

**Lithiosilane mit stereogenen Silicium-Zentren:
Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten**

DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dominik Auer
aus Würzburg

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: _____

„Es ist von grundlegender Bedeutung, jedes Jahr mehr zu lernen als im Jahr davor.“

(Peter Ustinov)

Meiner lieben Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Oktober 2004 in der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Für die erfolgreiche Bewältigung aller „Hürden“ dieser Arbeit schulde ich den folgenden Personen meinen ausgesprochenen Dank.

HERRN PRIV.-DOZ. DR. CARSTEN STROHMANN für die anspruchsvolle Themenstellung, die gute Betreuung dieser Arbeit und die Durchführung mehrerer Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Darüber hinaus bedanke ich mich für die Möglichkeit mein Wissen durch die Teilnahme an zahlreichen internationalen Fachtagungen zu erweitern.

Meinem guten Freund und Kommilitonen DANIEL (MUI) SCHILDBACH, der mich in unzähligen Situationen unseres gemeinsamen Studierens und Promovierens unterstützt hat. Unvergessen werden mir unsere gemeinsamen Erlebnisse auf Tagungen im In- und Ausland bleiben.

KATJA STROHFELDT, die einen durch ihr freundliches Wesen immer wieder aufmuntern konnte. Daneben hat sie die Motivationskurve im Arbeitskreis am Nachmittag durch so manchen leckeren Kuchen wieder stark angehoben.

JAN HÖRNIG, der mir mit unzähligen gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren half den richtigen Kurs zu halten. Außerdem sorgte er mit so manchem „Ogottogott“ für gute Stimmung.

MARCO KELLERT, meinem F-Praktikanten, für die schönen Ergebnisse und für seinen Fleiß bei der Jagd nach dem „symmetrischen Disilan“.

OLIVER ULBRICH, der mir zu einem guten Start verholfen und immer eine offene Tür für mich hatte.

KLAUS LEHMEN für die lustigen Momente im Arbeitskreis, die bis heute andauern (siehe /home/klaus/trash/trappo).

KERSTIN WILD und CORDULA TSCHUSCHKE trugen im Rahmen ihrer Zulassungsarbeiten sehr zur guten Atmosphäre im Arbeitskreis bei.

PROF. DR. MARTIN KAUPP für seine Hilfsbereitschaft und die geduldige Einführung in die Grundlagen der quantenchemischen Analyse der chemischen Verschiebung. Bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe möchte ich mich für die wunderbare Atmosphäre „unter'm Daching“ bedanken. Dabei dürfen DR. ALEXEI ARBUZNIKOV, JAMES ASHER, BERNHARD BUCKEL, DR. ILARIA CIOFINI, SYLWIA KACPRZAK, IRINA MALKIN, ALEXANDER PATRAKOV, CHRISTIAN REMENYI, DR. ROMAN REVIKINE, SEBASTIAN RIEDEL und DR. MICHAL STRAKA nicht unerwähnt bleiben. Darüber hinaus bedanke ich mich bei PROF. V. G. MALKIN für die interessanten Diskussionen.

FRAU RIECHHILDE SCHEDL, der guten Seele des 4. Stockwerkes, und HERRN KLAUS-PETER KNEIS danke ich für die Durchführung zahlreicher CHN-Analysen.

Für die Messung der NMR-Spektren bin ich DR. RÜDIGER BERTERMANN, DR. WOLFGANG BUCHNER und MARIE-LUISE SCHÄFER sehr dankbar.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises TACKE danke ich für die freundliche Aufnahme. Im speziellen bin ich DR. STEPHAN WAGNER, DR. THOMAS SCHMID UND DR. VERA HANDMANN für die Messung zahlloser GC/MS zu Dank verpflichtet.

Bei den Glasbläsern HERRN JOHANNES RYVOLA und HERRN BERTHOLD FERTIG möchte ich mich für rasche Reparaturen auch von schwierigen „Bruchstücken“ bedanken.

Diese Arbeit wurde von einem Stipendium im Rahmen des *GRADUIERTENKOLLEGS 690 ELEKTRONENDICHTE: THEORIE UND EXPERIMENT* unterstützt. Dabei darf die Hilfsbereitschaft von FRAU INKA WILHELM nicht unerwähnt bleiben. Zuletzt möchte ich mich noch bei allen Mitarbeitern und Angestellten des *INSTITUTS FÜR ANORGANISCHE CHEMIE* für ihre Unterstützung bedanken.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångstrøm
Abb.	Ab bildung
aromat. H	H-Atome an Phenylsubstituenten
B3LYP	B ecke-style 3 Parameter Density Functinal Theory (unter Verwendung des L ee- Y ang- P arr-Korrelationsfunktional
<i>n</i> -Bu, ⁿ Bu	n - B utyl
<i>t</i> -Bu, ^t Bu	tert - B utyl
CGO	C ommon G auge O rigine
CMO	C anonical M olecular O rbital
d	D ublett
DEPT	D istortionless E nhancement by P olarisation T ransfer
DFT	D ichte- F unktional- T heorie
DME	D imethoxyethan
DMPU	1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-(1H)-pyrimidinon
EI-MS	E lektronenstoßionisation- M assenspektrometrie
Et	E thylrest
GC/MS	G aschromatographie- M assenspektrometrie-Kopplung
GIAO	G auge Including A tomic O rbital
Gl.	G leichung
h	Stunde(n)
HA*	Symbol für eine chirale Säure
HF/SCF	H artee- F ock/ S elf C onsistent F ield
HMPTA	H examethylphosphortriamid
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
IGLO	I ndividual G auge for L ocalised O rbital
Is	2,4,6-Triisopropylphenylrest
C-i	Kohlenstoffatom in ipso-Position
Kap.	K apitel
L	L igand
LM	L ösungsmittel(molekül)
LMO	L okalisiertes M olekül o rbital
Lsg.	L ösung

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m/z	Masse pro Ladung
Me	Methylrest
Mes	Mesitylrest (2,4,6-Trimethylphenyl)
C-m	Kohlenstoffatom in meta -Position
min	Minuten
MO	Molekülorbital
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
NBO	Natural Bonding Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Np	1-Naphthyl
NPA	Natural Population Analysis
C-o	Kohlenstoffatom in ortho -Position
OZ-Term	Orbital Zeeman Term
C-p	Kohlenstoffatom in para -Position
Ph	Phenylring
ppm	parts per million
PSO-Term	Paramagnetic-nuclear-spin-electron-orbit Term
<i>i</i> -Pr	iso-Propylrest
R	Organylrest
RT	RT
s	Singulett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i>-Tetramethylethyldiamin
X	Halogenatom
verd.	verdünnt
vgl.	vergleiche

Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur benutzt. Im Falle einer nicht eindeutigen anwendbaren Klassifizierung nach diesen Regeln, kam eine Fragment-Summenformelschreibweise zum Einsatz. Bei der Nomenklatur von Silanen wurde stets das

Silan als Grundkörper für die Namensgebung verwendet, auch wenn diese Vorgehensweise nicht vollständig im Einklang mit den IUPAC-Richtlinien ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern versehen. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (*R*, *S*) wurden ihnen in Klammern vorangestellt, falls die Konfiguration vollständig bekannt ist. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen.

1	 EINLEITUNG UND HINFÜHRUNG ZUM THEMA	7
1.1	Einleitung.....	7
1.2	Hinführung zum Thema.....	11
2	 KENNTNISSTAND	17
2.1	Synthese und Eigenschaften metallierter Silane.....	17
2.1.1	Methode 1: Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Metall.....	17
2.1.2	Methode 2: Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Metallen, metallorganischen Verbindungen oder Metallbasen	20
2.1.3	Methode 3: Transmetallierung, Metall-Metall-Austausch oder Metathese.....	26
2.1.3.1	Darstellung durch Transmetallierung	26
2.1.3.2	Darstellung durch Metall-Metall-Austausch.....	27
2.1.3.3	Darstellung durch Metathese	29
2.1.4	Methode 4: Spaltung von Si–C-Bindungen mit elementarem Metall	31
2.1.5	Methode 5: Deprotonierung von Silanen mit Basen	35
2.1.6	Fazit	37
2.2	Literaturbekannte enantiomerenangereicherte metallierte Silane: Darstellung und Reaktionen	39
2.2.1	Darstellung von enantiomerenangereichertem Lithiomethyl(<i>neo</i> -pentyl)phenylsilan (23) durch Spaltung des Disilans (<i>S</i>)-(–)- 22	40
2.2.2	Darstellung der Metallomethyl-1-naphthylphenylsilane 42 und 45 durch Cobalt-Metall-Austausch	46
2.2.3	Darstellung der Lithiosilane 25 und 42 durch Si–Si-Bindungsspaltung sowie Zinn-Lithium-Austausch.....	51
2.2.4	Fazit	60
2.3	Strukturen und spektroskopische Eigenschaften metallierter Silane	62
2.3.1	Enantiomerisierungsprozess metallierter Silane	62
2.3.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	74
2.3.3	²⁹ Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	86
2.4	Theoretische Grundlagen zur <i>ab initio</i> Berechnung von ²⁹ Si-NMR chemischen Verschiebungen.....	90
3	 ZIELSETZUNG	93
4	 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	99
4.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	99
4.1.1	Darstellung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1).....	99
4.1.2	Racematspaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1)...	101
4.2	Reaktionen von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan	111

4.2.1	Spaltungsversuche von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> -1) mit Lithium unter verschiedenen Bedingungen	111
4.2.2	Spaltungsversuche von (<i>R</i>)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(<i>R</i>)-1] mit Lithium unter verschiedenen Bedingungen	113
4.3	Darstellung und Reaktionen von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> -2)	116
4.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silyllithiumverbindung <i>rac</i> -2	116
4.3.2	Allgemeine Vorschrift zur Metathese der Silyllithiumverbindung <i>rac</i> -2 mit [Mg(thf) ₄]Br ₂	117
4.3.3	Synthese und Untersuchung der racemischen Silane <i>rac</i> -129 und <i>rac</i> -130	118
4.3.4	Synthese und Untersuchung der racemischen Disilane <i>rac</i> -1, <i>rac</i> -127, <i>rac</i> -132, <i>rac</i> -133	122
4.4	Untersuchungen zur Struktur von Silyllithiumverbindungen durch NMR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und quantenchemische Berechnungen	127
4.4.1	Festkörperstrukturen von Lithiomethyldiphenylsilan (3) im Kristall und quantenchemische Berechnungen	127
4.4.2	Festkörperstruktur von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (2)	144
4.4.3	NMR-Spektroskopische Untersuchung von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> -2)	157
4.5	Umsetzungen enantiomerenangereicherter metallierter Silane mit Elektrophilen	161
4.5.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung 2 ausgehend von (<i>R</i>)-1	161
4.5.2	Allgemeine Vorschrift zur Metathese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung 2 mit [Mg(thf) ₄]Br ₂	162
4.5.3	Untersuchung des Metalleinflusses bei der Synthese der enantiomerenangereicherten Silane 129 und 130	162
4.5.4	Versuche zur Synthese der enantiomerenangereicherten Disilane (<i>R</i>)-1, 127 , 132 , und 133	175
4.5.5	Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf von Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung 2	180
4.5.6	Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung 2	183
4.5.7	Epimerisierungsversuch von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> -2) mit (–)-Spartein (147)	199
4.6	Darstellung von Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Spaltung	202
4.6.1	Darstellung von <i>rac</i> -1-Lithio-1,2,2,2-tetramethyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> -148) durch Si–C-Spaltung	202
4.6.2	Darstellung von enantiomerenangereichertem 1-Lithio-1,2,2,2-tetramethyl-1-(piperidinomethyl)disilan (148) durch Si–C-Spaltung	204
4.6.3	Darstellung von <i>rac</i> -1 durch Si–C-Bindungsspaltung	207
4.7	Versuche zur Darstellung und Reaktionen von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138)	209

4.7.1	Syntheseversuch von 138 durch Umsetzung von 2 mit Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan	210
4.7.2	Synthese von 138 durch Umsetzung von 2 mit <i>rac</i> -Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 156)	213
4.7.3	Darstellung von <i>rac</i> - 2 durch Si–Si-Bindungsspaltung von 138	217
5	QUANTENCHEMISCHE STUDIEN	220
5.1	Allgemeine Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen	220
5.2	Quantenchemische Untersuchung von Substituenteneffekten auf die ²⁹ Si-NMR-Verschiebung in Disilenen	222
5.2.1	Einleitung und Hinführung	222
5.2.2	Vorbereitungen zur Analyse der ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen	227
5.2.3	Analyse der symmetrischen Disilene 165 und 166	231
5.2.4	Analyse des unsymmetrischen Disilens 167	234
5.2.5	Fazit	238
5.3	Quantenchemische Untersuchungen zur ²⁹ Si-NMR-Verschiebung von Heteroatom-substituierten Chlor- und Lithiosilanen	239
5.3.1	Vorbereitung zur Analyse der ²⁹ Si-NMR-Verschiebungen von Heteroatom-substituierten Silanen	240
5.3.2	Analyse der Verbindungen des Typs Me ₃ SiX	248
5.3.3	Analyse der Verbindungen des Typs (Y)Me ₂ SiX (AF)	249
5.3.4	Analyse der Verbindungen des Typs (Y) ₂ MeSiX (AG)	250
5.3.5	Analyse der Verbindungen des Typs (Y) ₃ SiX (AH)	252
5.3.6	Vergleich der IGLO-LMO und NCS-NBO Ergebnisse und Abschirmungstensoren für Systeme vom Typ Me ₃ SiX	254
5.3.7	Weitere Interpretation und NBO-Analysen	256
5.3.8	Fazit	258
6	ZUSAMMENFASSUNG UND SUMMARY	260
6.1	Zusammenfassung	260
6.2	Summary	273
7	EXPERIMENTELLER TEIL	286
7.1	Arbeits- und Messtechnik	286
7.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	286
7.1.2	Messtechnik	287
7.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	291
7.1.4	Ausgangsverbindungen	291
7.2	Synthese der Ausgangsverbindungen	292
7.2.1	Synthese von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (<i>rac</i> - 118)[206,207]	292

7.2.2	Synthese von Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumdibromid[208]	293
7.2.3	Syntheseversuch von 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (<i>rac</i> - 119)[209]	294
7.2.4	Synthese von 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (<i>rac</i> - 119)[209]	295
7.2.5	Synthese von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1)[26]	296
7.2.6	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 124]	298
7.2.7	Racematspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) in Gegenwart von (<i>R</i>)-Mandelsäure [(<i>R</i>)- 124][210]	299
7.2.8	Racematspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	300
7.2.9	Synthese von Methoxymethyldiphenylsilan[211,212]	301
7.2.10	Synthese von 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (135)[41,214]	302
7.2.11	Synthese von <i>rac</i> -Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 156)	303
7.3	Reaktionen mit 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan	304
7.3.1	Spaltungsversuch von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in Toluol	304
7.3.2	Spaltungsversuch von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in Et ₂ O	304
7.3.3	Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in PMDTA[26,215]	305
7.3.4	Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in DME [26,215]	306
7.3.5	Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in THF .	308
7.3.6	Spaltung von (<i>R</i>)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) mit Lithium in PMDTA	309
7.3.7	Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von (<i>R</i>)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan mit Lithium in THF	310
7.4	Umsetzungen mit racemischen metallierten Silanen	311
7.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 2)	311
7.4.2	Allgemeine Vorschrift der Metathese von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 2) und Lithiomethyldiphenylsilan (3) mit [Mg(thf) ₄]Br ₂	311
7.4.3	Synthese von <i>rac</i> -Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 129)[65]	312
7.4.4	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 129) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	314
7.4.5	Synthese von <i>rac</i> -1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 127)	314
7.4.6	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 127) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	316
7.4.7	Synthese von <i>rac</i> -2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 132)	316

7.4.8	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 132) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	318
7.4.9	Synthese von <i>rac</i> -1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 133)	319
7.4.10	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 133) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	320
7.4.11	Synthese von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1) durch Umsetzung von (<i>rac</i> - 2) mit Methoxymethyldiphenylsilan.....	321
7.5	Untersuchungen zur Struktur von Silyllithiumverbindungen durch NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	322
7.5.1	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 2) in THF- <i>d</i> ⁸	322
7.5.2	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 2) in Toluol- <i>d</i> ⁸ .	323
7.5.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [PhMe(C ₅ H ₁₀ NCH ₂)SiLi(thf) ₂] ₂ (2 ·THF) ₂	325
7.5.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ph ₂ MeSiLi(thf) ₃ [3 ·(THF) ₃]	325
7.5.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ph ₂ MeSiLi·(12-Krone-4) und [Ph ₂ MeSi] ₂ [Li(12-Krone-4)] ₂	326
7.6	Umsetzungen mit enantiomerenangereicherten metallierten Silanen	326
7.6.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von enantiomerenangereicherten Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (2).....	326
7.6.2	Allgemeine Vorschrift der Metathese von enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (2) und Lithiomethyldiphenylsilan (3) mit [Mg(thf) ₄]Br ₂	327
7.6.3	Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (129)[65].....	327
7.6.4	Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (130)[65].....	328
7.6.5	Synthese von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (127)	330
7.6.6	Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (132)	331
7.6.7	Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (133).....	333
7.6.8	Untersuchung der konfigurativen Stabilität von enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (2).....	335
7.6.9	Epimerisierungsversuch von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (<i>rac</i> - 2) in Gegenwart von (–)-Sparteïn (147).....	338
7.7	Darstellung von Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Spaltung	339
7.7.1	Darstellung von <i>rac</i> -1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (O'')...	339
7.7.2	NMR-Untersuchung von <i>rac</i> -1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (<i>rac</i> - 149) in Gegenwart von (<i>S</i>)-Mandelsäure [(<i>S</i>)- 124]	341
7.7.3	Synthese von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (149).....	342

7.7.4	Synthese von <i>rac</i> -1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 1).....	343
7.8	Versuche zur Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138).....	344
7.8.1	Syntheseversuch von <i>rac</i> -1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-2-(piperidinomethyl)disilan (152).....	344
7.8.2	Syntheseversuch von 1-(Chlormethyl)-1,1,2-trimethyl-2-phenyl-2-(piperidinomethyl)disilan (<i>rac</i> - 154)	345
7.8.3	Syntheseversuch von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138)	346
7.8.4	Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138).....	347
7.8.5	Si–Si-Bindungsspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138).....	349
8	LITERATURVERZEICHNIS	351
	ANHANG	371
	Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.....	371
	Daten der Quantenchemischen Berechnungen.....	387

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

1.1 Einleitung

Metallorganische Reagenzien sind heutzutage aus der modernen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken. Vor allem Alkyl- und Aryllithiumverbindungen, wie z. B. *n*-Butyllithium, *tert.*-Butyllithium, Methyllithium und Phenyllithium, aber auch Organomagnesiumreagenzien (hauptsächlich Grignardverbindungen) und Organocuprate finden wegen ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit ein breites Anwendungsspektrum. Aufgrund ihrer typischen Reaktivität werden sie in Lehrbüchern häufig als „Carbanionen“ bezeichnet, wobei die Verwendung dieses Begriffs irreführend ist.[1] Die etablierten synthetischen Zugänge zu Verbindungen dieses Typs führen zu einer hohen kommerziellen Verfügbarkeit dieser Reagenzien und damit zu einer ständig steigenden Zahl an wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet. So ergab eine Literaturrecherche[2] zur Präparation von Organolithiumverbindungen des Typs **A** für den Zeitraum von 1980 bis Mitte 2004 über 10 000 verschiedene Fundstellen. Davon sind ca. 8 000 Beiträge in Form von „Communications“ oder „Full Papers“ erschienen, 2 000 Patente, sowie knapp 50 Übersichtsartikel. Eine den gleichen Zeitraum umfassende, Recherche zu Silyllithiumverbindungen des Typs **B** führte insgesamt nur zu 334 Treffern, von denen 307 Beiträge in Zeitschriften, 18 Patente und lediglich vier Übersichtsartikel[3-5] waren. Ein Vergleich der Eigenschaften von Organometall- und Silylmetallverbindungen offenbart die Ursachen dieser Diskrepanz (Abb. 1.1).

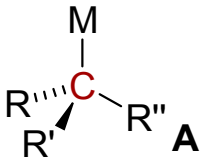

 A	 B
Hohe Vielfalt an käuflichen Reagenzien	Reagenzien kommerziell nicht verfügbar
Etliche in Kohlenwasserstoffen lösliche Verbindungen bekannt, löslich in koordinierenden Solventien	Kaum in Kohlenwasserstoffen lösliche Verbindungen verfügbar, löslich in koordinierenden Solventien
Synthetische Zugänge zu einer Vielzahl neuer Verbindungen vorhanden	Nur eingeschränkte synthetische Zugänge verfügbar
Bildung definierter, oft komplexer Aggregate	Meist Bevorzugung monomerer Strukturen
Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten	Potential der Verbindungen kaum untersucht

Abb. 1.1 Vergleich von metallierten Alkanen des Typs **A** mit metallierten Silanen des Typs **B** (vierfach koordiniertes C- oder Si-Zentrum mit einem Kontakt zu einem Alkali- oder Erdalkalimetall).

So lassen sich Organometallverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle z. B. leicht durch Deprotonierung, Metall-Halogenid-Austausch oder mit einer Direktsynthese aus Metall und organischer Halogenverbindung erzeugen. Außerdem ermöglichen Transmetallierung, Metall-Metall-Austausch oder Metathese einen einfachen Wechsel des verwendeten Metalls. Im Gegensatz dazu sind metallierte Silane in ihrer Darstellung einerseits auf bestimmte Substituenten beschränkt, andererseits gelingt die für die metallorganische Kohlenstoffchemie überaus wichtige Deprotonierung, von einigen Ausnahmen abgesehen[6], nicht mit analogen Silanen.

Weiterhin zeichnen sich vor allem die Alkyl- und Aryllithiumsysteme durch ihre gute Löslichkeit sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in koordinierenden Solventien aus. Dagegen sind z. B. Lithiosilane schon bei der Synthese auf die Verwendung koordinierender Lösungsmittel, wie THF oder Amine, angewiesen und ihre Löslichkeit beschränkt sich meist auf diese Medien.

Ein weiterer Unterschied liegt in der ausgeprägten Tendenz stark polarer metallorganischer Kohlenstoffverbindungen, definierte Aggregate zu bilden, die oftmals von komplexer Natur sein können. Ein derartiges Verhalten ist bei polaren Metallosilanen nicht ausgeprägt, denn hier kommt es eher zur Bevorzugung monomerer Strukturen, deren Bildung durch die für eine Synthese benötigten koordinierenden Solventien zusätzlich unterstützt wird.

Der Unterschied im Aggregationsverhalten metallierter Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen mit signifikant längeren Si–M-Bindungen als C–M-Bindungen wird durch das Zusammenspiel einer Reihe von Effekten verursacht. So sinkt beim Vergleich einer C–Li-Bindung mit einer Si–Li-Bindung die Elektronegativitätsdifferenz, was einen stärkeren kovalenten Charakter der Bindung bewirken sollte. Gleichzeitig steigt jedoch die Polarisierbarkeit von Kohlenstoff zu Silicium, so dass eine negative Ladung am Silicium besser stabilisiert wird. Die Größe des ionischen Charakters der Silicium–Lithium-Bindung ist Gegenstand fortwährender Diskussionen, wobei bis heute keine quantitativen Aussagen gemacht werden konnten. Weiterhin ist der Wechsel vom Lithium zum Magnesium noch weniger untersucht, wobei hier zusätzliche Faktoren eine Rolle spielen sollten. So bewirkt eine zweifache positive Ladung eine stärkere ionische Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Element (Kohlenstoff, Silicium). Von experimenteller Seite her erscheint es schwieriger für Silylmagnesiumverbindungen eine Metallablösung zu erreichen als

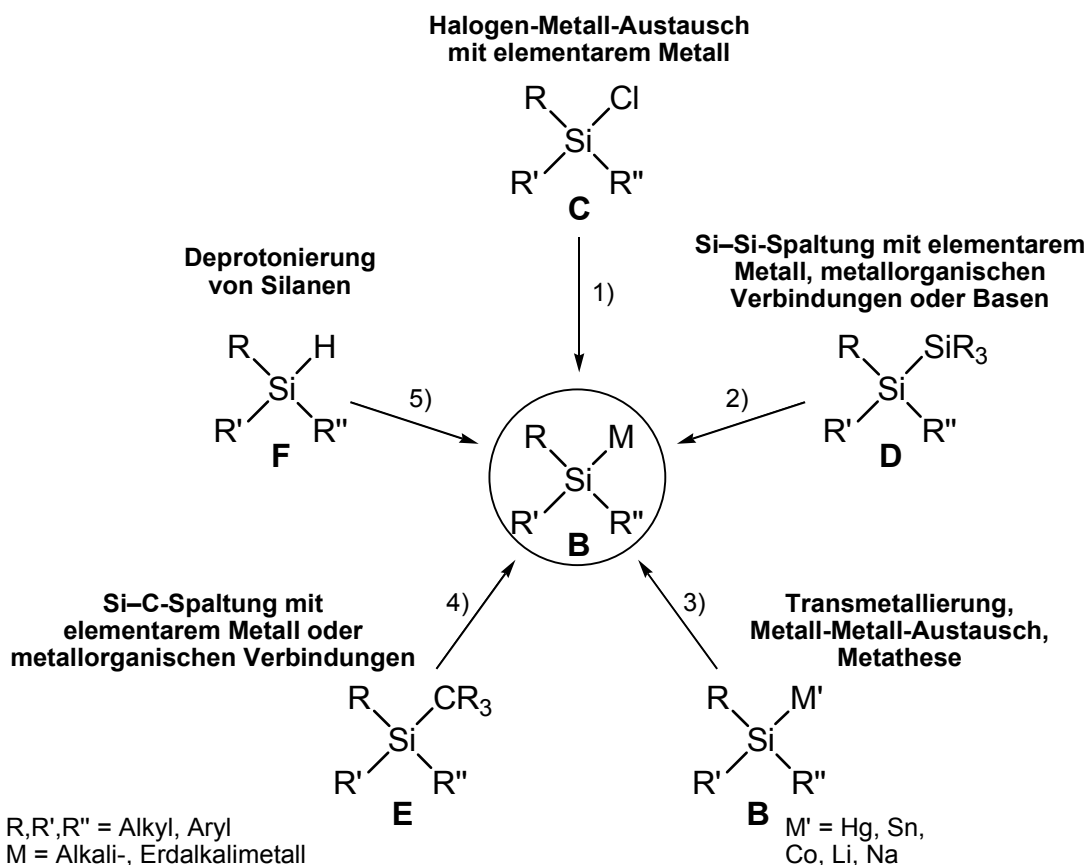
bei Silyllithiumverbindungen, da bis dato noch keine Indizien einer Metallablösung bei Silylmagnesiumverbindungen gefunden wurden.

Tab. 1.1 Elektronegativitäten ausgewählter Elemente der 1., 2. und 14. Gruppe nach Pauling.[7]

Li	0.98	Be	1.57	C	2.55
Na	0.93	Mg	1.31	Si	1.90
K	0.82				

Die vielfältigen und wenig eingeschränkten Darstellungsmöglichkeiten für Alkyl- oder Arylmetallverbindungen sind die Ursache der bereits erwähnten großen Zahl an wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet, welche wiederum die Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten für derartige Systeme direkt widerspiegelt. Da sich metallierte Silane nur unter einem wesentlich größeren Aufwand erzeugen lassen, ist auch verständlich, warum ihr Anwendungspotential bis heute nur wenig untersucht wurde. Dennoch bieten sie im Vergleich zu Alkyl- oder Arylmetallverbindungen eine vergleichbare Reaktivität, da sie ebenfalls als Base fungieren können oder als Nucleophil für den Aufbau von Systemen mit Si–C- oder Si–Si-Bindungen eingesetzt werden können. Zwar sind metallierte Silane in hohem Maße sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, aber wie viele andere metallorganische Reagenzien können sie unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, Argon) in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln gehandhabt werden. Generell sind metallierte Silane über eine der folgenden fünf Syntheserouten zugänglich:

Halogen-Metall-Austausch mit elementarem Metall (1); *Si–Si-Bindungsspaltung* mit elementarem Metall, metallorganischen Reagenzien oder Basen (2); Austauschreaktionen wie *Transmetallierung*, *Metall-Metall-Austausch* oder *Metathese* (3); *Si–C-Spaltung* mit dem entsprechenden elementaren Metall oder metallorganischen Reagenzien (4); *Deprotonierung* geeigneter Silane mit Basen (5).



1) 2 M, -2 MCl (M = Li, K, Rb, Cs) **2)** 2 M, - R₃SiM (M = Li, K, Rb, Cs); R'Li, - R'SiR₃; R'OM, - R'OSiR₃ (M = Li, Na, K) **3)** Transmetallierung: 2 M, - 2 M' (M = Li, Mg); Metall-Metall-Austausch: R'M, - R'M' (M = Li, Mg); Metathese: MX_n, - M'X_n (M = Li, Mg; X = Cl, Br, I) **4)** 2 M, - R₃CM (M = Li, K); R'Li, - R'CR₃ **5)** KH, - H₂

Abb. 1.2 Wichtige Synthesemethoden zur Darstellung metallierter Silane des Typs **B**.¹

Im Gegensatz zu den häufig in der Synthese eingesetzten achiralen Metallalkylen ist die Darstellung von Verbindungen mit einem metallierten, stereogenen Kohlenstoff-Zentrum definierter Konfiguration außerordentlich schwierig. Diese, oft auch als chirale „Carbanionen“^[1] bezeichneten Systeme, besitzen eine sehr geringe Inversionsbarriere und racemisieren daher leicht. Bei den zu den „Carbanionen“ isoelektronischen Aminen ist diese geringe konfigurative Stabilität seit längerem bekannt.^[7] Mit Hilfe spezieller Substituenten oder Methoden^[8]) am metallierten Kohlenstoff läßt sich allerdings gezielt in den Racemisierungsprozess eingreifen und damit eine Erhöhung der konfigurativen Stabilität erreichen. Für eine Synthese metallierter Silane mit definierter Konfiguration am Silicium-Zentrum sollte die Verwendung spezieller Substituenten oder Methoden zur Erhöhung der konfigurativen

¹ Alle in dieser Arbeit dargestellten Strukturformeln metallierter Silane zeigen nicht deren reale Molekülstruktur sondern symbolisieren vielmehr deren Reaktivität.

Stabilität nicht notwendig sein, da diese „Silyl-Anion“-artigen Verbindungen, wie ihre isoelektronischen Partner die Phosphane, eine signifikant höhere Inversionsbarriere besitzen sollten. Die Zunahme der Inversionsbarriere beim Wechsel von „Carbanionen“ zu „Silyl-Anionen“ kann durch die ab der 3. Periode auftretenden „Hybrisierungsdefekte“^[9] (vgl. Kapitel 2.3.1) verstanden werden.

1.2 Hinführung zum Thema

Die Darstellung von Silylmetallverbindungen und im speziellen hoch enantiomerenangereicherter metallierter Silane ist von großem Interesse für die präparative Synthese. Für ein metalliertes (meist lithiiertes) Silan des Typs **B** (vgl. Abb. 1.3) mit definierter absoluter Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum sind mehrere Einsatzmöglichkeiten denkbar. Generell kann eine derartige Verbindung eingesetzt werden, um als „chirale Sonde“ bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen enantiomerenangereicherter metallierter Silane zu fungieren. Aber auch eine Anwendung auf dem Gebiet der organischen oder der metallorganischen Chemie ist denkbar. Hoch enantiomerenangereicherte metallierte Silane des Typs **B** können in der organischen Synthese z. B. für den stereoselektiven Aufbau von Wirkstoffen, Naturstoffen oder ähnlichen Verbindungen eingesetzt werden. Die Darstellung solch strukturell aufwändiger Systeme verläuft fast immer über mehrere Stufen. Daher werden während der Synthesefolge aus Gründen der Regioselektivität andere reaktive Zentren durch Schutzgruppen (meist Silylreste) abgeschirmt. An dieser Stelle ist eine „Doppelrolle“ für Produkte aus den Reaktionen mit hoch enantiomerenangereicherten metallierten Silanen wie **B** denkbar. Nach dieser Methode eingebaute asymmetrische Silyl-Substituenten können zum einen als Schutzgruppe fungieren und gleichzeitig aber auch als „asymmetrischer Induktor“ entscheidend in die Stereoselektivität des Reaktionsverlaufs eingreifen (vgl. Abb. 1.3).

Auch ein Einsatz in der metallorganischen Chemie ist denkbar, denn mit Hilfe hoch enantiomerenangereicherter metallierter Silane können chirale Katalysatoren des Typs **B** (M = Metall-Baustein; Abb. 1.3) dargestellt werden, die das stereogene Silicium-Zentrum als „asymmetrischer Induktor“ in unmittelbarer Nachbarschaft zum katalytisch wirksamen Übergangsmetallfragment tragen. Die für die Synthese solcher Systeme eingesetzten Silyl-Anionen-Synthesebausteine sind isoelektronisch zu

Phosphanen, welche mit zu den wichtigsten Liganden in Übergangsmetallkomplexen gehören. Dadurch sind Katalysatoren denkbar, in denen die Silicium–Metall-Bindung nicht die reaktivste Gruppe darstellt. Die Anwendungsmöglichkeiten für enantiomerenangereicherte metallierte Silane sind in Abb. 1.3 zusammengefasst.

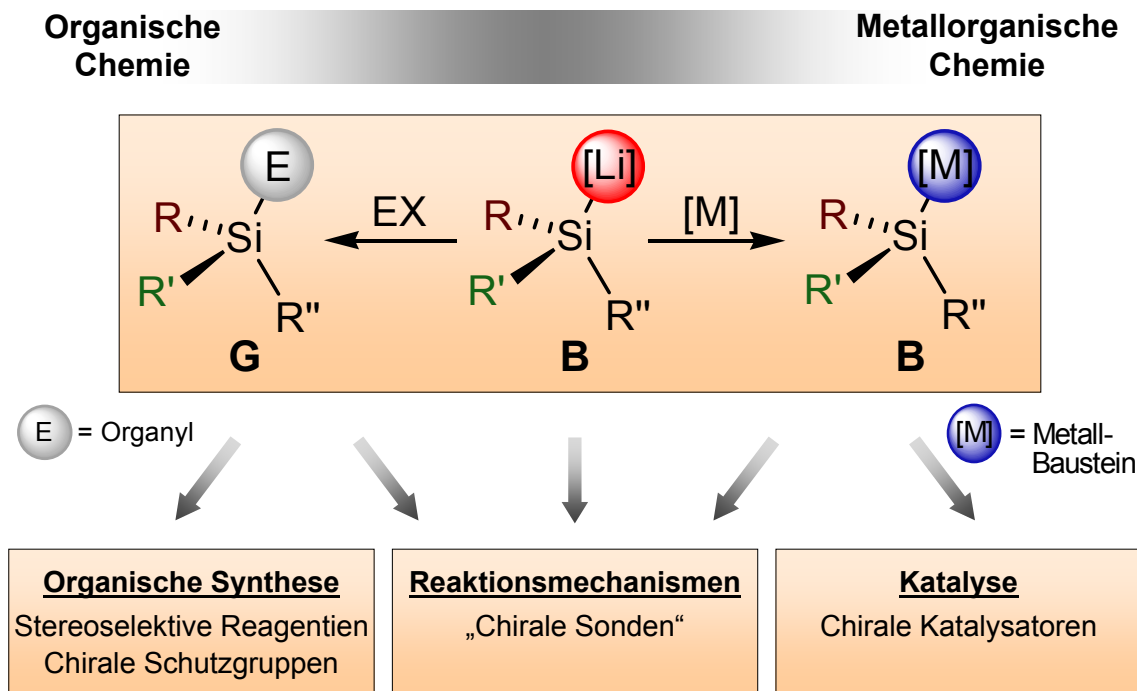


Abb. 1.3 Anwendungsmöglichkeiten enantiomerenangereicherter lithierter Silane.

Erste Studien zur Darstellung und zum stereochemischen Verlauf enantiomerenangereicherter Lithiosilane wurden bereits von *L. H. Sommer*[10] im Jahre 1965 und von *R. J. P. Corriu*[11] im Jahre 1976 publiziert. Allerdings sind viele Aussagen dieser Autoren zu den Enantiomerenverhältnissen der Ausgangsverbindungen und Produkte, dem stereochemischen Verlauf der durchgeführten Transformationen und zur Selektivität der enantiomerenangereicherten metallierten Silane nicht fundiert, da sie auf der Basis von Annahmen getroffen wurden. In neueren Arbeiten von *Y. Kawakami*[12] aus dem Jahr 2000 wurden zwar bessere analytische Verfahren zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindungen eingesetzt, aber auch hier basieren essentielle Aussagen zum stereochemischen Verlauf der Transformationen lediglich auf Annahmen der Autoren. Für die Darstellung hoch enantiomerenangereicherter metallierter Silane sowie zum besseren Verständnis ihrer Reaktivität und dem stereochemischen Verlauf ihrer Transformationen sind daher folgende Voraussetzungen nötig:

- Kenntnis der **Struktur** metallierter Silane im Festkörper und in Lösung
- Informationen über die **Stabilität der absoluten Konfiguration** am metallierten stereogenen Silicium-Zentrum
- Synthese von geeigneten **hoch enantiomerenangereicherten Vorstufen**
- Entwicklung einer aussagekräftigen analytischen Methode zur **Bestimmung der Enantiomerenreinheit**

Zur Bestimmung der **Struktur** eines metallierten Silans im Festkörper bietet sich vor allem die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an. Mittels dieser Methode konnte die Festkörperstruktur von Me_3SiLi , das in Form eines Hexamers auskristallisierte, bereits im Jahre 1974 aufgeklärt werden.[13] Allerdings ist die Bestimmung der Festkörperstrukturen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen nicht trivial. Die Hauptschwierigkeit liegt dabei nicht nur in der Herstellung geeigneter Einkristalle, sondern vor allem in deren Präparation. Erst mit der Entwicklung spezieller Anlagen zur Tieftemperatur-Präparation[14] war es z. B. möglich, die Strukturen wichtiger Alkylolithiumverbindungen, wie *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium, aufzuklären.[15] Im Rahmen dieser Arbeit soll mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse ein Einblick in das Bindungsverhalten von Silylmetallverbindungen gewonnen werden. Dabei stellt sich vor allem die Frage, ob solche Verbindungen mit definierten Silicium–Metall-Bindungen (in Form von Monomeren oder höheren Aggregaten) vorliegen oder als solvens-separierte Ionenpaare. Außerdem ist die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die einzige verlässliche analytische Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines hoch enantiomerenangereicherten Metallosilans oder seiner Abfangprodukte.

Neben der Kristallstrukturanalyse können mit Hilfe von NMR-Experimenten weitere Informationen über den Charakter (ionisch/kovalent) der Silicium-Metall-Bindung sowie über das Aggregationsverhalten metallierter Silane in Lösung erworben werden. Für Silyllithiumverbindungen gelang bei zahlreichen Systemen die Detektion einer ^{29}Si – ^6Li - oder ^{29}Si – ^7Li -Kopplung bei tiefen Temperaturen (bis -120 °C) im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen wurden als Nachweis für einen kovalenten Anteil in der Silicium-Lithium-Bindung angesehen. Darüber hinaus lassen die Detektion der ^{29}Si – ^6Li -Kopplung in Form eines 1:1:1-Tripletts bzw. der ^{29}Si – ^7Li -

Kopplung als 1:1:1:1-Quartett die Schlussfolgerung zu, dass die Silyllithiumverbindungen monomer in koordinierenden Solventien vorliegen.[16-20] Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen ausgewählter metallierter Silane bei tiefen Temperaturen könnte mehr über das Aggregationsverhalten dieser Systeme und damit auch über mögliche relevante Prozesse bei der Enantiomerisierung von Verbindungen dieses Typs gelernt werden.

Außer Untersuchungen zum kovalenten oder ionischen Charakter der Silicium-Metall-Bindung und dem Aggregationszustand von Metallosilanen wurde durch NMR-Experimente auch versucht, einen Einblick in den Enantiomerisierungsprozess dieser Verbindungen und damit Informationen zur **Stabilität der absoluten Konfiguration** am Silicium-Zentrum zu gewinnen. Unter der Annahme, dass die Enantiomerisierung eines metallierten Silans über ein intermediär auftretendes freies Silyl-Anion verläuft, bestimmten *J. B. Lambert et al.* einen Mindestwert für die Inversionsbarriere von Silyl-Anionen in Lösung von $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [21,22] In einer neueren Studie von *K. Tamao* und Mitarbeitern an cyclischen und amino-substituierten Silyllithiumverbindungen konnte ein unterer Grenzwert von $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Inversionsbarriere ermittelt werden.[20] Aufbauend auf diesen Studien wird die absolute Konfiguration von Silyllithiumverbindungen bei Raumtemperatur einhellig als stabil angesehen und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung von enantiomerenangereicherten metallierten Silanen als die Inversion eines freien Silyl-Anions beschrieben. Entsprechend wurde dieser Mechanismus in Übersichtsartikel[3,23,24] und allgemeine Lehrbücher der Chemie[7,25] übernommen. Zusammenfassend kann der Ablauf der Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen wie folgt beschrieben werden:

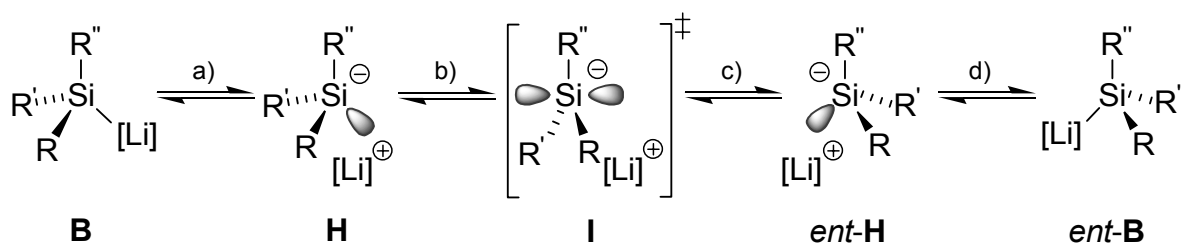


Abb. 1.4 Möglicher Ablauf der Enantiomerisierung eines lithiierten Silans (R , R' , R'' = Organyl).

Ausgehend von einem lithiierten Silan des Typs **B** kommt es zunächst zum Aufbrechen der Silicium-Lithium-Bindung unter Ausbildung des Ionenpaares **H**. Dieses invertiert über den planaren Übergangszustand **I** zum entsprechenden enantiomeren

Ionenpaar *ent-H*. Im letzten Schritt des Prozesses kommt es zur Wiederausbildung der Silicium-Lithium-Bindung (*ent-B*). Die Inversion von **H** nach *ent-H* wird im Allgemeinen als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Enantiomerisierung angesehen und sollte nach einer Reaktion 1. Ordnung verlaufen. Daher dürften weder die Stärke der Silicium-Metall-Bindung noch die Art des Metalls, noch die Konzentration des metallierten Silans in Lösung einen Einfluss auf diesen Prozess haben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll dieser Mechanismus durch gezielte Variation von Parametern, wie Konzentration oder Art des Metalls überprüft werden.

Die wichtigsten Voraussetzungen sind jedoch die Synthese geeigneter **hoch enantiomerenangereicherter Vorstufen** und die Verwendung einer aussagekräftigen Analytik zur **Bestimmung der Enantiomerenreinheit**. Die racemischen Ausgangsverbindungen müssen einerseits eine einfache Trennung der Enantiomere ermöglichen und sich darüber hinaus leicht in die gewünschten metallierten Silane umwandeln lassen. Ein möglicher Syntheseweg zur Darstellung von Silyllithiumverbindungen ist dabei die **Si-Si-Bindungsspaltung von Disilanen** mit Lithium in koordinierenden Solventien (vgl. Kap 2.1.2). Allerdings müssen die Edukte mindestens einen aromatischen Substituenten tragen, damit die zentrale Si-Si-Bindung gespalten werden kann.[3] In der eigenen Arbeitsgruppe gelang in einer früheren Arbeit[26] die Darstellung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)-disilan (**1**), einer möglichen Vorstufe für die Synthese hoch enantiomerenangereicherter metallierter Silane. In ersten Experimenten hatte sich gezeigt, dass **1** mit Lithium in THF in die Silyllithiumverbindung **2** überführt werden kann. Außerdem lieferten ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von **1** in Gegenwart chiraler Bernsteinsäurederivate einen Beleg für die mögliche Trennung der Enantiomere von **1**. [26] Im Falle einer erfolgreichen Racematspaltung von **1** stünde damit auch eine verlässliche analytische Methode zur Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der Abfangprodukte von **2** zu Verfügung. Die Vorteile (Piperidinomethyl)-substituierter Systeme, wie **1** und **2**, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (vgl. Abb. 1.5).

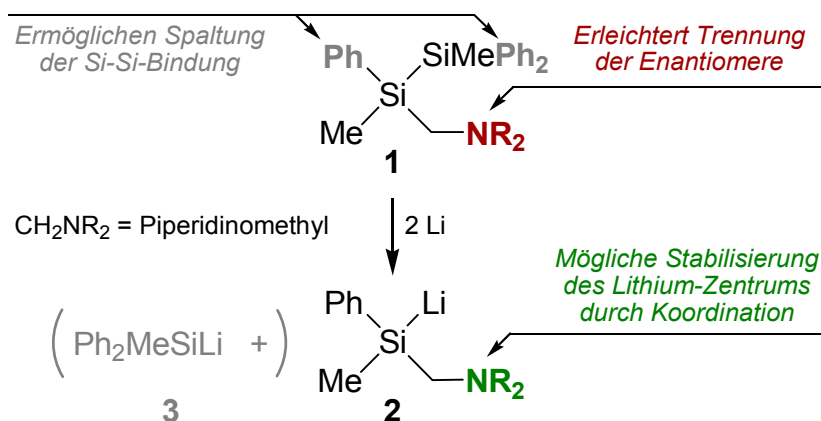


Abb. 1.5 Eigenschaften der (Piperidinomethyl)-substituierten Verbindungen **1** und **2**.

Zunächst ist die Anwesenheit aromatischer Substituenten an den Siliciumzentren in **1** für die Spaltung der Si–Si-Bindung mit metallischem Lithium unbedingt notwendig, denn rein alkyl-substituierte Disilane werden unter diesen Bedingungen nicht gespalten (vgl. Kapitel 2).[3] Weiterhin sollte die (Piperidinomethyl)gruppe eine einfache Trennung der Enantiomere durch Protonierung mit chiralen Säuren ermöglichen. Das Stickstoff-Zentrum erfüllt auch noch eine weitere wichtige Funktion, denn es ist eine mögliche Stabilisierung des Lithium-Zentrums in **2** mit Hilfe einer inter- oder intramolekularen Koordination denkbar. Allerdings entsteht bei der Spaltung von **1** neben dem gewünschten Produkt **2** immer noch ein gleich großer Anteil an der zweiten Silyllithiumverbindung Ph₂MeSiLi (**3**), deren Anwesenheit bei späteren Untersuchungen, vor allem zur konfigurativen Stabilität des lithiierten Silans **2**, stören könnte. Darüber hinaus wird bei Reaktionen von **2** die doppelte Menge an Elektrophil benötigt.

2 Kenntnisstand

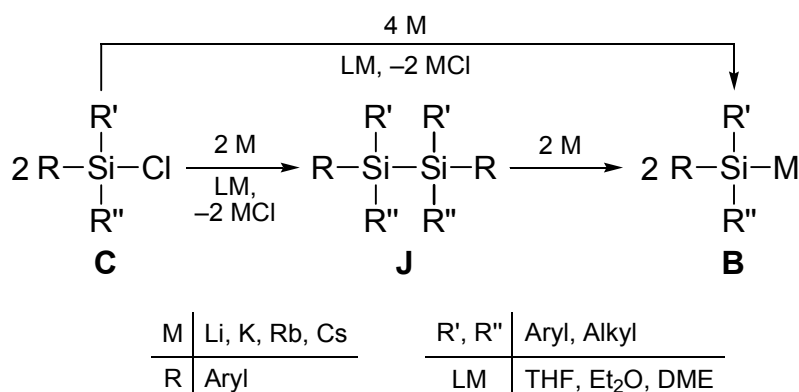
2.1 Synthese und Eigenschaften metallierter Silane

Zur Synthese metallierter Silane finden folgende Methoden, deren Vor- und Nachteile im Anschluss vorgestellt werden, Anwendung:

1. Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Metall
2. Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Metallen, metallorganischen Verbindungen oder Metallbasen
3. Transmetallierung, Metall-Metall-Austausch oder Metathese
4. Spaltung von Si–C Bindungen mit elementarem Metall
5. Deprotonierung von Silanen mit Metallbasen

2.1.1 Methode 1: Umsetzung von Chlorsilanen mit elementarem Metall

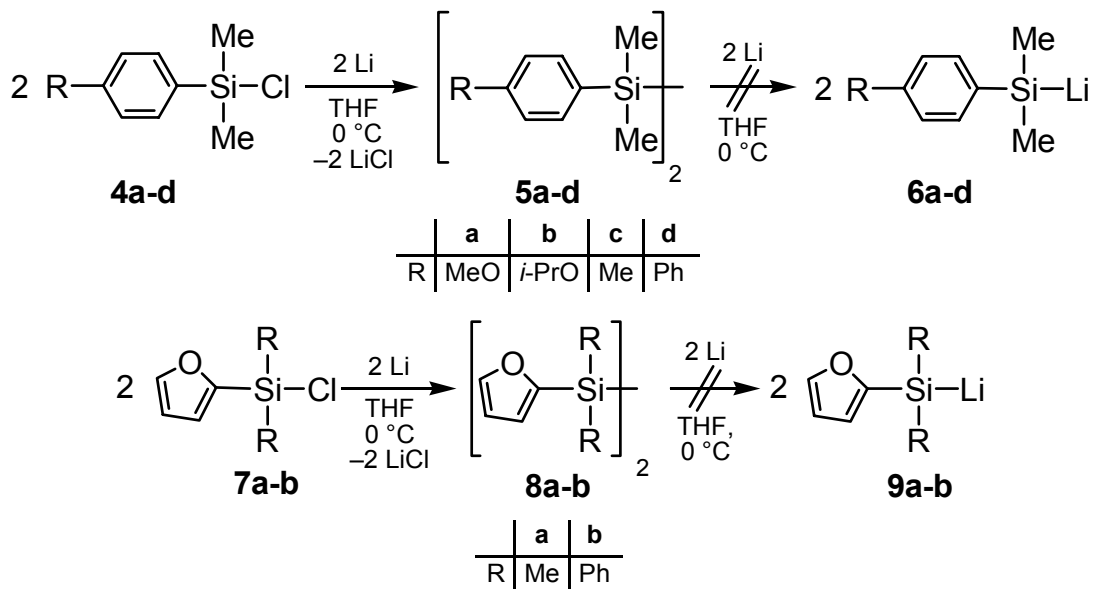
Die Umsetzung von Chlorsilanen vom Typ **C** (vgl. Schema 2.1) mit elementarem Metall (Direktsynthese) führt zunächst zur intermediären Bildung des gewünschten Metallosilans **B**. Dieses reagiert jedoch meist mit noch nicht umgesetztem Halogensilan unter Bildung des Disilans **J** weiter. Trägt dieses mindestens einen Arylrest, so kommt es meist unter Si–Si-Bindungsspaltung zur erneuten Bildung des metallierten Silans **B**. [3]



Schema 2.1

Bei dieser Methode lassen sich eine Vielzahl an Metallen ($M = \text{Li, K, Rb, Cs}$) und Halogensilanen einsetzen.[4] Ein entscheidender Nachteil liegt jedoch in der Bildung von Metallsalzen, die bei folgenden Umsetzungen „mitgeschleppt“ werden.

Nicht jedes Aryl-substituierte Disilan des Typs **J**, das sich zunächst bei der Umsetzung des Chlorsilans mit einem Metall bildet, wird jedoch wieder gespalten. Die Arbeitsgruppe um *I. Fleming* zeigte, dass es bei den Chlorsilanen **4a-d** und **7a-b** unter den gewählten Bedingungen (Lithium in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$) zwar zum Aufbau der Disilane **5a-d** und **8a-b** kommt, die Reaktion aber auf dieser Stufe stehen bleibt (Schema 2.2).[27]

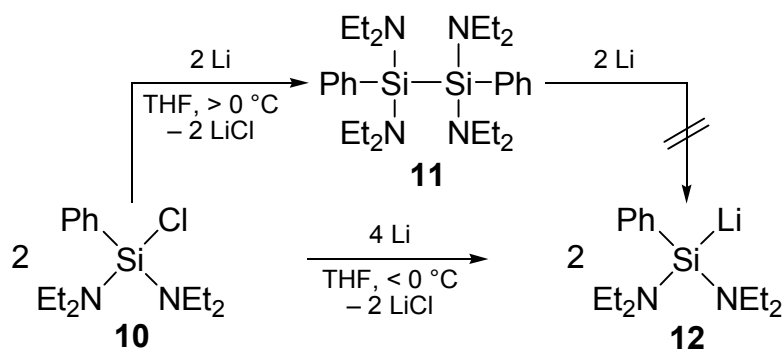


Schema 2.2

Neben standardmäßig generierten Alkyl- und Aryl-substituierten Lithiosilanen können mittels Direktsynthese auch funktionalisierte Systeme, wie z. B. die wasserstoffhaltigen Reagenzien MesPhHSiLi und Mes_2HSiLi sowie die Amino-substituierten Verbindungen $(\text{Et}_2\text{N})_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiLi}$ ($n = 1, 2$) (**12**, **15**) und $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$ erzeugt werden.[28]

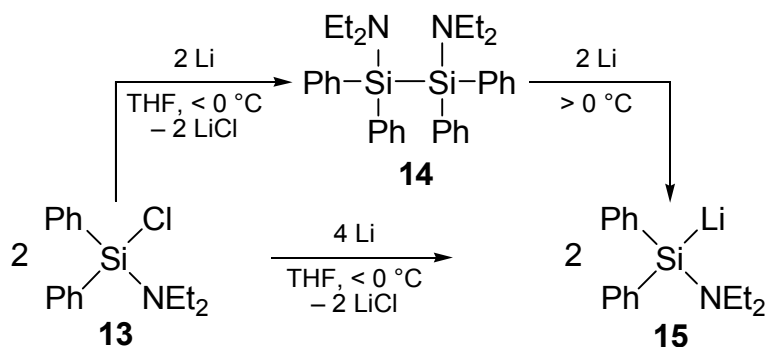
Jedoch gibt es auch bei der Synthese funktionalisierter Lithiosilane eine Einschränkung. Im Falle des bisdiethylamino-substituierten Chlorsilans **10** zeigte eine Untersuchung aus dem eigenen Arbeitskreis, dass die Umsetzung mit Lithium in THF nur bei einer Temperatur von deutlich unterhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ zur erfolgreichen Darstellung des lithiierten Silans **12** führt (Schema 2.3).[19] Oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich hauptsächlich das Disilan **11**, das unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr gespalten wer-

den kann. Damit stellt die Verbindung **11** ein weiteres Beispiel für ein nicht spaltbares Aryl-substituiertes Disilan dar.



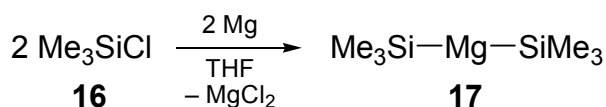
Schema 2.3

Wird aber eine Diethylamino-Funktion der Ausgangsverbindung durch eine Phenylgruppe ersetzt (Schema 2.4), so kommt es bei tiefen Temperaturen (< 0 °C) ausschließlich zur Bildung des Disilans **14**. Dieses wird beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf mindestens 0 °C erfolgreich zum lithiierten Silan **15** gespalten.[19]



Schema 2.4

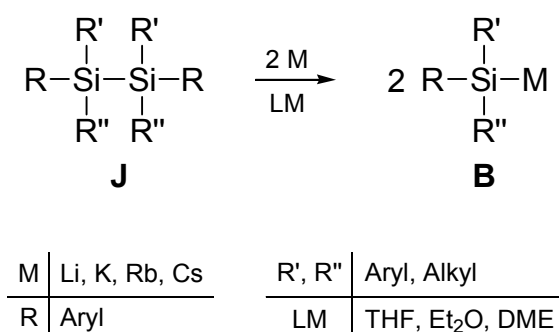
Außer den metallierten Silanen der Alkalimetalle lässt sich auch eine Silylmagnesiumverbindung durch Direktsynthese erzeugen. Für die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)magnesium **17**, ausgehend von Chlortrimethylsilan **16**, ist allerdings die Verwendung von hoch aktiviertem „Rieke“-Magnesium notwendig (Schema 2.5).[29]



Schema 2.5

2.1.2 Methode 2: Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Metallen, metallorganischen Verbindungen oder Metallbasen

Die Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen des Typs **J** mit Alkalimetallen war noch vor der Direktsynthese die erste gängige Methode, um metallierte Silane des Typs **B** zu erzeugen.[4] Die entscheidenden Vorteile dieser Darstellung liegen darin, dass die generierten Lösungen frei von Metallsalzen sind, die benötigten Disilane **J** meist kommerziell verfügbar oder synthetisch leicht zugänglich sind, und bei symmetrischen Disilanen nur eine einzige metallierte Spezies entsteht. Allerdings ist auch diese Art der Synthese limitiert auf Ausgangsverbindungen, die mindestens einen Aryl-Substituenten tragen. Rein Alkyl-substituierte Disilane werden nicht gespalten, da ihr niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO), wie *K. Tamao et al.* beschreiben, energetisch zu hoch liegt, um ein Elektron vom Metall aufzunehmen.[3] Mit dieser Methode können metallierte Silane der Metalle $M = \text{Li, K, Rb und Cs}$ erzeugt werden (Schema 2.6).[4]



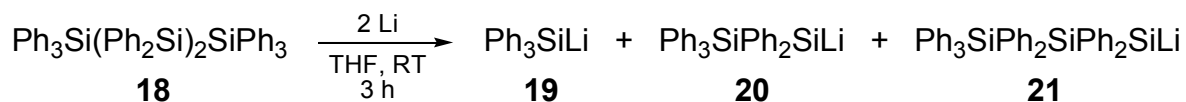
Schema 2.6

Die Si–Si-Bindungsspaltung gelingt nur in koordinierenden Solventien, am besten in THF. Andere Lösungsmittel, wie Diethylether, DME oder Dioxan, zeigen Probleme durch eine geringere Löslichkeit der metallierten Verbindung, Zersetzung des Solvens, geringere Stabilität der Silylmetallspezies oder eine zu langsame Bildung.[4,30] Weiterhin spielt auch die Reinheit des verwendeten Metalls eine tragende Rolle. So können z. B. mit reinem Lithium keine Disilane gespalten werden. Erst ein Zusatz von 1-2 % Natrium führt zu den gewünschten Produkten.[31]

Interessanterweise zeigen Untersuchungen durch die Gruppe um *H. Gilman*, dass bei der Synthese von Silyllithiumverbindungen, ausgehend von Chlorsilanen des

Typs **C** (vgl. Kap 2.1.1) eine deutlich kürzere Reaktionszeit benötigt wird, als wenn die Reaktion von der entsprechenden Disilan-Zwischenstufe **J** aus initiiert wurde.[32]

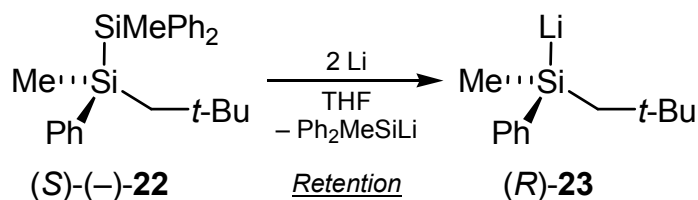
Eine weitere Arbeit von *H. Gilman et al.* beschäftigt sich mit der Reaktion von Perphenyl-substituierten Oligosilanen mit Lithium. Da hier mehrere Si–Si-Bindungen zur Verfügung stehen, kommt es bei der Umsetzung von **18** mit Lithium nicht zu einer einheitlichen Spaltung, sondern zur Bildung von Produktgemischen (Schema 2.7).



