlike* (*u*). Im Dimer kommt es zur Ausbildung der *like* Anordnung, da hier die sterischen Wechselwirkungen der vier Phenylgruppen minimiert werden. Auffällig bei beiden Strukturen ist, dass das metallierte Kohlenstoff-Zentrum C(2) für Benzylolithium-Verbindungen ungewöhnlich stark pyramidalisiert ist. Die Winkelsummen der „carbanionischen“ Einheit, bestehend aus Si, C(2), C(3) und H(2) betragen  $341^{\circ}$  im Falle von (*l*-**125**)<sub>2</sub> und  $348^{\circ}$  im Falle von *u*-**125**·TMEDA. Sucht man in der Literatur nach bekannten (Lithiomethylphenyl)silanen, so zeigt sich, dass eine derart starke Pyramidalisierung für solche Benzylolithium-Verbindungen bisher noch nicht beobachtet wurde.

Ausgehend von *rac*-**123** wurden Metathesereaktionen mit Chlortributylstannan und Chlortrimethylsilan zur Untersuchung der Regioselektivität und Stereoselektivität in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Lösungsmittel durchgeführt. In Schema 122 ist die Metathesereaktion für das Abfangreagenz Chlortributylstannan gezeigt.



Schema 122

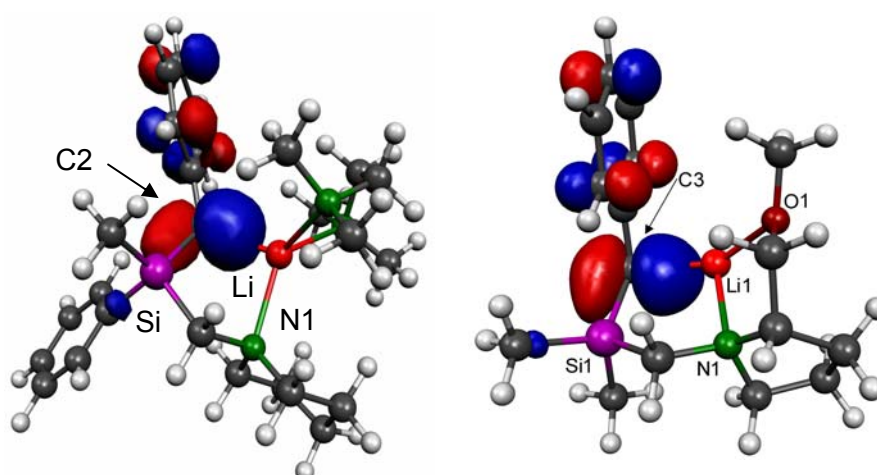
Die relativen Produktverhältnisse der beiden Regioisomere **210** und *rac*-**211** variierten je nach gewählten Reaktionsbedingungen. Das größte relative Produktverhältnis zugunsten der Verbindung **210** (11.0:1.0) bildete sich im polaren Lösungsmittel Tetrahydrofuran und das größte relative Produktverhältnis zugunsten der Verbindung *rac*-**211** (2.4:1.0) im unpolaren Lösungsmittel *n*-Pentan aus.

Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Diastereomerenverhältnisse von **210** vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur der Abfangreaktion erkannt werden. Bei tiefen Temperaturen im polaren Lösungsmittel Tetrahydrofuran wurden d. r.-Werte von bis zu 73:27 erhalten, die mit zunehmender Temperatur sanken und bei Raumtemperatur nur noch 53:47 betragen. Ebenfalls gute d. r.-Werte wurden bei Reaktionen in Diethylether unter Einsatz koordinierender Lösungsmittel, wie TMEDA oder Triethylamin, erhalten. In unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Pentan, wird beim Versetzen von *rac*-**123** mit *tert*-Butyllithium das Dimer (*l*-**125**)<sub>2</sub> gebildet. In diesem Fall

konnte eine Anreicherung des anderen Diastereomers in Abfangreaktionen beobachtet werden (d. r. = 42:58).

Mit Hilfe quantenchemischer Studien an den monomeren Benzyl lithium-Verbindungen *u*-**125**·TMEDA und *l*-**125**·TMEDA konnte gezeigt werden, dass das der Kristallstruktur *u*-**125**·TMEDA entsprechende Minimum **MIN-7** um 4 kJ/mol stabiler ist als das Minimum **MIN-8** von *l*-**125**·TMEDA. Diese Energiedifferenz ist nicht sehr groß, reicht jedoch für die Kristallisation von *u*-**125**·TMEDA bei Raumtemperatur als das thermodynamisch stabilere Produkt aus. Das im Experiment gefundene Diastereomerenverhältnis von Abfangprodukten lässt sich durch das „Einfrieren“ des Gleichgewichtes zwischen *u*-**125**·TMEDA und *l*-**125**·TMEDA in Lösung bei tiefen Temperaturen erklären.

In der Frage nach den Selektivitäten wurde das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des energie-optimierten Systems *u*-**125**·TMEDA, das eine pyramidalisierte „carbanionische“ Einheit aufweist, visualisiert (Abbildung 62) und mit dem HOMO der Benzyl lithium-Verbindung (*R,S*)-**117** (siehe Kapitel 2.4) verglichen, das eine planare „carbanionische“ Einheit aufweist. Während das planare System (*R,S*)-**117** unter Inversion reagiert, sollte für das pyramidale System *u*-**125**·TMEDA Retention zu erwarten sein. Ein Anknüpfungspunkt für zukünftige Studien wird sicherlich sein, wie ein planare oder pyramidale Benzyleinheit gezielt erzeugt werden kann.

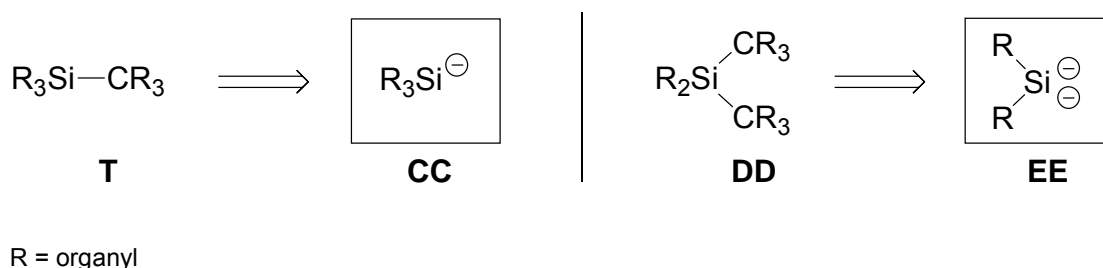


**Abbildung 62** B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Struktur und Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) der monomeren Verbindung *u*-**125**·TMEDA und im Vergleich dazu der Verbindung (*R,S*)-**117**.

## 5.2. Summary

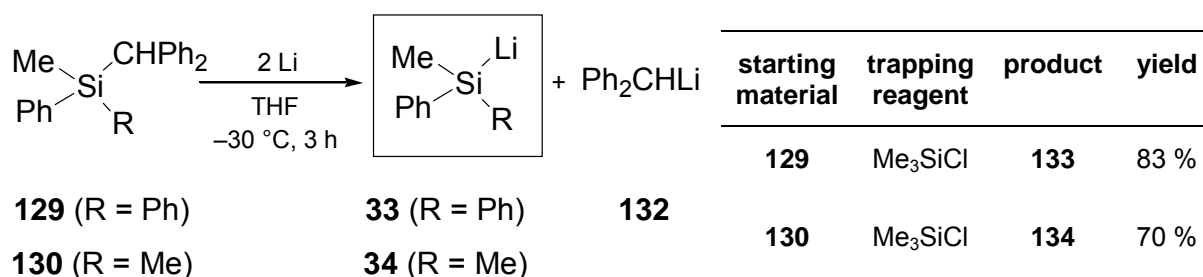
This work contributes to the understanding of **silyllithium** and **alkyllithium** – especially **benzylolithium** – **compounds**. Examination of **reactivity**, determination of **selectivities** and the clarification of the **stereochemical courses** of the reactions of these compounds were carried out. Quantum-chemical studies were also performed on these systems.

A synthesis of silyllithium compounds by means of Si–C bond cleavage with lithium metal was developed, which allows an alternative route to aryl-substituted and (aminomethyl)-functionalised silyllithium compounds via elimination of lithiodiphenylmethane. Thus the building blocks, or synthons, of types **CC** and **EE** could be synthesised (Scheme 51).



**Scheme 51**

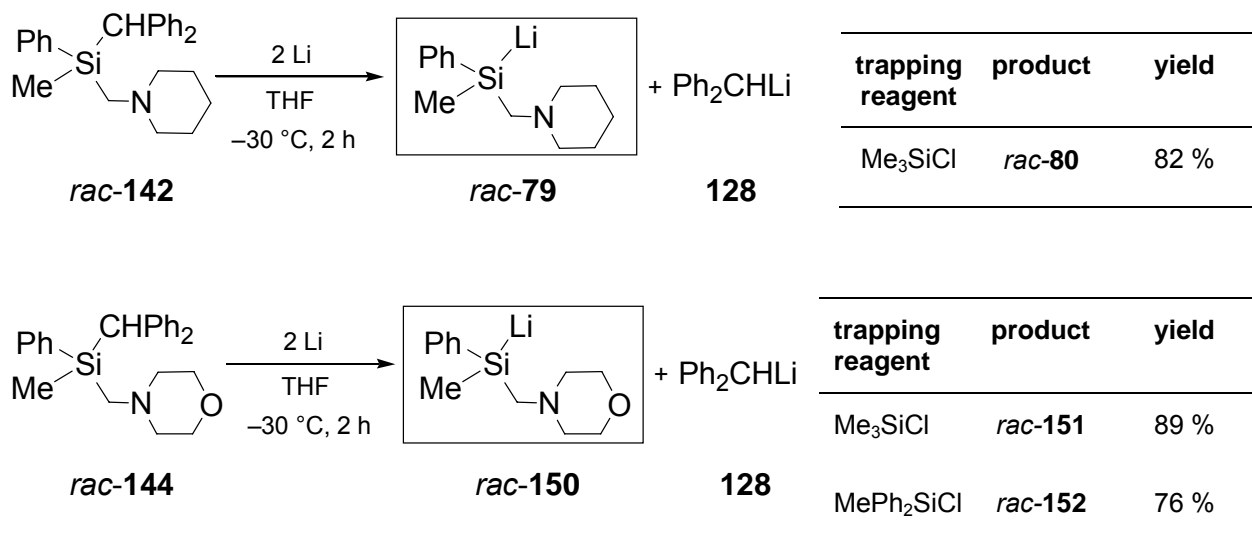
It was shown that the non-functionalised (diphenylmethyl)-substituted silanes **129** and **130** can be converted into the analogous silyllithium compounds **33** and **34** after reaction with lithium metal in good yields (Scheme 76). Attempts to effect cleavage of trimethyl(diphenylmethyl)silane with lithium metal were not successful, however.



**Scheme 76**



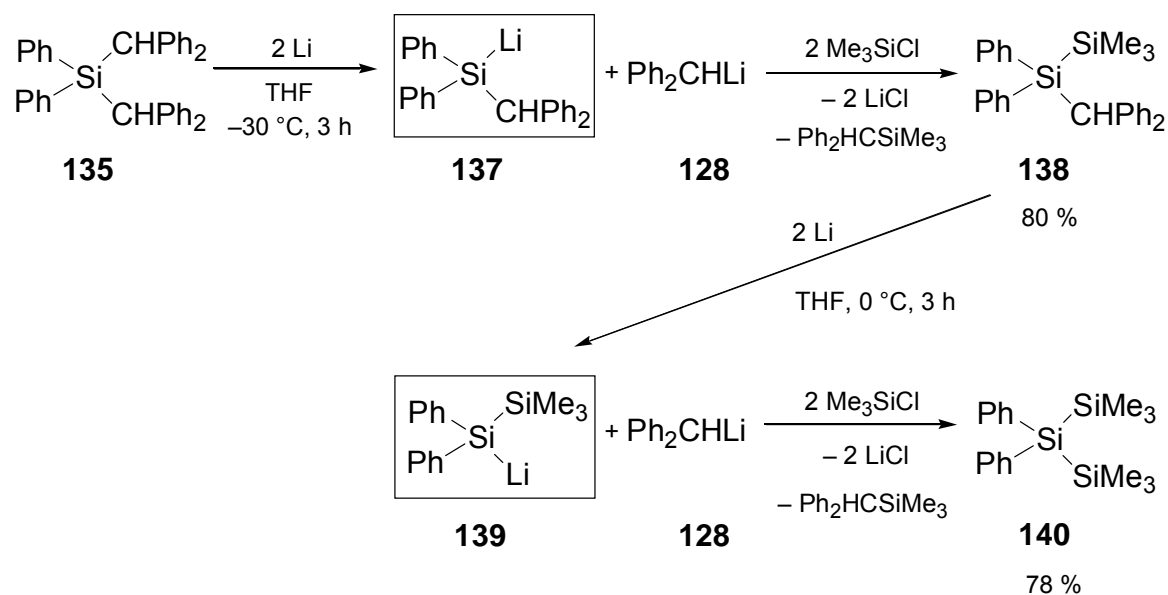
Furthermore, (aminomethyl)-functionalised (diphenylmethyl)-substituted silanes *rac-142* and *rac-144* could be converted to the corresponding silyllithium compounds *rac-79* and *rac-150* by Si–C bond cleavage. *rac-142* and *rac-144* are chiral compounds and potential precursors for enantiomerically enriched silyllithium compounds (Scheme 77).



Scheme 77

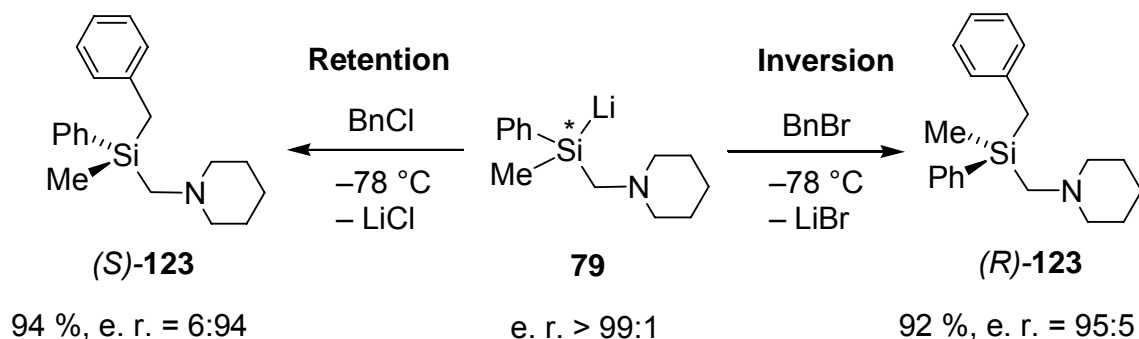
Although *rac-142* turned out to be very moisture-sensitive, it was possible to develop a suitably fast analysis method capable of detecting and distinguishing between the enantiomers of the substantially more stable *rac-144*. *rac-144* is thus a potential precursor for the synthesis of enantiomerically enriched silyllithium-compounds by way of Si–C bond cleavage.

The non-functionalised, bis(diphenylmethyl)-substituted silane **135** was selectively cleaved to obtain the corresponding silyllithium compound **137**. After isolation and work up, the trapping product **138** was further reacted with lithium metal, whereupon the second (diphenylmethyl)-fragment was eliminated to give the silyllithium-compound **139**. Conversion of this to **140** by reaction with chlorotrimethylsilane then forms the final step in a sequential synthesis of an asymmetrical trisilane from **135** (Scheme 78). It is noteworthy that a Si–C and not a Si–Si bond of compound **138** is cleaved on reaction with lithium.



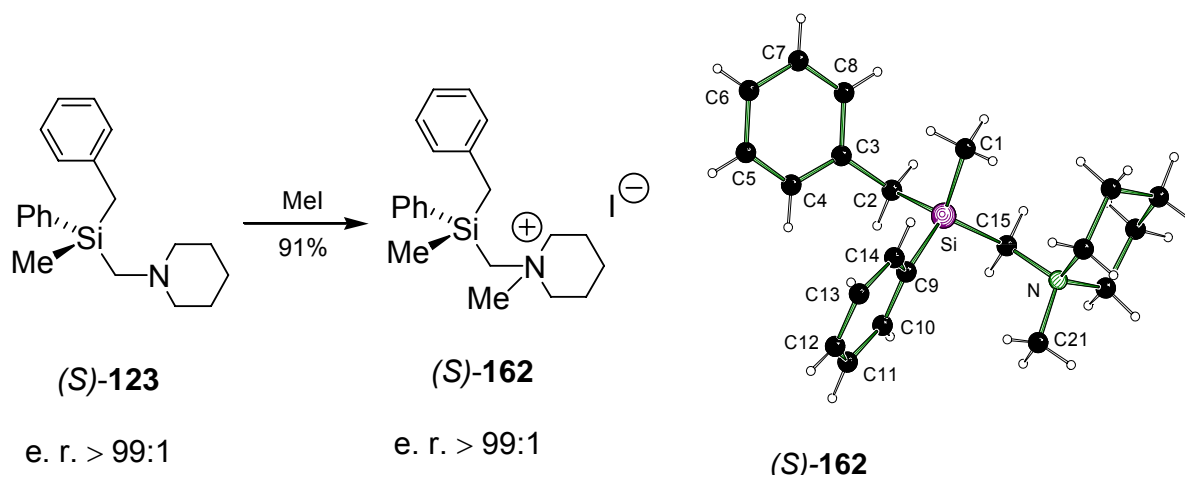
Scheme 78

The focus of interest of this work was the reaction stereochemistry of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **79**, which is accessible through Si–Si bond cleavage of the relevant enantiomer of disilane (*S*)-**83**. Assuming that the cleavage of (*S*)-**83** takes place with retention of configuration to give (*R*)-**79**, the subsequent reaction with benzyl chloride, yielding the benzylsilane (*S*)-**123**, also proceeds in retention, but the analogous reaction with benzyl bromide (giving (*R*)-**123**) proceeds with inversion. The resulting enantiomeric ratios, of 6:94 in the case of benzyl chloride and 95:5 with benzyl bromide, were determined by  $^1\text{H}$ -NMR-spectroscopy after reaction of the probes with (*S*)-mandelic acid.



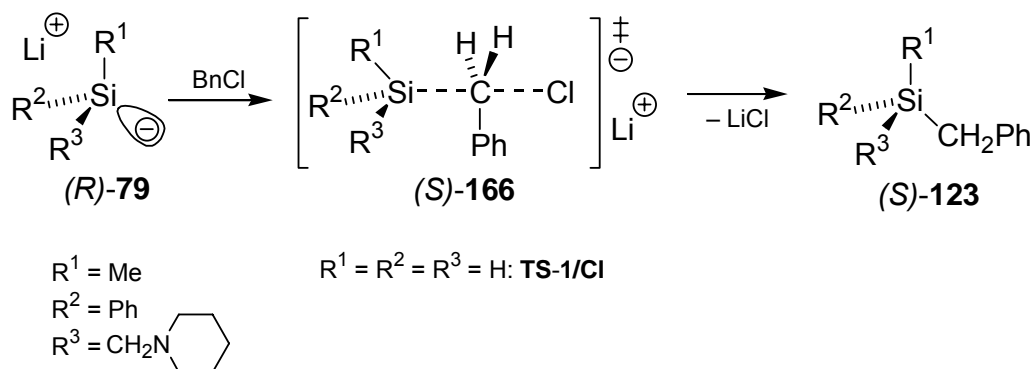
Scheme 129

The assignment of the absolute configurations of (*S*)-**123** and (*R*)-**123** was carried out by single-crystal X-ray structure analysis of the methiodide (*S*)-**162** (Scheme 130). Compound (*S*)-**162** was synthesised from an enantiomerically pure sample of (*S*)-**123** prepared both by resolution and by repeated recrystallization as hydrochloride from the 94:6 enantiomerically enriched (*S*)-**123**.



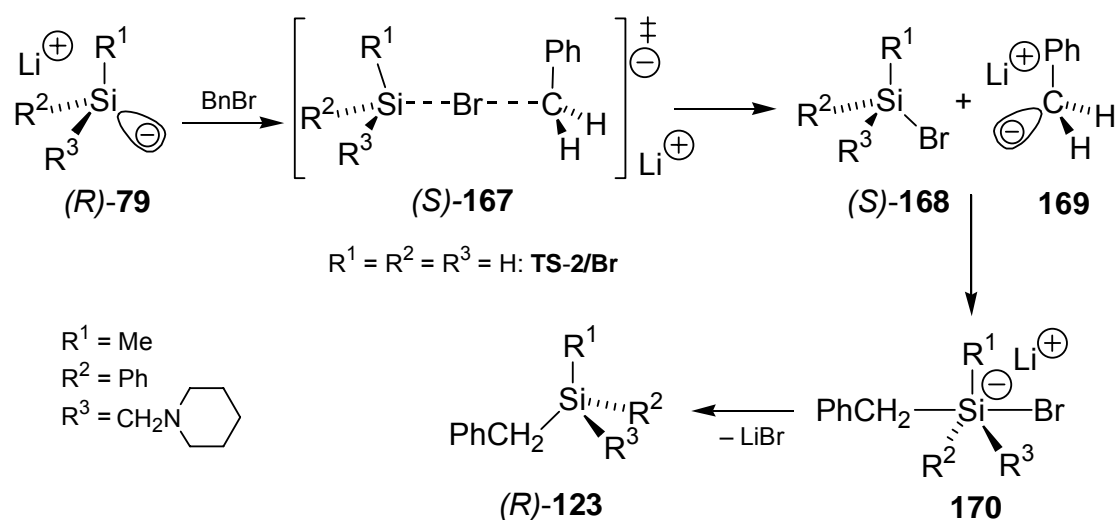
Scheme 130

If we assume that the cleavage of the disilane (*S*)-**83** takes place with configurational retention to give (*R*)-**79**, two different reaction mechanisms can be proposed to explain the unusual reaction stereochemistry. The individual reaction steps must be very selective to give products with such high yields and enantiomeric ratios. For the configuration-retaining reaction with benzyl chloride, the nucleophilic silicon centre of silyllithium compound (*R*)-**79** attacks the electrophilic carbon centre of benzyl chloride ( $S_N2$  mechanism at carbon centre). The pentacoordinate transition state ejects chloride to give (*S*)-**123** with no change of configuration (Scheme 90).



**Scheme 90** Proposed mechanism for the observed stereochemical reaction pathway of (*R*)-**79** with benzyl chloride:  $S_N2$ -reaction with retention at the silicon centre.

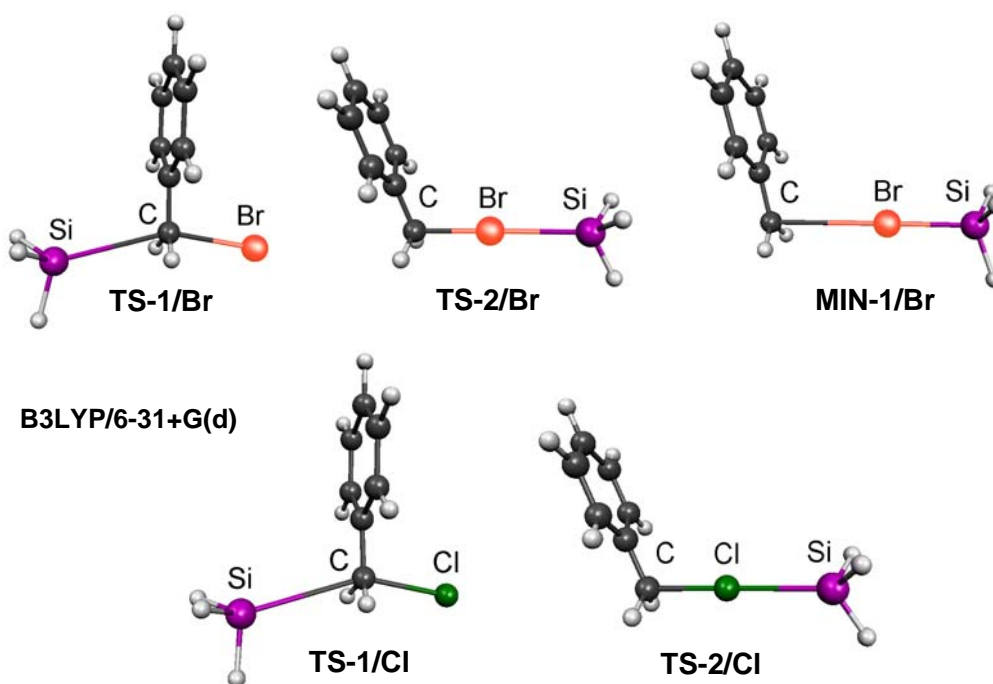
The reaction of silyllithium compound (*R*)-**79** with benzyl bromide, however, runs with inversion of configuration at the stereogenic silicon centre. A bromine–lithium exchange, by way of an ate-complex transition state, gives the bromosilane (*S*)-**168** (with retention of configuration) and the lithium alkyl **169**. Then proceeds an addition-elimination reaction with a pentacoordinate intermediate stage, which inverts the configuration at the silicon (Scheme 91).



**Scheme 91** Proposed mechanism for the observed stereochemical reaction pathway of (*R*)-**79** with benzyl bromide: bromine–lithium exchange and substitution via the pentacoordinate intermediate stage **170** with inversion at the silicon centre.

In order to support the proposed mechanisms, DFT calculations were carried out on the model systems  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$ . The energy minima in THF solution were calculated at B3LYP/6-31+G(d), using the self-consistent reaction field (SCRF) method, based on the Onsager model, and the polarizable conductor calculation model (CPCM) (Figure 30).

In the case of benzyl chloride the transition state **TS-2/Cl** for a chlorine-lithium exchange lies about 12.9 kJ/mol higher than the alternative path through direct substitution of the halogen (**TS-1/Cl**). However, for benzyl bromide these energy relationships are reversed, and the bromine-lithium exchange (**TS-2/Br**) is favoured by 9.5 kJ/mol over the substitution (**TS-1/Br**). Likewise, the ate complex **MIN-1/Br** can be characterized as a minimum.



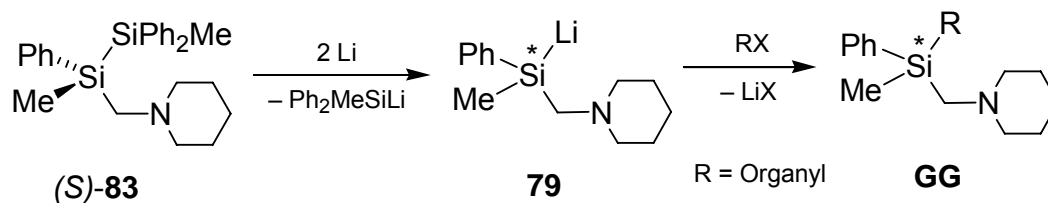
**Figure 30** *Molekel* plots[114] of the calculated stationary points for the studied model systems  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$  und  $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$  (Calculated at B3LYP/6-31+G(d) with SCRF, CPCM).

**Table 16** Relative energies  $E_{\text{rel}}$  of the calculated stationary points from figure 30.

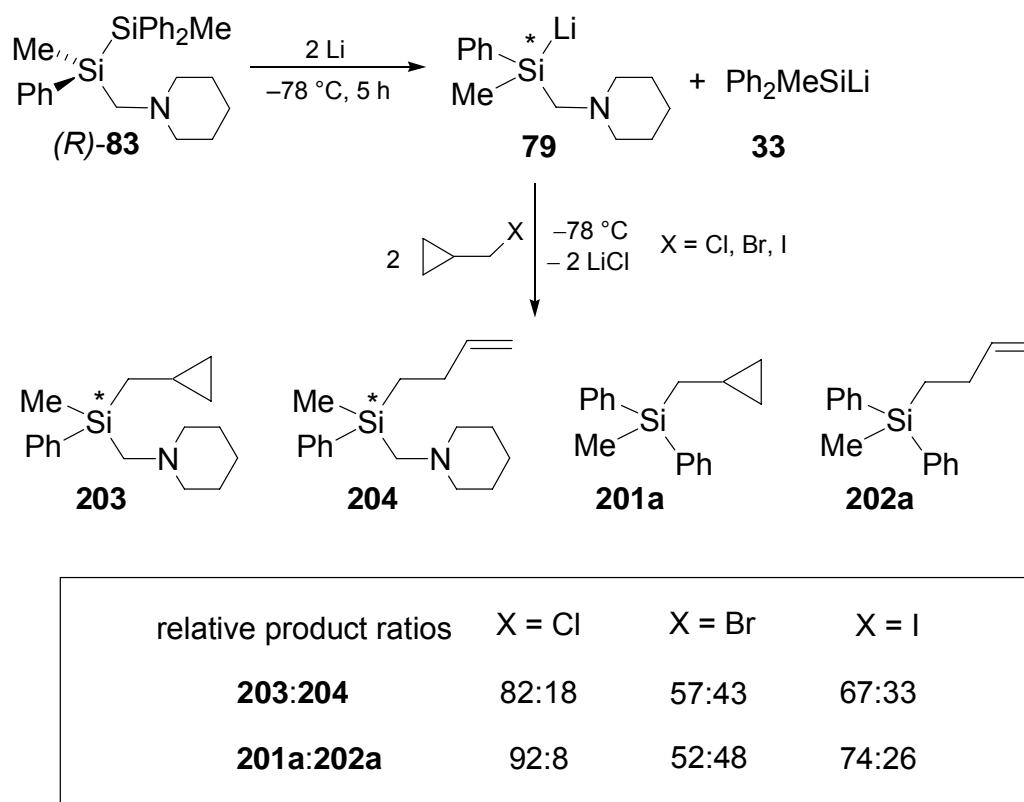
Relative Energies $E_{\text{rel}}$ [+zero point correction (ZPVE)] [kJ/mol]					
Method	TS-1/Br	TS-2/Br	MIN-1/Br	TS-1/Cl	TS-2/Cl
Onsager	19.3	0	-27.2	0	1.0
CPCM <sup>[a]</sup>	9.5	0	-38.4	0	12.9

[a] Values for the zero-point energies (ZPVE) derived from frequency calculations with the Onsager model.

As an additional probe of its stereochemistry, the compound **79** was reacted with trapping reagents: allyl halides, primary (**ethyl**, ***n*-butyl**) and secondary alkyl (**cyclopentyl**, **cyclohexyl**) halides and (cyclopropylmethyl) halides were used (Scheme 131).

**Scheme 131**

(Cyclopropylmethyl) halides were employed to determine whether, in addition to the aforementioned mechanisms, a reaction pathway via radical intermediates was possible (Scheme 132). It is well-known that the cyclocarbinyl radical reacts very fast and practically irreversibly by ring opening to the 3-butenyl-radical. Hence if a radical mechanism occurs, ring-opening products should be observed.



Scheme 132

For all (cyclopropylmethyl) halides, both the closed-ring (**203** and **201a**) and opened-ring (**204** and **202a**) products are observed, indicating the presence of a radical mechanism. The lowest ratio of radical pathway:non-radical pathway products was observed by using the chloride (Scheme 132).

**Table 27** Yields and enantiomeric ratios of **203** and **204** from the trapping reactions of **79** with (cyclopropylmethyl) halides.

trapping reagent	yield <b>203</b>	yield <b>204</b>	e. r. <b>203</b>	e. r. <b>204</b>
(cyclopropylmethyl) chloride	61 %	13 %	6:94	49:51
(cyclopropylmethyl) bromide	46 %	34 %	87:13	56:44
(cyclopropylmethyl) iodide	43 %	21 %	63:37	56:44

The products of reaction of **79** with other alkyl halides can be divided into three groups: a) products displaying high yields and enantiomeric ratios, b) products displaying low yields and enantiomeric ratios and c) products with high yields and low enantiomeric ratios (Table 24).

**Table 24** Summary of the results of reaction of **79** with various alkyl halides.

trapping reagent	yield	e. r.	classification of the products
benzyl chloride	94 %	94:6	<b>high yields, high enantiomeric ratios</b>
benzyl bromide	92 %	5:95	
<i>n</i> -butyl chloride	98 %	3:97	
ethyl bromide	56 %	56:44	<b>low yields, low enantiomeric ratios</b>
ethyl iodide	30 %	65:35	
<i>n</i> -butyl iodide	69 %	54:46	
bromo cyclopentane	40 %	34:66	
chloro cyclohexane	37 %	75:25	
bromo cyclohexane	41 %	37:63	
<i>n</i> -butyl bromide	84 %	66:34	<b>high yields, low enantiomeric ratios</b>
chloro cyclopentane	85 %	75:25	
allyl chloride	94 %	74:26	
allyl bromide	92 %	28:72	
allyl iodide	82 %	31:69	

From these experimental observations the following conclusions may be drawn:

- Reaction with alkyl chlorides gives the opposite configuration at the silicon centre to the products of reaction with alkyl bromides and iodides.
- For the trapping reactions with benzyl chloride, and with benzyl bromide and *n*-butyl chloride, high yields and high enantiomeric ratios indicate very selective S<sub>N</sub>2 and fast lithium-halide exchange mechanisms, respectively.
- In the cases of the other alkyl chlorides, the low enantiomeric ratios we attribute to radical mechanisms competing with the S<sub>N</sub>2-pathway.

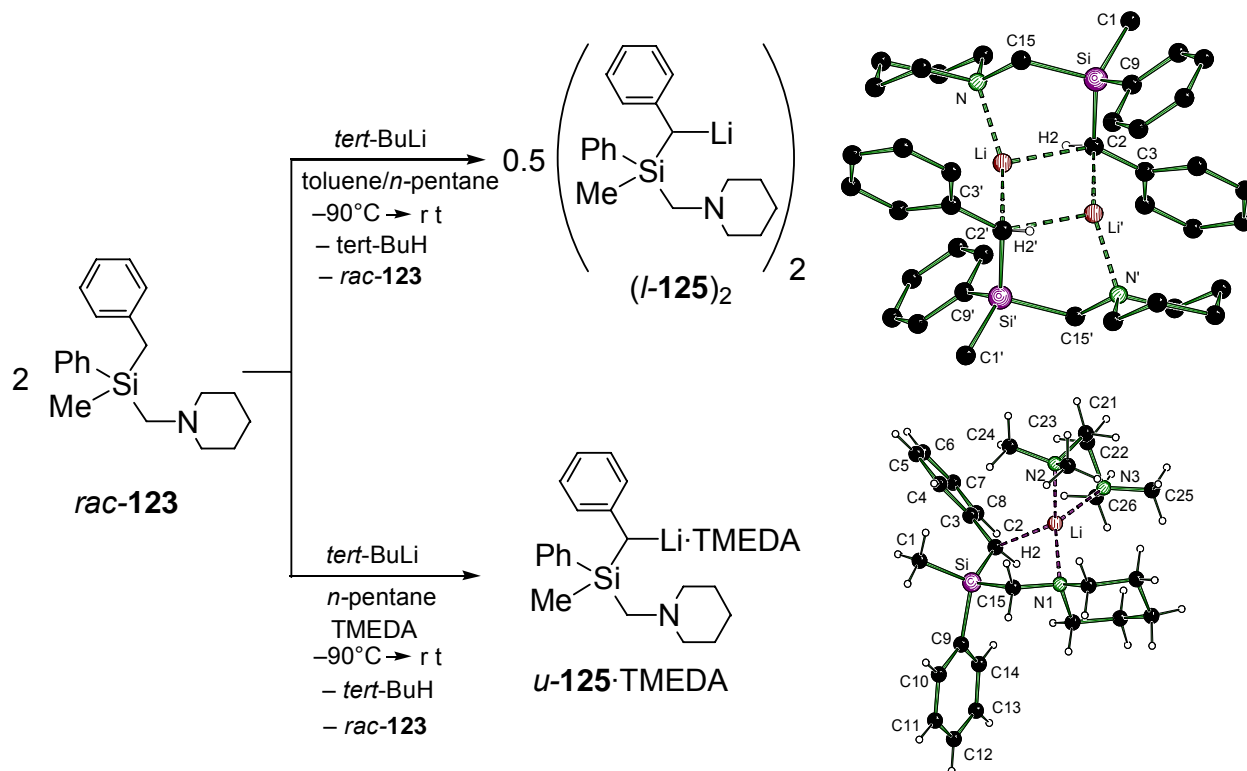


- In the case of alkyl bromides and alkyl iodides it could not be determined how far the radical reaction mechanism competes with lithium-halide exchange and, as the case may be, with a S<sub>N</sub>2 mechanism.
- Low enantiomeric ratios and low yields can be attributed to competing reaction mechanisms and the formation of coupling products due to very slow lithium-halide exchanges.