Schema 2.7

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, werden nicht alle Aryl-substituierten Disilane in Gegenwart von Lithium in THF gespalten. So kommt es bei der Umsetzung bestimmter Chlorsilane mit Lithium in THF zwar zur Bildung des Disilans, aber es erfolgt keine Si–Si-Bindungsspaltung zur Silyllithiumverbindung.[27]

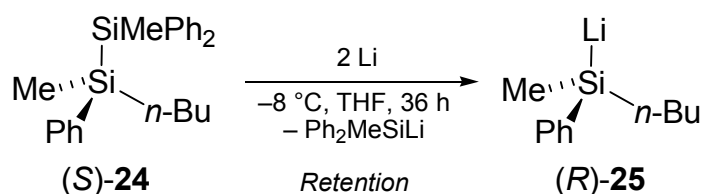
Auch für die Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiosilane eignet sich die Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen mit Lithium, denn die erste enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung (*R*)-**23** konnte von *L. H. Sommer* und Mitarbeitern bereits 1965 durch diese Methode erzeugt werden (Schema 2.8).[10] Nach Aussage der Autoren verläuft die Reaktion unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum. Diese Annahme wird zwar von experimentellen Daten unterstützt, aber es erfolgte kein direkter Nachweis.



Schema 2.8

Ein weiteres Beispiel für die Synthese einer enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung konnte mit der Synthese des enantiomerenangereicherten *n*-Butyllithio-methylphenylsilans [(*R*)-**25**] durch die Arbeitsgruppe um *Y. Kawakami* geliefert werden (vgl. Schema 2.9). Allerdings ging die Synthese des Silans (*R*)-**25** von der

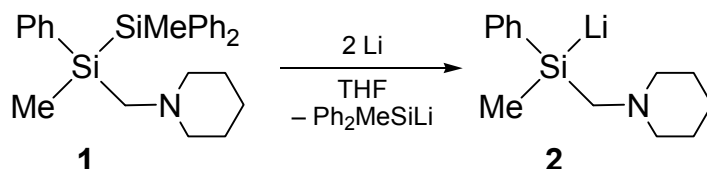
Disilan-Vorstufe (*S*)-**24** aus, deren Enantiomerenverhältnis (e.r.) nicht genau bestimmt werden konnte. Außerdem wurde der stereochemische Verlauf der für die Synthese und für die anschließende Analytik durchgeführten Transformationen von den Autoren nicht exakt beschrieben. Dennoch folgern *Y. Kawakami et al.* nach Hydrolyse und weiteren Umsetzungen von (*R*)-**25** durch Vergleich mit der Ausgangsverbindung, dass (*R*)-**25** unter Retention der Konfiguration bei der Spaltung gebildet wurde.



Schema 2.9

Eine intensivere Erläuterung zu den von *L. H. Sommer* und *Y. Kawakami* durchgeführten Arbeiten über enantiomerenangereicherte Lithiosilane findet sich in Kapitel 2.2.

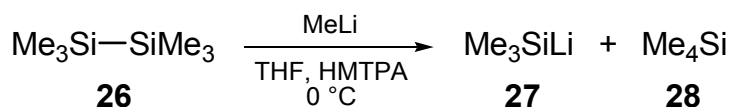
In einer Arbeit aus dem eigenen Arbeitskreis[26] wurden verschiedene Methoden zur Darstellung lithierter Silane untersucht. Dabei hat sich die Si–Si-Bindungsspaltung von Disilanen, wie dem (Piperidinomethyl)-substituierten System **1**, als am erfolgversprechendsten herausgestellt. So konnte das Lithiosilan **2**, ausgehend vom racemischen (Piperidinomethyl)-substituierten Disilan *rac*-**1**, durch Spaltung mit Lithium in THF erhalten werden (vgl. Schema 2.10). Die gefundene Ausgangsverbindung *rac*-**1** wurde im Anschluss bezüglich ihrer Eignung als Vorstufe für enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen getestet.



Schema 2.10

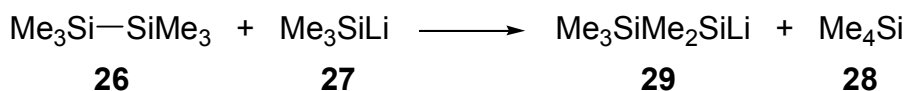
Außer von Alkalimetallen können Disilane auch durch Alkylolithiumreagenzien gespalten werden. Sogar ein Bruch der Si-Si-Bindung in rein Alkyl-substituierten Disilanen ist dadurch möglich, jedoch sind zur Aktivierung der Organolithiumver-

bindung stark koordinierende Zusätze, wie z. B. HMPTA, nötig. So gelingt die Synthese von Lithiotrimethylsilan (**27**), ausgehend von Hexamethyldisilan (**26**) mit MeLi in THF/HMPTA, wobei als Nebenprodukt Tetramethylsilan (**28**) gebildet wird (Schema 2.11).[33]



Schema 2.11

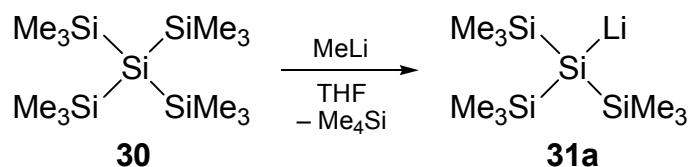
Allerdings erfordert diese Reaktion das sehr genaue Einhalten der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit), da es sonst zu einer Nebenreaktion zwischen Lithiotrimethylsilan (**27**) und der Ausgangsverbindung **26** kommen kann (Schema 2.12).[34]



Schema 2.12

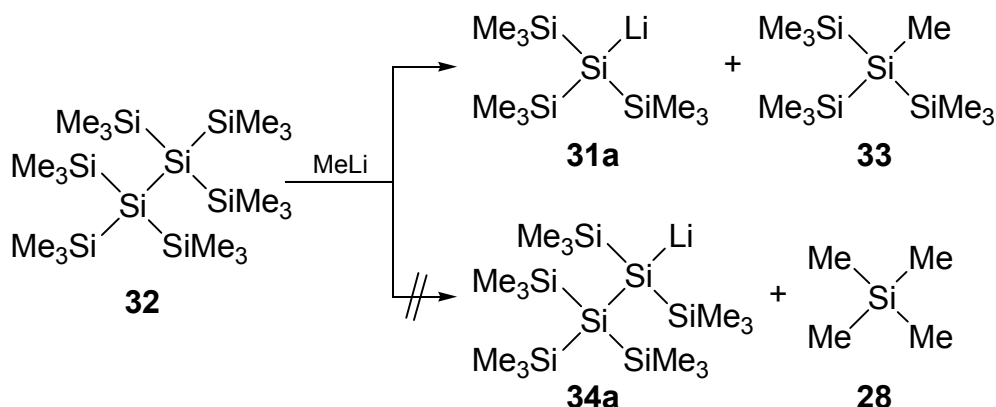
Neben Alkyllithiumverbindungen können Natrium- oder Kaliumalkoxide zur Si–Si-Bindungsspaltung von Hexamethyldisilan (**26**) eingesetzt werden. Diese Reaktionen benötigen ebenfalls die Anwesenheit stark koordinierender Zusätze, wie DMPU, HMPTA oder Kronenether.[35] Auch hier entsteht als Nebenprodukt bei der Reaktion das entsprechende Alkoxysilan, was zu einer Verminderung der Ausbeute um 50 % führt.[35] Systeme, die Arylsubstituenten tragen, können mit *t*-BuOK unter milderer Bedingungen in THF oder DME gespalten werden. Dieses Reagenz kann auch zur Darstellung von Silylkaliumverbindungen, ausgehend von Oligosilanen, eingesetzt werden.[36]

Aber auch in größeren Systemen, wie Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**30**), können durch Methyllithium Si–Si-Bindungen gespalten werden, wie von *H. Gilman* und *A. G. Brook* gezeigt wurde.[37] Hier ist sogar eine Reaktion ohne koordinierende Zusätze möglich (Schema 2.13).



Schema 2.13

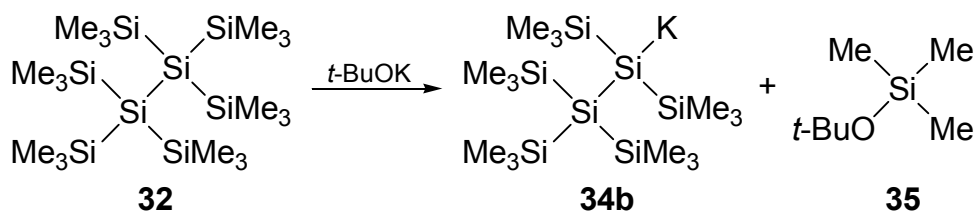
Bei weiterer Vergrößerung dieser Silyl-substituierten Silane kann zwischen zwei verschiedene Arten von Si–Si-Bindungen unterschieden werden. *C. Marschner et al.* bezeichnen daher die direkt vom zentralen Silicium ausgehenden Bindungen als „innere“, während Si–Si-Bindungen in der Peripherie der Systeme „äußere“ genannt werden.[36] In älteren Untersuchungen von *H. Gilman*[38] und *Y. Apeloig*[39] zu den Reaktionen von Oligosilanen mit Methyllithium kommt es, wie am Beispiel des Silans **32** zu sehen ist, zur selektiven Spaltung einer „inneren“ Si–Si-Bindung unter Bildung des Lithiosilans **31a** und des Oligosilans **33** (Schema 2.14).



Schema 2.14

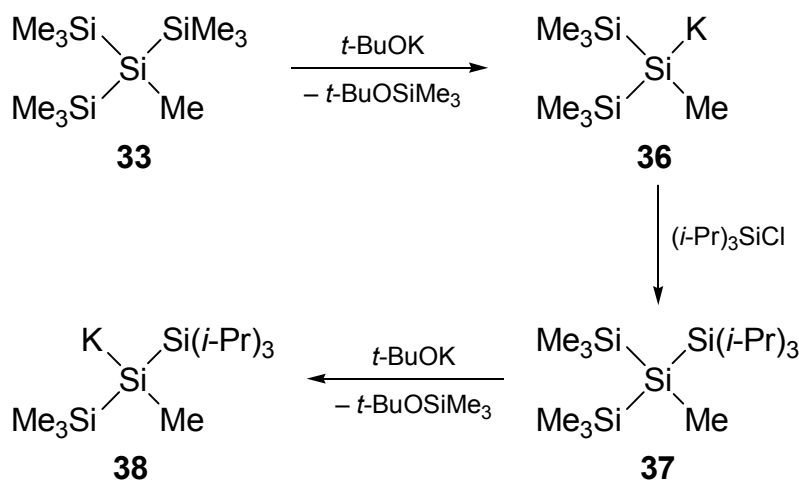
An einer Reihe weiterer Oligosilansysteme beobachten *Y. Apeloig et al.* fast ausschließlich den Bruch der „inneren“ Si–Si-Bindungen.[39]

Bei Verwendung von *t*-BuOK als Spaltungsreagenz anstelle von Methyllithium kommt es allerdings zur selektiven Spaltung einer „äußeren“ Si–Si-Bindung. *C. Marschner et al.* haben diesen Wechsel der Selektivität unter anderem am Beispiel von **32** beschrieben (Schema 2.15).[36]



Schema 2.15

In einer Folgearbeit haben die Autoren die Reaktionen verschiedenartig substituierter Oligosilane mit *t*-BuOK untersucht. Dabei konnte eine Präferenz für die Spaltung der Si–Si-Bindungen zu Trimethylsilylgruppen gefunden werden. Damit war es den Autoren möglich, durch die sukzessive Abspaltung von Me₃Si-Einheiten und dem Einführen sterisch anspruchsvollerer Silylreste zu dem unsymmetrischen metallierten Oligosilan **38** zu gelangen (Schema 2.16).[40]



Schema 2.16

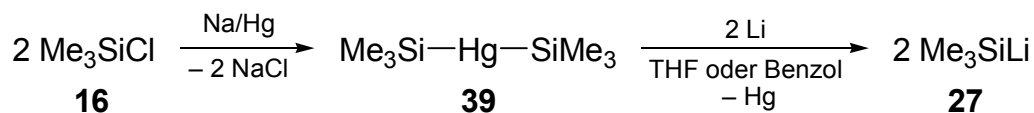
Weitere mögliche Darstellungsweisen ausgehend von Disilanen umfassen die Anwendung „ungewöhnlicher“ Elektronentransferreagenzien, wie z. B. Kaliumgraphit (C₈K). Nach kurzer Reaktionszeit können aus Aryl-substituierten Systemen Silylkaliumverbindungen in großer Ausbeute generiert werden. Allerdings bedürfen rein Alkyl-substituierte Disilane wesentlich längerer Reaktionszeiten, die darüber hinaus nur zu mäßigen Ausbeuten führen.[41]

2.1.3 Methode 3: Transmetallierung, Metall-Metall-Austausch oder Metathese

Diese drei eng verwandten Methoden erlauben die Darstellung einer Vielzahl an Silylmetallverbindungen. Allen ist gemeinsam, dass als Vorstufe zunächst ein metalliertes Silan auf einem anderen Weg dargestellt werden muss, um dieses dann in die gewünschte Verbindung zu überführen.

2.1.3.1 Darstellung durch Transmetallierung

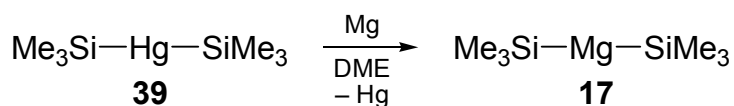
Die Transmetallierung wird vor allem ausgehend von Silylquecksilberverbindungen durchgeführt und ermöglicht ebenfalls die Darstellung rein Alkyl-substituierter lithierter Silane. Bis(trimethylsilyl)quecksilber (**39**), das z. B. bei der Umsetzung von Chlortrimethylsilan (**16**) mit Natriumamalgam entsteht[42], kann durch Reaktion mit metallischem Lithium in Benzol oder in THF zu Lithiotrimethylsilan (**27**) umgesetzt werden (Schema 2.17).[43,44]



Schema 2.17

Neben Lithiotrimethylsilan (**27**) konnten auch Et_3SiLi [43] sowie eine Vielzahl lithierter Oligosilane mit drei bis fünf Siliciumzentren und unterschiedlichen Substituenten durch die Transmetallierung von Silylquecksilberverbindungen dargestellt werden.[45-48]

Bis(trimethylsilyl)magnesium (**17**) kann, außer durch Direktsynthese (vgl. Kap 2.1.1), auch über eine Transmetallierung erzeugt werden. Die direkte Umsetzung, ausgehend von **39** mit Magnesium, benötigt aber mehrere Wochen Reaktionszeit und gelingt nur in mäßigen Ausbeuten (Schema 2.18).[49,50]



Schema 2.18

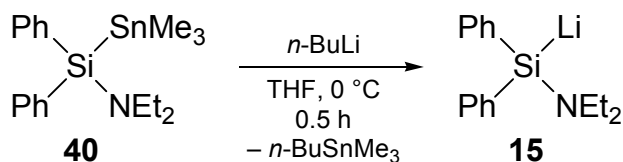
Durch zusätzliche Aktivierung mittels Ultraschall und Verwendung eines hohen Überschusses an aktiviertem „Rieke“-Magnesium kann der Umsatz jedoch gesteigert und die Reaktionszeit auf wenige Tage gesenkt werden.[51]

Dennoch ist der Einsatz von Silylquecksilberverbindungen als Vorstufen für metallierte Silane nur bedingt empfehlenswert, denn abgesehen von ihrer hohen Toxizität sind Quecksilberverbindungen, wie z. B. **39**, sehr empfindlich gegenüber Licht und Sauerstoff, was die Anwendbarkeit dieser Methode einschränkt.[42]

2.1.3.2 Darstellung durch Metall-Metall-Austausch

Alternativ können metallierte Silane durch Metall-Metall-Austauschreaktionen dargestellt werden. Bekannte Beispiele sind unter anderem die Umsetzungen von Stannosilanen (Si-Sn), Lithiosilanen (Si-Li) oder Silylcobaltkomplexen (Si-Co) mit Organolithium- oder Organomagnesiumreagenzien.[12,52-56]

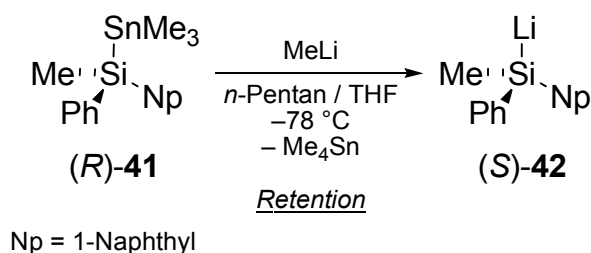
K. Tamao und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die bereits in Kapitel 2.1.1 beschriebenen funktionalisierten Silyllithiumverbindungen **12** und **15** nicht nur durch Direktsynthese, sondern auch durch Zinn-Lithium-Austausch zugänglich sind.[52] Schema 2.19 zeigt exemplarisch die Synthese von **15** ausgehend vom Stannosilan **40** durch Reaktion mit *n*-Butyllithium(Schema 2.19).



Schema 2.19

Außerdem gelang den Autoren mit dieser Methode die Synthese des Alkoxyfunktionalisierten Lithiosilans (*t*-BuO)Ph₂SiLi.[57]

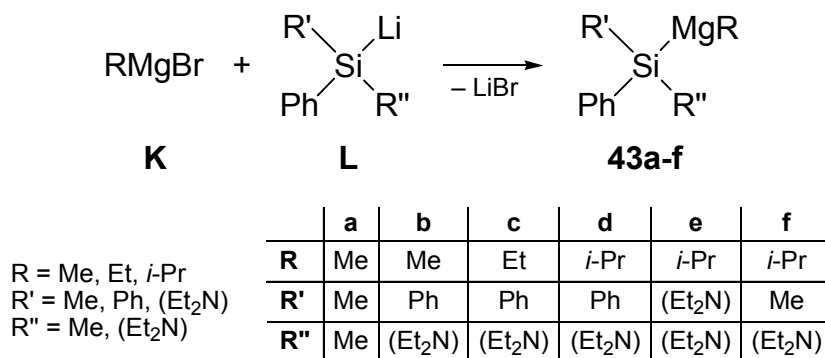
Auch enantiomerenangereicherte Metallosiliane sind durch einen Zinn-Lithium-Austausch darstellbar, wie *Y. Kawakami et al.* durch Reaktion des Stannosilans (*R*)-**41** mit Methyllithium zeigen konnten.[12] Aus der Analyse der Abfangprodukte von (*S*)-**42** folgerten die Autoren, dass der Zinn-Lithium-Austausch unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum verläuft (Schema 2.20). Diese Aussage wird aber von den experimentellen Befunden nicht ausreichend gedeckt. Eine genaue Beschreibung der durchgeführten Experimente und daraus gezogene Schlussfolgerungen finden sich in Kapitel 2.2.3.



Schema 2.20

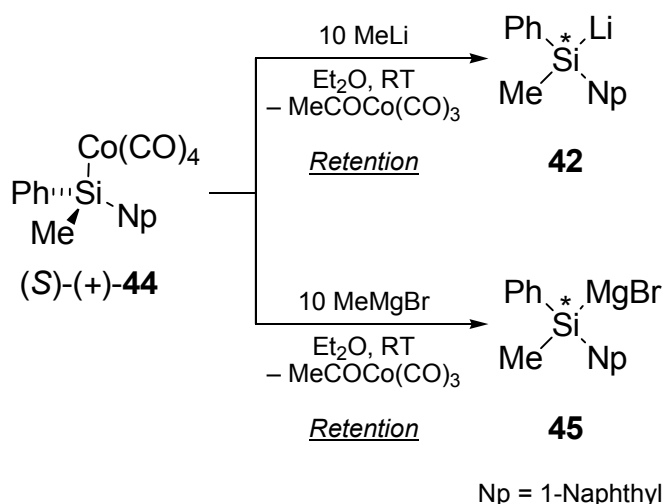
Allerdings ist die Methode des Zinn-Lithium-Austausches generell auf den Einsatz von Systemen mit sterisch anspruchsvollen Resten am Silicium-Zentrum beschränkt. Aus Arbeiten von *B. H. Lipshutz* ist bekannt, dass bei der Reaktion von Stannosilanen mit Organocupraten die Anwesenheit kleiner Reste, wie Methyl- oder Methoxygruppen, am Silicium-Zentrum zur Bildung metallierter Stannane führt.[53]

Gemischte Silylmagnesiumverbindungen vom Typ $\text{PhR}'\text{R}''\text{SiMgR}$ (**43a-f**) lassen sich durch Lithium-Magnesium Austausch aus den Lithiosilanen vom Typ **L** in Gegenwart diverser Grignardreagenzien des Typs **K** darstellen. Alle Magnesiumsilane **43a-f** wurden aber nur *in situ* dargestellt und nicht isoliert (Schema 2.21).[54]



Schema 2.21

Ein Cobalt-Metall-Austausch kann, wie die Arbeitsgruppe um *R. J. P. Corriu* zeigte, ebenfalls zur Synthese enantiomerenangereicherter Metallosilane angewendet werden. Die Ausgangsverbindung ist dabei der optisch aktive Silylcobaltkomplex (S)-(+)-**44**, der, durch Umsetzung mit zehnfachen Überschüssen an MeLi oder MeMgBr, in die entsprechenden Metallosilane **42** oder **45** überführt werden kann (Schema 2.22).[55,56]

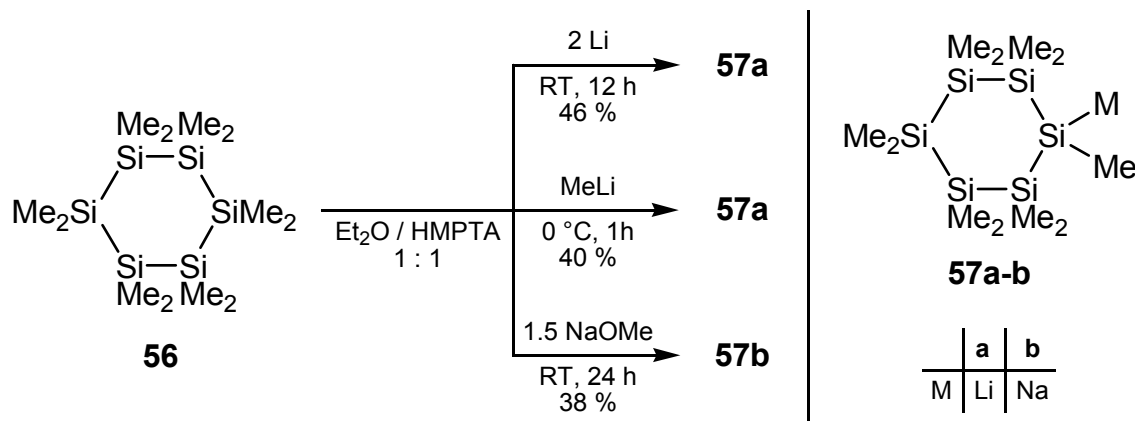


Schema 2.22

Eine genaue Erläuterung der von *R. J. P. Corriu et al.* durchgeführten Versuche zur Darstellung und Umsetzung der optisch aktiven Metallosilane **42** und **45** findet sich in Kapitel 2.2.2.

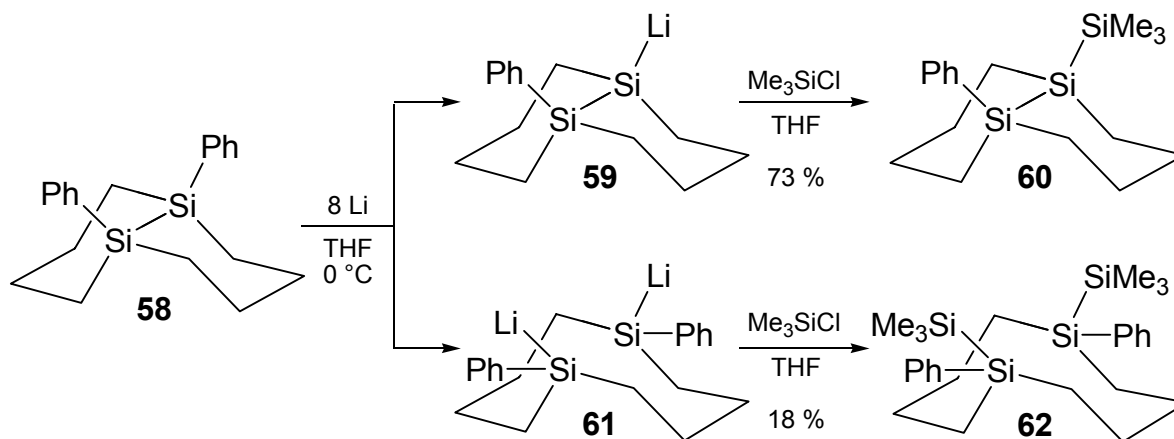
2.1.3.3 Darstellung durch Metathese

Für die Erzeugung metallierter Silane durch Metathese mit Metallsalzen gibt es zwar eine Reihe von Beispielen, jedoch wurden diese Verbindungen meistens nur *in situ* generiert und sofort mit einem Elektrophil umgesetzt. Diese Notwendigkeit für die Metathese ist verständlich, da Silyllithiumverbindungen aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine geringere Selektivität in Umsetzungen zeigen und damit nicht immer zum gewünschten Produkt führen. Als Beispiel für eine solche Metathese kann die Reaktion von Lithiosilanen des Typs $R_2R'SiLi$ (**M**) mit $MgBr_2$ zu den Silylmagnesium-Reagenzien **N** genannt werden (Schema 2.23).[58]



Schema 2.27

Auch *K. Tamao* und Mitarbeiter konnten die Bildung einer Silyllithiumverbindung durch reduktive Spaltung einer Silicium-Kohlenstoff-Bindung mit einem achtfachen Überschuss an Lithium beobachten, allerdings ebenfalls an einem sehr speziellen System, nämlich *cis*-1,6-Diphenyl-1,6-disilabicyclo[4.4.0]decan (**58**). Hier kommt es unter den gewählten Bedingungen als Konkurrenzreaktion auch zur Spaltung der zentralen Si-Si-Bindung.[64] Die in einem Verhältnis von ungefähr 4:1 generierten Lithiosilane **59** und **61** konnten durch Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan nachgewiesen werden (Schema 2.28).



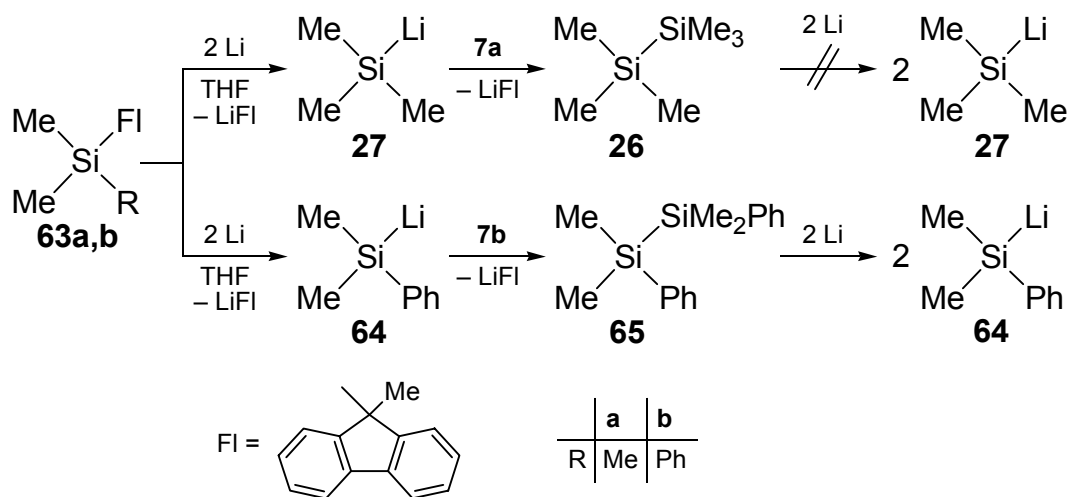
Schema 2.28

Ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachteten die Autoren auch an dem um zwei Methylengruppen vergrößerten Bicyclus *cis*-1,7-Diphenyl-1,7-disilabicyclo[5.5.0]dodecan.[64]

Alle bisher gezeigten Beispiele haben eine Schwäche, denn in allen Fällen gelingt die Si-C-Spaltung nur für relativ spezielle Systeme, d. h. keines dieser Beispiele er-

möglicht eine Variation der Substituenten am Silicium-Zentrum. Darüber hinaus lassen sich die synthetisch wertvollen Metallotriphenylsilane **19** und **52** einfacher durch die Direktsynthese aus Chlortriphenylsilan (vgl. Kap. 2.1.1) oder die Si–Si-Bindungsspaltung Hexaphenyldisilans (vgl. Kap. 2.1.2) ohne Bildung eines zweiten metallierten Systems erzeugen. Um Metallosilane mit einer flexibleren Wahlmöglichkeit der Reste am Silicium-Zentrum darzustellen, werden also andere Vorstufen benötigt.

Frühere Untersuchungen aus dem eigenen Arbeitskreis[26] hatten gezeigt, dass die 9-Methylfluorenyl-substituierten Silane **63a** und **63b** durch reduktive Spaltung mit Lithium in THF in die Silyllithiumverbindungen **27** und **64** überführt werden können. Es ist davon auszugehen, dass der aromatische Fluorenylrest den Elektronentransfer vom Metall unterstützt, da er eine intermediär entstehende radikal-anionische Spezies durch elektronische Delokalisierung stabilisieren kann. Nach Übertragung des zweiten Elektrons kommt es zur Spaltung der Si–C-Bindung und damit zur Bildung der lithiierten Silane **27** und **64**. Diese konnten durch Abfangreaktionen mit Chlorsilanen nachgewiesen werden (Schema 2.29).

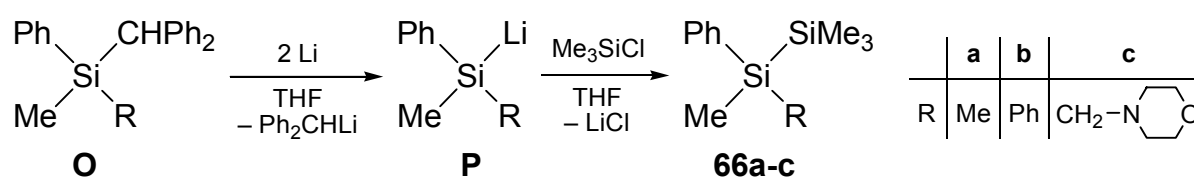


Schema 2.29

Allerdings hat die Analyse der erhaltenen Produkte (neben den erwarteten Abfangprodukten der Verbindungen **27** und **64** konnten auch die Disilane **26** und **65** nachgewiesen werden) gezeigt, dass die Lithiosilane **27** und **65** mit den Ausgangsverbindungen **63a** bzw. **63b** reagieren, was zu einem signifikanten Produktverlust führt. So konnten die erwarteten Abfangprodukte nur in Ausbeuten von 20 % (Abfangprodukt von **27**) und 13 % (Abfangprodukt von **64**) isoliert werden. Zwar kann im

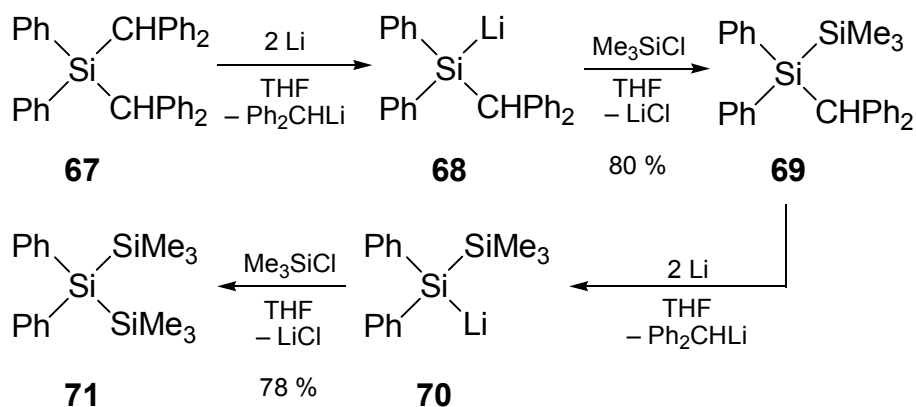
Falle der Reaktion, ausgehend von dem 9-Methylfluorenyl-substituierten Silan **63b**, das gebildete Nebenprodukt wieder durch überschüssiges Lithium gespalten werden, doch kommt es bei der Synthese ausgehend von **63a** zur Bildung von (unter diesen Bedingungen unreaktivem) Hexamethyldisilan (**26**). Somit hat sich diese Methode zur Darstellung von Lithiosilanen als nicht brauchbar erwiesen.

Neben 9-Methylfluorenyl- sind auch Diphenylmethyl-substituierte Systeme potentielle Vorstufen für Silyllithiumverbindungen. *J. Hörnig* aus dem eigenen Arbeitskreis konnte zeigen, dass die Silane des Typs **O** mit Lithium in THF zu den lithiierten Systemen vom Typ **P** reagieren.[65,66] Auch hier ist davon auszugehen, dass das aromatische System des Diphenylmethyl-Substituenten zunächst ein Elektron aufnimmt und durch Delokalisierung stabilisiert. Nach Übertragung des zweiten Elektrons kommt es dann zum Bruch der Si-C-Bindung und zur Bildung der lithiierten Silane des Typs **P** (Schema 2.30). Diese konnten durch Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan in Form der Disilane **66a-c** in guten Ausbeuten nachgewiesen werden (Ausbeute von **66a**: 70 %; Ausbeute von **66b**: 83 %; Ausbeute von **66c**: 89 %).



Schema 2.30

Die Diphenylmethyl-substituierten Silane des Typs **O** stellen damit wirkungsvolle Silyl-Anionen-Synthesebausteine dar. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde auch ein Silyldianion-Synthesebaustein in Form des Organosilans **67** aufgebaut. Diese Verbindung erlaubt die sequentielle Abspaltung der Diphenylmethyl-Substituenten und wurde exemplarisch, wie in Schema 2.31 gezeigt, mit Chlortrimethylsilan zum symmetrischen Trisilan **71** umgesetzt. Damit ist nach zweimaliger Reaktion mit demselben Chlorsilan der Aufbau symmetrischer Trisilane, wie **71**, möglich, während die Verwendung unterschiedlicher Chlorsilane in beiden Abfangreaktionen zur Bildung von unsymmetrischen Trisilanen führt.



Schema 2.31

J. Hörnig konnte die Vielseitigkeit dieser Methode durch die exemplarische Darstellung des Systems **71** belegen, welches durch zwei Si-C-Spaltungsschritte und zwei Abfangreaktionen mit Chlortrimethylsilan aus dem Tetraorganosilan **67** entsteht.[65,66]. Die Verbindungen **69** und **71** wurden in Ausbeuten von 80 % bzw. 78 % erhalten.

2.1.5 Methode 5: Deprotonierung von Silanen mit Basen

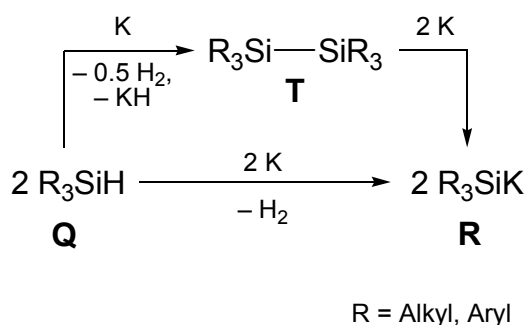
Im Gegensatz zur Darstellung von Organometallverbindungen ist die Deprotonierung keine häufig eingesetzte Reaktion zur Erzeugung metallierter Silane. R. J. P. Corriu *et al.* haben gezeigt, dass es nur unter speziellen Bedingungen möglich ist, von einem Silan des Typs **Q** ein Proton zu entfernen: Dazu ist mindestens Raumtemperatur und die Gegenwart bestimmter Basen zusammen mit stark koordinierenden Additiven, wie z. B. HMPTA oder Kronenethern erforderlich (Schema 2.32).[6]



Schema 2.32

Das Entweichen von Wasserstoff unterstützt die Bildung der metallierten Silane des Typs **R**, was durch Abfangreaktionen mit D_2O in Form guter Ausbeuten bestätigt wird. Dennoch ist die Deprotonierung keine gängige Methode zur Darstellung von Silylkaliumverbindungen, denn bei den höheren Temperaturen müssen die Reaktionszeiten kurz gehalten werden, um eine Zersetzung des metallierten Silans zu verhindern. Außerdem lässt sich Triphenylsilylkalium (**52**) einfacher durch die Direktsynthese aus Chlortriphenylsilan (vgl. Kap. 2.1.1) oder die Si–Si-Bindungsspaltung von Hexaphenyldisilan (vgl. Kap 2.1.2) generieren.

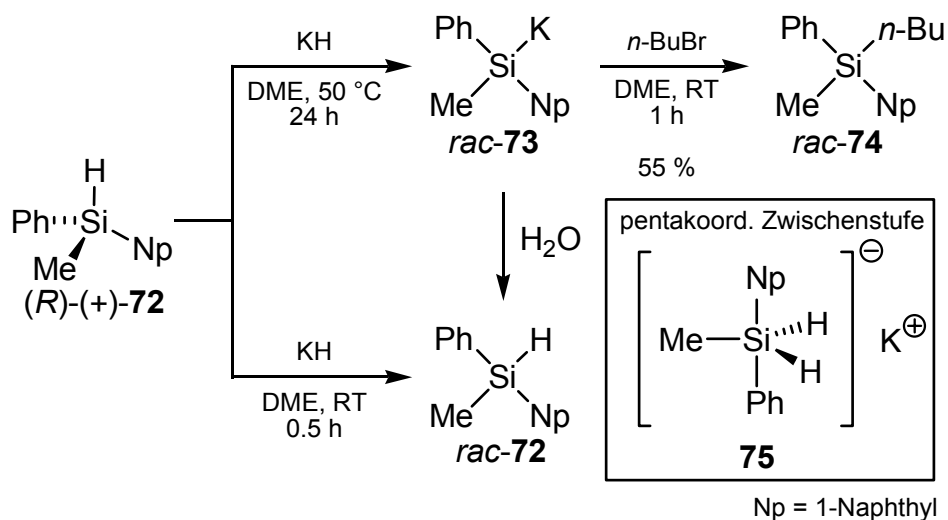
Neuere Untersuchungen von *M. Oestreich et al.* und *C. Marschner et. al.* zeigen jedoch, dass der von *R. J. P. Corriu et al.* beschriebene Mechanismus der Reaktion kritisch zu hinterfragen ist. Bei der erneuten Umsetzung von Silanen des Typs **Q** mit Kaliumhydrid konnten keine Anzeichen für eine erfolgreiche Deprotonierung des Systems beobachtet werden. Die von *R. J. P. Corriu et al.* beschriebene Bildung von Silylkaliumverbindungen des Typs **R** aus Silanen **Q** unter Entweichen von Wasserstoff kann jedoch auch durch metallisches Kalium, welches noch im Kaliumhydrid vorhanden ist, verursacht werden. Über eine Folgereaktion mit der Ausgangsverbindung **Q** können dabei intermediär Disilane des Typs **T** entstehen, welche im Anschluss von überschüssigem Kalium wieder zur Silylkaliumverbindung **R** gespalten werden (vgl. Schema 2.33).[67]



Schema 2.33

Um den Mechanismus der Deprotonierung von Silanen genauer aufzuklären, untersuchten *R. J. P. Corriu* und Mitarbeiter die Umsetzung des enantiomerenangereicherten Silans (*R*)-(+)-**73** mit Kaliumhydrid bei verschiedenen Temperaturen in DME.[68] Dabei wurde innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur lediglich eine rasche Racemisierung, aber kein Anzeichen einer Deprotonierung von (*R*)-(+)-**73** beobachtet. Wurde die Umsetzung bei höherer Temperatur (50 °C) durchgeführt,

konnte erst nach einer Reaktionszeit von 24 h eine signifikante Deprotonierung des Silans (*R*)-(+)-**72** festgestellt werden. Anschließende Abfangreaktionen mit H₂O und *n*-Butylbromid ergaben die racemischen Silane *rac*-**72** und *rac*-**74** (Schema 2.34).



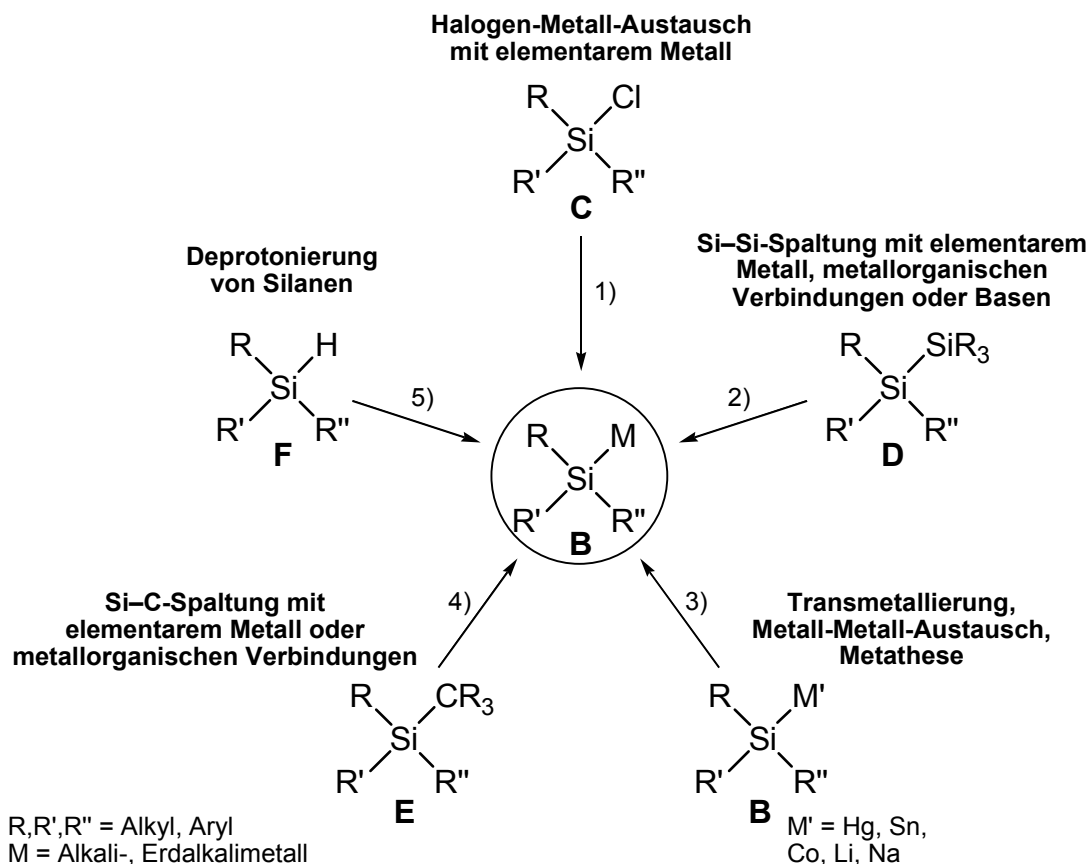
Schema 2.34

Auf der Basis weiterer Studien der Reaktion von (*R*)-(+)-**72** mit LiAlH₄ und LiAlD₄ postulieren die Autoren das Auftreten der pentakoordinierten Zwischenstufe **75**, um die rasche Racemisierung des Silans (*R*)-(+)-**72** erklären zu können. Die Deprotonierung verläuft zu langsam, so dass (*R*)-(+)-**72** bereits vollständig racemisiert ist, bevor ein Proton entfernt werden kann.[68] Jedoch sind auch diese Beobachtungen kritisch zu hinterfragen, da alle neueren Versuche, Silylkaliumverbindungen durch Deprotonierung darzustellen, fehlschlagen.[67] Darüber hinaus wäre im Falle der erfolgreichen Darstellung enantiomerenangereicherter Metallosilane durch Deprotonierung von Silanen die Racemisierung des Silans eine unerwünschte Konkurrenzreaktion, welche diese Methode für eine weitere Anwendung unbrauchbar macht.

2.1.6 Fazit

Die Darstellung von Silylmetallverbindungen ist im Gegensatz zur Chemie metallierter Kohlenstoffverbindungen von signifikanten Einschränkungen geprägt. Zum einen gelingt die in der Kohlenstoffchemie überaus wichtige Deprotonierung mit starken Basen nicht bei Hydridosilanen (vgl. Kap. 2.1.5). Andererseits sind die breit ange-

wandten Methoden der Umsetzung von Chlorsilanen (Direktsynthese, vgl. Kap. 2.1.1) und Disilanen (vgl. Kap. 2.1.2) mit Metallen, wie z. B. Lithium oder Kalium, beschränkt auf Systeme mit aromatischen Substituenten am Silicium-Zentrum. Außerdem müssen bei diesen Synthesen bestimmte Lösungsmittel (u. a. THF, DME, Amine) eingesetzt werden, wobei die metallierten Silane mit diesen Solventen in vielen Fällen unter Zersetzung reagieren können und damit die Anwendbarkeit dieser beiden Zugangswege weiter limitieren. Zwar gelingt durch andere Reaktionen, wie Transmetallierung, Metall-Metall-Austausch oder die Metathese (vgl. Kap. 2.1.3), die Synthese wichtiger Verbindungen, aber alle diese Austausch-Reaktionen erfordern ein metalliertes Silan als Edukt und scheiden damit als primärer Zugangsweg aus. Die Spaltung von Silicium-Kohlenstoffbindungen mit Metallen (vgl. Kap. 0) ist eine relativ neue Methode, die bisher noch keine breite Anwendung gefunden hat, da auch sie auf spezielle Ausgangsverbindungen beschränkt ist. Alle literaturbekannten Darstellungsmethoden für metallierte Silane sind in Abb. 2.1 zusammengefasst.

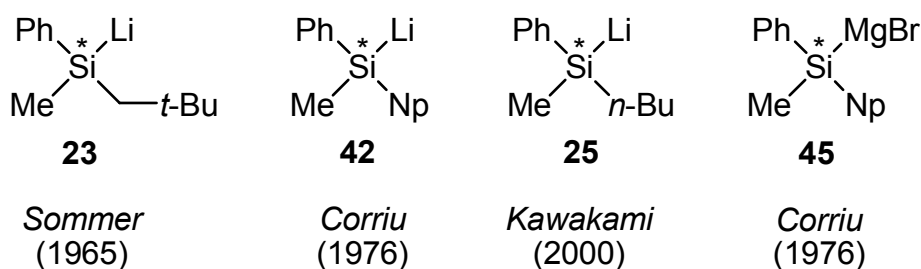


1) 2 M, -2 MCl (M = Li, K, Rb, Cs) 2) 2 M, - R₃SiM (M = Li, K, Rb, Cs); R'Li, - R'SiR₃; R'OM, - R'OSiR₃ (M = Li, Na, K) 3) Transmetallierung: 2 M, - 2 M' (M = Li, Mg); Metall-Metall-Austausch: R'M, - R'M' (M = Li, Mg); Metathese: MX_n, - M'X_n (M = Li, Mg; X = Cl, Br, I) 4) 2 M, - R₃CM (M = Li, K); R'Li, - R'CR₃ 5) KH, - H₂

Abb. 2.1 Literaturbekannte Darstellungsmethoden metallierter Silane des Typs **B**.

2.2 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte metallierte Silane: Darstellung und Reaktionen

Für eine Darstellung enantiomerenangereicherter Silyllithiumverbindungen kommen von den bisher vorgestellten Synthesemethoden nur die **Spaltung von Disilanen** (Si–Si-Bindungsspaltung) oder **Tetraorganosilanen** (Si–C-Bindungsspaltung), sowie der **Metall-Metall-Austausch** in Frage. Eine Direktsynthese, ausgehend von hoch enantiomerenangereicherten Chlorsilanen ist dem heutigen Wissenstand nach nicht möglich, da die Bildung von Disilanzwischenstufen oder die spätere Anwesenheit des bei der Reaktion gebildeten Lithiumchlorids unweigerlich zur Racemisierung des Systems führen würde.[69-71] Die Spaltung von Si–C-Bindungen in racemischen Diphenylmethyl-substituierten Verbindungen lieferte erste vielversprechende Ergebnisse, bedarf aber noch weiterer Analyse.



Np = 1-Naphthyl

Abb. 2.2 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte metallierte Silane.

Das Hauptproblem bei der Synthese enantiomerenangereicherter Metallosilane liegt zunächst im Aufbau geeigneter hoch enantiomerenangereicherter Vorstufen. Diese müssen zum einen einfach und zum anderen in größeren Mengen zugänglich sein. Ihre Darstellung kann entweder durch eine asymmetrische Synthese, ausgehend von entsprechenden chiralen Vorstufen, oder durch Trennung der Stereoisomere racemischer Ausgangsverbindungen erfolgen. Beide Methoden erfordern jedoch einen entsprechend hohen Syntheseaufwand. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass die angewandte Analytik geeignet ist, den stereochemischen Verlauf sämtlicher Transformationen während der Synthese der Vorstufen, der Umsetzung zum enantiomerenangereicherten Metallosilan und dessen Folgereaktionen mit ausgewählten Elektrophilen, lückenlos aufzuklären. Diese Einschränkungen erklären, warum in der

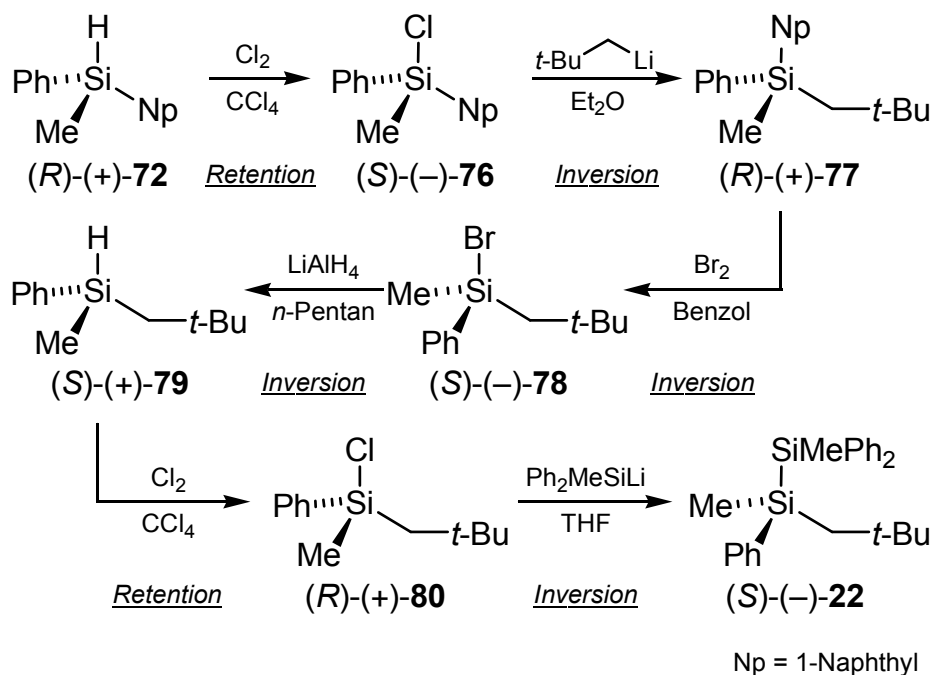
Fachliteratur bis zum heutigen Tage lediglich über vier verschiedene enantiomerenangereicherte Metallosilane berichtet wurde (Abb. 2.2).

2.2.1 Darstellung von enantiomerenangereichertem Lithiomethyl(*neo*-pentyl)phenylsilan (**23**) durch Spaltung des Disilans (S)-(-)-**22**

Die erste in der Literatur erwähnte enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung (*R*)-**23** stammt von *L. H. Sommer et al.* aus dem Jahr 1965 und wurde durch Spaltung des enantiomerenangereicherten Disilans (S)-(-)-**22** mit Lithium in THF dargestellt. Die Synthese von (S)-(-)-**22** war mit einem sehr großen synthetischen Aufwand verbunden, wobei die Hauptschwierigkeit in der exakten Bestimmung der absoluten Konfigurationen aller bei der Synthese auftretenden Zwischenprodukte und damit in der Aufklärung des stereochemischen Verlaufs lag.

Die Reaktionsfolge (vgl. Schema 2.35) beginnt mit dem optisch aktiven Silan (+)-**73**, das durch Racematspaltung von *rac*-Methoxymethyl-1-naphtylphenylsilan mit (-)-Menthol und Reduktion mit LiAlH₄ erhalten werden konnte.[72] Die absolute Konfiguration (*R*) des Silans (+)-**73** konnte zu einem späteren Zeitpunkt mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch Verfeinerung beider Enantiomere und anschließendem Vergleich der R-Werte eindeutig zugeordnet werden.[73] Durch Chlorierung von (*R*)-(+)-**73** mit Chlorgas in Tetrachlormethan konnte das Chlorsilan (S)-(-)-**77** dargestellt werden, wobei der stereochemische Verlauf dieser Umwandlung von *L. H. Sommer* und Mitarbeitern unter Anwendung der *Fredga*-Methode² als Retention der Konfiguration bestimmt wurde.[72,75,76]

² Die *Fredga*-Methode ermöglicht die Zuordnung der relativen Konfiguration zwischen zwei optisch aktiven Substanzen mit ähnlicher Struktur. *Mislow* hat diese Methode häufig angewandt, und der hier beobachtete Fall ist *Mislow's* „Fall 2“, für den gilt, dass optische Isomere zweier isomorpher Substanzen „feste Lösungen“ ergeben, wenn sie die gleiche Konfiguration besitzen und ein eutektisches Gemisch, falls sie unterschiedliche Konfigurationen aufweisen (siehe auch [74]).

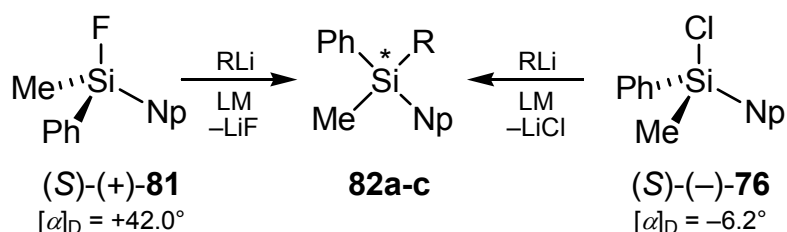


Schema 2.35

Im nächsten Schritt wurde das Chlorsilan (S)-(-)-76 mit Neopentyllithium in Diethylether unter Bildung von (R)-(+)-77 umgesetzt. Diese Reaktion verläuft nach Aussage der Autoren S_N2-artig unter Inversion am stereogenen Silicium-Zentrum, da ähnliche Reaktionen zwischen starken Nucleophilen und optisch aktiven Silanen mit guten Abgangsgruppen ebenfalls unter Inversion verliefen.[76-78] Allerdings ist diese Aussage nicht eindeutig belegt, denn von *L. H. Sommer* und Mitarbeitern durchgeführte Untersuchungen zu diesem Sachverhalt liefern widersprüchliche Ergebnisse (Schema 2.36).[78] Darüber hinaus kann an dieser Stelle ein signifikanter Verlust der Enantiomerenreinheit durch Racemisierung des Chlorsilans (S)-(-)-76 – verursacht von bei der Umsetzung mit Neopentyllithium gebildetem Lithiumchlorid – nicht eindeutig ausgeschlossen werden. So ist aus anderen Untersuchungen bekannt, dass enantiomerenangereicherte Chlorsilane in Gegenwart von Chloridionen innerhalb weniger Minuten vollständig racemisieren können.[67,70,79]

Die Reaktionen der optisch aktiven Silane (S)-(-)-76 und (S)-(+)-Fluormethyl-1-naphthylphenylsilan [(S)-(+)-81] [gleiche Konfiguration wie (S)-(-)-76 durch die *Fredga*-Methode bestimmt] mit diversen Organolithiumverbindungen (*i*-PrLi, *n*-BuLi, 9-Fluorenyllithium) liefern die optisch aktiven Organosilane **82a-c** (Schema 2.36). Der Vergleich der [α]_D-Werte von **82a**, erhalten ausgehend vom Chlorsilan (S)-(-)-76 zeigt, dass der stereochemische Verlauf der Reaktion gegensätzlich ist als bei der

Darstellung von **82a** ausgehend vom Fluorsilan (S)-(+)-**81**. Ein analoges Verhalten findet sich auch bei den beiden Reaktionen zur Bildung von **82b**. Die Autoren führen diesen Sachverhalt auf zwei verschiedene Reaktionsmechanismen für das Chlor- und Fluorsilan zurück. Widersprüchlich ist allerdings die Tatsache, dass die Reaktionen von (S)-(-)-**76** und (S)-(+)-**81** mit 9-Fluorenyllithium das Produkt **82c** in gleicher absoluter Konfiguration liefern. Außerdem wurden bei den Darstellungen von **82b** unterschiedliche Lösungsmittel verwendet (Diethylether und *n*-Pentan; vgl. Schema 2.36), was eine korrekte Beurteilung zusätzlich erschwert.



Reaktion ausgehend von

	R	(S)-(+)- 81		(S)-(-)- 76	
		$[\alpha]_{\text{D}}$	LM	$[\alpha]_{\text{D}}$	LM
82a	<i>i</i> -Pr	+6.4°	<i>n</i> -Pentan	-2.2°	<i>n</i> -Pentan
82b	<i>n</i> -Bu	-3.1°	Et ₂ O	+2.3°	<i>n</i> -Pentan
82c	Fl	-21.0°	Benzol	-6.4°	Benzol

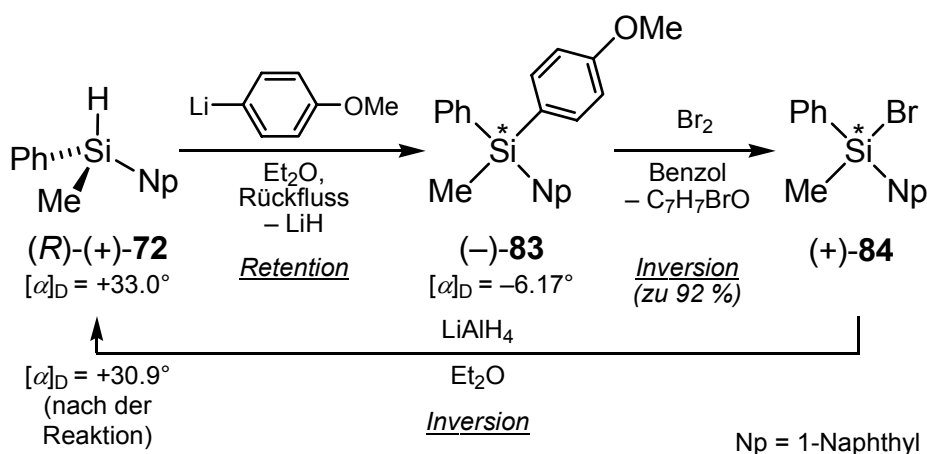
Np = 1-Naphthyl
Fl = 9-Fluorenyl

Schema 2.36

Diese Untersuchung zeigt eine zusätzliche Schwäche der von *L. H. Sommer* und Mitarbeitern verwendeten analytischen Methoden, denn die Bestimmung der Drehwerte ohne genaue Kenntnis der Referenzwerte der enantiomerenreinen Verbindungen ermöglichte keine Aussage über die Höhe des Enantiomerenverhältnisses (e.r.) der gebildeten Produkte. Auffällig ist dies hier, da die Synthese von **82a-c**, ausgehend vom Fluorsilan (S)-(+)-**81**, durchgehend betragsmäßig größere Werte für $[\alpha]_{\text{D}}$ ergab, als wenn die Reaktion vom Chlorsilan (S)-(-)-**76** ausgeht.[78]

Zur Darstellung des Bromsilans (S)-(-)-**78** wurde die 1-Naphthylgruppe mit Br₂ in Benzol abgespalten, wobei (S)-(-)-**78** nicht isoliert wurde, sondern sofort durch Reduktion mit LiAlH₄ zum Silan (S)-(+)-**79** umgesetzt wurde (Schema 2.35). *L. H. Sommer et al.* bestimmten für die Abspaltung des 1-Bromnaphthalins Inversion der

Konfiguration am Silicium-Zentrum, obwohl zum Zeitpunkt der Synthese keine Messung der optischen Aktivität von (S)-(-)-**78** vorgenommen wurde.[72,80]³ Der stereochemische Verlauf wurde durch Vergleich mit der Reaktion des optisch aktiven (4-Methoxyphenyl)methyl-1-naphthylphenylsilans (-)-**83** (unter Abspaltung von 4-Bromanisol) zu Brommethyl-1-naphthylphenylsilan (+)-**84** (Schema 2.37) begründet, bei der Inversion der Konfiguration zu 92 % beobachtet wurde.[82]⁴



Schema 2.37

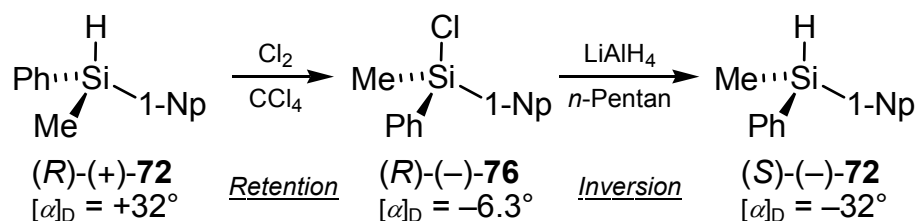
Allerdings wurde auch hier das Bromsilan (+)-**84** nicht isoliert und charakterisiert, sondern sofort mit LiAlH_4 zum Silan (R)-(+)-**72** reduziert. Der ermittelte stereochemische Verlauf bei der Bildung von (+)-**84** (Inversion der Konfiguration) basiert daher auf der Annahme, dass die Umsetzungen von (R)-(+)-**72** nach (-)-**83** unter Retention und die Reduktion von (+)-**84** mit LiAlH_4 unter Inversion der Konfiguration verlaufen sollten. Weiterhin fällt auf, dass die Abspaltung der Anisolgruppe nicht selektiv ist, denn in der Reaktionsmischung kam es unter diesen Bedingungen auch zur Bildung von 1-Bromnaphthalin und Anisol, was zur Reduktion der Gesamtausbeute führt.[82]

Die sofortige Reduktion des Bromsilans (S)-(-)-**78** mit LiAlH_4 in *n*-Pentan zum Silan (S)-(+)-**79** verläuft unter Inversion der Konfiguration (vgl. Schema 2.35), gefolgt von

³ Erst zwei Jahre nach der Synthese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **23** gelang es für die Reaktion von (R)-(+)-**77** nach (S)-(-)-**78** Inversion der Konfiguration zu 82 % und einen $[\alpha]_{\text{D}}$ -Wert für (-)-**78** (-10.1°) zu bestimmen[81]

⁴ Zur Zeit dieser Arbeiten war es üblich, die Stereoselektivität von Reaktionen in Prozent Retention oder Prozent Inversion anzugeben. Dieser Zahlenwert ist identisch mit dem in der heutigen Zeit gebräuchlichen Enantiomerenverhältnis (e.r.) eines erhaltenen Produktes. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Rahmen dieser Arbeit durchgehend der e.r.-Wert verwendet.

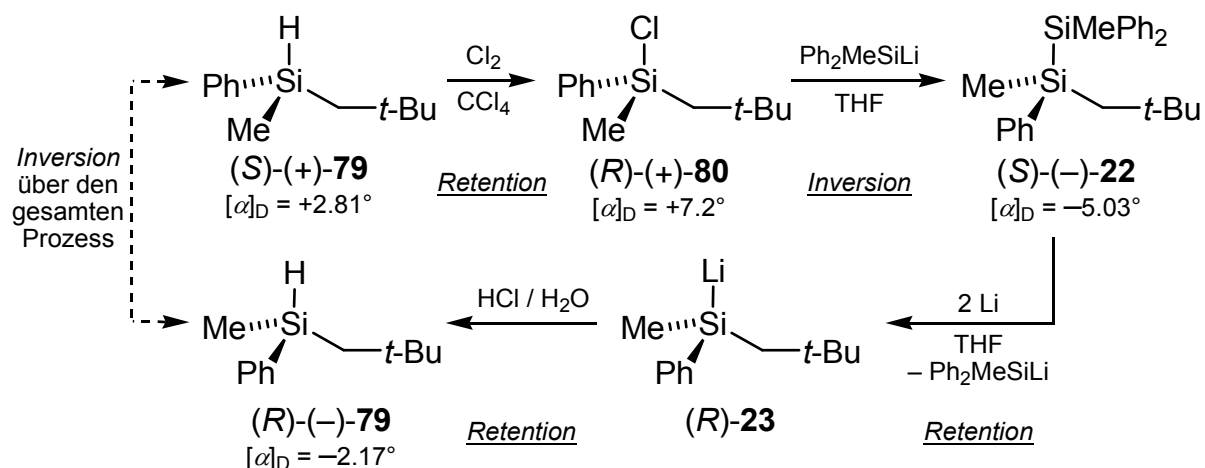
der Umwandlung in das Chlorsilan (S)-(+)-**80** unter Erhalt der Konfiguration. *L. H. Sommer* und Mitarbeiter begründen den stereochemischen Verlauf dieser beiden Reaktionen zusätzlich durch den Analogieschluss aus einem bekannten Walden-Zyklus des Silans (R)-(+)-**72** (Schema 2.38).[83] Die Chlorierung von (R)-(+)-**72** zur Verbindung (S)-(-)-**76** und die anschließende Hydrierung zum Silan (S)-(-)-**72** ergaben entgegengesetzte Konfigurationen, da die Drehwerte von **72** vor und nach dem Walden-Zyklus unterschiedliche Vorzeichen besitzen. ($[\alpha]_D$ -Werte vgl. Schema 2.38) Durch Kenntnis der absoluten Konfiguration des Silans **72** und mit Hilfe der Ergebnisse aus der Fredga-Methode ordneten die Autoren der Chlorierung Retention und der Hydrierung Inversion der Konfiguration zu.



Schema 2.38

Ein ähnlicher Walden-Zyklus konnte auch für die Umwandlung des Silans (+)-**79** über (+)-**80** zur Ausgangsverbindung (-)-**79** beobachtet werden[80]. Die gesammelten Untersuchungen lassen zwar die Aussage zu, dass das Silan **79** am Ende aller Transformationen die entgegengesetzte Konfiguration besitzt, ermöglichen aber keine eindeutige Übertragung auf die in Schema 2.35 dargestellte Reaktionsfolge des Bromsilans (S)-(-)-**78** über (S)-(+)-**79** nach (R)-(+)-**80**.

Die anschließende Umsetzung mit Lithiomethyldiphenylsilan in THF liefert das Disilan (S)-(-)-**22**, wobei diese Reaktion laut *L. H. Sommer et al.*, wie zuvor die Bildung von (R)-(+)-**77** aus (S)-(-)-**76**, unter Inversion der Konfiguration verläuft (vgl. Schema 2.39)-[10] Auch an dieser Stelle ist eine teilweise Racemisierung des Chlorsilans (R)-(+)-**80** durch bei der Umsetzung mit Lithiomethyldiphenylsilan gebildetes Lithiumchlorid denkbar, was zu einem signifikanten Verlust der Enantiomerenreinheit von (S)-(-)-**22** führen kann.



Schema 2.39

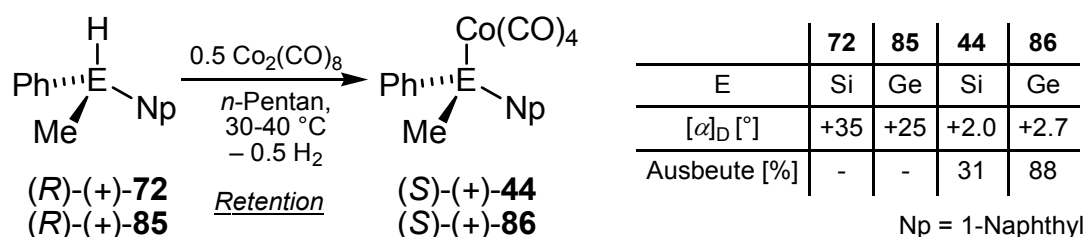
Ausgehend von (S)-(-)-**22** konnte anschließend das optisch aktive Lithiosilan **23** durch Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium in THF erzeugt werden. Der Nachweis für die erfolgreiche Bildung von **23** geschah durch sofortige Abfangreaktion mit wässriger HCl in Form des optisch aktiven Silans (R)-(-)-**79**. Damit verläuft der Gesamtprozess, ausgehend von (S)-(+)-**79**, unter Inversion der Konfiguration, wobei die Analyse der $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte von (R)-(-)-**79** allerdings einen Verlust der optischen Aktivität um 23 % zeigte. Zur Begründung des stereochemischen Verlaufs ordneten die Autoren zunächst den ersten beiden Reaktionsschritten Retention [Chlorierung von (S)-(+)-**79**] und Inversion [Hydrierung von (S)-(+)-**80**] der Konfiguration zu (Begründung siehe oben). Die Abfangreaktion des Lithiosilans (R)-**23** verläuft laut *L. H. Sommer et al.* unter Erhalt der Konfiguration am Silicium, da es sich dabei um einen „elektrophilen Austausch ohne spezielle Merkmale“^[10] handelt. Damit muss nach Aussage der Autoren, die Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans (R)-(-)-**22** ebenfalls unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum verlaufen. Diese Argumentation basiert allerdings lediglich auf einer Serie von Annahmen, da der stereochemische Verlauf wichtiger Transformationen, wie zuvor ausgeführt wurde, nicht sicher aufgeklärt werden konnte. Vor allem der von den Autoren für die Abfangreaktion des Lithiosilans (R)-**23** mit wässriger HCl angegebene stereochemische Verlauf (Retention) ist kritisch zu betrachten, da diese Reaktion die erste Umsetzung einer enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung darstellt.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen von *L. H. Sommer et al.* eine Reihe von Schwächen. Beispielsweise wurde der stereochemische Verlauf einiger Transformationen nicht ausreichend aufgeklärt und beruht auf Annahmen aus den

Reaktionen ähnlicher Verbindungen. So wurde z. B. der Umsetzung der Chlorsilane (S)-(-)-**76** mit *neo*-Pentyllithium bzw. (R)-(+)-**80** mit Ph₂MeSiLi Inversion der Konfiguration auf der Basis von Vergleichsreaktionen zugeordnet. Außerdem wurde eine mögliche Racemisierung der Chlorsilane (S)-(-)-**76** bzw. (R)-(+)-**80**, welche durch die Anwesenheit von Chloridionen verursacht werden kann, von den Autoren nicht berücksichtigt. Weiterhin haben die Autoren das enantiomerenangereicherte Lithiosilan (R)-**23** nie mit anderen Elektrophilen (z. B. Chlorsilanen) umgesetzt, um weitere Informationen zur Reaktivität und zum stereochemischen Verlauf zu bekommen. Ebenfalls zu bemängeln ist die Tatsache, dass die Stereoselektivität der Transformationen nur durch die Bestimmung von Drehwerten erfolgte. Da zusätzlich die Enantiomerenreinheit wichtiger Ausgangs- oder Zwischenverbindungen wie z. B. (S)-(+)-**79** (vgl. Schema 2.39) nicht bestimmt wurde, können keine exakten Aussagen über die Stereoselektivität der einzelnen Reaktionen getroffen werden. In diesem Zusammenhang bleibt auch völlig unklar, an welcher Stelle der in Schema 2.39 abgebildeten Gesamtreaktion zur Synthese der Silyllithiumverbindung (R)-**23** [von (S)-(+)-**79** nach (R)-(-)-**80**] der entscheidende Verlust der optischen Aktivität (Gesamtverlust mindestens 23 %) auftrat.

2.2.2 Darstellung der Metallomethyl-1-naphthylphenylsilane **42** und **45** durch Cobalt-Metall-Austausch

Neben der Si-Si-Bindungsspaltung lässt auch die Umsetzung enantiomerenangereicherter Silylcobalt-Komplexe mit Organometallverbindungen, wie Alkylolithium- oder Grignardreagenzien die Synthese enantiomerenangereicherter metallierter Silane zu. Als Vorstufe fungiert hier der Silylcobalt Komplex **44**, der von *R. J. P. Corriu* und Mitarbeitern ausgehend vom Silan (R)-(+)-**72** dargestellt wurde (Schema 2.40).[55,56]

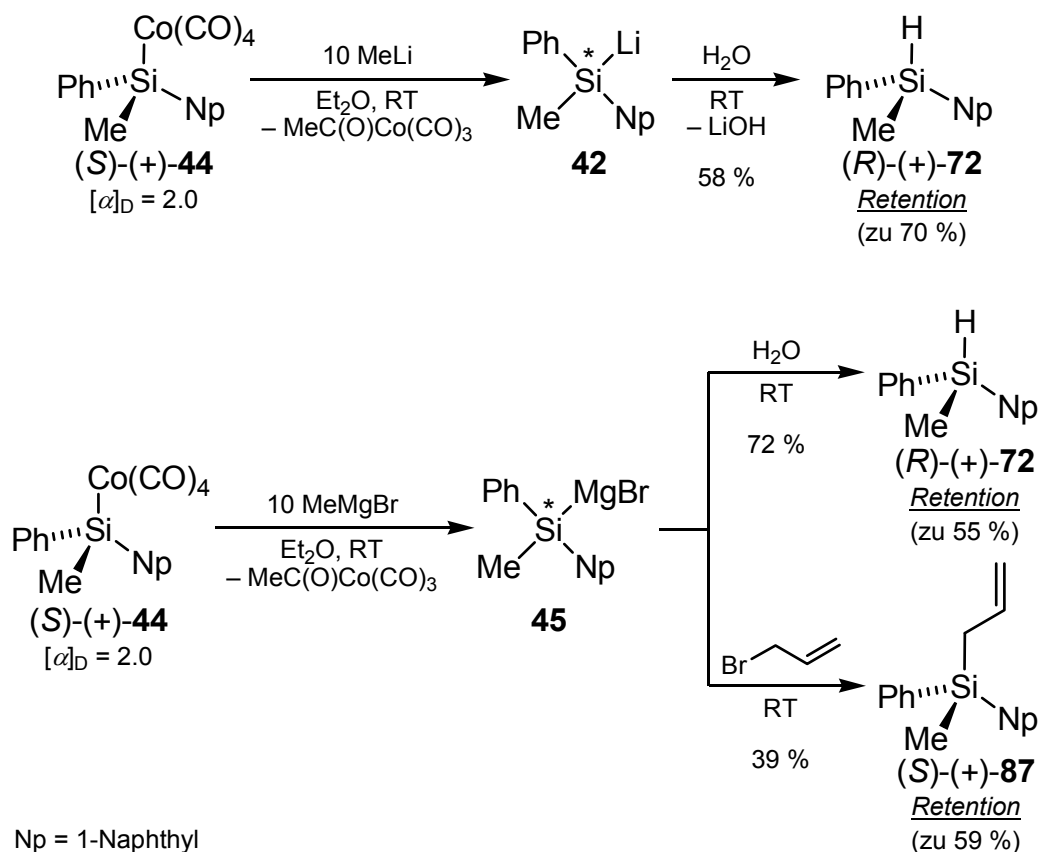


Schema 2.40

Die Synthese und Folgereaktionen beider Enantiomere von **44** wurde zuvor durch *L. H. Sommer et al.* beschrieben, die den stereochemischen Verlauf von Hydrosilylierungsreaktionen mit Hilfe des optisch aktiven Silans (S)-(-)-**72** untersucht haben.[84] Die Reaktion von (S)-(-)-**72** mit Dicobaltoctacarbonyl zum optisch aktiven Silylcobaltkomplex (-)-**44** und dessen anschließende Umsetzung mit Triethylsilan zurück zum Silan (S)-(-)-**72** verläuft nach Angabe der Autoren sowohl insgesamt als auch für beide Reaktionsschritte unter Erhalt der Konfiguration am Silicium. Dazu wurden mögliche Übergangszustände für die Bildung des Silylcobaltkomplexes **44** und den darauf folgenden Austausch der Silylgruppe postuliert – ein endgültiger Beweis für diese Annahme wurde von *L. H. Sommer et al.* nicht gegeben.[84]

In ihren Arbeiten berufen sich *R. J. P. Corriu et al.* auf die Ergebnisse von *L. H. Sommer*[84] und geben die absolute Konfiguration des Silans (+)-**44** mit (S) an.[56] Diese Annahme stützt sich zusätzlich auf Untersuchungen an der zu (+)-**44** analogen Germaniumverbindung (+)-**86**, welche ausgehend von dem German (R)-(+)-**85** (gleiche relative Konfiguration wie (R)-(+)-**72** bestätigt mittels der Fredga-Methode[85]) dargestellt werden konnte. Die absolute Konfiguration (S) am stereogenen Germanium-Zentrum in (+)-**86** wurde mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (vgl. Schema 2.40).[86] Nach der Darstellung wurde die optische Reinheit des Silylcobaltkomplexes **44** auf einen Wert größer 95 % durch kalorimetrische Untersuchungen nach der Methode von *C. Fouquey*[87] bestimmt.

Zur Darstellung der metallierten Silane **42** und **45** wurde der Komplex **44** mit der zehnfachen Menge an Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Trotz dieses hohen Überschusses wurden weder die Silyllithiumverbindung **42** noch die Silylmagnesiumverbindung **45** in hohen Ausbeuten erzeugt, denn nach Abfangreaktion mit Wasser oder Allylbromid und anschließender chromatographischer Aufarbeitung konnten signifikante Mengen an Silanol nachgewiesen werden. Die Autoren sehen dies als Beleg für die unvollständige Bildung der metallierten Silane **42** und **45**. [56] Jedoch kann das Silanol auch durch die Hydrolyse des Abfangproduktes (R)-(+)-**72** entstanden sein (Schema 2.41).



Schema 2.41

Die Stereoselektivität der Transformationen wurde nach Bestimmung der Drehwerte der Abfangprodukte (R)-(+)-72 und (S)-(+)-87 durch Vergleich mit Literaturwerten bestimmt. R. J. P. Corriu und Mitarbeiter schreiben dem Reaktionsverlauf der Gesamtreaktion, ausgehend von (S)-(+)-44 über die Metallosilane 42 bzw. 45 zu den Abfangprodukten (R)-(+)-72 und (S)-(+)-87, Retention der Konfiguration zu. Auf den stereochemischen Verlauf der Einzelschritte nehmen die Autoren im Text zwar keinen Bezug, zeigen aber in den Darstellungen zweifache Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum.[56] Wie die Autoren zu diesen Ergebnissen kommen, bleibt unklar, denn in den Arbeiten fehlen entscheidende Angaben, wie z. B. die ermittelten Drehwerte der Abfangprodukte.

Weiterhin wurde bei keiner der in Schema 2.41 beschriebenen Reaktionen eine besonders hohe Stereoselektivität beobachtet, denn das höchste Enantiomerenverhältnis aller untersuchten Gesamtreaktionen lag bei 70:30 (vgl. Tab. 2.1). Die geringen e.r.-Werte bei den Reaktionen der Silylmagnesiumverbindung 45 werden von R. J. P. Corriu *et al.* entweder auf eine unselektive Spaltung der Si–Co-Bindung oder auf eine Racemisierung von 45 zurückgeführt.[23] Zudem ist nicht eindeutig, wie

die Autoren die Selektivität der Abfangreaktion mit Allylbromid bestimmt haben, denn auch hier wurde weder ein ermittelter Drehwert für das Abfangprodukt noch ein Referenzwert für das Silan (S)-(+)-**87** in enantiomerenreiner Form angegeben (vgl. Schema 2.41 und Tab. 2.1).[56]

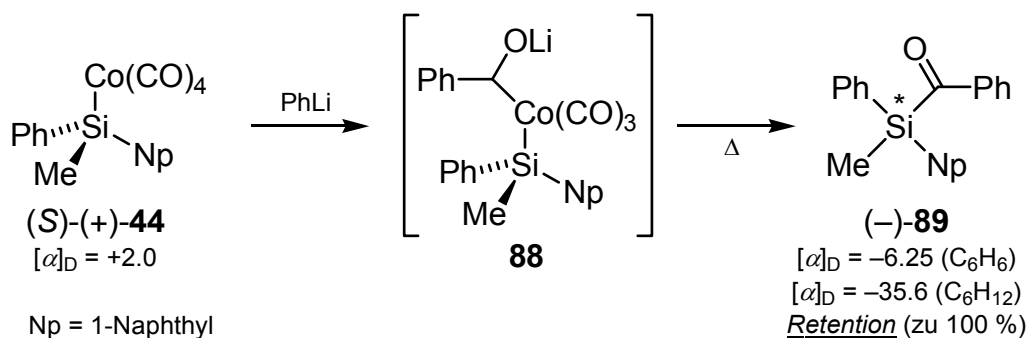
Neben Methyllithium wurde ebenfalls die Reaktion von **44** mit den *n*-Butyllithium und Phenyllithium untersucht. Im Falle von *n*-Butyllithium konnte nach der Abfangreaktion mit Wasser nur ein vollständig racemisiertes Produkt (e.r. = 50:50) (vgl. Tab. 2.1) festgestellt werden, während es bei Verwendung von Phenyllithium erst gar nicht zur Bildung eines Lithiosilans kam. Allerdings wurde hier im Gegensatz zu den anderen Reaktionen lediglich ein Äquivalent an Phenyllithium eingesetzt.

Tab. 2.1 Zusammenfassung der Untersuchungen von *R. J. P. Corriu*.

Metallorganisches Reagenz	Abfangreaktion mit	Produkt	e.r.	Ausbeute [%] ^a
MeLi	H ₂ O	(<i>R</i>)-(+)- 72	70:30	58
MeMgBr	H ₂ O	(<i>R</i>)-(+)- 72	55:45	72
MeMgBr	CH ₂ CHCH ₂ Br	(<i>R</i>)-(+)- 87	59:41	39
<i>n</i> -BuLi	H ₂ O	(<i>R</i>)-(+)- 72	50:50	63

^a Nach Abfangreaktion mit H₂O / Allylbromid

Die Bildung der metallierten Siliane, ausgehend vom Komplex (S)-(+)-**44** wird von *R. J. P. Corriu et al.* wie folgt beschrieben. Zunächst kommt es zu einem nucleophilen Angriff des metallorganischen Reagenzes an einen Carbonylliganden, dann wird nach einer Umlagerung der Silylrest in Form des metallierten Silans abgespalten. Allerdings führt diese Reaktion nicht immer zur Bildung von Silyllithium- oder -magnesiumverbindungen, denn bei der Umsetzung von (S)-(+)-**44** mit einer äquimolaren Menge an Phenyllithium wurde als Produkt das Phenylsilylketon (–)-**89** isoliert (Schema 2.42).[56,88,89]



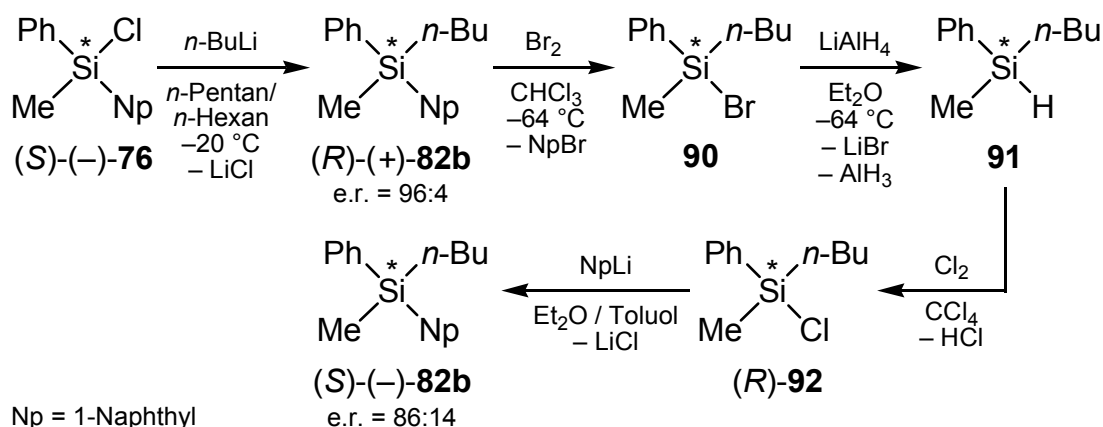
Schema 2.42

Für den Mechanismus dieser Reaktion postulieren *R. J. P. Corriu* und Mitarbeiter das Auftreten der Zwischenstufe **88**, die aber nicht isoliert werden konnte. Nach dem Erwärmen lagert der Komplex **88** zum Phenylsilylketon (–)-**89** um, das nach Aussage der Autoren mit 100 % Retention isoliert werden konnte.[88,89] Diese Annahme fußt auf einer vorangegangenen Untersuchung von (–)-**89** durch *A. G. Brook et al.*[90] Ein zusätzlicher Beleg dieser Annahme durch die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (–)-**89** z. B. mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde von *R. J. P. Corriu et al.* nicht erbracht.

Ein weiterer Schwachpunkt der Arbeiten von *R. J. P. Corriu* hängt mit der Darstellung der metallierten Silane **42** und **45** zusammen. Die Autoren haben den Einfluss der eingesetzten Menge oder der Art der Organolithiumverbindung auf den Reaktionsverlauf der Bildung von **42** und **45** nicht systematisch untersucht. Um einen aussagekräftigen Vergleich zu ermöglichen, hätten die Reaktionen von (S)-(+)-**44** mit den unterschiedlichen metallorganischen Reagenzien (Methylolithium, *n*-Buthyllithium, Phenyllithium oder Methylmagnesiumbromid) unter Einhaltung definierter Stöchiometrien durchgeführt werden müssen. Weitere Schwächen liegen, wie bei den Arbeiten von *L. H. Sommer* bereits beobachtet, zum einen in der Ableitung des stereochemischen Verlaufs durch den Vergleich mit ähnlichen Reaktionen und zum anderen in der Bestimmung der Stereoselektivität durch die Messung von Drehwerten (siehe Kapitel 2.2.1). *R. J. P. Corriu et al.* liefern sogar in ihren eigenen Arbeiten einen Beleg für die Schwierigkeit, die Enantiomerenreinheit von Verbindungen mittels dieser Methode korrekt zu bestimmen, denn die gemessenen $[\alpha]_D$ -Werte von (–)-**89** weichen in unterschiedlichen Solventien signifikant voneinander ab (–6.25 in Benzol, –35.6 in Cyclohexan; vgl. Schema 2.42).[88] Zudem ist es sehr schwierig, die Genauigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, da in vielen Fällen entscheidende Angaben zur durchgeführten Analytik, wie z. B. Drehwerte oder Konzentrationen, fehlen.

2.2.3 Darstellung der Lithiosilane **25** und **42** durch Si–Si-Bindungs-spaltung sowie Zinn-Lithium-Austausch

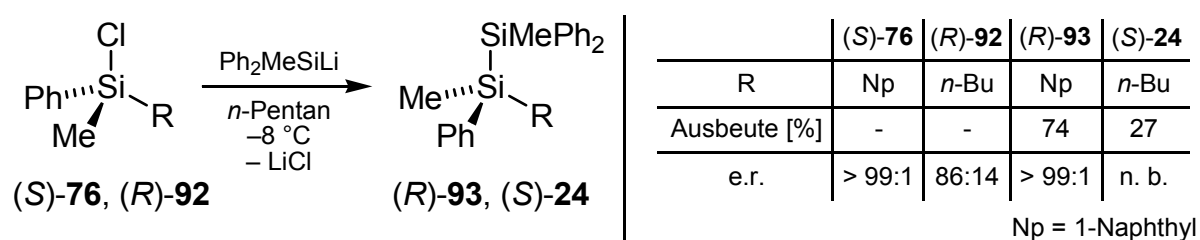
Aus den Arbeiten von *Y. Kawakami et al.* stammt die Synthese der enantiomerenangereicherten Lithiosilane **25** und **42**.^[12] Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *L. H. Sommer* und *R. J. P. Corriu* wurde die Enantioselektivität der Reaktionen nicht über die $[\alpha]_D$ -Werte, sondern durch HPLC an einer chiralen Säule bestimmt. Ausgehend von (*S*)-Chlormethyl(1-naphthyl)phenylsilan [(*S*)-(–)-**76**] wurde durch eine Folge von Reaktionen *n*-Butylchlormethylphenylsilan [(*R*)-**92**] dargestellt, das als Vorstufe für die Silyllithiumverbindung **25** dient. Über den exakten stereochemischen Verlauf der Umwandlungen wurden keine detaillierten Aussagen gemacht. So beruht die Zuordnung der (*R*)-Konfiguration für das Silan **92** offensichtlich auf der Annahme, dass die Transformationen zuvor allesamt unter Retention der Konfiguration am Silicium verlaufen. Einen endgültigen Beleg, z. B. mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R*)-**92** oder anderen Zwischenstufen, gibt es nicht. Allerdings konnte durch HPLC an chiraler Säule ermittelt werden, dass das am Anfang und Ende der Reaktionsfolge auftretende Silan **82b** entgegengesetzte absolute Konfigurationen besitzt. Außerdem zeigte sich, dass alle Transformationen von der Ausgangsverbindung (*S*)-(–)-**76** zum Endprodukt (*S*)-(–)-**82b** zu einer Verringerung des e.r.-Wertes auf 86:14 führen. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der Silane (*R*)-(+)–**82b** [aus der Umsetzung von (*S*)-(–)-**76** mit *n*-Butyllithium] und (*S*)-(–)-**82b** [Umsetzung von (*R*)-**92** mit 1-Naphthyllithium] basiert jedoch nur auf der Annahme der Autoren, dass die Reaktionen S_N2 -artig unter Inversion der Konfiguration verlaufen (Schema 2.43).



Schema 2.43

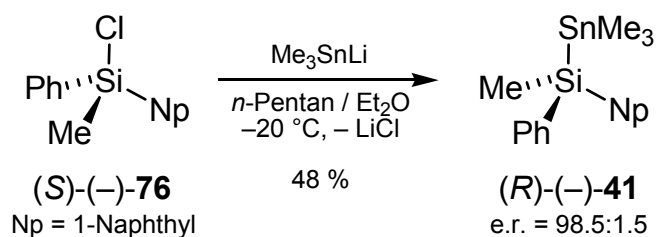
Zwar wurden in einer Arbeit von *P. Jankowski et al.* beide Enantiomere des Silans **91** in hoch angereicherter Form durch Racematspaltung mit (*R*)-[1,1']Binaphthalin-2,2'-diol (BINOL) dargestellt, aber auch hier ist die absolute Konfiguration von **91** nach der Abspaltung des Binaphthylrestes nicht eindeutig bestimmt worden.[91] Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Vergleich mit bekannten Verbindungen sowie auf Basis der ermittelten Kristallstrukturen der beiden diastereomeren Addukte aus (*R*)-BINOL und **91**.

Die Synthese der Disilane (*S*)-**24** und (*R*)-**93** gelang durch Umsetzung der Chlorsilane (*S*)-(-)-**76** und (*R*)-**92** mit Lithiomethyldiphenylsilan in THF, wobei nur im Falle des Naphthyl-Systems (*R*)-**93** eine hohe Stereoselektivität der Umsetzung beobachtet wurde. Bei der Analyse von (*S*)-**24** konnte das Enantiomerenverhältnis nicht bestimmt werden, da keine Trennung der Signale durch HPLC an chiraler Säule auftrat. Dennoch schreiben die Autoren dieser Umsetzung die gleiche Selektivität wie der Bildung von (*R*)-**93** zu. Darüber hinaus konnte das Disilan (*S*)-**24** lediglich mit einer Ausbeute von 27 % isoliert werden (Schema 2.44).[12]



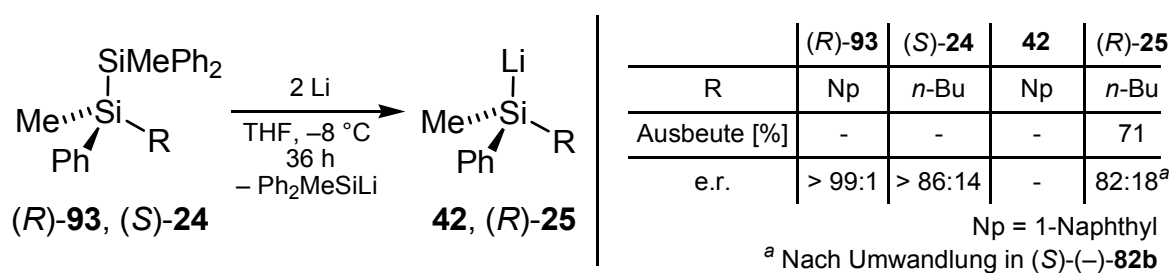
Schema 2.44

Eine weitere Vorstufe für enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen ist das Stannosilan (*R*)-**41**, das, ausgehend von (*S*)-(-)-**76**, durch Umsetzung mit Lithiotrimethylstannan in einem 1:1-Gemisch aus *n*-Pentan und Diethylether bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt werden konnte. Laut *Y. Kawakami et al.* verläuft die Bildung von (*R*)-**41** mit einer sehr hohen Enantioselektivität (e.r. = 98.5:1.5) unter Inversion der Konfiguration, wobei aber die absolute Konfiguration von (*R*)-**41** nicht durch eine unabhängige Messung bestätigt wurde. Interessanterweise führen hier niedrigere Temperaturen bei der Darstellung von (*R*)-**41** zu Produkten mit einer geringeren Stereoselektivität. Dieser Sachverhalt wird von den Autoren dadurch erklärt, dass bei tiefen Temperaturen die Reaktion des Chlorsilans (*S*)-(-)-**76** mit Lithiotrimethylstannan deutlich langsamer verläuft und somit die Racemisierung von (*S*)-(-)-**76** zu einer ernsthaften Konkurrenzreaktion wird (Schema 2.45).



Schema 2.45

Zur Darstellung enantiomerenangereicherter Lithiosilane wurden dann die Disilanzvorstufen (*R*)-**93** und (*S*)-**24** mit Lithium in THF sowie das Stannosilan (*R*)-**41** mit Methyllithium in einem 1:1-Gemisch aus *n*-Pentan/Diethylether umgesetzt. Die Reaktionen, ausgehend von den Disilanen, zeigten unterschiedliche Selektivitäten. Das Naphthyl-substituierte Disilan (*R*)-**93** bildete in Gegenwart von Lithium in THF nur komplexe Produktgemische, die nicht weiter charakterisiert wurden. Dieses Verhalten wurde von den Autoren mit möglichen Elektronentransferreaktionen zwischen Lithium und dem Naphthyl-Substituenten erklärt. Die Ergebnisse der im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Si-C-Bindungsspaltungen an 9-Methylfluorenylsilanen (vgl. Kapitel 0) lassen als Erklärung aber auch die Folgereaktion der erzeugten Silyllithiumverbindung **42** mit dem Disilan (*R*)-**93** unter Abspaltung von 1-Naphthyllithium als Erklärung zu (Schema 2.46).

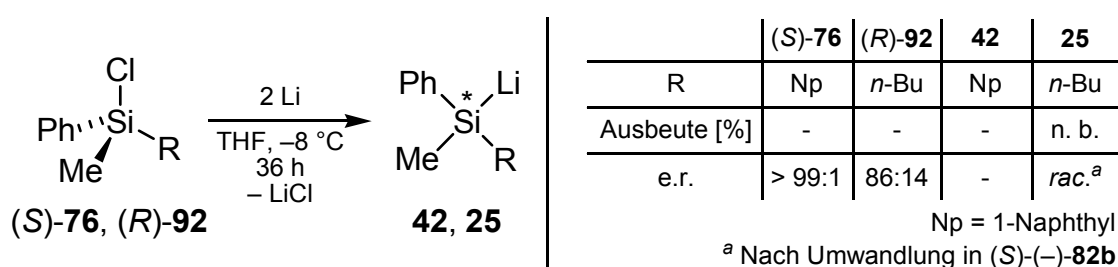


Schema 2.46

Die Umsetzung des *n*-Butyl-substituierten Disilans (*S*)-**24** mit Lithium führte dagegen zur erfolgreichen Darstellung der Silyllithiumverbindung (*R*)-**25**. Die Stereoselektivität der Spaltung konnte nach Abfangreaktion mit Wasser und Umwandlung in (*S*)-(-)-**82b** auf einen e.r.-Wert von 82:18 bestimmt werden. Das Auftreten von (*S*)-(-)-**82b** führen die Autoren als Beleg dafür an, dass das Lithiosilan (*R*)-**25** unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum gebildet wurde. Diese Aussage wird nicht weiter belegt und stützt sich vermutlich auf die Annahmen, dass die Abfangreaktion

mit Wasser für gewöhnlich unter Retention und die Umwandlung ins Chlorsilan (*R*)-**92** ebenfalls unter Retention, sowie die Umsetzung mit Naphthyllithium unter Inversion der Konfiguration verlaufen. Dies ist aber kein eindeutiger Beleg, denn nur eine Bestimmung der absoluten Konfiguration von **25** z. B. durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse würde endgültige Klarheit bringen.

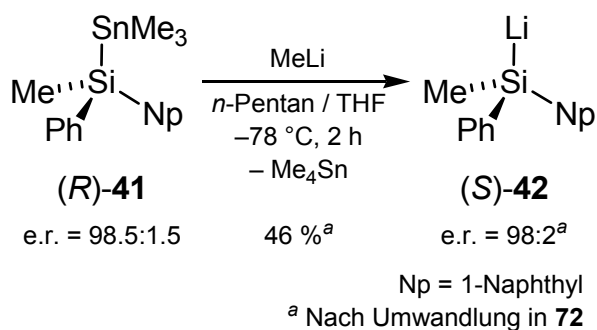
Alternativ versuchten die Autoren auch durch Direktsynthese aus den Chlorsilanen (*S*)-(-)-**76** und (*R*)-**92** enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen zu erzeugen. Dieser Ansatz misslang, denn bei der Umsetzung des Chlorsilans (*S*)-(-)-**76** mit Lithium konnte lediglich ein Produktgemisch isoliert werden. Bei Verwendung von (*R*)-**92** wurde zwar die Silyllithiumverbindung **25** generiert, doch die Abfangreaktion mit Wasser und die Umwandlung in **82b** ergab nur das racemische Produkt *rac*-**82b** (e.r. = 50:50). Es ist daher anzunehmen, dass es zunächst zwar zur Bildung der gewünschten Silyllithiumverbindung **25** kommt, jedoch reagiert diese sofort mit noch verbliebenem Chlorsilan (*R*)-**92** (S_N2 -Reaktion unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum in **92**) weiter und ergibt eine *meso*-Disilanzwischenstufe. Diese wird unter den Reaktionsbedingungen wieder durch das Lithium gespalten und führt zu gleichen Anteilen an beiden Enantiomeren von **25** (vgl. Direktsynthese in Kapitel 2.1.1) (Schema 2.47). Zusätzlich ist auch die direkte Racemisierung des Chlorsilans (*R*)-**92** durch das bei der Reaktion mit dem Lithium gebildete Lithiumchlorid möglich.



Schema 2.47

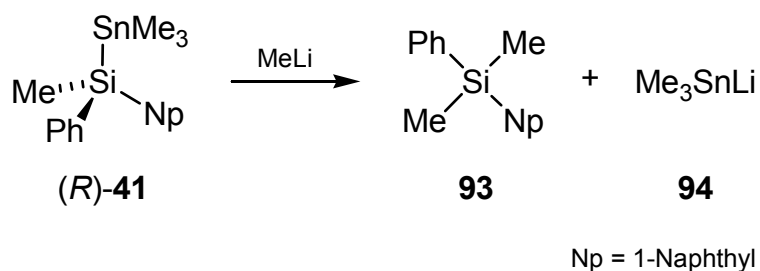
Erfolgreicher verlief dagegen die Reaktion des Stannosilans (*R*)-**41** mit Methyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in *n*-Pentan/THF (1:1), die laut *Y. Kawakami et al.* zur Bildung des Lithiosilans (*S*)-**42** führt. Zwar konnte (*S*)-**42** nach Abfangreaktion mit Wasser nur in mäßiger Ausbeute (46 %) isoliert werden, jedoch zeigte die Analyse des Abfangproduktes eine hohe Enantiomerenreinheit (**72**: e.r. = 98:2). Die Stereoselektivität

(Retention der Konfiguration) dieses Zinn-Lithium-Austausches wird von den Autoren nicht weiter erläutert (Schema 2.48).



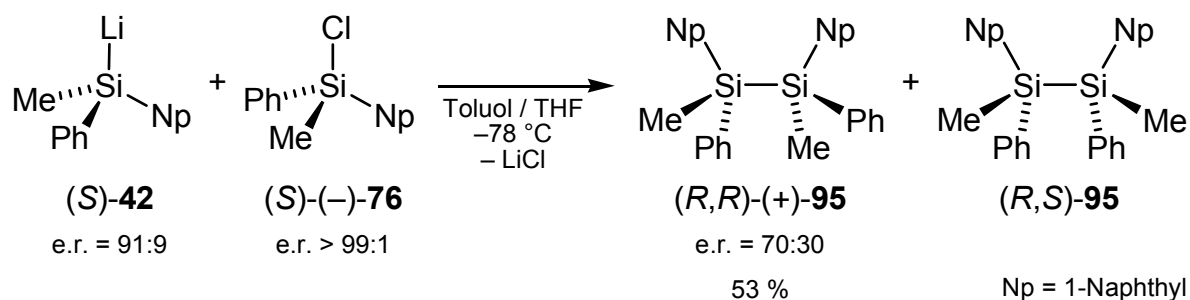
Schema 2.48

Jedoch verläuft der Zinn-Lithium Austausch nicht sehr selektiv. So konnten *M. Oestreich et al.* nachweisen, dass die Umsetzung des Stannosilans (R)-41 mit Methyllithium neben der gewünschten Silyllithiumverbindung (S)-42 zur signifikanten Bildung von Lithiotrimethylstannan (94) und dem achiralen Dimethylsilan 93 führt (vgl. Schema 2.49)[71]. Ein deutliches Anzeichen für das Vorliegen dieser Nebenreaktion ist auch die von *Y. Kawakami et al.* beschriebene mäßige Ausbeute des Abfangproduktes von (S)-42 (72: 46 %).



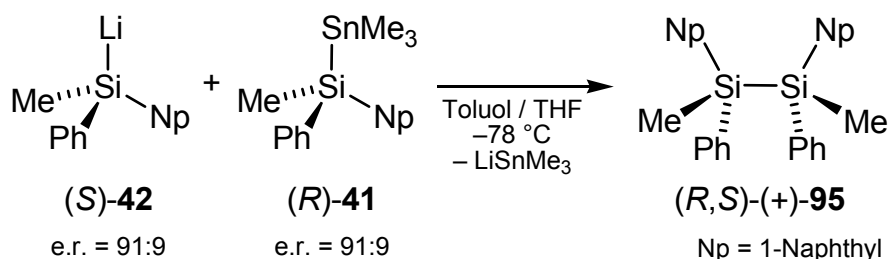
Schema 2.49

Y. Kawakami et al. haben den Zinn-Lithium Austausch noch für die Darstellung weiterer Di- und Oligosilane benutzt. Durch Umsetzung des enantiomerenangereicherten Lithiosilan (S)-42 mit dem Chlorsilan (S)-(-)-76 wurde versucht, das Disilan (R,R)-95 zu generieren (Schema 2.50).[92]



Schema 2.50

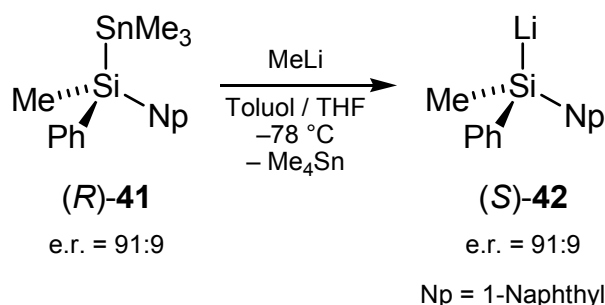
Die Umsetzung verlief aber nicht selektiv, da neben dem erwarteten Disilan (*R,R*)-(+)-**95**, isoliert mit einem e.r.-Wert von 70:30, noch ein weiteres Produkt detektiert wurde, das als die *meso*-Verbindung (*R,S*)-**95** indentifiziert werden konnte. Die Autoren erklären dessen Bildung durch die Nebenreaktion zwischen dem Lithiosilan (*S*)-**42** und restlichem, noch in der Lösung vorhandenem Stannosilan (*R*)-**41** (Schema 2.51). Allerdings kann (*R,S*)-**95** auch durch die Reaktion des enantiomeren Lithiosilans (*R*)-**42** und dem Chlorsilan (*S*)-(-)-**76** gebildet werden.



Schema 2.51

Aus den experimentellen Angaben wird nicht deutlich, wie bei der Synthese des Lithiosilans (*S*)-**42** vorgegangen wurde. Im Gegensatz zu der Arbeit, in der Y. *Kawakami* das enantiomerenangereicherte Lithiosilan (*S*)-**42** erstmals beschrieben hat[12], kam hier bei der Darstellung von (*S*)-**42** ein anderes Lösungsmittelgemisch zum Einsatz [Wechsel von *n*-Pentan/THF (1:1) zu THF/Toluol (1:1)]. Darüber hinaus wurde bei der Synthese des Disilans (*R,R*)-**95** (vgl. Schema 2.50) die Ausgangsverbindung (*S*)-**42** aus wesentlich weniger enantiomerenangereichertem Stannosilan (*R*)-**41** (e.r. = 91:9) generiert. Die Selektivität der Bildung des Silans (*S*)-**42**, wurde aber trotz dieser Unterschiede nicht durch eine zusätzliche Abfangreaktion mit Wasser oder einem anderen Elektrophil kontrolliert. Dennoch postulieren die Autoren

für die Spaltung der Si–Sn-Bindung eine Stereoselektivität von 100 % und demnach einen unveränderten e.r.-Wert von 91:9 für das Lithiosilan (**S**)-**42**.



Schema 2.52

Gründe für die schlechte Stereoselektivität der Bildung von (*R,R*)-(+)-**95** (e.r = 70:30) werden von den Autoren nicht angegeben. Generell ist es möglich, dass (*S,S*)-(–)-**95** durch die Reaktion von (*R*)-**42** [das entgegengesetzte Enantiomer von (*S*)-**42** ist zu mindestens 9 % vorhanden] mit dem durch Racemisierung gebildeten enantiomeren Chlorsilan (*R*)-(+)-**76** oder der Zinnverbindung (*R*)-**41** gebildet wird. Aus den Arbeiten von *H. Gilman* zur Reaktion von Silyllithiumverbindungen mit Chlorsilanen ist weiterhin bekannt, dass ein Chlor-Lithium-Austausch eine ernsthafte Konkurrenzreaktion zur direkten Substitution darstellen kann.[93] Zwar wurden diese Untersuchungen bei Raumtemperatur im Gegensatz zur Umsetzung von (*S*)-**42** mit (*S*)-(–)-**76** (–78 °C) durchgeführt, aber dennoch geben die Ergebnisse einen Eindruck über andere mögliche Prozesse. Außerdem kann eine zusätzliche Racemisierung während der Synthese des Lithiosilans (*S*)-**42** nicht ausgeschlossen werden.

Nach der Synthese wurde (*R,R*)-(+)-**95** mittels HPLC an chiraler Säule bis auf einen e.r.-Wert größer 99:1 angereichert. Von dem isolierten Produkt konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Damit gelang es den Autoren, die absolute Konfiguration der Verbindung (*R,R*)-(+)-**95** eindeutig zu bestimmen. *Y. Kawakami et al.* sehen dies als Beleg dafür, dass bei der Darstellung von (*R,R*)-(+)-**95** das Lithiosilan (*S*)-**42** unter Retention und das Chlorsilan (*S*)-(–)-**76** unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum reagiert. Diese Aussage basiert jedoch auf der Annahme, dass (*S*)-**42** vorher ebenfalls unter Retention gebildet wurde, was durch die experimentellen Daten nicht eindeutig belegt werden kann.

In weiteren Reaktionen haben *Y. Kawakami et al.* die enantiomerenangereicherten Lithiosilane (*R*)-**42** und (*S*)-**42** mit einer Vielzahl an Elektrophilen zu Di- und Oligosilanen umgesetzt (Zusammenfassung der Reaktionen der Lithiosilane (SiLi) mit verschiedenen Elektrophilen: siehe Tab. 2.2; Produkte: siehe Abb. 2.3). Nach Reinigung und Trennung der Enantiomere mittels HPLC an chiralem Medium wurden die erhaltenen Produkte und einige Referenzsubstanzen zur Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels CD-Spektroskopie untersucht.[92,94,95]

Tab. 2.2 Zusammenfassung aller Reaktionen von (*S*)-**42** oder (*R*)-**42** mit diversen Elektrophilen (TfO = Trifluormethansulfonyl, Hex = *n*-Hexyl)

Äquiv. SiLi	SiLi	e.r.-Wert (SiLi)	Elektrophil	Produkt	Ausbeute [%]	e.r. (Produkt)	Lit.
1	(<i>S</i>)- 42	91:9	(<i>S</i>)-(-)- 76	(<i>R,R</i>)-(+)- 95	53	70:30	92
2	(<i>S</i>)- 42	91:9	Me ₂ SiCl ₂	(<i>R,R</i>)-(+)- 96	29	88:12	92
2	(<i>R</i>)- 42	93:7	Me ₃ SiMeSiCl ₂	(<i>S,S</i>)-(-)- 97	5.5	92:8	92
1	(<i>S</i>)- 42	93:7	Me ₃ SiCl	(<i>R</i>)-(+)- 98	54	92:8	94
1	(<i>S</i>)- 42	93:7	Me ₃ SiMe ₂ SiCl	(<i>R</i>)-(+)- 99	51	92:8	94
2	(<i>S</i>)- 42	92:8	TfO(SiHex ₂) ₂ OTf	(<i>R,R</i>)-(+)- 100a	18	n. b.	95
2	(<i>S</i>)- 42	92:8	TfO(SiHex ₂) ₄ OTf	(<i>R,R</i>)-(+)- 100a	13	n. b.	95
2	(<i>S</i>)- 42	92:8	TfO(SiHex ₂) ₆ OTf	(<i>R,R</i>)-(+)- 100a	27	n. b.	95

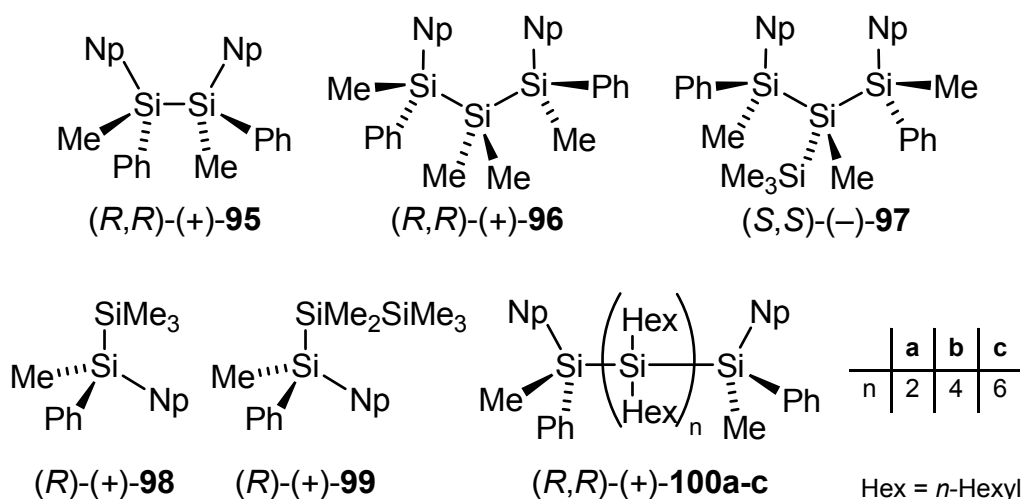


Abb. 2.3 Durch Umsetzung von (*S*)-**42** oder (*R*)-**42** dargestellte Di- und Oligosilane (Hex = *n*-Hexyl).