**Table 29** Competing reaction mechanisms in the reaction of the silyllithium compound **79** with alkyl halides.

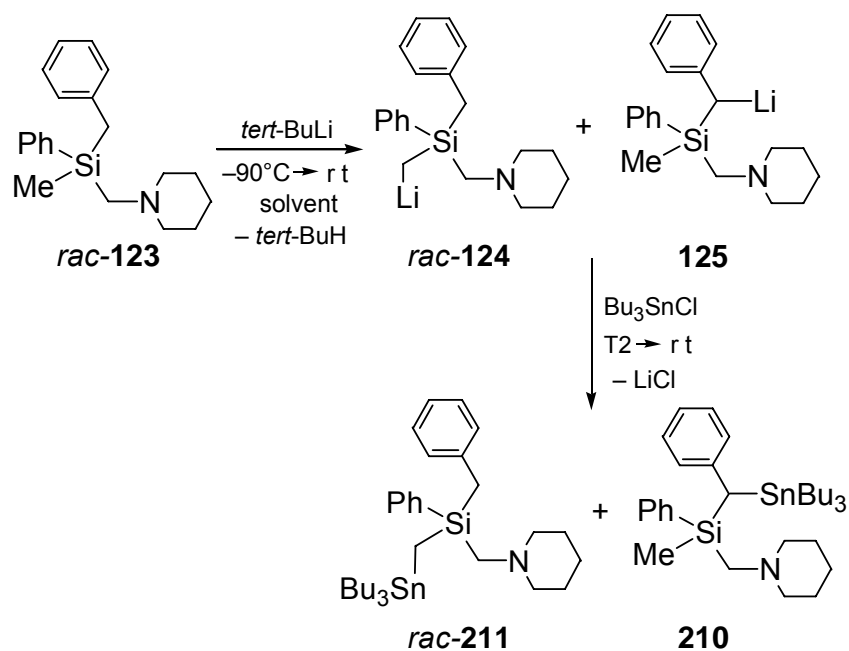
trapping reagent	S <sub>N</sub> 2	halide-lithium-exchange via ate-complex	radical mechanism
alkyl chloride	predominant	suppressed	competition with S <sub>N</sub> 2
alkyl bromide	competition with ate-complex	predominant	competition with ate-complex
alkyl iodide	suppressed	predominant	competition with ate-complex

By treating *rac*-**123** with *t*-butyllithium, both benzyllithium compounds (*l*-**125**)<sub>2</sub> and *u*-**125**·TMEDA could be crystallised and subjected to X-ray structure analysis (Scheme 133).



The molecular structures of the dimer  $(l\text{-125})_2$  and the monomer  $u\text{-125}\cdot\text{TMEDA}$  show that the absolute configurations at the metalated carbon-centre C(2) change according to the absolute configuration at the silicon centre Si. Whereas  $(l\text{-125})_2$  consists of 2 lithium alkyls,  $(R,R)\text{-125}$  and  $(S,S)\text{-125}$ , both with *like* (*l*) configuration,  $u\text{-125}\cdot\text{TMEDA}$  has the opposite – *unlike* (*u*) – configuration. The *like* configuration of  $(l\text{-125})_2$  minimises steric interactions between the four phenyl groups. The metalated carbon centre C(2) is – for benzyl lithium compounds – highly angled. The sum of angles at the „carbanionic“ unit, consisting of Si, C(2), C(3) und H(2), is  $341^\circ$  in the case of  $(l\text{-125})_2$  and  $348^\circ$  in the case of  $u\text{-125}\cdot\text{TMEDA}$ . A literature search for known (lithiomethylphenyl)silanes found no other instance of such strong pyramidalisation in such a benzyl lithium compounds.

Metathesis reactions of  $\text{rac-123}$  with chlorotributylstannane and chlorotrimethylsilane were carried out to determine regioselectivity and stereoselectivity, and the solvent- and temperature-dependence thereof. Scheme 122 shows the metathesis reactions observed with the trapping reagent chlorotributylstannane.



Scheme 122

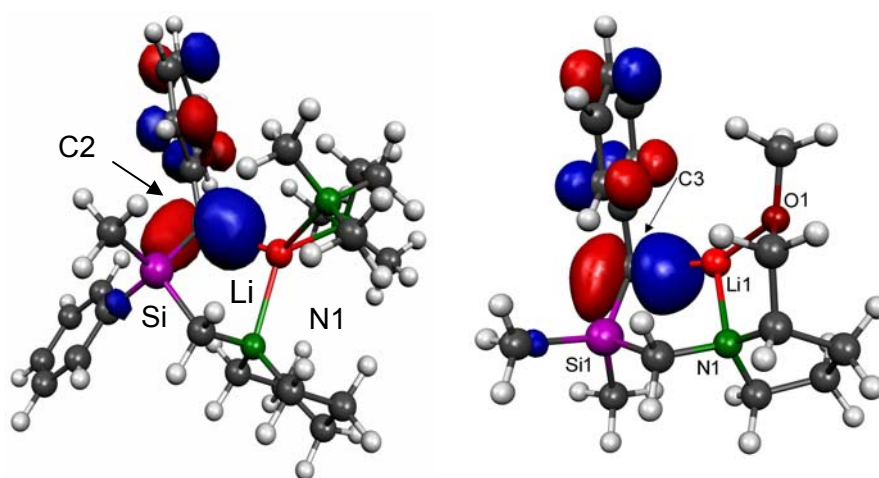
The relative product ratios of the regioisomers **210** and *rac*-**211** varied according to the reaction conditions. The highest (relative) amount of compound **210** (11.0:1.0 product ratio) was found using the polar solvent THF, and the product ratio most in favor of *rac*-**211** (2.4:1.0) was found in the non-polar solvent *n*-pentane.

Furthermore it was found that the diastereomeric ratios of **210** depend on the solvent and temperature of trapping reaction. At low temperatures, in THF, diastereomeric ratios up to 73:27 were observed, decreasing (with increasing temperature) to 53:47 at room temperature. Good diastereomeric ratios were also obtained in diethyl ether by adding coordinating solvents, such as TMEDA or triethylamine. By treating *rac*-**123** in non-polar solvents, such as *n*-pentane, with *t*-butyllithium, the dimer (*l*-**125**)<sub>2</sub> is formed instead. In this case an enrichment of the other diastereomer was observed in trapping reactions (d. r. = 42:58).

By means of quantum chemical studies of the monomeric benzyl lithium compounds *u*-**125**·TMEDA and *l*-**125**·TMEDA it was shown that **MIN-7** (the energy minimum of *u*-**125**·TMEDA) is about 4 kJ/mol more stable than **MIN-8** (*l*-**125**·TMEDA). This is not a large energy difference, but is sufficient for the crystallisation of the *u*-**125**·TMEDA diastereomer at room temperature as the thermodynamically more stable product. The experimentally observed diastereomeric ratio of trapping products results from kinetic control of the relative amounts of *u*-**125**·TMEDA and *l*-**125**·TMEDA formed at

low temperatures, where interconversion proceeds too slowly for thermodynamic equilibrium to be attained.

The HOMO of *u*-**125**·TMEDA, showing a pyramidalised „carbanionic“ unit, was visualised (Figure 60) and compared with the HOMO of the benzyllithium compound (*R,S*)-**117** which displays a planar „carbanionic“ unit. Whereas the planar system (*R,S*)-**117** reacts under inversion, for the pyramidal system *u*-**125**·TMEDA retention of configuration should be expected. The factors determining whether a planar or pyramidal geometry is adopted by the benzyllithium unit, and the manipulation of them, are surely worthy of further study.



**Figure 62** B3LYP/6-31+G(d)-optimised structures, with HOMOs, of *u*-**125**·TMEDA and (*R,S*)-**117**.

## 6. Experimentaltteil

### 6.1. Allgemeine Angaben

#### 6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

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

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

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

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Benzol- $d^6$ , Chloroform- $d$  und Toluol- $d^8$ , waren Handelsprodukte der Firma *Eurisotop*. Anders als Chloroform- $d$ , das ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt wurde, wurden Toluol- $d^8$  und Benzol- $d^6$  über Natrium getrocknet. Alle NMR-Probenröhrchen von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden im zugeschmolzenen Zustand zur Messung abgegeben.

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

*ZENTRIFUGATIONEN.* Zentrifuge Rotina 46 der Firma *Hettich GmbH & Co. KG* mit speziellem Schlenkrohr-Rotor.[128] Alle Zentrifugationen wurden in besonderen Zentrifugenschlenkrohren durchgeführt.

### 6.1.2. Messtechnik

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

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

ausgewählten Diastereomeren ausschließlich die Integrale der gleichen Gruppen (vergleichbarer Relaxationszeit) verwendet.

<sup>29</sup>Si-NMR-SPEKTREN: Spektrometer AMX-400 (79.5 MHz) und DRX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol-*d*<sup>6</sup>, Toluol-*d*<sup>8</sup> und Chloroform-*d*; externer Standard: Tetramethylsilan ( $\delta = 0.0$ ); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt ( $\{^1\text{H}\}$ ) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

<sup>7</sup>Li-NMR-SPEKTREN: Spektrometer DRX-300 (116.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol-*d*<sup>6</sup>, Toluol-*d*<sup>8</sup>; externer Standard: Lithiumchlorid in D<sub>2</sub>O ( $\delta = 0.0$ ); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt ( $\{^1\text{H}\}$ ) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (<sup>n</sup>*J*<sub>XY</sub>: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multipllett, br = breites Signal. Wird zu einem Singulettssignal eine Kopplungskonstante angegeben, so bezieht sich diese Kopplungskonstante auf ein beobachtetes Satellitensignal. Die Kohlenstoff-Atome der Phenylsubstituenten wurden abgekürzt wie folgt: C-*i* = Kohlenstoff-Atom an der *ipso*-Position, C-*o* = Kohlenstoff-Atom an der *ortho*-Position, C-*m* = Kohlenstoff-Atom an der *meta*-Position, C-*p* = Kohlenstoff-Atom an der *para*-Position.

GASCHROMATOGRAPHIE: Gerät GC-14A der Firma *Shimadzu*. Kapillarsäule SE-30 der Firma *Ziemer* (Länge: 10 m, Innendurchmesser: 320  $\mu\text{m}$ , Flussrate: 670  $\mu\text{l}/\text{min}$ ); Injektor: Split (30 mL/min), Temperatur: 200 °C; Detektor (FID): Temperatur: 320 °C; Trägergas: Stickstoff: Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (2 min) – 20 °C/min – 280 °C (5 min).

*GASCHROMATOGRAPHIE/MASSENSPEKTROSKOPIE (GC/MS-KOPPLUNG):* a) Gaschromatograph Modell MS-8060 der Firma *ThermoQuest*; DB-5M-Kapillarsäule (Firma *Ziemer*; Länge ca. 30 m, ID 0.32 mm); Flussrate 0.67 mL/min; Injektor, Split (30 mL/min), 225 °C; Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (2 min) – 20 °C/min – 280 °C (5 min); die Retentionszeiten wurden bei der jeweiligen Verbindung angegeben, bei Abweichung von dem hier angegebenen Standardprogramm wurde das zugrunde liegende Temperaturprogramm bei der jeweiligen Verbindung angegeben. b) EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma *ThermoQuest* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Moleküllionen und den angegebenen ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (<sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>28</sup>Si, <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br).

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

*SPEZIFISCHE OPTISCHE DREHUNGEN:* Gerät P-1030 der Firma *Jasco*; Küvettenlänge *l* = 1.00 dm; Messtemperatur 20.0 °C. Die Probenkonzentration wurde bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

*AUSGANGSVERBINDUNGEN:* Die verwendeten Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *ABCR GmbH & Co. KG*, *Chemetall GmbH*, *Degussa AG*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker-Chemie GmbH*. Die Verbindungen Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan [129], 1-(Chlormethyl)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan [98] wurden gemäß Literaturvorschrift dargestellt. Für die Darstellung der Verbindungen *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**83**), (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**83**] und (*S*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*S*)-**83**] wurde auf eine in der eigenen Arbeitsgruppe etablierte Methode zurückgegriffen.[59]



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

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei  $-100\text{ °C}$  im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2* [130] unter einem Polarisationsmikroskop. Es wurde in einem inertem Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt.

Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90 [131] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97. [132] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten in den Anhängen:  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter in den Anhängen: Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$ .

Die Aufklärung von absoluten Konfigurationen erfolgte über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

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

Die Messungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden durchgeführt von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann und Herrn Dr. D. Schildbach.

### 6.1.3. Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verbindung **135**: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **138**: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Das Wasserstoff-Atom H(16) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *rac*-**165**: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoff-Atom H(21) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *rac*-**162**: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung (S)-**162**: Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *l*-**125**: Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoff-Atom H(2) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *u*-**125**-TMEDA (ohne Fehlordnung): Diffraktometer: *Stoe IPDS*. Das Wasserstoff-Atom H(2) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung *u*-125-TMEDA (mit Fehlordnung): Diffraktometer: *Bruker APEX*. Das Wasserstoff-Atom H(2) wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoff-Atome C(21A)-C(26A) und C(21B)-C(26B) des TMEDA-Liganden wurden wegen einer Besetzungsfehlordnung isotrop verfeinert. Dabei beziehen sich A und B jeweils auf die beiden gefundenen Lagen des Liganden. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

#### 6.1.4. Allgemeine Angaben zu den Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 98* [133] Revision A.7 [113] auf dem theoretischen Niveau B3LYP unter Verwendung des 6-31+G(d) Basissatzes durchgeführt. Die Gaussian Job Files (GJF, Eingabedateien) wurden mit dem Interface *Chem3D Ultra V. 6.0* (*Firma Cambridge Soft*, 2000) erstellt.

Alle dargestellten *Grundzustandsgeometrien* wurden für sich optimiert, eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf dem selben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (korrigiert mit dem empirischen Faktor 0.9804) [134] angegeben.

Alle *Übergangszustände* (gekennzeichnet durch das hochgestellte Symbol „‡“) wurden mit der in *Gaussian 98* implementierten Methode QST3 (Quadratic Synchronous Transit) lokalisiert, alle Parameter wurden optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung ergab genau eine imaginäre Frequenz in Richtung der Reaktionskoordinate des jeweils diskutierten Reaktionsverlaufs.

Die Visualisierung aller energie-optimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.2* (für Windows-32-Systeme)[114].

Die quantenchemischen Berechnungen wurden durchgeführt von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann.

## 6.2. Si–C-Spaltungen

### 6.2.1. Darstellung der Edukte

#### 6.2.1.1. *Methyldiphenyl(diphenylmethyl)silan (129)*

6.73 g (40.0 mmol) Diphenylmethan (**127**) wurden in 100 mL THF gelöst, die Lösung in einem Aceton/N<sub>2</sub>-Bad auf –40 °C gekühlt und anschließend mit 25.0 mL (41.3 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Es bildete sich eine orange Suspension, die man 1 h bei –40 °C rühren ließ. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 45 min auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt.

Die dunkelrote Lösung des lithiierten Diphenylmethans wurde bei –30 °C zu einer Lösung von 9.31 g (40.0 mmol) Chlormethyldiphenylsilan in 100 mL THF gegeben, wobei sich die Mischung sofort entfärbte. Es entstand eine farblose Suspension. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Nach Zugabe von 150 mL *n*-Pentan wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt, der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 231 °C; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung **127** als hellgelbes Öl.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Si (**129**) ( $364.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 11.3 g, 31.0 mmol, 78 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.63$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 4.2 (s, 1H; SiCH), 7.10-7.50 (m, 20H; aromat. H).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.7$  (SiCH<sub>3</sub>), 44.3 (SiCH), 125.4 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (4C), 128.2 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.3 (2C) (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.4 (4C) (C-*o* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.4 (4C) (C-*o* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.8 (2C), 141.9 (2C) (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -8.7$ .

**6.2.1.2. Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (130)**

11.1 g (66.0 mmol) Diphenylmethan (**127**) wurden in 100 mL THF gelöst, die Lösung in einem Aceton/N<sub>2</sub>-Bad auf –40 °C gekühlt und anschließend mit 40.0 mL (66.0 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Es bildete sich eine orange Suspension, die man 1 h bei –40 °C rühren ließ. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 45 min auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt.

Die dunkelrote Lösung des lithiierten Diphenylmethans wurde bei –30 °C zu einer Lösung von 11.3 g (66.2 mmol) Chlordimethylphenylsilan in 100 mL THF gegeben, wobei sich die Mischung sofort entfärbte. Es entstand eine farblose Suspension. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Zur Abtrennung der entstandenen Salze gab man 150 mL *n*-Pentan hinzu und filtrierte anschließend. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt, der verbliebene Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 200 °C; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung **130** als gelbes Öl.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>Si (**130**) ( $302.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute**: 18.0 g, 59.5 mmol, 90 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.48$  (s, 6H; SiCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 1H; SiCH), 7.20-7.55 (m, 15H; aromat. H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -3.1$  (2C) (SiCH<sub>3</sub>), 45.7 (SiCH), 125.2 (2C) (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (2C) (C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.2 (4C), 128.9 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.1 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.4 (2C) (C-*o* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.5 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.2 (2C) (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -2.4$ .

### 6.2.1.3. Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)

8.33 g (49.5 mmol) Diphenylmethan (**127**) wurden in 100 mL THF gelöst, die Lösung in einem Aceton/N<sub>2</sub>-Bad auf –40 °C gekühlt und anschließend mit 30.0 mL (49.5 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Es bildete sich eine orange Suspension, die man 1 h bei –40 °C rühren ließ. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 45 min auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt.

Die dunkelrote Lösung des lithiierten Diphenylmethans wurde bei –30 °C zu einer Lösung von 5.38 g (49.5 mmol) Chlortrimethylsilan in 100 mL THF hinzugegeben, wobei sich die Mischung sofort entfärbte. Es entstand eine farblose Suspension. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Nach Zugabe von 150 mL *n*-Pentan wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert. (Das Filterpapier wurde mit Dichlormethan nachgespült, da bereits beim Filtrieren das Produkt auskristallisierte.) Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt. Man erhielt Verbindung **131** als farblosen Feststoff, der aus *n*-Pentan in Form feiner, farbloser Kristalle kristallisierte.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Si (**131**) (240.42 g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute**: 10.0 g, 41.6 mmol, 84 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.03$  (s, 9H; SiCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 1H; SiCH), 7.05-7.20 (m, 2H; aromat. H), 7.20-7.30 (m, 8H; aromat. H).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.7$  (3C) (SiCH<sub>3</sub>), 46.1 (SiCH), 125.1 (2C) (C-*p*), 128.3 (4C), 128.8 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 142.9 (2C) (C-*i*).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.5$ .

### 6.2.1.4. Diphenylbis(diphenylmethyl)silan (135)

13.9 g (82.6 mmol) Diphenylmethan (**127**), gelöst in 150 mL THF, wurden bei –20 °C mit 50.0 mL (82.5 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb 1 h auf RT erwärmt und anschließend weitere 30 min bei RT gerührt.

Die dunkelrote Lösung des lithiierten Diphenylmethans wurde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 10.5 g (41.5 mmol) Dichlordiphenylsilan versetzt. Innerhalb 20 min wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und anschließend mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt, der erhaltene Rückstand aus  $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert. Die Verbindung **135** wurde in Form feiner, farbloser Kristalle erhalten, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **135** erfolgt in Kapitel 4.1.2.1.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Si}$  (**135**) ( $516.75\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 13.4 g, 26.0 mmol, 63 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.16$  (s, 2H; CH), 6.85-6.95 (m, 8H; arom. H), 7.00-7.15 (m, 12H; arom. H), 7.20-7.30 (m, 8H; arom. H), 7.35-7.45 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.5$  (2C) (CH), 125.4 (4C) (C-*p* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.1 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (8C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 129.6 (2C) (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 129.9 (8C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 132.2 (2C) (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 137.7 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 141.8 (4C) (C-*i* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.7$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 22.10$  min;  $m/z$  (%): 349 (100) [ $\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ ], 271 (21) [ $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ ], 105 (30) [ $\text{SiC}_6\text{H}_5^+$ ], 78 (14) [ $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 88.3 % H: 6.3 %.

theoretisch: C: 88.32 % H: 6.24 %.

**6.2.1.5. *rac*-(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-141)**

26.9 g (160 mmol) Diphenylmethan (**127**) wurden in 150 mL THF gelöst, die Lösung in einem Aceton/N<sub>2</sub>-Bad auf –40 °C gekühlt und anschließend mit 100 mL (160 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Es bildete sich eine orange Suspension, die man 1 h bei –40 °C rühren ließ. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 45 min auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt.

34.6 g (160 mmol) eines Gemisches aus Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan und Brom(chlormethyl)methylphenylsilan (durchschnittliches Molgewicht des Gemisches:  $216.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wurden in 100 mL THF gelöst. Die dunkelrote Reaktionsmischung des lithiierten Diphenylmethans wurde bei –20 °C hinzugegeben und entfärbte sich dabei sofort. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Nach Zugabe von 200 mL *n*-Pentan wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und der verbliebene Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 165 °C; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**141** als farbloses Öl.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClSi (*rac*-**141**) ( $336.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute**: 43.7 g, 130 mmol, 81 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.45$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 2.94, 2.99 (AB-System,  $^2J_{AB} = 13.8$  Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>Cl), 4.09 (s, 1H; CH), 7.10-7.35 und 7.35-7.45 (m, 15H; arom. H).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.6$  (SiCH<sub>3</sub>), 28.5 (SiCH<sub>2</sub>Cl), 42.3 (SiCH), 125.6, 125.8 (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.4 (2C), 128.5 (2C), 128.7 (2C), 129.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.0 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.5 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 141.0, 141.1 (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.1$ .



**GC/EI-MS:**  $t_R = 18.75$  min;  $m/z$  (%): 336 (1) [ $M^+$ ], 287 (31) [ $M^+-(H_2CCl)$ ], 169 (23) [ $M^+-(HC-Ph_2)$ ], 167 (100) [ $Ph_2CH^+$ ], 92 (6) [ $MeSi-(CH_2Cl)^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 74.6% H: 6.3%.  
theoretisch: C: 74.86% H: 6.28%.

#### 6.2.1.6. *rac*-(Iodmethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-143)

Eine Lösung von 20.8 g (61.7 mmol) *rac*-(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-140) in 100 mL Aceton wurde mit 18.6 g (124 mmol) Natriumiodid versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Aceton wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 150 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Man erhielt Verbindung *rac*-143 als farbloses Öl.

$C_{21}H_{21}ISi$  (*rac*-143) ( $428.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 25.2 g, 58.8 mmol, 95 %.

**$^1H$ -NMR** (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.49$  (s, 3H;  $SiCH_3$ ), 2.20 (s, 2H;  $SiCH_2I$ ), 4.07 (s, 1H; CH), 7.10-7.35 und 7.35-7.50 (m, 15H; arom. H).

**$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -15.5$  ( $SiCH_2I$ ),  $-4.7$  ( $SiCH_3$ ), 43.5 (CH) 125.6, 125.7 (C-*p* von  $CC_6H_5$ ), 127.7 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $SiC_6H_5$ ), 128.3 (2C), 128.5 (2C), 128.6 (2C), 129.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $CC_6H_5$ ), 129.9 (C-*p* von  $SiC_6H_5$ ), 133.6 (C-*i* von  $SiC_6H_5$ ), 134.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $SiC_6H_5$ ), 141.16, 141.24 (C-*i* von  $CC_6H_5$ ).

**$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR** (59.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -2.8$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 12.04$  min;  $m/z$  (%): 301 (6) [ $M^+-I$ ], 261 (46) [ $M^+-(HC-Ph_2)$ ], 167 (100) [ $Ph_2CH^+$ ], 105 (15) [ $SiPh^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 57.5 % H: 4.9 %.  
theoretisch: C: 58.88 % H: 4.94 %.

**6.2.1.7. *rac*-Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan (*rac*-142)**

Eine Lösung von 14.3 g (42.4 mmol) *rac*-(Chlormethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-141) in 300 mL Toluol wurde mit 10.9 g Piperidin (128 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung erhitze man 40 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT wurden die ausgefallenen Salze abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Nach Zusatz von 100 mL *n*-Pentan wurde nochmals filtriert und anschließend das Lösungsmittel i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 185 °C; Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-142 als hellgelbes Öl.

$C_{26}H_{31}NSi$  (*rac*-142) ( $385.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 15.7 g, 40.7 mmol, 96 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.34$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.45-1.55 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ) 2.05, 2.15 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.9$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.10-2.40 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 3.86 (s, 1H;  $\text{CH}$ ), 7.00-7.40 (m, 15H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.7$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 23.6 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 26.2 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 44.4 (CH), 47.4 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.3 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 125.0, 125.2 (C-*p* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.4 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 128.0 (2C), 128.2 (2C), 128.9 (2C), 129.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 136.3 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 141.88, 141.94 (C-*i* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.7$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 12.49$  min;  $m/z$  (%): 385 (5) [ $\text{M}^+$ ], 218 (100) [ $\text{M}^+ - (\text{CHPh}_2)$ ], 98 (67) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ ], 56 (2) [ $\text{HC-SiMe}^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 79.4 % H: 8.1 % N: 3.8.  
theoretisch: C: 80.98 % H: 8.10% N: 3.63.

**6.2.1.8. *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)**

9.05 g (21.1 mmol) *rac*-(Iodmethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-143) wurden in 150 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5.67 g (65.1 mmol) Morpholin erhitzte man die Reaktionsmischung 110 h unter Rückfluss. Die während der Reaktion ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Anschließend wurden 150 mL *n*-Pentan zugegeben, nochmals filtriert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 168 °C; Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-144 als farbloses Öl.

$C_{25}H_{29}NOSi$  (*rac*-144) ( $387.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 7.44 g, 19.2 mmol, 91 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.36$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 2.09, 2.15 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.7$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.20-2.35 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 3.60 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 3.90 (s, 1H;  $\text{CH}$ ), 7.05-7.40 (m, 15H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.5$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 44.4 (CH), 47.5 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 57.3 (2C), 67.2 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCH}_2$ ), 125.3, 125.4 (C-*p* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.6 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 129.1 (2C), 129.3 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 129.4 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 136.1 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 141.9, 142.0 (C-*i* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7.0$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 20.76$  min;  $m/z$  (%): 220 (63) [ $\text{M}^+ - (\text{HC-Ph}_2)$ ], 105 (54) [ $\text{SiPh}^+$ ], 100 (100) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{O}^+$ ], 56 (31) [ $\text{HC-SiMe}^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 76.6 % H: 7.5 % N: 3.6 %.  
theoretisch: C: 77.47 % H: 7.54 % N: 3.61 %.

### 6.2.1.9. Syntheseversuch von [(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl]-methylphenyl(diphenylmethyl)silan [(S)-145]

20.0 g (46.7 mmol) *rac*-(Iodmethyl)methylphenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-143), gelöst in 100 mL THF, wurden mit 28.4 g (281 mmol) Triethylamin und 5.94 g (51.6 mmol) (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) versetzt und 55 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und das Solvens i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen, abfiltriert und das Solvens i. V. entfernt. Das gewünschte Produkt (S)-145 konnte nicht erhalten werden, stattdessen wurde Diphenylmethan (127) nachgewiesen.

#### Diphenylmethan

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> (127) (168.23 g·mol<sup>-1</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.95 (s, 2H, H<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>), 7.40-7.60 (m, 10H, aromat. H).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.9 (H<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>), 126.0 (2C) (C-*p*), 128.4 (4C), 128.9 (4C) (C-*o*, C-*m*), 141.1 (2C) (C-*i*).

### 6.2.1.10. *rac*-1-(Iodmethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-146)

10.0 g (27.2 mmol) *rac*-1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-107), gelöst in 50 mL Aceton, wurden mit 8.23 g (54.9 mmol) Natriumiodid versetzt. Die orange Reaktionsmischung wurde 8 h lang unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das Aceton wurde i. V. entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Man erhielt Verbindung *rac*-146 als gelbes Öl.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ISi<sub>2</sub> (*rac*-146) (458.48 g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 11.8 g, 25.8 mmol, 95 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.61 (s, 3H; NCSiCH<sub>3</sub> oder NCSiSiCH<sub>3</sub>), 0.76 (s, 3H; NCSiCH<sub>3</sub> oder NCSiSiCH<sub>3</sub>), 2.39, 2.41 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.3, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 7.35-7.55 (m, 15H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -14.7$  ( $\text{SiCH}_2\text{I}$ ),  $-3.9$ ,  $-3.7$  ( $\text{ICSiCH}_3$ ,  $\text{ICSiSiCH}_3$ ),  $127.9$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{ICSiC}_6\text{H}_5$ ),  $127.99$  (2C),  $128.01$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{ICSiSiC}_6\text{H}_5$ ),  $129.1$ ,  $129.2$  (C-*p* von  $\text{ICSiSiC}_6\text{H}_5$ ),  $129.3$  (C-*p* von  $\text{ICSiC}_6\text{H}_5$ ),  $134.3$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{ICSiC}_6\text{H}_5$ ),  $134.89$  (2C),  $134.91$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{ICSiSiC}_6\text{H}_5$ ),  $135.6$ ,  $135.7$  (C-*i* von  $\text{ICSiSiC}_6\text{H}_5$ ),  $135.8$  (C-*i* von  $\text{ICSiC}_6\text{H}_5$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -23.5$ ,  $-17.4$  ( $\text{ICSiSiC}$ ,  $\text{ICSiSiC}$ ).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 12.46$  min;  $m/z$  (%): 331 (36) [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+ - (\text{SiPhMeCH}_2\text{I})$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 54.6 %, H: 5.2 %.

theoretisch: C: 55.01 %, H: 5.06 %.

Beim Erhitzen lagert sich *rac*-**146** zu *rac*-**146** um, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und zu *rac*-**148** hydrolysiert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$  (*rac*-**148**) ( $348.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 3H;  $\text{OSiCH}_3$  oder  $\text{OSiCSiCH}_3$ ),  $0.53$  (s, 3H;  $\text{OSiCH}_3$  oder  $\text{OSiCSiCH}_3$ ),  $1.26$  (s, 2H;  $\text{OSiCH}_2\text{Si}$ ),  $1.57$  (s, 1H;  $\text{SiOH}$ ).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 11.32$  min;  $m/z$  (%): 333 (13) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 271 (17) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 255 (25) [ $\text{M}^+ - \text{Ph-O}$ ], 197 (12) [ $\text{SiMePh}_2^+$ ], 137 (9) [ $\text{SiMePhOH}^+$ ].

### 6.2.1.11. Syntheseversuch von 1,2-Methyl-1-[(S)-2-(methoxymethyl)-pyrrolidinomethyl]-1,2,2-triphenyldisilan [(S)-149]

2.59 g (5.65 mmol) 1-(Iodmethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**146**), gelöst in 40 mL THF, wurden mit 3.43 g (33.9 mmol) Triethylamin und 710 mg (6.16 mmol) (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) versetzt und für 55 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und das Solvens i. V. entfernt. Das gewünschte Produkt (S)-**149** konnte nicht erhalten werden, stattdessen wurde das Umlagerungsprodukt *rac*-**148** nachgewiesen. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$C_{21}H_{24}OSi_2$  (*rac*-**148**) ( $348.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 3H;  $\text{OSiCH}_3$  oder  $\text{OSiCSiCH}_3$ ), 0.53 (s, 3H;  $\text{OSiCH}_3$  oder  $\text{OSiCSiCH}_3$ ), 1.26 (s, 2H;  $\text{OSiCH}_2\text{Si}$ ), 1.57 (s, 1H;  $\text{SiOH}$ ).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 11.32 \text{ min}$ ;  $m/z$  (%): 333 (13) [ $\text{M}^+$ -Me], 271 (17) [ $\text{M}^+$ -Ph], 255 (25) [ $\text{M}^+$ -Ph-O], 197 (12) [ $\text{SiMePh}_2^+$ ], 137 (9) [ $\text{SiMePhOH}^+$ ].

## 6.2.2. Si-C-Spaltungsreaktionen

*Nichtfunktionalisierte, einfach (diphenylmethyl)-substituierte Silane*

### 6.2.2.1. Spaltung von Methyl-diphenyl(diphenylmethyl)silan (**129**)

1.50 g (4.11 mmol) Methyl-diphenyl(diphenylmethyl)silan (**129**) wurden in 30 mL THF gelöst und unter Rühren bei RT mit 300 mg (43.2 mmol) Lithiumgranalien versetzt.

Die Reaktionsmischung, die sich nach ca. 5 min rötlich verfärbte, ließ man 3 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren.

Die intensiv grün gefärbte Suspension wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nach Abtrennung von überschüssigem Lithium, zu einer Lösung von 894 mg (8.23 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 mL THF gegeben. Die nun schwach grüne Reaktionsmischung ließ man 10 h bei RT rühren. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt. Nach Zugabe von 40 mL *n*-Pentan wurde das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. V. entfernt. Es erfolgte keine weitere Aufarbeitung. Die Ausbeute des Produkts **133** wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

### **1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan (133)**

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2$  (**133**) ( $270.52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 83 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.19$  (s, 9H;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ),  $0.65$  (s, 1H;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ ),  $7.36\text{--}7.54$  (m, 10H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.9$  (3C) ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ),  $-1.7$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ ),  $127.9$  (2C) (C-*o* oder C-*m*),  $128.7$  (C-*p*),  $134.8$  (2C) (C-*o* oder C-*m*),  $137.5$  (C-*i*).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -18.7$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ),  $-21.7$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ ).

### **Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

#### **6.2.2.2. Spaltung von (Dimethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (130)**

Zu einer Lösung von 959 mg (3.17 mmol) (Dimethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (**130**) in 20 mL THF gab man unter Eiskühlung 250 mg (36.0 mmol) Lithiumgranalien.

Die Reaktionsmischung, die sich nach 10 min rotbraun färbte, ließ man 3 h bei –30 °C rühren.

Zu einer Lösung von 689 mg (6.34 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 mL THF wurde nach Abtrennung von überschüssigem Lithium bei –30 °C die Reaktionsmischung des lithiierten (Dimethyl)phenyl(diphenylmethyl)silans gegeben, wobei spontan eine Entfärbung eintrat. Die Reaktionsmischung ließ man 10 h bei RT rühren. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt. Es erfolgte keine weitere Aufarbeitung. Die Ausbeute des Produkts **133** wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

### Pentamethylphenyldisilan (**133**)

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Si}_2$  (**133**) (208.45  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 70 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.10 (s, 9H;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ), 0.38 (s, 6H;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ ), 7.35-7.55 (m, 5H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –4.0 (3C) ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ), –2.3 (2C) ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_3$ ), 127.6 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.2 (C-*p*), 133.7 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 139.6 (C-*i*).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –19.1, –21.5 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiSiCH}_3$ ).

### Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

#### 6.2.2.3. Spaltungsversuch von Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**)

1.02 g (4.24 mmol) Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**) wurden in 30 mL THF gelöst, die Lösung auf –30 °C gekühlt und mit 280 mg (40.3 mmol) Lithiumgranalien versetzt. Nachdem die Lösung nach 2 h immer noch farblos war, wurden 5.17 g (40.3 mmol) Naphthalin zugegeben. Nach 10 min konnte eine Farbveränderung der



Reaktionsmischung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde nach Abtrennung von überschüssigem Lithium bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1.45 g (8.49 mmol) Chlordimethylphenylsilan versetzt und anschließend auf RT erwärmt. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile i. V. wurde das Rohprodukt  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von **131** (Edukt) überein. Eine Si–C-Spaltung von **131** konnte demnach nicht beobachtet werden. Auch nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. auf RT unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen war eine Spaltung der Si–C-Bindung nicht zu erzielen.