Allerdings setzt eine aussagekräftige Analyse mittels CD-Spektroskopie voraus, dass die zu untersuchenden Verbindungen möglichst starr in ihrer Konformation sind, da ein CD-Spektrum immer aus den gemittelten Effekten aller auftretenden Konformere der Verbindung besteht. Untersuchungen an vielen anderen Systemen haben gezeigt, dass teilweise kleinste Veränderungen in der Konformation einen starken

Einfluss auf den Kurvenverlauf im CD-Spektrum haben können.[96] Daher ist vor allem bei den langkettigen Systemen (*R,R*)-(+)-**100a-c**, bei denen von einer erhöhten Flexibilität der Moleküle auszugehen ist, mit signifikanten Messfehlern zu rechnen. Zur Überprüfung ihrer Messungen haben *Y. Kawakami* und Mitarbeiter an einigen Verbindungen [(*R*)-(+)-**98**, (*R*)-(+)-**99**] die bevorzugten Konformere durch semiempirische Rechnungen (PM3) bestimmt, um mit diesen Ergebnissen dann den Einfluss auf die Signale im CD Spektrum zu bestimmen. Allerdings liegen der PM3-Methode wichtige empirische Parameter für Silicium nicht in ausreichender Genauigkeit vor, so dass die berechneten Strukturen fehlerbehaftet sein können. Darüber hinaus ist nicht sicher, ob bei den durchgeführten Berechnungen alle möglichen Konformere von (*R*)-(+)-**98** und (*R*)-(+)-**99** erfasst wurden.[94]

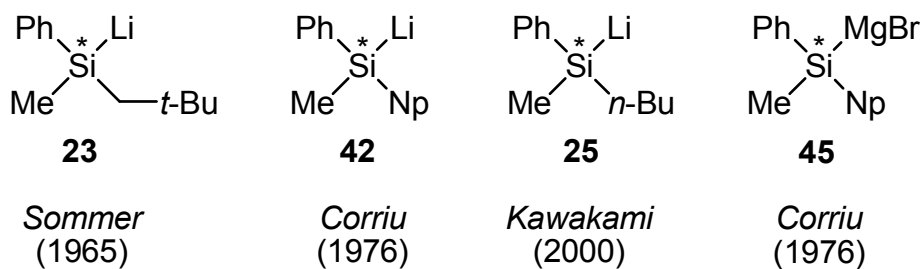
Zusätzlich wurde von *Y. Kamakami* auch noch die konfigurative Stabilität des lithiierten Silans (*S*)-**42** in Lösung (THF) untersucht. Dabei konnte eine rasche Abnahme der e.r.-Werte von (*S*)-**42** innerhalb einer Stunde bei den verschiedenen Temperaturen (-50, -20 und 0 °C) festgestellt werden. Bei -78 °C verläuft diese Racemisierungsreaktion dagegen nur sehr langsam. Allerdings fehlen bei dieser Untersuchung wichtige Informationen zur Durchführung, so z. B. die Angabe der Konzentration des Lithiosilans in Lösung. Darüber hinaus wurden die Versuche nur bei e.r.-Werten geringer als 94:6 begonnen, obwohl den Autoren auch enantiomerenangereicherte Proben zur Verfügung standen.[12]

Zusammenfassend weisen auch die Arbeiten von *Y. Kawakami et al.* einige Schwächen auf. Wie bereits in den Untersuchungen von *L. H. Sommer* und *R. J. P. Corriu* beschrieben (Kap. 2.2.1 und 2.2.2), müssen auch hier zunächst eine Reihe an Transformationen durchgeführt werden, um zu geeigneten Ausgangsverbindungen für enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen zu gelangen. Der stereochemische Verlauf dieser Transformationen wird von *Y. Kawakami* und Mitarbeitern nicht exakt aufgeklärt, da wichtige Aussagen zur Stereoselektivität einiger Schritte auf Annahmen aus Vergleichsreaktionen beruhen oder nicht weiter erläutert werden. Im Gegensatz zu *L. H. Sommer* und *R. J. P. Corriu* wurden die Enantiomerenverhältnisse der Produkte durch HPLC an chiraler Säule ermittelt. Diese Methode ist zwar genauer als eine Analyse auf der Basis von Drehwerten, war aber nicht bei allen beschriebenen Verbindungen erfolgreich. So konnte bei der Synthese des

Disilans (S)-**24** keine ausreichende Trennung der Enantiomere für eine Bestimmung des e.r.-Wertes erreicht werden. Darüber hinaus offenbart der Vergleich der zitierten Originalarbeiten von *Y. Kawakami* Unterschiede in der Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung (S)-**42**, denn der Zinn-Lithium-Austausch wurde in verschiedenen Lösungsmittelgemischen durchgeführt. Dies wird von den Autoren jedoch nicht weiter kommentiert. Auch die Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung (S)-**42** bzw. (R)-**42** mit verschiedenen Elektrophilen lassen noch Fragen offen, denn einige der gebildeten Produkte konnten nur mit geringen Stereoselektivitäten oder Ausbeuten erhalten werden (vgl. Tab. 2.2). Um den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen zu untersuchen, wurde bei einem Teil der Produkte die absolute Konfiguration mittels CD-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind aufgrund der hohen konformativen Flexibilität einiger Verbindungen kritisch zu bewerten. Bei der ersten beobachteten Racemisierung einer enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung durch *Y. Kawakami* fehlen entscheidende Angaben zur Durchführung dieser Untersuchung.

2.2.4 Fazit

Die eingeschränkten synthetischen Zugänge zu metallierten Silanen (vgl. Kapitel 2.1) erklären den bis heute geringen Anteil an enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen. Zwar gelang es den Arbeitsgruppen um *L. H. Sommer* und *R. J. P. Corriu* bereits früh, erste Beispiele für enantiomerenangereicherte Silyllithium- oder Silylmagnesiumverbindungen zu präsentieren (vgl. Abb. 2.4), aber entweder die von den Autoren gewählten Synthesewege oder die anschließend durchgeführte Analytik wiesen signifikante Schwächen auf. So konnte in keinem Fall ein Beleg für die Bildung einer hoch enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindung erbracht werden. Außerdem basiert ein Teil der Aussagen der Autoren über den stereochemischen Verlauf durchgeführter Transformationen auf Annahmen oder dem Vergleich mit anderen bekannten Reaktionen.



Np = 1-Naphthyl

Abb. 2.4 Literaturbekannte enantiomerenangereicherte metallierte Silane.

In neueren Arbeiten von *Y. Kawakami* und Mitarbeitern wurde zwar die erfolgreiche Darstellung eines hoch enantiomerenangereicherten Lithiosilans beschrieben, aber auch hier wurden entscheidende Zwischenprodukte nicht ausreichend charakterisiert und Schlussfolgerungen zum stereochemischen Verlauf auf der Basis von Annahmen getroffen. Weiterhin gelang *Y. Kawakami* die Beobachtung, dass das enantiomerenangereicherte Lithiosilan **42** in Lösung langsam racemisiert, wobei allerdings entscheidende Angaben, wie z. B. zur Konzentration, fehlen. Dennoch haben die Untersuchungen all dieser Autoren gezeigt, dass es prinzipiell möglich sein sollte, ein hoch enantiomerenangereichertes Metallosilan zu erzeugen und mit Hilfe geeigneter Analysemethoden sowohl den stereochemischen Verlauf seiner Transformationen als auch seine konfigurative Stabilität aufzuklären.

2.3 Strukturen und spektroskopische Eigenschaften metallierter Silane

2.3.1 Enantiomerisierungsprozess metallierter Silane

Die Enantiomerisierung chiraler metallierter Silane wird in Übersichtsartikeln[3,23,24] und Lehrbüchern[7,25] als die Inversion eines freien oder solvens-separierten Silyl-Anions in einer monomolekularen Reaktion 1. Ordnung angegeben. Diese Aussage baut auf Arbeiten von *J. B. Lambert et al.* auf, die versucht haben, den Inversionsprozess von Silyllithiumverbindungen mit Hilfe dynamischer NMR-Untersuchungen (DNMR) aufzuklären.[21,22,24] Für den Ablauf der Enantiomerisierung haben *J. B. Lambert* und Mitarbeiter folgenden, aus bis zu drei Stufen bestehenden Mechanismus postuliert (vgl. Abb. 2.5).

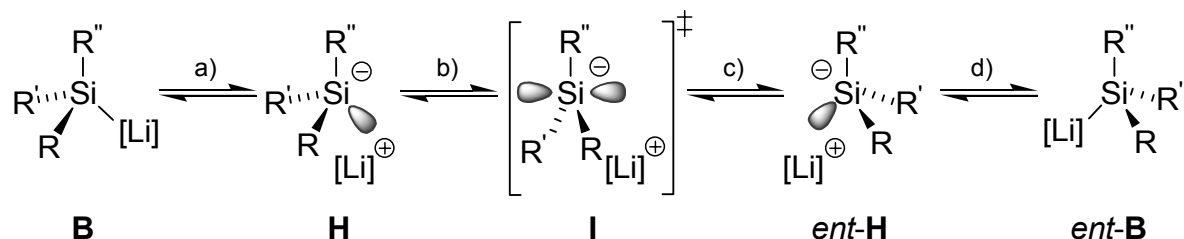


Abb. 2.5 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane (R, R', R'' = Organyl) nach *J. B. Lambert*. [21,22]

Ausgehend von einer aggregiert vorliegenden Silyllithiumverbindung kommt es zunächst zum Aufbrechen des Aggregates und damit zur Bildung der monomeren Silyllithiumverbindung des Typs **B**. Im zweiten Schritt (a) wird die Silicium-Lithium-Bindung gebrochen und das Ionenpaar **H** entsteht. Dieses invertiert dann über den planaren Übergangszustand **I** (Schritte b, c) zum enantiomeren Ionenpaar **ent-H**. Anschließend wird die Silicium-Lithium-Bindung neu gebildet (Schritt d) und die enantiomere Silyllithiumverbindung **ent-B** aggregiert wieder.

Eine detaillierte Betrachtung des von *J. B. Lambert et al.* vorgeschlagenen Enantiomerisierungsprozesses wirft drei Fragen auf, die erörtert werden müssen, bevor eine Diskussion **experimenteller Befunde zur Bestimmung der experimentellen Enantiomerisierungsenergie** geführt werden kann. Diese Fragen betreffen das

Aggregationsverhalten (1), die **Stabilität der Silicium–Lithium-Bindung** und die **Art des Ionenpaars (2)** sowie die **Inversionsbarriere (3)** von Lithium-Silyl-Anionenpaaren.

1) Liegt eine Silyllithiumverbindung in Lösung bevorzugt als Monomer vom Typ R oder in Form eines höheren Aggregates vor? Zum Verständnis der Struktur von Silyllithiumverbindungen in Lösung können Ergebnisse aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und NMR-Untersuchungen wichtige Beiträge liefern. Zwar handelt es sich meistens um das thermodynamische Minimum, jedoch muss die Struktur im Festkörper nicht mit der in Lösung übereinstimmen. Die Festkörperstruktur einer Silyllithiumverbindung vermittelt somit einen Eindruck möglicher Zwischenstufen in Lösung. So zeigen die Ergebnisse vieler Einkristall-Röntgenstrukturanalysen metallierter Silane die Bevorzugung monomerer Strukturen in Gegenwart koordinierender Solventien. Bei allen beobachteten Ausnahmen (Dimere, Tetramere oder höher aggregierte Strukturen) handelt es sich ausschließlich um Verbindungen, die in Abwesenheit koordinierender Solventien dargestellt wurden. Eine genauere Diskussion der Festkörperstrukturen verschiedener metallierter Silane erfolgt in Kapitel 2.3.2. Unter der Berücksichtigung, dass die meisten Methoden zur Darstellung von Lithiosilanen koordinierende Solventien (vgl. Kapitel 2.1) erfordern und diese Verbindungen in ihrer Löslichkeit meist auf derartige Medien beschränkt sind, ist davon auszugehen, dass metallierte Silane in Lösung wie im Festkörper in Gegenwart koordinierender Solventien monomer vorliegen. Neben der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kann mittels NMR-Spektroskopie durch die Beobachtung von Si–Li-Kopplungen definierter Multiplizität auf den Aggregationszustand in Lösung geschlossen werden. Hinweise für das Auftreten monomerer Strukturen in Lösung konnten bei ausgewählten Silyllithiumverbindungen durch die Detektion eines 1:1:1:1 Quartetts für eine ^{29}Si – ^7Li -Kopplung bzw. eines 1:1:1 Triplets für eine ^{29}Si – ^6Li -Kopplung im ^{29}Si -NMR-Spektrum geliefert werden.[17,19,97] Ein Beispiel für die kombinierte Anwendung von Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie zeigen Arbeiten von *A. Sekiguchi et al.* Hier konnte für die Silyllithiumverbindung $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi}$, welche in einkristalliner Form aus *n*-Pentan oder aus Toluol isoliert wurde, im Festkörper ein Tetramer beobachtet werden. Die Tieftemperatur- ^{29}Si -NMR-Untersuchungen zeigten in THF- d^8 eine ^{29}Si – ^6Li -Kopplung in Form eines 1:1:1-Triplets als Hinweis für das Vorliegen eines Monomers. Dagegen

wurde in Toluol- d^8 ein nicht aufgelöstes Multiplett beobachtet, welches als Indiz für eine höher aggregierte Spezies in diesem Solvens gewertet werden kann.[46] Dieses Auftreten von ^{29}Si - ^7Li -Kopplungen unterschiedlicher Multiplizität in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens konnte ebenfalls bei weiteren Silyllithiumverbindungen beobachtet werden.[45] Damit hängt der Aggregationsgrad einer Silyllithiumverbindung stark vom Lösungsmittel ab, wobei in koordinierenden Solventien bis heute ausschließlich Monomere beobachtet wurden.

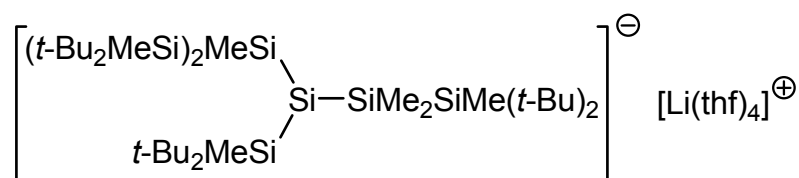
2) Wie stabil ist die Silicium–Lithium-Bindung und welche Art von Ionenpaaren gibt es in Lösung?

Auch über die Art der Bindung zwischen Silicium und Lithium können Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie wichtige Hinweise liefern. Obwohl die Silicium–Lithium-Bindung wesentlich weniger polarisiert ist als die entsprechende Kohlenstoff–Lithium-Bindung, wird für die Bindung dennoch ein signifikanter ionischer Anteil angenommen. Im Rahmen dieser Diskussion der vorliegenden Bindungsart wird zwischen zwei Typen, dem Kontaktionenpaar und dem solvens-separierten Ionenpaar unterschieden. In beiden Situationen befindet sich das Lithium-Kation in stark unterschiedlichen chemischen Umgebungen. So ist bei einem auf der NMR-Zeitskala stabilen Kontaktionenpaar ein spürbarer Einfluss des Lithium-Zentrums auf das Silicium-Zentrum vorhanden, der sich z. B. durch das Auftreten einer ^{29}Si - $^{6/7}\text{Li}$ -Kopplung im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen äußern kann. Folglich besitzt diese Bindung einen kovalenten Anteil. Das bevorzugte Vorliegen von solvens-separierten Ionenpaaren wäre ein Anzeichen für eine stärker ionische Bindung. Jedoch bedeutet ein Ausbleiben der ^{29}Si - $^{6/7}\text{Li}$ -Kopplung nicht, dass bevorzugt ein solvens-separiertes Ionenpaar in Lösung vorliegt. So können bimolekulare Austauschprozesse oder Effekte, welche vom Quadrupolmoment des Lithiums verursacht werden, die Ausbildung der ^{29}Si - $^{6/7}\text{Li}$ -Kopplung verhindern. Nur die Beobachtung einer signifikant starken Abhängigkeit der ^7Li -NMR-Verschiebung von der Art des Lösungsmittels und der Konzentration kann als Indiz für ein solvens-separiertes Ionenpaar und eine ionische Bindung gewertet werden. Bei lithiierten Kohlenstoffverbindungen konnte dieser Effekt am Beispiel der Verbindungen Cyclopentadienyllithium und Triphenylmethyllithium beobachtet werden.[98]

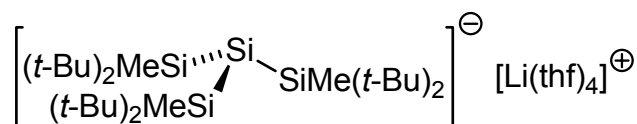
Um zu bestimmen, welcher Charakter der Silicium–Lithium-Bindung (ionisch oder kovalent) und welche Form von Ionenpaaren (Kontaktionenpaar oder solvens-

separiertes Ionenpaar) bei Silyllithiumverbindungen vorherrscht, haben *E. Bunce* und *U. Edlund* verschiedene Phenyl-substituierte Systeme NMR-spektroskopisch untersucht. So konnten, wie bereits beschrieben, für einige Silyllithiumverbindungen ^{29}Si - ^6Li - und ^{29}Si - ^7Li -Kopplungen definierter Multiplizität detektiert werden, was bedeutet, dass die Silicium-Lithium-Bindung nicht ausschließlich ionisch vorliegt.[17,19,97] Weiterhin ergab eine ^7Li -NMR-Studie einer äquimolaren Mischung zweier strukturell verwandter Silyllithiumverbindungen bei verschiedenen Temperaturen, dass ein bimolekularer Austausch zwischen monomeren Systemen für den Zusammenbruch der ^{29}Si - ^7Li -Kopplungen verantwortlich ist.[99] Alternativ wurde zunächst angenommen, dass auch eine Metallablösung unter Bildung eines solvens-separierten Ionenpaares die Ursache für den Zusammenbruch der Kopplung sein könnte. Diese Annahme konnte jedoch widerlegt werden, da sich bei einer Silyllithiumverbindung, für die eine definierte ^{29}Si - ^7Li -Kopplung bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnte, durch den gezielten Wechsel von schwächer zu stärker koordinierenden Solventien (Reihenfolge: Diethylether, 2-Methyl-THF, THF, DME) keine signifikant große Änderung der chemischen Verschiebung im ^7Li -NMR-Spektrum zeigte. Damit gilt als sicher, dass die untersuchten Silyllithiumverbindungen unter den gewählten Bedingungen ausschließlich als Kontaktionenpaare vorlagen.[100]

Auch die Untersuchung metallierter Silane mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt eine Dominanz von Systemen mit einem Silicium-Metall-Kontakt (Kontaktionenpaar). Bei den wenigen, bisher beschriebenen Strukturen solvens-separierter Ionenpaare kamen fast immer stark koordinierende Zusätze, wie z. B. Kronenether zum Einsatz.[101,102] Für Silyllithiumverbindungen im speziellen sind bis zum heutigen Zeitpunkt nur zwei Beispiele solvens-separierter Ionenpaare strukturell charakterisiert worden.[103,104] In den Molekülstrukturen von **101** und **102** besitzt das Silyl-Anion sterisch stark anspruchsvolle Silyl-Substituenten, während das Lithium-Kation von vier THF-Molekülen koordiniert wird (Abb. 2.6).



101



102

Abb. 2.6 Solvens-separierte Ionenpaare **101** und **102** nach A. Sekiguchi et al.[103,104]

Eine genaue Beschreibung der Strukturen solvens-separierter Ionenpaare bei Metallosilanen erfolgt in Kapitel 2.3.2. Allerdings können mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, wie bereits erwähnt, nur Informationen über thermodynamische Minima im Kristall erhalten werden. Die NMR-Spektroskopie kann dagegen einen Einblick in dynamische Prozesse in Lösung liefern, vorausgesetzt, dass diese im Rahmen der NMR-Zeitskala ablaufen.

3) Von welchen Faktoren hängt die Größe der Inversionsbarriere des Silyl-Anions H ab und kann diese durch Variation der Substituenten am Silicium beeinflusst werden? Zum besseren Verständnis der Höhe von Inversionsbarrieren von Silyl-Anionen hilft ein Vergleich mit isoelektronischen Verbindungen. So wie Phosphane gegenüber Amininen eine signifikant größere Inversionsbarriere besitzen, verhalten sich auch Silyl-Anionen im Vergleich zu Carbanionen. Diese Tatsache kann durch sogenannte Hybridisierungsdefekte[9] am Phosphor bzw. am Silicium erklärt werden. Die Bildung von sp^3 -Hybridorbitalen ist nur dann günstig, wenn die s- und p-Atomorbitale (AOs) in etwa im gleichen räumlichen Bereich lokalisiert sind und entsprechende Orbitalsymmetrien gut zueinander passen. Dies gilt aber vorwiegend für die Elemente der 2. Periode. Ab der 3. Periode sind diese Voraussetzungen nicht mehr erfüllt, wodurch eine sp^3 -Hybridisierung unmöglich wird. Dies konnte durch Populationsanalysen an Modellsystemen (NH_3 , PH_3 , CH_4 , SiH_4) bestätigt werden, die einen erhöhten p-Charakter der P–H- und Si–H-Bindungen im Vergleich zu N–H- und C–H-Bindungen zeigen.[9] Eine weitere Konsequenz der Hybridisierungsdefekte zeigt sich für das freie Elektronenpaar im PH_3 . Hier kann ein deutlich höherer s-Charakter

rakter festgestellt werden, als für das freie Elektronenpaar im NH_3 , was analog auch für den Vergleich von Silyl-Anionen mit Carbanionen gilt.

Während also Carbanionen im Grundzustand nahezu sp^3 -hybridisiert sind und im planaren Übergangszustand ein sp^2 -Hybrid bilden, gilt dies bei Silyl-Anionen nicht mehr. Ein Silyl-Anion des Typs **H** besitzt im Grundzustand deutlich mehr p-Charakter in den Bindungen am Silicium, als die Bindungen am Kohlenstoff eines vergleichbaren Carbanions. Folglich hat das freie Elektronenpaar des Silyl-Anions einen deutlich höheren s-Charakter als das freie Elektronenpaar eines Carbanions. Im planaren Übergangszustand weisen die Bindungen (sp^2 -Hybridorbitale) zwischen dem Zentralatom (Kohlenstoff oder Silicium) und den Substituenten mehr s-Charakter als im dazugehörigen Grundzustand auf. Die für die Planarisierung des Systems erforderliche Umhybridisierung ist die Ursache der Inversionsbarriere E_A . Bei Silyl-Anionen ist die für die Umhybridisierung benötigte Energie wegen der – durch Hybridisierungsdefekte verursachten (vgl. Abb. 2.7) – zusätzlichen $\text{s} \rightarrow \text{p}$ Promotion wesentlich größer als bei Carbanionen. Dies führt letztlich zu einer signifikant höheren Inversionsbarriere bei Silyl-Anionen. Falls einer oder mehrere der Substituenten von **H** elektronenziehend auf das zentrale Silicium-Zentrum wirken, erhöht sich – der *Bent*-Regel[105] entsprechend – der Hybridisierungsdefekt und damit verbunden die Inversionbarriere von **H** (Abb. 2.7).

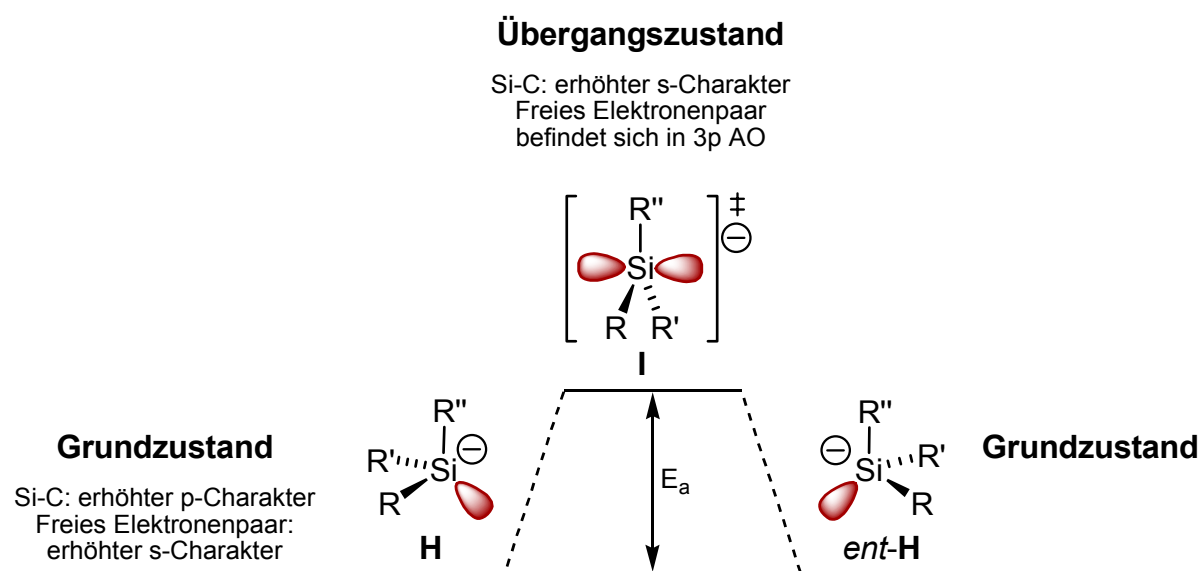


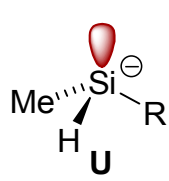
Abb. 2.7 Inversion des freien Silyl-Anions vom Typ **H** über den Übergangszustand **I** zu **ent-H** (R , R' , R'' = Organyl).

Um einen ersten Eindruck der Größe von Inversionsbarrieren zu erhalten, können quantenchemische Berechnungen herangezogen werden. Die ersten Versuche, die Inversionsbarriere E_A eines Silyl-Anions zu berechnen, sind über 20 Jahre alt. Zu dieser Zeit wurden Modellsysteme aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Rechnerleistung so klein wie möglich gehalten. Erst mit der enorm gestiegenen Rechenkapazität moderner PCs und der „salonfähig“ gewordenen Dichtefunktionaltheorie (DFT) konnten größere und komplexere Systeme berechnet werden.

Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit wurde die Größe von Inversionsbarrieren E_A an Modellsystemen des Typs **U** mittels DFT-Methoden untersucht.[26] Dabei konnte eine Abhängigkeit der Inversionsbarriere E_A von der Art des Substituenten gefunden werden. Da die Bestimmung von E_A durch Ermittlung der Energiedifferenz zwischen ähnlichen Übergangs- und Grundzuständen erfolgt, können Fehler, welche bei der Optimierung in den Strukturen beider Zustände auftreten, teilweise wieder kompensiert werden.

Im Einklang mit der *Bent*-Regel[105] erhöhen elektronenziehende Substituenten ($R = F, OH, NH_2, SH$ oder CH_3) die Hybridisierungsdefekte am Silicium-Zentrum und damit die Inversionsbarriere E_A . Dieser Effekt wird durch SiH_3 als Substituenten umgekehrt, was zu einem Absinken von E_A führt. Die niedrigen Barrieren bei Phenyl- und Alkynyl-Substituenten können durch eine auftretende Stabilisierung des sp^2 -artigen Übergangszustandes durch Delokalisation erklärt werden.[26,106].

Tab. 2.3 Berechnete Inversionsbarrieren E_A [B3LYP/6-31+G(d)] von Modellsystemen des Typs **U**.

	R	F	OH	NH ₂	SH	CH ₃	CCH	SiH ₃	Ph
	Inversionsbarriere E_A [kJ·mol ⁻¹]		213	190	162	161	151	110	107

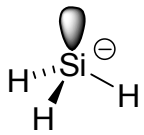
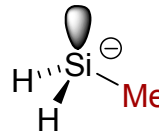
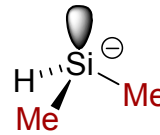
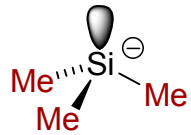
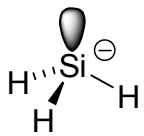
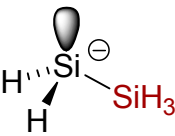
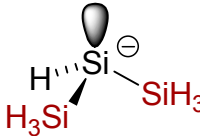
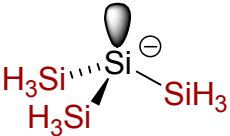
Auch eine Vielzahl anderer Autoren hat sich mit der quantenchemischen Berechnung von Silyl-Anionen und deren Inversionbarrieren beschäftigt. Da ein Großteil dieser Studien bereits vor rund 20 Jahren stattfand, waren diese Berechnungen auf sehr kleine Modellsysteme unter Anwendung einfacher Methoden und kleiner Basissätze beschränkt. In diesen älteren Arbeiten wurden für die Geometrien und vor allem für die Inversionsbarrieren E_A stark voneinander abweichende Werte ermittelt. So wurden für H_3Si^- Si–H Bindungslängen zwischen 150.1 und 156.2 pm, H–Si–H Winkel zwischen 93.4 und 97.9° und Inversionsbarrieren zwischen 108.0 und

166 kJ·mol⁻¹ ermittelt.[107] Neuere Berechnungen mit wesentlich höheren Basisätzen ergeben für die Barrieren niedrigere Werte, wie z. B. 108.8[108] oder 100.0 kJ·mol⁻¹[109]. Letztere Ergebnisse decken sich gut mit experimentellen Werten, die durch Photoelektronenspektroskopie von H₃Si⁻ in der Gasphase bestimmt wurden (H–Si–H: 94.5°; E_A = 107.6 kJ·mol⁻¹).[110]

Neben dem einfachsten Modellsystem (H₃Si⁻) wurden aber auch substituierte Silyl-Anionen untersucht. Zwar sind auch hier in den älteren Arbeiten die berechneten Werte kritisch zu betrachten, aber sie erlauben dennoch eine grobe Abschätzung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die Inversionsbarriere. Aus den Arbeiten von *A. C. Hopkinson et al.*[111] sowie von *J. R. Damewood et al.*[107] kann folgende Reihenfolge der Stabilität für substituierte Silyl-Anionen des Typs (X)₂Si⁻ abgeleitet werden: (F)H₂Si⁻ >> (HO)H₂Si⁻ > (H₂N)H₂Si⁻ > (H₃C)H₂Si⁻ > H₃Si⁻ >> (H₃Si)H₂Si⁻ > (HCO)H₂Si⁻ > (H₂B)H₂Si⁻. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Resultaten aus dem eigenen Arbeitskreis (siehe Tab. 2.3).[26]

C. Marschner und Mitarbeiter haben in einer neueren Arbeit ebenfalls den Substituenteneinfluß auf die Inversionsbarriere von Silyl-Anionen mit Hilfe von DFT-(B3LYP) oder MP2-Berechnungen untersucht. Ausgehend von H₃Si⁻ wurden dazu sukzessive die H-Atome gegen Methyl- oder Silylgruppen ersetzt. Beim Einführen der Methylsubstituenten zeigte sich ein kontinuierlicher Anstieg von E_A während bei Silylsubstituenten ein Absinken von E_A beobachtet werden konnte.[108] Tab. 2.4 fasst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen.

Tab. 2.4 Einfluss von Methyl- und Silylsubstituenten auf die Inversionsbarriere E_A [kJ/mol].[108]

				
MP2/6-31+G(d)	108.8	125.5	151.9	203.8
B3LYP/6-31+G(d)	110.0	125.5	151.0	197.9
				
MP2/6-31+G(d)	108.8	95.0	80.8	69.9
B3LYP/6-31+G(d)	110.0	98.3	86.2	72.2

Es stellt sich die Frage, wie gut die mit Hilfe von Gasphasenrechnungen ermittelten strukturellen Parameter von Silyl-Anionen zur Beschreibung der Situation in Lösung oder im Festkörper geeignet sind. Vor allem ältere Untersuchungen haben gezeigt, dass zu kleine Basissätze in Kombination mit einer unzureichenden Methode zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen führen. Zwar kommt es bei der Ermittlung der Inversionsbarrieren zu einer gewissen Fehlerkompensation, aber für quantitative Aussagen sind die bestimmten Werte von E_A dennoch zu ungenau. Im Rahmen dieser Arbeit soll unter anderem versucht werden, eine Verbindung zwischen den berechneten Modellsystemen metallierter Silane und den Strukturen solcher Verbindungen in Lösung und im Festkörper herzustellen.

Experimentelle Befunde zur Bestimmung der experimentellen Enantiomerisierungsenergie. Eine exakte experimentelle Bestimmung der Inversionbarriere (E_A) eines Silyl-Anions ist nur dann möglich, wenn die solvens-separierten Ionenpaare **H** und *ent*-**H** die globalen Minima des Gesamtprozesses darstellen. Dies kann mittels dynamischer NMR-Untersuchungen (DNMR) durchgeführt werden, unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Systeme einen oder mehrere Substituenten mit diastereotopen Gruppen tragen. Die Annahme, dass solvens-separierte Ionenpaare vom Typ **H** thermodynamische Minima des Enantiomerisierungsprozesses darstellen, ist chemisch jedoch nicht unbedingt sinnvoll, da die meisten lithiierten Silane im Festkörper wie in Lösung bevorzugt in Form eines Kontaktionenpaares (Beleg durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und detektierte ^{29}Si - ^7Li -Kopplungen) vorliegen. In einem DNMR-Experiment kann folglich nur die Enantiomerisierungsenergie, welche die Umwandlung eines thermodynamischen Minimums in sein enantiomeres Minimum bewirkt, erhalten werden. Diese Minima können entweder ein Monomer vom Typ **B** bzw. *ent*-**B** oder daraus aufgebaute Aggregate sein. In DNMR-Experimenten gelingt lediglich eine Abschätzung der Inversionsbarriere (E_A) eines Silyl-Anions, vorausgesetzt die Inversion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses, und die für das Aufbrechen der Aggregate und für die Metallablösung nötigen Energien sind vernachlässigbar klein.

J. B. Lambert et al. haben versucht, die experimentellen Enantiomerisierungsenergien lithierter Silane am Beispiel von Lithiodiisopropylphenylsilan (**103**), das

durch Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium aus einer geeigneten Disilanvorstufe dargestellt wurde, mit einem DNMR-Experiment zu bestimmen (Abb. 2.8).

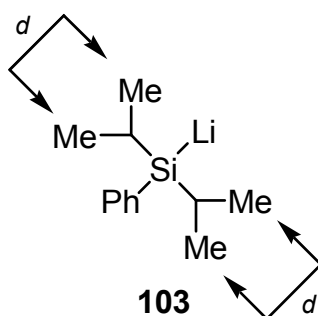


Abb. 2.8 Lewisstruktur von Lithiodiisopropylphenylsilan (**103**) mit diastereotopen (*d*) Methylgruppen.

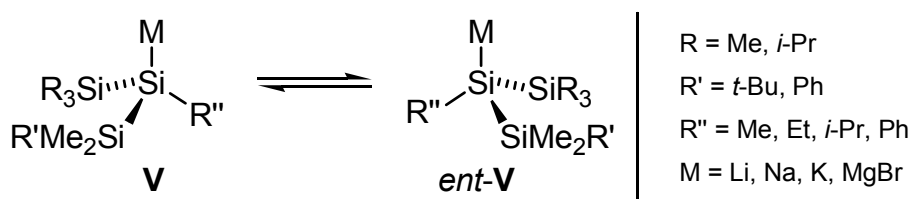
Für das Lithiosilan **103** sind mehrere Konformere bzw. Rotamere denkbar. Allerdings sind die diastereotopen Methylgruppen (vgl. Abb. 2.8) in allen möglichen Rotameren magnetisch nicht äquivalent und demnach kann die Rotation um die Si–C-Bindung alleine nicht zur Koaleszenz der Resonanzsignale im NMR-Spektrum führen. Für ein Zusammenfallen der Signale müssen sowohl Rotations- als auch Inversionprozesse schnell auf der NMR-Zeitskala ablaufen. Da die Rotation um die Si–C-Bindung im Vergleich zur Inversion am Silicium-Zentrum eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie benötigen sollte, erfolgt dieser Prozess bereits bei Raumtemperatur sehr schnell. Folglich kann eine Nichtäquivalenz der Methylgruppen als Indiz für eine zu langsame Inversion des Silans **103** auf der NMR-Zeitskala gedeutet werden.

Allerdings betonen *J. B. Lambert* und Mitarbeiter, dass für das Zusammenfallen der Signale im ^1H -NMR-Spektrum neben dem in Abb. 2.5 dargestellten Mechanismus auch ein bimolekularer Austausch innerhalb einer aggregierten Silyllithiumverbindung verantwortlich sein könnte. Um dies ausschließen zu können, haben *J. B. Lambert et al.* die Silyllithiumverbindung in den verschiedenen koordinieren Solventien HMPTA, Diethylendimethylether, THF, DME, Benzol und Dioxan untersucht. In allen Fällen konnte eine Nichtäquivalenz der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt werden, was von den Autoren als Beleg angesehen wird, dass unter diesen Bedingungen sowohl ein bimolekularer Austausch als auch die Inversion eines Silylanions sehr langsam verlaufen. Proben von **103** lieferten in diesen Solventien bei unterschiedlichen Messfrequenzen auf unterschiedlichen Spektrometern stets zwei deutlich getrennte Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum für die diastereotopen Methylgruppen und zeigten bei Erwärmung bis 185 °C in Diethylendimethylether (Diglyme)

keine Koaleszenz. Durch Linienformanalyse konnte die Geschwindigkeitskonstante k und damit unter Anwendung der Eyring-Gleichung eine Untergrenze für die Enantiomerisierungsenergie von mindestens $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden. Nichtsdestotrotz müsste im Falle der Detektion einer Koaleszenz der Methylgruppen bei höherer Temperatur neben der Größe der Inversionbarriere auch noch die Molekularität der Reaktion durch zusätzliche Experimente bestimmt werden.[21,22]

Auch in einer neueren Untersuchung der Arbeitsgruppe um *K. Tamao* an einem cyclischen Diaminolithiosilan konnte keine Koaleszenz bis zu einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF- d^8 oder bis $115 \text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylendimethylether beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen kam es verstärkt zur Zersetzung der Silyllithiumverbindung, so dass eine Analyse der Linienform nicht mehr möglich war. Damit konnte eine Untergrenze von ungefähr $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Inversion berechnet werden, wobei die Autoren davon ausgehen, dass der wirkliche Wert deutlich höher liegt.[20]

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten gelang es der Arbeitsgruppe um *C. Marschner*, bei den unsymmetrischen, in 2-Position metallierten Trisilanen des Typs **V** (vgl. Schema 2.53) eine Koaleszenz der Signale diastereotoper Methylgruppen auf der NMR-Zeitskala zu beobachten.[112] Das Zusammenfallen der Signale im NMR-Spektrum erklären die Autoren mit der Inversion am zentralen Silicium-Zentrum. Die verwendeten metallierten Silane wurden durch Si–Si-Bindungsspaltung geeigneter Vorstufen mit *t*-BuOK bzw. *t*-BuONa erhalten und gegebenenfalls durch eine Metathese mit LiCl bzw. MgBr₂ in Systeme der Metalle $M = \text{Li}, \text{MgBr}$ überführt. Aus den Lösungen der Metallosilane wurden anschließend NMR-Proben durch Entfernen des Solvens und Zugabe von Benzol- d^6 oder Toluol- d^8 (es sei denn die Synthese von **V** wurde direkt in THF- d^8 durchgeführt) dargestellt. Abhängig von den Substituenten, dem Metall, dem Lösungsmittel sowie diversen Zusätzen, wie z. B. Kronenethern, schwankten die berechneten Standardenthalpien ΔH in einem Bereich zwischen 32.8 und $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während die Entropien zwischen -67 und $+46 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ variierten.



Schema 2.53

Allerdings weist diese Arbeit von *C. Marschner* einige fundamentale Schwächen auf. So fehlen detaillierte Angaben zur Durchführung der NMR-Untersuchungen und eine Fehlerbetrachtung der ermittelten Werte für ΔH und ΔS . Bei DNMR-Untersuchungen gibt es eine Reihe möglicher Fehlerquellen, wie die exakte Bestimmung der Temperatur im Spektrometer oder die Eigenbreite der Linien, welche zu Fehlern bei der Bestimmung von ΔH und ΔS führen kann. Um zusätzliche statistische Fehler bei Bestimmung von ΔH und ΔS möglichst klein zu halten, müssen immer mehrere Messreihen mit Proben verschiedener Konzentration in unterschiedlichen Solventien bei diversen Messfrequenzen durchgeführt werden.[113] Bei den von *C. Marschner et al.* ermittelten Werten für ΔH und ΔS fehlen aber detaillierte Angaben zu einer derartigen Vorgehensweise.[112]

Außerdem wurden bei all den Verbindungen, die eine Koaleszenz der Signale zeigten, keine Untersuchungen zum Einfluss anderer möglicher Prozesse, welche für ein Zusammenfallen der Signale verantwortlich sein könnten, gemacht. Die Autoren bezeichnen die gemessenen Energien ausschließlich als die Inversionsenergien (E_A) der Silyl-Anionen, vernachlässigen jedoch, dass diese experimentell ermittelten Werte noch andere Prozesse beinhalten. So können z. B. Rotationsvorgänge, das Aufbrechen von Aggregaten des metallierten Silans, die Metallablösung oder die Umkehr der Metathese bei den Silylmagnesium- und Silyllithiumverbindungen den Wert von ΔH entscheidend beeinflussen. Es ist daher fraglich, ob die unterschiedlichen ΔH -Werte, die beim Wechsel des Metalls oder bei der Zugabe von Kronenethern gemessen wurden, allein auf eine Veränderung der Stabilität der Si-M-Bindung zurückzuführen sind. Darüber hinaus haben *C. Marschner et al.* die von *J. B. Lambert*[21,22] für den Inversionprozess postulierte monomolekulare Reaktion erster Ordnung nur durch konzentrationsabhängige NMR-Untersuchungen am Beispiel einer Silylkaliumverbindung untersucht. Jedoch unterscheiden sich die Bindungen zwischen Silicium und den Metallen Lithium, Natrium, Kalium und Magnesium in wichtigen Eigenschaften wie Bindungspolarität, -länge und -stärke voneinander, was wiederum Auswirkungen auf die Reaktivität und das Aggregationsverhalten dieser Verbindungen hat. Daher kann nicht pauschal davon ausgegangen werden, dass der Mechanismus der Enantiomerisierung einer Silylkaliumverbindung analog dem einer Silyllithiumverbindung verläuft.

Generell ist ein Schwachpunkt der DNMR-Untersuchungen, dass diese meist in anderen Solventien durchgeführt werden, als dem bei Reaktionen metallierter Silane

üblicherweise verwendeten THF. Durch Verwendung anderer Lösungsmittel kann sich die Lage der Gleichgewichte für die Bildung von Monomeren und solvens-separierten Ionenpaaren entscheidend verändern. Darüber hinaus liefert die Analyse nur die Enantiomerisierungsenergie, da solvens-separierte Ionenpaare, wie durch die ^7Li -NMR-Untersuchungen von *E. Bunzel* und *U. Edlund* gezeigt[100], nicht bevorzugt gebildet werden und auch keine globalen Minima des Enantiomerisierungsprozesses darstellen. Damit können nur bei Vorliegen kleiner Aktivierungsenergien für das Aufbrechen der Aggregate und für die Metallablösung hinreichend aussagekräftige Werte für die Inversionsbarrieren abgeschätzt werden.

2.3.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten die Festkörperstrukturen einer Reihe polarer metallierter Silane bestimmt werden, wobei dies vor allem für die Metalle Lithium, Kalium und Magnesium gelang. Die erste strukturell charakterisierte Verbindung war Lithiotrimethylsilan (**27**), das in Form des Hexamers $[\text{Me}_3\text{SiLi}]_6$ aus Cyclohexan kristallisiert.[13,114] Zur besseren Übersicht wurden alle bisher bekannten Strukturen metallierter Silane in die folgenden drei Gruppen eingeteilt: **Monomere metallierte Silane** (meist mit koordinierenden Solvensmolekülen am Metallatom) (**1**), **Dimere oder höher aggregierte Verbindungen** (**2**), **Solvens-separierte Ionenpaare** (**3**).

1) Monomere metallierte Silane Den größten Anteil der Verbindungen aus dieser Gruppe machen die Silyllithiumverbindungen aus. Üblicherweise liegen die beobachteten Si–Li-Bindungslängen bei diesen Systemen in der Nähe der Summe aus dem Kovalenzradius von Silicium und dem Metallatomradius von Lithium (Summe: 269 pm = 2.69 Å). Aufgrund bestimmter, für die Synthese benötigter koordinierender Lösungsmittel (vgl. Kap 2.1) ist das Lithiumatom im Festkörper meist durch ein bis drei Solvensmoleküle, wie z. B. Ether oder Amine, koordinativ abgesättigt. Die bevorzugte Bildung monomerer Strukturelemente bei metallierten Silanen im Vergleich zu metallierten Kohlenstoffverbindungen kann außerdem durch die deutlich längeren Si–M-Bindungen und eine signifikant geringere Polarität der Si–M-Bindung verstan-

den werden. Typische Beispiele für Silyllithiumverbindungen aus dieser Gruppe sind in Abb. 2.9 dargestellt.[18,39,115]

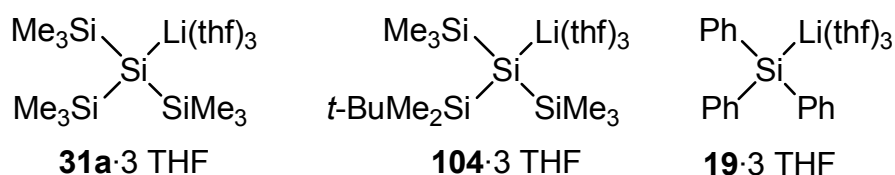


Abb. 2.9 Beispiele mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierter Lithiosilane.[18,39,115]

Auch die Festkörperstrukturen funktionalisierter Lithiosilane konnten aufgeklärt werden. Die Strukturen von amino-substituierten Silyllithiumverbindungen sind sowohl im eigenen Arbeitskreis durch Untersuchungen der Verbindungen **12·3 THF** und **15·3 THF**[19,26] als auch von *K. Tamao et al.* durch das diphenylamino-funktionalisierte System **105·3 THF** bestimmt worden (Abb. 2.10).[97]

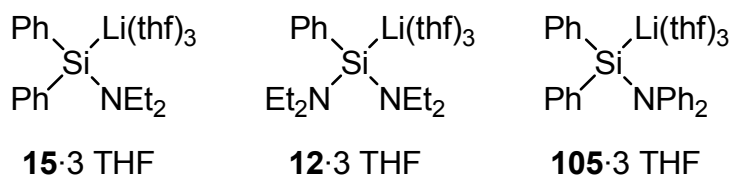


Abb. 2.10 Strukturell aufgeklärte amino-substituierte Silyllithiumverbindungen.

Die strukturellen Untersuchungen an den Verbindungen zeigen, dass die Si–Li-Bindungslängen im Bereich der Summe der Radien von Silicium und Lithium (Summe: 2.69 Å) liegen [**15·3 THF**: 2.682(8) Å (Molekül 1), 2.678(8) Å (Molekül 2); **12·3 THF**: 2.627(4) Å; **105·3 THF**: 2.732(7) Å]. Das Lithium-Zentrum ist jeweils tetraedrisch von drei THF-Liganden umgeben. In keiner der Strukturen konnte ein Einfluss auf die Koordinationssphäre des Lithiums durch die Amino-Substituenten in Form einer intramolekularen Koordination oder einer intermolekularen Chelatisierung bei **12·3 THF** beobachtet werden. Das Ausbleiben der intramolekularen Koordination ist zwar nicht ungewöhnlich, steht aber im klaren Gegensatz zu Strukturen der verwandten (Lithiomethyl)amine.[116]. Weiterhin zeigen die Stickstoffatome der Festkörperstrukturen von **15·3 THF** (vgl. Abb. 2.11) und **12·3 THF** eine stark planarisierte Umgebung mit Winkelsummen zwischen 354.1° und 358.0°.[19] Im Vergleich dazu werden bei **105·3 THF** die auftretende Verlängerung der Si–Li-Bindung und die Planarisierung des Stickstoff-Zentrums durch die Anwesenheit der Phenylgruppen am Stickstoff-Zentrum verstärkt. [Si–Li: 2.732(7) Å; Winkelsumme um N: 360.0°].[19,97]

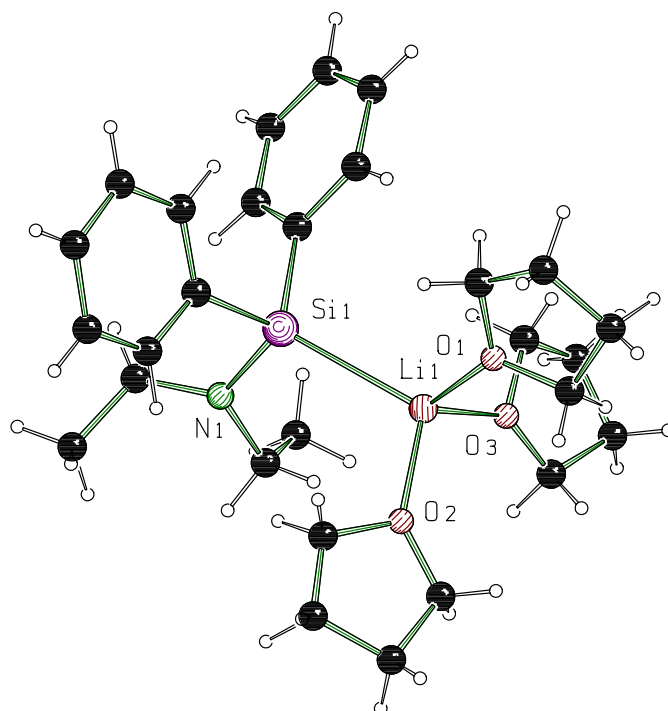


Abb. 2.11 Festkörperstruktur von **15-3** THF im Kristall (*Schakal*-Darstellung[117]).[19]

Neben Silyllithiumverbindungen konnten durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse auch Metallosilane der Metalle Natrium, Kalium und Magnesium charakterisiert werden. Tab. 2.5 fasst ausgewählte Beispiele für Strukturen metallierter Silane der Metalle Lithium, Natrium und Kalium zusammen.

Tab. 2.5 Beispiele für strukturell charakterisierte metallierte Silane des Types $R^1R^2R^3SiML_n$.

Metall	R^1	R^2	R^3	L_n	Lit.
	Me_3Si	Me_3Si	Me_3Si	3 THF	[18,115]
	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	Me_3Si	Me_3Si	3 THF	[39]
	Ph	Ph	Ph	3 THF	[18]
Lithium	Me_3SiMe_2Si	Me_3SiMe_2Si	Me_3SiMe_2Si	3 THF	[47]
	Ph	Ph	NEt ₂	3 THF	[19]
	Ph	NEt ₂	NEt ₂	3 THF	[19]
	Ph	Ph	NPh ₂	3 THF	[26]
Natrium	<i>t</i> -Bu ₃ Si	<i>t</i> -Bu ₃ Si	<i>t</i> -Bu ₃ Si	PMDTA	[118]
	<i>t</i> -Bu ₃ Si	<i>t</i> -Bu ₃ Si	<i>t</i> -Bu ₃ Si	2 THF	[118]
	Me_3Si	Me_3Si	Me_3Si	3 C ₆ D ₆	[118]
	Me_3Si	Me_3Si	Me_3Si	3 C ₆ H ₆	[119]
Kalium	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	Me	2 C ₆ H ₆	[120]
	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	<i>t</i> -BuMe ₂ Si	H	2 C ₆ H ₆	[120]
	(Me_3Si) ₃ Si	Me_3Si	Me_3Si	Toluol	[40]
	Ph(Me_3Si) ₂ Si	Me_3Si	Me_3Si	18-Krone-6	[40]

Auch einige Silylmagnesiumverbindungen (Beispiele siehe Tab. 2.6) konnten mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Tab. 2.6 Beispiele für strukturell charakterisierte Silylmagnesiumverbindungen des Typs $R^1R^2MgL_n$.

Metall	R^1	R^2	L_n	Lit
Magnesium	Me_3Si	Me_3Si	DME	[49]
	Me_3Si	Me_3Si	TMEDA	[121]
	Me_3Si	Me_3Si	TMPDA	[122]
	$[(Me_3Si)_3Si]$	$[(Me_3Si)_3Si]$	2 THF	[123]
	$[(Me_3Si)_3Si]$	Br	2 THF	[123]
	$t-Bu_3Si$	$t-Bu_3Si$	2 THF	[60]

Zwei ungewöhnliche Beispiele für Kristallstrukturen bilden die zwei lithiierten Silane **106** und **107**, bei denen die Metallzentren durch Lösungsmittelmoleküle, wie TMEDA oder DME verbrückt sind. So kommt es bei der Reaktion des zuvor erwähnten hexameren $[Me_3SiLi]_6$ zum Aufbrechen des Aggregates und zur Bildung von $(LiSiMe_3)_2 \cdot (TMEDA)_3$ **106** (Abb. 2.12 links).[124, 125] Die Silyllithiumverbindung $[(Me_3Si)_3SiLi \cdot 1.5 DME]_2$ **107** dagegen entsteht bei der Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**29**) (siehe Kapitel 2.1.2) mit Methyllithium in DME (Abb. 2.12 rechts).[126]

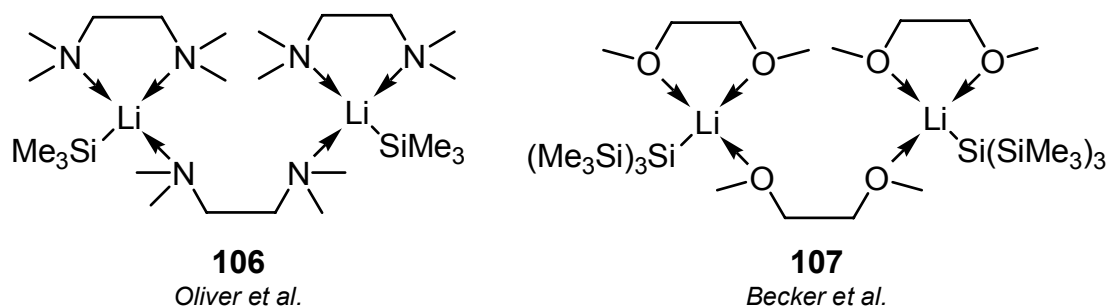
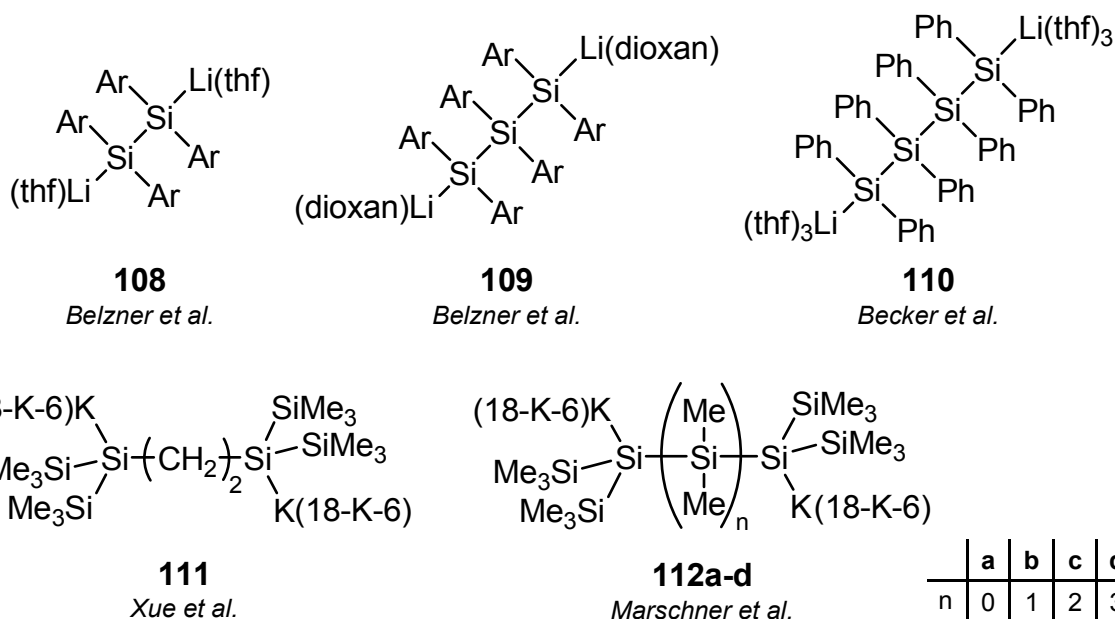


Abb. 2.12 Lewisstrukturen der chelatisierten Lithiosilane **106**[124, 125] und **107**[126].

Eine Sonderrolle nehmen auch 1,2-dilithiierte Disilane sowie Oligosilane ein, die 1,3-, 1,4- oder 1,5-dimetalliert sind. Derartige Systeme sind z. B. zur Synthese kleiner gespannter Ringsysteme einsetzbar. Durch Kristallstrukturanalyse wurde der Aufbau der Verbindungen **108**, **109**, **110**, **111** sowie **112a-d** aufgeklärt.



Ar = *o*-(Me₂N)CH₂C₆H₄ 18-K-6 = 18-Krone-6

Abb. 2.13 Strukturell erfasste dimetallierte Silane von *J. Belzner*[127,128], *G. Becker*[129], *Z. Xue*[130] und *C. Marschner*[131].

Die Lithiumzentren in **108** und **109** werden, außer durch THF bzw. Dioxan, noch intramolekular durch die Stickstoffatome der 2-[(Dimethylamino)methyl]phenyl Substituenten (in Abb. 2.13 durch Ar abgekürzt) koordiniert. In **111** und **112a-c** werden die Kaliumatome durch 18-Krone-6 koordinativ abgesättigt, es konnten keine Anzeichen für die Ablösung des Metalls unter Bildung solvens-separierter Ionenpaare beobachtet werden.[130,131]

Neben diesen Systemen gelang der Arbeitsgruppe um *A. Sekiguchi* die erfolgreiche Synthese des 1,1-dilithiierten Silans (*i*-Pr₃Si)₂SiLi₂·4 THF (**113**), dessen Struktur ebenfalls durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte.[132]

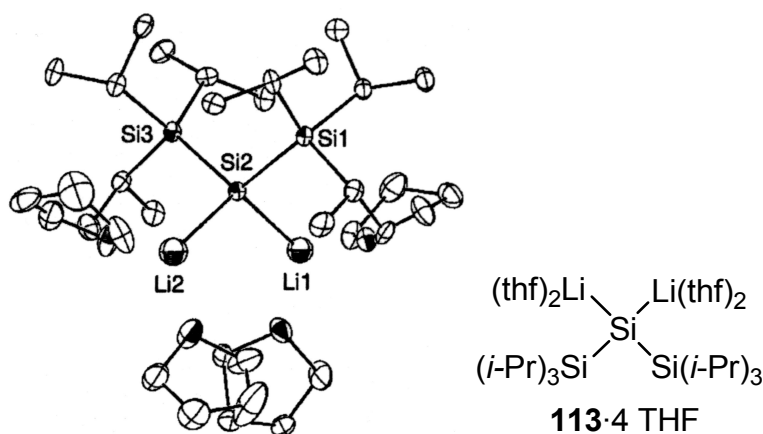


Abb. 2.14 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des 1,1-dilithiierten Silans (*i*-Pr₃Si)₂SiLi₂·4 THF.