#### *Nichtfunktionalisierte, zweifach (diphenylmethyl)-substituierte Silane*

##### **6.2.2.4. Spaltung von Diphenylbis(diphenylmethyl)silan (135)**

5.22 g (10.1 mmol) Diphenylbis(diphenylmethyl)silan (**135**) wurden in 60 mL THF gelöst und mittels eines  $\text{N}_2$ /Aceton-Bades auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 210 mg (30.3 mmol) Lithiumgranalien gegeben. Die Lösung, die sich nach ca. 5 min tiefrot verfärbte, wurde 3 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt.

Unter Rühren wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nach Abtrennung von überschüssigem Lithium, die rote Reaktionsmischung zu einer Lösung von 2.19 g (20.2 mmol) Chlortrimethylsilan in 30 mL THF gegeben. Es trat sofortige Entfärbung ein.

Nach Erwärmen auf RT entfernte man die flüchtigen Bestandteile i. V. und versetzte den Rückstand mit 60 mL *n*-Pentan. Die festen Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. **138** wurde mittels Kugelrohrdestillation i. V. (Ofentemperatur:  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar) gereinigt. Das Produkt **138** kristallisierte aus Substanz in Form farbloser Plättchen aus, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **138** erfolgt in Kapitel 4.1.2.4

**1,1,1-Trimethyl-2,2-diphenyl-2-(diphenylmethyl)disilan (138)**

$C_{28}H_{30}Si_2$  (**138**) (422.71 g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 3.42 g, 8.09 mmol, 80%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.14 (s, 9H; SiCH<sub>3</sub>), 4.34 (s, 1H; SiCH), 7.00-7.45 (m, 20H; arom. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.3 (3C) (SiCH<sub>3</sub>), 42.7 (CH), 125.4 (2C) (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (4C), 128.2 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (2C) (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.3 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.4 (2C) (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.4 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.3 (2C) (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.2 (SiCH<sub>3</sub> oder SiCH), -16.3 (SiCH<sub>3</sub> oder SiCH).

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 12.82 min; m/z (%): 423 (1) [M<sup>+</sup>], 350 (1) [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>], 255 (100) [M<sup>+</sup> - (CHPh<sub>2</sub>)], 105 (30) [SiPh<sup>+</sup>], 73 (27) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 79.2 % H: 7.1 %.

theoretisch: C: 79.56 % H: 7.15 %.

**Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

### 6.2.2.5. Spaltung von 1,1,1-Trimethyl-2,2-diphenyl-2-(diphenylmethyl)disilan (138)

Zu einer Lösung von 5.07 g (12.0 mmol) 1,1,1-Trimethyl-2,2-diphenyl-2-(diphenylmethyl)disilan (**138**) in THF gab man unter Eiskühlung 250 mg (36.0 mmol) Lithiumgranalien. Die Reaktionsmischung, die sich nach 5 min rot färbte, ließ man 3 h bei 0 °C rühren.

Zu einer Lösung von 2.61 g (24.0 mmol) Chlortrimethylsilan in THF wurde unter Eiskühlung nach Abtrennung von überschüssigem Lithium die rotgefärbte Reaktionsmischung gegeben. Eine sofortige Entfärbung konnte beobachtet werden. **140** wurde mittels Kugelrohrdestillation i. V. (Ofentemperatur: 130 °C; Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) gereinigt. Man erhielt Verbindung **140** als schwach gelbes Öl.

### 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyltrisilan (140)

$C_{18}H_{28}Si_3$  (**140**) ( $328.67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 3.08 g, 9.36 mmol, 78%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$  (s, 18H;  $\text{SiCH}_3$ ), 7.15-7.60 (m, 10H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.7$  (6C) ( $\text{SiCH}_3$ ), 127.4 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 129.9 (2C) (C-*p*), 135.8 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 137.4 (2C) (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -39.0$  ( $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ),  $-15.9$  ( $\text{SiCH}_3$ ).

### Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

*Funktionalisierte, einfach (diphenylmethyl)-substituierte Silane***6.2.2.6. Spaltung von *rac*-Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)-silan (*rac*-142)**

3.10 g (8.04 mmol) Methylphenyl(diphenylmethyl)(piperidinomethyl)silan (*rac*-142), gelöst in 20 mL THF, wurden mit 0.23 g (33.1 mmol) Lithiumgranalien versetzt. Die Lösung, die sich nach 5 min tiefrot verfärbte, ließ man 3 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren.

Die Reaktionslösung wurde vom überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 1.75 g (16.1 mmol) Chlortrimethylsilan, gelöst in 10 mL THF, getropft. Die rote Reaktionslösung entfärbte sich sofort bei Zugabe zum Chlorsilan. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt und der verbliebene Rückstand mit 30 mL *n*-Pentan versetzt. Die festen Bestandteile filtrierte man ab und entfernte das Lösungsmittel i. V. Die Produkte 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-80) und Trimethyl-(diphenylmethyl)silan (131) konnten mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Das Rohprodukt wurde mit 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH 1 gebracht und viermal mit jeweils 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen. Die wässrige Phase wurde mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und viermal mit jeweils 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die hierbei erhaltenen organischen Phasen wurden mit 10 mL Wasser ausgeschüttelt und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Verbindung *rac*-80 wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-80 als farbloses Öl.

***rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-80)**

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NSi}_2\text{O}$  (*rac*-80) ( $291.58\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 1.92 g, 6.58 mmol, 82 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 9H;  $\text{NCSiSiCH}_3$ ), 0.39 (s, 3H;  $\text{NCSiCH}_3$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.40-1.55 (m, 4 H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.15-2.40 (m, 4

H; NCH<sub>2</sub>C), 2.21, 2.31 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.4 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 7.20-7.60 (m, 5H; arom. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.6 (SiCH<sub>3</sub>), -1.8 (3C) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 22.8 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.3 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 49.1 (SiCH<sub>2</sub>N) 58.5 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 127.7 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.3 (C-*p*), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.5 (C-*i*).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -23.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder SiCH<sub>3</sub>], -18.6 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder SiCH<sub>3</sub>].

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 12.55 min; m/z (%): 291 (1) [M<sup>+</sup>], 276 (1) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 218 (19) [M<sup>+</sup> SiMe<sub>3</sub>], 98 (100) [CH<sub>2</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>], 73 (7) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 65.5 % H: 9.6 % N: 5.2 %.  
theoretisch: C: 65.91 % H: 10.02 % N: 4.80 %.

### Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

#### 6.2.2.7. Spaltung von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)

5.50 g (14.2 mmol) *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144), gelöst in 40 mL THF, wurden mit 380 mg (54.7 mmol) Lithiumgranalien versetzt. Die Lösung, die sich nach 5 min tiefrot verfärbte, ließ man 3 h bei -30 °C rühren.

Jeweils 20 mL der Reaktionslösung wurden von überschüssigem Lithium getrennt und bei -30 °C zu 3.09 g (28.4 mmol) Chlortrimethylsilan bzw. 6.61 g (28.4 mmol) Chlormethyldiphenylsilan, jeweils gelöst in 10 mL THF, getropft. Bei beiden Umsetzungen entfärbte sich die rote Reaktionsmischung sofort bei Zugabe zum jeweiligen Chlorsilan. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt und der verbliebene Rückstand mit

50 mL *n*-Pentan versetzt. Die festen Bestandteile filterte man ab und entfernte das Lösungsmittel i. V. Die erwarteten Produkte *rac*-1,1,1,2-Tetramethyl-2-(morpholinomethyl)-2-phenyldisilan (*rac*-**151**) und Trimethyl(diphenylmethyl)silan (**131**) bzw. *rac*-1,2-Dimethyl-2-(morpholinomethyl)-1,1,2-triphenyldisilan (*rac*-**152**) und (Dimethyl)-phenyl(diphenylmethyl)silan (**129**) konnten mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Zur Aufreinigung wurden die beiden Rohprodukte jeweils mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH 1 gebracht und viermal mit jeweils 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen. Die wässrigen Phasen wurden mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und viermal mit jeweils 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die hierbei erhaltenen organischen Phasen wurden mit 20 mL Wasser ausgeschüttelt und anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Verbindungen *rac*-**151** und *rac*-**152** wurden jeweils durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt. (*rac*-**151**: Ofentemperatur: 98 °C, Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar; *rac*-**152**: Ofentemperatur: 152 °C, Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt die Verbindungen *rac*-**151** und *rac*-**152** als farblose Öle.

#### ***rac*-1,1,1,2-Tetramethyl-2-(morpholinomethyl)-2-phenyldisilan (*rac*-151)**

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{NO}$  (*rac*-**151**) ( $293.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 1.85 g, 6.30 mmol, 89 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.10$  [s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.40 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 2.32, 2.26 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.4$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.30-2.40 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 3.62 (t,  $^3J = 4.7$  Hz, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 7.25-7.35 (m, 3H; arom. H), 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.7$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $-1.8$  (3C) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 48.7 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 57.3 (2C), 67.1 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCH}_2$ ), 127.8 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.5 (C-*p*), 134.0 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.0 (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -23.2$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{SiCH}_3$ ],  $-18.7$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{SiCH}_3$ ].

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 12.45$  min;  $m/z$  (%): 293 (5) [ $\text{M}^+$ ], 278 (22) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 220 (38) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ], 100 (100) [ $\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{O}^+$ ], 73 (11) [ $\text{SiMe}_3^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 61.1 % H: 9.6 % N: 4.8 %.  
theoretisch: C: 61.37 % H: 9.27 %, N: 4.77 %.

### Trimethyl(diphenylmethyl)silan (131)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.3 angegebenen überein.

### *rac*-1,2-Dimethyl-2-(morpholinomethyl)-1,1,2-triphenyldisilan (*rac*-152)

$C_{25}H_{31}Si_2NO$  (*rac*-152) ( $417.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 2.26 g, 5.40 mmol, 76%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.52$  [s, 3H;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_3$  oder  $\text{NCSiCH}_3$ ], 0.67 [s, 3H;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_3$  oder  $\text{NCSiCH}_3$ ], 2.29, 2.40 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.6 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.25-2.40 (m, 4H;  $\text{SiCNCCCH}_2$ ), 3.56 (t,  $^3J = 4.4 \text{ Hz}$ , 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 7.25-7.55 (m, 15H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.7$  [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_3$  oder  $\text{NCSiCH}_3$ ],  $-4.3$  [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_3$  oder  $\text{NCSiCH}_3$ ], 48.7 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 57.2 (2C), 66.8 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCH}_2$ ), 127.80 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{NCSiC}_6\text{H}_5$ ), 127.83 (2C), 127.84 (2C) [C-*o* oder C-*m* von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ], 128.4 (C-*p* von  $\text{NCSiC}_6\text{H}_5$ ), 128.88, 128.94 [C-*p* von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ], 134.4 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{NCSiC}_6\text{H}_5$ ), 135.0 (2C), 135.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 136.3, 136.6 [C-*i* von  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ], 137.0 (C-*i* von  $\text{NCSiC}_6\text{H}_5$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -23.4$  [ $\text{SiSiCN}$  oder  $\text{SiCN}$ ],  $-22.4$  [ $\text{SiSiCN}$  oder  $\text{SiCN}$ ].

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 13.21 \text{ min}$ ;  $m/z$  (%): 417 (1) [ $\text{M}^+$ ], 220 (40) [ $\text{M}^+ - \text{SiMePh}_2$ ], 197 (19) [ $\text{SiMePh}_2^+$ ], 105 (20) [ $\text{SiPh}^+$ ], 100 (100) [ $\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{O}^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 70.6 % H: 7.4 % N: 3.1 %.  
theoretisch: C: 71.89 % H: 7.48 % N: 3.35 %.

### Dimethylphenyl(diphenylmethyl)silan (129)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.2.1.2 angegebenen überein.

#### 6.2.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)

Zu jeweils 25.0 mg *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde jeweils ein dreifacher Überschuss der folgenden drei enantiomerenreinen Säuren gegeben: a) (1*S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure [(1*S*)-153], b) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154], c) Di-*O*-Benzoyl-L-weinsäure (L-155)

##### 6.2.3.1. *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)·(1*S*)-Campher-10-sulfonsäure [(1*S*)-153]

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NOSi}$  (387.59  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ·  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (232.30  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.67 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1), 0.68 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2), 0.85, 1.05 (s, 12H;  $\text{CCH}_3$ ), 2.95-3.00, 3.40-3.45 (m, 4H;  $\text{SCH}_2\text{C}$ ), 3.99 (s, 2H;  $\text{SiCH}$ ), 4.00 (s, 2H;  $\text{SiCH}$ ), 7.00-7.45 (m, 30H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -5.61, -5.58 ( $\text{SiCH}_3$ , D1+D2), 19.6, 19.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 25.4 (2C), 26.8 (2C) ( $\text{SCCCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 42.6 (2C) ( $\text{COCCHC}$ ), 43.1 (2C) ( $\text{SiCH}$ ), 47.2, 47.3 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 54.7 (2C), 56.8 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCH}_2\text{O}$ ), 58.5 (2C) ( $\text{SCCCO}$ ), 63.5 (2C), 63.8 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCH}_2\text{O}$ ), 218.0 (2C) ( $\text{SCCCO}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -9.55, -9.52 ( $\text{SiCH}_3$ , D1 + D2).



**6.2.3.2. *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)·(*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154]**

$C_{25}H_{29}NOSi$  (387.59 g·mol<sup>-1</sup>)· $C_8H_8O_3$  (152.15 g·mol<sup>-1</sup>)

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.37 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.44 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 2.50-2.65 (m, 8H; NCCH<sub>2</sub>), 2.66, 2.70 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.9 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.45-3.70 (m, 8H; NCH<sub>2</sub>C), 3.83 [s, 2H; SiCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 4.99 [s, 2H; CH(OH)], 6.90-7.55 (m, 42H; arom. H und NH oder C(H)OH), 8.65 [br, 2H; NH oder C(H)OH].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.2, -6.1 (SiCH<sub>3</sub>, D1+D2), 43.4 (2C) [SiCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 46.90, 46.94 (SiCH<sub>2</sub>N), 55.4 (4C) (NCH<sub>2</sub>C oder NCCH<sub>2</sub>), 63.69 (2C), 63.73 (2C) (NCH<sub>2</sub>C oder NCCH<sub>2</sub>), 73.5 (2C) [CH(OH)], 177.2 (2C) (COO).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -9.3.

**6.2.3.3. *rac*-Methyl(morpholinomethyl)phenyl(diphenylmethyl)silan (*rac*-144)·Di-O-Benzoyl-L-weinsäure (L-155)**

$C_{25}H_{29}NOSi$  (387.59 g·mol<sup>-1</sup>)· $C_{18}H_{14}O_8$  (358.30 g·mol<sup>-1</sup>)

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.41 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.43 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 2.40-2.55 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.93, 3.06 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.0 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.20-3.75 (m, 12H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.79 (s, 1H; SiCH), 3.83 (s, 1H; SiCH), 5.84 (s, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH), 6.85-8.10 [m, 54H; arom. H, NH].

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.4, -6.3 (SiCH<sub>3</sub>, D1 + D2), 43.1, 43.2 (SiCH), 47.0, 47.2 (SiCH<sub>2</sub>N), 54.3, 56.6 (NCH<sub>2</sub>C oder NCCH<sub>2</sub>), 63.7

(2C) (NCH<sub>2</sub>C oder NCCH<sub>2</sub>), 165.5 (2C), 170.0 (2C) [CCOO oder COC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)].

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -9.38, -9.34 (SiCH<sub>3</sub>, D1 + D2).

### 6.3. Si–Si-Spaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**83**) und Reaktionen von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**79**) mit Halogenalkanen

Zur Darstellung der Silyllithium-Verbindung **79** wurden Si–Si-Spaltungsreaktionen des Disilans **83**, sowohl von *rac*-**83**, als auch von dem hoch enantiomerenangereichertem Disilan (*S*)-**83** bzw. (*R*)-**83**, durchgeführt. [vgl. Literatur 59] Bei den Si–Si-Spaltungen von *rac*-**83** wurde als Abfangreagenz das Chloralkan verwendet (Ausnahme Ethyliodid bei den Ethylhalogeniden), bei den Spaltungen von (*S*)-**83** bzw. (*R*)-**83** zusätzlich die entsprechenden Brom- bzw. Iodalkane.

#### 6.3.1. Allgemeine Vorschrift für die Si–Si-Spaltung von **83** und die Reaktion der Silyllithium-Verbindung **79** mit Halogenalkanen

1.0 Stoffmengenäquivalente Disilan *rac*-**83** bzw. (*S*)-**83** oder (*R*)-**83** wurden unter Eiskühlung zu einer Suspension von 10 Stoffmengenäquivalenten Lithium in THF gegeben (Konzentration der Disilanlösung in THF: c = 0.36 mol/L). Nach Einsetzen einer leichten Verfärbung wurde die Reaktionsmischung sofort auf -78 °C gekühlt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt.

Die Vollständigkeit der Spaltung wurde durch Abfangreaktion eines Teiles der Reaktionslösung mit einem Überschuss an Chlortrimethylsilan <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Überprüfung der Enantiomerenreinheit bei Spaltungen der hoch enantiomerenangereicherten Disilane (*S*)-**83** oder (*R*)-**83** erfolgte durch Versetzen der Probe mit einem dreifachen Überschuss an (*S*)-Mandelsäure bzw. (*R*)-Mandelsäure und anschließender <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung.[vgl. Literatur 59]

Die Reaktionsmischung wurde von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 2.6 Stoffmengenäquivalentenäquivalenten des entsprechenden Halogenalkans [bezogen auf das Disilan **83**], gelöst in THF, gegeben. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt.

Zur Isolierung der Produkte bzw. Trennung der entstandenen (Aminomethyl)silane von den Nebenprodukten wurde im Folgenden ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Dazu wurde der ölige Rückstand mit 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH 1 angesäuert und viermal mit jeweils 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und viermal mit jeweils 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organischen Phasen wurden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Das Solvens wurde i. V. entfernt. Anschließend erfolgte die Reinigung durch Kugelrohrdestillation.

### 6.3.2. Abfangreaktionen von **79** mit Benzylhalogeniden

#### 6.3.2.1. Darstellung von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**83**)

Für die Disilanspaltung wurden 6.00 g (14.4 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)-silan (*rac*-**83**) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 2.50 g (19.8 mmol) Benzylchlorid in 20 mL THF getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Nach Durchführung eines Ethertrennungsganges [97] wurde das Benzylsilan *rac*-**123** durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**123** als schwach gelbes Öl.

#### *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NSi}$  (*rac*-**123**) ( $309.52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 4.21 g, 13.6 mmol, 94 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.29 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.50 (pseudoquint.,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.12, 2.16 (AB-System,

$^2J_{AB} = 14.7$  Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.36, 2.40 (AB-System,  $^2J_{AB} = 13.7$  Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 6.90-7.00 (m, 2H; aromat. H), 7.00-7.10 (m, 1H; aromat. H), 7.10-7.20 (m, 2H; aromat. H), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H) und 7.45-7.55 (m, 2H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -5.0$  (SiCH<sub>3</sub>), 23.8 (SiCH<sub>2</sub>C), 24.4 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 48.3 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 124.1 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (2C), 128.0 (2C), 128.6 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.8, 139.5 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -7.1$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 10.12$  min;  $m/z$  (%): 310 (1) [M<sup>+</sup>], 218 (51) [M<sup>+</sup> - (H<sub>2</sub>C-Ph)], 98 (100) [CH<sub>2</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 91 (9) [PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 77.6 % H: 8.6 % N: 4.6 %.  
theoretisch: C: 77.61 % H: 8.79 % N: 4.53 %.

### Benzylmethyldiphenylsilan (156)

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Si (156) (288.46 g·mol<sup>-1</sup>)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.40$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 2H; SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15-7.85 (m, 15H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.7$  (SiCH<sub>3</sub>), 24.5 (SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.3 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.6 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.6 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.2 (2C) (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.7 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -8.5$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 9.84$  min;  $m/z$  (%): 288 (1)  $[M^+]$ , 273 (1)  $[M^+ - CH_3]$ , 197 (100)  $[M^+ - (CH_2C_6H_5)]$ , 105 (12)  $[SiC_6H_5^+]$ , 91 (8)  $[CH_2C_6H_5^+]$ .

### 6.3.2.2. Spaltung von enantiomerenreinem (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan [(S)-83] und anschließende Abfangreaktion mit Benzylchlorid und Benzylbromid

Für die Disilanspaltung wurden 4.65 g (11.2 mmol) (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan [(S)-83] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 2.00 mL der Reaktionslösung wurden bei verschiedenen Temperaturen (siehe Tabelle 17) zu 240 mg (1.90 mmol) Benzylchlorid bzw. zu 325 mg (1.90 mmol) Benzylbromid, in 2 mL THF gelöst, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt Verbindung **123** als schwach gelbes Öl.

**Tabelle 17** Enantiomerenverhältnisse für die Reaktion von **79** mit Benzylchlorid bzw. Benzylbromid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Abfangreagenz	Temperatur	e. r. (S)-123:(R)-123	Hauptisomer
<b>Benzylchlorid</b>	-78 °C:	94:6	(S)
	-40 °C:	83:17	(S)
	0 °C	55:45	(S)
<b>Benzylbromid</b>	-78 °C:	5:95	(R)
	-40 °C:	8:92	(R)
	0 °C	18:82	(R)

### Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan

$C_{20}H_{27}NSi$  (309.52 g·mol<sup>-1</sup>)

#### Ausbeute:

- Umsetzung mit Benzylchlorid : 94 %.
- Umsetzung mit Benzylbromid: 92 %.

#### Hauptisomere:

- Umsetzung mit Benzylchlorid: (S)
- Umsetzung mit Benzylbromid: (R)

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.2.1 angegebenen überein.

#### 6.3.2.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (123) mit (S)-Mandelsäure [(S)-154]

Zu 25.0 mg *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123) (siehe Kapitel 6.3.2.1), gelöst in 400 µL CDCl<sub>3</sub>, wurde ein dreifacher Überschuss an (S)-Mandelsäure [(S)-154] gegeben. Analog wurde mit den beiden Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (S)-83 erhielt. (siehe Kapitel 6.3.2.3) Als spektroskopische Sonden wurden dabei die Methylprotonen der beiden Diastereomere (S,S)-161 und (R,S)-161 genutzt.

#### *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·(S)-Mandelsäure (*rac*-161)

$C_{28}H_{35}NO_3Si$  (*rac*-161) (461.67 g·mol<sup>-1</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.29 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.31 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 0.95-1.15 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.30-1.60 (m, 10H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 2.10-2.35 (m, 8H; NCH<sub>2</sub>C), 2.50-2.70 (m, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.10-3.25 (m, 4H;

SiCH<sub>2</sub>C), 5.05 [s, 2H; CH(OH)], 6.75-7.45 (m, 30H; aromat. H), 7.88 (br, 4H; COH), 10.92 (br, 2H; NH).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.2 (SiCH<sub>3</sub>, D1), -6.1 (SiCH<sub>3</sub>, D2), 21.0 (2C) (NCCCH<sub>2</sub>), 22.4 (4C) (NCCH<sub>2</sub>), 23.0 (2C) (SiCH<sub>2</sub>C), 46.8 (2C) (SiCH<sub>2</sub>N), 55.86, 55.92, 57.0 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 73.2 (2C) [CH(OH)], 124.7 (2C) (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.5 (4C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.6 (2C) [C-*p* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.1 (4C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.18 (4C), 128.21 (4C), 128.3 (4C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.2, 133.3 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.87 (2C), 133.89 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.9 (2C) (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.7 (2C) [C-*i* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 176.7 (2C) (COO).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.0.

### **(R)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-(S)-Mandelsäure [(R,S)-161, D1]**

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>Si [(R,S)-161, D1] (461.67 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.31 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.95-1.15 (m, 1H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.30-1.60 (m, 5H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 2.10-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.58, 2.71 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.13, 3.22 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 11.3 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 5.05 [s, 1H; CH(OH)], 6.38 (br, 1H; COH), 6.75-7.45 (m, 15H; aromat. H), 11.03 (br, 1H; NH).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.2 (SiCH<sub>3</sub>), 21.0 (NCCCH<sub>2</sub>), 22.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 23.0 (SiCH<sub>2</sub>C), 46.8 (SiCH<sub>2</sub>N), 55.9, 57.0 (NCH<sub>2</sub>C), 73.2 [CH(OH)], 124.7 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.5 (2C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.6 [C-*p* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.1 (2C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.18 (2C), 128.21 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.3 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.9 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.7 [C-*i* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 176.7 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.0$ .

**(S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-(S)-Mandelsäure [(S,S)-161, D2]**

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}$  [(S,S)-161, D2] ( $461.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.95-1.15 (m, 1H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.30-1.60 (m, 5H;  $\text{NCCH}_2$ ,  $\text{NCCCH}_2$ ), 2.10-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.57, 2.71 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 15.0 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.14, 3.23 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 12.0 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 5.05 [s, 1H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 6.38 (br, 1H;  $\text{COH}$ ), 6.75-7.45 (m, 15H; arom. H), 11.03 (br, 1H;  $\text{NH}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.1$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 21.0 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 22.4 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 23.0 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 46.8 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 55.9, 57.0 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 73.2 [ $\text{CH}(\text{OH})$ ], 124.7 (C-*p* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.5 (2C) [C-*o* oder C-*m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 127.6 (C-*p* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (2C) [C-*o* oder C-*m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 128.18 (2C), 128.21 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.2 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.9 (C-*i* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 139.7 [C-*i* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 176.7 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.0$ .



### 6.3.3. Abfangreaktionen von 79 mit Allylhalogeniden

#### 6.3.3.1. Darstellung von *rac*-Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-177) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-83)

Für die Disilanspaltung wurden 3.30 g (7.94 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-83) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 1.30 g (17 mmol) Allylchlorid in 10 mL THF getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Nach Durchführung eines Ethertrennungsganges [97] wurde das Allylsilan *rac*-177 durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-177 als farbloses Öl.

#### *rac*-Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-177)

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NSi}$  (*rac*-177) ( $259.46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 1.81 g, 6.98 mmol, 88 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.39$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.30-1.45 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.54 (pseudoquintett,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 1.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 2.19, 2.22 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.7$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.25-2.45 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 4.80-5.00 (m, 2H;  $\text{SiCCCH}_2$ ), 5.70-5.95 (m, 1H;  $\text{SiCCH}$ ), 7.30-7.45 (m, 3H; arom. H), 7.55-7.65 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.1$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 22.3 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 23.8 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 26.3 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 48.7 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.6 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 113.6 ( $\text{SiCCCH}_2$ ), 127.7 (2C) (C-o oder C-m), 129.0 (C-p), 133.9 (2C) (C-o oder C-m), 134.6 ( $\text{SiCCH}$ ), 137.8 (C-i).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.0$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 7.93$  min;  $m/z$  (%): 259 (2) [ $M^+$ ], 218 (43) [ $M^+ - Bu$ ], 105 (21) [ $(C_6H_5)Si^+$ ], 98 (100) [ $CH_2(NC_5H_{10})^+$ ], 41 (14) [ $CH_2CHCH_2^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 73.8 % H: 9.7 % N: 5.4 %.  
 theoretisch: C: 74.07 % H: 9.71 % N: 5.40 %.

### Allylmethyldiphenylsilan (178)

$C_{16}H_{18}Si$  (178) (238.40 g · mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.65$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 2.15-2.20 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 4.90-5.05 (m, 2H; SiCCCH<sub>2</sub>), 5.70-6.00 (m, 1H; SiCCH), 7.35-7.50 (m, 5H; arom. H), 7.55-7.65 (m, 5H; arom. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.8$  (SiCH<sub>3</sub>), 22.1 (SiCH<sub>2</sub>C), 114.2 (SiCCCH<sub>2</sub>), 127.8 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 129.3 (2C) (C-*p*), 134.0 (SiCCH), 134.5 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 136.5 (2C) (C-*i*).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -9.2$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 7.70$  min;  $m/z$  (%): 238 (1) [ $M^+$ ], 223 (1) [ $M^+ - CH_3$ ], 197 (100) [ $M^+ - C_3H_5$ ], 105 (17) [ $(C_6H_5)Si^+$ ], 43 (6) [ $SiCH_3^+$ ].

#### 6.3.3.2. Spaltung von enantiomerenreinem (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(S)-83] und anschließende Abfangreaktion mit Allylchlorid, Allylbromid und Allyliodid

Für die Disilanspaltung wurden 1.50 g (3.61 mmol) (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(S)-83] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 3.00 mL der Reaktionslösung wurden bei -78°C zu 215 mg (2.81 mmol) Allylchlorid, 340 mg (2.81 mmol) Allylbromid bzw. 472 mg (2.81 mmol) Allyliodid, in 2 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt Verbindung 177 als farbloses Öl.

**Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (178)**

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NSi (**178**) (259.46 g · mol<sup>-1</sup>)

**Ausbeute:**

- Umsetzung mit Allylchlorid: 94 %
- Umsetzung mit Allylbromid: 92 %
- Umsetzung mit Allyliodid: 82 %

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.3.1 angegebenen überein.

**6.3.3.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (177) mit (S)-Mandelsäure [(S)-154]**

Zu 25.0 mg *rac*-Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**177**) (siehe Kapitel 6.3.3.1), gelöst in 400 µL CDCl<sub>3</sub>, wurde ein dreifacher Überschuss an (S)-Mandelsäure [(S)-**154**] gegeben. Analog wurde mit den Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (S)-**83** erhielt. (siehe Kapitel 6.3.3.2)

***rac*-Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-177)-(S)-Mandelsäure [(S)-154]**

C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>Si (411.61 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.32 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.34 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 0.80-1.15 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.20-1.65 (m, 10H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 1.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>C), 2.00-2.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.50, 2.60 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.9 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.90-3.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 4.70-4.90 (m, 4H; SiCCCH<sub>2</sub>), 4.90 [s, 2H; CH(OH)], 5.40-5.70 (m, 2H; SiCCH), 7.05-7.50 [m, 24H; arom. H und NH und C(H)OH].

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.3$  ( $\text{SiCH}_3$ , D1),  $-6.2$  ( $\text{SiCH}_3$ , D2), 20.7 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCCH}_2$ ), 21.0 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{C}$  oder  $\text{NCCCH}_2$ ), 22.27 (2C), 22.30 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 46.5 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 54.8 (2C), 56.9 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 73.6 (2C) [ $\text{CH}(\text{OH})$ ], 115.0 (2C) ( $\text{SiCCCH}_2$ ), 126.3 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 126.8 (2C) (C-*p* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 128.0 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 129.9 (2C) (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 132.1 (2C) ( $\text{SiCCH}$ ), 133.57 (4C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.61, 133.63 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 141.3 (2C) (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 176.9 (2C) ( $\text{COO}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.6$ .

### Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (177)·(S)-Mandelsäure [(S)-154]

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-Allylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-177)·(S)-Mandelsäure [(S)-154]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**Tabelle 41** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si Spaltung von (S)-83 und anschließender Abfangreaktion mit Allylchlorid, Allylbromid bzw. Allyliodid zu 177 [Analytik auf der Stufe von 177·(S)-154].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	d. r. von 177·(S)-154 D1:D2
<b>Allylchlorid</b>	–78 °C	94 %	74:26
<b>Allylbromid</b>	–78 °C	92 %	28:72
<b>Allyliodid</b>	–78 °C	82 %	31:69

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

### 6.3.4. Abfangreaktionen von 79 mit Ethylhalogeniden

#### 6.3.4.1. Darstellung von *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-83)

Für die Disilanspaltung wurden 2.85 g (6.86 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-83) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 1.95 g (17.9 mmol) Ethylbromid, in 20 mL THF, getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Nach Durchführung eines Ethertrennungsganges [97] wurde das Ethylsilan (*rac*-181) durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-181 als farblose Flüssigkeit.

#### *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181)

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NSi}$  (*rac*-181) ( $247.45\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 950 mg, 3.84 mmol, 56 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.75-0.85 (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 0.90-1.00 (m, 3H;  $\text{SiCCH}_3$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.49 (pseudoquint.,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.12, 2.14 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.7\text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.20-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 7.30-7.35 (m, 3H; aromat. H), 7.50-7.60 (m, 2H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.2$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 6.3 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 7.5 ( $\text{SiCCH}_3$ ), 23.8 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 26.3 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 49.1 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.6 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 127.7 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.8 (C-*p*), 134.0 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.5 (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.8$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 7.53\text{ min}$ ;  $m/z$  (%): 247 (4) [ $\text{M}^+$ ], 218 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Et}$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$ ].

---

<b>Elementaranalyse:</b> experimentell:	C: 69.6 %	H: 9.9 %	N: 5.7 %.
theoretisch:	C: 72.81 %	H: 10.18 %	N: 5.66 %.

### Ethylmethyldiphenylsilan (**182**)

$C_{15}H_{18}Si$  (**182**) (226.39 g·mol<sup>-1</sup>)

**GC/EI-MS:**  $t_R = 7.28$  min; m/z (%): 226 (3) [M<sup>+</sup>], 197 (100) [M<sup>+</sup> – Et], 105 (16) [SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

#### 6.3.4.2. Spaltung von enantiomerenreinem (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**83**] und anschließende Abfangreaktion mit Ethylbromid und Ethyliodid

Für die Disilanspaltung wurden 1.05 g (2.53 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**83**] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 3.00 mL der Reaktionslösung wurden bei –78°C zu 359 mg (3.29 mmol) Ethylbromid bzw. 513 mg (3.29 mmol) Ethyliodid, in 2 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt Verbindung **181** als farblose Flüssigkeit.

### Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**182**)

$C_{15}H_{25}NSi$  (**182**) (247.45 g·mol<sup>-1</sup>)

#### Ausbeute:

- Umsetzung mit Ethylbromid: 56 %.
- Umsetzung mit Ethyliodid: 30 %.

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.4.1 angegebenen überein.

### 6.3.4.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181) mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]

Zu 25.0 mg *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181) (siehe Kapitel 6.3.4.1), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde ein dreifacher Überschuss an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154] gegeben. Analog wurde mit den beiden Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*R*)-83 erhielt. (siehe Kapitel 6.3.4.2)

### *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-181)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-55]

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{Si}$  (399.60  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.32 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1), 0.36 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2), 0.65-0.90 (m, 10H;  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.25-1.65 (m, 12H,  $\text{NCCCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.20-2.30 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.52, 2.62 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 15.1$  Hz, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.10-3.30 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 5.04 [s, 2H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 7.10 [br, 2H; *NH* oder  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 7.15-7.55 (m, 20H; aromat. H). 11.35 [br, 2H; *NH* oder  $\text{CH}(\text{OH})$ ].

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -6.4 ( $\text{SiCH}_3$ , D1), -6.3 ( $\text{SiCH}_3$ , D2), 5.0 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.8 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.3 (2C) ( $\text{NCCCH}_2$ ), 22.5 (4C) ( $\text{NCCCH}_2$ ), 47.2 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 56.1 (2C), 56.9 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 73.3 (2C) [ $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ], 126.6 (4C) [*C-o* oder *C-m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 127.9 (2C) [*C-p* von  $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ], 128.3 (4C) [*C-o* oder *C-m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 128.4 (4C) (*C-o* oder *C-m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (2C) (*C-p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.8 (4C) (*C-o* oder *C-m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 134.11, 134.13 [*C-i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ], 139.7 (2C) (*C-i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ), 176.9 (2C) ( $\text{COO}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -4.9.

### Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**181**)-(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**]

C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>Si (399.60 g·mol<sup>-1</sup>)

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**181**)-(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**Tabelle 42** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si-Spaltung von (*R*)-**83** und anschließender Abfangreaktion mit Ethylbromid und Ethyliodid zu **181** [Analytik auf der Stufe von **181**-(*R*)-**154**].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	d. r.-Wert von <b>181</b> -( <i>R</i> )- <b>154</b> D1:D2
<b>Ethylbromid</b>	–78 °C	56 %	44:56
<b>Ethyliodid</b>	–78 °C	30 % <sup>[a]</sup>	35:65

[a] Die Ausbeute wurden durch GC-Analyse bestimmt.