2) Dimere oder höher aggregierte Verbindungen Im Vergleich zu den monomeren Silylmetallverbindungen ist diese Gruppe, die aus Dimeren oder höher aggregierten metallierten Silanen besteht, zahlenmäßig wesentlich kleiner. Dies ist verständlich, da in Silylmetallverbindungen, im Gegensatz zu metallierten Kohlenstoffverbindungen die Si–M-Bindung wesentlich länger und gleichzeitig signifikant weniger polar ist (vgl. Kap. 1.2). Zusätzlich wird die Bildung von Monomeren bei metallierten Silanen durch die Anwesenheit koordinierender Solventien, wie z. B. Ethern oder Aminen, unterstützt. Da nur wenige Methoden der Darstellung von Silylmetallverbindungen bekannt sind, die ohne koordinierende Lösungsmittel auskommen (vgl. Kap. 2.1), erklärt sich der geringe Anteil an Festkörperstrukturen höher aggregierter Metallsilane. So handelt es sich bei den im Folgenden beschriebenen Beispielen ausschließlich um Verbindungen, die in Abwesenheit koordinierender Solventien dargestellt wurden.

Die Synthese metallierter Silane des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}$ (**31a-e**) mit den Metallen $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ in Abwesenheit koordinierender Solventien gelang *K. W. Klinkhammer et al.* Darüber hinaus konnten aus den bei der Reaktion erhaltenen Kristallen die Festkörperstrukturen der metallierten Silane bestimmt werden. Die Systeme liegen dimer mit zentralen M-Si-M-Si-Vierringen vor, wobei Abweichungen in den Kristallstrukturen durch die verschiedenen Kationen und durch deren Wechselwirkungen mit den Trimethylsilylgruppen verursacht werden.

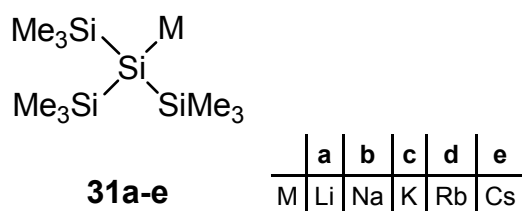


Abb. 2.15 Strukturell charakterisierte metallierte Silane **31a-e**.

So kommt es durch relativ kurze Kontakte zwischen dem Metall und einer Methylgruppe des Nachbar-Moleküls für die Strukturen mit den Metallen Lithium, Natrium und Kalium zur Bildung sogenannter „Super-Dimere“. Durch weitere Wechselwirkungen werden auch vereinzelt polymere Ketten aus „Super-Dimeren“ gebildet. Daneben hat der Austausch der Metalle einen Einfluss auf die Konformation des M–Si–M–Si-Vierringes. So kommt es beim Wechsel von Lithium nach Cäsium zu einer deutlichen Zunahme der Ring-Faltung. Eine Ausnahme bildet dabei der Übergang

von Natrium zu Kalium. Zusammen mit der stärkeren Ring-Faltung nehmen die Winkelsummen an den Silicium-Zentren im Ring von 322.5° ($M = \text{Li}$) auf 302.7° ($M = \text{Cs}$) ab, was von *K. W. Klinkhammer* durch einen stärkeren Ladungstransfer zwischen Metall und Silylrest erklärt wird (Tab. 2.7).[119,133]

Tab. 2.7 Ausgewählte strukturelle Parameter für Systeme des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}]_2$ [119].

Verbindung	Metall	M–Si [pm]	Ø Si–Si–Si / $\Sigma(\text{Si–Si–Si})$ [°]	Ringfaltung [°] ^a
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}]_2$	Li	259, 260	107.5 / 322.5	0.0
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}]_2$	Na	294–303	103.3 / 309.9	10.0
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiNa}]_2 \cdot \text{Benzol}$	Na	300–305	102.5 / 307.5	20.1
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}]_2$	K	337–342	102.3 / 306.9	3.4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRb}]_2 \cdot \text{Toluol}$	Rb	352–362	102.4 / 307.2	40.5
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCs}]_2 \cdot 3 \text{Toluol}$	Cs	377–385	100.9 / 302.7	36.5
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCs}]_2 \cdot \text{Biphenyl} \cdot (n\text{-Pentan})_{0.5}$	Cs	368–381	101.2 / 303.6	48.0

^a Ringfaltung: Winkel zwischen den beiden möglichen M–Si–M Ebenen

Zwei weitere Beispiele im Festkörper dimer vorliegender Metallosilane konnten durch die Arbeitsgruppe um *N. Wiberg* mit $(t\text{-Bu}_3\text{SiLi})_2$ und $(t\text{-Bu}_3\text{SiNa})_2$ gefunden werden. Analog der von *K. W. Klinkhammer et al.* beschriebenen Dimere (vgl. Tab. 2.7) liegen die Verbindungen in Form von Si–M–Si–M-Vierringen vor. Eine Faltung des Ringes, wie sie zuvor von *Klinkhammer* für die Systeme des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}]_2$ mit den Metallen Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium beobachtet wurde, liegt allerdings bei keiner der beiden Verbindungen vor.[118]

Durch Transmetallierung, ausgehend von Silylquecksilberverbindungen, gelang *A. Sekiguchi* und Mitarbeitern die Synthese der ebenfalls im Festkörper dimer vorliegenden Lithiosilane $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PhSiLi}]_2$ und $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{MeSiLi}]_2$. Beide Systeme zeigen eine ähnliche Struktur wie die Verbindungen von *K. W. Klinkhammer et al.* (vgl. Tab. 2.7). Allerdings haben die Winkel an den zentralen Siliciumatomen des Si–Li–Si–Li-Vierringes durchschnittlich kleinere Werte, was durch Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen der Substituenten und den Lithiumzentren verursacht wird.[48]

Die Di-*tert*-butylphenylsilylmetallverbindungen der Metalle Natrium und Kalium liegen ebenfalls als dimere Strukturen im Festkörper vor. *H.-W. Lerner et al.* konnten zeigen, dass die Verbindungen in Form cyclischer Dimere vorliegen. Dabei koordinieren die Phenyl-Substituenten am Lithium das Metall-Zentrum der zweiten Moleküleinheit, wobei die anderen freien Koordinationsstellen am Metall-Zentrum durch Solvens-

moleküle, wie THF oder Benzol, besetzt werden. Die Winkelsumme am zentralen Silicium-Zentrum ist durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten aufgeweitet. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Si–C-Bindungen deutlich gegenüber der Standardbindungslänge einer Si–C-Bindung (1.88 Å) verlängert sind (Tab. 2.8)[134].

Tab. 2.8 Ausgewählte strukturelle Parameter für cyclische Dimere des Typs $[t\text{-Bu}_2\text{PhSiM(L)}_n]$ [134].

Verbindung	Metall	M–Si [Å]	Si–C [Å]	$\Sigma(\text{Si–Si–Si}) [^\circ]$
$[t\text{-Bu}_2\text{PhSiNa(THF)}]_2$	Na	2.991(2)	1.983(4)	315.25
			1.995(4)	
			1.953(4)	
$[t\text{-Bu}_2\text{PhSiK(THF)}]_2$	K	3.3710(11)	1.971(3)	312.89
			1.977(3)	
			1.941(3)	
$[t\text{-Bu}_2\text{PhSiK(THF)}_2]_2$	K	3.3898(8)	1.974(3)	313.07
			1.983(3)	
			1.941(2)	
$[t\text{-Bu}_2\text{PhSiK(C}_6\text{H}_6)]_2$	K	3.3602(11)	1.973(3)	313.86
			1.982(3)	
			1.949(3)	

Die bereits in Kap 2.1.3.3 vorgestellte Silylmagnesiumverbindung **48** liegt im Festkörper ebenfalls in Form eines Dimers vor. Hier sind die Magnesiumzentren über die Bromatome miteinander verbrückt (vgl. Schema 2.24).[60]

Bis zum heutigen Tage sind durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen metallierter Silane nur wenige Beispiele für größere Aggregate als Dimere charakterisiert worden. *A. Sekiguchi et al.* gelang es, durch eine Transmetallierung, ausgehend von einer Silylquecksilberverbindung, das Lithiosilan $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi}$ (**29**) darzustellen. Im Festkörper liegt **29** in Form des Tetramers $(\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiLi})_4$ vor, wobei die Lithiumzentren ein verzerrtes Tetraeder mit einem durchschnittlichen Li–Li-Abstand von 2.780(7) Å bilden (vgl. Abb. 2.16). Die Si–Li-Bindungslängen sind ebenfalls unterschiedlich und liegen in einem Bereich von 2.65(5) bis 2.687(5) Å.

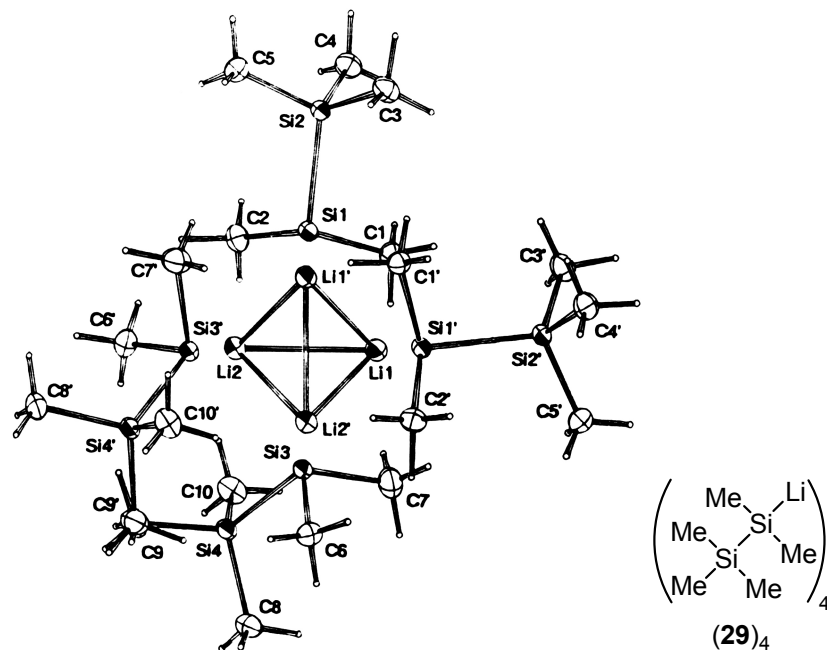


Abb. 2.16 ORTEP-Darstellung und Lewisstruktur von **29**. [46]

In Lösung hängt der Aggregationsgrad der Silyllithiumverbindung **29** vom verwendeten Solvens ab. *A. Sekiguchi et al.* konnten zeigen, dass **29** in THF-Lösung als Monomer vorliegt, da im ^{29}Si -NMR-Spektrum in THF- d^8 bei $-93\text{ }^\circ\text{C}$ eine ^{29}Si - ^6Li Kopplung in Form eines 1:1:1-Tripletts ($^1J_{\text{SiLi}} = 18.8\text{ Hz}$) detektiert werden konnte. Wurde **29** dagegen in Toluol- d^8 ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht, konnte bei tiefen Temperaturen ein Multiplett gefunden werden. Dieser Befund wird von den Autoren durch das Vorliegen von **29** in Form eines höheren Aggregates erklärt. [46]

Das anfangs erwähnte Trimethylsilyllithium (**27**) bildet im Festkörper das Hexamer $[\text{Me}_3\text{SiLi}]_6$, wie durch *J. P. Oliver* und Mitarbeiter aufgeklärt werden konnte. Die Autoren konnten zeigen, dass das Strukturmotiv dieser Verbindung ein verzerrter Oktaeder ist, wobei zwei unterschiedliche Si–Li-Bindungen mit durchschnittlichen Werten von $2.65(1)$ und $2.77(1)\text{ \AA}$ auftreten. [13,114]

3) Solvens-separierte Ionenpaare Die Gruppe der solvens-separierten Ionenpaare ist im Vergleich zu den dimeren und höher aggregierten Silylmetallverbindungen zahlenmäßig noch kleiner. *K. Ruhlandt-Senge* und Mitarbeiter nutzten als Ausgangsverbindung für solche Systeme die Metallo(tris(trimethylsilyl)silane) **31c-e**, welche durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Li} \cdot 3\text{ THF}$ (**31a**·3 THF) mit den *tert*-Butoxiden der Alkalimetalle Kalium, Rubidium oder Cäsium (vgl. Abb. 2.17) dargestellt wurden. Die darauf folgende Zugabe von Kronenethern unterschiedlicher Größe führte zur Bil-

derung von Kontaktionenpaaren oder solvens-separierten Ionenpaaren, welche durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.[101] Bei den Metallen Kalium und Rubidium konnte die Art des entstehenden Ionenpaars durch die Größe des Coronanden beeinflusst werden, wobei der kleinere Kronenether selektiv zur Bildung des solvens-separierten Ionenpaars führte. Im Falle der Umsetzung von **31a**-3 THF mit *t*-BuORb konnte auch eine Verbindung isoliert werden, die im Kristall nebeneinander als Kontaktionenpaar $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ und als solvens-separiertes Ionenpaar $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ vorliegt. Dies wird von den Autoren als Indiz dafür angesehen, dass die Strukturen sehr ähnlich in ihrer Energie sind. In einer Folgearbeit gelang auch die Synthese der Disilylbariumverbindung **114**, die, wie strukturelle Untersuchungen zeigten, in Abhängigkeit des Solvens als Kontaktionenpaar, solvens-separiertes Ionenpaar oder als Mischung beider Formen vorliegt (Abb. 2.17).[102]

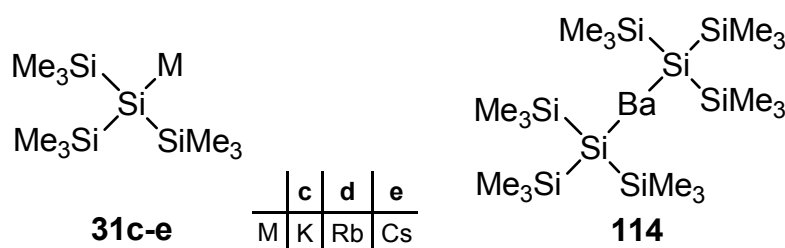


Abb. 2.17 Von *Ruhlandt-Senge et al.* dargestellte metallierte Silane.[101,102]

Von großem Interesse sind derartige Verbindungen vor allem, weil hier der Einfluss des Metall-Kations auf die Ladung und die strukturellen Parameter des Tris(trimethylsilyl)silyl-Anions untersucht werden kann. *K. W. Klinkhammer* diskutiert in seinen Arbeiten zu den dimeren Metallosilanen des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}]_2$ (Tab. 2.7) eine fortwährende Abnahme der Si–Si–Si-Winkelsumme am metallierten Silicium-Zentrum bei kontinuierlichen Wechsel vom Lithium zum Cäsium innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle. Dieser Trend wird vom Autor durch einen stärkeren Ladungstransfer vom Metall-Kation zum Tris(trimethylsilyl)silyl-Anion bei den schwereren Alkalimetallen erklärt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen verglichen *K. Ruhlandt-Senge et al.* die strukturellen Parameter der von ihnen charakterisierten Ionenpaare miteinander (Tab. 2.9). Dabei zeigte sich, dass mit Ausnahme der Kaliumverbindungen eine Verkleinerung der Si–Si–Si-Winkelsumme beim Wechsel von Kontaktionenpaaren zu solvens-separierten Systemen auftritt. Darüber hinaus ergab der Vergleich der solvens-separierten Ionenpaare mit den dimeren Strukturen des Typs

$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiM}]_2$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) von *K. W. Klinkhammer et al.* (vgl. Tab. 2.7) ebenfalls kleinere Winkelsummen für die solvens-separierten Systeme. *K. Ruhlandt-Senge et al.* beschreiben, dass ein signifikanter oder sogar kompletter Ladungstransfer vom Metall auf den Silylrest in Kontaktionenpaaren und solvens-separierten Ionenpaaren zu einer Erhöhung des s-Charakters des freien Elektronenpaares führen würde. Parallel dazu nimmt der p-Charakter in den Si–Si-Bindungen zu, was mit einer Verkleinerung der Winkelsumme am Silicium-Zentrum zusammenfällt. Weiterhin zeigen die Si–Si-Bindungslängen deutlich verlängerte Werte als die Standardbindungslänge von 2.34 Å (Tab. 2.9).[101]

Tab. 2.9 Ausgewählte strukturelle Daten von Kontaktionenpaaren und solvens-separierten Ionenpaaren von Tris(trimethylsilyl)silylmetallverbindungen.[18,101,102,115]

Verbindung	Art des Ionenpaares	M–Si [Å]	∅ Si–Si [Å]	∑(Si–Si–Si) [°]	Lit.
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot (3 \text{ THF})$	Kontakt	2.669(13)	2.331(4)	307.9(1)	[18]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot (3 \text{ THF})$	Kontakt	2.644(12)	2.330(2)	307.2(1)	[115]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK} \cdot (18\text{-K-6})$	Kontakt	3.447(8)	2.348(1)	305.9(1)	[101]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{K}(12\text{-K-4})_2]$	solvens-separiert	–	2.330(1)	308.1(1)	[101]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRb} \cdot (18\text{-K-6})^a$	Kontakt	3.436(8) ^b , 3.452(7) ^b	2.325(1) ^b , 2.327(1) ^b	307.4(1) ^b , 309.6(1) ^b	[101]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(18\text{-K-6})_2]^a$	solvens-separiert	–	2.327(1)	298.1(1)	[101]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(15\text{-K-5})_2]$	solvens-separiert	–	2.337(2)	301.2(2)	[101]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Cs}(18\text{-K-6})_2]$	solvens-separiert	–	2.336(1)	296.9(1)	[101]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2[\text{Ba}(\text{THF})_4]$	Kontakt	3.4193(12) ^c , 3.4616(11) ^c	2.338(2), 2.340(2)	302.6(2) ^c , 306.2(2) ^c	[102]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2[\text{Ba}(\text{HMPTA})_6]$	solvens-separiert	–	2.321(5) ^d , 2.331(10) ^d	298.4(6) ^d , 295.7(4) ^d	[102]

^a Das Kontaktionenpaar $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRb}(18\text{-K-6})$ und das solvens-separierte Ionenpaar $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(18\text{-K-6})_2]$ liegen im gleichen Kristall in einem Verhältnis von 2:1 vor. ^b Für beide Kontaktionenpaare separat bestimmt. ^c Für beide $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Reste separat bestimmt. ^d Mehrere Silicium-Zentren der beiden $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Anionen sind stark fehlgeordnet; Si–Si-Bindungslängen, die Winkel und die Winkelsumme am Silicium-Zentrum wurden aus allen möglichen Werten gemittelt.

Daneben haben sich *K. Ruhlandt-Senge et al.* auch mit den Strukturen der metallierten Silane **31c-e** und **114** in Lösung befasst. Dazu wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Silylrubidiumverbindung **31d**, die im Kristall gleichzeitig als Kontaktionenpaar $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRb} \cdot (18\text{-Krone-6})$ und als solvens-separiertes Ionenpaar $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(18\text{-Krone-6})_2]$ im Verhältnis 2:1 vorliegt, zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 nur noch ein Signal. Unter Berücksichtigung, dass aromatische Solventien effektiv das Metall-Zentrum koordinieren können[135],

sprechen die Autoren von einem bevorzugten Vorliegen von solvens-separierten Ionenpaaren in Lösung. Weiterhin werden bei den gelösten Verbindungen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen für das zentrale Silicium-Zentrum beobachtet, die innerhalb eines engen Bereiches von -187.8 bis -196.0 ppm liegen. Dies wird von *K. Ruhlandt-Senge et al.* durch die nahezu identische Struktur der Tris(trimethylsilyl)silyl-Anionen bei den verschiedenen Silylmetallverbindungen **31c-e** und **114** erklärt.

Durch die Umsetzung eines Disilens mit Methyllithium in THF gelang es *A. Sekiguchi et al.*, eine Silyllithiumverbindung darzustellen, die im Festkörper als solvens-separiertes Ionenpaar vorliegt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Silyl-Anion im System **101** drei sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten am zentralen Silicium-Zentrum aufweist, während das Lithium-Kation von vier THF-Molekülen koordiniert wird. Die Autoren führen die im Vergleich zu den Strukturen der Tris(trimethylsilyl)silylmetallverbindungen von *K. Ruhlandt-Senge et al.* sehr hohe Winkelsumme von 342.3° am zentralen Silicium-Zentrum auf den hohen sterischen Anspruch der Substituenten zurück. Dies zeigt sich auch in den Si–Si-Bindungslängen, welche mit durchschnittlich $2.404(2)$ Å deutlich oberhalb der Standardbindungslänge für eine Si–Si-Bindung (2.34 Å) liegen (Abb. 2.18).[103]

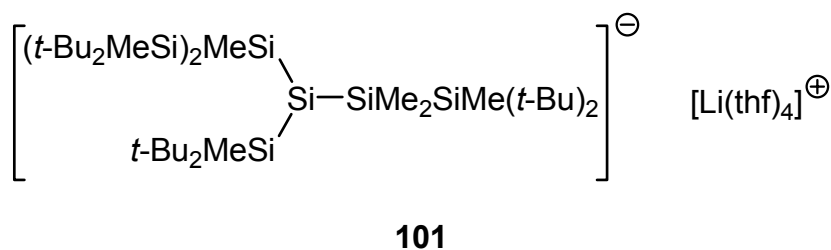
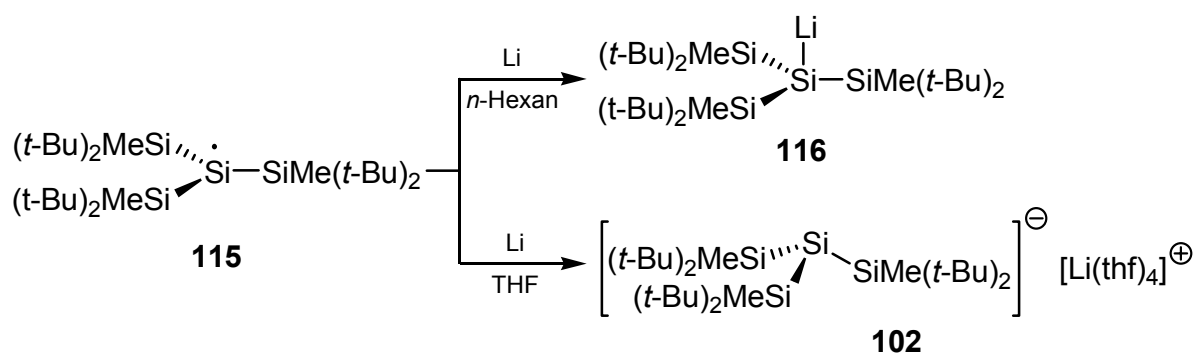


Abb. 2.18 Solvens-separiertes Ionenpaar **101** nach *A. Sekiguchi et al.*[103]

Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt die ungewöhnliche Silyllithiumverbindung $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_3\text{SiLi}$ (**116**). Ausgehend von dem Radikal $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Si}\cdot$ (**115**), welches durch Eielektronenoxidation des zuvor dargestellten $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_3\text{SiNa}$ mit GeCl_2 -Dioxan erhalten werden konnte[136], wurde **116** durch Umsetzung mit Lithium in *n*-Hexan generiert. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt ein nahezu planares $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Si}$ -Grundgerüst mit einer Winkelsumme von $359.16(5)^\circ$, wobei das Lithiumatom senkrecht über dem zentralen Silicium sitzt (Si–Li-Bindungslänge 253 pm). Das Auftreten dieses ungewöhnlichen Strukturmotivs wird von den Autoren durch agostische Wechselwirkungen zwischen dem Lithium und den Methylgruppen der *tert*-Butylsubstituenten erklärt.

Wird die Reaktion zur Darstellung von $(t\text{-Bu}_2\text{MeSi})_3\text{SiLi}$ (**116**) mit Lithium, ausgehend von **115**, allerdings in THF durchgeführt, so kommt es zur Bildung des solvens-separierten Ionenpaars **102**. Dieses System hat, wie zuvor bereits bei **101** beobachtet, signifikant längere Si–Si-Bindungen [durchschnittliche Si–Si-Bindungslänge: 2.362(3) Å] und eine erhöhte Winkelsumme um das Silicium-Zentrum (349.4°), was sich ebenfalls aufgrund des großen sterischen Anspruchs der $(t\text{-Bu})_2\text{MeSi}$ -Substituenten ergibt (Schema 2.54)[104].



Schema 2.54

2.3.3 ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Trotz ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde eine Vielzahl metallierter Silane mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie studiert. Dadurch ist es unter anderem möglich, Informationen sowohl über die Art der Silicium–Metall-Bindung (Kontaktionenpaar versus solvens-separiertes Ionenpaar) als auch zum Aggregationszustand des metallierten Silans in Lösung zu bekommen, wobei derartige Untersuchungen auf der Analyse einer Silicium–Metall-Kopplung basieren. Innerhalb der Gruppen der Alkali- und Erdalkalimetalle gibt es eine Reihe NMR-aktiver Kerne, wie z. B. ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{39}K oder ^{41}K . Jedoch erlauben nur die Lithiumkerne ^7Li (Kerspin 3/2) und vor allem ^6Li (Kernspin 1) aufgrund ihrer niedrigen Quadrupolmomente und ihrer ausreichenden relativen Häufigkeit eine vernünftige Durchführung von NMR-Experimenten. Ein zu hohes Quadrupolmoment führt zu einer signifikanten Linienverbreiterung, was die Beobachtung von Kopplungen stark einschränkt. Im Vergleich zueinander besitzt ^7Li wegen der größeren relativen

Häufigkeit die höhere Empfindlichkeit, während ${}^6\text{Li}$ aufgrund des sehr kleinen Quadrupolmoments die bessere Auflösung von Kopplungsmustern zeigt.

In zahlreichen Arbeiten über lithiierte Silane wurde, durch ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen das Auftreten von ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^6\text{Li}$ -Kopplungen (bei Verwendung ${}^6\text{Li}$ -angereicherter Proben) bzw. ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplungen beobachtet. Die erstmalige Beobachtung einer solchen Kopplung geht auf *U. Edlund et al.* zurück.[17] Dazu wurden Lösungen von $\text{Ph}_3\text{Si}^6\text{Li}$, $\text{Ph}_2\text{MeSi}^6\text{Li}$, $\text{PhMe}_2\text{Si}^6\text{Li}$ sowie $\text{PhMe}_2\text{Si}^7\text{Li}$ in THF bzw. 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei tiefen Temperaturen (-80 bis -115 °C) ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren der ${}^6\text{Li}$ -angereicherten Proben zeigten ein Triplett mit einer Intensitätsverteilung von 1:1:1. Für $\text{PhMe}_2\text{Si}^7\text{Li}$ konnte ein 1:1:1:1-Quartett beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen kommt es, bedingt durch den stärkeren Austausch der Lithiumzentren, zum Zusammenbruch der Kopplung. Das Auftreten von ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{6/7}\text{Li}$ -Kopplungen mit diesen Multiplizitäten werten die Autoren nicht nur als Beleg für einen signifikanten kovalenten Anteil in der Si-Li-Bindung, sondern auch für ein monomeres Vorliegen der lithiierten Silane in Lösung.[17] Bis zum heutigen Tage wurden ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{6/7}\text{Li}$ -Kopplungen im Rahmen ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen bei einer Vielzahl anderer Silyllithiumverbindungen beobachtet.[16-20,45,46,97,127,129]

Neben der Kopplung zum Lithium ist auch die chemische Verschiebung (δ) metallierter Silane von großem Interesse. Etliche ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen Alkyl- oder Aryl-substituierter Silyllithiumverbindungen haben, wie erwartet, gezeigt, dass diese Systeme im Vergleich zu ihren analogen Chlorsilanen zu höherem Feld (niedrigere Werte für δ) verschoben sind (ausgewählte Beispiele siehe Abb. 2.19 und Abb. 2.20).[52,97,137] Dieser Trend wird im Allgemeinen durch den Austausch des elektronegativen Chlor-Substituenten gegen das elektropositivere Lithium erklärt.

X = Cl 10.0	-6.8	-18.8	X = F: -23.4	+2.3
X = Li -20.6	+19.3	+27.9	+10.8	+14.4
X = Cl 1.7	-23.3	-56.5	X = Me3Sn: +4.5	X = Me3Sn: -7.5
X = Li -9.0	+11.3^a	+41.8	+25.9	+7.6

^a Bei -100 °C

Abb. 2.19 ²⁹Si-NMR-Verschiebungen ausgewählter Silane.

Die populäre Näherung, die Ursache der chemischen Verschiebung durch eine Entschirmung mit Hilfe elektronenziehender Substituenten zu erklären, hilft bei der Interpretation nicht mehr, sobald eine der Alkyl- oder Arylgruppen gegen einen Heteroatom-Substituenten der Elemente Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel ausgetauscht wird. Hier kann zunächst eine signifikante Hochfeldverschiebung (Abschirmung) der ²⁹Si-NMR-Resonanzsignale der Chlorsilane beobachtet werden.[52,97] Dies ist nicht mehr mit den empirischen Ansichten der Entschirmung durch den Ladungstransfer vom Silicium auf einen elektronegativen Substituenten vereinbar, denn dazu müsste es bei den untersuchten Chlorsilanen zu einer Tieffeldverschiebung (Entschirmung) kommen. Für heteroatom-substituierte Silyllithiumverbindungen, bei denen eine stärkere Tieffeldverschiebung beobachtet wird als bei analogen Chlorsilanen (ausgewählte Beispiele siehe Abb. 2.19 und Abb. 2.20), ist eine Begründung durch den Einfluss elektronenziehender Substituenten ebenso wenig möglich.

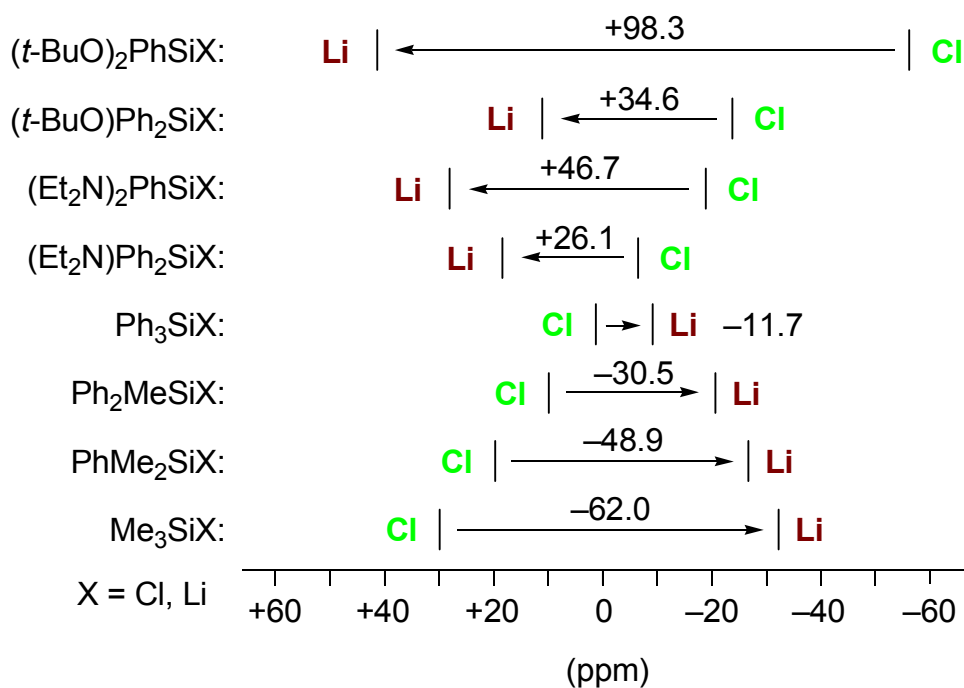


Abb. 2.20 Änderungen in den ²⁹Si-NMR-Verschiebungen (Δδ) ausgewählter Verbindungen beim Wechsel vom Chlor- zum Lithiosilan.

In einer vorangegangenen Arbeit im eigenen Arbeitskreis wurde versucht, das Auftreten der „unerwarteten“ Tieffeld-Verschiebungen heteroatom-substituierter Silyllithiumverbindungen zu verstehen.[19] Im Rahmen weiterer Studien, die über das Niveau dieser Untersuchung hinausgehen, konnte durch zusätzliche quantenchemische Rechnungen eine detaillierte Analyse der beteiligten Effekte durchgeführt werden. Die genaue Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.3.

2.4 Theoretische Grundlagen zur *ab initio* Berechnung von ^{29}Si -NMR chemischen Verschiebungen

Für die quantenchemische Analyse des Ursprunges der chemischen Verschiebung stellen die von *N. F. Ramsey*[138] aufgestellten störungstheoretischen Gleichungen 2. Ordnung einen Lösungsansatz dar, wobei relativistische Effekte weitere Beiträge in Systemen mit Schweratomen leisten können.[139] Mit Ausnahme der ^1H -NMR-Spektroskopie wird üblicherweise vorausgesetzt, dass Veränderungen der chemischen Verschiebung innerhalb verschiedener chemischer Umgebungen durch die paramagnetischen Beiträge zur Abschirmung verursacht werden.

In Gl. 1 sind Ψ_0 und Ψ_n die Mehrelektronen-Wellenfunktionen des Grundzustandes bzw. des n-ten angeregten Zustandes, während E_0 und E_n den dazugehörigen Energien entsprechen. Die beiden Matrixelemente im Zähler von Gl. 1 stellen die Wechselwirkungen dieser Wellenfunktionen mit dem externen magnetischen Feld, repräsentiert durch den sogenannten **Orbital-Zeeman-Term** (OZ-Term, Gl. 1 linke Seite), und mit dem kernmagnetischen Moment des untersuchten Kerns in Form des sogenannten **paramagnetic-nuclear-spin-electron-orbit** Terms (PSO-Term, Gl. 1 rechte Seite) dar. [140]

$$\sigma_N^p = \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_n | L_O | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_0 | L_N \cdot r_N^{-3} | \Psi_n \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \quad (\text{Gl. 1})$$

Bei Verwendung einer Wellenfunktion Ψ_0 , die aus einer einzigen Slater-Determinante von Molekülorbitalen (MO) besteht, wie sie im Rahmen von Hartree-Fock oder Dichte-funktionalmethoden angewandt wird, kann Gl. 1 in eine Doppelsumme über besetzte und unbesetzte Molekülorbitale, φ_k und φ_a , umgeschrieben werden. Dabei sind ε_k und ε_a die Orbitalenergien, während u und v als Indizes für kartesische Komponenten verwendet werden.[140]

$$\sigma_{N,uv}^p = \frac{2}{c^2} \sum_k^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vac}} \frac{\langle \varphi_k | l_{O,u} | \varphi_a \rangle \cdot \langle \varphi_a | l_{N,v} \cdot r_N^{-3} | \varphi_k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_a} \quad (\text{Gl. 2})$$

Im Fall der Verwendung von lokalen (LDA) oder gradienten-korrigierten (GGA) Dichtefunktionalrechnungen ohne „Stromdichte“-abhängige Terme ergibt sich eine sogenannte „uncoupled“-DFT (UDFT) Näherung.[141] So wurde Gl. 2 bereits für eine Verwendung von UDFT umformuliert. Wird die detaillierte Analyse der kernmagnetischen Abschirmung (in Form von Beiträgen zwischen einzelnen besetzten und unbesetzten MOs) dagegen auf den Ergebnissen von Hartree-Fock- oder Hybrid-DFT-Rechnungen aufgebaut, so gehen Austausch-Kopplungs-Terme in den PSO-Term ein, welche eine iterative Lösung der gekoppelten Störungsgleichungen erfordern.[142] Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten detaillierten Analysen der kernmagnetischen Abschirmung ausgewählter Systeme (Ergebnisse und Diskussion vgl. Kap. 5) basieren jedoch auf BP86[143], einem GGA-Funktional.

Gl. 1 und Gl. 2 beziehen sich auf einen gemeinsamen Eichursprung, den sogenannten **common gauge origin** (CGO), können aber auf andere Eichursprünge erweitert werden.[142,144] Die beiden am meisten verbreiteten Methoden verteilter Eichursprünge sind „**gauge-including atomic orbital**“ (GIAO)[145] und „**individual gauge for localised orbitals**“ (IGLO)[146]. Während Ergebnisse mit der ersten Methode meist in Form von Beiträgen kanonischer Molekülorbitale (CMO) analysiert werden, kommt es bei der zweiten Methode zur zweckmässigen Aufteilung in Beiträge besetzter lokalisierter Molekülorbitale (LMO) und virtueller CMO. Diese Aufteilung ist nicht verpflichtend, da unitäre Transformationen der Molekülorbitale für jede ausgewählte Art von Eichursprung möglich sind. So haben *F. Weinhold et al.* die „**natural chemical shielding**“-Analyse (NCS-Analyse) vorgestellt, die eine Orbital-Transformation von GIAO-Abschirmungen beinhaltet, um Beiträge streng lokalisierter „**natural bond orbitals**“ (NBOs) oder „**natural localised molecular orbitals**“ (NLMO) zu erhalten.[147] Während die absoluten Abschirmungswerte nicht von derartigen unitären Transformationen der Molekülorbitale abhängen und folglich nicht wesentlich unterschiedlich bei Verwendung von GIAO oder IGLO sein sollten, hängt die Interpretation der Abschirmungen signifikant von dem ausgewählten Satz an Orbitalen ab.

Die Verwendung von Methoden mit einem gemeinsamen Eichursprung (CGO) liefert diamagnetische „Grundzustands-artige“ Beiträge σ^d und paramagnetische „sum-over-states“-artige Beiträge σ^p . Bei Anwendung der Methoden mit verteilten Eichursprüngen, wie IGLO oder GIAO, kommen darüber hinaus methoden-abhängige Kopplungen zwischen besetzten Orbitalen hinzu. Um eine Verwechslung mit den

gewünschten Kopplungen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen (σ^{p1}) zu vermeiden, wird die Gesamtsumme dieser Beiträge als σ^{p0} bezeichnet. Da diese σ^{p0} -Beiträge in Abhängigkeit des untersuchten Systems mehr oder minder stark ausfallen können, beeinträchtigen sie möglicherweise eine spätere Interpretation. Eine detailliertere Diskussion der verschiedenen Analysemethoden zur Berechnung von NMR-Parametern und dabei auftretenden Schwierigkeiten wird von *M. Kaupp* gegeben.[148] Mögliche Vor- und Nachteile ausgewählter quantenchemischer Methoden zur Berechnung der NMR-Abschirmung σ lassen sich, wie folgt, zusammenfassen (Abb. 2.21).

	IGLO/ LMO	GIAO/ CMO	SGO/ CMO	GIAO/ NCS (NBO,NLMO)
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • eindeutige Interpretation in leicht lokalisierbaren Systemen 	<ul style="list-style-type: none"> • gültiger Zusammenhang zwischen Energie-Nennern und UV/Vis-Spektroskopie • CMOs gut geeignet für delokalisierte Systeme 	<ul style="list-style-type: none"> • keine Komplikationen durch σ^{p0} • gültiger Zusammenhang zwischen Energie-Nennern und UV/Vis-Spektroskopie 	<ul style="list-style-type: none"> • gut in leicht lokalisierbaren Systemen • Interpretation von kleinen Delokalisierungseffekten möglich
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • σ^{p0} nicht konstant & schwer zu interpretieren • kanonische virtuelle MOs • kein gültiger Zusammenhang zwischen Energie-Nennern und UV/Vis-Spektroskopie 	<ul style="list-style-type: none"> • σ^{p0} nicht konstant & schwer zu interpretieren • CMOs stehen nicht in einfachem Zusammenhang zu Lewis-Strukturen 	<ul style="list-style-type: none"> • häufig dürftige quantitative Ergebnisse (Basissatz) • CMOs stehen nicht in einfachem Zusammenhang zu Lewis-Strukturen 	<ul style="list-style-type: none"> • kein gültiger Zusammenhang zwischen Energie-Nennern und UV/Vis-Spektroskopie • Beiträge kern-naher Orbitale sind manchmal nicht übertragbar

Abb. 2.21 Vor- und Nachteile einzelner ausgewählter Methoden zur Interpretation der kernmagnetischen Abschirmung.

Die Auswahl der optimalen Analysemethode hängt auch stark von der Art des untersuchten Systems ab. So werden z. B. gut lokalisierte Bindungssituationen am besten durch LMO beschrieben, während die Verwendung von CMO in delokalisierten Systemen, wie Übergangsmetallkomplexen oder Cluster-Verbindungen, zu bevorzugen ist. Weiterhin ist ein guter Zusammenhang zwischen den Orbitalenergien und experimentell bestimmbareren Anregungsenergien (UV/Vis-Spektroskopie) nur bei Verwendung von CMO möglich. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse durchgeführter Analysen an Disilenen und heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen findet sich in Kapitel 5.

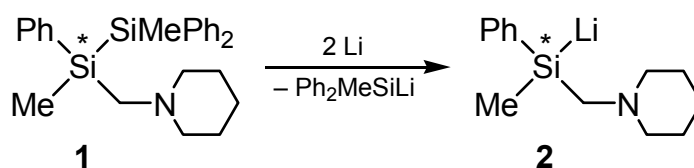
3 Zielsetzung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren die Darstellung hoch enantiomerenangereicherter Silylmetallverbindungen und deren anschließende Untersuchung bezüglich ihrer konfigurativen Stabilität und ihres Reaktionsverhaltens. Dazu war geplant, nach erfolgreicher Synthese einer geeigneten Vorstufe, durch Si–Si-Bindungsspaltung zu einer entsprechend hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung zu gelangen und deren **Reaktivität** und **Stereoselektivität** gegenüber verschiedenen Elektrophilen zu erfassen. Zum besseren Verständnis dieser Eigenschaften und des **stereochemischen Verlaufs** in Transformationen wurde angestrebt, durch Kombination experimenteller und theoretischer Methoden Informationen über die **Struktur** metallierter Silane im Festkörper und in Lösung sowie über deren **konfigurative Stabilität** zu sammeln. Zusammen mit der **Aufklärung ungewöhnlicher NMR-Verschiebungen mittels quantenchemischer Methoden** stehen folgende Aufgabenstellungen im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Synthese einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung

Für die erfolgreiche Darstellung einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung sind folgende Fragestellungen zu bearbeiten:

- **Entwicklung einer geeigneten Syntheseroute.** Im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit war die racemische Silyllithiumverbindung *rac-2* durch Si–Si-Bindungsspaltung von *rac-1* in Gegenwart von Lithium zugänglich.[26] Aufbauend auf diesen Studien ist die primäre Zielverbindung dieser Arbeit das hoch enantiomerenangereicherte Lithiosilan **2**, das analog aus dem hoch enantiomerenangereicherten Disilan **1** dargestellt werden sollte.



Schema 3.1

- **Bestimmung der Enantiomerenreinheit.** Untersuchungen anderer Autoren zu enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen zeigen, dass die genaue Ermittlung der Enantiomerenreinheit ein analytisches Problem darstellt.[10,12,55] Daher war geplant, an der Ausgangsverbindung *rac-1* verschiedene Analysenmethoden, wie z. B. NMR-Spektroskopie in Gegenwart von Lanthaniden-Shift-Reagenzien oder chiraler Säuren, zu testen, um eine routinemäßige Bestimmung der Enantiomerenreinheit zu ermöglichen.
- **Racematspaltung der Ausgangsverbindung.** Die Enantiomere des Disilans *rac-1* sollten durch Racematspaltung getrennt werden, um eine hoch enantiomerenangereicherte Ausgangsverbindung zu erhalten.
- **Bestimmung der absoluten Konfiguration.** Für spätere Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** ist die Kenntnis der absoluten Konfiguration der Ausgangsverbindung **1** oder der Silyllithiumverbindung **2** von entscheidender Bedeutung.
- **Bestimmung der Reaktionsbedingungen.** Um eine möglichst hohe Ausbeute an der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung zu erreichen, war geplant, die optimalen Reaktionsbedingungen für eine Si–Si-Bindungsspaltung zu ermitteln.

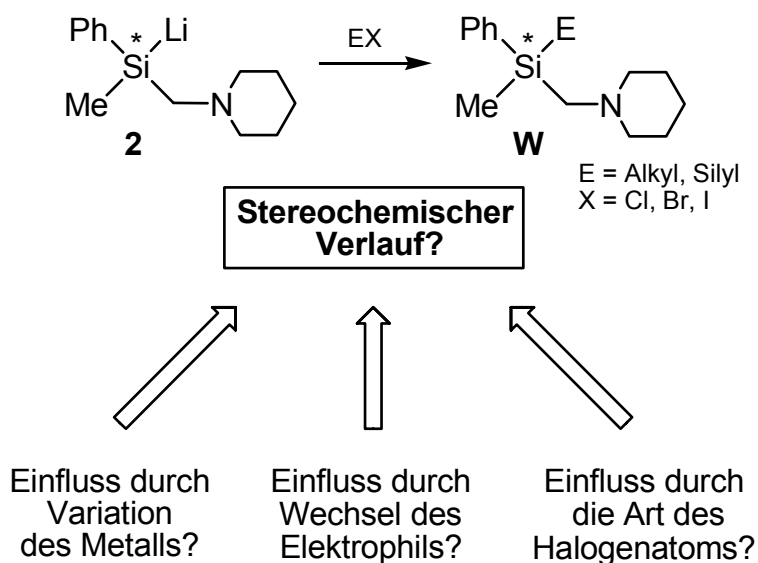
Reaktionsverhalten hoch enantiomerenangereicherter Silylmetallverbindungen gegenüber Elektrophilen

Bei der Untersuchung der Reaktionen hoch enantiomerenangereicherter Silylmetallverbindungen mit Elektrophilen sind folgende Zielsetzungen von Bedeutung:

- **Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der Abfangprodukte.** Die exakte Ermittlung der Enantiomerenreinheit stellt die Voraussetzung für spätere Untersuchungen des stereochemischen Verlaufs und der konfigurativen Stabilität einer hoch enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindung dar. Dazu sollten verschiedene Analysenmethoden an zuvor dargestellten Abfang-

produkten der entsprechenden racemischen Silylmetallverbindung getestet werden.

- **Untersuchung des stereochemischen Verlaufs.** Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten hoch enantiomerenangereicherten Silane oder Disilane sollten hinsichtlich der Stereoselektivität ihrer Darstellung und des bei der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung vorliegenden stereochemischen Verlaufs untersucht werden. Dabei war von Interesse, ob der stereochemische Verlauf durch folgende Faktoren beeinflusst werden kann:
 - Variation des Metalles (z. B. durch Metathese mit Metallsalzen)
 - Wechsel von Kohlenstoff-Elektrophilen (Organylhalogenide) zu Silicium-Elektrophilen (Chlorsilane)
 - Art des Halogenatoms im Elektrophil (Vergleich von Organylchloriden mit -bromiden und -iodiden)



Schema 3.2

Untersuchung der konfigurativen Stabilität von enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindungen

Auf der Basis der von *J. B. Lambert* in früheren Arbeiten[21,22] postulierten Höhe der Enantiomerisierungsenergie von mindestens $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ müssten enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen bei Raumtemperatur eine stabile Konfiguration aufweisen. In Arbeiten von *Y. Kawakami* und im Rahmen der vorliegenden Studie wurde jedoch eine langsame Racemisierung von Silyllithiumverbindungen in Lösung bei Raumtemperatur beobachtet. Daraus ergibt sich eine Reihe von Fragestellungen:

- Verläuft die Enantiomerisierung einer Silyllithiumverbindung entsprechend dem von *J. B. Lambert* postulierten Mechanismus über ein solvens-separiertes Silyl-Anion?
- Kann die Stabilität der Konfiguration am metallierten Silicium-Zentrum beeinflusst werden?
- Ist eine alternative Darstellung hoch enantiomerenangereicherter Silyllithiumverbindungen durch eine Epimerisierungsreaktion einer racemischen Silyllithiumverbindung in Gegenwart eines chiralen Auxiliars möglich?

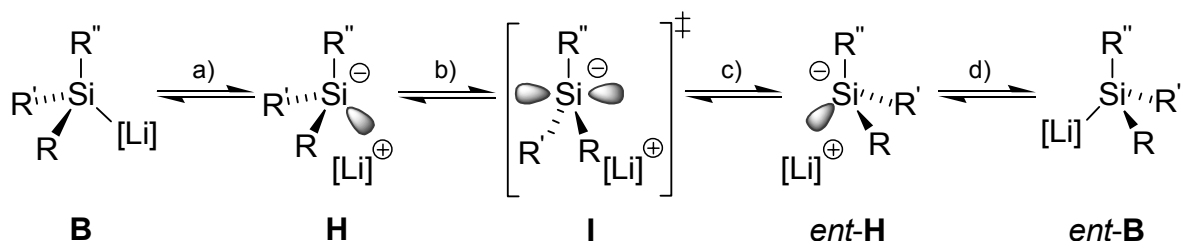


Abb. 3.1 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane (R , R' , $\text{R}'' = \text{Organyl}$) über ein solvens-separiertes Ionenpaar nach *J. B. Lambert*. [21,22]

Zur Beantwortung dieser Fragen sollten experimentelle und theoretische Methoden miteinander kombiniert werden. Die experimentellen Untersuchungen umfassen die Bestimmung von Molekülstrukturen im Festkörper und in Lösung sowie einen Einblick in den Enantiomerisierungsprozess durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Enantiomerisierung in Abhängigkeit von äußeren Faktoren wie der Temperatur oder der Konzentration. Die theoretischen Studien beschäftigen sich mit der Lokalisierung sinnvoller Modellverbindungen zur Beschreibung von Molekülstrukturen und darauf

basierenden potentiellen Enantiomerisierungsmechanismen. Außerdem können Informationen über die Energiebilanz einzelner Prozesse der Mechanismen durch quantenchemische Berechnungen entsprechender Grund- und Übergangszustände erhalten werden.

Quantenchemische Untersuchungen zur Ursache ungewöhnlicher NMR-Verschiebungen

In früheren NMR-Untersuchungen heteroatom-substituierter Silyllithiumverbindungen zeigten sich teilweise für die Autoren „unerwartete“ chemische Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren, die vor der Bestimmung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu strukturellen Fehlinterpretationen führten.[52,97,137]

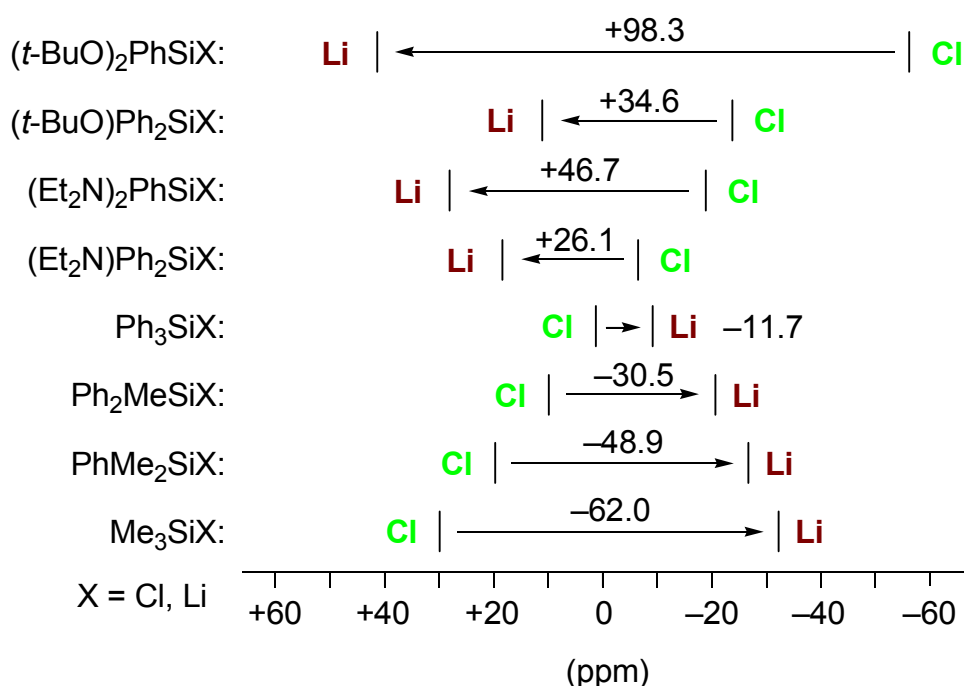


Abb. 3.2 Änderungen in den experimentellen ^{29}Si -NMR Verschiebungen ($\Delta\delta$) ausgewählter Verbindungen beim Wechsel vom Chlor- zum Lithiosilan.

Zum Verständnis der Molekülstrukturen von heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen mußten daher die Ursachen für diese experimentell gefundenen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen ermittelt werden. Die zur Erklärung dieser Beobachtungen getroffenen Aussagen der Autoren basieren auf einem ungenügenden Verständnis der Ursache der chemischen Verschiebung. So besteht die der chemischen Ver-

schiebung zu Grunde liegende Abschirmung aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil, wobei mit der Ausnahme der ^1H -NMR-Spektroskopie üblicherweise vorausgesetzt wird, dass Veränderungen der chemischen Verschiebung innerhalb verschiedener chemischer Umgebungen durch die paramagnetischen Beiträge zur Abschirmung verursacht werden. Die Größe der paramagnetischen Abschirmung kann mit Hilfe der von *N. F. Ramsey*[138] aufgestellten störungstheoretischen Gleichungen 2. Ordnung ermittelt werden, nicht aber durch empirische Regeln auf der Basis von Ladung. Dabei spielt die Wechselwirkung besetzter und unbesetzter Molekülorbitale eine wichtige Rolle. Für die quantenchemische Analyse der paramagnetischen Abschirmung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweisen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist – basierend auf dem neuen Programmpaket *MAG/ReSpect* von *V. G. Malkin et al.*[149] – eine für den Chemiker verständliche Aufklärung der Ursachen der chemischen Verschiebung in heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen. Die geplante Vorgehensweise ist wie folgt.

- An geeigneten Disilen-Modellsystemen sollte das Potential der möglichen Methoden untersucht werden. Disilene erscheinen aufgrund ihrer einfachen Molekülorbitale und den im Experiment[150] beobachteten großen Effekten auf die NMR-Verschiebung gut geeignet, um diese Methoden zu evaluieren.

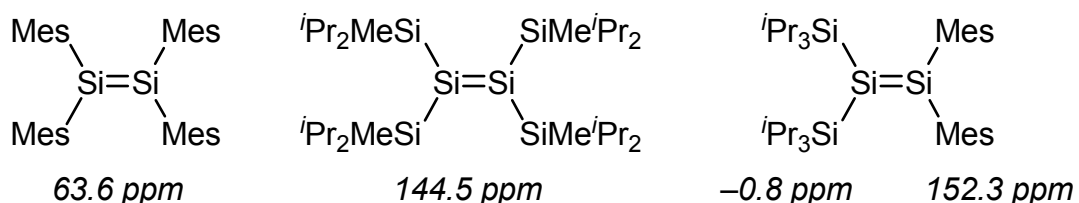


Abb. 3.3 Experimentelle ^{29}Si -NMR Verschiebungen ausgewählter Disilene.

- Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen aus dieser Untersuchung sollte eine detaillierte Analyse der Ursachen der „unerwarteten“ chemischen Verschiebungen in den wesentlich komplizierteren heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen möglich sein.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit stand die Entwicklung einer Syntheseroute zu hoch enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen, wobei dabei zwei Punkte im Mittelpunkt des Interesses waren.

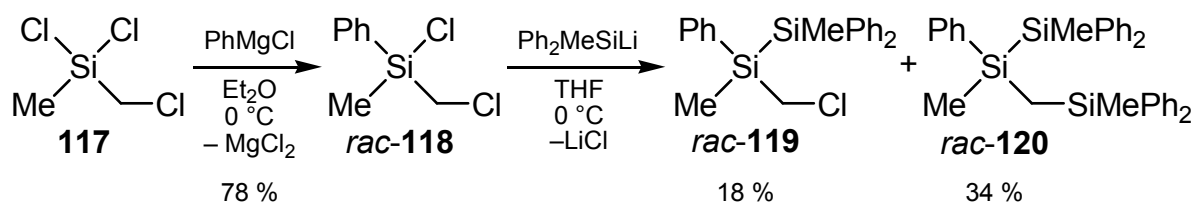
- Aufgrund der ohnehin **limitierten synthetischen Zugänge zu Silylmetallverbindungen** (vgl. Abb. 2.1; Seite 38) bestand die **Notwendigkeit, einfach zugängliche und hoch enantiomerenangereicherte Vorstufen** zu finden.
- Nach der Erzeugung eines hoch enantiomerenangereicherten Metallosilans müssen die **Stereoselektivität seiner Darstellung und dessen Transformationen** lückenlos aufgeklärt werden können.

Die Arbeiten von *L. H. Sommer* und *R. J. P. Corriu* aus den Jahren 1965 und 1977 werden beiden Punkten nicht gerecht. Zum einen sind die verwendeten Ausgangsverbindungen für die Darstellung der entsprechenden enantiomerenangereicherten metallierten Silane **23**, **42** und **45** (vgl. Kapitel 2.2.1 und 2.2.2) schwer zugänglich. Zum anderen wurde die Stereoselektivität wichtiger Transformationen nicht sicher bestimmt und stützt sich teilweise auf Annahmen der Autoren. Neuere Arbeiten von *Y. Kawakami* führten zwar zu der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **42**, aber auch hier werden Aussagen zur Stereoselektivität der Darstellung von **42** und darauf folgender Transformationen auf der Basis von Annahmen getroffen. Daher wurde angestrebt, den beiden Anforderungen durch die Synthese einer geeigneten Ausgangsverbindung besser gerecht zu werden.