#### 6.3.5. Abfangreaktionen von **79** mit Butylhalogeniden

##### 6.3.5.1. Darstellung von *rac*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**185**) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**83**)

Für die Disilanspaltung wurden 3.00 g (7.22 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-**83**) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei –78 °C zu 1.74 g (18.8 mmol) *n*-Butylchlorid, in 10 mL THF, getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Nach Durchführung eines Ethertrennungsganges [97] wurde das Butylsilan *rac*-**185**



durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 105 °C; Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung **rac-185** als farbloses Öl.

### **rac-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (rac-185)**

$C_{17}H_{29}NSi$  (**rac-185**) ( $275.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 1.79 g, 6.50 mmol, 90 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.75-0.90 (m, 5H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ,  $\text{SiCCCCCH}_3$ ), 1.20-1.40 (m, 6H;  $\text{SiCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{SiCCH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.45-1.55 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.11, 2.14 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.6 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.20-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 7.30-7.35 (m, 3H; arom. H), 7.50-7.60 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.7$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 13.8 ( $\text{SiCCCCCH}_3$ ), 14.2 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 23.8 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 26.1 ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 26.3 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 26.7 ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 49.4 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.6 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 127.7 (2C) (C-*m*), 128.8 (C-*p*), 133.9 (2C) (C-*o*), 138.8 (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.1$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 8.45 \text{ min}$ ;  $m/z$  (%): 275 (2) [ $\text{M}^+$ ], 218 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Bu}$ ], 121 (12) [ $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3^+$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 73.7 % H: 10.3 % N: 5.3 %.  
theoretisch: C: 74.11 % H: 10.61 % N: 5.08 %.

### **Butylmethyldiphenylsilan (186)**

$C_{17}H_{22}\text{Si}$  (**186**) ( $254.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.61$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.85-1.00 (m, 3H;  $\text{SiCCCCCH}_3$ ), 1.10-1.20 (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.35-1.50 (m, 4H;  $\text{SiCCH}_2$ ,  $\text{SiCCCH}_2$ ), 7.30-7.45 (m, 6H; arom. H), 7.50-7.70 (m, 4H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.4$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 13.8 ( $\text{SiCCCCH}_3$ ), 13.9 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 26.1 ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 26.7 ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 127.8 (4C) (C-*m*), 129.1 (2C) (C-*p*), 134.5 (4C) (C-*o*), 137.6 (2C) (C-*i*).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7.0$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 8.22$  min;  $m/z$  (%): 254 (1) [ $\text{M}^+$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Bu}$ ], 176 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ], 105 (15) [ $\text{SiC}_6\text{H}_5^+$ ].

### 6.3.5.2. Spaltung von enantiomerenreinem (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**83**] und anschließende Abfangreaktion mit *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid und *n*-Butyliodid

Für die Disilanspaltung wurden 1.05 g (2.53 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**83**] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 2.00 mL der Reaktionslösung wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 174 mg (1.88 mmol) *n*-Butylchlorid, 258 mg (1.88 mmol) *n*-Butylbromid bzw. 346 mg (1.88 mmol) *n*-Butyliodid, in 2 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt Verbindung **185** als farbloses Öl.

#### Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**185**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NSi}$  (**185**) ( $275.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

#### Ausbeute:

- Umsetzung mit *n*-Butylchlorid: 98 %.
- Umsetzung mit *n*-Butylbromid: 84 %.
- Umsetzung mit *n*-Butyliodid: 69 %.

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.5.1 angegebenen überein.

### 6.3.5.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (185) mit (R)-Mandelsäure [(R)-154]

Zu 25.0 mg *rac*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-185) (siehe Kapitel 6.3.5.1), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde ein dreifacher Überschuss an (R)-Mandelsäure [(R)-154] gegeben. Analog wurde mit den beiden Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (R)-83 erhielt. (siehe Kapitel 6.3.5.2)

#### *rac*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-185)·(R)-Mandelsäure [(R)-154]

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Si}$  (427.65  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.32 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1), 0.35 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2), 0.70-0.85 (m, 10H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$  und  $\text{SiCCCCCH}_3$ ), 1.00-1.30 (m, 12H;  $\text{SiCCH}_2$ ,  $\text{SiCCCH}_2$ ,  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.35-1.70 (m, 8H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.20-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.52, 2.63 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.9$  Hz, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.10-3.30 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 5.02 [s, 2H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 7.20-7.45 (m, 20H; arom. H), 7.52 [br, 2H;  $\text{NH}$  oder  $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ], 11.20 [br, 2H;  $\text{NH}$  oder  $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ].

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -5.93 ( $\text{SiCH}_3$ , D1), -5.90 ( $\text{SiCH}_3$ , D2), 12.9 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 13.6 (2C) ( $\text{SiCCCCCH}_3$ ), 21.3 (2C) ( $\text{NCCCH}_2$ ), 22.5 (4C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 25.3 (2C) ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 26.2 (2C) ( $\text{SiCCH}_2$  oder  $\text{SiCCCH}_2$ ), 47.4 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 55.9 (2C), 56.9 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 73.3 (2C) [ $\text{CH}(\text{OH})$ ], 126.6 (4C) [ $\text{C-o}$  oder  $\text{C-m}$  von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 127.8 (4C) ( $\text{C-o}$  oder  $\text{C-m}$  von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (4C) [ $\text{C-o}$  oder  $\text{C-m}$  von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 128.4 (2C) ( $\text{C-p}$  von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 130.1 (2C) [ $\text{C-p}$  von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 133.8 (4C) ( $\text{C-o}$  oder  $\text{C-m}$  von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 134.4 (2C) ( $\text{C-i}$  von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 139.9 (2C) [ $\text{C-i}$  von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 176.8 (2C) ( $\text{COO}$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.2$ .

### Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**185**)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**]

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Si}$  ( $427.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-Butylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**185**)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**Tabelle 43** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si-Spaltung von (*R*)-**83** und anschließender Abfangreaktion mit *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid bzw. *n*-Butyliodid zu **185** [Analytik auf der Stufe von **185**·(*R*)-**154**].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	d. r.-Wert von <b>185</b> ·( <i>R</i> )- <b>154</b> D1:D2
<i>n</i> -Butylchlorid	−78 °C	98 %	97:3
<i>n</i> -Butylbromid	−78 °C	84 %	34:66
<i>n</i> -Butyliodid	−78 °C	69 %	46:54

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

### 6.3.6. Abfangreaktionen von 79 mit Cyclopentylhalogeniden

#### 6.3.6.1. Darstellung von *rac*-Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-187) und Methylpentylidiphenylsilan (188) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-83)

Für die Disilanspaltung wurden 2.85 g (6.86 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-83) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 1.87 g (17.9 mmol) Cyclopentylchlorid in 20 mL THF getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V.

Der ölige Rückstand wurde mit 40 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH 1 gebracht und viermal mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Nach Trocknen der gesammelten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Nach Abkühlen kristallisierte das Produkt **188** aus Substanz. Man erhielt Verbindung **188** in Form farbloser, unförmiger Kristalle.

Die wässrigen Phasen wurden mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und viermal mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Das Solvens wurde, nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**187** als farbloses Öl.

#### *rac*-Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-187)

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NSi}$  (*rac*-**187**) ( $287.52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 1.54 g, 5.36 mmol, 78 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.15-1.30 (m, 1H;  $\text{SiCHCH}_2$ ), 1.30-1.45 (m, 4H;  $\text{NCCCH}_2$ ,  $\text{SiCCCH}_2$ ), 1.50-1.65 (m, 8H;  $\text{NCCH}_2$ ,  $\text{SiCCH}_2$ ), 1.70-1.95 (m, 2H;  $\text{SiCCCH}_2$ ), 2.24, 2.26 (AB-System  $^2J_{\text{AB}} = 14.6$

Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.30-2.45 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 7.35-7.45 (m, 3H; arom. H), 7.60-7.70 (m, 2H; arom. H).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.5 (SiCH<sub>3</sub>), 23.9 (NCCCH<sub>2</sub>), 24.8 (SiCHCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 26.9, 27.0 (SiCCH<sub>2</sub>), 28.2, 28.3 (SiCCCH<sub>2</sub>), 48.5 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.7 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 127.5 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.7 (C-*p*), 134.2 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.4 (C-*i*).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.3.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 9.35 min; m/z (%): 218 (8) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>], 105 (9) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si<sup>+</sup>], 98 (100) [CH<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 69 (4) [C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 41 (21) [CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 74.7% H: 10.1 % N: 5.0.

theoretisch: C: 75.19 % H: 10.17 % N: 4.87.

### Methylcyclopentylidiphenylsilan (188)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Si (188) (266.45 g·mol<sup>-1</sup>)

**Ausbeute:** 1.37 g, 5.14 mmol, 75 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.58 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.40-1.70 und 1.85-2.00 (m, 9H; SiCHC, SiCCH<sub>2</sub>, SiCCCH<sub>2</sub>) 7.30-7.70 (m, 10H; arom. H).

**<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.9 (SiCH<sub>3</sub>), 24.0 (SiCHC), 27.1 (2C), 28.5 (2C) (SiCCH<sub>2</sub> und SiCCCH<sub>2</sub>), 127.7 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 129.0 (2C) (C-*p*), 134.8 (4C) (C-*o* oder C-*m*), 137.3 (2C) (C-*i*).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.6.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 9.18 min; m/z (%): 266 (25) [M<sup>+</sup>], 197 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>], 182 (2) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>], 105 (20) [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 80.0. % H: 8.5 %.

theoretisch: C: 81.1 % H: 8.32 %.

### 6.3.6.2. Spaltung von enantiomerenreinem (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(S)-83] und anschließende Abfangreaktion mit Cyclopentylchlorid und Cyclopentylbromid

Für die Disilanspaltung wurden 750 mg (1.80 mmol) (S)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(S)-83] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 2.00 mL der Reaktionslösung wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu 197 mg (1.88 mmol) Cyclopentylchlorid bzw. 280 mg (1.88 mmol) Cyclopentylbromid, in 2 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ether-trennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt Verbindung **187** als farbloses Öl.

### Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (188)

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NSi}$  (**188**) ( $287.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

#### Ausbeute:

- Umsetzung mit Cyclopentylchlorid: 85 %.
- Umsetzung mit Cyclopentylbromid: 30 %

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.6.1 angegebenen überein.

### 6.3.6.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Cyclopentylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (187) mit (S)-Mandelsäure [(S)-154]

Zu 25.0 mg *rac*-Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**187**) (siehe Kapitel 6.3.6.1), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde ein dreifacher Überschuss an (S)-Mandelsäure [(S)-**154**] gegeben. Analog wurde mit den beiden Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*R*)-**83** erhielt. (siehe Kapitel 6.3.6.2)

***rac*-Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-187)-(*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154]**

$C_{26}H_{37}NO_3Si$  (439.66 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.22 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.28 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 0.80-1.20 (m, 8H; NCCCH<sub>2</sub> und SiCCCH<sub>2</sub>), 1.20-1.80 (m, 22H; SiCHCH<sub>2</sub>, SiCCH<sub>2</sub>, SiCCCH<sub>2</sub>, NCCH<sub>2</sub>), 2.00-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.51, 2.65 (AB-System <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.7 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.80-3.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 4.88 [s, 2H; CH(OH)], 7.05-7.50 (m, 24H; arom. H und NH und COH).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.3 (SiCH<sub>3</sub>, D1), -8.2 (SiCH<sub>3</sub>, D2), 20.9 (2C) (NCCCH<sub>2</sub>), 22.1 (2C), 22.2 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 22.8 (2C) (SiCHCH<sub>2</sub>), 26.3 (2C), 26.4 (2C) (SiCCH<sub>2</sub> oder SiCCCH<sub>2</sub>), 27.3 (2C), 27.4 (2C) (SiCCH<sub>2</sub> oder SiCCCH<sub>2</sub>), 45.9 (2C) (SiCH<sub>2</sub>N), 55.0 (2C), 56.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 73.4 (2C) [CH(OH)], 126.1 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 126.6 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 127.5 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 127.8 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 129.5 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 133.6 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 134.09, 134.11 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 141.2 (2C) (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder von CC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 176.7 (2C) (COO).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.7.

**Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (187)-(*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154]**

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-Cyclopentylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-187)-(*S*)-Mandelsäure [(*S*)-154]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.



**Tabelle 44** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si-Spaltung von (*S*)-**83** und anschließender Abfangreaktion mit Cyclopentylchlorid und Cyclopentylbromid zu **187** [Analytik auf der Stufe von **187·(S)-154**].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	d. r.-Wert von <b>187·(S)-154</b> D1:D2
<b>Cyclopentylchlorid</b>	–78 °C:	85 %	75:25
<b>Cyclopentylbromid</b>	–78 °C:	40 %	34:66

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

### 6.3.7. Abfangreaktionen von **79** mit Cyclohexylhalogeniden

#### 6.3.7.1. Darstellung von *rac*-Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**189**) ausgehend von der Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**83**)

Für die Disilanspaltung wurden 2.55 g (6.13 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-**83**) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei –78 °C zu 1.89 g (15.9 mmol) Cyclohexylchlorid, in 20 mL THF, getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Nach Durchführung eines Ethertrennungsganges [97] wurde das Cyclohexylsilan *rac*-**189** durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 175 °C; Druck: 1·10<sup>–3</sup> mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**189** als hellgelbes Öl.

#### *rac*-Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**189**)

C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NSi (*rac*-**189**) (301.54 g·mol<sup>–1</sup>), **Ausbeute:** 648 mg, 2.15 mmol, 35 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.31 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.75-0.90 (m, 1H;  $\text{SiCHCH}_2$ ), 0.95-1.25 und 1.55-1.80 (m, jeweils 5H;  $\text{SiCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.40-1.55 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2\text{C}$ ), 2.15, 2.19 (AB-System  $^2J_{\text{AB}}$  = 14.6 Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.20-2.40 (m, 4H;  $\text{SiCNCH}_2$ ), 7.25-7.40 (m, 3H; arom. H), 7.50-7.65 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -7.0 ( $\text{SiCH}_3$ ), 23.9 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 25.4 ( $\text{SiCHCH}_2$ ), 26.3, 26.4 ( $\text{NCCH}_2$ ), 26.9 ( $\text{SiCCCCH}_2$ ), 27.5, 27.6, 28.1 (2C) ( $\text{SiCCH}_2$  und  $\text{SiCCCH}_2$ ), 47.3 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.6, 58.7 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 127.5 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.7 (C-*p*), 134.3 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 137.9 (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -6.1.

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}}$  = 23.26 min;  $m/z$  (%): 301 (1) [ $\text{M}^+$ ], 218 (12) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ], 121 (11) [ $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3^+$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 73.0 % H: 9.7 % N: 5.0 %.  
theoretisch: C: 75.68 % H: 10.36 % N: 4.65 %.

### Cyclohexylmethyldiphenylsilan (190)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Si}$  (190) (280.48  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}}$  = 22.78 min;  $m/z$  (%): 280 (2) [ $\text{M}^+$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$ ], 105 (10) [ $\text{SiC}_6\text{H}_5^+$ ], 43 (3) [ $\text{SiCH}_3^+$ ].

#### 6.3.7.2. Spaltung von enantiomerenreinem (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-83] und anschließende Abfangreaktion mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid

Für die Disilanspaltung wurden 750 mg (1.80 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-83] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 2.00 mL der Reaktionslösung wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  zu 223 mg (1.88 mmol) Cyclohexylchlorid bzw.

307 mg (1.88 mmol) Cyclohexylbromid, in 2 mL THF, getropft. Anschließend wurden die Reaktionsmischungen auf RT erwärmt. Der Reaktionsansatz mit Cyclohexylbromid entfärbte sich nach 30 min, der Reaktionsansatz mit Cyclohexylchlorid erst nach 4 h. Die flüchtigen Bestandteile entfernte man i. V. und führte anschließend einen Ethertrennungsgang [97] durch. Als Produkt wurde **189**, ein farbloses Öl, erhalten.

### **Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (189)**

$C_{19}H_{31}NSi$  (**189**) ( $301.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

#### **Ausbeute:**

Umsetzung mit Cyclohexylchlorid: 37 %.

Umsetzung mit Cyclohexylbromid: 41 %.

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit denen in Kapitel 6.3.7.1 angegebenen überein.

#### **6.3.7.3. Enantiomerenreinheitsbestimmung von Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (189) mit (R)-Mandelsäure [(R)-154]**

Zu 25.0 mg *rac*-Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**189**) (siehe Kapitel 6.3.7.1), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde ein dreifacher Überschuss an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**154**] gegeben. Analog wurde mit den beiden Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*R*)-**83** erhielt. (siehe Kapitel 6.3.7.2)

***rac*-Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-189)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]**

C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>Si (453.69 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.31 (s, 3H; D1), 0.40 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 0.70-1.75 (m, 34H; NCCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SiCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.10-2.65 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.58, 2.78 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.9 Hz, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.00-3.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 5.05 [s, 2H; CH(OH)], 7.15-7.45 (m, 20H; arom. H), 7.62, 10.97 (br, 4H; NH, COH).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.2 (SiCH<sub>3</sub>, D1), -8.1 (SiCH<sub>3</sub>, D2), 21.3 (2C) (NCCCH<sub>2</sub>), 22.6 (4C) (NCCH<sub>2</sub>), 24.0 (2C) (SiCHC), 26.5 (2C) (SiCCCCH<sub>2</sub>), 26.8 (2C), 26.9 (2C), 27.56 (2C), 27.59 (2C) (SiCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 45.4 (2C) (SiCH<sub>2</sub>N), 55.5 (2C), 57.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 73.3 (2C) [C(H)OH], 126.6 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.9 (2C) (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.29 (4C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.34 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.8 (2C) (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.0 (4C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.6 (2C) (C-*i* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 176.8 (2C) (COO).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.8.

**Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (189)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]**

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-Cyclohexylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-189)·(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**Tabelle 45** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si-Spaltung von (*R*)-**83** und anschließender Abfangreaktion mit Cyclohexylchlorid und Cyclohexylbromid zu **189** [Analytik auf der Stufe von **189**·(*R*)-**154**].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute	d. r.-Wert von <b>189</b> ·( <i>R</i> )- <b>154</b> D1:D2
<b>Cyclohexylchlorid</b>	–78 °C	37 %	75:25
<b>Cyclohexylbromid</b>	–78 °C	41 %	37:63

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

### 6.3.8. Abfangreaktionen mit (Cyclopropylmethyl)halogeniden

#### 6.3.8.1. Umsetzung von Chlormethyldiphenylsilan (**200a**) mit elementarem Lithium und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid

Zu einer Suspension von 700 mg (101 mmol) elementarem Lithium in 30 mL THF wurden bei 0 °C 1.09 g (4.69 mmol) Chlormethyldiphenylsilan (**200a**) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 8 h bei 0 °C gerührt, anschließend vom überschüssigen Lithium getrennt und bei –78 °C zu 824 mg (6.10 mmol) (Cyclopropylmethyl)bromid, in 10 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT und Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. V. wurde das Rohprodukt in *n*-Pentan aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

**(Cyclopropylmethyl)methyldiphenylsilan (201a)**

$C_{17}H_{20}Si$  (**201a**) (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.00-0.10 (m, 2H; SiCCCH<sub>2</sub>), 0.40-0.55 (m, 2H; SiCCCH<sub>2</sub>), 0.68 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.70-0.85 (m, 1H; SiCCHC), 1.10-1.15 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 7.35-7.45 (m, 6H; aromat. H), 7.55-7.65 (m, 4H; aromat. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -4.1 (SiCH<sub>3</sub>), 6.1 (SiCCH), 6.8 (2C) (SiCCCH<sub>2</sub>), 19.8 (SiCH<sub>2</sub>C), 127.8 (4C) (C-o oder C-m), 129.1 (2C) (C-p), 134.5 (4C) (C-o oder C-m), 137.5 (2C) (C-i).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -7.2.

**GC/EI-MS:**  $t_R$  = 8.64 min; m/z (%): 252 (2) [M<sup>+</sup>], 197 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 105 (20) [PhSi<sup>+</sup>], 51 (2) [SiC<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

**(1-But-3-enyl)methyldiphenylsilan (202a)**

$C_{17}H_{20}Si$  (**202a**) (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.55 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.10-1.25 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 2.00-2.20 (m, 2H; SiCCH<sub>2</sub>), 4.90-5.10 (m, 2H; SiCCCCH<sub>2</sub>), 5.85-6.05 (m, 1H; SiCCCH), 7.35-7.45 (m, 6H; aromat. H), 7.55-7.65 (m, 4H; aromat. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.8 (SiCH<sub>3</sub>), 13.3 (SiCH<sub>2</sub>C), 27.9 (SiCCH<sub>2</sub>), 113.0 (SiCCCCH<sub>2</sub>), 127.9 (4C) (C-o oder C-m), 129.2 (2C) (C-p), 134.9 (4C) (C-o oder C-m), 137.1 (2C) (C-i), 141.3 (SiCCCH).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -6.6.

**GC/EI-MS:**  $t_R$  = 8.19 min; m/z (%): 252 (2) [M<sup>+</sup>], 197 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 105 (20) [PhSi<sup>+</sup>], 51 (2) [SiC<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

**1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (179)** $C_{26}H_{26}Si_2$  (**179**) (394.66 g·mol<sup>-1</sup>)**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.64 (s, 6H; SiCH<sub>3</sub>), 7.15-7.45 (m, 20H; aromat. H).**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.1 (2C) (SiCH<sub>3</sub>), 127.8 (8C) (C-*m*), 128.9 (4C) (C-*p*), 135.2 (8C) (C-*o*), 136.5 (4C) (C-*i*).**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -23.0.**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 12.60 min; m/z (%): 394 (1) [M<sup>+</sup>], 197 (100) [M<sup>+</sup> - SiPh<sub>2</sub>Me], 105 (12) [PhSi<sup>+</sup>].**6.3.8.2. Umsetzung von Chlordimethylphenylsilan (200b) mit elementarem Lithium und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)bromid**

Zu einer Suspension von 700 mg (101 mmol) elementarem Lithium in 30 mL THF wurden bei 0 °C 800 mg (4.69 mmol) Chlordimethylphenylsilan (**200b**) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 8 h bei 0 °C gerührt, anschließend vom überschüssigen Lithium getrennt und bei -78 °C zu 824 mg (6.10 mmol) (Cyclopropylmethyl)bromid 10 mL THF getropft. Nach Erwärmen auf RT und Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. V. wurde das Rohprodukt in *n*-Pentan aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

**(Cyclopropylmethyl)dimethylphenylsilan (201b)**

$C_{12}H_{18}Si$  (**201b**) ( $190.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 6H;  $\text{SiCH}_3$ ), 7.20-7.45 (m, 5H; arom. H).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 4.39$  min; m/z (%): 190 (3) [ $\text{M}^+$ ], 135 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 105 (16) [ $\text{PhSi}^+$ ].

**(1-But-3-enyl)dimethylphenylsilan (202b)**

$C_{12}H_{18}Si$  (**202b**) ( $190.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Folgende Peaks konnten zugeordnet werden:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 4.80-5.15 ( $\text{SiCCCCCH}_2$ ), 5.65-6.20 ( $\text{SiCCCH}$ ), 7.20-7.45 (m, 5H; arom. H).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 4.10$  min; m/z (%): 190 (3) [ $\text{M}^+$ ], 135 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$ ], 105 (16) [ $\text{PhSi}^+$ ].

**1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-diphenyldisilan (69)**

$C_{16}H_{22}Si_2$  (**69**) ( $270.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 12H;  $\text{SiCH}_3$ ), 7.20-7.45 (m, 10H; arom. H).

**GC/EI-MS:**  $t_R = 7.36$  min; m/z (%): 270 (3) [ $\text{M}^+$ ], 255 (2) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 135 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SiPhMe}_2$ ], 105 (10) [ $\text{PhSi}^+$ ].



**6.3.8.3. Darstellung von *rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-203) und *rac*-(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-204) nach Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-83)**

Für die Disilanspaltung wurden 2.25 g (5.41 mmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)silan (*rac*-83) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu 1.28 g (14.1 mmol) (Cyclopropylmethyl)chlorid, in 10 mL THF, getropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und entfernte die flüchtigen Bestandteile i. V. Den Rückstand versetzte man mit 40 mL Et<sub>2</sub>O, säuerte mit 2N Salzsäure auf pH 1 an und extrahierte viermal mit je 20 mL Et<sub>2</sub>O bei pH 1 aus. Die organischen Phasen wurden gesammelt. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und die Nebenprodukte (Cyclopropylmethyl)methyldiphenylsilan (**201a**) und (1-But-3-enyl)methyldiphenylsilan (**202a**) als farblose Öle erhalten.

Die wässrigen Phasen wurden mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und jeweils viermal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die hierbei erhaltenen organischen Phasen wurden mit 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Die organischen Lösungen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt als Produkte *rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-203) und *rac*-(1-But-3-enyl)-methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-204), welche als farblose Öle in einem 82:18 Gemisch vorlagen.

***rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-203)**

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NSi (*rac*-203) ( $273.49\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 61 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.10-0.05$  (m, 2H; SiCCCH<sub>2</sub>),  $0.35-0.45$  (m, 2H; SiCCCH<sub>2</sub>),  $0.41$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>),  $0.55-0.75$  (m, 1H; SiCH<sub>2</sub>CH),  $0.75-0.80$  (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>CH),  $1.20-1.40$  (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>),  $1.40-1.60$  (m, 4H; NCCCH<sub>2</sub>),

2.17, 2.21 (AB-System,  $^2J_{AB} = 14.6$  Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.50-7.65 (m, 2H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.4$  (SiCH<sub>3</sub>), 6.1 (SiCH<sub>2</sub>CH), 6.6, 6.7 (SiCCHCH<sub>2</sub>), 20.0 (SiCH<sub>2</sub>CH), 23.9 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 49.4 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.7 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 127.6 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.8 (C-*p*), 134.0 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.9 (C-*i*).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -6.2$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 8.64$  min;  $m/z$  (%): 273 (1) [M<sup>+</sup>], 218 (21) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 105 (8) [PhSi<sup>+</sup>], 98 (100) [CH<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>].

#### Elementaranalyse des Isomergemisches:

experimentell: C: 74.6 % H: 10.2 % N: 5.3 %.

theoretisch: C: 74.66 % H: 9.95 % N: 5.12 %.

#### ***rac*-(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-204)**

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NSi (*rac*-204) (273.49 g·mol<sup>-1</sup>)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.36$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.85-1.00 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 1.20-1.40 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.40-1.60 (m, 4H; NCCH<sub>2</sub>), 2.00-2.15 (m, 2H; SiCCH<sub>2</sub>), 2.15, 2.16 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 4.80-5.05 (m, 2H; SiCCCCH<sub>2</sub>), 5.80-5.95 (m, 1H; SiCCCH), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.50-7.65 (m, 2H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.7$  (SiCH<sub>3</sub>), 13.6 (SiCH<sub>2</sub>C), 23.9 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 27.9 (SiCCH<sub>2</sub>), 49.3 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 112.8 (SiCCCCH<sub>2</sub>), 127.7 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 128.9 (C-*p*), 133.9 (2C) (C-*o* oder C-*m*), 138.3 (C-*i*), 141.6 (SiCCCH).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -5.8$ .

**GC/EI-MS:**  $t_R = 8.40$  min;  $m/z$  (%): 273 (1) [M<sup>+</sup>], 218 (21) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>], 105 (8) [PhSi<sup>+</sup>], 98 (100) [CH<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse des Isomerengemisches:**

experimentell: C: 74.6 % H: 10.2 % N: 5.3 %.

theoretisch: C: 74.66 % H: 9.95 % N: 5.12 %.

**(Cyclopropylmethyl)methyldiphenylsilan (201a)** $C_{17}H_{20}Si$  (**201a**) (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.8.1 angegebenen überein.

**(1-But-3-enyl)methyldiphenylsilan (202a)** $C_{17}H_{20}Si$  (**202a**) (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.3.8.1 angegebenen überein.

**6.3.8.4. Spaltung von enantiomerenreinem (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-83] und anschließende Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, (Cyclopropylmethyl)bromid und (Cyclopropylmethyl)iodid**

Für die Disilanspaltung wurden 1.50 g (3.61 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-83] eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Spaltung von überschüssigem Lithium getrennt. Jeweils 2.00 mL der Reaktionslösung wurden bei -78°C zu 254 mg (2.81 mmol) (Cyclopropylmethyl)chlorid, 379 mg (2.81 mmol), (Cyclopropylmethyl)bromid bzw. 511 mg (2.81 mmol) (Cyclopropylmethyl)iodid, in 2 mL THF, getropft. Nach Erwärmen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und anschließend ein Ethertrennungsgang [97] durchgeführt. Man erhielt als Produktgemisch die Verbindungen **203** und **204**, ein farbloses Öl.

**(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (203)** $C_{17}H_{27}NSi$  (273.49 g·mol<sup>-1</sup>)**(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (204)** $C_{17}H_{27}NSi$  (273.49 g·mol<sup>-1</sup>)**(Cyclopropylmethyl)methyldiphenylsilan (201a)** $C_{17}H_{20}Si$  (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)**(1-But-3-enyl)methyldiphenylsilan (202a)** $C_{17}H_{20}Si$  (252.43 g·mol<sup>-1</sup>)**Ausbeute von 203:**

- Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)chlorid: 61 %.
- Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)bromid: 46 %.
- Umsetzung mit (Cyclopropylmethyl)iodid: 43 %.

Die spektroskopischen und analytischen Daten der Verbindungen **203**, **204**, **201a** und **202a** stimmen mit den in Kapitel 6.3.8.3 angegebenen überein.

### 6.3.8.5. Enantiomerenreinheitsbestimmung von (Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (203) mit (R)-Mandelsäure [(R)-154]

Zu 25.0 mg Produktgemisch *rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**203**)/(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (siehe Kapitel 6.3.8.3), gelöst in 400  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , wurde ein dreifacher Überschuss an (R)-Mandelsäure [(R)-**154**] gegeben. Analog wurde mit den Produkten verfahren, die man aus der Spaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (R)-**83** erhielt. (siehe Kapitel 6.3.8.4)

#### *rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**203**)-(R)-Mandelsäure [(R)-**154**]

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}$  (425.64  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.15$ – $0.05$  (m, 4H;  $\text{SiCCCH}_2$ ),  $0.25$ – $0.40$  (m, 4H;  $\text{SiCCCH}_2$ ),  $0.39$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1),  $0.42$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2),  $0.55$ – $0.75$  (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ),  $0.75$ – $0.95$  (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ),  $0.95$ – $1.15$  (m, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ),  $1.30$ – $1.70$  (m, 6H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$  und  $\text{NCCCH}_2$ ),  $2.15$ – $2.35$  (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ),  $2.56$ ,  $2.66$  (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 15.0$  Hz, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ),  $3.05$ – $3.30$  (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ),  $5.00$  [s, 2H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ],  $7.15$ – $7.50$  (m, 20H; arom. H),  $7.55$  (br, 2H;  $\text{NH}$  oder  $\text{COH}$ ),  $11.44$  (br, 2H;  $\text{NH}$  oder  $\text{COH}$ ),  $\text{SiCCH}$  (nicht detektiert).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.5$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $5.3$  ( $\text{SiCH}_2\text{CH}$ ),  $6.4$ ,  $6.5$  ( $\text{SiCCCH}_2$ ),  $18.7$  (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ),  $21.2$  ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ),  $22.5$  ( $\text{NCCCH}_2$ ),  $47.2$  ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ),  $55.8$ ,  $56.9$  ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ),  $73.5$  [ $\text{C}(\text{H})\text{OH}$ ],  $126.5$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ),  $127.5$  (C-*p* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ),  $128.0$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ),  $128.2$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ),  $130.0$  (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ),  $133.8$  (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ),  $134.6$ ,  $140.4$  (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ),  $176.9$  (COO).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR** (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.5$ .

***rac*-(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-203)-(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]**

C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>Si (425.64 g · mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.32 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.37 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2); 0.55-0.75 (m, 4H; NCCH<sub>2</sub>), 0.75-0.95 (m, 4H; NCCH<sub>2</sub>), 1.30-1.70 (m, 8H; NCCCH<sub>2</sub> und SiCH<sub>2</sub>C), 1.85-2.00 (m, 4H; SiCCH<sub>2</sub>C), 2.15-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.50, 2.63 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.05-3.30 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 4.80-4.95 (m, 4H; SiCCCCH<sub>2</sub>) 5.00 [s, 2H; CH(OH)], 5.65-5.80 (m, 2H; SiCCCH), 7.10-7.65 (m, 20H; aromat. H), 7.55 (br, 2H; NH oder COH), 11.44 (br, 2H; NH oder COH).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.9 (SiCH<sub>3</sub>), 12.2 (SiCH<sub>2</sub>C), 18.7 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 22.5 (NCCCH<sub>2</sub>), 27.0 (SiCCH<sub>2</sub>C), 47.2 (SiCH<sub>2</sub>N), 55.8, 56.9 (NCH<sub>2</sub>C), 73.5 [C(H)OH], 113.6 (SiCCCCH<sub>2</sub>), 126.5 (2C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.5 (C-*p* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (2C) (C-*o* oder C-*m* von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.3 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.7 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.6, 140.0 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 176.9 (COOH), SiCCCH (nicht detektiert).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.8.

**(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (203)-(*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]**

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-(Cyclopropylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-203). (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-154]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (204) · (R)-Mandelsäure [(R)-154]**

Die chemischen Verschiebungen entsprechen in weiten Teilen den Daten der Verbindung *rac*-(1-But-3-enyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**204**)·(R)-Mandelsäure [(R)-**154**]. Unterschiede ergeben sich bei den Integralverhältnissen der Peaks, die im Spektrum mit D1 bzw. D2 angegeben wurden.

**Tabelle 46** Zusammenfassung der Ergebnisse der Si–Si Spaltung von (R)-**83** und anschließender Abfangreaktion mit (Cyclopropylmethyl)chlorid, (Cyclopropylmethyl)bromid bzw. (Cyclopropylmethyl)iodid zu **203** bzw. **204** [Analytik auf der Stufe von **203**·(R)-**154** bzw. **204**·(R)-**154**].

Abfangreagenz	Temperatur	Ausbeute von <b>203</b>	d. r.-Wert von <b>203</b> ·(R)- <b>154</b> D1:D2	d. r.-Wert von <b>204</b> ·(R)- <b>154</b> D1:D2
<b>(Cyclopropylmethyl)chlorid</b>	–78 °C	61 %	94:6	51:49
<b>(Cyclopropylmethyl)bromid</b>	–78 °C	46 %	13:87	44:56
<b>(Cyclopropylmethyl)iodid</b>	–78 °C	43 %	37:63	44:56

Die Ausbeuten wurden durch GC-Analyse bestimmt.

## 6.4. Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (123): Darstellung, Racematspaltung und Aufklärung der absoluten Konfiguration

### 6.4.1. Benzyl(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-163)

6.70 g (276 mmol) Magnesiumspäne wurden in 40 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert. Zunächst tropfte man ca. 1 mL von insgesamt 33.0 g (261 mmol) Benzylchlorid zu. Nachdem die Reaktion angesprungen war, wurde das restliche Benzylchlorid, gelöst in 100 mL Et<sub>2</sub>O, während 2 h zugetropft. Anschließend wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Unter Eiskühlung wurde die tiefschwarze Reaktionsmischung während 1 h zu einer Lösung von 56.4 g (261 mmol) eines Gemisches aus Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan/Brom(chlormethyl)methylphenylsilan (durchschnittliches Molgewicht des Gemisches: 216.27 g·mol<sup>-1</sup>) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde dann 18 h lang bei RT gerührt und anschließend noch 1 h zum Rückfluss erhitzt.

Unter Eiskühlung wurden vorsichtig 100 mL H<sub>2</sub>O portionsweise zugegeben und die Reaktionsmischung noch 15 min gerührt. Die wässrige Phase wurde auf pH 2-3 gebracht und viermal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden zweimal mit je 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Die Verbindung *rac*-163 wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten und konnte ohne weitere Aufarbeitung für die weiteren Umsetzungen eingesetzt werden.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClSi (*rac*-163) (260.83 g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 64.7 g, 248 mmol, 95 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.38 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 2.48, 2.54 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.1 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.96, 2.99 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.8 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>Cl), 6.95-7.05 (m, 2H; arom. H), 7.05-7.15 (m, 1H; arom. H), 7.20-7.25 (m, 2H; arom. H), 7.30-7.55 (m, 5H; arom. H).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.5 (SiCH<sub>3</sub>), 22.4, 28.3 (SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder SiCH<sub>2</sub>Cl), 124.6 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (2C), 128.37 (2C),



128.43 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.9 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.3, 138.2 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.0$ .

#### 6.4.2. *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123)

Eine Lösung von 33.2 g (127 mmol) Benzyl(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-163) in 500 mL Toluol wurde mit 30.3 g (356 mmol) Piperidin versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und der erhaltene Rückstand in 200 mL *n*-Pentan aufgenommen. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und dreimal mit je 40 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die organischen Phasen wurden anschließend vereinigt und alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 220 °C; Druck: 1·10<sup>-3</sup> mbar). Man erhielt Verbindung (*rac*-123) als schwach gelbes Öl.

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NSi (*rac*-123) (309.52 g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 35.3 g, 114 mmol, 90 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.29$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.50 (pseudoquint., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 4H; NCCH<sub>2</sub>), 2.12, 2.16 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.36, 2.40 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 6.90-7.00 (m, 2H; arom. H), 7.00-7.10 (m, 1H; arom. H), 7.10-7.20 (m, 2H; arom. H), 7.25-7.40 (m, 3H; arom. H) und 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -5.0$  (SiCH<sub>3</sub>), 23.8 (SiCH<sub>2</sub>C), 24.4 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 48.3 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 124.1 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (2C), 128.0 (2C), 128.6 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (C-*p*

von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.8, 139.5 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.1.

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 10.12 min; m/z (%): 310 (1) [M<sup>+</sup>], 218 (51) [M<sup>+</sup> - (H<sub>2</sub>C-Ph)], 98 (100) [CH<sub>2</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 91 (9) [PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 77.6 % H: 8.6 % N: 4.6 %.  
theoretisch: C: 77.61 % H: 8.79 % N: 4.53 %.

### 6.4.3. Racematspaltung von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123)

#### 6.4.3.1. (*S*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*S*)-123]

##### a) Umsetzung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure

35.3 g (114 mmol) *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123) und 44.1 g (114 mmol) Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure wurden in jeweils 150 mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Die beiden Lösungen wurden vereinigt, wobei sofort ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 100 mL kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend – nach Entfernen letzter Spuren von Et<sub>2</sub>O i. V. – in 400 mL *iso*-Propanol aufgenommen. Die Suspension wurde kurz zum Sieden erhitzt, woraufhin sich der Feststoff völlig löste und eine klare, schwach gelbe Lösung entstand. Die Lösung ließ man auf RT abkühlen und 24 h ruhen. Es bildeten sich farblose Kristalle, die man abfiltrierte und anschließend wiederum in *iso*-Propanol aufnahm. Die beschriebenen Kristallisationsschritte wurden insgesamt dreimal wiederholt. Es erfolgte eine Anreicherung bis zu einem d. r. Wert von 80:20 (D1:D2).

**Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure (164)** $C_{40}H_{45}NO_8Si$  (**164**) (695.87 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.43 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D1), 0.45 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>, D2), 1.00-1.15 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.40-1.60 (m, 6H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 1.65-1.80 (m, 4H; NCCH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 12H; CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.30-2.40 (m, 8H; SiCH<sub>2</sub>C, NCH<sub>2</sub>C), 2.69, 2.79 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.0 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N, D1), 2.65, 2.86 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.0 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N, D2), 3.15-3.40 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 5.87 [s, 4H; C(H)OCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 6.70-6.85 (m, 4H; aromat. H), 6.95-7.15 (m, 14H; aromat. H), 7.25-7.45 (m, 10H; aromat. H), 7.90-7.95 (m, 8H; aromat. H), NH und COH (nicht detektiert).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -5.7 (SiCH<sub>3</sub>), 21.4 (NCCCH<sub>2</sub>), 21.7 (2C) (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 22.7 (2C) (NCCH<sub>2</sub>C), 23.4 (SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 46.9 (SiCH<sub>2</sub>N), 56.2, 57.3 (NCH<sub>2</sub>C), 71.6 (2C) (COCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 124.8 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.1 (2C) (C-*i* von CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.35 (2C), 128.39 (2C), 128.5 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.9 (4C), 130.1 (4C) (C-*o* und C-*m* von CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.4 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.7 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.1 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.5 (2C) (C-*i* von CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 165.6 (2C), 170.5 (2C) (COCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CCOCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -7.9.

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 70.0 % H: 6.5 % N: 2.1 %.  
theoretisch: C: 69.14 % H: 6.38 % N: 2.02 %.

**b) Freisetzung der Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure und Umsetzung mit etherischer HCl**

10.1 g (14.5 mmol) des angereicherten diastereomeren Salzes **164** (d. r. = 80:20) wurden in 100 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht. Nach Extrahieren des Gemisches mit 50 mL Et<sub>2</sub>O wurden die wässrigen Phasen weitere

dreimal mit jeweils 20 mL Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt. Man erhielt 4.40 g (14.2 mmol) Benzylsilan **123** (e. r. = 80:20), das man anschließend mit 15 mL (15.0 mmol) etherischer HCl (c = 1.0 mol·l<sup>-1</sup>) versetzte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 mL *iso*-Propanol gelöst und für 24 h bei -30 °C aufbewahrt. Man erhielt farblose, feine Kristalle des Hydrochlorids *rac*-**165**, die man von der Lösung abtrennte, und mit 30 mL kaltem *iso*-Propanol wusch. Die Kristalle von *rac*-**165** waren geeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die in Kapitel 4.3.3 beschrieben wird. In zeitlicher Abfolge kristallisierte zuerst *rac*-**165** und dann (*S*)-**165**. Daher reicherte sich (*S*)-**165** in der Lösung an. Die Umkristallisation aus *iso*-Propanol wurde dreimal wiederholt.

### (*S*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-HCl [(*S*)-**165**]

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NSi · HCl [(*S*)-**165**] (345.98 g·mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.63 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.10-1.30 (m, 1H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.50-1.85 (m, 3H; NCCCH<sub>2</sub>, NCCH<sub>2</sub>), 2.10-2.30 (m, 2H; NCCH<sub>2</sub>), 2.30-2.50 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>C), 2.50-2.75 (m, 4H; SiCH<sub>2</sub>N, SiCH<sub>2</sub>C), 3.15-3.30 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>C), 6.90-7.20 (m, 5H; arom. H), 7.30-7.60 (m, 5H; arom. H), 11.91 (br, 1H; NH).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.6 (SiCH<sub>3</sub>), 21.6 (NCCCH<sub>2</sub>), 22.67, 22.73 (NCCH<sub>2</sub>), 23.7 (SiCH<sub>2</sub>C), 47.2 (SiCH<sub>2</sub>N), 56.5, 57.4 (NCH<sub>2</sub>C), 125.0 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.51 (2C), 128.53 (2C), 128.6 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.7 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.2 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.9.

<b>Elementaranalyse:</b> experimentell:	C: 69.4 %	H: 8.1 %	N: 4.0 %.
theoretisch:	C: 69.43 %	H: 8.16 %	N: 4.05 %.

***rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-HCl (*rac*-165)**

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit denen von Verbindung (S)-165 überein.

***c*) Freisetzung des Benzylsilans 123**

(S)-165 aus b) wurde in 20 mL Et<sub>2</sub>O aufgenommen, die Lösung mit 2N Natronlauge auf pH 12 gebracht und viermal mit je 10 mL Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden gesammelt, das Solvens wurde anschließend i. V. entfernt. Man erhielt (S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(S)-123], als farbloses Öl in einem Enantiomerenverhältnis von e. r. > 99:1.

**(S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(S)-123]**

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NSi [(S)-123] (309.52 g·mol<sup>-1</sup>)

**Gesamtausbeute der Racematspaltung:** 2.47 g, 7.98 mmol, 14 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.29 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.50 (pseudoquint., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz 4H; NCCH<sub>2</sub>), 2.12, 2.16 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.36, 2.40 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 6.90-7.00 (m, 2H; arom. H), 7.00-7.10 (m, 1H; arom. H), 7.10-7.20 (m, 2H; arom. H), 7.25-7.40 (m, 3H; arom. H) und 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.0 (SiCH<sub>3</sub>), 23.8 (SiCH<sub>2</sub>C), 24.4 (NCCCH<sub>2</sub>), 26.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 48.3 (SiCH<sub>2</sub>N), 58.6 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 124.1 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.7 (2C), 128.0 (2C), 128.6 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.0 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.8, 139.5 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7.1$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 10.12$  min;  $m/z$  (%): 310 (1) [ $\text{M}^+$ ], 218 (51) [ $\text{M}^+ - (\text{H}_2\text{C-Ph})$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ ], 91 (9) [ $\text{PhCH}_2^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 77.6 % H: 8.5 % N: 4.6 %.  
theoretisch: C: 77.61 % H: 8.79 % N: 4.53 %.

**Spezifische Drehung:**  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +34.9$  (EtOH,  $c = 1.13$  g/100 mL).

#### 6.4.3.2. (*R*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-123]

Die Darstellung von (*R*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-123] durch Racematspaltung von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123) erfolgte analog der in Kapitel 6.4.3.1 beschriebenen Teilschritte a)-c) mit *Di-O-4-toluoyl-L*-weinsäure.

#### (*R*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*R*)-123]

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NSi}$  [(*R*)-123] (309.52 g·mol<sup>-1</sup>)

**Gesamtausbeute der Racematspaltung:** 2.47 g, 7.98 mmol, 14 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 1.25-1.40 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.50 (pseudoquint.,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.12, 2.16 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 14.7$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.20-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.36, 2.40 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 13.7$  Hz, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 6.90-7.00 (m, 2H; arom. H), 7.00-7.10 (m, 1H; arom. H), 7.10-7.20 (m, 2H; arom. H), 7.25-7.40 (m, 3H; arom. H) und 7.45-7.55 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.0$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 23.8 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 24.4 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 26.4 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 48.3 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.6 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 124.1 (C-*p* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (2C), 128.0 (2C), 128.6 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (C-*p*

von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.8, 139.5 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7.1$ .

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 10.12$  min;  $m/z$  (%): 310 (1) [ $\text{M}^+$ ], 218 (51) [ $\text{M}^+ - (\text{H}_2\text{C-Ph})$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ ], 91 (9) [ $\text{PhCH}_2^+$ ].

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 77.6 % H: 8.5 % N: 4.6 %.  
theoretisch: C: 77.61 % H: 8.79 % N: 4.53 %.

**Spezifische Drehung:**  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -34.9$  (EtOH,  $c = 1.13$  g/100 mL).

#### 6.4.4. Bestimmung der Enantiomerenreinheit von 123 mit (S)-Mandelsäure [(S)-154]

2.00 g (6.46 mmol) *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123) und 983 mg (6.46 mmol) (S)-Mandelsäure [(S)-154] wurden in jeweils 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Die beiden Lösungen wurden vereinigt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde über einen Büchnertrichter filtriert und dreimal mit jeweils 10 mL kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. V. entfernt. Man erhielt als Produkt ein farbloses Öl.

#### *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·(S)-Mandelsäure (*rac*-161)

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Si}$  (*rac*-161) ( $461.67$  g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 2.65 g, 5.75 mmol, 89 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1), 0.31 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2), 0.95-1.15 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.30-1.60 (m, 10H;  $\text{NCCH}_2$ ,  $\text{NCCCH}_2$ ), 2.10-2.35 (m, 8H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.50-2.70 (m, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.10-3.25 (m, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 5.05 [s, 2H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 6.75-7.45 (m, 30H; arom. H), 7.88 (br, 4H;  $\text{COH}$ ), 10.92 (br, 2H;  $\text{NH}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.2$  ( $\text{SiCH}_3$ , D1),  $-6.1$  ( $\text{SiCH}_3$ , D2), 21.0 (2C) ( $\text{NCCCH}_2$ ), 22.4 (4C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 23.0 (2C) ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 46.8 (2C)

(SiCH<sub>2</sub>N), 55.86, 55.92, 57.0 (2C) (NCH<sub>2</sub>C), 73.2 (2C) [CH(OH)], 124.7 (2C) (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.5 (4C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.6 (2C) [C-*p* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.1 (4C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.18 (4C), 128.21 (4C), 128.3 (4C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (2C) (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.2, 133.3 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.87 (2C), 133.89 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.9 (2C) (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.7 (2C) [C-*i* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 176.7 (2C) (COO).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.0.

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 72.6 %, H: 7.6 %, N: 3.1 %.  
theoretisch: C: 72.84 %, H: 7.64 %, N: 3.03 %.

**(*R*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan-(*S*)-Mandelsäure [(*R,S*)-161, D1]**

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>Si [(*R,S*)-161, D1] (461.67 g·mol<sup>-1</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.31 (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0.95-1.15 (m, 1H; NCCCH<sub>2</sub>), 1.30-1.60 (m, 5H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 2.10-2.35 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 2.58, 2.71 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.7 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 3.13, 3.22 (AB-System, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 11.3 Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 5.05 [s, 1H; CH(OH)], 6.38 (br, 1H; COH), 6.75-7.45 (m, 15H; aromat. H), 11.03 (br, 1H; NH).

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.2 (SiCH<sub>3</sub>), 21.0 (NCCCH<sub>2</sub>), 22.4 (2C) (NCCH<sub>2</sub>), 23.0 (SiCH<sub>2</sub>C), 46.8 (SiCH<sub>2</sub>N), 55.9, 57.0 (NCH<sub>2</sub>C), 73.2 [CH(OH)], 124.7 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.5 (2C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 127.6 [C-*p* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.1 (2C) [C-*o* oder C-*m* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 128.18 (2C), 128.21 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.3 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.9 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.7 [C-*i* von C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 176.7 (COO).

{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -8.0.



**Elementaranalyse:** experimentell: C: 72.6 % H: 7.6 % N: 3.1 %.  
theoretisch: C: 72.84 % H: 7.64 % N: 3.03 %.

**(S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·(S)-Mandelsäure [(S,S)-161, D2]**

$C_{28}H_{35}NO_3Si$  [(S,S)-**161**, **D2**] ( $461.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.95-1.15 (m, 1H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.30-1.60 (m, 5H;  $\text{NCCH}_2$ ,  $\text{NCCCH}_2$ ), 2.10-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.57, 2.71 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 15.0 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 3.14, 3.23 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 12.0 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 5.05 [s, 1H;  $\text{CH}(\text{OH})$ ], 6.38 (br, 1H;  $\text{COH}$ ), 6.75-7.45 (m, 15H; arom. H), 11.03 (br, 1H;  $\text{NH}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.1$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 21.0 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 22.4 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 23.0 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 46.8 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 55.9, 57.0 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 73.2 [ $\text{CH}(\text{OH})$ ], 124.7 (C-*p* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.5 (2C) [C-*o* oder C-*m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 127.6 (C-*p* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.1 (2C) [C-*o* oder C-*m* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 128.18 (2C), 128.21 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.2 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$ ), 133.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.9 (C-*i* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 139.7 [C-*i* von  $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 176.7 ( $\text{COO}$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -8.0$ .

**Elementaranalyse:** experimentell: C: 72.6 % H: 7.6 % N: 3.1 %.  
theoretisch: C: 72.84 % H: 7.64 % N: 3.03 %.

#### 6.4.5. Aufklärung der absoluten Konfiguration von Benzylmethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**123**)

Zu einer Lösung von 2.00 g (6.46 mmol) enantiomerenreinem (*S*)-**123** (e. r. > 99:1) in 15 mL Aceton wurden 500  $\mu$ L (8.03 mmol) MeI gegeben. Die Reaktionsmischung ließ man 24 h bei RT rühren. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt. Es bildete sich ein farbloser Feststoff, den man aus Aceton kristallisierte. Man erhielt farblose, nadelige Kristalle von (*S*)-**162**, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*S*)-**162** erfolgt in Kapitel 4.3.3.

#### (*S*)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·MeI [(*S*)-**162**]

$C_{20}H_{27}NSi \cdot CH_3I$  [(*S*)-**162**] (451.46  $g \cdot mol^{-1}$ ), **Ausbeute:** 2.65 g, 5.87 mmol, 91 %.

**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.57 (s, 3H;  $SiCH_3$ ), 1.50-1.85 (m, 6H;  $NCCH_2$ ,  $NCCCH_2$ ), 2.60 (s, 2H;  $SiCH_2C$ ), 3.12 (s, 3H;  $NCH_3$ ), 3.35-3.60 (m, 4H;  $NCH_2C$ ), 3.67, 3.82 (AB-System,  $^2J_{AB}$  = 15.1 Hz, 2H;  $SiCH_2N$ ), 6.90-7.15 (m, 5H; arom. H), 7.35-7.50 (m, 3H; arom. H), 7.60-7.70 (m, 2H; arom. H).

**$\{^1H\}^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -4.2 ( $SiCH_3$ ), 20.2, 20.4, 20.5 ( $NCCH_2$ ,  $NCCCH_2$ ), 23.1 ( $SiCH_2C$ ), 52.3 ( $NCH_3$ ), 55.4 ( $SiCH_2N$ ), 64.67, 64.71 ( $NCH_2C$ ), 124.9 (C-*p* von  $SiCH_2C_6H_5$ ), 128.4 (2C), 128.6 (2C), 128.7 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $SiC_6H_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $SiCH_2C_6H_5$ ), 130.8 (C-*p* von  $SiC_6H_5$ ), 132.3 (C-*i* von  $SiC_6H_5$ ), 134.5 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $SiCH_2C_6H_5$ ), 136.7 (C-*i* von  $SiCH_2C_6H_5$ ).

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

<b>Elementaranalyse:</b> experimentell:	C: 55.4 %	H: 6.5 %	N: 2.8 %.
theoretisch:	C: 55.87 %	H: 6.70 %	N: 3.10 %.

**Spezifische Drehung:**  $[\alpha]_D^{22} = +57.3$  (EtOH,  $c = 0.72$  g/100 mL).

**(R)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan· Mel [(R)-162]**

Die Darstellung von (R)-162 erfolgte ausgehend von enantiomerenreinem (R)-123 analog der Darstellung von (S)-162.

$C_{20}H_{27}NSi \cdot CH_3I$  [(R)-162] ( $451.46$  g·mol<sup>-1</sup>), **Ausbeute:** 2.65 g, 5.87 mmol, 91 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.57$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.50-1.85 (m, 6H; NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 2H; SiCH<sub>2</sub>C), 3.12 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>), 3.35-3.60 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>C), 3.67, 3.82 (AB-System,  $^2J_{AB} = 15.1$  Hz, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 6.90-7.15 (m, 5H; aromat. H), 7.35-7.50 (m, 3H; aromat. H), 7.60-7.70 (m, 2H; aromat. H).

**{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -4.2$  (SiCH<sub>3</sub>), 20.2, 20.4, 20.5 (NCCH<sub>2</sub>, NCCCH<sub>2</sub>), 23.1 (SiCH<sub>2</sub>C), 52.3 (NCH<sub>3</sub>), 55.4 (SiCH<sub>2</sub>N), 64.67, 64.71 (NCH<sub>2</sub>C), 124.9 (C-*p* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.4 (2C), 128.6 (2C), 128.7 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.8 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.3 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.5 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.7 (C-*i* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**{<sup>1</sup>H}<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -8.9$ .

<b>Elementaranalyse:</b> experimentell:	C: 55.4 %	H: 6.5 %	N: 2.8 %.
theoretisch:	C: 55.87 %	H: 6.70 %	N: 3.10 %.

**Spezifische Drehung:**  $[\alpha]_D^{22} = -57.3$  (EtOH,  $c = 0.72$  g/100 mL).

#### 6.4.6. Darstellung von (S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan · Mel [(S)-162] ausgehend von enantiomerenangereichertem (S)-123

Zu einer Lösung von 1.00 g (3.23 mmol) enantiomerenangereichertem (S)-123 (e. r. > 94:6) in 15 mL Aceton wurden 250 µL (4.02 mmol) Mel gegeben. Die Reaktionsmischung ließ man 24 h bei RT rühren. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. entfernt. Es bildete sich ein farbloser Feststoff, den man aus Aceton kristallisierte. Man erhielt farblose, nadelige Kristalle von *rac*-162, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. *rac*-162 kristallisierte zeitlich vor (S)-162 aus, so dass nach 2-3 Kristallisationsschritten (S)-162 in enantiomerenreiner Form erhalten werden konnte.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *rac*-162 und (S)-162 erfolgt in Kapitel 4.3.3.

#### (S)-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·Mel [(S)-162]

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.4.5 angegebenen überein.

#### *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan·Mel (*rac*-162)

Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit denen von (S)-162 überein.

## 6.5. Versuche mit *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123)

### 6.5.1. *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*l*-125)<sub>2</sub>]

300 mg (969  $\mu\text{mol}$ ) *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123), gelöst in 5 mL Toluol, wurden bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  mit 285  $\mu\text{L}$  (485  $\mu\text{mol}$ ) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Die Lösung verfärbte sich beim Erwärmen intensiv gelb. Nach Erwärmen auf RT wurde für 30 min ruhen gelassen. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und der Rückstand mit 5 mL *n*-Pentan versetzt. Nach 2 h erhielt man die Lithium-Verbindung (*l*-125)<sub>2</sub> in Form gelber, verwachsener Blöcke, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*l*-125)<sub>2</sub> erfolgt in Kapitel 4.3.3.

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_2$  [(*l*-125)<sub>2</sub>] ( $630.91\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Es konnten bei den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si und <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren nur wenige breite Signale beobachtet werden, die zudem nicht eindeutig zuzuordnen waren, aber dennoch im Folgenden dokumentiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.55$ .

{<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>):  $\delta = 0.7, 22.4, 25.8, 31.9, 51.7, 54.7, 55.0$ .

### 6.5.2. Abfangreaktion von *l*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan [(*l*-125)<sub>2</sub>] mit Chlortributylstannan

Die Kristalle der Benzylolithium-Verbindung [(*l*-125)<sub>2</sub>] (Ansatzgröße siehe Kapitel 6.5.1) wurden, nach Abdekantieren der überstehenden Lösung und Waschen mit *n*-Pentan, mit 2 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.12 mL ( $4.42\cdot 10^{-4}\text{ mol}$ ) Chlortributylstannan versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-

Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

### Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**)

$C_{32}H_{53}NSiSn$  (**210**) ( $598.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.1 angegebenen überein.

#### 6.5.3. *u*-(Lithiophenylmethyl)methylphenyl(piperidinomethyl)silan·TMEDA [*u*-**125**·TMEDA]

200 mg (646  $\mu\text{mol}$ ) *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**123**), gelöst in 5 mL *n*-Pentan, wurden mit 48.1  $\mu\text{L}$  (323  $\mu\text{mol}$ ) TMEDA versetzt. Bei  $-90^\circ\text{C}$  wurden 190  $\mu\text{L}$  (323  $\mu\text{mol}$ ) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugegeben. Sofort bei Zugabe war ein starker orangefarbener Feststoffausfall zu beobachten. Der Feststoff löste sich nach beim Erwärmen auf RT nach wenigen min auf und die Lösung verfärbte intensiv orange. Nach 1 h erhielt man die Lithium-Verbindung *u*-**125**·TMEDA in Form farbloser Plättchen, die sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *u*-**125**·TMEDA erfolgt in Kapitel 4.3.3.

$C_{20}H_{26}LiNSi\cdot C_6H_{16}N_2$  (*u*-**125**·TMEDA) ( $431.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $C_6D_5CD_3$ ):  $\delta = 0.55$  (s, 3H; SiCH<sub>3</sub>), 1.15-1.30 (m, 6H; NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (br, 16H; NCH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>C), 2.05, 2.15 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH<sub>2</sub>N), 2.20-2.40 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C), 6.30-6.45 [m, 1H; Si(CH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 6.80-7.95 (m, 10H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = 1.34$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 23.9 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 24.9 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 31.8 [ $\text{Si}(\text{CH})\text{C}_6\text{H}_5$ ], 46.4 (4C) ( $\text{NCH}_3$ ), 53.6 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 57.3 (2C), 58.6 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 121.6 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.3 (2C), 128.3 (2C), 128.9 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.3 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.5 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 146.7, 158.3 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = -16.9$ .

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$  (116.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = -0.8$ .

#### 6.5.4. Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]-silan (210) und Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-211)

##### 6.5.4.1. Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]-silan (210)

1.00 g (3.23 mmol) Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-123), gelöst in 10 mL THF, wurden bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  mit 2.09 mL (3.55 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Die blassgelbe Lösung veränderte ihre Farbe bei allmählichem Erwärmen auf RT zu tiefgelb. Anschließend wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  960  $\mu\text{L}$  (3.55 mmol) Chlortributylstannan zugegeben. Die Lösung entfärbte sich und ein weißer Niederschlag setzte sich beim Erwärmen auf RT ab. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Aufnahme in 20 mL *n*-Pentan, wurde vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung **210** im Gemisch mit Nebenprodukt *rac*-211 als farblose, viskose Flüssigkeit (Produktverhältnis 11.0:1.0).

### Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (210)

$C_{32}H_{53}NSiSn$  (210) (598.57  $g \cdot mol^{-1}$ ), **Ausbeute:** 88 %.

$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.43 (s, 3H;  $SiCH_3$ , D1), 0.51 (s, 3H;  $SiCH_3$ , D2), 0.55-0.70 (m, 12H;  $SnCH_2C$ , D1+D2), 0.70-1.00 (m, 18H;  $SnCCCCCH_3$ , D1+D2), 1.10-1.35 (m, 24H;  $SnCCH_2CH_2$ , D1+D2), 1.35-1.45 (m, 4H,  $NCCCCH_2$ , D1+D2), 1.45-1.60 (m, 8H,  $NCCH_2$ , D1+D2), 2.08, 2.17 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H;  $SiCH_2N$ , D1+D2), 2.20-2.35 (m, 8H;  $NCH_2C$ , D1+D2), 6.80-7.65 (m, 20H; arom. H, D1+D2),  $SiCHSn$  (nicht detektiert).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -3.7 ( $SiCH_3$ , D2), -2.4 ( $SiCH_3$ , D1), 10.6 (3C) [ $^1J_{H,117-Sn}$  = 302 Hz,  $^1J_{H,119-Sn}$  = 316 Hz,  $SnCH_2C$ , D2], 10.7 (3C) [ $^1J_{H,117-Sn}$  = 302 Hz,  $^1J_{H,119-Sn}$  = 316 Hz,  $SnCH_2C$ , D1], 13.6 (3C) ( $SnCCCCCH_3$ , D2), 13.7 (3C) ( $SnCCCCCH_3$ , D1), 22.0 [ $^1J_{H,117-Sn}$  = 167 Hz,  $^1J_{H,119-Sn}$  = 175 Hz,  $SnCHPh$ , D2], 22.2 [ $^1J_{H,117-Sn}$  = 167 Hz,  $^1J_{H,119-Sn}$  = 175 Hz,  $SnCHPh$ , D1], 23.88 ( $NCCCCH_2$ , D2), 23.92 ( $NCCCCH_2$ , D1), 26.3 (2C) ( $NCCH_2$ , D2), 26.4 (2C) ( $NCCH_2$ , D1), 27.39 (3C), 28.96 (3C) ( $SnCCH_2$ ,  $SnCCCH_2$ , D2), 27.43 (3C), 29.13 (3C) ( $SnCCH_2$ ,  $SnCCCH_2$ , D1), 49.3 ( $SiCH_2N$ , D2), 49.5 ( $SiCH_2N$ , D1), 58.6 (2C) ( $NCH_2C$ , D2), 58.7 (2C) ( $NCH_2C$ , D1), 122.66 (C-*p* von  $SiC_6H_5$  oder von  $SiCHC_6H_5$ , D1), 122.74 (C-*p* von  $SiC_6H_5$  oder von  $SiCHC_6H_5$ , D2), 127.4 (2C), 127.9 (2C), 128.4 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $SiC_6H_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $SiCHC_6H_5$ , D1), 127.6 (2C), 128.1 (2C), 128.5 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $SiC_6H_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $SiCHC_6H_5$ , D2), 128.86 (C-*p* von  $SiC_6H_5$  oder von  $SiCHC_6H_5$ , D1), 128.94 (C-*p* von  $SiC_6H_5$  oder von  $SiCHC_6H_5$ , D2), 134.0 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $SiCHC_6H_5$ , D1), 134.1 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $SiCHC_6H_5$ , D2), 139.0, 144.3 (C-*i* von  $SiC_6H_5$  und von  $SiCHC_6H_5$ , D1), 139.2, 144.6 (C-*i* von  $SiC_6H_5$  und von  $SiCHC_6H_5$ , D2),

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -6.9 (D1), -6.8 (D2).



**Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-211)** $C_{32}H_{53}NSiSn$  (*rac*-211) ( $598.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.06$  (s, 2H;  $^2J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 62.9 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 65.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{Sn}$ ), 0.65-0.85 (m, 6H;  $\text{SnCH}_2\text{C}$ ), 0.85-1.00 (m, 9H;  $\text{SnCCCCH}_3$ ), 1.10-1.45 (m, 14H;  $\text{SnCCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ,  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.45-1.65 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.12, 2.14 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 2.25-2.35 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.37, 2.44 (AB-System,  $^2J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 6.90-7.55 (m, 10H; arom. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -12.6$  ( $^1J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 184.1 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 192.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{SnCH}_2\text{Si}$ ), 10.7 (3C) ( $^1J_{\text{H},117\text{-Sn}} = 314.23 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{H},119\text{-Sn}} = 329.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{SnCH}_2\text{C}$ ), 13.8 (3C) ( $\text{SnCCCCH}_3$ ), 23.9 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 25.9 ( $\text{SiCH}_2\text{Ph}$ ), 26.4 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 27.4 (3C) ( $\text{SnCCH}_2$  oder  $\text{SnCCCH}_2$ ), 29.1 (3C) ( $\text{SnCCH}_2$  oder  $\text{SnCCCH}_2$ ), 48.9 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.8 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 124.0 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.5 (2C), 127.9 (2C), 128.7 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.0 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 139.3, 139.9 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  oder von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = -4.4$ .

**Elementaranalyse des Isomerengemisches:**

experimentell: C: 63.8 % H: 9.3 % N: 2.2 %.

theoretisch: C: 64.21 % H: 8.92 % N: 2.34 %.

#### **6.5.4.2. *rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-211)**

Die Versuchsvorschrift entspricht der Beschreibung der Darstellung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**) (siehe Kapitel 6.5.4.1). Als Lösungsmittel wurde statt THF *n*-Pentan verwendet.

Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 240 °C, Druck:  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**211** im Gemisch mit Nebenprodukt **210** als farblose, viskose Flüssigkeit (Produktverhältnis 2.4:1.0).

#### ***rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-211)**

**Ausbeute:** 61 %

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.1 angegebenen überein.

#### **Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.1 angegebenen überein.

#### **Elementaranalyse des Isomerengemisches:**

experimentell:      C: 63.8 %    H: 9.3 %    N: 2.2 %.

theoretisch:        C: 64.21 %   H: 8.92 %   N: 2.34 %.

#### 6.5.4.3. Metathesereaktionen mit Chlortributylstannan ausgehend von *rac*-123

1.0 Stoffmengenäquivalente einer definierten Menge an *rac*-Benzylmethylphenyl-(piperidinomethyl)-silan (*rac*-123) wurden in 4 mL Lösungsmittel gelöst und bei –90 °C mit 0.5, 1.1 bzw. 2.0 Stoffmengenäquivalenten einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Nach 5 min bei –90 °C ließ man die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und 1 h ruhen. Je nach Reaktionsführung wurden 4 Tropfen eines koordinierenden Lösungsmittels zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 min bei RT stehen gelassen und anschließend bei –90 °C mit 0.5, 1.1 bzw. 2.0 Stoffmengenäquivalenten (bezogen auf das *tert*-Butyllithium) Chlortributylstannan versetzt (siehe Tabelle 47).

Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Als Produkte wurden die Verbindungen **210** und *rac*-**211**, je nach Reaktionsführung in unterschiedlichen Produktverhältnissen, identifiziert (siehe Tabelle 47). Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

**Tabelle 47** Ergebnisse der Metathesereaktionen mit  $\text{ClSnBu}_3$  ausgehend von *rac*-123.

Lösungsmittel	(T1) [°C]	Anm.	Mol.-Äquiv. <i>tert</i> -BuLi	(T2) [°C]	210: <i>rac</i> -211	d. r. 210 (D2:D1)
Toluol	-90		0.5	-90	8.6:1.0	56:44
	-90		1.0	-90	1.0:1.2	67:33
	-90		2.0	-90	1.0:1.0	56:44
<i>n</i> -Pentan	-90		0.5	-90	1.0:2.1	42:58
	-90		1.0	-90	1.0:2.4	42:58
	-90	1)	1.0	-90	1.0:2.3	79:21
THF	-90		1.0	-110	16.0:1.0	73:27
	-90		1.0	-100	9.8:1.0	73:27
	-90		1.0	-90	11.0:1.0	73:27
	-90		1.0	-60	10.6:1.0	72:28
	-90		1.0	-40	7.9:1.0	69:31
	-90		1.0	-20	8.6:1.0	66:34
	-90		1.0	0	7.1:1.0	61:39
	-90		1.0	RT	7.1:1.0	53:47
Et <sub>2</sub> O	-90		1.0	-90	6.7:1.0	50:50
	-90	2)	1.0	-90	4.0:1.0	67:33
	-90	3)	1.0	-90	4.7:1.0	53:47
	-90	4)	1.0	-90	5.3:1.0	68:32
	-90	5)	1.0	-90	6.9:1.0	51:49
	-90	6)	1.0	-90	4.0:1.0	61:39
	-90	7)	1.0	-90	1.0:1.1	56:44

1) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 2) Zugabe von 4 Tropfen **THF** direkt vor der Abfangreaktion; 3) Zugabe von 4 Tropfen **DME** direkt vor der Abfangreaktion; 4) Zugabe von 4 Tropfen **NEt<sub>3</sub>** direkt vor der Abfangreaktion; 5) Zugabe von 4 Tropfen **PMDTA** direkt vor der Abfangreaktion; 6) Zugabe von 4 Tropfen **TMEDA** direkt vor der Abfangreaktion; 7) Zugabe von 4 Tropfen **Sparteïn** direkt vor der Abfangreaktion.

#### 6.5.4.4. Darstellung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**) und Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-**211**) durch Zinn-Lithium-Austausch

##### a) Ummetallierung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**)

100 mg (167  $\mu\text{mol}$ ) eines 11.0:1.0 Gemisches von Methylphenyl(piperidinomethyl)-[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**) und *rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)-[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-**211**) wurden in 4 mL Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  115  $\mu\text{L}$  (189  $\mu\text{mol}$ ) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan ( $c = 1.65\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT aufgewärmt, wobei sie sich intensiv gelb färbte, und 45 min bei RT ruhen gelassen.

Nach erneutem Kühlen des Reaktionansatzes auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 50  $\mu\text{L}$  (189  $\mu\text{mol}$ ) Chlortributylstannan zugegeben. Die Reaktionsmischung entfärbte sich dabei sofort.

Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Als Produkte wurden die Verbindungen **210** und *rac*-**211** identifiziert. Ausbeuten wurden nicht bestimmt (siehe Tabelle 38).

##### **Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.1 angegebenen überein.

##### ***rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (*rac*-**211**)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.2 angegebenen überein.

b) *Ummetallierung von rac-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)-methyl]silan (rac-211)*

Diese Vorschrift entspricht der Vorschrift der Ummetallierung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (**210**). Als Lösungsmittel des 2.4:1.0 Gemisches von *rac-211:210* wurde THF gewählt. Als Produkte wurden die Verbindungen *rac-211* und **210** identifiziert. Ausbeuten wurden nicht bestimmt (siehe Tabelle 38).

***rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)phenylmethyl]silan (*rac*-211)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.2 angegebenen überein.

**Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(tributylstanno)methyl]silan (**210**)**

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 6.5.4.1 angegebenen überein.

**Tabelle 38** Ergebnisse der Ummetallierungsreaktion mit *n*-BuLi.

Eduktverhältnis ( <b>210:rac-211</b> )	Lösungs- mittel	d. r. von <b>210</b> vor Ummetallierung	Temperatur Lithiierung/ Abfang. [°C]	Produktverhältnis ( <b>210:rac-211</b> )	d. r. von <b>210</b> nach Ummetallierung
11.0:1.0	Toluol	73:27	-90	11.0:1.0	66:34
1.0:2.4	THF	42:58	-90	1.0:1.5	72:28

### 6.5.5. Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]-silan (**212**) und *rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac*-**213**)

#### 6.5.5.1. Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]-silan (**212**)

1.00 g (3.23 mmol) Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**212**), gelöst in 10 mL THF, wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 2.09 mL (3.55 mmol) einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Die blassgelbe Lösung veränderte ihre Farbe bei allmählichem Erwärmen auf RT zu tiefgelb. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden anschließend 448  $\mu\text{L}$  (3.55 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Die Lösung entfärbte sich und ein weißer Niederschlag setzte sich beim Erwärmen auf RT ab. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Aufnahme in 20 mL *n*-Pentan, wurde vom entstandenen LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel erneut i. V. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur:  $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Druck:  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt Verbindung **212** im Gemisch mit Nebenprodukt *rac*-**213** als farblose, viskose Flüssigkeit (Produktverhältnis 10.4:1.0).

#### Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]silan (**212**)

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NSi}_2$  (**212**) ( $381.70\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 82 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.09$  [s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , D1],  $-0.01$  (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , D2), 0.51 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D2), 0.57 (s, 3H;  $\text{SiCH}_3$ , D1), 1.40-1.50 (m, 4H;  $\text{NCCCH}_2$ , D1+D2), 1.50-1.65 (m, 8H;  $\text{NCCH}_2$ , D1+D2), 1.89 (s, 1H;  $\text{SiCHSi}$ , D2), 1.90 (s, 1H;  $\text{SiCHSi}$ , D1), 2.21, 2.23 (AB-System, nicht aufgelöst, 4H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ , D1+D2), 2.30-2.40 (m, 8H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ , D1+D2), 6.95-7.70 (m, 20 H; arom. H, D1+D2).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4.0$  ( $\text{SiCH}_3$ , D1),  $-2.4$  ( $\text{SiCH}_3$ , D2),  $-0.01$  (3C) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , D1], 0.12 (3C) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , D2], 23.8 ( $\text{NCCCH}_2$ , D2), 23.9 ( $\text{NCCCH}_2$ , D1), 26.26 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ , D2), 26.34 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ,

D1), 27.6 (SiCHSi, D1), 28.1 (SiCHSi, D2), 48.7 (SiCH<sub>2</sub>N, D2), 48.8 (SiCH<sub>2</sub>N, D1), 58.5 (4C) (NCH<sub>2</sub>C, D1+D2), 123.4 (C-*p* von SiCHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), 123.5 (C-*p* von SiCHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1), 127.6 (2C), 128.1 (2C), 128.4 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1), 127.4 (2C), 127.9 (2C), 128.3 (2C) (C-*o* und C-*m* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), 128.7 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), 129.0 (C-*p* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1), 134.3 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1), 134.5 (2C) (C-*o* oder C-*m* von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), 138.4, 142.1 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, D2), 138.7, 142.4 (C-*i* von SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und von SiCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, D1).

**<sup>1</sup>H<sup>29</sup>Si-NMR** (59.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.6 (SiMe<sub>3</sub> oder SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), -7.4 (SiMe<sub>3</sub> oder SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1), 2.3 (SiMe<sub>3</sub> oder SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D2), 2.5 (SiMe<sub>3</sub> oder SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, D1).

**GC/EI-MS:** t<sub>R</sub> = 17.75 min; m/z (%): 218 (20) [M<sup>+</sup>-(Me<sub>3</sub>SiHCP<sub>h</sub>)], 105 (4) [SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 98 (100) [CH<sub>2</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 73 (15) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 43 (6) [SiMe<sup>+</sup>].

#### Elementaranalyse des Isomergemisches:

experimentell: C: 72.4 % H: 9.2 % N: 3.4 %.

theoretisch: C: 73.81 % H: 9.36 % N: 4.00 %.

#### 6.5.5.2. *rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac*-**213**)

Die Versuchsvorschrift entspricht der Beschreibung der Darstellung von Methylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)phenylmethyl]silan (**212**) (siehe Kapitel 6.5.5.1). Als Lösungsmittel wurde statt THF *n*-Pentan verwendet.

Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation i. V. gereinigt (Ofentemperatur: 151 °C, Druck: 1·10<sup>-3</sup> mbar). Man erhielt Verbindung *rac*-**213** im Gemisch mit Nebenprodukt **212** als farblose, viskose Flüssigkeit (Produktverhältnis 1.5:1.0)



***rac*-Benzylphenyl(piperidinomethyl)[(trimethylsilyl)methyl]silan (*rac*-213)**

$C_{23}H_{35}NSi_2$  (*rac*-213) ( $381.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), **Ausbeute:** 52 %.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.01$  (s, 9H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0.04 (d,  $^2J_{\text{AB}} = 3.5 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 1.35-1.45 (m, 2H;  $\text{NCCCH}_2$ ), 1.50-1.65 (m, 4H;  $\text{NCCH}_2$ ), 2.24, 2.18 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 2.25-2.40 (m, 4H;  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.46, 2.51 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H;  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 7.00-7.65 (m, 10 H; aromat. H).

**$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.2$  ( $\text{SiCH}_2\text{Si}$ ), 1.6 (3C) ( $\text{SiCH}_3$ ), 23.9 ( $\text{NCCCH}_2$ ), 25.0 ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 26.3 (2C) ( $\text{NCCH}_2$ ), 48.1 ( $\text{SiCH}_2\text{N}$ ), 58.5 (2C) ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 124.0 (C-*p* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.4 (2C), 127.9 (2C), 128.8 (2C) (C-*o* und C-*m* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.2 (2C) (C-*o* oder C-*m* von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.3, 139.6 (C-*i* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  und von  $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), C-*p* von  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  (nicht detektiert).

**$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$**  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6.5$ , 0.7 (*SiMe*<sub>3</sub>, *SiC*<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**GC/EI-MS:**  $t_{\text{R}} = 18.32 \text{ min}$ ;  $m/z$  (%): 366 (1) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 290 (9) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ], 105 (3) [ $\text{SiC}_6\text{H}_5^+$ ], 98 (100) [ $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$ ], 43 (4) [ $\text{SiMe}^+$ ].

**Elementaranalyse des Isomerengemisches:**

experimentell: C: 72.4 % H: 9.2 % N: 3.4 %.

theoretisch: C: 73.81 % H: 9.36 % N: 4.00 %.

**6.5.5.3. Metathesereaktionen mit Chlortrimethylsilan ausgehend von *rac*-123**

1.0 Stoffmengenäquivalente einer definierten Menge an *rac*-Benzylmethylphenyl-(piperidinomethyl)-silan (*rac*-123) wurden in 4 mL Lösungsmittel gelöst und bei  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 1.1 Stoffmengenäquivalenten einer Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan ( $c = 1.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt. Nach 5 min bei  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  ließ man die Reaktionsmischung auf

RT erwärmen und 1 h ruhen. Anschließend wurden bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  1.1 Stoffmengen-äquivalente Chlortrimethylsilan zugegeben (siehe Tabelle 37).

Nach Erwärmen auf RT wurden alle flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt und das erhaltene Öl in 4 mL *n*-Pentan gelöst. Die überstehende Lösung wurde von unlöslichem LiCl durch Filtration befreit und das Solvens i. V. entfernt. Als Produkte wurden die Verbindungen **212** und *rac*-**213**, je nach Reaktionsführung in unterschiedlichen Produktverhältnissen, identifiziert (siehe Tabelle 37). Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

**Tabelle 37** Ergebnisse der Metathesereaktionen mit  $\text{ClSiMe}_3$  ausgehend von *rac*-**123**.

Lösungsmittel	Temperatur Lithierung (T1) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Äquivalente <i>tert</i> -BuLi	Temperatur Abfangreaktion (T2) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Produktverhältnis <b>212:rac-213</b>	d. r. von <b>212</b> (D1:D2)
THF	$-90$	1.0	$-90$	10.4:1.0	54:46
THF	$-90$	1.0	0	5.9:1.0	44:56
<i>n</i> -Pentan	$-90$	1.0	$-90$	1.0:1.5	69:31

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, 101. Auflage, 1995, S. XXXVI.
- [2] P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 149-154.
- [3] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, 1996, S.113.
- [4] a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 963-965; b) R. Müller, E. G. Rochow, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 41-47.
- [5] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5862-5877.
- [6] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974-979.
- [7] C. Elschenbroich, A. Salzer (Hrsg.), *Organometallchemie*, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1993, S. 119-142.
- [8] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619-621.
- [9] H. V. R. Dias, M. M. Ohlmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1-6.
- [10] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694-2698.
- [11] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 74-75.
- [12] D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge *Organometallics* **2001**, *20*, 4600-4606.
- [13] J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 157-162.
- [14] J. Eisch, *Organometallics* **2002**, *21*, 5439-5463.
- [15] K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1-58.
- [16] P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75-124.

- [17] A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11-45.
- [18] M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403-406.
- [19] W. Steudel, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6129-6132.
- [20] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989-3990.
- [21] a) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 580-582; b) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Tanaka, H. Ohtani, Y. Ito, *Tetrahedr.* **1996**, *52*, 5765-5772.
- [22] K. Tamao, A. Kawachi, *Organometallics* **1995**, *14*, 3108-3111.
- [23] C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1013-1018.
- [24] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1993**, *12*, 2584-2590.
- [25] H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2101-2107.
- [26] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 223-230.
- [27] A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* **1996**, *15*, 4653-4656.
- [28] I. Rietz, E. Popowski, H. Reinke, M. Michalik, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 67-74.
- [29] a) J. Harloff, E. Popowski, H. Fuhrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 136-146; b) J. Harloff, E. Popowski, "Reactions of Trimethylsilyloxychlorosilanes ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )RPhSiCl ( $R = \text{H, Me, Et, }^i\text{Pr, }^t\text{Bu, Ph, Mes}$ ) with Lithium - Formation and Reactivity of Trimethylsilyloxy-lithiums", in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (Hrsg. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 175-179.
- [30] M. A. Brook, in „*Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*“, Wiley, Toronto, **2000**, S. 56.
- [31] R. D. Singer, *Science of Synthesis*, Vol. 4, Product subclass 11: Silyllithium Reagents, Thieme, Stuttgart, 2002, S. 237-246.
- [32] a) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608-611; b) H. Gilman, T. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4031-4033.

- [33] A. G. Brook, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 278-279.
- [34] D. Wittenberg, M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4812-4815.
- [35] H. Gilman, W. Steudel, *Chem. Ind.* **1959**, 1094.
- [36] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063-3064.
- [37] a) P. F. Hudrlik, M. A. Waugh, A. M. Hudrlik, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 69-76; b) E. B. Nadler, Z. Rappoport, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 555-558; c) L. Gong, R. Leung-Toung, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3634-3639; d) K. Krohn, K. Khanbabaee, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 100-102.
- [38] a) H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind.* **1965**, 848-849; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1-3.
- [39] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67-76.
- [40] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265-1269.
- [41] a) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221-226; b) C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023-1030.
- [42] R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4051-4055.
- [43] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 886-888.
- [44] A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 945-955.
- [45] E. Hengge, N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P5-P7.
- [46] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 353-357.
- [47] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159-168.
- [48] R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424-1427.
- [49] M. Porchia, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 677-681.
- [50] D. Auer, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1999**.

- [51] J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, "Syntheses of Silyllithium Reagents Starting from Tetraorganosilanes", in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (Hrsg. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 150-154.
- [52] A. L. Allred, R. T. Smart, D. A. van Beek Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 4225-4230.
- [53] H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2001**, *37*, 1369-1374.
- [54] D. Auer, geplante *Dissertation*, Universität Würzburg.
- [55] SciFinder<sup>®</sup> Scholar, Version 2001; Datum der Recherche: 15.12.2003.
- [56] L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619-1620.
- [57] a) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159-168; b) E. Colomer, R. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 176-177.
- [58] a) M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20-25; b) H. Oh, M. Omote, K. Suzuki, I. Imae, Y. Kawakami, *Polymer Preprints* **2001**, *42*, 194-195.
- [59] a) C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 766-767; b) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, „Synthesis of a Highly Enantiomerically Enriched Silyllithium Compound”, in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (Hrsg. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 167-170.
- [60] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271-3276.
- [61] L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 868-875.
- [62] L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3712-3713.
- [63] K. Mislow, M. Heffler, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3668-3670.

- [64] a) L. H. Sommer, C. L. Frye, M. C. Musolf, G. A. Parker, P. G. Rodewald, K. W. Michael, Y. Okaya, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2210-2212; b) L. H. Sommer, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 176-182.
- [65] a) Y. Okaya, T. Ashida, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 461-471; b) A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1963** *85*, 3051-3052.
- [66] F. Dahan, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 251-258.
- [67] H. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, *Chirality* **2003**, *15*, 231-237.
- [68] H. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, S. Shanmuga Sundara Raj, T. Yamane, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 35-43.
- [69] H. Oh, L. Park, Y. Kawakami, *Chirality* **2003**, *15*, 646-653.
- [70] H. Oh, M. Omote, K. Suzuki, I. Imae, Y. Kawakami, *Polymer Reprints* **2001**, *42*, 194-195.
- [71] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 262-286.
- [72] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, 101. Auflage, 1995, S. 899.
- [73] a) M. Witanowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 737-741; b) G. M. Whitesides, M. Witanowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2854-2862; c) G. Fraenkel, W. E. Beckenbaugh, P. P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6878-6885.
- [74] M. Flock, C. Marschner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *8*, 1024-1030.
- [75] Beispiele siehe a) J. V. Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5072-5076; b) J. C. Sheldon, J. H. Bowie, C. H. DePuy, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6794-6800 und zitierte Literatur.
- [76] a) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1105-1112; b) A. A. Brinkmann, S. Berger, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8304-8310; c) M. S. Gordon, D. E. Volk, D. R. Gano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 9273-9275.

- [77] a) Cambridge Structural Database (CSD), Version 5.24, Datum der Recherche: 11.12.2003; b) F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Automat. News* **1993**, *8*, 131.
- [78] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887-1894.
- [79] D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew.* **1998**, *110*, 2600-2602.
- [80] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338-339; b) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1999-2006.
- [81] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328-2330.
- [82] H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1853-1858.
- [83] R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1161-1172.
- [84] C. Strohmann, K. Lehmen, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079-3081.
- [85] C. Strohmann, D. H. M. Buchold, T. Seibel, K. Wild, D. Schildbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3453-3463.
- [86] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2001**.
- [87] T. Seibel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [88] L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 105-113.
- [89] H.-P. Shi, D.-S. Liu, S.-P. Huang, *Acta Cryst., Sect. E* **2003**, *59*, m319-m341.
- [90] a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410; b) A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740-763.
- [91] A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1886-1889.



- [92] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2002**, *21*, 220-225.
- [93] C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5846-5848.
- [94] E. Keller, SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg 1999.
- [95] D. A. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 79<sup>th</sup> Edition, 1998, S. 9.2-9.5.
- [96] D. Schildbach, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1999**.
- [97] Unter einem Amin- oder Ethertrennungsgang wird das Abtrennen aller stickstoff-substituierten Reaktionskomponenten aus einer etherischen Reaktionsmischung verstanden. Durch das quantitative Überführen dieser Komponenten in die jeweiligen Ammoniumchloride können diese in eine wässrige HCl-Lösung extrahiert werden. Nach Einstellen eines pH-Wertes > 10 werden die stickstoffsubstituierten Reaktionskomponenten in eine zweite etherische Phase extrahiert. Alle rein wasserlöslichen Stoffe bleiben in der wässrigen, die Ausgangsverbindung (z. B. das Halogenalkan) in der etherischen Phase der ersten Extraktion zurück. Siehe: L. Gattermann, T. Wieland: *Die Praxis des Organischen Chemikers*, 43. Auflage; de Gruyter Verlag: Berlin, 1998, S. 698.
- [98] a) M. Kumada, K. Tamao, M. Ishikawa, M. Matsuno, *Chem. Commun.* **1968**, *11*, 614-615; b) T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1991**, *10*, 1960-1964.
- [99] a) R. Damrauer, V. E. Yost, S. E. Danahey, B. K. O'Connell, *Organometallics* **1985**, *4*, 1779-1784; b) R. Damrauer, S. E. Danahey, V. E. Yost, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7633-7634.
- [100] F. Pillong, O. Schütt, C. Strohmam, „Unexpected Reactivity of Bis-1,2-[bromo-diphenyl)methyl]-1,1,2,2-tetramethyldisilane”, in *Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials* (Eds. N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 281-285.
- [101] E. Vedejs, C. K. McClure, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1094-1096.

- [102] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630-2632.
- [103] C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, im Druck.
- [104] a) D. Terunuma, M. Kato, M. Kamei, H. Uchida, S. Ueno, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1986**, *59*, 3581-3587; b) D. Terunuma; K. Murakami, M. Kokubo, K. Senda, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1980**, *53*, 789-794.
- [105] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester (England), **1989**, S. 305-370; b) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *96*, 79-107.
- [106] Y. Fang, Y. Gao, P. Ryberg, J. Eriksson, M. Kolodziejska-Huben, A. Dybala-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, K. C. Westaway, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2696 -2709 und zitierte Literatur.
- [107] a) R. W. Hoffmann, M. Brönstrup, M. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 313-316; b) M. Müller, M. Brönstrup, O. Knopff, V. Schulze, R. W. Hoffmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2931-2937; c) V. P. W. Böhm, V. Schulze, M. Brönstrup, M. Müller, R. W. Hoffmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2925-2930; d) K. B. Wiberg, S. Sklenak, W. F. Bailey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2014-2021; e) G. Boche, M. Schimeczek, J. Cioslowski, P. Piskorz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1851-1860; f) P. Beak, D. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3420-3425; g) N. S. Nudelman, G. V. Garcia, S. Velurtas, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 903-910; h) W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1-46 und zitierte Literatur.
- [108] M. Newcomb, W. G. Williams, E. L. Crumpacker, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1183-1184.
- [109] a) R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4842; b) D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862-865; c) H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3283-3288; d) H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785-2812.

- [110] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, New York, 1974.
- [111] a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Tetrahedron*, **1958**, 3, 91-93; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 65-71.
- [112] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2449-2451.
- [113] GAUSSIAN98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M.W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998; Energieminimierung und -berechnung auf dem B3LYP/6-31+G(d) Level mit  $C_s$ -Symmetrie. Es wurde die Self-Consistent Reaction Field (SCRF) Methode, basierend auf dem Onsager-Modell, ( $\epsilon = 7.58$  für THF) zur Strukturoptimierung und Energieberechnung verwendet. Single-point-Energieberechnungen wurden mittels CPCM (Polarizable Conductor Calculation Model) für die mit dem Onsager-Modell minimierten stationären Punkte durchgeführt. Nullpunktkorrekturen wurden aus den Frequenzberechnungen mit dem Onsager-Modell erhalten. Die Übergangszustände wiesen jeweils genau eine imaginäre Frequenz in Richtung der zu erwartenden Reaktionskoordinate auf. Aufgrund der geringen Rotationsbarriere der  $SiH_3$ -Gruppen wurden für **TS-1/Cl**, **TS-1/Br** und **TS-2/Cl** jeweils eine weitere schwache imaginäre Frequenz gefunden, die diesem Prozess zuzuordnen ist.
- [114] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, MOLEKEL4.0, Manno (Schweiz), **2000**.

- [115] Y. Fang, Y. Gao, P. Ryberg, J. Eriksson, M. Kolodziejska-Huben, A. Dybala-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, K. C. Westaway, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2696-2709 und zitierte Literatur.
- [116] a) T. Mineva, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 290-299; b) Y. Fang, Y. Gao, P. Ryberg, J. Eriksson, M. Kolodziejska-Huben, A. Dybala-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, K. C. Westaway, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2696-2709 und zitierte Literatur.
- [117] Beispiele siehe a) T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 129-133; b) P. Dowd, W. Zhang, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2091-2115; c) A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith, A. K. Serelis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1734-1736.
- [118] Beispiele siehe a) L. Mathew, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7981-7984; b) D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317-323.
- [119] a) P. J. Krusic, P. J. Fagan, J. S. Filippo Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 250-252; b) J. S. Filippo Jr., J. Silbermann, P. J. Fagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4834-4842.
- [120] D. Auer, C. Strohmann, 6<sup>th</sup> International Symposium on Carbanion Chemistry, Marburg, **2001**, Poster PP1.
- [121] C. Strohmann, K. Lehmen, A. Ludwig, D. Schildbach, *Organometallics* **2001**, *20*, 4138-4140.
- [122] Beispiele siehe: a) Lit. [89]; b) C. Strohmann, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079-3081; c) Lit. [121]; d) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616-4622; e) L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 105-113; e) L. M. Engelhardt, W.-P. Leung, C. L. Raston, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 321-329.
- [123] a) J. C. Roder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811-817; b) R. D. Culp, A. H. Cowley, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5380-5384; c) R. A.

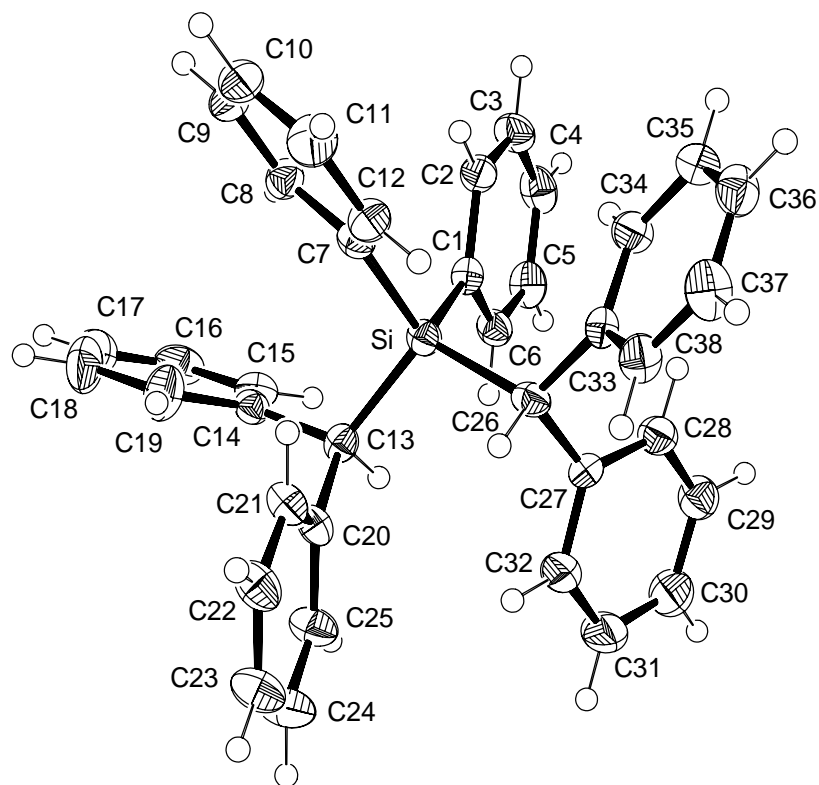
- Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 1-9; d) J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7333-7338.
- [124] D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [125] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 77-78.
- [126] W. Koch, M. C. Holthausen: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [127] Vgl. div. Lehrbücher der Organischen Chemie, z. B. M. B. Smith, J. March: *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition; John Wiley & Sons, Inc.: New York, N.Y., 2001, S. 232-233.
- [128] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, *31*, 70-71.
- [129] a) K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 349-360; b) N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 151-177.
- [130] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [131] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen 1990.
- [132] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1997.
- [133] J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2014-2023.
- [134] J. B. Foresman, A. Frisch: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; 2. Auflage, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1996, S. 64.



## 8. Anhang

### Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

#### Verbindung 135



**Abbildung 66** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **135** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 48** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **135**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	7691(1)	1818(1)	8428(1)	24(1)
C(1)	8572(2)	878(3)	8240(1)	26(1)
C(2)	9284(2)	1512(3)	8125(1)	29(1)
C(3)	9968(2)	817(3)	8038(2)	36(1)
C(4)	9967(2)	-547(3)	8052(2)	38(1)

---

C(5)	9278(2)	-1209(3)	8151(1)	35(1)
C(6)	8602(2)	-508(3)	8248(1)	29(1)
C(7)	7721(2)	3533(2)	8071(1)	26(1)
C(8)	7776(2)	3736(3)	7322(1)	30(1)
C(9)	7799(2)	4989(3)	7023(2)	37(1)
C(10)	7760(2)	6081(3)	7462(2)	39(1)
C(11)	7702(2)	5927(3)	8196(2)	41(1)
C(12)	7683(2)	4672(2)	8492(2)	30(1)
C(13)	6658(2)	953(3)	7894(1)	25(1)
C(14)	6444(2)	985(3)	7019(1)	25(1)
C(15)	6743(2)	0(3)	6639(2)	34(1)
C(16)	6517(2)	-19(3)	5842(2)	44(1)
C(17)	6001(2)	944(4)	5410(2)	50(1)
C(18)	5712(2)	1939(4)	5776(2)	53(1)
C(19)	5931(2)	1955(3)	6574(2)	44(1)
C(20)	5885(2)	1333(3)	8131(1)	27(1)
C(21)	5704(2)	2645(3)	8259(1)	31(1)
C(22)	4978(2)	2975(3)	8451(2)	37(1)
C(23)	4427(2)	1998(3)	8522(2)	44(1)
C(24)	4596(2)	700(3)	8395(2)	47(1)
C(25)	5314(2)	370(3)	8202(2)	37(1)
C(26)	7777(2)	1783(3)	9491(1)	26(1)
C(27)	7814(2)	355(3)	9777(1)	27(1)
C(28)	8574(2)	-337(3)	10037(1)	32(1)
C(29)	8583(2)	-1653(3)	10253(1)	37(1)
C(30)	7843(2)	-2305(3)	10208(2)	49(1)
C(31)	7084(2)	-1623(3)	9976(2)	55(1)
C(32)	7071(2)	-298(3)	9764(2)	42(1)
C(33)	8450(2)	2655(2)	10026(1)	25(1)
C(34)	9262(2)	2796(3)	9965(2)	32(1)
C(35)	9848(2)	3637(3)	10458(2)	35(1)
C(36)	9635(2)	4338(3)	11021(2)	37(1)
C(37)	8838(2)	4190(3)	11094(2)	41(1)
C(38)	8253(2)	3352(3)	10604(1)	34(1)

---

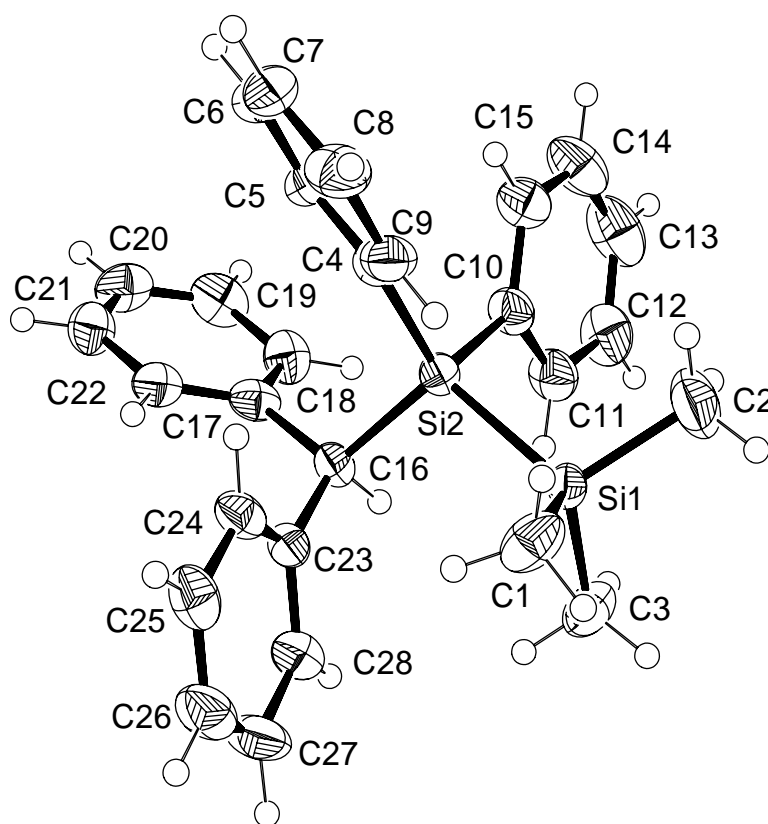


**Tabelle 49** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **135**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si	23(1)	22(1)	27(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(1)	27(2)	26(2)	23(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(2)	27(2)	32(2)	29(2)	2(1)	11(1)	3(1)
C(3)	24(2)	48(2)	38(2)	-1(2)	14(1)	2(2)
C(4)	29(2)	49(2)	35(2)	-5(1)	8(1)	12(2)
C(5)	37(2)	32(2)	35(2)	-2(1)	9(1)	11(2)
C(6)	24(2)	29(2)	32(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C(7)	21(2)	24(2)	31(2)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(8)	30(2)	29(2)	31(2)	4(1)	10(1)	3(1)
C(9)	31(2)	35(2)	44(2)	15(2)	9(1)	-1(2)
C(10)	37(2)	22(2)	53(2)	11(1)	7(2)	-3(2)
C(11)	49(2)	23(2)	46(2)	-4(1)	10(2)	-1(2)
C(12)	34(2)	20(2)	36(2)	1(1)	10(1)	2(1)
C(13)	27(2)	23(2)	26(2)	2(1)	10(1)	6(1)
C(14)	23(2)	24(2)	28(2)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(15)	32(2)	34(2)	39(2)	-3(1)	16(1)	-3(2)
C(16)	41(2)	56(2)	40(2)	-15(2)	21(2)	-13(2)
C(17)	47(2)	72(3)	31(2)	-4(2)	10(2)	-12(2)
C(18)	51(2)	68(2)	30(2)	9(2)	0(2)	5(2)
C(19)	53(2)	39(2)	36(2)	4(2)	11(2)	14(2)
C(20)	20(2)	29(2)	30(2)	-2(1)	5(1)	4(1)
C(21)	24(2)	31(2)	35(2)	-4(1)	5(1)	-1(1)
C(22)	28(2)	35(2)	47(2)	-6(1)	8(1)	5(2)
C(23)	27(2)	51(2)	57(2)	-4(2)	20(1)	2(2)
C(24)	35(2)	40(2)	72(2)	-2(2)	26(2)	-6(2)
C(25)	30(2)	31(2)	51(2)	-4(1)	14(1)	-6(2)
C(26)	20(1)	26(2)	34(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(27)	27(2)	31(2)	23(2)	5(1)	9(1)	-2(1)
C(28)	29(2)	31(2)	36(2)	2(1)	10(1)	0(1)
C(29)	36(2)	33(2)	39(2)	3(1)	9(1)	3(2)
C(30)	49(2)	38(2)	53(2)	14(2)	9(2)	-2(2)
C(31)	39(2)	51(2)	68(2)	27(2)	6(2)	-11(2)
C(32)	26(2)	51(2)	47(2)	16(2)	8(1)	0(2)
C(33)	27(2)	24(2)	22(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(34)	31(2)	36(2)	29(2)	-5(1)	11(1)	-3(1)

C(35)	32(2)	37(2)	36(2)	1(1)	9(1)	-6(1)
C(36)	45(2)	29(2)	32(2)	-4(1)	4(1)	-3(2)
C(37)	45(2)	39(2)	35(2)	-9(1)	9(2)	8(2)
C(38)	33(2)	42(2)	29(2)	-2(1)	12(1)	6(2)

## Verbindung 138



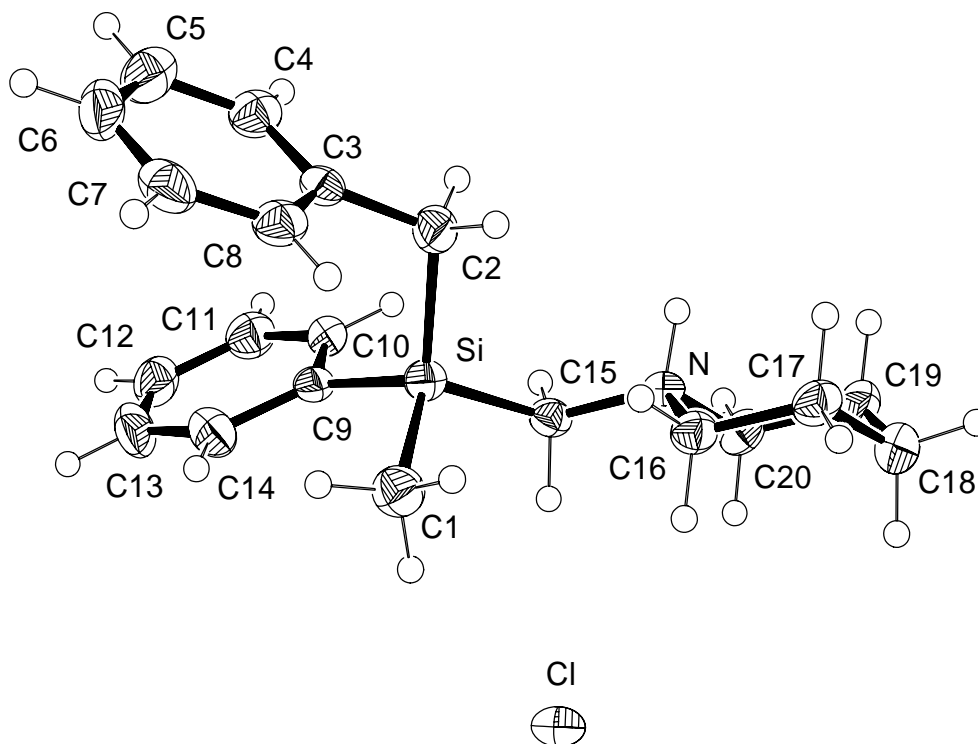
**Abbildung 67** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **138** im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 50** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **138**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	8432(1)	2778(1)	-381(1)	29(1)
Si(2)	7779(1)	4176(1)	513(1)	30(1)
C(1)	9037(4)	1338(3)	78(3)	53(1)
C(2)	9290(4)	3716(5)	-912(4)	65(2)
C(3)	7447(4)	2209(4)	-1141(3)	52(1)
C(4)	8587(3)	4456(3)	1479(3)	34(1)
C(5)	8369(3)	5369(3)	2052(3)	42(1)
C(6)	8977(4)	5553(4)	2757(3)	55(1)
C(7)	9806(4)	4835(4)	2934(3)	57(1)
C(8)	10025(4)	3942(4)	2393(3)	52(1)
C(9)	9425(3)	3745(3)	1684(3)	43(1)
C(10)	7540(3)	5703(3)	-67(3)	39(1)
C(11)	6903(3)	5707(3)	-774(3)	46(1)
C(12)	6742(4)	6788(4)	-1249(4)	56(1)
C(13)	7207(5)	7898(4)	-986(4)	71(2)
C(14)	7828(4)	7913(4)	-298(4)	63(2)
C(15)	8005(3)	6828(3)	173(3)	47(1)
C(16)	6554(3)	3539(3)	752(3)	32(1)
C(17)	6069(3)	4409(3)	1334(3)	35(1)
C(18)	5676(3)	5561(3)	1024(3)	44(1)
C(19)	5248(3)	6387(4)	1554(4)	52(1)
C(20)	5181(3)	6054(4)	2338(3)	50(1)
C(21)	5573(3)	4920(3)	2617(3)	45(1)
C(22)	6014(3)	4124(3)	2114(3)	38(1)
C(23)	6648(3)	2158(3)	1010(3)	35(1)
C(24)	7289(3)	1747(3)	1641(3)	38(1)
C(25)	7367(4)	454(3)	1864(3)	48(1)
C(26)	6811(4)	419(3)	1412(4)	53(1)
C(27)	6207(4)	33(4)	779(4)	60(2)
C(28)	6107(4)	1254(3)	573(3)	49(1)