4.1.1 Darstellung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1)

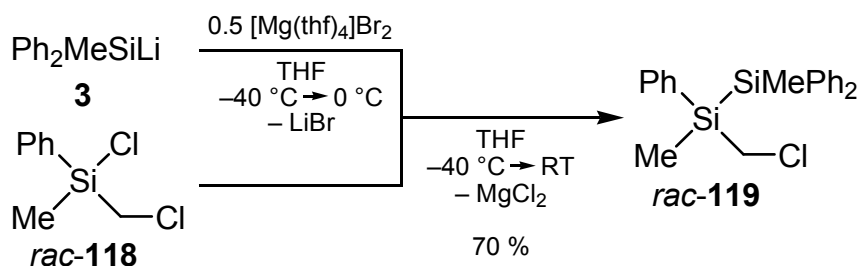
Das bereits in einer früheren Untersuchung im eigenen Arbeitskreis[26] dargestellte und vollständig charakterisierte (Piperidinomethyl)disilan *rac*-1 dient nicht nur als Quelle für das lithiierte racemische Silan *rac*-2, sondern ist auch zur Trennung der

Enantiomere geeignet. Die Synthese des Disilans *rac*-1 ist, ausgehend von kommerziell erwerblichem Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**117**), in drei Stufen möglich. Zunächst wurde dazu Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**) durch eine Grignard-Reaktion von **117** mit Phenylmagnesiumchlorid (gewonnen aus Chlorbenzol und Magnesium in Diethylether) dargestellt (Schema 4.1). Im folgenden Schritt wurde *rac*-**118** mit zuvor *in situ* hergestelltem Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (gewonnen aus Chlormethyldiphenylsilan und zwei Äquivalenten Lithium nach einer Vorschrift von *I. Fleming*[151,152]) zur Reaktion gebracht. Allerdings führte diese Umsetzung nicht ausschließlich zur Bildung des gewünschten 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilans (*rac*-**119**), denn es konnte ebenfalls ein großer Anteil an dem Nebenprodukt *rac*-**120** isoliert werden. Letzteres entsteht durch zweifache Reaktion von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) mit *rac*-**118** unter Substitution beider Chloratome (Schema 4.1).



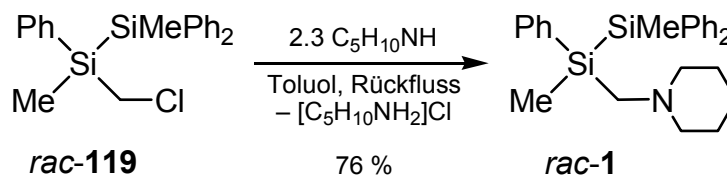
Schema 4.1

Um Selektivität und Ausbeute zu steigern, das heißt, diese Nebenreaktion zu unterdrücken, wurde das Lithiosilan **3** durch Metathese mit 0.5 Äquivalenten $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (gewonnen aus 1,2-Dibromethan und Magnesium in THF) in eine Silylmagnesiumverbindung überführt und *in situ* mit *rac*-**118** umgesetzt. So konnte die Ausbeute an *rac*-**119** von 18 auf 70 % gesteigert werden (Schema 4.2).



Schema 4.2

Um den Aminomethyl-Substituenten einzuführen, wurde anschließend das Disilan *rac-119* in einer Aminierungsreaktion in Gegenwart eines Überschusses an Piperidin zum gewünschten *rac-1,2*-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*) umgesetzt (Schema 4.3).



Schema 4.3

Ausgehend von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**117**) konnte das Disilan *rac-1* damit in drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 41 % dargestellt werden.

4.1.2 Racematspaltung von *rac-1,2*-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*)

Die Trennung der Enantiomere von *rac-1* sollte durch Racematspaltung mit einer chiralen Säure (HA*) erfolgen. Aus einer früheren, im eigenen Arbeitskreis durchgeführten Untersuchung[26] war bekannt, dass das Disilan *rac-1* in Gegenwart der chiralen Säuren (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(benzoyloxy)bernsteinsäure [(2*R*,3*R*)-**122**] oder (2*S*,3*S*)-2,3-Bis(4-methylbenzoyloxy)bernsteinsäure [(2*S*,3*S*)-**123**] aufgrund der Bildung diastereomerer Salze eine Separation der Signale der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum zeigt. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung müssen jedoch mindestens so groß sein, dass eine getrennte Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum möglich ist. Nur dann ist eine spätere Bestimmung der Diastereomerenreinheit des Salzes, bestehend aus (*R*)-**1**·HA* und (*S*)-**1**·HA*, und damit der Enantiomerenreinheit des Disilans **1** gewährleistet. Auf der Basis dieser Voraussetzung wurde nun versucht, eine geeignete chirale Säure (HA*) zu finden, die eine Trennung der Diastereomere (*R*)-**1**·HA* und (*S*)-**1**·HA*, vorzugsweise durch Kristallisation, ermöglicht. Es wurden dazu folgende chirale Säuren untersucht: (1*S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure (**121**), (2*R*,3*R*)-2,3-Bis(benzoyloxy)bernsteinsäure [(2*R*,3*R*)-**122**],

(2*S*,3*S*)-2,3-Bis(4-methylbenzoyloxy)bernsteinsäure [(2*S*,3*S*)-**123**] und (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] (Abb. 4.1).

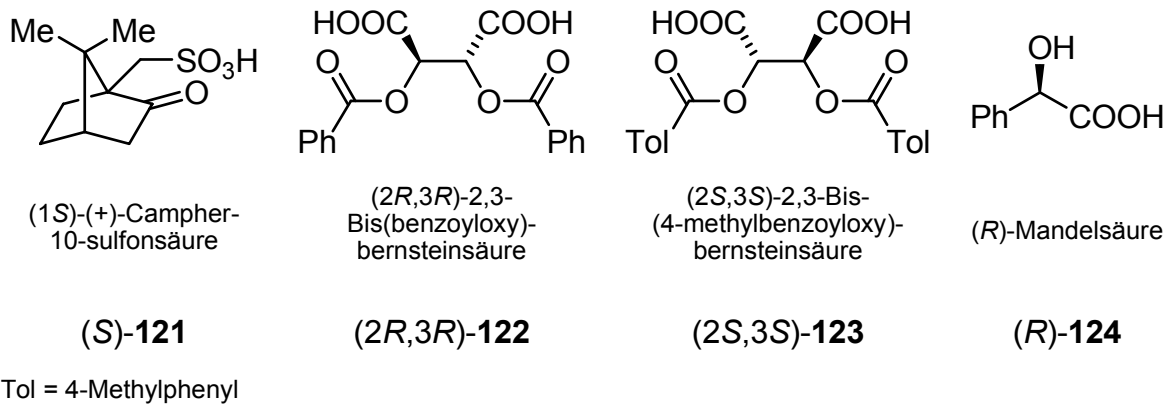


Abb. 4.1 Verwendete chirale Säuren des Typs HA*.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen des Disilans *rac*-**1** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses der jeweiligen chiralen Säure des Typs HA* zeigten stets eine Separation der beiden Signale der Methylgruppen in den gebildeten Diastereomeren (*R*)-**1**·HA* und (*S*)-**1**·HA*. Das beste Ergebnis konnte bei der Verwendung von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] erzielt werden (Signale für die Methylgruppen bei 0.47, 0.53, 0.57 und 0.58 ppm), denn hier war die getrennte Integration für die Signale bei 0.47 und 0.53 ppm sehr gut möglich und zeigte ein Verhältnis von 50:50 an (Abb. 4.2).

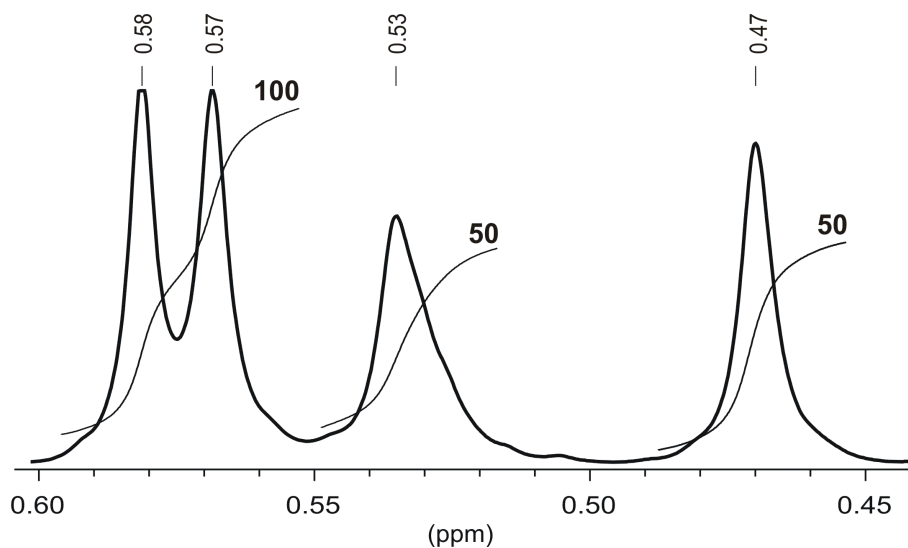
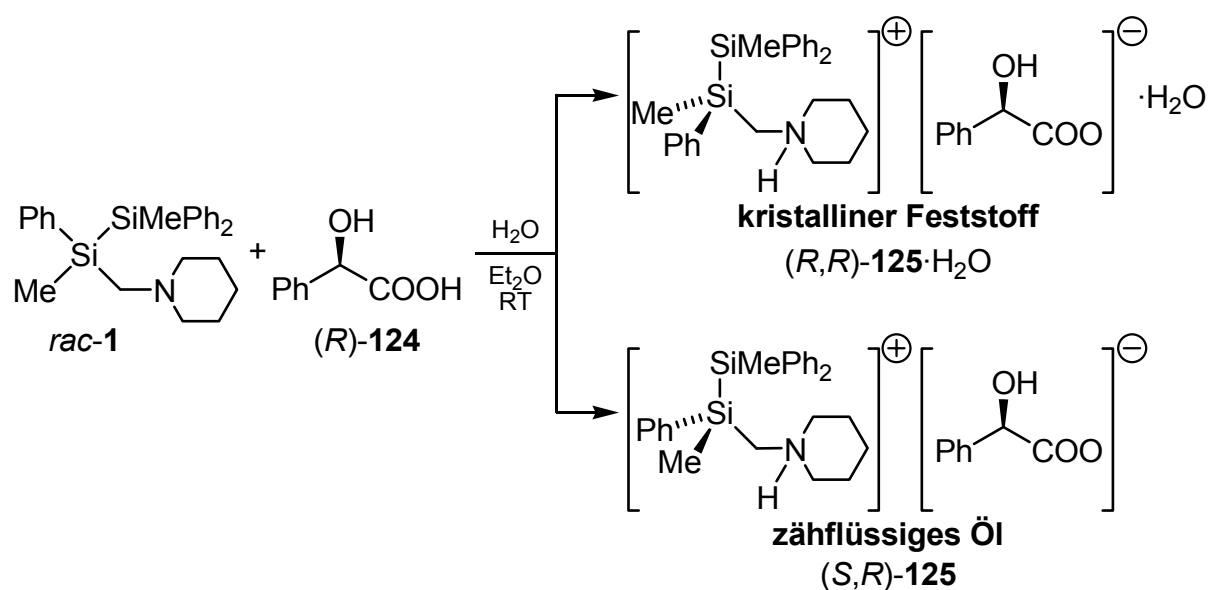


Abb. 4.2 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Disilans *rac*-**1** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**].

Ebenfalls wurden mit den chiralen Säuren (*2R,3R*)-**122**, (*2S,3S*)-**123** und (*R*)-**124** Versuche unternommen, eines der beiden Diastereomere (*R*)-**1**·HA* oder (*S*)-**1**·HA* anzureichern. Neben der Trennung der Signale gelang auch die Anreicherung eines der beiden Diastereomere bei der Verwendung von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**]. So konnte aus Diethylether (in Gegenwart eines Äquivalents an Wasser) eines der beiden Diastereomere in Form eines einkristallinen Feststoffes isoliert werden, während das andere Diastereomer als zähflüssiges Öl zurückblieb (Schema 4.4)



Schema 4.4

Die isolierten Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet. Das diastereomerenreine Salz (*R,R*)-**125**·H₂O kristallisierte aus einem Diethylether-Wasser-Gemisch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2*₁. In der asymmetrischen Einheit von (*R,R*)-**125**·H₂O befinden sich das am Stickstoffzentrum protonierte Disilan (*R*)-**1** und das (*R*)-Mandelat sowie ein Molekül Kristallwasser. Durch Kenntnis der absoluten Konfiguration (*R*) der Mandelsäure konnte dem stereogenen Silicium-Zentrum die (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden (vgl. Abb. 4.3 und Tab. 4.1). Diese Beobachtung wird durch die Bestimmung des absoluten Strukturparameters (Flack-Parameter, vgl. Tab. 4.1) auf $-0.03(11)$ untermauert, welcher anzeigt, dass das richtige Enantiomer von **1** verfeinert wurde. Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu diesem Enantiomer wurde der bei der Messung verwendete Einkristall im Anschluss NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 4.5).

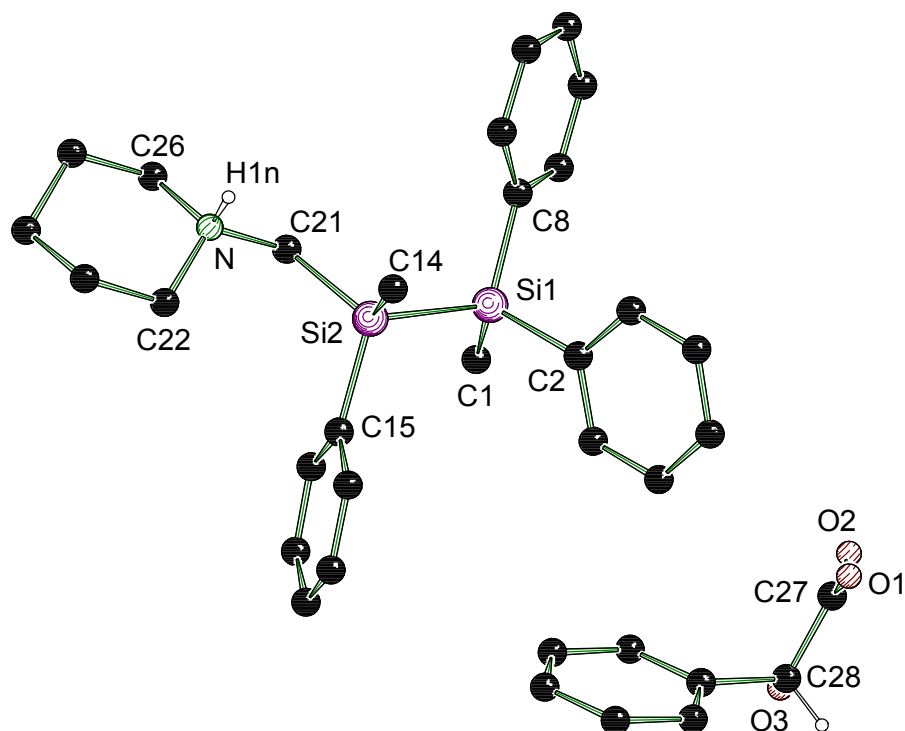


Abb. 4.3 Molekülstruktur des diastereomerenreinen Salzes (R,R) -**125**·H₂O im Kristall (*Schakal*-Darstellung[117]). Alle Wasserstoffatome [außer H(1n)] sowie das Kristallwasser wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)-C(1) 1.870(3), Si(1)-C(2) 1.877(3), Si(1)-C(8) 1.878(3), Si(1)-Si(2) 2.3506(10), Si(2)-C(14) 1.869(3), Si(2)-C(15) 1.887(3), Si(2)-C(21) 1.904(3), N-C(21) 1.488(3), N-C(26) 1.499(3), N-C(22) 1.503(3), N-H(1n) 0.93(3), C(28)-O(1) 1.208(4), C(28)-O(2) 1.248(4), C(27)-O(3) 1.406(3), C(1)-Si(1)-C(2) 109.07(13), C(1)-Si(1)-C(8) 109.50(12), C(2)-Si(1)-C(8) 108.94(11), C(1)-Si(1)-Si(2) 111.84(11), C(2)-Si(1)-Si(2) 105.44(7), C(8)-Si(1)-Si(2) 111.91(8), C(14)-Si(2)-C(15) 110.46(13), C(14)-Si(2)-C(21) 112.21(12), C(15)-Si(2)-C(21) 111.13(12), C(14)-Si(2)-Si(1) 111.78(10), C(15)-Si(2)-Si(1) 105.65(8), C(21)-Si(2)-Si(1) 105.31(7), C(21)-N-C(22) 112.65(17), C(21)-N-C(26) 108.74(18), C(22)-N-C(26) 110.75(19), C(21)-N-H(1n) 105.8(18), C(22)-N-H(1n) 107.0(18), C(26)-N-H(1n) 111.9(18).

Die genaue Untersuchung der Molekülstruktur des Salzes (R,R) -**125**·H₂O im Kristall zeigt, warum die Anwesenheit von Wasser für die Kristallisation notwendig ist. Die Wassermoleküle bilden mit dem (R) -Mandelat eine Kette, welche das Grundgerüst der Kristallstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen aufbaut. Dazu bindet das Carboxylatsauerstoffatom O(1) der Mandelsäure über die Wasserstoffbrückenbindung O(1)-H(4oa)-O(4) an das Wassermolekül, welches wiederum einen Kontakt zum Sauerstoff O(3) der Hydroxygruppe des nächsten (R) -Mandelats ausbildet [O(4)-H(4ob)-O(3)]. Diese Hydroxygruppe bindet sich mittels einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung an das Carboxylsauerstoffatom O(2). An die so gebildete Kette aus (R) -Mandelat und Wasser sind die protonierten Disilaneinheiten über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H(1n) und den Carboxylatsauerstoffatomen O(1) und O(2) geknüpft. Das Wasserstoffatom H(1n) wird dabei von beiden Sauerstoffatomen

O(1) und O(2) gebunden, wobei es den kürzeren Kontakt zu O(2) ausbildet (Abb. 4.4).

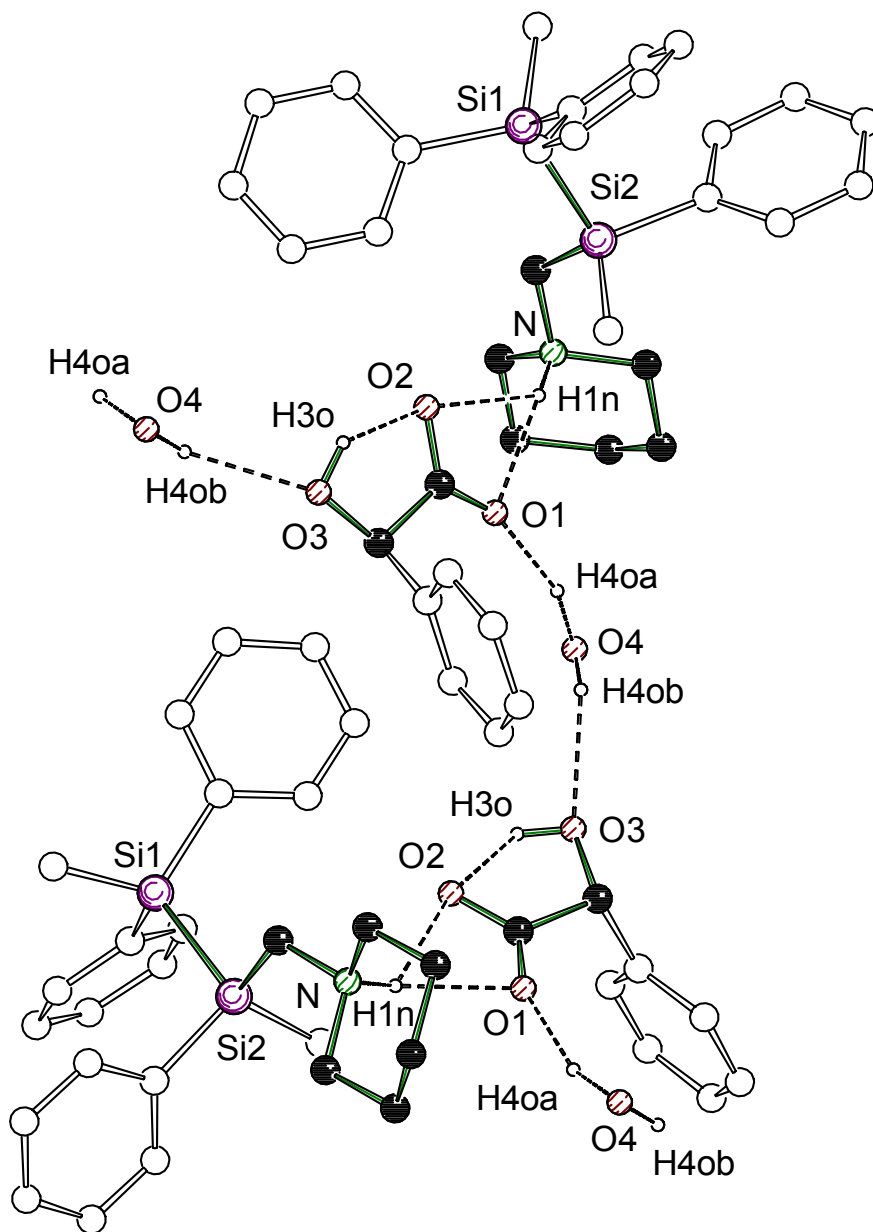


Abb. 4.4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur des diastereomerenreinen Salzes (R,R) -125·H₂O (*Schakal*-Darstellung[117]). Alle Wasserstoffatome, außer die an der Bildung der Wasserstoffbrücken beteiligten, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-H(1n) 0.93(3), O(3)-H(3o) 0.89(4), O(4)-H(4oa) 1.18(7), O(4)-H(4ob) 0.89(4), O(1)-H(1n) 2.08(3), O(2)-H(1n) 2.31(3), O(2)-H(3o) 1.82(3), O(1)-H(4oa) 1.70(7), O(3)-H(4ob) 2.21(5), N-H(1n)-O(1) 154(2), N-H(1n)-O(2) 132(2), O(2)-H(3o)-O(3) 131(3), O(3)-H(4ob)-O(4) 141(5), O(1)-H(4oa)-O(4) 154(5).

Die Analyse der beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen zeigt, dass keine dieser Bindungen linear verknüpft ist. Die beobachteten Bindungswinkel liegen zwischen 131(3) [O(2)-H(3o)-O(3)] und 154(5)° [O(1)-H(4oa)-O(4)].

Tab. 4.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*R,R*)-**125**·H₂O.

Verbindung	(<i>R,R</i>)- 125 ·H ₂ O
Empirische Formel	C ₃₄ H ₄₃ NO ₄ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	585.87
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	9.886(2)
<i>b</i> [Å]	12.973(3)
<i>c</i> [Å]	13.140(3)
β [°]	107.83(3)
Zellvolumen [Å ³]	1604.2(6)
Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.213
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.148
<i>F</i> (000)	628
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.52 – 54.00
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	21000
Unabhängige Reflexe	6782 ($R_{\text{int}} = 0.0844$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6782 / 2 / 388
Goodness-of-fit an F^2	1.082
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0550$, $wR2 = 0.1453$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0593$, $wR2 = 0.1500$
Absoluter Strukturparameter	-0.02(10)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.485 und -0.474

Die Bildung dieser Kristallstruktur, die durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut wird, gelingt nur für die Kombination aus dem protonierten Disilan (*R*)-**1** und (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**]. Das andere mögliche Diastereomer, bestehend aus dem enantiomeren Disilan (*S*)-**1** und (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**], fiel nicht in kristalliner Form an.

Nach erfolgreicher Ermittlung der absoluten Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum wurde der zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eingesetzte Einkristall in

Chloroform- d^1 gelöst und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dieser Kristall zeigte nur den Signalsatz des Hauptisomers (R,R)-**125** (vgl. Abb. 4.5). Durch Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Disilans *rac*-**1** in Gegenwart von (R)-Mandelsäure (vgl. Abb. 4.2) war es möglich, im Racemat die Signale bei 0.47 und 0.58 ppm den Methylgruppen des (R,R)-Diastereomers (R,R)-**125** zuzuordnen. Demzufolge werden die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 0.53 und 0.57 ppm vom zweiten Diastereomer (S,R)-**125** erzeugt. Damit gelingt es, bei beliebigen Proben des Disilans **1** durch Zugabe von (R)-Mandelsäure das Diastereomerenverhältnis (d.r.) von (R,R)-**125**· H_2O und damit das Enantiomerenverhältnis (e.r.) von **1** durch Integration der geeigneten Signale zu bestimmen.⁵

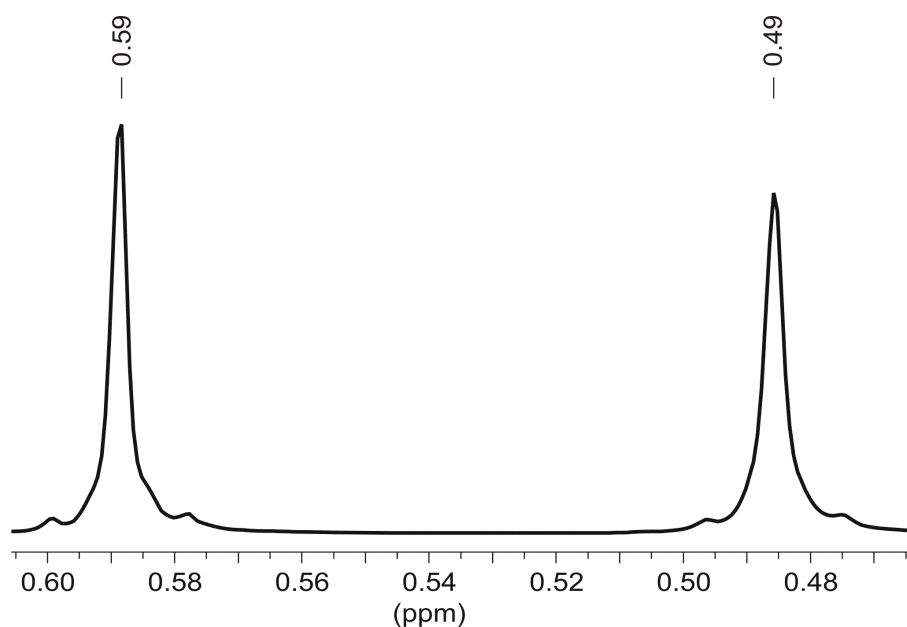
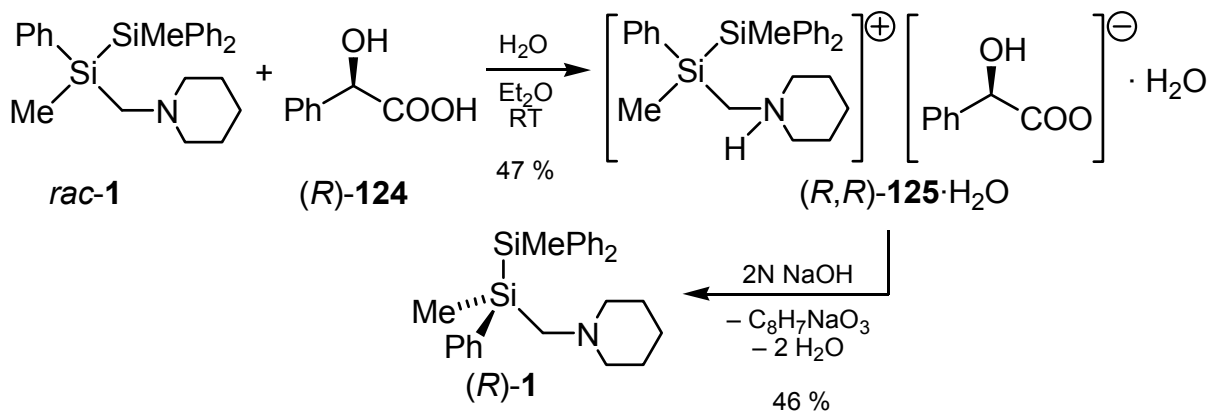


Abb. 4.5 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (R,R)-**125**· H_2O (Einkristall, gelöst in Chloroform- d^1).

Zur Freisetzung des enantiomerenangereicherten Disilans **1** wurden die isolierten Kristalle von (R,R)-**125**· H_2O mit Natronlauge behandelt (Schema 4.5). Nach jedem Umkristallisationszyklus, bestehend aus Kristallisation und darauf folgender Freisetzung des Disilans **1**, wurde die Enantiomerenreinheit im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (R)-Mandelsäure [(R)-**124**] untersucht.

⁵ Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich diese Methode zur Bestimmung von Enantiomerenreinheiten der Reaktionsprodukte enantiomerenangereicherter metallierter Silane mit Elektrophilen benutzt. Obwohl durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart von drei Äquivalenten (R)- bzw. (S)-Mandelsäure streng genommen nur das Diastereomerenverhältnis bestimmt werden kann, wird, um Verwechslungen zu vermeiden, in der Diskussion der Ergebnisse ausschließlich vom Enantiomerenverhältnis (e.r.) des Produktes (freies Silan, Disilan) gesprochen.

Dabei konnte nach dem Durchlaufen von drei Umkristallisationszyklen ein Enantiomerenverhältnis von 96:4 für **1** (Abb. 4.6 links) bestimmt werden. Nach insgesamt fünf Wiederholungen gelang es, (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**1**] in hoch enantiomerenangereicherter Form mit einer Ausbeute von 46 % [bezogen auf den Anteil an (*R*)-**1** im Racemat] zu erhalten. Die ¹H-NMR-Untersuchung von (*R*)-**1** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure zeigte keine Signale des zweiten Diastereomers (*S,R*)-**125** mehr. Unter der Annahme, dass bei der Bestimmung der Integrale im ¹H-NMR-Spektrum ein Messfehler von weniger als einem Prozent auftritt, kann der e.r.-Wert des Disilans **1** mit einer Genauigkeit von größer 99:1 bestimmt werden (Abb. 4.6 rechts). Im Anschluss wurde in einer weiteren Messung für die spezifische Drehung des erhaltenen hoch enantiomerenangereicherten Disilans **1** ein Wert von $[\alpha]_D^{25} = -7.3$ ermittelt.



Schema 4.5

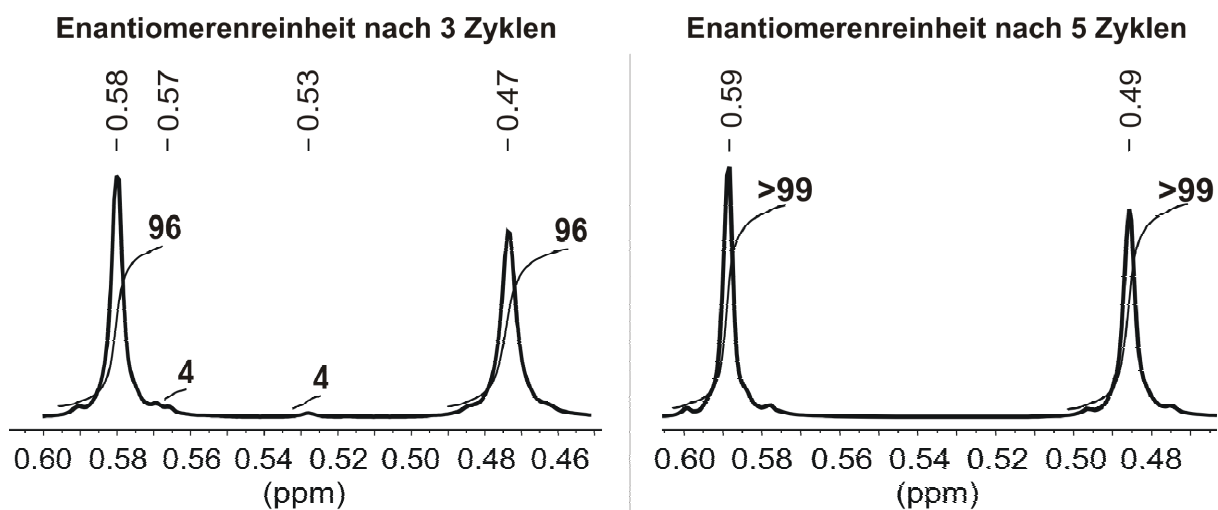


Abb. 4.6 Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **1** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] nach drei (links) bzw. fünf Umkristallisationszyklen (rechts).

Aus den bei der Racematspaltung isolierten Mengen am zweiten Diastereomer (*S,R*)-**125** konnte durch Umsetzung mit Base das bereits (*S*)-angereicherte Disilan **1** zurück gewonnen werden. Mit den isolierten Mengen gelang nach drei bis vier Umkristallisationszyklen mit (*S*)-Mandelsäure ebenfalls die Darstellung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*S*)-**1**. Die Darstellung von (*S*)-**1** konnte analog ausgehend von *rac*-**1** mit (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] erfolgen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] bzw. (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] die Enantiomerenreinheit von Proben des Disilans **1** erfolgreich und sicher bestimmt werden kann. In den folgenden Kapiteln wird die Umsetzung anderer (Piperidinomethyl)silane und -disilane mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] beschrieben, um im Falle einer ausreichenden Separation der Signale im NMR-Spektrum aus den Integralen die Enantiomerenreinheit der Verbindungen zu ermitteln.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Darstellung des Disilans *rac*-**1** gelingt in drei Stufen ausgehend von käuflich erwerblichem Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**117**).
- Das (Piperidinomethyl)disilan *rac*-**1** kann durch (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] protoniert werden, was zur Bildung der diastereomeren Salze (*R,R*)-**125** und (*S,R*)-**125** führt. Damit ist eine Separation der Signale der Methylgruppen und der SiCH₂N-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum möglich.
- Nach Zugabe von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] zu **1** gelingt die Anreicherung eines der beiden diastereomeren Salze. Die Verbindung kann in einkristalliner Form isoliert werden und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als (*R,R*)-**125**·H₂O identifiziert werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration (*R*) in **1** gelingt durch Kenntnis der Konfiguration der Mandelsäure im Kristall sowie durch Ermittlung des absoluten Strukturparameters.
- Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des in der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristalles erlaubt die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Diastereomeren von **125**.

- Durch mehrere Zyklen aus Kristallisation von **1** mit (*R*)-Mandelsäure und anschließender Abspaltung in Gegenwart von Natronlauge kann das Disilan **1** in hoch enantiomerenangereicherter Form dargestellt werden.
- Mittels ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung von **1** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure ist die Bestimmung der Enantiomerenreinheit des Disilans **1** möglich.

4.2 Reaktionen von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan

4.2.1 Spaltungsversuche von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium unter verschiedenen Bedingungen

Um *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) hinsichtlich der Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium genauer zu analysieren, wurden in Voruntersuchungen die Bedingungen dieser Reaktion systematisch variiert. Neben der bereits aus einer früheren Arbeit im eigenen Arbeitskreis[26] bekannten Umsetzung von *rac*-1 mit Lithium in THF wurde versucht, die Si–Si-Bindungsspaltung auch in anderen Solventien durchzuführen. Dabei lag das Augenmerk der Untersuchungen darauf, die Umsetzung des Disilans *rac*-1 mit Lithium bei besonders tiefen Temperaturen durchzuführen, um bei der späteren Reaktion mit dem enantiomerenangereicherten Disilan 1 eine Racemisierung des lithiierten Silans 2 möglichst zu unterbinden. Außerdem sollte verhindert werden, dass die Silyllithiumverbindung 2 unter Zersetzung mit dem Solvens reagiert. Ähnliche Zersetzungsreaktionen von Alkylolithiumverbindungen mit Lösungsmitteln, wie Diethylether oder THF, sind schon seit längerem bekannt.[153]

Generell gilt bei der Umsetzung von Chlorsilanen oder Disilanen mit Lithium in koordinierenden Solventien eine Verfärbung der Reaktionsmischung als typisches Anzeichen für den Beginn der Reaktion. Allerdings ist nicht sicher, ob diese Verfärbung durch die gewünschte Silyllithiumverbindung verursacht wird. Untersuchungen von *I. Fleming* und Mitarbeitern am Beispiel der Reaktion von Chlormethyldiphenylsilan mit Lithium in THF haben gezeigt, dass die auftretende starke Grünfärbung der Lösung durch das Radikalanion 126 eines bei der Umsetzung in Spuren gebildeten Nebenproduktes hervorgerufen wird (Abb. 4.7).[152]

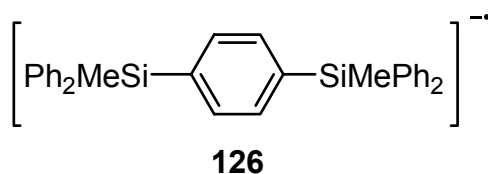
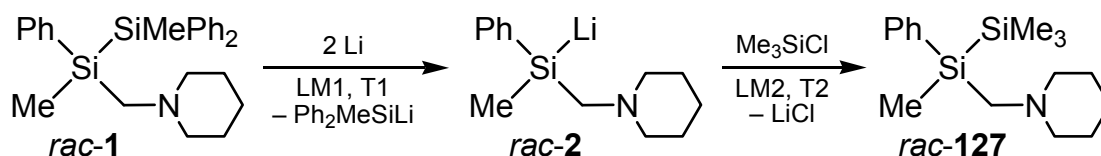


Abb. 4.7 Lewisstruktur des Radikalanions 126.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Spaltungsreaktion in den Solventien Diethylether, DME, THF, Toluol und PMDTA untersucht. Eine allgemeingültige Spaltungsreaktion wurde, wie folgt, durchgeführt: Zugabe des Disilans *rac-1* zu einer Suspension von Lithium in dem ausgewählten Solvens bei Raumtemperatur (1); Abkühlen der Lösung beim ersten Anzeichen einer Verfärbung auf die Temperatur T1 (vgl. Schema 4.6 und Tab. 4.2) (2); Abtrennen des überschüssigen Lithiums und Abfangreaktion der Lithiumverbindungen in Lösung mit Chlortrimethylsilan in THF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach einer Reaktionszeit von 2 bis 3 Stunden (Details siehe Kap. 7.3.1-7.3.5) (3); Analyse des erhaltenen Produktes mittels GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (4).

Bei der Verwendung von Toluol oder Diethylether als Solventien konnte keine Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, auch nicht nach längerer Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Außerdem lieferte die Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan hier lediglich die Ausgangsverbindung *rac-1*. Damit ist belegt, dass es unter diesen Bedingungen nicht zu einer Si–Si-Bindungsspaltung kommt. Dagegen führte die Umsetzung von *rac-1* mit Lithium in den Solventien THF, DME und PMDTA zu intensiv gefärbten Lösungen. Aufgrund der höheren Festpunkte der Lösungsmittel PMDTA und DME konnten in diesen Medien keine Temperaturen unter $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden. Bei Verwendung von THF, so haben weitere Experimente gezeigt, sind tiefe Temperaturen bis zu $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich (Schema 4.6, Tab. 4.2).



Schema 4.6

Tab. 4.2 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Si–Si-Bindungsspaltung von *rac-1* und zur Stabilität von *rac-2* in verschiedenen Solventien (LM1).

Lösungsmittel Spaltung (LM1)	Temperatur Spaltung T1 [$^{\circ}\text{C}$]	Spaltung möglich	Lösungsmittel Abfangreaktion (LM2)	Temperatur Abfangreaktion T2 [$^{\circ}\text{C}$]	Zersetzung / Nebenreaktion beobachtet
THF	-78	+	THF	-80	^a
Toluol	RT	–	THF	-80	keine Reaktion
Et_2O	RT	–	THF	-80	keine Reaktion
DME	-50	+	THF	-80	^b
PMDTA	-50	+	THF	-80	nicht bestimmt

^a undefiniertes Zersetzungsprodukt nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur detektiert; ^b Bildung von Substitutionsprodukten der Silyllithiumverbindungen mit DME nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur beobachtet.

Zusätzlich wurde die Stabilität des generierten Lithiosilans *rac-2* in verschiedenen Solventien untersucht. Dazu wurde eine frisch hergestellte Lösung von *rac-2* in den Solventien THF und DME für mehrere Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann mit Chlortrimethylsilan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgefangen. Die Analyse der erhaltenen Produkte erfolgte mittels GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Dabei konnte in beiden Fällen die Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden, wobei die Verwendung von THF wesentlich geringere Mengen hervorbrachte. Im Falle der Reaktion mit THF gelang es nicht, diese Zersetzungsprodukte zu charakterisieren. Jedoch ist anzunehmen, dass es hier zu einer Deprotonierung des THFs mit anschließender Spaltung des Furan-Ringes unter Bildung von Ethylen und dem Lithiumenolat von Acetaldehyd kommt. Diese Art der Zersetzung ist bei Alkylolithiumverbindungen bereits seit längerem bekannt.[153] Im Falle von DME kommt es durch den nucleophilen Angriff von *rac-2* an der Methylgruppe des Solvens zur Bildung von Dimethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**128**). Daher wurde bei weiteren, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen von einer Verwendung von DME abgesehen (Abb. 4.8).

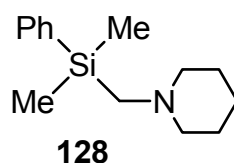


Abb. 4.8 Isoliertes Zersetzungsprodukt von *rac-2* in Gegenwart von DME.

4.2.2 Spaltungsversuche von (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan [(*R*)-**1**] mit Lithium unter verschiedenen Bedingungen

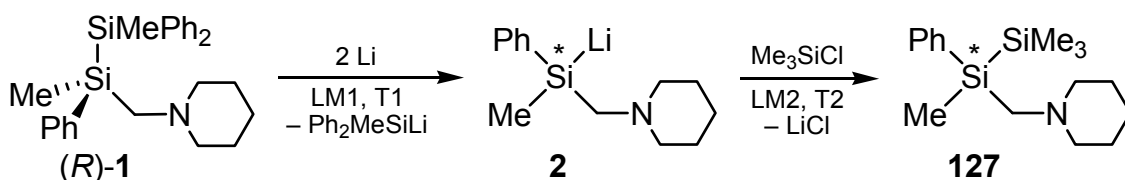
Von besonderem Interesse war, ob die Darstellung des enantiomerenangereicherten Lithiosilans **2**, ausgehend vom Disilan (*R*)-**1**, ebenfalls von äußeren Bedingungen, wie Reaktionstemperatur und Art des Solvens, abhängt. Dazu wurden Versuche zur Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**1** in THF und PMDTA bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie unter 4.2.1 bereits beschrieben, ist die Si–Si-Bindungsspaltung prinzipiell auch in DME möglich, allerdings kommt es unter diesen Bedingungen zur Bildung signifikanter Mengen an Nebenprodukten.

Die Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans (*R*)-**1** wurde ähnlich zu der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Methode durchgeführt, mit folgenden Unterschieden. So wurde (*R*)-**1** bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium in dem ausgewählten Solvens gegeben und beim Anzeichen einer Verfärbung auf die Temperatur T1 abgekühlt. Weiterhin war die Reaktionszeit mit 3 bis 4.5 Stunden deutlich länger (experimentelle Details siehe Kap. 7.3.6 und 7.3.7). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit nach der Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] (vgl. Kap 4.1.2).

Über ähnliche Umsetzungen eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans mit Chlorsilanen zu enantiomerenangereicherten Disilanen berichtete *Y. Kawakami et al.* (vgl. Kap 2.2.3).[92] An dieser Stelle werden jedoch lediglich die Ergebnisse von Voruntersuchungen erläutert. Die genaue Diskussion der Resultate der Abfangreaktionen enantiomerenangereicherter Metallosilane mit diversen Chlorsilanen oder Alkylhalogeniden erfolgt in Kapitel 4.5.

Die Enantiomerenreinheit der Produkte zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Solvens. Im Falle von PMDTA wurde die Lösung auf –50 °C abgekühlt und für drei Stunden gerührt, wobei ein Wert von –30 °C nicht überschritten wurde. Nach der Spaltungsreaktion wurde ein e.r.-Wert von 88:12 für das Produkt **127** bestimmt (Tab. 4.3). Jedoch war aufgrund der Verwendung eines stickstoffhaltigen Solvens die Reinigung des Disilans **127** durch einen „Ethertrennungsgang“[154] nicht möglich. Da jedoch eine präparative Synthese nach dieser Methode nicht geplant war, wurde von einer Destillation des Produktgemisches abgesehen.

Im Falle von THF gelingt die Si–Si-Bindungsspaltung bei wesentlich geringerer Temperatur (–78 °C) und führt zu dem Disilan **127** in hoch enantiomerenangereicherter Form mit einem e.r.-Wert größer als 99:1 (Tab. 4.3). Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion bewies ein weiteres Spaltungsexperiment mit THF bei 0 °C, bei dem **127** nur mit einem Enantiomerenverhältnis von 59:41 isoliert werden konnte. Diese Reaktion lieferte erste Indizien für die Racemisierung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** (die genaue Untersuchung zur Stabilität der Konfiguration erfolgt in Kapitel 4.5).



Schema 4.7

Tab. 4.3 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Spaltung von (R)-1 in verschiedenen Solventien.

Lösungsmittel Spaltung (LM1)	Temperatur Spaltung T1 [°C]	Lösungsmittel Abfangrkt. (LM2)	Temperatur Abfangrkt. T2 [°C]	e.r.
PMDTA	-50 bis -30	THF	-80	88:12
THF	0	THF	-80	59:41
THF	-78	THF	-80	> 99:1

Durch die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen zeigte sich, dass von allen untersuchten Solventien THF am besten für die Synthese des hoch enantiomerenangereicherten metallierten Silans **2** geeignet ist. Für einen erfolgreichen Verlauf der Si-Si-Bindungsspaltung sind nach dem Start der Reaktion (Einsetzen der Verfärbung) ein **schnelles Abkühlen** der Reaktionsmischung auf -78 °C und ein **genaues Einhalten der Reaktionstemperatur** nötig.

4.3 Darstellung und Reaktionen von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-2)

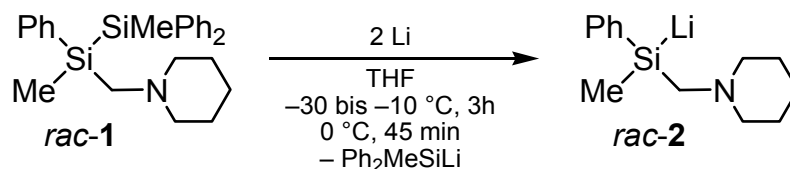
Das Hauptinteresse bei Umsetzungen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** [gewonnen durch Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**1** oder (*S*)-**1** mit Lithium], ist die vollständige **Aufklärung des stereochemischen Verlaufs** aller Transformationen. Um dies zu gewährleisten, muss eine korrekte **Bestimmung der Enantiomerenreinheit und der absoluten Konfiguration** der Ausgangsverbindung (*R*)-**1** bzw. (*S*)-**1** (vgl. Kap 4.1.2) sowie der Abfangprodukte erfolgen. Dafür ist wichtig, ob es bei den aus Umsetzungen von **2** mit Elektrophilen gebildeten Produkten gelingt, durch Zugabe von (*R*)-Mandelsäure eine ausreichende Trennung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu erhalten, welche die Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch Integration (vgl. Kapitel 4.1.2) ermöglicht. Folglich wurde in Voruntersuchungen das racemische Lithiosilan *rac*-**2** mit verschiedenen Elektrophilen unter Bildung diverser Silane und Disilane umgesetzt und die erhaltenen Produkte ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)- bzw. (*S*)-Mandelsäure studiert.

Außerdem wurde im Rahmen dieser Voruntersuchungen an dem racemischen Lithiosilan *rac*-**2** evaluiert, ob ein Wechsel des Metalles durch eine Austauschreaktion, wie z. B. durch Metathese mit Magnesiumbromid, möglich ist. Damit wäre, im Falle der erfolgreichen Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**, ein Zugang zu weiteren enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen möglich.

4.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silyllithiumverbindung *rac*-2

Die racemische Silyllithiumverbindung *rac*-**2** wurde durch Spaltung des Disilans *rac*-**1** mit Lithium in THF in Anlehnung an die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Methode mit einigen Unterschieden dargestellt. So wurde die Reaktionsmischung beim ersten Anzeichen einer Verfärbung auf –30 °C abgekühlt und zur Vervollständigung der Si–Si-Bindungsspaltung noch 3 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von –10 °C

überschritten wird. Abschließend wurden noch 45 min bei 0 °C gerührt. Nach erfolgreicher Synthese konnte die erhaltene Lösung definierter Konzentration (bestimmt aus der Stoffmenge von *rac-1*) in mehrere Portionen aufgeteilt werden, um Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen ausgehend vom gleichen Ansatz von *rac-2* zu ermöglichen.⁶ Falls die Planung des Experiments es erforderte, waren Lösungen von *rac-2* für einige Tage bei –80 °C haltbar (Schema 4.8).



Schema 4.8

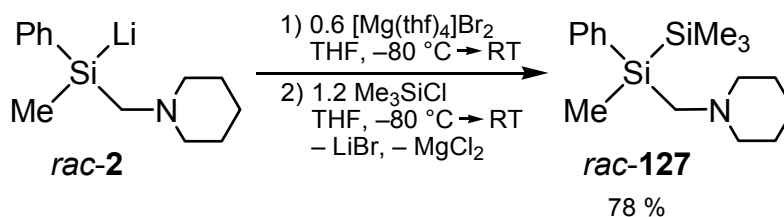
4.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Metathese der Silyllithiumverbindung *rac-2* mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$

Ausgehend von einer frisch dargestellten Lösung der Silyllithiumverbindung *rac-2* wurde die Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ wie folgt durchgeführt:

Abkühlung der Lösung der Silyllithiumverbindung *rac-2* auf –80 °C (1); bei dieser Temperatur Zugabe zu festem $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (0.6 Anteile pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung; Darstellung vgl. Kapitel 7.2.2) (3); langsames Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur (4); Abtrennen der überstehenden Lösung von verbliebenen Salzen und gegebenenfalls Aufteilen in mehrere Portionen (5).

Die frisch dargestellte Lösung der Silylmagnesiumverbindung wurde ohne Isolierung direkt in weiteren Reaktionen eingesetzt. Schema 4.9 zeigt exemplarisch die Reaktion mit Chlortrimethylsilan bei –80 °C. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte das Disilan *rac-127* in guter Ausbeute erhalten werden.

⁶ Bei der Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans **1** mit Lithium entsteht neben dem gewünschten Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) noch Lithiomethyldiphenylsilan (**3**). Aufgrund der Bildung dieser zweiten Silyllithiumverbindung müssen bei Reaktionen mit Elektrophilen immer mindestens 2 Äquivalente an einem Elektrophil pro Äquivalent des Disilans **1** eingesetzt werden. Da sich diese Arbeit jedoch in der Hauptsache mit der Reaktivität von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) befasst, wurde aus Gründen der besseren Übersicht in allen dargestellten Schemata nur die Reaktion von **2** mit Elektrophilen beschrieben und die eingesetzten Äquivalente an Elektrophil lediglich bezüglich der Menge an **2** angegeben.



Schema 4.9

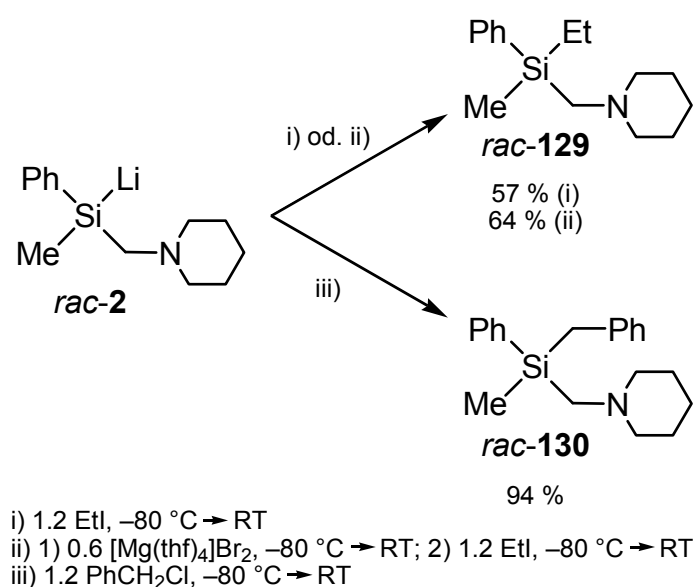
Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche, diese Silylmagnesiumverbindung in einkristalliner Form zu isolieren, scheiterten jedoch. Damit war es nicht möglich, die Fragestellung zu klären, ob dieses System in Lösung oder im Festkörper bevorzugt in Form einer Bis(silyl)magnesiumverbindung vom Typ $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Mg}$ oder als „Silyl-Grignardverbindung“ vom Typ R_3SiMgBr vorliegt.

4.3.3 Synthese und Untersuchung der racemischen Silane *rac-129* und *rac-130*

Im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit im eigenen Arbeitskreis wurden die racemischen Silane *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-129*) und *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-130*) erstmals von *J. Hörnig*, ausgehend von *rac-2* durch Reaktion mit den Elektrophilen Ethylbromid und Benzylchlorid bei -80°C dargestellt. Darüber hinaus konnten diese Silane auch in enantiomerenangereicherter Form aus der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** durch Umsetzung mit Ethylbromid und -iodid sowie Benzylchlorid und -bromid erzeugt werden. Dabei wurden deutliche Unterschiede in der Selektivität der Synthesen beobachtet. Während das Benzylsilan *rac-130* in sehr guter Ausbeute isoliert werden konnte, führte die Umsetzung der Silyllithiumverbindung **2** mit Ethylbromid und -iodid zur Bildung signifikanter Mengen an Nebenprodukten, welche durch NMR-Spektroskopie und GC/MS aus dem nach der Reaktion erhaltenen Gemisch detektiert werden konnten. *J. Hörnig* führte die Bildung dieser Nebenprodukte auf das Vorliegen eines Halogen-Metall-Austausches zwischen der Silyllithiumverbindung *rac-2* und dem Ethylhalogenid zurück.[65]

Aufbauend auf den Ergebnissen von *J. Hörnig* wurde die Synthese von *rac-129* wiederholt, wobei zwei verschiedene Methoden zur Anwendung kamen. Die direkte

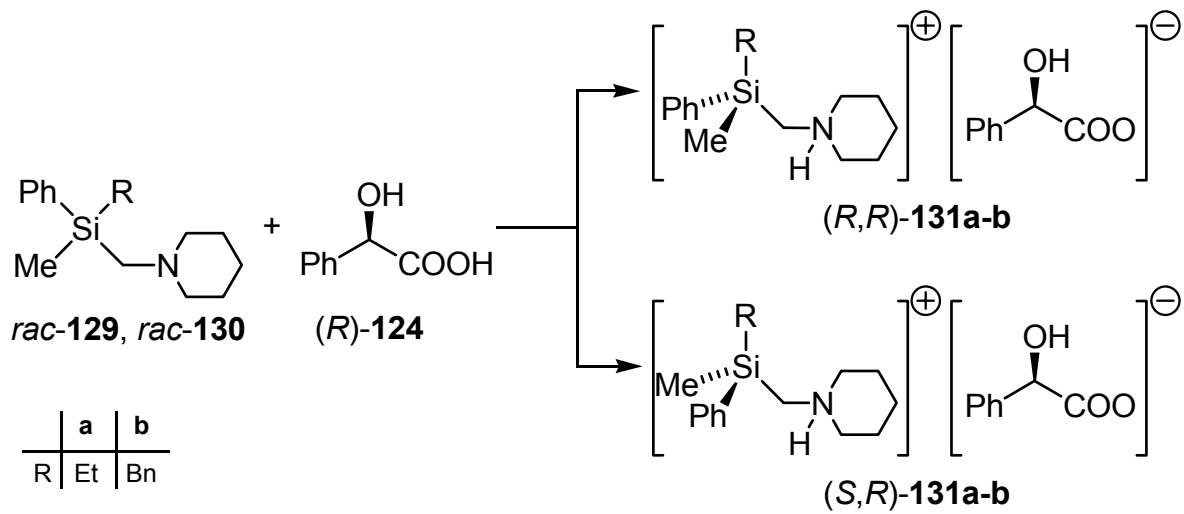
Umsetzung der Silyllithiumverbindung *rac-2* mit Ethyliodid (Reaktion i in Schema 4.10) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift[65] von *J. Hörnig* durchgeführt, wobei Ethyliodid statt Ethylbromid zum Einsatz kam. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ether-trennungsgang“[154] und ergab das Ethylsilan *rac-129* in 57 % Ausbeute. Der Einschub einer Metathese der Silyllithiumverbindung *rac-2* mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (Reaktion ii in Schema 4.10) vor der Reaktion mit Ethyliodid führte zur Erhöhung der Ausbeute auf 64 %. Dies kann als Hinweis auf einen Reaktionsverlauf mit weniger starker Dominanz eines Halogen-Metall-Austausches gewertet werden. Diese Experimente wurden in Vorbereitung für eine spätere Untersuchung der Umsetzung einer enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung mit Ethylbromid, -iodid sowie Benzylchlorid, -bromid und -iodid durchgeführt. Die genaue Beschreibung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.5.3. Von einer weiteren Untersuchung des Reaktionsverlaufs der racemischen Silylmagnesiumverbindung mit Ethyliodid wurde abgesehen. Schema 4.10 zeigt aus Gründen der Vollständigkeit noch die von *J. Hörnig* beschriebene Darstellung von *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-130*).



Schema 4.10

Im Anschluss an ihre vollständige Charakterisierung wurden die racemischen Silane *rac-129* und *rac-130* in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zugabe von (*R*)-Mandelsäure sollte, wie bereits beim Disilan *rac-1* beobachtet (vgl. Kapitel 4.1.2), zur

Bildung zweier Diastereomere im Verhältnis 50:50 führen, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschieden werden können (Schema 4.11).