**Tabelle 51** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **138**.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si(1)	30(1)	31(1)	27(1)	1(1)	7(1)	1(1)
Si(2)	30(1)	31(1)	29(1)	1(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	73(4)	40(2)	45(3)	-7(2)	0(2)	19(2)
C(2)	57(4)	72(3)	72(4)	8(2)	32(3)	-10(2)
C(3)	55(3)	62(3)	38(3)	-15(2)	4(2)	0(2)
C(4)	29(2)	38(2)	37(3)	-4(1)	7(2)	-9(1)
C(5)	40(3)	52(2)	36(3)	-14(2)	11(2)	-15(2)
C(6)	59(3)	61(2)	48(3)	-22(2)	19(3)	-27(2)
C(7)	67(4)	69(3)	32(3)	-4(2)	-4(3)	-27(2)
C(8)	49(3)	52(2)	51(4)	5(2)	-13(3)	-10(2)
C(9)	46(3)	39(2)	41(3)	-3(2)	-3(2)	-10(2)
C(10)	45(3)	28(2)	43(3)	5(1)	9(2)	1(1)
C(11)	53(3)	42(2)	43(3)	11(2)	2(2)	-1(2)
C(12)	57(3)	62(3)	46(4)	20(2)	-3(3)	7(2)
C(13)	73(4)	48(2)	94(6)	36(3)	22(4)	11(2)
C(14)	61(3)	40(2)	90(5)	19(2)	14(3)	-3(2)
C(15)	43(3)	40(2)	56(4)	2(2)	4(2)	1(2)
C(16)	29(2)	30(2)	36(3)	3(1)	8(2)	-1(1)
C(17)	19(2)	35(2)	52(3)	-5(2)	1(2)	0(1)
C(18)	32(2)	52(2)	47(3)	5(2)	5(2)	5(2)
C(19)	39(3)	40(2)	76(4)	4(2)	8(3)	9(2)
C(20)	37(3)	47(2)	66(4)	-19(2)	10(3)	8(2)
C(21)	40(3)	49(2)	48(3)	-4(2)	14(2)	2(2)
C(22)	31(2)	34(2)	49(3)	-6(2)	6(2)	0(1)
C(23)	38(2)	31(2)	37(3)	-1(1)	12(2)	-5(1)
C(24)	29(2)	33(2)	53(3)	0(2)	10(2)	-3(1)
C(25)	44(3)	45(2)	56(4)	12(2)	17(2)	7(2)
C(26)	61(3)	28(2)	74(4)	4(2)	19(3)	0(2)
C(27)	69(3)	33(2)	78(4)	-6(2)	11(3)	-17(2)
C(28)	59(3)	38(2)	51(3)	1(2)	8(3)	-11(2)

Verbindung *rac*-165

**Abbildung 68** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *rac*-165 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 52** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *rac*-165.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	7747(1)	3342(1)	9041(1)	28(1)
N	9746(1)	2428(3)	8891(1)	25(1)
Cl	9585(1)	8206(1)	8892(1)	37(1)
C(1)	7337(2)	5143(4)	8364(1)	38(1)
C(2)	7300(2)	1003(4)	8723(1)	33(1)
C(3)	6205(2)	858(4)	8610(1)	29(1)
C(4)	5762(2)	-19(4)	9103(1)	36(1)
C(5)	4765(2)	-107(4)	9017(2)	48(1)
C(6)	4195(2)	724(4)	8442(2)	50(1)

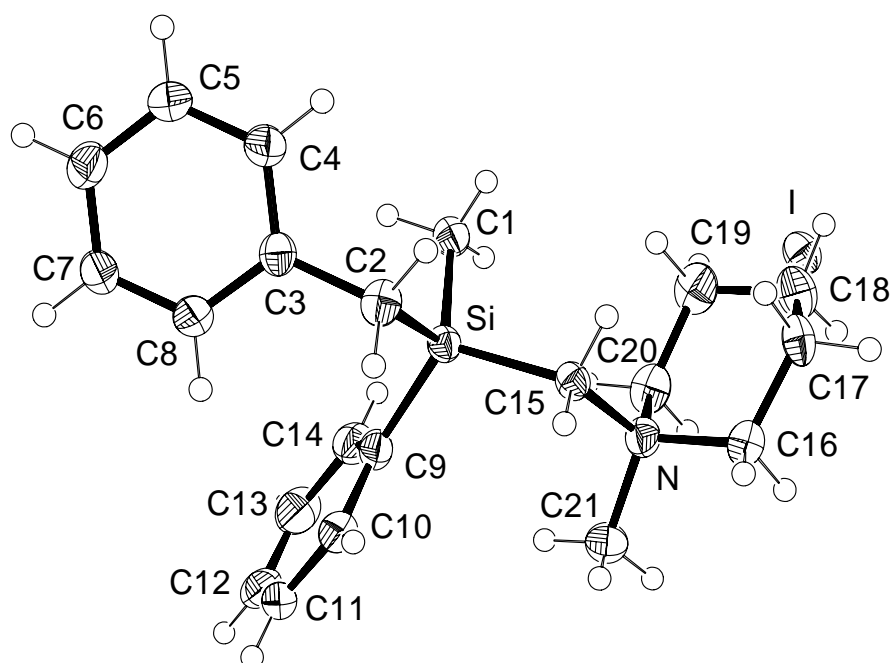
C(7)	4622(2)	1623(4)	7947(2)	44(1)
C(8)	5621(2)	1677(4)	8034(1)	35(1)
C(9)	7285(2)	3883(3)	9863(1)	27(1)
C(10)	7666(2)	3022(4)	10506(2)	33(1)
C(11)	7303(2)	3350(4)	11111(2)	40(1)
C(12)	6543(2)	4568(4)	11095(2)	43(1)
C(13)	6154(2)	5443(4)	10480(2)	43(1)
C(14)	6516(2)	5100(4)	9873(2)	38(1)
C(15)	9114(1)	3372(4)	9325(1)	27(1)
C(16)	9545(2)	3026(4)	8138(1)	29(1)
C(17)	10199(2)	2082(4)	7710(1)	31(1)
C(18)	11266(2)	2391(4)	8032(1)	36(1)
C(19)	11470(2)	1790(4)	8799(1)	34(1)
C(20)	10798(2)	2745(4)	9214(1)	31(1)

**Tabelle 53** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *rac*-165.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si	27(1)	25(1)	32(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
N	28(1)	18(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
Cl	43(1)	24(1)	41(1)	3(1)	6(1)	-4(1)
C(1)	36(2)	36(2)	39(2)	6(2)	3(1)	2(1)
C(2)	32(2)	33(2)	33(2)	-6(1)	9(1)	-2(1)
C(3)	34(2)	22(2)	32(2)	-9(1)	9(1)	-3(1)
C(4)	41(2)	34(2)	32(2)	-7(2)	6(2)	-6(2)
C(5)	53(2)	52(2)	46(2)	-19(2)	26(2)	-17(2)
C(6)	31(2)	51(2)	71(2)	-30(2)	16(2)	-6(2)
C(7)	37(2)	32(2)	56(2)	-11(2)	-7(2)	4(2)
C(8)	40(2)	29(2)	34(2)	-7(2)	6(1)	-6(2)
C(9)	25(2)	20(2)	37(2)	-2(1)	4(1)	-4(1)
C(10)	32(2)	27(2)	44(2)	3(2)	15(2)	0(1)
C(11)	44(2)	41(2)	37(2)	3(2)	11(2)	-4(2)
C(12)	43(2)	45(2)	45(2)	-13(2)	21(2)	-8(2)
C(13)	36(2)	41(2)	53(2)	-17(2)	11(2)	7(2)
C(14)	37(2)	34(2)	41(2)	-3(2)	3(2)	6(1)
C(15)	35(2)	22(2)	24(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(16)	33(2)	27(2)	28(2)	4(1)	6(1)	-1(1)

C(17)	38(2)	32(2)	25(2)	4(1)	9(1)	-4(1)
C(18)	36(2)	38(2)	38(2)	1(2)	13(1)	0(1)
C(19)	25(2)	36(2)	41(2)	3(2)	9(1)	-1(1)
C(20)	24(2)	38(2)	30(2)	5(1)	0(1)	-5(1)

### Verbindung *rac*-162



**Abbildung 69** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *rac*-162 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 54** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *rac*-162.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	1096(1)	2560(1)	7232(1)	25(1)
N	2925(4)	2230(4)	9241(4)	29(1)
I	2847(1)	7831(1)	9517(1)	39(1)
C(1)	180(5)	4246(5)	6958(5)	32(1)

C(2)	-131(4)	1217(5)	7494(5)	31(1)
C(3)	-958(4)	1632(4)	6350(4)	28(1)
C(4)	-2281(4)	2110(5)	6496(5)	34(1)
C(5)	-3052(5)	2466(5)	5454(5)	38(1)
C(6)	-2509(5)	2337(5)	4256(5)	38(1)
C(7)	-1189(5)	1889(6)	4085(5)	39(1)
C(8)	-423(5)	1537(5)	5123(5)	36(1)
C(9)	2451(4)	2738(5)	5750(4)	30(1)
C(10)	3045(5)	1581(5)	5547(5)	37(1)
C(11)	3928(5)	1748(6)	4355(5)	43(1)
C(12)	4264(5)	3063(7)	3350(5)	51(2)
C(13)	3699(5)	4216(7)	3537(5)	49(1)
C(14)	2808(5)	4060(5)	4719(5)	38(1)
C(15)	1712(4)	1731(4)	8972(4)	25(1)
C(16)	3048(5)	1528(5)	10752(5)	33(1)
C(17)	1940(5)	1973(5)	11639(5)	36(1)
C(18)	1861(6)	3543(6)	11139(6)	46(1)
C(19)	1735(5)	4251(5)	9628(5)	42(1)
C(20)	2877(5)	3781(5)	8794(5)	37(1)
C(21)	4172(4)	1838(6)	8478(5)	41(1)

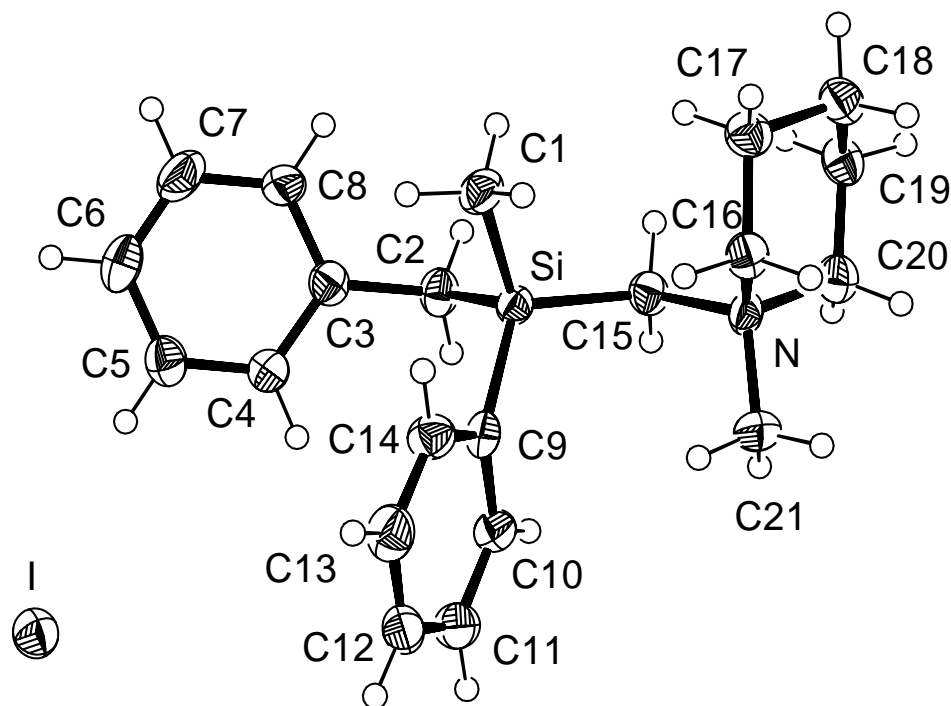
**Tabelle 55** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *rac*-162.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si	25(1)	26(1)	24(1)	-12(1)	-4(1)	-2(1)
N	26(2)	37(2)	25(2)	-13(2)	-3(2)	-6(2)
I	45(1)	38(1)	39(1)	-22(1)	-3(1)	-4(1)
C(1)	35(2)	34(2)	31(2)	-16(2)	-7(2)	4(2)
C(2)	31(2)	31(2)	29(2)	-9(2)	-3(2)	-9(2)
C(3)	31(2)	27(2)	30(2)	-14(2)	-6(2)	-5(2)
C(4)	29(2)	42(3)	34(2)	-19(2)	-2(2)	-3(2)
C(5)	26(2)	52(3)	40(3)	-24(3)	-4(2)	2(2)
C(6)	33(2)	46(3)	40(3)	-21(2)	-10(2)	-5(2)
C(7)	33(2)	56(3)	38(3)	-31(3)	-3(2)	-2(2)
C(8)	28(2)	47(3)	40(3)	-26(2)	-6(2)	0(2)
C(9)	29(2)	38(2)	28(2)	-16(2)	-6(2)	-2(2)
C(10)	33(2)	43(3)	40(3)	-22(2)	-11(2)	4(2)



C(11)	30(2)	72(4)	43(3)	-40(3)	-13(2)	14(2)
C(12)	28(2)	91(5)	32(3)	-26(3)	-9(2)	12(3)
C(13)	36(3)	65(4)	31(3)	-8(3)	-2(2)	-6(3)
C(14)	32(2)	43(3)	35(3)	-13(2)	-4(2)	-3(2)
C(15)	27(2)	24(2)	27(2)	-14(2)	-4(2)	-2(2)
C(16)	35(2)	34(2)	29(2)	-12(2)	-9(2)	-3(2)
C(17)	47(3)	42(3)	27(2)	-20(2)	-7(2)	-7(2)
C(18)	57(3)	52(3)	47(3)	-36(3)	-11(3)	-1(3)
C(19)	56(3)	29(2)	53(3)	-24(2)	-19(3)	0(2)
C(20)	41(3)	32(2)	37(3)	-10(2)	-9(2)	-12(2)
C(21)	26(2)	60(3)	37(3)	-24(3)	-1(2)	-1(2)

### Verbindung (S)-162



**Abbildung 70** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (S)-162 im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 56** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von (S)-162.

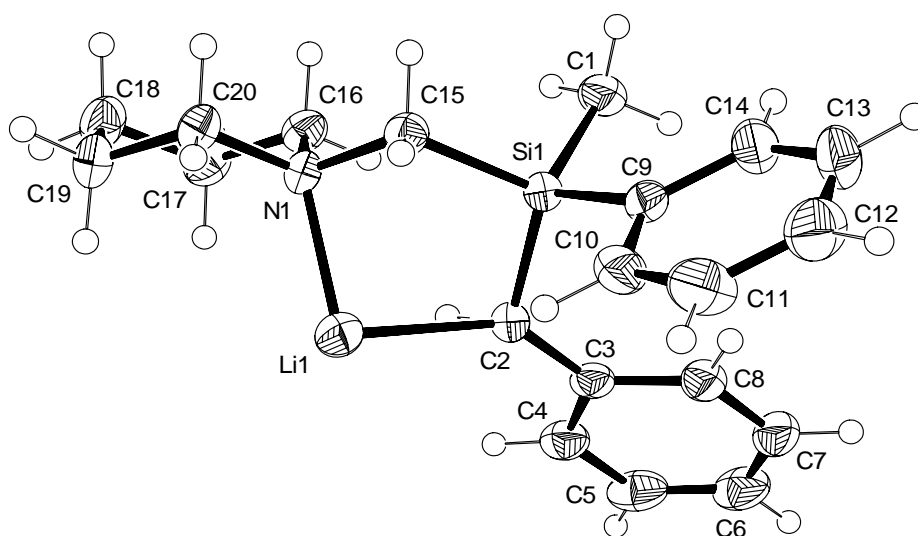
Atom	x	y	z	U(eq)
Si	6833(1)	4897(2)	8785(1)	26(1)
N	9007(4)	5371(5)	9734(2)	30(1)
I	3625(1)	5155(1)	410(1)	39(1)
C(1)	6042(6)	3274(6)	9031(3)	36(1)
C(2)	5432(6)	6133(6)	8586(3)	34(1)
C(3)	4469(5)	5538(6)	8128(3)	33(1)
C(4)	4720(6)	5624(6)	7502(3)	35(1)
C(5)	3846(5)	5023(6)	7087(3)	38(1)
C(6)	2698(6)	4339(7)	7283(3)	44(2)
C(7)	2439(5)	4228(8)	7898(3)	49(2)
C(8)	3306(5)	4826(7)	8320(3)	39(1)
C(9)	7929(5)	4591(5)	8099(2)	29(1)
C(10)	8593(6)	5647(5)	7795(3)	34(1)
C(11)	9237(6)	5428(7)	7238(3)	41(1)
C(12)	9222(6)	4162(8)	6967(3)	45(2)
C(13)	8575(7)	3115(6)	7269(3)	45(1)
C(14)	7951(6)	3328(6)	7826(3)	36(1)
C(15)	7674(5)	5835(6)	9448(2)	31(1)
C(16)	9012(6)	3878(6)	9878(3)	32(1)
C(17)	7981(6)	3520(5)	10368(3)	36(1)
C(18)	8255(6)	4303(7)	10949(3)	37(1)
C(19)	8288(6)	5813(6)	10824(3)	36(1)
C(20)	9273(6)	6171(6)	10317(3)	39(1)
C(21)	10165(6)	5678(8)	9300(3)	45(2)

**Tabelle 57** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von (S)-162.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si	23(1)	27(1)	27(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
N	20(2)	42(2)	28(2)	-4(2)	-3(2)	2(2)
I	43(1)	39(1)	37(1)	-3(1)	-2(1)	-1(1)
C(1)	32(3)	33(3)	42(3)	3(2)	-2(2)	-8(2)
C(2)	34(3)	33(3)	35(3)	-8(2)	-4(2)	2(2)

C(3)	27(2)	39(3)	33(3)	2(2)	-3(2)	7(2)
C(4)	31(3)	43(3)	33(3)	1(2)	0(2)	-1(2)
C(5)	37(3)	42(3)	36(3)	-1(3)	-6(2)	5(3)
C(6)	30(3)	45(3)	55(4)	-4(3)	-13(3)	2(3)
C(7)	23(3)	60(4)	62(5)	4(3)	-4(3)	-4(2)
C(8)	28(2)	55(4)	34(3)	6(3)	2(2)	-1(2)
C(9)	25(2)	30(3)	31(3)	-4(2)	-7(2)	1(2)
C(10)	31(2)	34(3)	35(3)	2(2)	0(2)	-5(2)
C(11)	33(3)	52(4)	39(3)	11(3)	-2(2)	1(3)
C(12)	30(3)	73(5)	30(3)	-7(3)	-1(2)	3(3)
C(13)	40(3)	50(3)	45(4)	-17(3)	-1(3)	2(3)
C(14)	34(3)	35(3)	38(3)	-3(2)	5(2)	-1(2)
C(15)	28(2)	35(3)	31(3)	3(2)	-2(2)	5(2)
C(16)	28(3)	36(3)	33(3)	-4(2)	0(2)	8(2)
C(17)	37(3)	36(3)	37(3)	6(3)	0(3)	2(2)
C(18)	37(3)	44(3)	31(3)	2(3)	-1(2)	6(2)
C(19)	42(4)	34(3)	31(3)	-3(2)	-4(2)	1(2)
C(20)	41(3)	40(3)	35(3)	-4(3)	-4(3)	-6(2)
C(21)	34(3)	68(4)	35(3)	-2(3)	8(2)	-10(3)

### Verbindung (*I*-125)<sub>2</sub>



**Abbildung 71** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*I*-125)<sub>2</sub> im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 58** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $(I-125)_2$ 

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2783(3)	6363(2)	2007(2)	38(1)
C(2)	1566(2)	4581(2)	759(2)	27(1)
C(3)	1858(2)	3060(2)	1507(2)	29(1)
C(4)	2857(2)	1882(2)	1005(2)	37(1)
C(5)	3149(3)	442(2)	1706(2)	46(1)
C(6)	2457(3)	96(3)	2933(2)	50(1)
C(7)	1452(3)	1216(2)	3452(2)	44(1)
C(8)	1154(2)	2656(2)	2759(2)	35(1)
C(9)	-721(2)	6363(2)	2554(2)	31(1)
C(10)	-2119(2)	6394(2)	2300(2)	39(1)
C(11)	-3571(3)	6442(3)	3151(2)	51(1)
C(12)	-3671(3)	6472(3)	4296(2)	55(1)
C(13)	-2322(3)	6483(3)	4581(2)	51(1)
C(14)	-871(3)	6419(2)	3727(2)	41(1)
C(15)	981(2)	7959(2)	89(2)	30(1)
C(16)	3547(2)	7587(2)	-1319(2)	32(1)
C(17)	4492(2)	7460(2)	-2573(2)	39(1)
C(18)	4046(3)	8852(3)	-3497(2)	44(1)
C(19)	2281(3)	9102(3)	-3316(2)	41(1)
C(20)	1390(2)	9180(2)	-2030(2)	33(1)
Li(1)	712(4)	6001(4)	-911(3)	37(1)
N(1)	1829(2)	7792(2)	-1147(1)	26(1)
Si(1)	1226(1)	6228(1)	1357(1)	27(1)

**Tabelle 59** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von  $(I-125)_2$ .

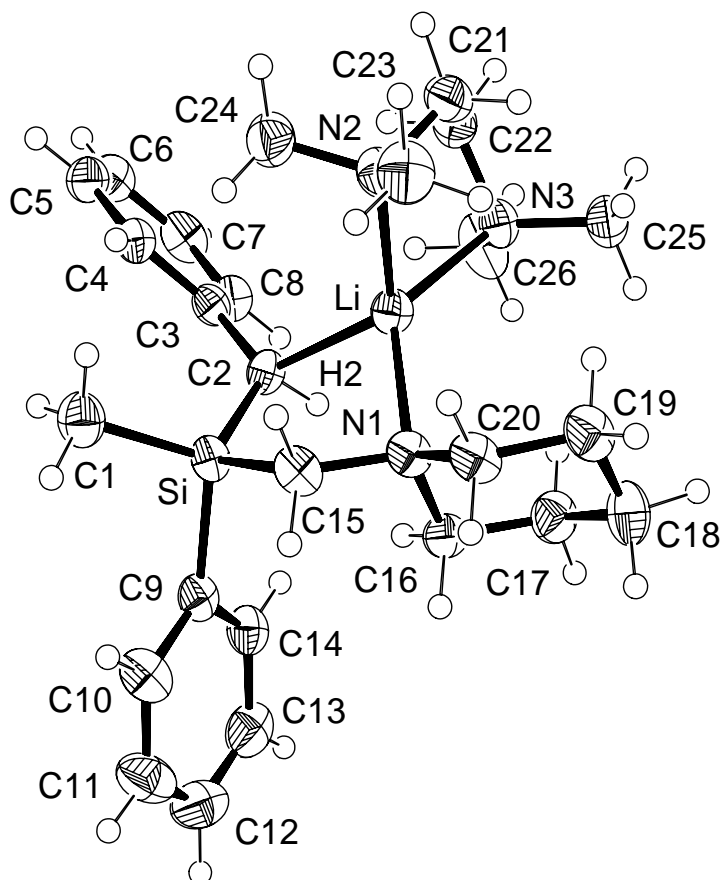
Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	45(1)	36(1)	39(1)	-9(1)	-19(1)	-10(1)
C(2)	30(1)	28(1)	24(1)	-6(1)	-7(1)	-7(1)
C(3)	31(1)	28(1)	35(1)	-5(1)	-16(1)	-9(1)
C(4)	37(1)	34(1)	44(1)	-9(1)	-16(1)	-8(1)
C(5)	45(1)	28(1)	70(2)	-12(1)	-26(1)	-2(1)
C(6)	66(2)	28(1)	63(2)	4(1)	-39(1)	-11(1)
C(7)	58(2)	39(1)	39(1)	4(1)	-25(1)	-18(1)

---

C(8)	41(1)	34(1)	35(1)	-5(1)	-16(1)	-10(1)
C(9)	41(1)	24(1)	27(1)	-5(1)	-7(1)	-7(1)
C(10)	42(1)	42(1)	34(1)	-16(1)	-6(1)	-10(1)
C(11)	39(1)	63(2)	57(2)	-30(1)	-1(1)	-14(1)
C(12)	52(2)	59(2)	47(2)	-22(1)	12(1)	-18(1)
C(13)	66(2)	56(2)	26(1)	-12(1)	-1(1)	-13(1)
C(14)	49(1)	43(1)	31(1)	-8(1)	-10(1)	-6(1)
C(15)	31(1)	26(1)	29(1)	-7(1)	-6(1)	-4(1)
C(16)	29(1)	30(1)	35(1)	-4(1)	-8(1)	-8(1)
C(17)	34(1)	40(1)	38(1)	-7(1)	-3(1)	-9(1)
C(18)	50(1)	43(1)	30(1)	-4(1)	1(1)	-14(1)
C(19)	54(1)	39(1)	27(1)	2(1)	-13(1)	-11(1)
C(20)	37(1)	27(1)	31(1)	0(1)	-11(1)	-4(1)
Li(1)	38(2)	37(2)	35(2)	-5(2)	-10(2)	-14(2)
N(1)	28(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	-6(1)	-5(1)
Si(1)	32(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	-9(1)	-7(1)

---

### Verbindung *u*-125-TMEDA (ohne Fehlordnung)



**Abbildung 72** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *u*-125-TMEDA im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 60** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *u*-125-TMEDA.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	1033(1)	2181(1)	4342(1)	30(1)
N(1)	-4(2)	3205(1)	2920(1)	32(1)
N(2)	3511(2)	3850(1)	3188(1)	38(1)
N(3)	2081(2)	5100(1)	3961(1)	34(1)
Li	1721(4)	3816(2)	3704(2)	33(1)
C(1)	2327(3)	1328(2)	4507(2)	45(1)
C(2)	1675(3)	3111(2)	4897(1)	30(1)
C(3)	2828(3)	3158(1)	5658(1)	29(1)

C(4)	4129(3)	2760(2)	5778(1)	32(1)
C(5)	5214(3)	2820(2)	6504(1)	39(1)
C(6)	5091(3)	3299(2)	7170(1)	41(1)
C(7)	3837(3)	3703(2)	7073(1)	43(1)
C(8)	2730(3)	3641(1)	6349(1)	35(1)
C(9)	-641(3)	1753(1)	4532(1)	33(1)
C(10)	-1178(3)	996(2)	4220(1)	45(1)
C(11)	-2467(4)	718(2)	4277(2)	55(1)
C(12)	-3293(3)	1186(2)	4639(2)	55(1)
C(13)	-2798(3)	1933(2)	4955(2)	50(1)
C(14)	-1489(3)	2204(2)	4914(1)	37(1)
C(15)	481(3)	2375(2)	3163(1)	35(1)
C(16)	-1304(3)	3386(2)	3155(1)	35(1)
C(17)	-1783(3)	4243(2)	2936(1)	43(1)
C(18)	-2015(3)	4408(2)	2005(2)	52(1)
C(19)	-720(3)	4156(2)	1742(1)	44(1)
C(20)	-310(3)	3300(2)	2000(1)	38(1)
C(21)	3968(3)	4691(2)	3331(2)	46(1)
C(22)	3605(3)	5054(2)	4076(2)	46(1)
C(23)	3388(3)	3642(2)	2307(2)	51(1)
C(24)	4541(3)	3306(2)	3726(2)	48(1)
C(25)	1451(3)	5741(2)	3365(2)	43(1)
C(26)	1820(4)	5307(2)	4768(2)	54(1)

**Tabelle 61** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *u*-125·TMEDA.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si	39(1)	28(1)	23(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
N(1)	40(1)	38(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	-5(1)
N(2)	43(1)	37(1)	37(1)	21	18(1)	3(1)
N(3)	44(1)	32(1)	26(1)	1(1)	9(1)	2(1)
Li	35(2)	35(2)	27(2)	-1(2)	7(2)	1(2)
C(1)	52(2)	38(2)	45(1)	-4(1)	13(1)	4(1)
C(2)	34(1)	33(1)	24(1)	0(1)	7(1)	5(1)
C(3)	37(1)	29(1)	24(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
C(4)	38(1)	34(1)	25(1)	2(1)	10(1)	2(1)
C(5)	39(1)	45(1)	32(1)	8(1)	6(1)	0(1)

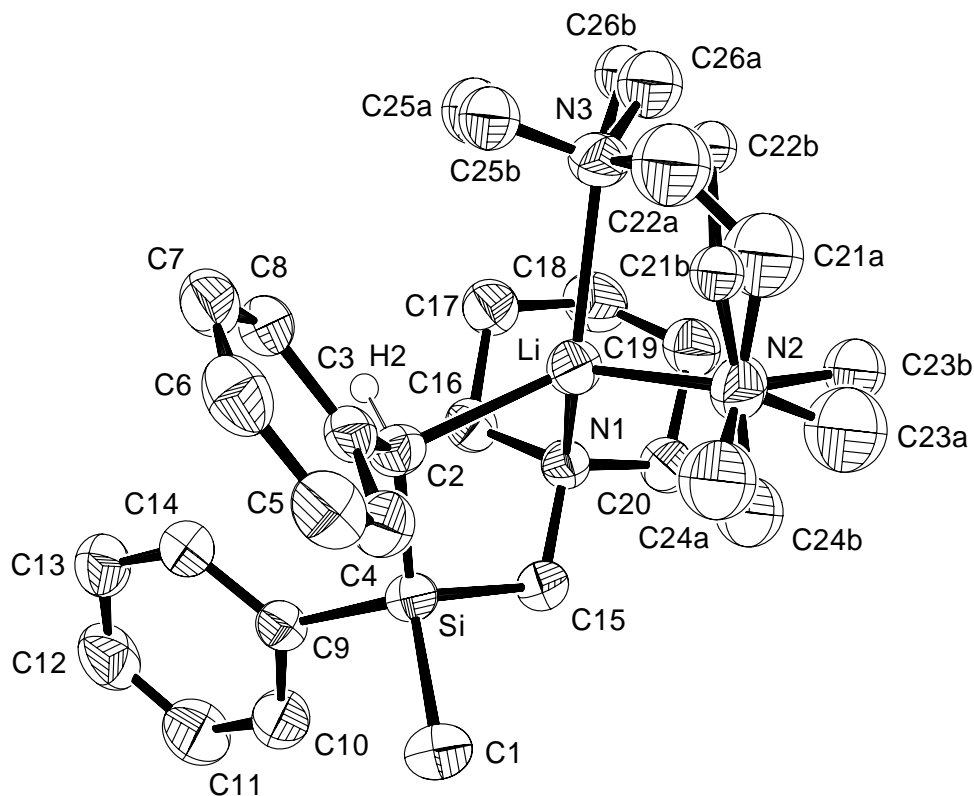
---

C(6)	48(2)	45(2)	26(1)	4(1)	1(1)	-7(1)
C(7)	64(2)	38(1)	25(1)	-7(1)	11(1)	-8(1)
C(8)	42(2)	35(1)	27(1)	-2(1)	10(1)	2(1)
C(9)	42(1)	35(1)	20(1)	3(1)	7(1)	0(1)
C(10)	61(2)	43(2)	33(1)	-3(1)	18(1)	-8(1)
C(11)	64(2)	59(2)	39(1)	2(1)	10(1)	-24(2)
C(12)	43(2)	83(2)	38(1)	15(1)	10(1)	-11(2)
C(13)	47(2)	68(2)	38(1)	15(1)	16(1)	9(2)
C(14)	45(2)	41(1)	27(1)	6(1)	12(1)	3(1)
C(15)	47(2)	34(1)	26(1)	-5(1)	13(1)	-5(1)
C(16)	34(1)	45(1)	24(1)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(17)	46(2)	51(2)	35(1)	8(1)	14(1)	3(1)
C(18)	67(2)	53(2)	36(1)	17(1)	11(1)	8(2)
C(19)	57(2)	48(2)	25(1)	4(1)	9(1)	-7(1)
C(20)	50(2)	46(1)	16(1)	0(1)	8(1)	-12(1)
C(21)	42(2)	38(1)	63(2)	5(1)	23(1)	0(1)
C(22)	43(2)	33(1)	46(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(23)	61(2)	59(2)	41(1)	1(1)	28(1)	8(2)
C(24)	48(2)	48(2)	50(1)	8(1)	18(1)	6(1)
C(25)	48(2)	36(1)	43(1)	6(1)	9(1)	3(1)
C(26)	93(2)	38(1)	37(1)	-5(1)	28(2)	1(2)

---



### Verbindung *u*-125-TMEDA (mit Fehlordnung)



**Abbildung 73** Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung *u*-125-TMEDA (mit Fehlordnung) im Kristall (Ortep-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

**Tabelle 62** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *u*-125-TMEDA (mit Fehlordnung).

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	4514(1)	582(1)	7902(1)	35(1)
N(1)	4527(2)	1994(1)	6912(1)	35(1)
N(2)	988(2)	1578(1)	6266(1)	48(1)
N(3)	2391(2)	1146(1)	4850(1)	46(1)
Li	3021(3)	1256(2)	6239(2)	39(1)
C(1)	3677(2)	398(1)	8839(1)	48(1)
C(2)	3780(2)	103(1)	6920(1)	37(1)

C(3)	3019(2)	−636(1)	6837(1)	35(1)
C(4)	2051(2)	−843(1)	7344(1)	44(1)
C(5)	1359(2)	−1565(1)	7263(1)	49(1)
C(6)	1560(2)	−2125(1)	6666(2)	49(1)
C(7)	2473(2)	−1937(1)	6146(1)	43(1)
C(8)	3175(2)	−1221(1)	6226(1)	38(1)
C(9)	6384(2)	331(1)	8245(1)	38(1)
C(10)	7162(2)	676(2)	8949(2)	56(1)
C(11)	8539(3)	525(2)	9173(2)	68(1)
C(12)	9174(3)	14(2)	8698(2)	63(1)
C(13)	8433(2)	−341(2)	8005(2)	55(1)
C(14)	7063(2)	−186(1)	7787(1)	44(1)
C(15)	4435(2)	1719(1)	7769(1)	39(1)
C(16)	5877(2)	1805(1)	6714(1)	40(1)
C(17)	5977(2)	2047(1)	5830(1)	47(1)
C(18)	5674(3)	2934(2)	5684(2)	59(1)
C(19)	4344(3)	3158(1)	5961(1)	52(1)
C(20)	4318(2)	2871(1)	6844(1)	45(1)
C(21A)	328(7)	1401(4)	5418(4)	77(2)
C(21B)	405(4)	1033(3)	5578(2)	33(1)
C(22B)	919(4)	1308(3)	4744(2)	32(1)
C(22A)	917(6)	941(4)	4910(4)	74(2)
C(23A)	659(7)	2371(4)	6457(5)	84(2)
C(23B)	616(5)	2442(3)	6059(3)	47(1)
C(24B)	542(5)	1376(3)	7045(3)	53(1)
C(24A)	431(6)	1029(4)	6864(4)	65(2)
C(25A)	3004(7)	369(4)	4643(4)	51(2)
C(25B)	2661(6)	327(4)	4699(4)	45(2)
C(26A)	2524(7)	1703(4)	4252(4)	56(2)
C(26B)	2932(6)	1675(3)	4178(3)	41(1)

**Tabelle 63** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von *u*-125·TMEDA (mit Fehlordnung).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si	37(1)	39(1)	30(1)	−2(1)	7(1)	2(1)
N(1)	37(1)	34(1)	33(1)	−2(1)	4(1)	1(1)
N(2)	37(1)	58(1)	49(1)	−7(1)	6(1)	8(1)
N(3)	40(1)	58(1)	37(1)	−6(1)	0(1)	1(1)
Li	32(2)	47(2)	39(2)	−4(2)	4(1)	1(2)

---

C(1)	55(1)	55(1)	37(1)	-2(1)	13(1)	-2(1)
C(2)	35(1)	43(1)	33(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)
C(3)	27(1)	42(1)	33(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(4)	37(1)	51(1)	44(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(5)	36(1)	59(1)	53(1)	11(1)	7(1)	-4(1)
C(6)	44(1)	43(1)	55(1)	7(1)	-6(1)	-4(1)
C(7)	44(1)	39(1)	42(1)	0(1)	-4(1)	5(1)
C(8)	35(1)	41(1)	37(1)	1(1)	3(1)	5(1)
C(9)	43(1)	36(1)	33(1)	3(1)	5(1)	2(1)
C(10)	53(1)	65(2)	45(1)	-9(1)	-4(1)	12(1)
C(11)	55(2)	84(2)	55(2)	-5(1)	-17(1)	5(1)
C(12)	42(1)	82(2)	62(2)	16(1)	1(1)	12(1)
C(13)	49(1)	62(2)	56(2)	6(1)	12(1)	15(1)
C(14)	47(1)	44(1)	41(1)	2(1)	7(1)	4(1)
C(15)	42(1)	40(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	3(1)
C(16)	34(1)	43(1)	41(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(17)	44(1)	54(1)	46(1)	6(1)	12(1)	0(1)
C(18)	70(2)	55(2)	54(2)	13(1)	14(1)	-6(1)
C(19)	68(2)	37(1)	49(1)	4(1)	6(1)	1(1)
C(20)	53(1)	35(1)	44(1)	-4(1)	2(1)	0(1)

---

## Daten der Quantenchemischen Berechnungen

### Kartesische Atomkoordinaten der energie-minimierten Strukturen

**Tabelle 64** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-1/Cl**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.000000	-1.173999	-0.106478
2	Cl	0.000000	-1.832465	-2.266669
3	C	0.000000	0.291443	-0.168945
4	Si	0.000000	-1.753547	2.935904
5	C	-1.207293	1.010582	-0.244952
6	C	-1.208661	2.398015	-0.379870
7	C	0.000000	3.100326	-0.448207
8	C	1.207293	1.010582	-0.244952
9	C	1.208661	2.398015	-0.379870
10	H	-0.916211	-1.695606	0.112056
11	H	-1.162266	-1.411809	3.873535
12	H	0.000000	-3.281575	3.139936
13	H	-2.148690	0.468116	-0.201990
14	H	-2.152541	2.935122	-0.438331
15	H	0.000000	4.181717	-0.560099
16	H	2.148690	0.468116	-0.201990
17	H	2.152541	2.935122	-0.438331
18	H	0.916211	-1.695606	0.112056
19	H	1.162266	-1.411809	3.873535

**Tabelle 65** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-2/Cl**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.311597	0.000000	0.990142
2	Cl	1.372428	0.000000	-1.277016
3	Si	1.461670	0.000000	-3.891414
4	C	-0.046567	0.000000	1.495431
5	C	-0.749141	-1.207010	1.740855
6	C	-2.062459	-1.206071	2.205270
7	C	-2.735831	0.000000	2.442546
8	C	-0.749141	1.207010	1.740855

9	C	-2.062459	1.206071	2.205270
10	H	1.886542	-0.910051	1.148361
11	H	1.886542	0.910051	1.148361
12	H	0.776967	-1.177861	-4.572620
13	H	0.776967	1.177861	-4.572620
14	H	2.815151	0.000000	-4.606399
15	H	-0.240938	-2.153284	1.562818
16	H	-2.566419	-2.152850	2.391899
17	H	-3.758104	0.000000	2.812333
18	H	-2.566419	2.152850	2.391899
19	H	-0.240938	2.153284	1.562818

**Tabelle 66** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-1/Br**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.000000	-0.898431	0.315111
2	Br	0.000000	-1.484297	-1.984853
3	C	0.000000	0.567908	0.276206
4	Si	0.000000	-1.354973	3.329088
5	C	-1.206830	1.287926	0.224245
6	C	-1.208537	2.680106	0.158280
7	C	0.000000	3.385365	0.123430
8	C	1.206830	1.287926	0.224245
9	C	1.208537	2.680106	0.158280
10	H	-0.916195	-1.427059	0.515029
11	H	-1.163656	-0.867963	4.196705
12	H	0.000000	-2.831154	3.767032
13	H	-2.148179	0.744048	0.244890
14	H	-2.153006	3.218369	0.120907
15	H	0.000000	4.470943	0.061755
16	H	2.148179	0.744048	0.244890
17	H	2.153006	3.218369	0.120907
18	H	0.916195	-1.427059	0.515029
19	H	1.163656	-0.867963	4.196705

**Tabelle 67** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **TS-2/Br**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.080793	0.000000	1.304633
2	Br	1.166189	0.000000	-1.020450
3	Si	1.193576	0.000000	-3.754589
4	C	-0.300965	0.000000	1.760422
5	C	-1.009867	-1.205590	1.981429
6	C	-2.336283	-1.205736	2.408424
7	C	-3.016279	0.000000	2.625597
8	C	-1.009867	1.205590	1.981429
9	C	-2.336283	1.205736	2.408424
10	H	1.647660	-0.904905	1.522682
11	H	1.647660	0.904905	1.522682
12	H	0.483273	-1.175046	-4.413736
13	H	0.483273	1.175046	-4.413736
14	H	2.514885	0.000000	-4.525013
15	H	-0.495976	-2.151882	1.820445
16	H	-2.845084	-2.153072	2.578873
17	H	-4.048794	0.000000	2.966334
18	H	-2.845084	2.153072	2.578873
19	H	-0.495976	2.151882	1.820445

**Tabelle 68** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-1/Br**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.140822	0.000000	1.715256
2	Br	1.139797	0.000000	-1.410604
3	Si	1.156461	0.000000	-3.673798
4	C	-0.215072	0.000000	2.055159
5	C	-0.981096	-1.212428	2.240464
6	C	-2.321011	-1.203065	2.597829
7	C	-3.031956	0.000000	2.793313
8	C	-0.981096	1.212428	2.240464
9	C	-2.321011	1.203065	2.597829
10	H	1.703012	-0.928415	1.643383
11	H	1.703012	0.928415	1.643383
12	H	0.465679	-1.205872	-4.208327
13	H	0.465679	1.205872	-4.208327

14	H	2.552472	0.000000	-4.192856
15	H	-0.473421	-2.166428	2.093302
16	H	-2.838023	-2.157496	2.720538
17	H	-4.087806	0.000000	3.057484
18	H	-2.838023	2.157496	2.720538
19	H	-0.473421	2.166428	2.093302

**Tabelle 69** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-2**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.537052	0.899132	-0.656098
2	C	-0.498479	0.666060	0.429309
3	C	-1.784703	0.175392	0.159565
4	C	1.838036	0.139887	-0.362778
5	C	1.792011	-1.267168	-0.302632
6	C	2.928402	-2.024845	-0.026987
7	C	4.158157	-1.393165	0.221864
8	C	4.221700	-0.001154	0.178782
9	C	3.076754	0.754154	-0.119333
10	C	-2.758124	-0.029885	1.220896
11	C	-4.038526	-0.513076	0.986497
12	C	-4.492190	-0.839960	-0.305198
13	C	-3.580026	-0.650297	-1.363299
14	C	-2.296062	-0.168448	-1.156530
15	C	0.761844	2.396844	-0.978692
16	C	-0.104397	1.014864	1.844830
17	H	0.159015	0.449927	-1.582532
18	H	0.832420	-1.756172	-0.457250
19	H	2.858813	-3.111113	0.002307
20	H	5.045477	-1.981184	0.449334
21	H	5.164658	0.507906	0.375157
22	H	3.158452	1.837024	-0.159056
23	H	-2.474704	0.202464	2.244010
24	H	-4.709274	-0.640446	1.838989
25	H	-5.497876	-1.216185	-0.479737
26	H	-3.887378	-0.885144	-2.384615
27	H	-1.658822	-0.042397	-2.029628
28	H	1.492138	2.554755	-1.789922

29	H	1.107873	2.953780	-0.097903
30	H	-0.193747	2.835901	-1.285761
31	H	-0.728220	1.814150	2.293013
32	H	0.935016	1.366415	1.894958
33	H	-0.172540	0.160319	2.547472

**Tabelle 70** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-3**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	0.770409	1.427926	-0.099512
2	C	-0.560917	1.173477	-0.792198
3	C	-1.587266	0.384646	-0.247186
4	C	1.748845	0.233111	-0.006249
5	C	1.440379	-1.012410	-0.575871
6	C	2.359846	-2.066593	-0.561001
7	C	3.622628	-1.901815	0.016329
8	C	3.951299	-0.666802	0.584240
9	C	3.022004	0.378961	0.574768
10	C	-2.908959	0.318285	-0.847936
11	C	-3.928913	-0.475658	-0.339709
12	C	-3.754675	-1.275219	0.805436
13	C	-2.487791	-1.235767	1.420890
14	C	-1.452704	-0.450487	0.933582
15	C	0.616819	2.159732	1.269064
16	C	-0.846708	1.997064	-2.028043
17	H	1.308517	2.146868	-0.738314
18	H	0.462738	-1.133055	-1.032332
19	H	2.083392	-3.023970	-1.000007
20	H	4.339043	-2.721669	0.024975
21	H	4.932870	-0.514172	1.031511
22	H	3.303850	1.332212	1.017552
23	H	-3.116160	0.917927	-1.730263
24	H	-4.895491	-0.468787	-0.848227
25	H	-4.559791	-1.892813	1.198058
26	H	-2.304105	-1.842422	2.310055
27	H	-0.499337	-0.487048	1.452291
28	H	1.579538	2.401256	1.743784
29	H	0.030770	1.564628	1.975889



30	H	0.077511	3.100288	1.105232
31	H	-1.228144	1.394915	-2.874973
32	H	0.063659	2.495405	-2.392008
33	H	-1.604634	2.799730	-1.882844

**Tabelle 71** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-4**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	0.579983	1.361861	-0.657767
2	C	-1.028059	1.291932	0.182876
3	C	-1.947810	0.217407	-0.008493
4	C	1.861410	0.013479	-0.140351
5	C	3.012279	-0.248703	-0.907222
6	C	3.969320	-1.187546	-0.506641
7	C	3.788066	-1.904226	0.681641
8	C	2.645299	-1.673692	1.454275
9	C	1.699119	-0.726996	1.044391
10	C	-1.672642	-0.921868	-0.846253
11	C	-2.575870	-1.959172	-1.027969
12	C	-3.833636	-1.962358	-0.393944
13	C	-4.139584	-0.870523	0.431101
14	C	-3.242786	0.179098	0.621619
15	C	1.492084	3.022008	-0.378194
16	C	-1.464060	2.442400	1.074586
17	H	0.574334	1.183976	-2.161724
18	H	3.162021	0.287427	-1.845254
19	H	4.851755	-1.364778	-1.120853
20	H	4.525939	-2.640698	0.996338
21	H	2.486937	-2.238448	2.372057
22	H	0.804146	-0.560274	1.642065
23	H	-0.715946	-0.977070	-1.362892
24	H	-2.296995	-2.789684	-1.678204
25	H	-4.537286	-2.779810	-0.537866
26	H	-5.104196	-0.834336	0.940896
27	H	-3.538461	0.997806	1.271780
28	H	2.447457	3.023495	-0.919833
29	H	1.713023	3.191465	0.683630
30	H	0.897822	3.871610	-0.739858
31	H	-2.388166	2.941618	0.718843

32	H	-0.699567	3.226189	1.146107
33	H	-1.681368	2.128006	2.114958

**Tabelle 72** Kartesische Atomkoordinaten [ $\text{\AA}$ ] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-5**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	0.948930	1.184842	-0.794011
2	C	0.707991	1.207296	1.008638
3	C	0.612052	0.037913	1.818837
4	C	-0.511962	0.446215	-1.821250
5	C	-0.461403	0.299167	-3.221183
6	C	-1.551314	-0.182257	-3.955418
7	C	-2.731368	-0.543438	-3.296597
8	C	-2.806121	-0.414865	-1.905871
9	C	-1.711820	0.076643	-1.184919
10	C	0.640319	-1.303086	1.290721
11	C	0.544745	-2.432893	2.089619
12	C	0.412703	-2.338222	3.488942
13	C	0.376009	-1.050378	4.043168
14	C	0.469376	0.093222	3.252446
15	C	2.517919	0.322598	-1.494198
16	C	0.652761	2.557458	1.705761
17	H	1.056984	2.605566	-1.279414
18	H	0.447438	0.570304	-3.757804
19	H	-1.480594	-0.276187	-5.038653
20	H	-3.581861	-0.922371	-3.861298
21	H	-3.716773	-0.700668	-1.381381
22	H	-1.777600	0.176788	-0.103116
23	H	0.732368	-1.442951	0.215157
24	H	0.571276	-3.414924	1.614880
25	H	0.339642	-3.227272	4.111938
26	H	0.271455	-0.932177	5.123342
27	H	0.434531	1.062141	3.742716
28	H	2.566948	0.372170	-2.591665
29	H	2.569369	-0.733796	-1.202668
30	H	3.412338	0.818062	-1.093745
31	H	-0.289795	2.718374	2.266549
32	H	0.734887	3.387566	0.992052
33	H	1.465028	2.699330	2.447076

**Tabelle 73** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-6**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	Si	0.442959	0.993933	-0.106265
2	C	-0.791072	-0.175463	0.537808
3	C	-2.166165	-0.183061	0.152019
4	C	2.188025	0.184417	-0.195374
5	C	2.325920	-1.125365	-0.697639
6	C	3.574737	-1.740806	-0.824689
7	C	4.735887	-1.057861	-0.445433
8	C	4.629817	0.240749	0.059827
9	C	3.372207	0.846087	0.179737
10	C	-3.107884	-1.137769	0.680949
11	C	-4.449890	-1.160980	0.304866
12	C	-4.975239	-0.244980	-0.617110
13	C	-4.086454	0.709919	-1.149878
14	C	-2.749689	0.747241	-0.782021
15	C	0.692683	2.657573	0.827403
16	C	-0.357341	-1.162909	1.610414
17	H	0.165654	1.440227	-1.516874
18	H	1.428451	-1.671960	-0.982523
19	H	3.643107	-2.755203	-1.215127
20	H	5.710592	-1.533891	-0.539789
21	H	5.525076	0.782557	0.362627
22	H	3.317779	1.857704	0.577003
23	H	-2.764218	-1.877387	1.398600
24	H	-5.103190	-1.915963	0.746484
25	H	-6.025082	-0.263602	-0.902612
26	H	-4.453406	1.447421	-1.865779
27	H	-2.116235	1.513058	-1.223836
28	H	1.400516	3.332394	0.321658
29	H	1.041771	2.499383	1.857434
30	H	-0.274354	3.174073	0.888488
31	H	-0.906595	-1.033613	2.563786
32	H	0.709380	-1.069825	1.853339
33	H	-0.513919	-2.221173	1.319563

**Tabelle 74** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-7**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	H	1.736102	0.018210	-3.180209
2	H	3.209681	1.016022	-3.298626
3	H	3.075894	-1.833819	-2.534196
4	H	-5.347074	0.910026	-2.253447
5	H	4.587495	-0.891035	-2.520030
6	H	0.104857	4.885480	-2.726533
7	H	-0.542105	-3.503809	-2.708287
8	C	2.403662	0.681471	-2.620976
9	H	-0.313657	2.484425	-2.471813
10	H	1.832298	1.551430	-2.291980
11	H	1.524426	-4.880552	-2.101735
12	C	3.714026	-1.196771	-1.915423
13	H	0.840085	-2.504134	-2.264831
14	C	0.115409	-3.231156	-1.872968
15	C	0.069630	4.457478	-1.725498
16	C	-5.024888	0.342876	-1.382522
17	H	-3.078357	1.258648	-1.333018
18	C	0,154319	3.089197	-1.579431
19	N	2.941793	-0.035466	-1.451682
20	H	4.070399	-1.796064	-1.073809
21	H	-6.890777	-0.730201	-1.189213
22	C	0.854010	-4.465266	-1.338210
23	H	0.121400	-5.250616	-1.100834
24	H	4.710511	1.133778	-1.184062
25	C	-3.741459	0.537177	--0.859845
26	H	-1.208262	-1.666585	-1.167959
27	C	-5.892636	-0.575356	-0.785605
28	H	-0.543326	0.562858	-1.194848
29	H	0.392698	6.352920	-0.717731
30	C	-0.723614	-2.565548	-0.778989
31	C	0.226019	5.284719	-0.606787
32	C	3.777231	0.880294	-0.647046
33	H	-1.533466	-3.252296	-0.466229
34	H	3.217568	1.813007	-0.524155
35	C	-0.222438	2.449033	-0.306771
36	H	2.473736	-3.442428	-0.322519

---

37	C	-0.400766	1.002512	-0.192814
38	C	1.634937	-4.104323	-0.067271
39	Li	1.326331	-0.355714	0.045344
40	H	2.066494	-5.003322	0.392335
41	C	-3.287351	-0.172558	0.267839
42	H	4.672777	-0.642345	0.599112
43	C	-5.469431	-1.290612	0.339280
44	N	0.088515	-2.191510	0.401983
45	C	0.142875	4.694317	0.660300
46	C	4.135897	0.303611	0.722841
47	C	-0.069462	3.323841	0.807635
48	H	-6.139117	-2.004520	0.814849
49	C	0.732704	-3.404861	0.952759
50	Si	-1.536896	0.161160	0.977674
51	C	-4.185691	-1.086394	0.854133
52	H	4.834137	0.993119	1.229977
53	H	-0.046948	-4.111543	1.299177
54	H	0.244897	5.311209	1.552257
55	N	2.946679	0.049454	1.562575
56	C	-0.775758	-1.565986	1.439831
57	H	-0.124787	2.912838	1.811666
58	H	2.236589	2.048921	1.472040
59	H	-1.554148	-2.285768	1.761015
60	H	1.308949	-3.110574	1.836611
61	H	3.540708	-1.900279	2.116896
62	H	-3.885866	-1.653542	1.734794
63	C	2.494692	1.291877	2.214232
64	H	-0.142933	-1.400529	2.324638
65	H	-2.315746	1.953557	2.559042
66	C	3.250295	-0.956398	2.589100
67	C	-1.827460	0.978817	2.672296
68	H	3.271385	1.697073	2.888131
69	H	1.593997	1.088509	2.799066
70	H	4.068113	-0.633872	3.258639
71	H	2.361023	-1.134835	3.201330
72	H	-2.488987	0.350430	3.283699
73	H	-0.898706	1.131830	3.236647

---

**Tabelle 75** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-8**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	2.344197	2.090677	-1.761060
2	C	3.810496	0.203619	-1.836044
3	C	0.467333	-1.931506	-2.731974
4	C	-1.365806	3.020597	-1.981255
5	C	-5.231242	0.662250	0.044778
6	C	-1.217280	1.942699	-1.109946
7	N	2.948258	1.008183	.0957983
8	C	1.382996	-3.159919	-2.819538
9	C	-3.925139	0.645447	0.542153
10	C	-5.823904	-0.519352	-0.410061
11	C	-0.392845	-1.972702	-1.467495
12	C	-0.947132	4.308757	-1.623975
13	C	3.726345	1.592089	0.153222
14	C	-0.641016	2.080796	0.186346
15	C	-0.416330	0.983079	1.113332
16	C	2.171533	-3.329193	-1.513187
17	Li	1.379717	-0.077258	0.294393
18	C	-3.172870	-0.544977	0.603859
19	C	-5.100617	-1.713942	-0.360552
20	N	0.420327	-2.069518	-0.234346
21	C	-0.389403	4.485734	-0.349850
22	C	4.184429	0.550580	1.175847
23	C	-0.244722	3.411212	0.524674
24	C	1.242234	-3.299500	-0.296665
25	Si	-1.443851	-0.507083	1.413268
26	C	-3.794698	-1.720437	0.141205
27	N	3.055128	-0.112571	1.861016
28	C	-0.471888	-2.129181	0.954911
29	C	2.583704	0.707934	2.989484
30	C	3.454693	-1.435794	2.358830
31	C	-1.719726	-0.751717	3.285672
32	H	1.732468	1.657609	-2.556769
33	H	3.120743	2.727328	-2.221847
34	H	1.697035	2.709505	-1.137847
35	H	3.218438	-0.185580	-2.668250
36	H	4.638146	0.806223	-2.252950
37	H	4.239426	-0.647120	-1.301381
38	H	-0.191061	-1.874997	-3.608077

---

39	H	1.067714	-1.012071	-2.728949
40	H	-1.821801	2.850978	-2.955800
41	H	-5.782959	1.598977	0.006102
42	H	-1.573122	0.966571	-1.429462
43	H	2.064708	-3.079719	-3.676120
44	H	0.768504	-4.056458	-2.989095
45	H	-3.476385	1.577934	0.876510
46	H	-6.839442	-0.509304	-0.799543
47	H	-1.015446	-1.078084	-1.401372
48	H	-1.082133	-2.837684	-1.521010
49	H	-1.067442	5.146828	-2.305288
50	H	4.615376	2.126736	-0.231926
51	H	3.092953	2.341640	0.639581
52	H	-0.066653	1.361195	2.082368
53	H	2.913313	-2.525412	-1.421458
54	H	2.727072	-4.276376	-1.515173
55	H	-5.552679	-2.640338	-0.709250
56	H	-0.072822	5.477531	-0.029351
57	H	4.781225	-0.220652	0.679003
58	H	4.855063	1.036441	1.906920
59	H	0.171908	3.588358	1.516276
60	H	0.576535	-4.184469	-0.323139
61	H	1.822245	-3.368613	0.630362
62	H	-3.259280	-2.667133	0.172110
63	H	-1.132492	-3.015748	0.882824
64	H	0.173590	-2.322491	1.824913
65	H	2.280775	1.696895	2.640482
66	H	3.371559	0.825753	3.755771
67	H	1.711001	0.237370	3.448703
68	H	3.773983	-2.068825	1.525106
69	H	4.282272	-1.375491	3.088820
70	H	2.602071	-1.914644	2.850190
71	H	-2.413711	0.004439	3.672349
72	H	-2.143174	-1.739145	3.514571
73	H	-0.778794	-0.653179	3.845093

---

**Tabelle 76** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-9**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	H	1.882470	-5.039780	0.552324
2	H	-0.097594	-5.293377	-0.896823
3	H	1.299841	-5.015443	-1.935037
4	H	-0.200089	-4.048828	1.437889
5	C	0.655594	-4.544007	-1.181676
6	C	1.467634	-4.150545	0.059645
7	C	0.599264	-3.381995	1.059086
8	H	1.192472	-3.074336	1.926878
9	H	2.319833	-3.522757	-0.237164
10	H	-1.682132	-3.197156	-0.339748
11	H	-0.730950	-3.599855	-2.573018
12	C	-0.049459	-3.311394	-1.762546
13	H	3.767823	-1.879311	1.423242
14	C	-0.846207	-2.562463	-0.691011
15	H	-1.635953	-2.154426	1.845171
16	H	3.509209	-2.259681	-1.902328
17	H	2.765364	-1.587859	2.850344
18	N	-0.007658	-2.170127	0.465852
19	H	0.693725	-2.632032	-2.199250
20	H	-6.192332	-1.824722	0.755535
21	C	3.488456	-1.130672	2.169142
22	H	4.388903	-0.863729	2.752007
23	H	-0.192500	-1.286775	2.353507
24	H	2.436868	-1.483927	-3.085218
25	C	-0.840204	-1.473710	1.483901
26	C	3.300722	-1.325665	-2.433419
27	H	-3.946846	-1.501869	1.703319
28	H	-1.295038	-1.661601	-1.117097
29	C	-5.501908	-1.132135	0.278104
30	H	4.170737	-1.083231	-3.070254
31	H	-6.888953	-0.570233	-1.280998
32	C	-4.222173	-0.944172	0.808838
33	C	-5.894074	-0.428079	-0.864892
34	H	4.603514	-1.000500	-0.352749
35	Li	1.288713	-0.384226	0.052068
36	N	2.881519	0.047857	1.534148
37	N	3.006855	-0.251197	-1.475247
38	H	1.658281	0.464796	3.199960



---

39	C	-3.297264	-0.058045	0.221421
40	H	-2.548346	0.523695	3.232843
41	C	4.181389	-0.023341	-0.610158
42	C	-4.999365	0.462538	-1.463921
43	H	4.788675	0.952000	1.211178
44	Si	-1.552721	0.254810	0.955467
45	C	2.404820	0.969641	2.579571
46	C	3.848414	0.749971	0.664584
47	H	-5.297344	1.020657	-2.349180
48	C	-3.720245	0.640664	-0.925089
49	H	3.230342	1.306052	3.232340
50	H	1.783712	0.774612	-2.848749
51	C	-1.855656	1.120709	2.624403
52	H	-0.936540	1.260813	3.207244
53	C	2.655147	0.972613	-2.219657
54	H	4.971248	0.522494	-1.158472
55	H	-0.552032	0.616506	-1.226050
56	H	-3.035907	1.340691	-1.400187
57	H	3.489927	1.303697	-2.863811
58	H	1.939670	1.842311	2.116630
59	C	-0.381950	1.040135	-0.221554
60	H	3.415332	1.722223	0.410115
61	H	-2.314460	2.105364	2.478660
62	H	2.382987	1.783186	-1.542670
63	C	-0.124998	2.475930	-0.320881
64	H	-0.037379	2.918262	1.802024
65	H	-0.167797	2.528834	-2.486249
66	C	0.061437	3.332177	0.802673
67	C	-0.004840	3.121426	-1.586431
68	C	0.348106	4.690989	0.670833
69	C	0.290389	4.477083	-1.717565
70	H	0.471622	5.293947	1.569581
71	H	0.362915	4.910248	-2.714365
72	C	0.475924	5.286567	-0.589688
73	H	0.699953	6.345331	-0.689653

---

**Tabelle 77** Kartesische Atomkoordinaten [Å] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Struktur **MIN-10**.

Zentrum Nr.	Element	x	y	z
1	C	1.285141	-3.079471	-2.942525
2	C	2.138796	-3.207147	-1.673073
3	C	1.260776	-3.228950	-0.418913
4	C	0.311633	-1.900440	-2.810447
5	C	-0.480923	-1.979205	-1.504054
6	N	0.396699	-2.031981	-0.312774
7	C	3.740357	-1.555979	1.852235
8	C	-0.433358	-2.114865	0.918433
9	C	3.155944	0.766642	-2.300491
10	C	-5.108092	-1.740493	-0.221724
11	C	-3.800955	-1.739324	0.275473
12	C	-5.795267	-0.533727	-0.381037
13	Li	1.378251	-0.018181	0.304596
14	N	3.062937	-0.251686	1.833968
15	N	2.961816	1.107022	-0.883056
16	C	-3.142008	-0.544977	0.626830
17	C	4.196584	0.817512	-0.128675
18	C	-5.165819	0.665993	-0.037919
19	Si	-1.409150	-0.510026	1.430045
20	C	2.564011	0.050910	3.185514
21	C	3.983149	0.812984	1.384868
22	C	-3.858875	0.656488	0.458954
23	C	-1.671824	-0.809966	3.295692
24	C	2.611542	2.538987	-0.792499
25	C	-0.400598	1.003039	1.166629
26	C	-0.642101	2.095050	0.233291
27	C	-0.423596	3.451714	0.619462
28	C	-1.061032	1.921023	-1.117494
29	C	-0.581001	4.519511	-0.259727
30	C	-1.227530	2.992531	-1.995395
31	C	-0.980238	4.309032	-1.587824
32	H	0.712995	-4.008054	-3.085430
33	H	1.921764	-2.962704	-3.829019
34	H	2.746387	-4.121337	-1.702751
35	H	2.838111	-2.361732	-1.609158
36	H	0.630174	-4.139882	-0.429410
37	H	1.880207	-3.285164	0.481635

---

38	H	-0.392409	-1.884266	-3.652185
39	H	0.863658	-0.952789	-2.840672
40	H	-1.126748	-2.878895	-1.519881
41	H	-1.148001	-1.120533	-1.408669
42	H	4.081309	-1.833341	0.851222
43	H	3.043921	-2.324283	2.199097
44	H	4.614736	-1.552722	2.528643
45	H	-1.083605	-3.011070	0.872879
46	H	0.225843	-2.301363	1.755951
47	H	3.385777	-0.297675	-2.406367
48	H	2.239644	0.984466	-2.855813
49	H	3.979814	1.348281	-2.752229
50	H	-5.589485	-2.681102	-0.481919
51	H	-3.292713	-2.694430	0.393165
52	H	-6.811712	-0.529112	-0.768342
53	H	4.569348	-0.159938	-0.454621
54	H	4.986089	1.552405	-0.373857
55	H	-5.689790	1.611331	-0.161202
56	H	1.871982	-0.733617	3.504588
57	H	3.385763	0.113314	3.921629
58	H	2.019263	0.997507	3.173994
59	H	4.964023	0.720146	1.886890
60	H	3.561464	1.772149	1.699223
61	H	-3.383045	1.600991	0.709659
62	H	-2.091861	-1.804938	3.495992
63	H	0.728474	-0.725375	3.852515
64	H	-2.366701	-0.068222	3.707878
65	H	1.704782	2.732184	-1.367920
66	H	3.430391	3.170693	-1.181893
67	H	2.401452	2.825510	0.238477
68	H	-0.111513	1.393386	2.152206
69	H	-0.129431	3.652933	1.649417
70	H	-1.275606	0.918936	-1.479825
71	H	-0.400946	5.532607	0.097581
72	H	-1.560287	2.793652	-3.013309
73	H	-1.111683	5.142245	-2.273075

---

### Absolute Energien der energie-minimierten Strukturen

**Tabelle 78** Absolute Energien [unkorrigiert (SCF-Energie) und nullpunktskorrigiert (SCF+ZPVE)] [a.u.] der B3LYP/6-31+G(d)-optimierten Strukturen.

SCF-Energie	<b>TS-1/Cl</b>	-1022.47347412	<b>MIN-2</b>	-619.959986	<b>MIN-7</b>	-1477.421271
SCF+ZPVE		-1022.33475412		-619.682006		-1476.780290
SCF-Energie	<b>TS-2/Cl</b>	-1022.47250767	<b>MIN-3</b>	-619.955078	<b>MIN-8</b>	-1477.419106
SCF+ZPVE		-1022.33438167		-619.677158		-1476.778601
SCF-Energie	<b>TS-1/Br</b>	-3134.00838976	<b>MIN-4</b>	-871.382998	<b>MIN-9</b>	-1477.420743
SCF+ZPVE		-3133.86970376		-871.114426		-1476.779762
SCF-Energie	<b>TS-2/Br</b>	-3134.01539512	<b>MIN-5</b>	-871.382600	<b>MIN-10</b>	-1477.419103
SCF+ZPVE		-3133.87704112		-871.113868		-1476.778473
SCF-Energie	<b>MIN-1/Br</b>	-3134.02585360	<b>MIN-6</b>	-871.380953		
SCF+ZPVE		-3133.88741560		-871.112219		

Die in der Tabelle angegebenen absoluten Energien der stationären Punkte **TS-1/Cl**, **TS-2/Cl**, **TS-1/Br**, **TS-2/Br** und **MIN-1/Br** wurden mit dem Onsager-Modell ermittelt. Für das CPCM-Model ergeben sich folgende Werte: **TS-1/Br** -3134.06740722, **TS-2/Br** -3134.07068775, **MIN-1/Br** -3134.08538291, **TS-1/Cl** -1022.53251263, **TS-2/Cl** -1022.52701893 (die ZPVE-Werte für die Nullpunktskorrektur resultieren aus den Frequenz-Berechnungen mit dem Onsager-Modell).





**Wissenschaftliche Publikationen und  
Posterpräsentationen im Rahmen dieser Arbeit**

**a) Veröffentlichungen**

- 1) *Synthesis of a highly enantiomerically enriched silyllithium compound*, C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 766-767.
- 2) *Syntheses of Silyllithium Reagents Starting from Tetraorganosilanes*, J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*, (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 150-154.
- 3) *Synthesis of a Highly Enantiomerically Enriched Silyllithium Compound*, D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*, (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 167-170.
- 4) *Enantiodivergenz bei Umsetzungen einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung mit Benzylhalogeniden: Steuerung von Inversion und Retention durch Wahl des Halogenids*, C. Strohmann, M. Bindl, V. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, im Druck.

**b) Poster**

- 1) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, 34<sup>th</sup> Organosilicon Symposium, White Plains (USA) **2001**, Poster PS2-33.
- 2) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, 6<sup>th</sup> International Symposium on Carbanion Chemistry, Marburg, **2001**, Poster PP 2.

- 3) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, 1<sup>st</sup> European Silicon Days, München, **2001**, Poster P 46.
- 4) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, GDCh Jahrestagung, Würzburg, **2002**, Poster Wöhler-011.
- 5) J. Hörnig, D. Auer, V. Fraaß, C. Strohmann, Frühjahrssymposium des Jungchemikerforums, **2002**, Poster P 52.
- 6) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, 35<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Heidelberg, **2002**, Poster P 3.004.
- 7) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, 13<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, Guanajuato (Mexico), **2002**, Poster P1-11.
- 8) J. Hörnig, D. Auer, M. Bindl, V. Fraaß, C. Strohmann, 2<sup>nd</sup> European Silicon Days, München, **2003**, Poster P 122.
- 9) J. Hörnig, D. Auer, M. Bindl, V. Fraaß, C. Strohmann, Alkchem-3, Würzburg, **2003**, Poster P 14.



## Lebenslauf

Name: Jan Jochen Hörnig  
Geburtsdatum: 12.08.1974  
Geburtsort: Aschaffenburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Vater: Dieter Hörnig, Papiermacher  
Mutter: Anna Hörnig, geb. Kugler, Hausfrau

### Schulbildung

09/1980-07/1985 Grund- und Teilhauptschule Winzenhohl  
09/1985-06/1994 Hanns-Seidel-Gymnasium Hösbach  
06/1994 Abiturprüfung mit Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

### Wehrdienst

07/1994-09/1994 Grundausbildung in Budel/Holland  
10/1994-06/1995 Radarflugmelder in Meßstetten und Lauda-Könighofen

### Universitätslaufbahn

11/1995-10/1997 Grundstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Studiengang „Biologie und Chemie für das Lehramt an Gymnasien“  
10/1997 Akademische Zwischenprüfung Chemie  
11/1997-07/2000 Hauptstudium Universität Würzburg  
04/1998 Akademische Zwischenprüfung Biologie  
01/1999-09/1999 Staatsexamensarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Thema: *Chirale und funktionalisierte Silyllithium-Verbindungen*)

- 08/2000-12/2000 Staatsexamensprüfungen für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Biologie und Chemie
- 12/2000 Abschluß des Studiums mit dem 1. Staatsexamen
- Seit 01/2001 Bearbeitung der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Carsten Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

### **Berufliche Tätigkeit**

- 10/1996 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 12/1998 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 01/1999-09/1999 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 02/1999-07/1999 Stipendiat der Stiftung *Stipendien-Fonds* des Verbandes der Chemischen Industrie
- 08/2000-03/2001 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
- 04/2000-11/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg
- 12/2001-10/2003 Stipendiat des Graduiertenkollegs 690 „*Elektronendichte: Theorie und Experiment*“

Würzburg, den 5. April 2004

---

(Jan Hörnig)

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Lithiosilane und (Lithiomethyl)silane  
mit stereogenen Silicium-Zentren:  
Synthesen und stereochemische Reaktionsverläufe**

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 5. April 2004

---

(Jan Hörnig)