Schema 4.11

Unter den gewählten Bedingungen zeigte das Ethylsilan *rac*-**129** die für die individuelle Integration ausreichende Separation der Resonanzsignale der Methyl- und Methylengruppen am stereogenen Silicium-Zentrum. Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von *rac*-**129** erfolgte durch Integration der Signale der Methylgruppen bei 0.36 und 0.32 ppm (Abb. 4.9). Für das racemische Silan *rac*-**129** konnte, wie erwartet, ein Integral-Verhältnis von 50:50 beobachtet werden.

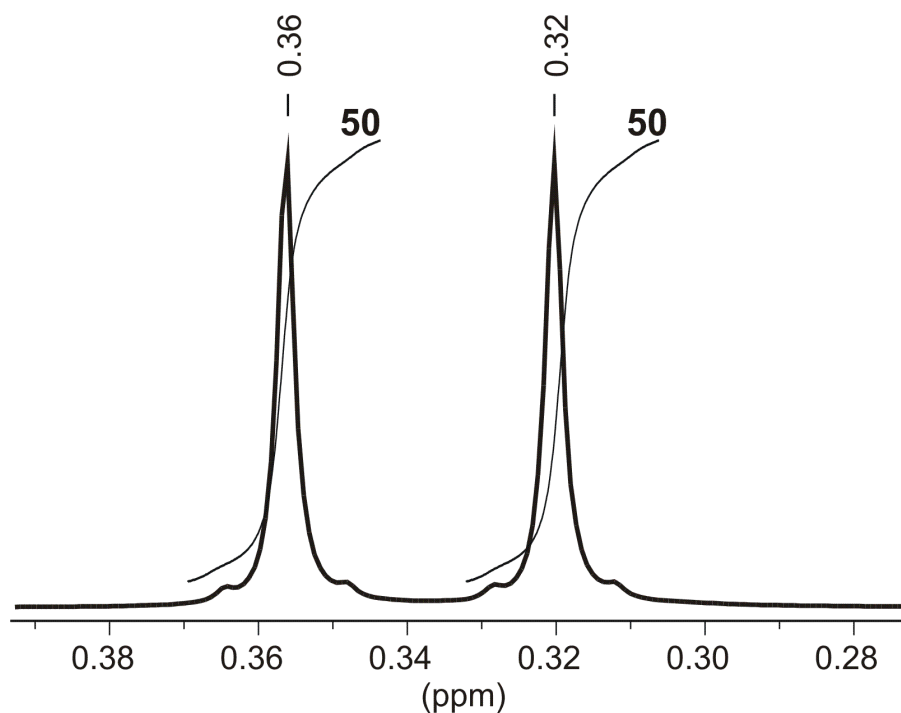


Abb. 4.9 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des racemischen Ethylsilans *rac*-**129** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**].

Die Untersuchung des Benzylsilans *rac*-**130** in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] wurde bereits von *J. Hörnig* durchgeführt und im Rahmen einer früheren Arbeit im eigenen Arbeitskreis beschrieben.[65] Dieses Ergebnis wird für eine spätere Diskussion erneut benötigt und daher im Nachfolgenden nochmals kurz angeführt. Für das Benzylsilan *rac*-**130** konnte nach Zugabe von drei Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure ein doppelter Signalsatz der dem Silicium benachbarten Methyl- und Methylengruppen beobachtet werden. Auch hier waren die Lagen einiger Resonanzsignale deutlich voneinander getrennt, so dass eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses, wie bereits für das Ethylsilan *rac*-**129** beschrieben, durch Integration der Methylgruppensignale (Signale von *rac*-**130** bei 0.31 und 0.29 ppm; vgl. Abb. 4.10) möglich war. Dabei ergab sich, wie erwartet, ein e.r.-Wert von 50:50.[65]

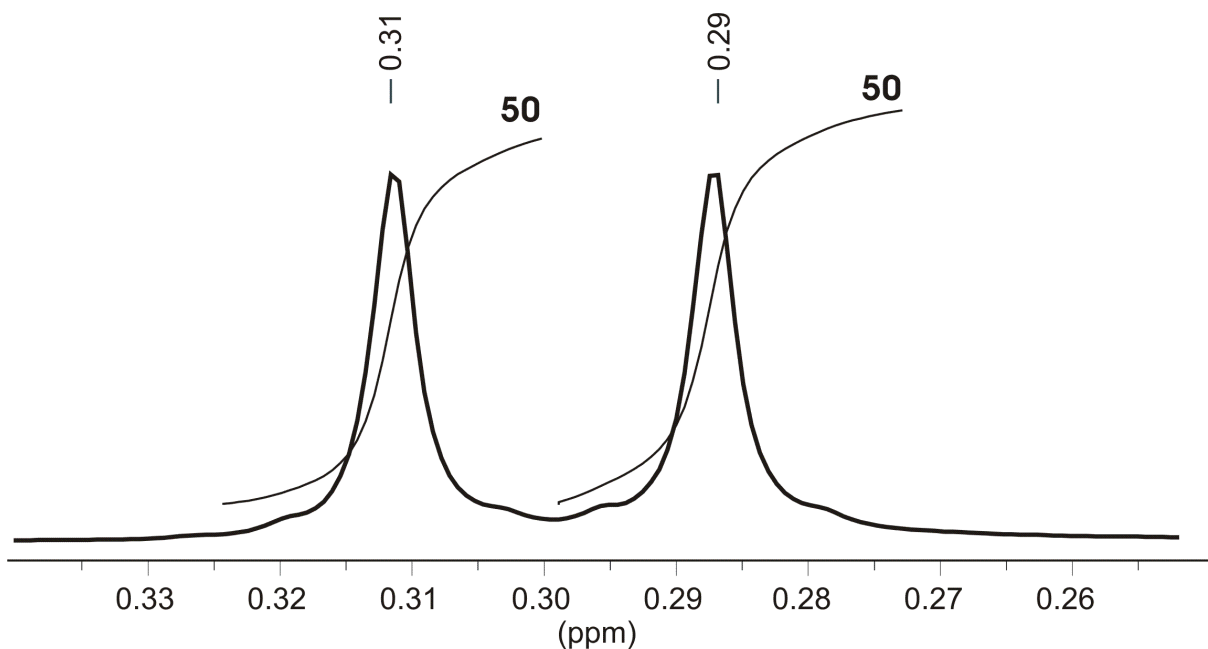
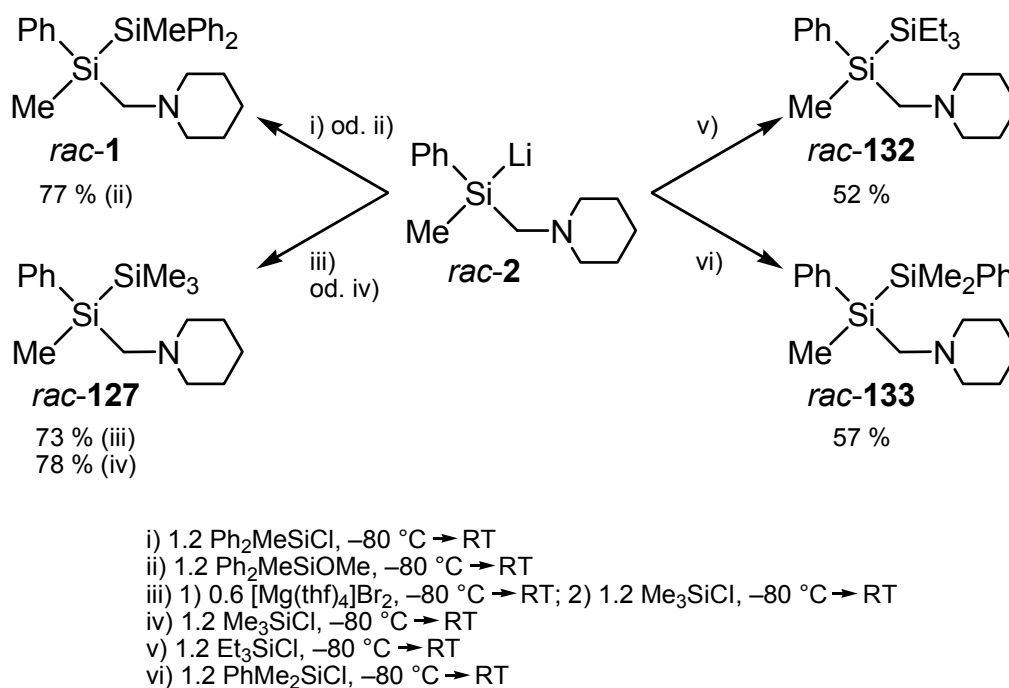


Abb. 4.10 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des racemischen Benzylsilans *rac*-**130** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**].[65]

Mit der Synthese und der erfolgreichen Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse von *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**129**) und *rac*-Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**130**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure bzw. (*S*)-Mandelsäure war die Voraussetzung für die Untersuchung der Reaktion der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Ethyliodid oder Benzylchlorid, -bromid, -iodid geschaffen.

4.3.4 Synthese und Untersuchung der racemischen Disilane *rac*-**1**, *rac*-**127**, *rac*-**132**, *rac*-**133**

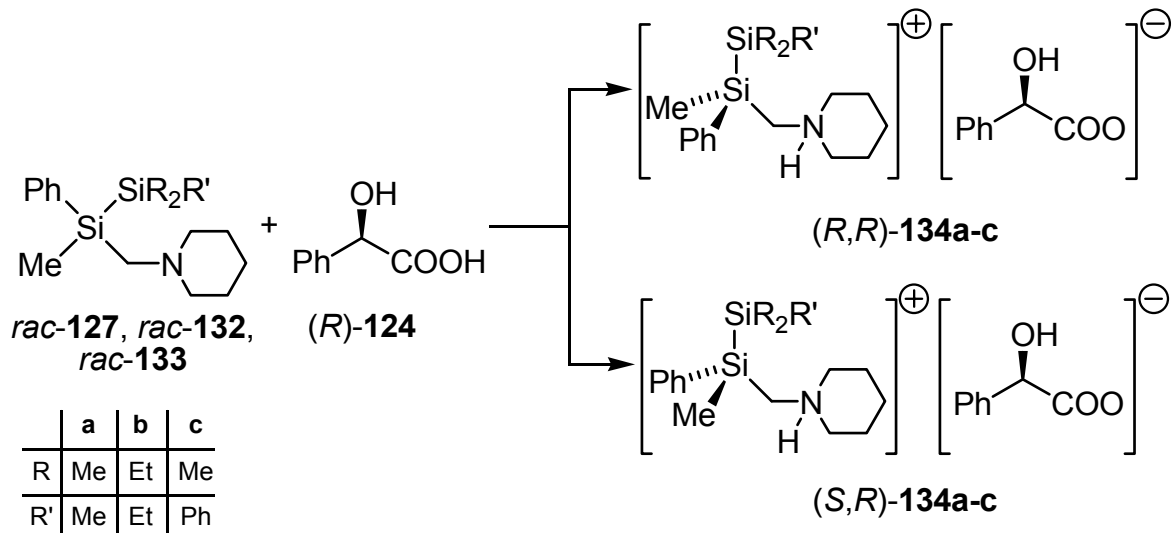
Neben den Silanen *rac*-**129** und *rac*-**130** war auch eine Reihe von Disilanen durch Umsetzung der Silyllithiumverbindung *rac*-**2** mit Chlorsilanen bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zugänglich. Das Disilan *rac*-**127** wurde sowohl durch die direkte Reaktion von *rac*-**2** mit Chlortrimethylsilan als auch nach einer Metathese von *rac*-**2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (Reaktionen iii und iv in Schema 4.12) dargestellt. Für die Synthese von *rac*-**1** wurden die beiden Elektrophile Chlormethyldiphenylsilan und Methoxymethyldiphenylsilan eingesetzt (vgl. Reaktionen i und ii in Schema 4.12).



Schema 4.12

Alle erstmals dargestellten Disilane *rac-1*, *rac-127*, *rac-132* und *rac-133* konnten nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] isoliert und vollständig charakterisiert werden (vgl. Schema 4.12). Aufgrund der kleinen Ansatzgrößen bei den Abfangreaktionen kam es bei der wässrigen Aufarbeitung von *rac-132* und *rac-133* zu Ausbeuteverlusten. Von einer Optimierung der Ausbeuten wurde jedoch abgesehen, da in der Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie nur die erwarteten Produkte beobachtet werden konnten. Mit Ausnahme des Disilans *rac-1* wurden alle erhaltenen Verbindungen in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Analog zu den Untersuchungen des Disilans *rac-1* (vgl. Kapitel 4.1.2) führt die Reaktion von (*R*)-Mandelsäure mit den Disilanen *rac-127*, *rac-132* und *rac-133* zur Bildung zweier diastereomerer Salze des Types **134a-c** im Verhältnis 50:50, die im ¹H-NMR-Spektrum unterschieden werden können (Schema 4.13).



Schema 4.13

Unter diesen Bedingungen konnte für das Disilan *rac*-**127** eine Separation der Signale aller Methylgruppen sowie der Methylengruppe am stereogenen Silicium-Zentrum beobachtet werden. Die Resonanzsignale der Methylgruppe am stereogenen Silicium-Zentrum waren für eine separate Integration ausreichend getrennt. Somit gelang die Bestimmung der Enantiomerenreinheiten durch Integration dieser Signale und ergab, wie erwartet, einen e.r.-Wert von 50:50 (vgl. Abb. 4.11).

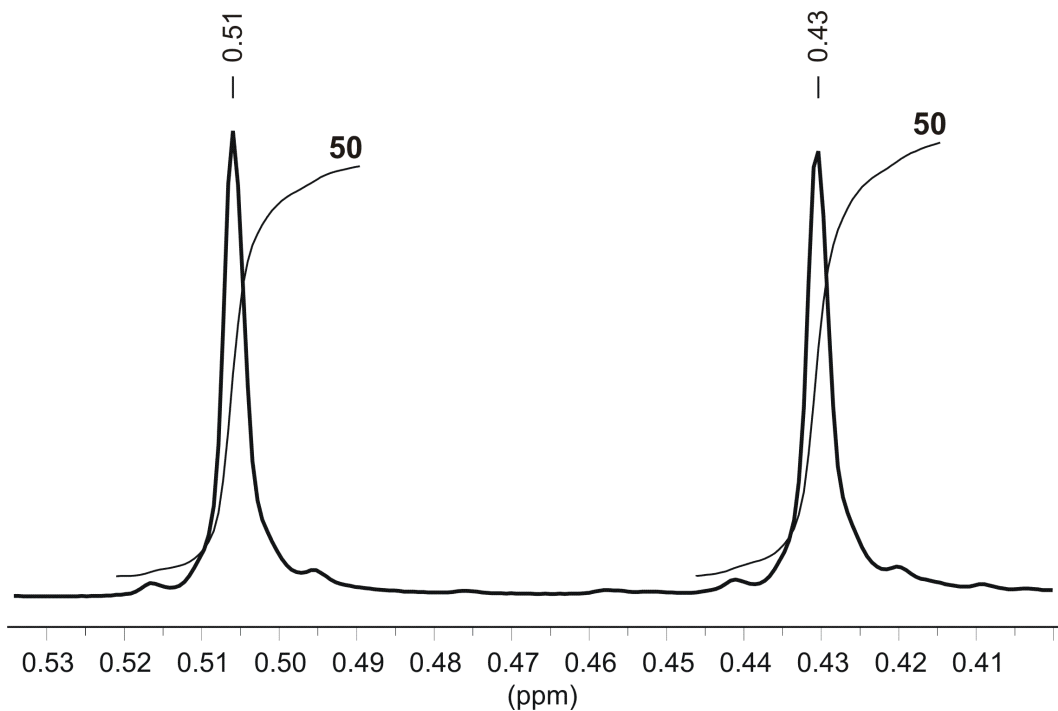


Abb. 4.11 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Disilans *rac*-**127** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**].

Bei der Untersuchung des Triethyldisilans *rac*-**132** ergaben sich Schwierigkeiten. Die Zugabe eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure führte zur Bildung eines doppelten Signalsatzes mit einer ausreichenden Trennung der Signallagen für die Methylgruppe am Silicium-Zentrum, jedoch kam es zu einer Überlagerung der Signale. Eines der beiden Signale der Methylgruppe am stereogenen Silicium-Zentrum (rot markiert in Abb. 4.12) überlappte mit dem Signal der Methylenprotonen der Triethylsilylgruppe (blau markiert in Abb. 4.12). Damit ist eine Bestimmung des e.r.-Wertes bei der späteren Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Chlortriethylsilan nicht möglich, da das eine der beiden Signale nicht getrennt von den Methylenprotonen der Triethylsilylgruppe integriert werden kann. Eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durch die Integration der Signale der SiCH₂N-Gruppe, die für jedes Diastereomer ein AB-System bildet, war nicht möglich, da auch hier die Signale überlappten.

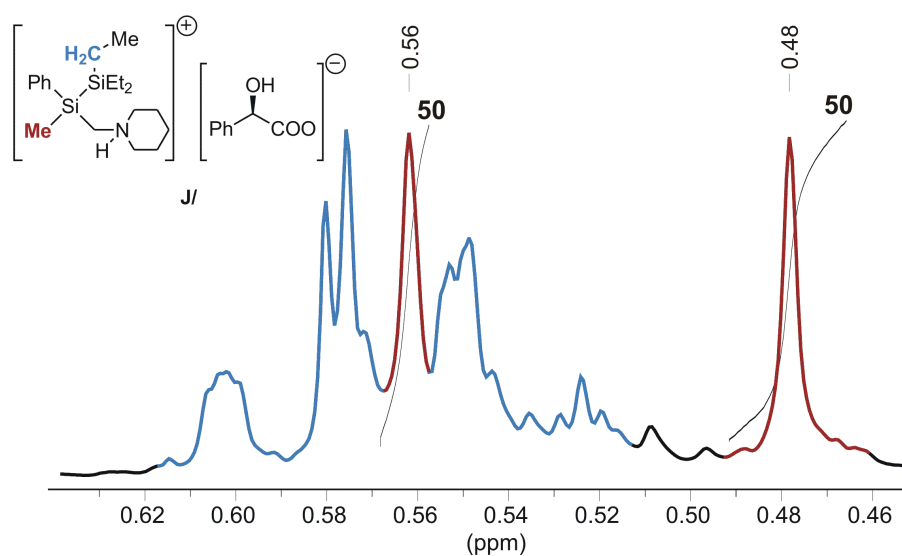


Abb. 4.12 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Disilans *rac*-**132** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**]. Die Signale der Methylgruppe am Silicium (rot) und der Methylengruppe des Ethylrestes (blau) überlappen.

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von *rac*-1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**133**) unter diesen Bedingungen war erfolgreich. Auch hier konnte ein doppelter Signalsatz mit deutlicher Separation der Methylprotonen an beiden Silicium-Zentren sowie der Protonen der Methylengruppe beobachtet werden. Die Signale der Methylgruppe am stereogenen Silicium-Zentrum lagen bei 0.41 und 0.45 ppm (vgl. Abb. 4.13) und waren damit ausreichend für eine individuelle Integration getrennt.

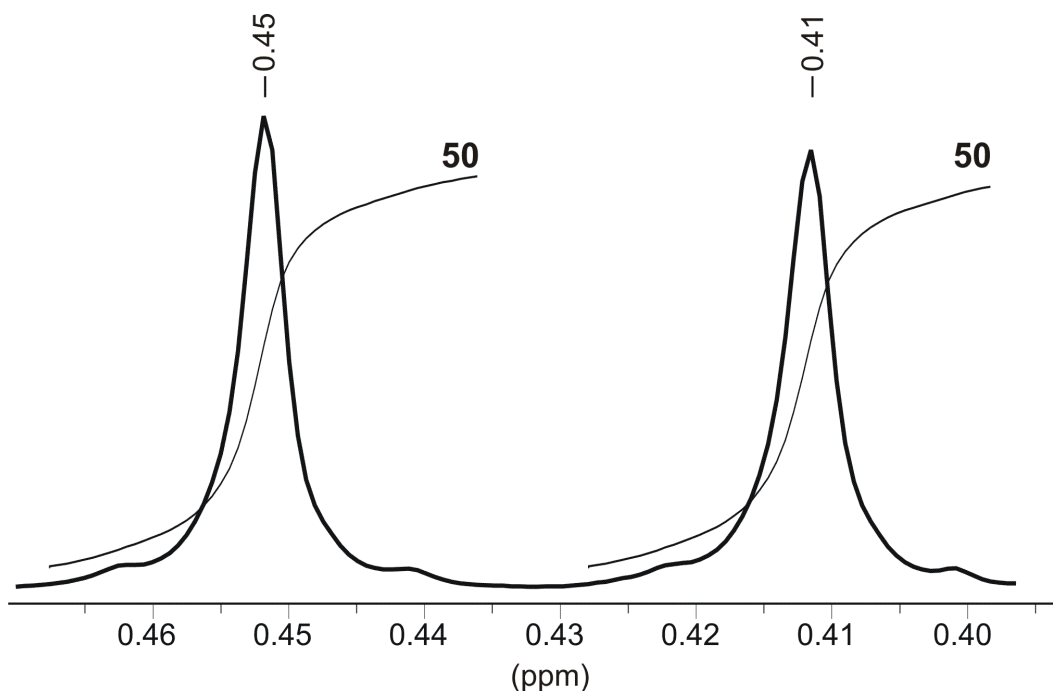


Abb. 4.13 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Disilans *rac*-**133** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**].

Ausgehend von der racemischen Silyllithiumverbindung *rac*-**2** konnten *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**), *rac*-2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**132**), *rac*-1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**133**) sowie *rac*-**1** durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen dargestellt werden. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure führte bei allen Verbindungen zur Bildung eines doppelten Signalsatzes, wobei die deutlichste Trennung der Signallagen für die am stereogenen Silicium-Zentrum gebundenen Methyl- und Methylengruppen beobachtet werden konnte. Allerdings konnte im Falle des Disilans *rac*-**132** keine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durchgeführt werden, da es zu einer Überlappung der aufgespaltenen Signale mit den Resonanzsignalen anderer Protonen kam. Bei den anderen Disilanen *rac*-**1**, *rac*-**127** und *rac*-**133** ist die Ermittlung der e.r.-Werte auf diese Weise jedoch möglich.

4.4 Untersuchungen zur Struktur von Silyllithiumverbindungen durch NMR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und quantenchemische Berechnungen

4.4.1 Festkörperstrukturen von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) im Kristall und quantenchemische Berechnungen

Festkörperstrukturen

Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) lässt sich, wie bereits beschrieben (vgl. Kap. 2.1), durch Si–Si-Bindungsspaltung an 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**136**) mit Lithium in THF oder durch Umsetzung von Chlormethyldiphenylsilan (**135**) unter gleichen Bedingungen darstellen (Abb. 4.14).

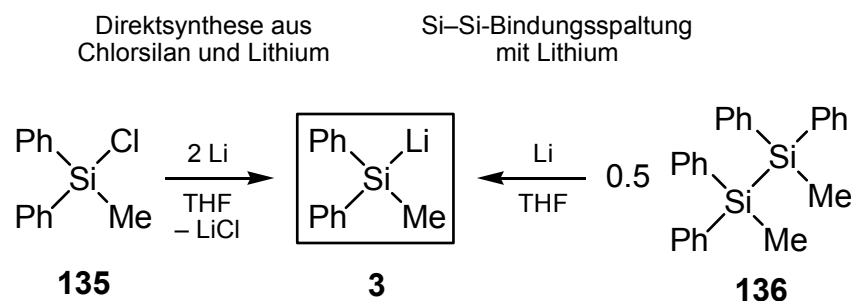


Abb. 4.14 Mögliche Methoden zur Darstellung von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**).

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Darstellung von *rac*-**119** (vgl. Kap. 4.1) gelang es, die Silyllithiumverbindung **3** aus dem Chlorsilan **135** zu erzeugen und in Form nadelförmiger Einkristalle zu isolieren, wobei **3** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Monomer aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisierte. Abb. 4.15 zeigt die Molekülstruktur von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) im Kristall. Durch die Bindung zum Silicium-Zentrum und die Koordination von drei THF-Molekülen besitzt das Lithium-Zentrum eine Koordinationszahl von vier bei annähernd tetraedrischer Koordinationssphäre (vgl. Abb. 4.15). In der Strukturanalyse konnten leicht vergrößerte Temperaturfaktoren an den Kohlenstoffatomen der THF-Liganden festgestellt werden. Jedoch ist unklar, ob dies durch eine Fehlordnung oder durch Libration

verursacht wird.⁷ Eine Verfeinerung dieser Kohlenstoffatome durch sogenanntes „Aufsplitten“ in zwei Atomlagen führte weder zu einer signifikanten Verbesserung des R-Wertes noch zu weiteren wichtigen Strukturinformationen.

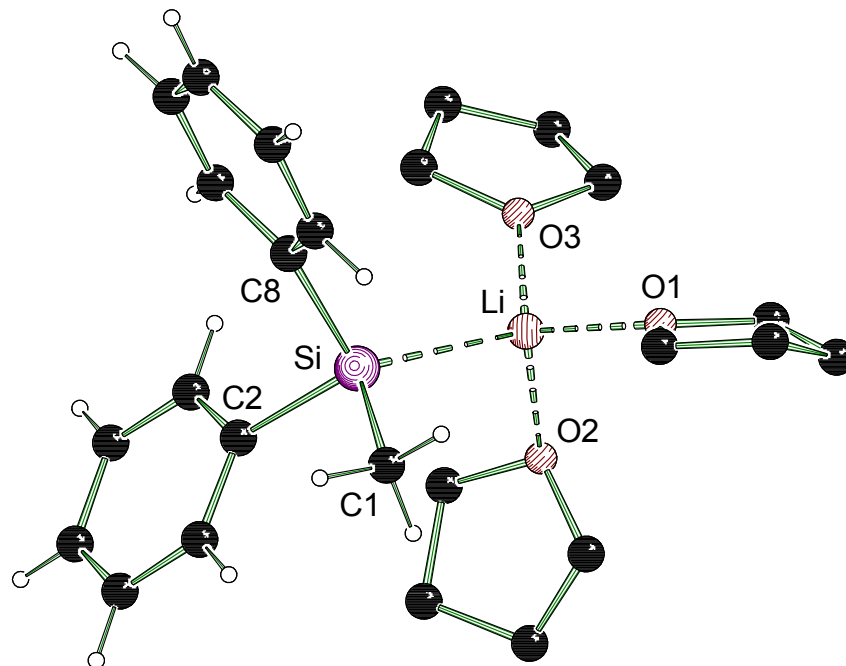


Abb. 4.15 Molekülstruktur von $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot 3 \text{ THF}$ ($3\cdot 3 \text{ THF}$) im Kristall (*Schakal*-Darstellung[117]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si–Li 2.692(4), Si–C(1) 1.921(3), Si–C(2) 1.924(3), Si–C(8) 1.919(3), Li–O(1) 1.958(5), Li–O(2) 1.999(5), Li–O(3) 1.949(5), C(1)–Si–C(2) 101.86(13), C(1)–Si–C(8) 100.45(13), C(2)–Si–C(8) 103.25(11), C(1)–Si–Li 114.87(14), C(2)–Si–Li 112.85(12), C(8)–Si–Li 121.07(13).

Der Vergleich der ermittelten Strukturparameter mit den Ergebnissen der Kristallstrukturen anderer Silyllithiumverbindungen (vgl. Kap. 2.3.2) zeigt keine ungewöhnlichen Bindungslängen oder -winkel. So liegt die Si–Li-Bindungslänge mit 2.692(4) Å sehr nahe an der Summe aus dem Kovalenzradius von Silicium und dem Metallatomradius von Lithium (Summe: 2.69 Å).[7] Die Si–C-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 1.921(3) Å signifikant länger als die Standardbindungslänge einer Si–C-Einfachbindung (1.88 Å). Die Winkelsumme am Silicium-Zentrum beträgt unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der einzelnen Winkel $305.6(2)^\circ$ und liegt damit in der Größenordnung der Werte, die von *K. Ruhlandt-Senge et al.* für Kontaktionenpaare bei einigen Tris(trimethylsilyl)metallverbindungen (vgl. Tab. 2.9 in Kap. 2.3.2) beobachtet werden konnten.

⁷ Definition „Fehlordnung“: Kristalldefekt mit uneinheitlicher Besetzung von Atomlagen an bestimmten Stellen im Kristallgitter. Definition „Libration“: Durch thermische Schwingungen im Kristallgitter verursachte „Verschmierung“ der Elektronendichte.

Tab. 4.4 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **3**·3 THF.

Verbindung	3 ·3 THF
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₇ LiO ₃ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	420.58
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)
<i>a</i> [Å]	27.734(4)
<i>b</i> [Å]	9.9465(16)
<i>c</i> [Å]	18.382(3)
β [°]	91.337(17)
Zellvolumen [Å ³]	5069.4(13)
Z	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.102
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.114
<i>F</i> (000)	1824
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.44 – 50.00
Index-Breite	$-32 \leq h \leq 31$ $-11 \leq k \leq 11$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	17541
Unabhängige Reflexe	4376 ($R_{\text{int}} = 0.0595$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4376 / 0 / 272
Goodness-of-fit an F^2	1.069
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0634$, $wR2 = 0.1738$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0830$, $wR2 = 0.1872$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.539 und -0.357

In Anlehnung an die Arbeiten von *K. Ruhlandt-Senge et al.* wurde in weiteren Experimenten versucht, die Art des vorliegenden Ionenpaares zu beeinflussen. Jedoch war für die Erzeugung von Einkristallen der Silyllithiumverbindung **3** in Gegenwart von Kronenethern die Abwesenheit von Lithiumchlorid nötig, was durch die Si–Si-Bindungsspaltung von 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**136**) gelang (vgl. Abb. 4.14). Nach Wechsel des Solvens zu schwächer koordinierendem Diethylether wurde zu der Lösung ein Äquivalent an 12-Krone-4 gegeben. Bei -30 °C bildeten sich aus dem Reaktionsansatz zwei in ihrer Farbe verschiedene Kristallsorten (schwach gelbe

Plättchen und tiefgelbe Plättchen), die beide zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die schwach gelben Plättchen konnten dem Kontaktionenpaar $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-Krone-4})$ [$\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$] zugeordnet werden (vgl. Abb. 4.16). Die Verbindung kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ aus, wobei neben $\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$ noch ein halbes Kronenether-Molekül in der asymmetrischen Einheit vorhanden war. Die Analyse der Festkörperstruktur zeigte, dass das Lithium-Zentrum von den Sauerstoffatomen des Kronenethers koordiniert wird, wobei eine deutliche Vergrößerung der Temperaturfaktoren an einigen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen des Coronanden festgestellt wurde. Dies kann entweder auf eine Fehlordnung im Kristall oder auf eine Libration des Kronenether-Liganden um die Si–Li-Achse zurückgeführt werden. Jedoch konnte mit den durchgeführten Experimenten nicht zwischen den beiden Möglichkeiten differenziert werden. Eine deutliche Verbesserung der R-Werte gelang durch die Verfeinerung jedes Sauerstoff-Zentrums in zwei Atomlagen mit jeweils halber Besetzung. Jedes zweite Kohlenstoffatom von 12-Krone-4 wurde ebenfalls mit halber Besetzung in zwei verschiedenen Lagen verfeinert. Abb. 4.16 zeigt die Festkörperstruktur von $\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit das halbe Kronenether-Molekül in der asymmetrischen Einheit und die Wasserstoffatome am Liganden weggelassen wurden (um die durchgeführte Verfeinerung einiger Atome mit halber Besetzung deutlich hervorzuheben, wurden die involvierten Bindungen der verschiedenen Kronenethermoleküle in unterschiedlichen Farben dargestellt).

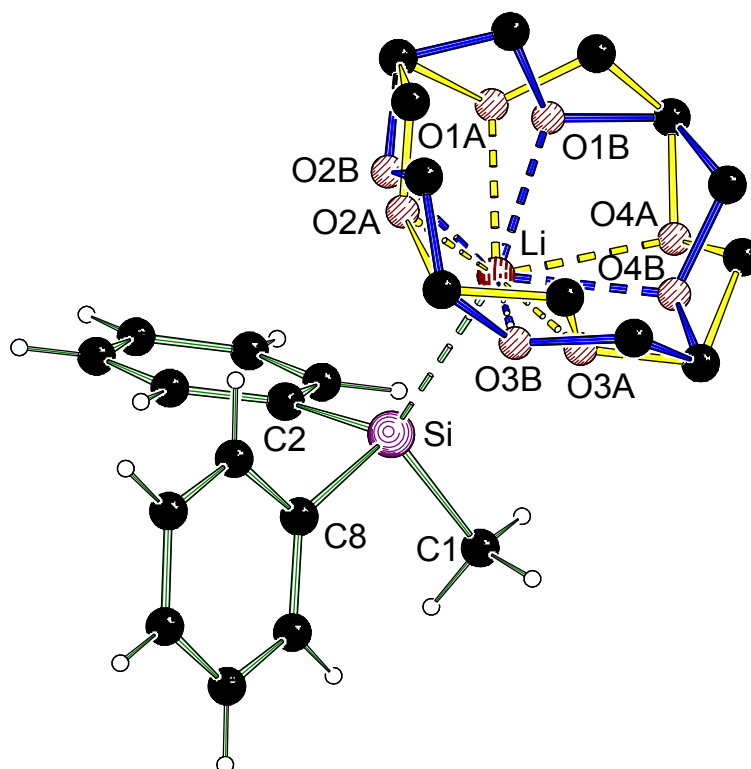


Abb. 4.16 Molekülstruktur von $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-Krone-4})$ [$\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$] im Kristall (*Schakal*-Darstellung[117]) mit zweifarbiger Darstellung (blau/gelb) der Splittlagen am Kronenetherliganden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si-Li 2.683(5), Si-C(1) 1.930(3), Si-C(2) 1.931(4), Si-C(8) 1.931(4), Li-O(1A) 2.090(10), Li-O(1B) 2.125(11), Li-O(2A) 2.158(12), Li-O(2B) 2.179(10), Li-O(3A) 2.147(9), Li-O(3B) 2.240(9), Li-O(4A) 2.065(9), Li-O(4B) 2.139(9), C(1)-Si-C(2) 101.30(17), C(1)-Si-C(8) 103.01(16), C(2)-Si-C(8) 101.04(16), C(1)-Si-Li 118.37(18), C(2)-Si-Li 122.52(15), C(8)-Si-Li 107.78(17).

Der Wechsel vom Liganden THF zu 12-Krone-4 führt nicht zu starken Veränderungen in den Strukturparametern des Systems. Die Si–Li-Bindungslänge ist mit 2.683(5) Å zwar geringfügig kürzer als in $\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}$ THF, liegt jedoch immer noch nahe der Summe aus dem Kovalenzradius von Silicium und dem Metallatomradius von Lithium (Summe: 2.69 Å).[7] Auch die Si–C-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 1.931(4) Å nur geringfügig länger als im Kontaktpaar $\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}$ THF und liegen damit deutlich oberhalb der Standardbindungslänge einer Si–C-Einfachbindung. Die Winkelsumme am Silicium-Zentrum ist unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der einzelnen Winkel mit $305.4(3)^\circ$ nahezu identisch mit dem Wert für $\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}$ THF.

Tab. 4.5 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **3**·(12-Krone-4) und **137**.

Verbindung	3 ·(12-Krone-4)	137
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₇ LiO ₆ Si	C ₂₉ H ₄₅ LiO ₈ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	468.58	556.68
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ /c (14)
<i>a</i> [Å]	9.753(2)	14.150(3)
<i>b</i> [Å]	11.549(4)	14.322(3)
<i>c</i> [Å]	12.572(4)	16.759(3)
α	112.51(4)	–
β [°]	90.65(4)	114.94(3)
γ	96.62(4)	–
Zellvolumen [Å ³]	1297.2(7)	3079.5(11)
Z	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.200	1.201
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.126	0.121
<i>F</i> (000)	504	1200
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.22 – 48.00	4.26 – 50.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 14$ $-19 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	11098	12958
Unabhängige Reflexe	3839 ($R_{\text{int}} = 0.0719$)	5257 ($R_{\text{int}} = 0.1028$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3839 / 0 / 403	5257 / 1 / 437
Goodness-of-fit an F^2	1.008	0.840
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0661$, $wR2 = 0.1779$	$R1 = 0.0563$, $wR2 = 0.0918$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0959$, $wR2 = 0.1938$	$R1 = 0.1480$, $wR2 = 0.1084$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.585 und –0.373	0.225 und –0.199

Die zweite Kristallsorte, die in Form tiefgelber Plättchen vorlag, konnte der Molekülstruktur des solvens-separierten Ionenpaars [Ph₂MeSi]·[Li(12-Krone-4)₂] (**137**) zugeordnet werden. Das Lithium-Zentrum in R! wird dabei von zwei Kronenether-Molekülen koordiniert. Zusammen mit dem Kontaktionenpaar **3**·(12-Krone-4) stellt **137** das erste Beispiel für eine Kombination zweier rein Organyl-substituierter Silyl-Anionenpaare dar. **137** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe

$P2_1/c$. Auch hier konnten signifikant vergrößerte Temperaturfaktoren an einem der beiden Kronenether-Liganden detektiert werden, welche entweder durch eine Fehlordnung oder durch Libration des Ligandens verursacht werden. Jedoch konnte mit den durchgeführten Experimenten nicht zwischen den beiden Möglichkeiten differenziert werden. An diesem Coronanden konnte mit Hilfe einer separaten Verfeinerung der Sauerstoffatome sowie von jedem zweiten Kohlenstoffatom mit halber Besetzung eine deutliche Verbesserung des R-Wertes erreicht werden. Die zur Messung eingesetzten Kristalle von **137** beugten jedoch nicht sehr stark, was möglicherweise von einer Fehlordnung verursacht wird. Daher ist der bei der Verfeinerung der Daten ermittelte Goodness-of-fit an F^2 deutlich von 1.0 verschieden und die R-Werte für alle Daten sind entsprechend fehlerbehaftet. Abb. 4.17 zeigt die Struktur von **137** im Festkörper, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die Wasserstoffatome am Kronenether-Liganden weggelassen wurden (die Bindungen des bei der Verfeinerung gesplitteten Kronenethers sind in den Farben blau und gelb dargestellt).

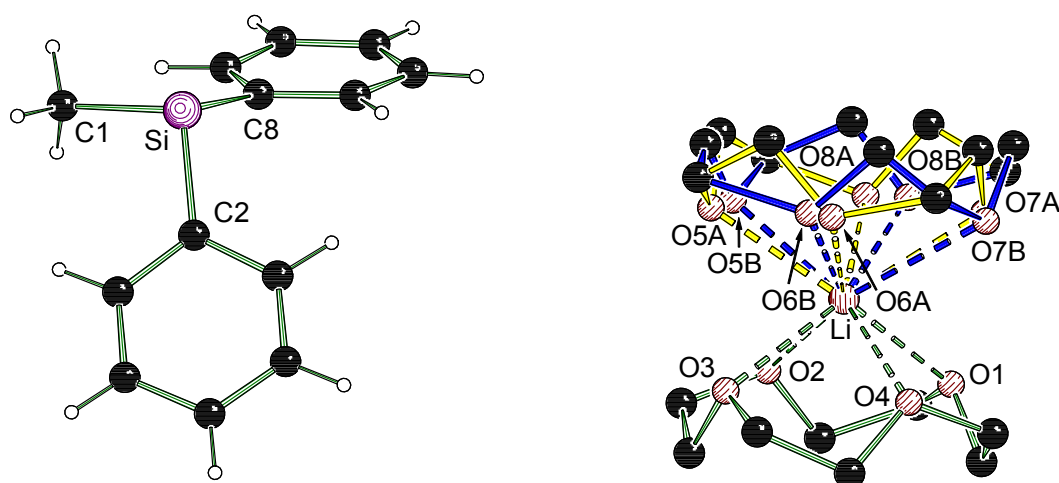


Abb. 4.17 Molekülstruktur von **137** im Kristall (Schakal-Darstellung[117]) mit zweifarbiger Darstellung (blau/gelb) der Splittlagen an einem der Kronenethermoleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C(1) 1.924(3), Si-C(2) 1.912(4), Si-C(8) 1.921(4), C(1)-Si-C(2) 101.60(16), C(1)-Si-C(8) 102.32(17), C(2)-Si-C(8) 104.16(15).

Aufgrund der Koordination des Lithium-Zentrums durch einen zweiten Kronenether-Liganden kommt es zur vollständigen Separation des Lithium-Kations und des Silyl-Anions. So beträgt der kürzeste Abstand zwischen einem Silyl-Anion und einem Lithium-Kation innerhalb der Elementarzelle 5.887(6) Å. Weiterhin besteht der kürzeste nichtbindende Abstand des Silicium-Zentrums mit 2.995 Å zu dem Wasserstoffatom H15b, welches sich am nicht fehlgeordneten Kronenether-Liganden befindet. Mit der Ausbildung von Strängen, die abwechselnd aus Methylidiphenylsilyl-

Anionen und aus solvatisierten Lithium-Kationen bestehen, verdeutlicht sich die Separation des solvatisierten Lithium-Kations vom Silyl-Anion innerhalb des Kristallgitters. Abb. 4.18 zeigt die Ausdehnung dieser Einheiten über den Bereich einer Elementarzelle hinaus.

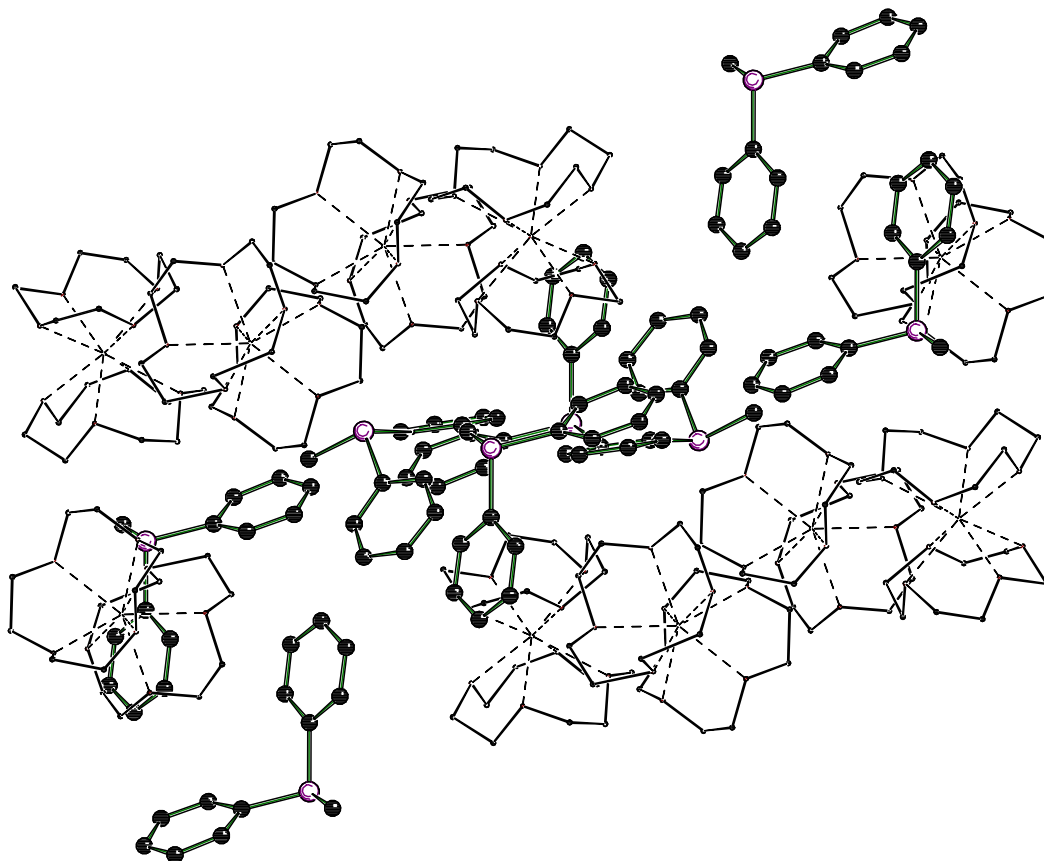


Abb. 4.18 Strangförmige Anordnung von Methyl-diphenylsilyl-Anionen und solvatisierten Lithium-Kationen im Festkörper.

Die Separation des Lithium-Kations in **137** führt zu kleineren Veränderungen in den strukturellen Parametern des Silyl-Anions. Die Si–C-Bindungslängen zur Methylgruppe und den Phenylringen sind mit durchschnittlich 1.919(4) Å kürzer als im korrespondierenden Kontaktionenaar **3**·(12-Krone-4), liegen aber immer noch oberhalb der Standardbindungslänge einer Si–C-Einfachbindung. Nach Berücksichtigung der Standardabweichungen der einzelnen Winkel ergibt sich für die Winkelsumme am Silicium-Zentrum ein Wert von 308.1(3)°. Jedoch dürfen aufgrund der mäßigen Kristallqualität von **137** die erhaltenen Strukturdaten nicht überinterpretiert werden. Dennoch ist ein Vergleich der Strukturparameter von **3**·(12-Krone-4) und **137** mit den Silyl-Anionen-Ionenpaaren (vgl. Tab. 2.9; Seite 84) von *K. Ruhlandt-Senge et al.* möglich.[101,102] In dem vorliegenden Beispiel ist die Winkelsumme des solvens-separierten Ionenpaares **137** mit 308.1(3)° um 2.7° höher als die 305.4(3)° im Kontakt-

ionenpaar **3**·(12-Krone-4). Der Trend, dass das solvens-separierte Ionenpaar eine größere Winkelsumme aufweist als das entsprechende Kontaktionenpaar, konnte bei Tris(trimethylsilyl)silyl-Anionen nur für Silylkaliumverbindungen beobachtet werden, die Werte von $305.9(1)^\circ$ für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot(18\text{-K-6})$ und $308.1(1)^\circ$ für $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{K}(12\text{-K-4})_2]$ zeigten. Die Festkörperstrukturen der Silylrubidiumverbindungen verhalten sich entgegen dem Trend, denn hier konnten Winkelsummen von $307.4(1)$ bzw. $309.6(1)^\circ$ für die Silicium-Zentren im Kontaktionenpaar $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRb}\cdot(18\text{-K-6})$ sowie $298.1(1)$ und $301.2(2)^\circ$ für die solvens-separierten Ionenpaare $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(18\text{-K-6})_2]$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Rb}(15\text{-K-5})_2]$ detektiert werden. Bei Silylcäsiumverbindungen konnte nur die Festkörperstruktur des solvens-separierten Ionenpaars $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{Cs}(18\text{-K-6})_2]$ detektiert werden, jedoch liegt die Winkelsumme am Silicium-Zentrum mit $296.9(1)^\circ$ deutlich näher an den Werten der solvens-separierten Ionenpaare der Silylrubidiumverbindungen. *K. Ruhlandt-Senge et al.* beschreiben in ihrer Studie, dass ein signifikanter oder sogar kompletter Ladungstransfer vom Metall auf den Silylrest in Kontaktionenpaaren und solvens-separierten Ionenpaaren zu einer Erhöhung des s-Charakters des freien Elektronenpaares führen würde. Parallel dazu nimmt der p-Charakter in den Si–Si-Bindungen zu, was mit einer Verkleinerung der Winkelsumme am Silicium-Zentrum zusammenfällt. Dies entspricht einer Verstärkung der Hybridisierungsdefekte am Silicium-Zentrum. Die Ionenpaare **3**·(12-Krone-4) und **137** verhalten sich jedoch entgegengesetzt zu den Beobachtungen von *K. Ruhlandt-Senge et al.* Allerdings gibt es zu wenige Informationen, um dieses Verhalten durch einen Ladungstransfer oder durch Packungseffekte zu erklären. In einem Silyl-Anion müssten sich gemäß der *Bent*-Regel[105] (vgl. Kap. 2.3.1) durch einen Austausch der Silyl-Substituenten gegen Methyl- oder Phenylgruppen die Hybridisierungsdefekte am zentralen Silicium-Zentrum vergrößern, was in einer Verkleinerung der Winkel resultieren sollte. Unter der Voraussetzung, dass die Unterschiede in den Winkelsummen nicht ausschließlich durch Packungseffekte im Kristall verursacht werden, verletzt die Festkörperstruktur von **137** damit die *Bent*-Regel. Jedoch stellen die dieser Regel zugrunde liegenden Hybridisierungsdefekte nicht die einzige Ursache für Veränderungen der Winkelsumme in Silyl-Anionen dar. Insgesamt können folgende Effekte Einfluss auf die Winkelsumme am Silicium-Zentrum haben:

- **Sterische Abstoßung:** Ein erhöhter Raumbedarf der Substituenten führt zur Vergrößerung der Winkelsumme. Dies zeigt sich z. B. bei den von A.

Sekiguchi beschriebenen solvens-separierten Ionenpaaren **101** und **102** (vgl. Kap. 2.3.2), welche sehr sperrige Silylgruppen tragen und daher Winkelsummen von über 340° aufweisen.

- **Anziehende Wechselwirkungen auf Basis der Dispersion:** Dabei handelt es sich um eine Wechselwirkung eines temporären Dipols (verursacht durch Asymmetrie in der Elektronenverteilung der Substituenten), mit anderen induzierten Dipolen.[155] Diese sogenannten „London“-Kräfte sind sehr schwach, von extrem kurzer Reichweite und führen zu einer Verkleinerung der Winkelsummen.
- **Elektronische Effekte:** Die Hybridisierung des Zentralatoms spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Durch elektronegative Substituenten ändert sich die Ladungsverteilung und Hybridisierungsdefekte werden gemäß der *Bent*-Regel verstärkt, was zu einer Kontraktion der Winkelsumme führt. Aber auch eine schlechtere Überlappung zwischen unterschiedlich großen Orbitalen kann die Hybridisierungsdefekte vergrößern und damit die Winkelsumme beeinflussen.

Quantenchemische Berechnungen

Da die Summe dieser Effekte von der Natur der Substituenten abhängt, wurde versucht, mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen an geeigneten Silyl-Anionen-Systemen, den **Substituenteneinfluss auf die Winkelsumme** zu bestimmen. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, die **Struktur von Silyl-Anionen im Festkörper und anschließend in Lösung** durch quantenchemische Berechnungen möglichst genau zu beschreiben. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für die Bestimmung aussagekräftiger **Inversionsbarrieren** dar, welche zur Einschätzung der konfigurativen Stabilität polarer Silylmetallverbindungen verwendet werden können.

Dazu wurde eine Reihe kleinerer Silyl-Anion-Modellsysteme und die Silyl-Anionen Ph_2MeSi^- und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ mit *Gaussian 98* auf den Niveaus B3LYP/6-31+G(d) und MP2/6-31+G(d) energie-optimiert (vgl. Tab. 4.6). Mit Ausnahme von $(\text{HCC})_3\text{Si}^-$ konnten dabei stets kleinere Winkelsummen für die MP2-optimierten Modellsysteme beobachtet werden. Dies kann verstanden werden, da auf Dispersion basierende anziehende Wechselwirkungen zwischen den Substituenten durch die MP2- im Gegensatz zur Dichtefunktionalmethode wiedergegeben werden.[156] Darüber hinaus zeigten alle B3LYP-optimierten Systeme im Vergleich zu den MP2-optimierten Struk-

turen [Ausnahme $(\text{HCC})_3\text{Si}^-$] gleich lange oder signifikant längere Abstände zwischen dem Silicium und den Substituenten (im Folgenden mit $\text{Si}-\text{X}$ bezeichnet) – ein Effekt, der bei Verwendung von DFT hinlänglich bekannt ist.[157] Die Optimierungen von Ph_2MeSi^- wurden ausgehend von den Koordinaten der Festkörperstruktur **137** gestartet. In Abhängigkeit von der verwendeten Methode (B3LYP oder MP2) resultierten dabei zwei verschiedene Minimumstrukturen (unterschiedliche Konformere). Jedoch gelang es selbst durch gezielte Variation der Startstruktur nicht, auf einem Niveau beide Konformere als Minima zu erhalten.

Erst mit *Turbomole* konnten beide Konformere auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau lokalisiert werden, lagen jedoch in ihrer Energie ($\Delta E = 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sehr eng zusammen. Die erhaltenen Strukturen zeigten deutliche Abweichungen in den Winkelsummen am Silicium-Zentrum. Auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau konnte mit *Turbomole* nur das Konformer gefunden werden, welches mit B3LYP als das energetisch höher liegende identifiziert wurde. Alle Versuche, das auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau stabilere Konformer mit MP2 durch gezielte Variation der Startstrukturen zu erhalten, misslangen jedoch (Tab. 4.6).

Tab. 4.6 Ausgewählte Strukturparameter der mit *Gaussian* und *Turbomole 5.6* berechneten Silyl-Anion-Modellsystemen.

Modellsystem	B3LYP/6-31+G(d)		MP2/6-31+G(d)	
	$\varnothing \text{ Si}-\text{X}$ [Å]	Winkelsumme am Silicium [°]	$\varnothing \text{ Si}-\text{X}$ [Å]	Winkelsumme am Silicium [°]
Me_3Si^-	1.971	293.84	1.954	292.90
$(\text{NC})_3\text{Si}^-$	1.912	290.00	1.912	286.09
$(\text{HCC})_3\text{Si}^-$	1.892	289.37	1.895	293.34
$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$	2.377	287.69	2.351	284.74
Ph_2MeSi^- (globales Min.)	1.954	302.37	nicht lokalisiert	nicht lokalisiert
Ph_2MeSi^- (lokales Min.)	nicht lokalisiert	nicht lokalisiert	1.951	292.30
$\text{Ph}_2\text{MeSi}^-^a$ (globales Min.)	1.954	301.92	nicht lokalisiert	nicht lokalisiert
$\text{Ph}_2\text{MeSi}^-^a$ (lokales Min.)	1.961	298.71	1.947	292.38
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$	2.375	306.93	2.343	298.94

^a Mit *Turbomole 5.6* Energie-optimiert, alle anderen Systeme wurden mit *Gaussian* optimiert.

Auch für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ konnten starke Unterschiede in den Bindungsparametern der B3LYP- und MP2-optimierten Strukturen festgestellt werden, welche jedoch nicht von

unterschiedlichen Konformeren verursacht wurden. So ergab hier die Optimierung mit B3LYP deutlich längere Si–Si-Bindungen und eine um nahezu 8° größere Winkelsumme als die MP2-optimierte Struktur (vgl. Tab. 4.6).

Unter der Annahme, dass bei den kleineren Modellsystemen die sterische Abstoßung und die anziehenden Wechselwirkungen auf der Basis der Dispersion eine untergeordnete Rolle spielen, gehorchen diese nicht der *Bent*-Regel[105]. So sind die Winkelsummen in Gegenwart elektronegativer Substituenten, wie z. B. bei Me_3Si^- oder $(\text{NC})_3\text{Si}^-$, deutlich größer als für $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$. In weiteren Untersuchungen wurden in diesen Systemen die Ladungsverteilung und die Hybridisierung am zentralen Silicium-Zentrum durch NBO-Analysen evaluiert, wobei jedoch kein nochvollziehbarer Zusammenhang zu den beobachteten Winkelsummen hergestellt werden konnte.

Die Silyl-Anionen Ph_2MeSi^- und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ haben teilweise deutlich größere Winkelsummen, jedoch sind diese Systeme durch den großen sterischen Anspruch ihrer Substituenten zusätzlich aufgeweitet. Da durch B3LYP (im Gegensatz zu MP2) keine auf Dispersion basierenden anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Substituenten beschrieben werden können, ist davon auszugehen, dass die Winkelsummen in den B3LYP-optimierten Systemen deutlich überschätzt werden.[156] Im Vergleich zu den strukturellen Parametern aus den Festkörperstrukturen von **137** und den Ergebnissen von *K. Ruhlandt-Senge et al.* zeigen sich folgende Unterschiede:

- Die experimentell bestimmten Winkelsummen der Tris(trimethylsilyl)silyl-Anionen sind mit Werten von 295.7(4) bis 301.2(2)° {Ausnahme $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}][\text{K}(12\text{-K-4})_2]$: 308.1(1); vgl. Tab. 2.9} kleiner als in **137** [308.1(6)°] Die in den quantenchemischen Berechnungen ermittelten Winkelsummen von Ph_2MeSi^- (B3LYP: 302.37°; MP2: 292.30°) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ (B3LYP: 306.93°; MP2: 298.94°) verhalten sich dagegen genau umgekehrt und erfüllen die *Bent*-Regel.
- Die in der B3LYP-Rechnung ermittelte Winkelsumme am Silicium-Zentrum in Ph_2MeSi^- liegt mit 302.37° zwar näher an dem experimentellen Wert von **137**, [308.1(6)°] wird aber durch eine fehlende Beschreibung der anziehenden Wechselwirkung überschätzt. Auf MP2/6-31+G(d)-Niveau ist die Winkelsumme mit 292.30° zu klein. Die Si–C-Bindungslängen werden im Vergleich

zur Festkörperstruktur [σ Si–C: 1.919(4) Å] von beiden Methoden (B3LYP: 1.954 Å; MP2: 1.951 Å) überschätzt.

- Auch für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ sind die Si–Si-Bindungslängen und die Winkelsumme auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau (2.375 Å; 306.93°) deutlich zu groß. Die mit MP2/6-31+G(d) berechneten Strukturparameter (2.343 Å; 298.94°) passen dagegen sehr gut in den Bereich der Ergebnisse aus den Festkörperstrukturen.

Das bedeutet, dass sich die Festkörperstruktur von **137** nicht ausreichend durch quantenchemische Berechnungen in der Gasphase beschreiben lässt. Um in Lösung und im Festkörper auftretende Effekte, z. B. den Einfluss von Solvensmolekülen auf die Strukturparameter, genauer zu verstehen, wurden die Berechnungen unter Einsatz quantenchemischer Solvensmodelle wiederholt. Dazu wurden ausgewählte Systeme mit *Gaussian 03* und der *Self-Consistent Reaction Field*-Methode (SCRF), basierend auf dem *Conductor-like Polarizable Continuum Model* (CPCM)[158] Energie-optimiert, um die Situation in verschiedenen Solventien (THF, Wasser) zu beschreiben.

Dabei kam es unabhängig von der Art des Solvens zu signifikanten Veränderungen in den strukturellen Parametern. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Gasphasen-Rechnungen (vgl. Tab. 4.6) konnten für alle Modellsysteme [Ausnahme $(\text{NC})_3\text{Si}^-$] kürzere Si–X-Bindungslängen und größere Winkelsummen am Silicium-Zentrum beobachtet werden. Jedoch waren diese Veränderungen nicht systematisch, da eine starke Variationsbreite beobachtet wurde (vgl. Tab. 4.7 und Tab. 4.8). Es ist anzunehmen, dass durch die Berücksichtigung von Solvensmodellen die beschriebenen Anziehungseffekte auf der Basis der Dispersion und die Ladungsverteilung im System deutlich beeinflusst werden. Im Rahmen weiterer Untersuchungen mit Hilfe von NBO-Analysen konnte ebenfalls kein nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung sowie der Hybridisierung und den erhaltenen Strukturparametern hergestellt werden. Von einer weiteren detaillierten Analyse der Ursachen wurde abgesehen, da diese den Rahmen der hier angestrebten Untersuchung sprengen würde.

Tab. 4.7 Ausgewählte Strukturparameter von Silyl-Anion-Modellsystemen (*Gaussian 03*; CPCM, Solvens = H₂O).

Modellsystem X ₃ Si ⁻	B3LYP/6-31+G(d)		MP2/6-31+G(d)	
	Ø Si-X [Å]	Winkelsumme am Silicium [°]	Ø Si-X [Å]	Winkelsumme am Silicium
Me ₃ Si ⁻	1.952	299.28	1.937	299.50
(NC) ₃ Si ⁻	1.917	284.62	1.914	281.39
(HCC) ₃ Si ⁻	1.886	300.61	1.887	296.76
(H ₃ Si) ₃ Si ⁻	2.366	290.84	2.342	290.09
Ph ₂ MeSi ⁻	1.945	305.56	1.937	298.79
(Me ₃ Si) ₃ Si ⁻	2.373	311.65	2.345	304.44

Tab. 4.8 Ausgewählte Strukturparameter von Silyl-Anion-Modellsystemen (*Gaussian 03*; CPCM, Solvens=THF).

Modellsystem X ₃ Si ⁻	B3LYP		MP2	
	Ø Si-X [Å]	Winkelsumme am Silicium [°]	Ø Si-X [Å]	Winkelsumme am Silicium
Me ₃ Si ⁻	1.956	298.08	1.940	298.14
(NC) ₃ Si ⁻	1.916	285.37	1.914	282.21
(HCC) ₃ Si ⁻	1.887	301.13	1.888	297.20
(H ₃ Si) ₃ Si ⁻	2.368	289.95	2.342	289.19
Ph ₂ MeSi ⁻	1.947	305.43	1.939	297.60
(Me ₃ Si) ₃ Si ⁻	2.374	309.63	2.343	303.21

Für die größeren Silyl-Anionen Ph₂MeSi⁻ und (Me₃Si)₃Si⁻ hat die Hinzunahme eines Solvensmodelles (CPCM) folgende Konsequenzen:

- Während sich die berechneten strukturellen Parameter für Ph₂MeSi⁻ den Ergebnissen der Festkörperstruktur annähern, entfernen sich die Werte von (Me₃Si)₃Si⁻ teilweise wieder davon.
- Die Überschätzung der Winkelsumme am Silicium-Zentrum durch B3LYP/6-31+G(d) nimmt in beiden Systemen nach Berücksichtigung eines Solvens weiter zu.

Obwohl die berechneten Strukturen der Silyl-Anionen nicht in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind, wurden auf der Basis dieser Strukturen die zugehörigen Übergangszustände und die Inversionsbarrieren bestimmt. Im Gegensatz zu den Grundzuständen gibt es für die strukturellen Parameter der Übergangszustände keine experimentellen Vergleichsmöglichkeiten. Eine durch die Methode verursachte fehlerhafte Beschreibung der Strukturen kann aber bei der Ermittlung der Inversionsbarrieren durch systematische Fehlerkompensation teilweise eliminiert werden.

Die auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau ermittelten Übergangszustände zeigen sowohl in der Gasphase als auch nach Berücksichtigung eines Solvensmodelles deutlich kürzere Bindungslängen wie die entsprechenden Grundzustände. Der generell erwartete Trend, dass die Inversionsbarriere E_A durch den Austausch der Methyl-Substituenten gegen Silyl- oder Trimethylsilylgruppen absinkt, wird durch die Berechnungen gut wiedergegeben (vgl. Tab. 4.9) und stimmt mit Ergebnissen aus der eigenen Arbeitsgruppe und mit denen anderer Autoren überein (vgl. Kap. 2.3.1).

Tab. 4.9 Berechnete Strukturparameter ausgewählter Silyl-Anionen in Grund- und Übergangszustand sowie dazugehörige Inversionsenergien E_A .

Modell-system X_3Si^-	Stationärer Punkt	LM	Gaussian 03 B3LYP/6-31+G* mit CPCM			Gaussian 03 MP2/6-31+G* mit CPCM		
			\varnothing Si-X [Å]	Σ (Si-Si-Si) [°]	E_A^a [kJ·mol ⁻¹]	\varnothing Si-X [Å]	Σ (Si-Si-Si) [°]	E_A^a [kJ·mol ⁻¹]
Me_3Si^-	GZ	–	1.971	293.84	197.85	1.954	292.90	203.65
Me_3Si^-	TS	–	1.935	359.84		1.926	359.79	
Me_3Si^-	GZ	H ₂ O	1.952	299.28	194.11	1.937	299.50	–
Me_3Si^-	TS	H ₂ O	1.944	359.82		_b	_b	
Me_3Si^-	GZ	THF	1.956	298.08	194.88	1.940	298.14	–
Me_3Si^-	TS	THF	1.942	359.81		_b	_b	
$(H_3Si)_3Si^-$	GZ	–	2.377	287.69	73.02	2.351	284.74	69.69
$(H_3Si)_3Si^-$	TS	–	2.289	359.04		2.278	358.95	
$(H_3Si)_3Si^-$	GZ	H ₂ O	2.366	290.84	65.37	2.342	290.09	–
$(H_3Si)_3Si^-$	TS	H ₂ O	2.298	358.96		_b	_b	
$(H_3Si)_3Si^-$	GZ	THF	2.368	289.95	66.92	2.342	289.19	–
$(H_3Si)_3Si^-$	TS	THF	2.296	359.08		_b	_b	
$(Me_3Si)_3Si^-$	GZ	–	2.375	306.93	43.15	2.343	298.94	51.69
$(Me_3Si)_3Si^-$	TS	–	2.307	360.00		2.290	359.91	
$(Me_3Si)_3Si^-$	GZ	H ₂ O	2.373	311.65	54.59	2.345	304.44	–
$(Me_3Si)_3Si^-$	TS	H ₂ O	2.329	360.00		_b	_b	
$(Me_3Si)_3Si^-$	GZ	THF	2.374	309.63	58.18	2.343	303.21	–
$(Me_3Si)_3Si^-$	TS	THF	2.314	359.99		_b	_b	

^a Die Inversionsbarriere E_A wurde aus den Differenzen der nullpunktskorrigierten Energien von Grundzustand (GZ) und Übergangszustand (TS) bestimmt; ^b Kein stationärer Punkt gefunden.

Obwohl die Berechnungen der Grundzustände auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau die strukturellen Parameter besser beschrieben haben, wurden die Übergangszustände und die Inversionsbarrieren mit B3LYP/6-31+G(d) ermittelt. Dies war möglich, da eine Voruntersuchung in der Gasphase für beide quantenchemische Niveaus trotz der Abweichungen in den strukturellen Parametern sehr ähnliche Inversionsbarrieren ergab.

Bei der Analyse der auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau ermittelten Inversionsbarrieren fällt auf, dass die Berücksichtigung von Solvensmodellen einen deutlichen Einfluss hat. Unter der Annahme, dass die Hinzunahme eines Solvensmodelles hauptsächlich die Struktur des Grundzustandes beeinflusst, wurde erwartet, dass eine Vergrößerung der Winkelsumme bei simultaner Verkürzung der Bindungslänge zu kleineren Inversionsbarrieren führt. Diese Erklärung ist jedoch nicht sinnvoll, da für Me_3Si^- die deutlicheren Veränderungen der Strukturparameter erfolgen, jedoch die Inversionsbarrieren hier nur geringfügig kleiner werden. Umgekehrt stehen in $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ durch die Berücksichtigung des Solvens nur wenig veränderte Bindungslängen und Winkelsummen signifikant kleineren Inversionsbarrieren gegenüber. Im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$ besteht dieser Zusammenhang überhaupt nicht. Für dieses System führt die Hinzunahme eines Solvens zwar zu deutlich größeren Winkelsummen und verkürzten Bindungslängen, jedoch steigen die Inversionsbarrieren hier stark an. Die unterschiedlichen Schwankungen der Inversionsbarrieren in den verschiedenen Systemen werden durch Veränderungen in der Ladungsverteilung verursacht. Allerdings zeigte sich in den NBO-Analysen der Grund- und Übergangszustände, dass hier eine empfindliche Balance mehrerer Effekte vorliegt, die schwer zu interpretieren ist.

Die Ergebnisse dieser quantenchemischen Berechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die fehlende Fähigkeit von DFT-Methoden, anziehende Effekte auf Basis der Dispersion zu beschreiben, führt im Vergleich zu entsprechenden Berechnungen auf MP2-Niveau zu einer deutlichen Überschätzung der Winkelsummen der Silyl-Anionen.
- Die Optimierung der Silyl-Anionen in Gegenwart von Solventien ergibt fast durchgehend kürzere Si–X-Bindungslängen und größere Winkelsummen.
- Kleinere Modellsysteme gehorchen nicht der *Bent*-Regel. So sind die Winkelsummen in Gegenwart elektronegativer Substituenten, wie z. B. bei Me_3Si^- oder $(\text{NC})_3\text{Si}^-$, deutlich größer als für $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{Si}^-$. Die genaue Ursache der unterschiedlichen Winkelsummen am Silicium-Zentrum konnte nicht ermittelt werden. In NBO-Analysen der Systeme ergab sich kein einfacher Zusammen-

hang zwischen den strukturellen Parametern und der Ladungsverteilung oder der Hybridisierung.

- Bei den ermittelten Inversionsbarrieren zeigt sich die erwartete Abhängigkeit vom Substituenten, jedoch hat die Berücksichtigung eines Solvensmodelles einen viel größeren Effekt auf die Inversionsbarriere als erwartet. Während es in Me_3Si^- und $(\text{H}_3\text{Si}_3)\text{Si}^-$ im Vergleich zur Gasphase zum Absinken der Barriere kommt, steigt die Inversionsbarriere in $(\text{Me}_3\text{Si}_3)\text{Si}^-$ an. Diese Beobachtungen konnten durch NBO-Analysen nicht erklärt werden.

Die durchgeführten Berechnungen haben gezeigt, dass möglichst genaue Beschreibungen der Bindungslängen und -winkel in Silyl-Anionen (vor allem bei größeren Strukturen) nur auf dem MP2-Niveau gelingen. Daneben gelang es nicht, einen einfachen Zusammenhang zwischen der Struktur eines Silyl-Anions und der Höhe der Inversionsbarriere herzustellen. Lediglich extreme Trends wie der Einfluss der Substituenten, können reproduziert werden. Eine genaue Bestimmung des Einflusses von Solvensmodellen auf die Inversionsbarriere ist nicht möglich, da hier eine Kombination mehrerer elektronischer Effekte vorliegt, die durch das Solvens unterschiedlich stark beeinflusst werden. Die durchgeführten Berechnungen an diesen Systemen können eine experimentelle Untersuchung der Stabilität der Konfiguration nicht ersetzen. Darüber hinaus ist, wie die Arbeiten von *J. B. Lambert* und *C. Marschner* zeigen, ein großer experimenteller Aufwand nötig, um verlässliche Werte für die Enantiomerisierungsenergie erhalten zu können.[22,112] Im Rahmen der Untersuchung zur konfigurativen Stabilität der Silyllithiumverbindung **2** in Kap. 4.5.6 wird ein alternatives Modellsystem, das bei der Enantiomerisierung einer Silyllithiumverbindung eine Rolle spielen könnte, diskutiert. Dieses System enthält das Metall-Zentrum und die erste Koordinationssphäre an Solvens, wodurch eine zusätzliche Berücksichtigung von Solvensmodellen keinen großen Einfluss mehr haben sollte.

ständigung der Koordinationssphäre bilden die Lithium-Zentren jeweils einen Kontakt zu einem THF-Liganden aus dem Solvens.

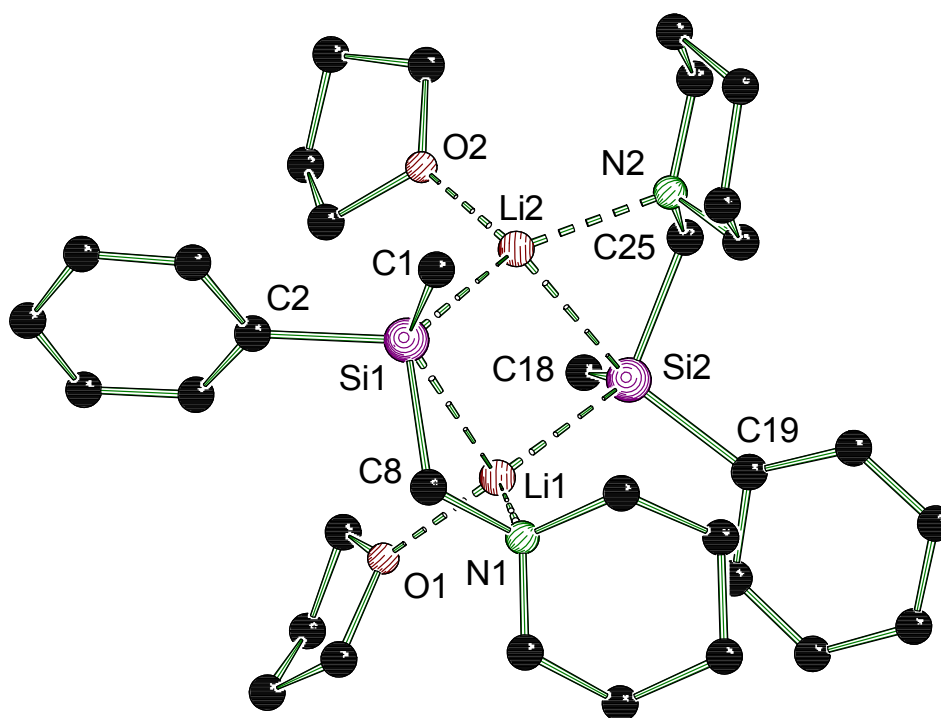


Abb. 4.20 Molekülstruktur der Silyllithiumverbindung $(2\text{-THF})_2$ (Dimer 1) im Kristall (*Schakal*-Darstellung[117]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si(1)-C(1) 1.905(8), Si(1)-C(2) 1.928(7), Si(1)-C(8) 1.937(9), C(8)-N(1) 1.478(9), Si(2)-C(18) 1.902(7), Si(2)-C(19) 1.908(7), Si(2)-C(25) 1.953(7), C(25)-N(2) 1.503(8), Si(1)-Li(1) 2.935(12), Si(1)-Li(2) 2.712(12), Si(2)-Li(1) 2.752(12), Si(2)-Li(2) 2.867(12), O(1)-Li(1) 2.017(15), N(1)-Li(1) 2.053(15), O(2)-Li(2) 1.939(14), N(2)-Li(2) 2.073(14), Si(1)-C(8)-N(1) 115.4(6), Si(2)-C(25)-N(2) 114.0(4), Si(2)-Li(1)-N(1) 133.2(7), Si(1)-Li(1)-N(1) 68.4(4), Si(1)-Li(1)-Si(2) 115.6(4), Si(1)-Li(2)-N(2) 135.6(6), Si(2)-Li(2)-N(2) 70.1(4), Si(1)-Li(2)-Si(2) 119.3(4), C(8)-N(1)-Li(1) 96.5(5), C(25)-N(2)-Li(2) 95.9(5), C(1)-Si(1)-C(2) 102.1(3), C(1)-Si(1)-C(8) 103.0(4), C(2)-Si(1)-C(8) 101.2(3), C(8)-Si(1)-Li(2) 120.7(4), C(8)-Si(1)-Li(1) 62.3(4), Li(1)-Si(1)-Li(2) 61.9(3), C(18)-Si(2)-C(19) 103.6(3), C(18)-Si(2)-C(25) 99.7(3), C(19)-Si(2)-C(25) 106.5(3), C(18)-Si(2)-Li(1) 118.7(4), C(25)-Si(2)-Li(1) 123.9(3), C(25)-Si(2)-Li(2) 64.4(3), Li(1)-Si(2)-Li(2) 62.3(3).

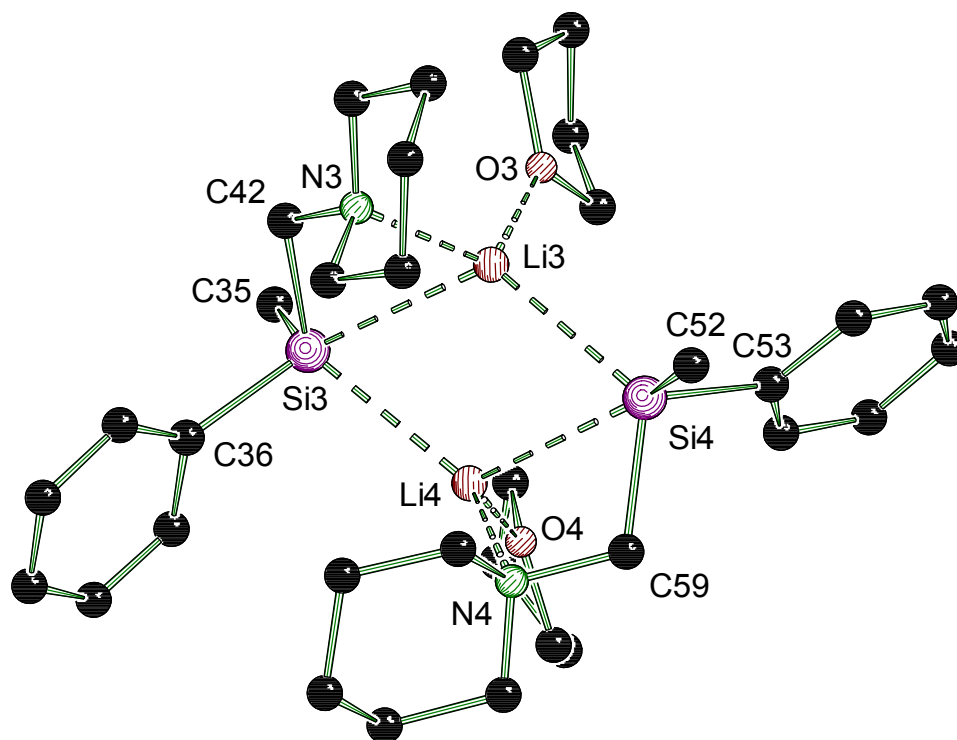


Abb. 4.21 Molekülstruktur der Silyllithiumverbindung $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ (Dimer 2) im Kristall (Schakal-Darstellung[117]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Si(3)-C(35) 1.929(7), Si(3)-C(36) 1.958(7), Si(3)-C(42) 1.952(6), C(42)-N(3) 1.485(8), Si(4)-C(52) 1.939(7), Si(4)-C(53) 1.926(7), Si(4)-C(59) 1.990(8), C(59)-N(4) 1.505(9), O(3)-Li(3) 1.925(13), N(3)-Li(3) 2.088(13), Si(3)-Li(3) 2.849(11), Si(3)-Li(4) 2.696(15), Li(4)-O(4) 1.963(15), Li(4)-N(4) 2.118(15), Si(4)-Li(3) 2.705(11), Si(4)-Li(4) 2.956(14), Si(3)-C(42)-N(3) 113.4(4), Si(4)-C(59)-N(4) 111.5(5), Si(4)-Li(3)-N(3) 134.2(5), Si(3)-Li(3)-N(3) 69.5(3), Si(3)-Li(3)-Si(4) 117.6(4), Si(3)-Li(4)-N(4) 132.0(6), Si(4)-Li(4)-N(4) 67.5(4), Si(3)-Li(4)-Si(4) 114.4(5), C(42)-N(3)-Li(3) 96.5(5), C(59)-N(4)-Li(4) 96.5(5), C(35)-Si(3)-C(36) 101.8(3), C(35)-Si(3)-C(42) 99.5(3), C(36)-Si(3)-C(42) 105.2(3), C(42)-Si(3)-Li(4) 126.1(4), C(42)-Si(3)-Li(3) 65.2(3), Li(3)-Si(3)-Li(4) 64.2(4), C(52)-Si(4)-C(53) 103.5(3), C(52)-Si(4)-C(59) 103.0(3), C(53)-Si(4)-C(59) 101.9(3), C(59)-Si(4)-Li(3) 123.3(3), C(53)-Si(4)-Li(4) 111.8(3), Li(3)-Si(4)-Li(4) 62.6(4).

Die weitere Analyse zeigt, dass die beiden in der asymmetrischen Einheit vorliegenden Molekülstrukturen von $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ zueinander enantiomer sind, da sie durch Inversion sämtlicher Stereodeskriptoren auseinander hervorgehen. Bevor eine weitere Strukturdiskussion stattfinden kann, stellt sich zunächst die Frage, welche Chiralitätselemente in den Dimeren vorliegen und wie viele verschiedene Stereoisomere existieren. So besitzt das Dimer $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ zwei stereogene Silicium-Zentren, deren Konfigurationen mit Hilfe der CIP-Regeln bestimmt werden können. Dabei spielt es keine Rolle, welches der beiden Lithium-Zentren einem Silicium-Zentrum zugeordnet wird. Da die beiden Silylreste innerhalb eines Dimers unterschiedliche absolute Konfigurationen aufweisen, sind zusätzlich auch noch die Lithium-Zentren chiral und bilden sogenannte „pseudoasymmetrische“ Zentren. Den Lithium-Zentren

Tab. 4.10 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (2·THF)₂.

Verbindung	(2·THF) ₂
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₆ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	594.87
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)
<i>a</i> [Å]	19.777(4)
<i>b</i> [Å]	10.400(2)
<i>c</i> [Å]	35.503(7)
Zellvolumen [Å ³]	7302(3)
Z	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.082
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.127
<i>F</i> (000)	2592
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.30 – 48.00
Index-Breite	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -40 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Gemessene Reflexe	42344
Unabhängige Reflexe	11040 (<i>R</i> _{int} = 0.1288)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	11040 / 1 / 741
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.025
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0837, <i>wR</i> 2 = 0.1801
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1200, <i>wR</i> 2 = 0.1984
Absoluter Strukturparameter	0.0(2)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.888 und -0.414

Die beiden im Festkörper gefundenen Strukturen sind, wie bereits beschrieben, Enantiomere. So werden durch die Spiegelung eines der beiden Dimere die absoluten Konfigurationen der chiralen Ebenen und der beiden Silicium-Zentren invertiert. Jedoch bleiben die Konfigurationen an den pseudoasymmetrischen Lithium-Zentren unverändert, da sich durch die Spiegelung sowohl die Konfiguration des pseudoasymmetrischen Zentrums als auch die Reihenfolge der Prioritäten umkehrt. Durch diese doppelte Änderung bleibt die ursprüngliche Konfiguration an den Lithium-Zentren erhalten (vgl. Abb. 4.23).

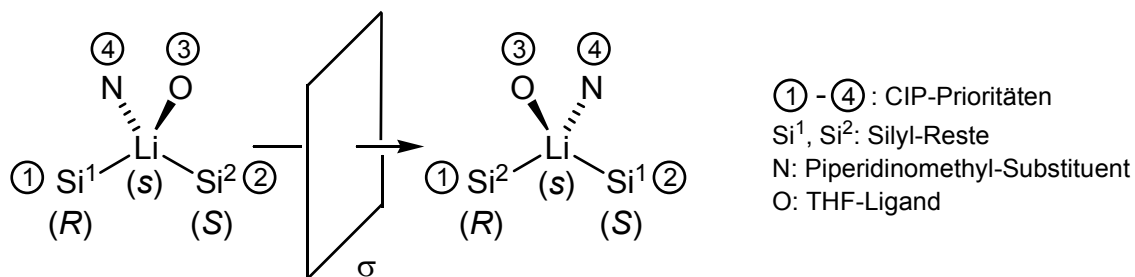


Abb. 4.23 Veranschaulichung des Einflusses der Spiegelung auf die Konfiguration eines pseudoasymmetrischen Lithium-Zentrums an einem Ausschnitt von $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$.

Die Betrachtung der Bindungsparameter der Enantiomere von $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ offenbart, dass die Dimere zwei unterschiedlich lange Si–Li-Bindungen besitzen. Die kürzeren liegen in einem Bereich von 2.696(15) bis 2.752(12) Å und sind damit nur geringfügig länger als die Summe aus dem Kovalenzradius von Silicium und dem Metallatomradius von Lithium (Summe: 2.69 Å). Die längeren Si–Li-Abstände befinden sich innerhalb der Si–Li–N–C-Vierringe und liegen in einem Bereich von 2.849(11) bis 2.956(14) Å. Die kovalenten Si–C- und C–N-Bindungen bilden starre Si–C–N-Winkel innerhalb dieser Vierringe, welche Werte von 111.5(5) bis 115.4(6)° aufweisen. Um eine Koordination des Lithium-Zentrums durch das freie Elektronenpaar am Piperidinring zu ermöglichen, wird die Si–Li-Bindung innerhalb des Si–Li–N–C-Vier-ringes um ungefähr 0.2 Å verlängert. Weiterhin zeigt sich, dass die zentralen Si–Li–Si–Li-Vierringe nicht planar sind. Die Stärke dieser Faltung lässt sich für jedes Dimer an den Winkeln zwischen den Normalen, welche senkrecht auf den möglichen Ebenen innerhalb eines Ringes stehen, ablesen. So beträgt der Winkel zwischen den Normalen der Li–Si–Li-Ebenen 7.9(3) in $(1M,1R,3M,3S)$ - $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ und 9.3(2)° in $(1P,1R,3P,3S)$ - $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$. Die Normalen der möglichen Si–Li–Si-Ebenen bilden Winkel von 13.1(4) in $(1M,1R,3M,3S)$ - $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ und 14.9(3)° in $(1P,1R,3P,3S)$ - $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$. Der Vergleich weiterer ausgewählter Strukturparameter der beiden Dimere zeigt geringfügige Unterschiede, die wahrscheinlich durch Packungseffekte verursacht werden. In Tab. 4.11 befindet sich eine Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen und Winkel der beiden Enantiomere von $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$. Auf eine weitere Diskussion der Strukturparameter wurde jedoch verzichtet.

Tab. 4.11 Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Enantiomere $(1M,1R,3M,3S)-(2\cdot THF)_2$ und $(1P,1R,3P,3S)-(2\cdot THF)_2$.

$(1M,1R,3M,3S)-(2\cdot THF)_2$		$(1P,1R,3P,3S)-(2\cdot THF)_2$	
Si(1)–Li(1)	2.935(12)	Si(4)–Li(4)	2.956(14)
Si(1)–Li(2)	2.712(12)	Si(4)–Li(3)	2.705(11)
Si(2)–Li(1)	2.752(12)	Si(3)–Li(4)	2.696(15)
Si(2)–Li(2)	2.867(12)	Si(3)–Li(3)	2.849(11)
Si(1)–C(8)	1.937(9)	Si(4)–C(59)	1.990(8)
Si(2)–C(25)	1.953(7)	Si(3)–C(42)	1.952(6)
C(8)–N(1)	1.478(9)	C(59)–N(4)	1.505(9)
C(25)–N(2)	1.503(8)	C(42)–N(3)	1.485(8)
Si(1)–Li(1)–Si(2)	115.6(4)	Si(4)–Li(4)–Si(3)	114.4(5)
Li(1)–Si(2)–Li(2)	62.3(3)	Li(4)–Si(3)–Li(3)	64.2(4)
Si(2)–Li(2)–Si(1)	119.3(4)	Si(3)–Li(3)–Si(4)	117.6(4)
Li(2)–Si(1)–Li(1)	61.9(3)	Li(3)–Si(4)–Li(4)	62.6(4)
Si(1)–C(8)–N(1)	115.4(6)	Si(4)–C(59)–N(4)	111.5(5)
C(8)–N(1)–Li(1)	96.5(5)	C(59)–N(4)–Li(4)	96.5(5)
N(1)–Li(1)–Si(1)	68.4(4)	N(4)–Li(4)–Si(4)	67.5(4)
Li(1)–Si(1)–C(8)	62.3(4)	Li(4)–Si(4)–C(59)	63.6(4)
Si(2)–C(25)–N(2)	114.0(4)	Si(3)–C(42)–N(3)	113.4(4)
C(25)–N(2)–Li(2)	95.9(5)	C(42)–N(3)–Li(3)	96.5(5)
N(2)–Li(2)–Si(2)	70.1(4)	N(3)–Li(3)–Si(3)	69.5(3)
Li(2)–Si(2)–C(25)	64.4(3)	Li(3)–Si(3)–C(42)	65.2(3)

Mit Hilfe eines Kalottenmodells lässt sich die räumliche Ausdehnung der Substituenten verdeutlichen. So zeigt die Abbildung der Molekülstruktur von $(1M,1R,3M,3S)-(2\cdot THF)_2$ im Festkörper deutlich, wie eng diese oberhalb und unterhalb der Si–Li–Si–Li-Ebene zusammenliegen (Abb. 4.24).

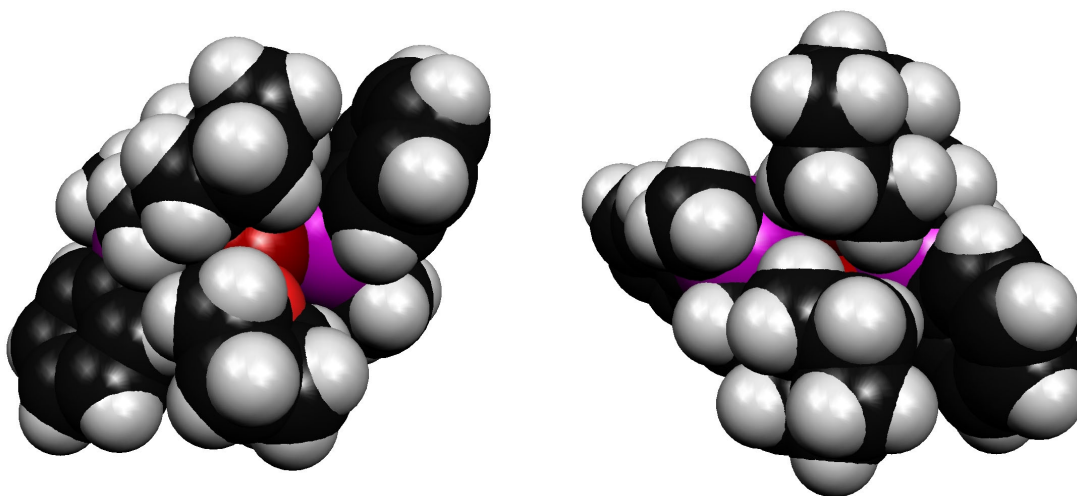


Abb. 4.24 Kalottenmodell der Molekülstruktur von $(1M,1R,3M,3S)-(2\cdot THF)_2$ im Kristall.

Das gleichzeitige Vorliegen vier chiraler Elemente in einem Dimer bedeutet jedoch, dass neben den beiden im Festkörper beobachteten Strukturen noch weitere Kombinationen möglich sein müssten. Unter der Voraussetzung, dass keine Abhängigkeiten der Konfigurationen an chiralen Elementen voneinander vorliegen oder einige der Isomere identisch sind, wären für ein Molekül mit vier chiralen Elementen folgende 16 verschiedene Stereoisomere denkbar (vgl. Tab. 4.12). Aus Gründen der Übersicht wurden die möglichen Kombinationen durchnummeriert, wobei den im Festkörper beobachteten Strukturen die Nummern 2 und 8 zugeordnet wurden.

Tab. 4.12 Auflistung aller möglichen Stereoisomere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ mit Hervorhebung der im Festkörper beobachteten Strukturen.

Stereo- isomer Nummer	absolute Konfiguration an				identisch mit Stereo- isomer Nummer
	Si–Li–N–C- Vierring 1	Silicium 1	Si–Li–N–C- Vierring 2	Silicium 2	
1	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	–
2	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	9
3	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	5
4	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	13
5	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	3
6	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	11
7	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	–
8	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	15
9	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	2
10	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	–
11	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	6
12	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	14
13	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	4
14	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	12
15	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	8
16	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	–

Um identische oder durch Symmetrie erzeugte Strukturen ausschließen zu können, wurden alle möglichen Dimere der Silyllithiumverbindung $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ konstruiert und miteinander verglichen. Dabei wurde der zentrale Si–Li–Si–Li-Vierring als planar angenommen und alle Isomere, die sich durch die Faltung dieses Vierringes unterscheiden, vernachlässigt. Ausgehend von zwei monomeren Silyllithiumverbindungen vom Typ **2** können beim Zusammenbau folgende Parameter variiert werden:

- **Absolute Konfiguration der Silicium-Zentren:** Innerhalb eines Dimers können die Silicium-Zentren unabhängig voneinander *R*- oder *S*-konfiguriert sein.
- **Absolute Konfiguration der chiralen Si–Li–N–C-Ebenen:** Die durch Koordination gebildeten Si–Li–N–C-Vierringe können unabhängig voneinander auf der gleichen oder auf verschiedenen Seiten der Si–Li–Si–Li-Ebene liegen und damit *M*- oder *P*-Konfiguration aufweisen.

Die Variation dieser Parameter führt zu insgesamt zehn verschiedenen Stereoisomeren, welche im Folgenden abgebildet sind (vgl. Abb. 4.25). Die Strukturen können dabei einander enantiomer oder diastereomer sein. Jedoch gibt es weniger Isomere als die erwarteten 16 Möglichkeiten, welche sich durch die Permutation aller Stereodeskriptoren ergeben. Die Analyse der sechs „fehlenden“ Stereoisomere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ zeigt, dass diese identisch mit jeweils einem anderen Isomer in Tab. 4.12 sind, da jedes von ihnen durch Drehung um eine C_2 -Achse in eine der bereits vorliegenden Strukturen überführt werden kann.

Für die Abbildung der Dimere wurde eine vereinfachte Darstellung gewählt. Dabei wurden die Methyl- und Phenyl-Substituenten weggelassen, da ihre Positionen durch Angabe der Stereodeskriptoren *R* oder *S* eindeutig definiert sind. Auch die THF-Moleküle wurden nicht abgebildet, da sich ihre Position aus der Richtung der Koordination der Stickstoff-Zentren erschließen lässt. Weiterhin sind die Silicium- und Lithium-Zentren in der Zeichenebene so angeordnet, dass die Silicium-Zentren in der Horizontalen liegen. Die Si–Li–N–C-Vierringe können sich dabei oberhalb oder unterhalb der Zeichenebene befinden, was durch die Keilstrichschreibweise illustriert wurde. Um mögliche fehlende Isomere zu identifizieren, wurden die Strukturen zusätzlich entsprechend der Nummerierung aus Tab. 4.12 bezeichnet.

Die zehn gefundenen Stereoisomere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ sind im Folgenden abgebildet und können in zwei Gruppen eingeteilt werden. In der oberen Hälfte von Abb. 4.25 sind die vier Isomere gezeigt, bei denen die Si–Li–N–C-Vierringe auf unterschiedlichen Seiten der zentralen Si–Li–Si–Li-Ebene liegen, während in der unteren Hälfte die sechs Moleküle dargestellt sind, bei denen diese Ringe stets auf einer Seite der Si–Li–Si–Li-Ebene liegen.

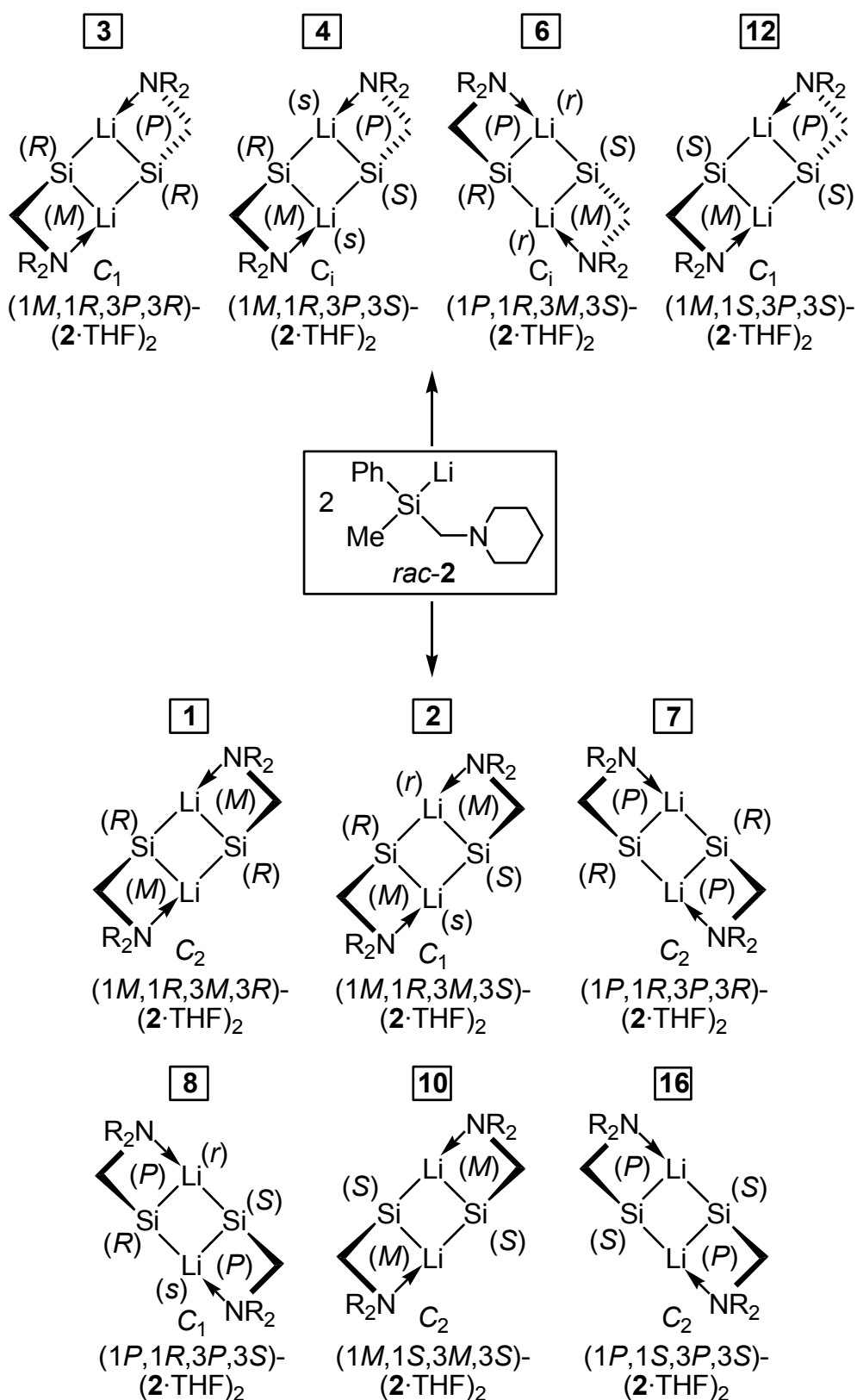


Abb. 4.25 Abbildung der zehn möglichen Isomere von $(2\cdot\text{THF})_2$ mit den Si-Li-N-C-Ringen auf unterschiedlichen Seiten (oben) und auf der gleichen Seite der Si-Li-Si-Li-Ebene (unten). Aus Gründen der Übersicht wurden die Dimere entsprechend der in Tab. 4.12 verwendeten Nummerierung bezeichnet und sortiert. Die Symmetrie der Strukturen wurde durch das entsprechende Schönflies-Symbol angegeben.[159]

Bei der Konstruktion der zehn isomeren Dimere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ wurde vorausgesetzt, dass die Aggregation zweier monomerer Einheiten von $\mathbf{2}$ zu einem Dimer führt, bei dem die Koordinationssphäre um die Lithium-Zentren identisch ist (Koordination von zwei Silylresten, einem THF-Molekül und einem Stickstoff-Zentrum). Jedoch ist es ausgehend von monomerem $\mathbf{2}$ ebenfalls möglich, dass die Lithium-Zentren nach Aggregation unterschiedliche Umgebungen aufweisen, indem ein Lithium-Zentrum von zwei THF-Liganden, das andere von zwei (Piperidinomethyl)gruppen koordiniert wird. Aufgrund des anderen Koordinationsmusters sind Systeme dieses Typs konstitutionell verschieden und somit keine Stereoisomere der Strukturen in Abb. 4.25. Jedoch besitzen auch diese Dimere vier chirale Elemente und daher müssten weitere 16 zueinander isomere Dimere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ möglich sein. Die Konstruktion dieser Strukturen ergibt jedoch nur sechs voneinander verschiedene Stereoisomere. Die geringere Anzahl lässt sich durch das andere Koordinationmuster erklären, was eine Abhängigkeit in den Konfigurationen der chiralen Ebenen verursacht. Aus sterischen Gründen ist es unmöglich, dass beide (Piperidinomethyl)gruppen ein Lithium-Zentrum von der gleichen Seite der Si–Li–Si–Li-Ebene koordinieren. Als Konsequenz müssen die chiralen Ebenen innerhalb eines Dimers immer die gleiche Konfiguration aufweisen. Damit reduziert sich die Anzahl möglicher Isomere auf die Hälfte. Wie bereits zuvor bei den anderen Strukturen beobachtet (vgl. Tab. 4.12), gibt es auch bei diesen Systemen Paare identischer Dimere. Tab. 4.13 zeigt alle möglichen Dimere und fasst Zusammenhänge zwischen einzelnen Systemen zusammen. Nach Entfernen identischer Dimere verbleiben sechs verschiedene Strukturen (vgl. Abb. 4.26).

Tab. 4.13 Übersicht über die verschiedenen Stereoisomere und deren Zusammenhänge bei Dimeren vom Typ $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ mit unterschiedlich koordinierten Lithium-Zentren.

Stereo- isomer Nummer	Absolute Konfiguration an				identisch mit Stereo- isomer Nummer
	Si–Li–N–C- Vierring 1	Silicium 1	Si–Li–N–C- Vierring 2	Silicium 2	
1	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	–
2	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	5
3	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	–
4	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	7
5	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>R</i>	2
6	<i>M</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>S</i>	–
7	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	4
8	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	–

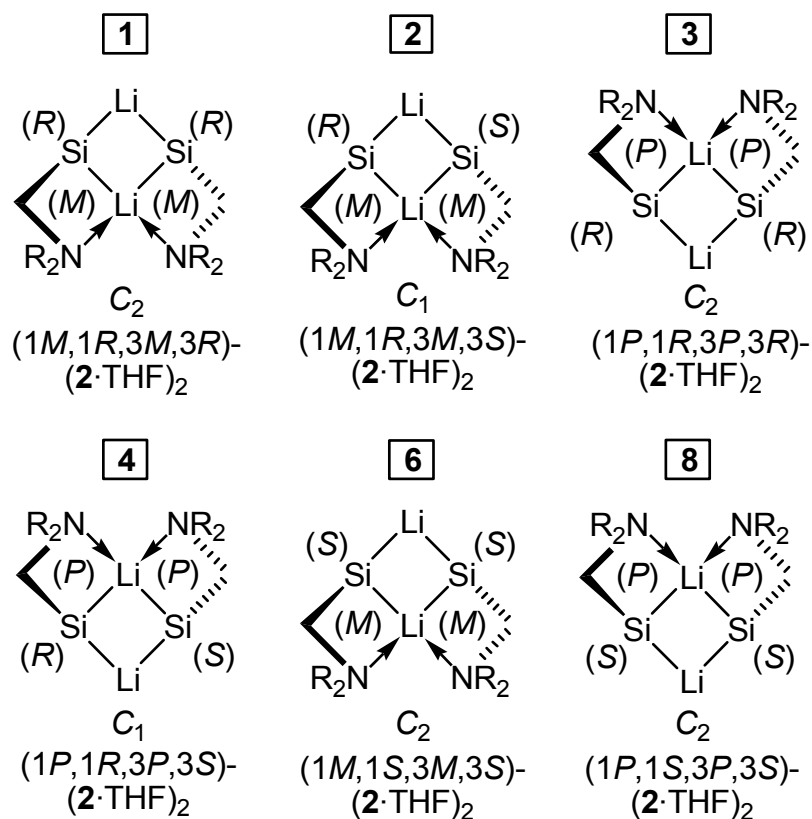


Abb. 4.26 Abbildung der möglichen Stereoisomere von $(2\cdot THF)_2$ mit unterschiedlich koordinierten Lithium-Zentren. Aus Gründen der Übersicht wurden die Dimere entsprechend der in Tab. 4.13 verwendeten Nummerierung bezeichnet und sortiert. Die Symmetrie der Strukturen wurde durch das entsprechende Schönflies-Symbol angegeben.

Im Festkörper liegen ausschließlich die beiden Dimere $(1M,1R,3M,3S)$ - $(2\cdot THF)_2$ (Nr. 2 in Abb. 4.25) und $(1P,1R,3P,3S)$ - $(2\cdot THF)_2$ (Nr. 8 in Abb. 4.25) nebeneinander in der asymmetrischen Einheit vor. Andere Isomere konnten nicht beobachtet werden, obwohl ausgehend von der racemischen Silyllithiumverbindung **2** weitere Kombinationen möglich sind. So könnte auch eine Mischung von zwei anderen zueinander enantiomeren Dimeren kristallisieren. Diese können, wie hier beobachtet, nebeneinander in der asymmetrischen Einheit vorliegen oder unabhängig voneinander in separaten Kristallen auftreten. Außerdem ist auch eine Kristallisation eines einzelnen *meso*-Dimers, wie z. B. $(1M,1R,3P,3S)$ - $(2\cdot THF)_2$ (Nr. 4 in Abb. 4.25) vorstellbar. Bei der Diskussion anderer möglicher Strukturen im Festkörper fallen jedoch die Dimere mit unterschiedlich koordinierten Lithium-Zentren (vgl. Abb. 4.26) heraus. Aufgrund der ungewöhnlichen Koordination der Lithium-Zentren und der bereits beschriebenen unterschiedlichen Si–Li-Bindungslängen ist zu erwarten, dass in diesen Systemen die zentralen Si–Li–Si–Li-Vierringe deutlich verzerrt sind. Da in diesen Systemen ein Lithium-Zentrum keinen kurzen Kontakt zu einem Silicium-Zentrum aufweist, sind Strukturen dieses Typs für optimale Coulomb-Wechsel-

wirkungen thermodynamisch ungünstiger als die Dimere mit gleichartig koordinierten Lithium-Zentren.

Um zu bestimmen, ob die im Kristall beobachteten Strukturen thermodynamisch deutlich gegenüber den anderen möglichen Dimeren von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ bevorzugt sind, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Bei ersten orientierenden semi-empirischen Rechnungen (PM3) erwiesen sich die in der Kristallstruktur gefundenen Stereoisomere nicht als die stabilsten, wobei alle Strukturen eng in ihrer Energie zusammen liegen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die bei den Dimeren auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Substituenten durch PM3 nicht korrekt wiedergegeben werden können. Da hier Energieunterschiede von wenigen $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bereits zur Bevorzugung eines Isomers führen, wird eine Berechnung der Strukturen auf einem adäquaten quantenchemischen Niveau, wie z. B. B3LYP/6-31+G(d) benötigt. In ersten Versuchen stellten sich die verwendeten vereinfachten Modellsysteme der Dimere jedoch als nicht brauchbar heraus, da entscheidende sterische Wechselwirkungen nicht wiedergegeben werden. Eine Optimierung der vollständigen Strukturen aller Stereoisomere von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ war jedoch nicht möglich, da diese Anwendung die Rechenkapazität im eigenen Arbeitskreis bei weitem übersteigt. Es bleibt damit zu klären, welche Molekülstruktur die Silyllithiumverbindung in hoch enantiomererangereicherter Form im Festkörper aufweist. Da sich für eine hoch enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung nur Dimere mit identischer Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum konstruieren lassen, sind sechs Kombinationen (vgl. Stereoisomere Nr. 1, 3, 7, 10, 12 und 16 in Tab. 4.12) möglich.

Aus den bisher in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen zu den Festkörperstrukturen von Silyllithiumverbindungen war die Beobachtung einer dimeren Struktur in Gegenwart eines koordinierenden Solvens unerwartet. Das Verschieben eines Monomer/Dimer-Gleichgewichtes durch das Entfernen von THF im Vakuum ist für hoch aggregierte Lithiumalkyle bekannt, jedoch für Silyllithiumverbindungen ein bisher nicht beschriebenes Phänomen. Für die Analyse von Struktur/Reaktivitätsbeziehungen hat die Bildung einer dimeren Silyllithiumverbindung komplexe stereochemische Konsequenzen zur Folge. Die racemische Silyllithiumverbindung **2** kann in Form von 16 verschiedenen Dimeren in zwei unterschiedlichen Strukturtypen (verursacht durch unterschiedlich koordinierte Lithium-Zentren) vorliegen. Für eine dimere Molekülstruktur einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbin-

dung stehen von den 16 möglichen Isomeren aus beiden Strukturtypen nur noch zehn verschiedene zur Verfügung. Die für *rac-2* gefundene Festkörperstruktur kann dabei nicht vorliegen.

Für eine Vereinfachung dieses stereochemische Problem ist das Vorliegen eines Monomers von *rac-2* im verwendeten Solvens THF von entscheidender Bedeutung. Ein Einblick in die Struktur und das Aggregationsverhalten der Silyllithiumverbindung *rac-2* in Lösung kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gewonnen werden.

4.4.3 NMR-Spektroskopische Untersuchung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-2*)

Neben den Ergebnissen aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wichtige Informationen zur Struktur der Silyllithiumverbindung **2** gewonnen werden. Da das Lithiosilan **2** im Festkörper in Form des Dimers (**2**·THF)₂ vorliegt, war von Interesse, welchen Aggregationsgrad die Verbindung in Lösung annimmt. Von einer frisch dargestellten Lösung der Silyllithiumverbindung *rac-2* wurde daher das Solvens im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in den NMR-Solventien THF-*d*⁸ bzw. Toluol-*d*⁸ aufgenommen. Die erhaltenen Proben wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigten sich in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel deutlich unterschiedliche Spektren. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen wiesen für beide NMR-Solventien vor allem im ¹H-NMR-Spektrum verbreiterte Signale auf. Bei tiefen Temperaturen konnte eine Separation der Signale beobachtet werden. Die Auswertung der Spektren wurde durch zusätzliche C,H-COSY- und H,H-COSY-Experimente unterstützt.

In THF-*d*⁸ konnten bei Raumtemperatur verbreiterte Signale im ¹H-NMR für die Methylgruppe und aller Methylenprotonen innerhalb des (Piperidinomethyl)ringes festgestellt werden. Auch die ¹³C-NMR-Spektren zeigten deutliche Linienverbreiterungen, wobei zusätzlich noch die SiCH₂N-Funktion betroffen war. Das Signal im ²⁹Si-NMR liegt als verbreitertes Singulett vor. Damit ist es nicht möglich, festzustellen, ob die Silyllithiumverbindung **2** in THF bei Raumtemperatur als

Monomer vorliegt. Es konnten auch keine Anzeichen für eine weitere Silyllithiumverbindung in Lösung gefunden werden.

Die Abkühlung dieser Probe auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu signifikant besser aufgelösten NMR-Spektren. So zeigte das Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine Aufspaltung in Form eines 1:1:1:1-Quartetts bei -29.5 ppm ($^1J_{\text{SiLi}} = 48.9\text{ Hz}$; vgl. Abb. 4.27), ein Anzeichen dafür, dass **2** unter diesen Bedingungen in THF monomer vorliegt.

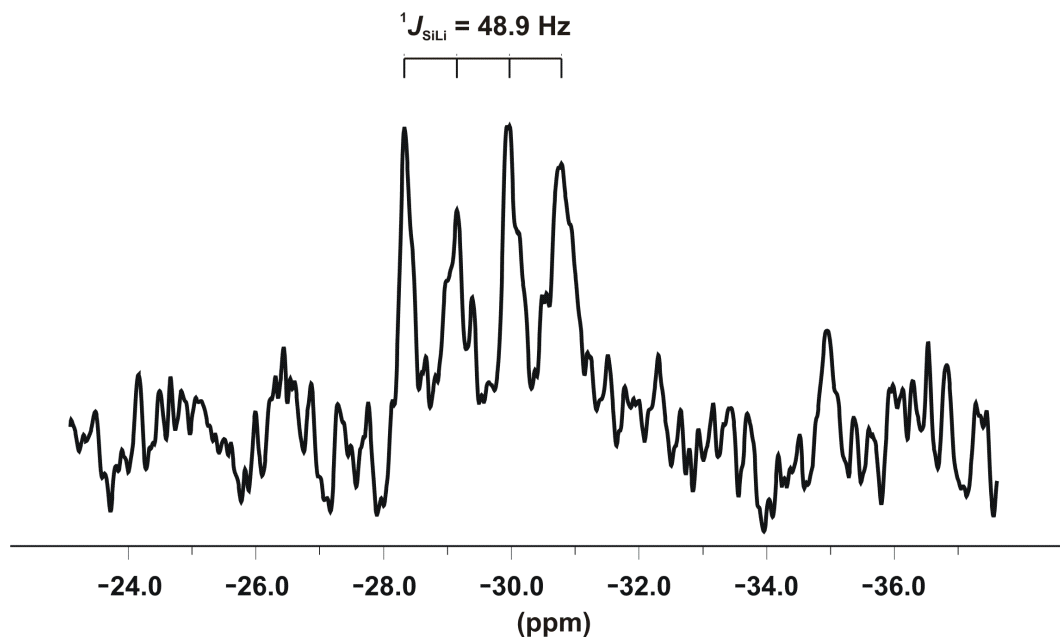


Abb. 4.27 ^{29}Si -NMR-Spektrum der Silyllithiumverbindung **2** in $\text{THF-}d^8$ bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Auch in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren kam es durch die Abkühlung auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu deutlichen Veränderungen. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten unter diesen Bedingungen Resonanzsignale für einzelne Protonen der Methylengruppen innerhalb des Piperidinringes detektiert werden. Die bei dieser Temperatur erhaltenen NMR-Spektren geben Hinweise auf eine mögliche Koordination des Lithium-Zentrums in **2** durch die (Piperidinomethyl)gruppe in Lösung. So wurden für die beiden α -ständigen Methylengruppen des Piperidinringes im ^1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich voneinander verschiedene chemische Verschiebungen festgestellt. Bei Raumtemperatur konnte für diese Methylengruppen nur ein verbreitertes Signal detektiert werden, was ein Indiz für einen auf der NMR-Zeitskala langsam verlaufenden dynamischen Prozess ist. Damit ist es denkbar, dass die Silyllithiumverbindung **2** bei Raumtemperatur in Form eines Gleichgewichtes aus den beiden Strukturen **2**·2 THF und **2**·3 THF vorliegt. Eine schnelle Folge aus der Ablösung des (Piperidinomethyl)-

henkels vom Lithium-Zentrum, einer anschließenden Rotation und der erneuten Koordination des Lithium-Zentrums führt dabei zum Zusammenfallen der Signale der α -ständigen Methylengruppen am Piperidinring in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Ein weiteres mögliches Indiz für das Vorliegen dieser intramolekularen Koordination stellt die Festkörperstruktur der dimeren Verbindung $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ dar. Jedoch erscheint dort diese Koordination als energetisch ungünstig, da gleichzeitig eine deutliche Verlängerung der Si–Li-Bindung beobachtet wurde. In Lösung muss die Silyllithiumverbindung $\mathbf{2}$ in Gegenwart eines Überschusses an THF weder dimerisieren noch den Si–Li–N–C-Vierring bilden, um das Lithium-Zentrum koordinativ abzusättigen. Ein weiterer Hinweis auf die Struktur von $\mathbf{2}$ in Lösung könnte durch die Bestimmung der genauen Zahl der koordinierenden THF-Liganden am Lithium erfolgen. Jedoch war es in den NMR-Spektren nicht möglich, zwischen koordinierten und unkoordinierten THF-Molekülen zu differenzieren (Abb. 4.28).

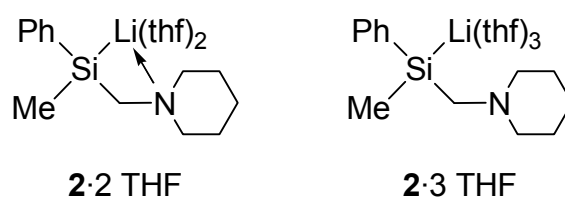


Abb. 4.28 Mögliche monomere Lewisstrukturen der Silyllithiumverbindung $\mathbf{2}$ in Lösung: Struktur mit intramolekularer Koordination des Lithium-Zentrums durch die (Piperidinomethyl)gruppe (links) und ohne Koordination (rechts). Die restlichen Koordinationsstellen am Lithium-Zentrum werden von THF-Molekülen besetzt.

Der Wechsel des NMR-Lösungsmittels zu Toluol- d^8 führt zu deutlichen Veränderungen in den NMR-Spektren von $\mathbf{2}$. Für die Messungen bei Raumtemperatur konnte im ^1H -NMR-Spektrum, wie zuvor bei THF- d^8 beobachtet, eine starke Verbreiterung der Signale der Methylgruppen und der Methylenprotonen innerhalb des Piperidinringes festgestellt werden. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte eine derartige Verbreiterung beobachtet werden, wobei dies besonders auffällig für die Signale der α -ständigen Methylengruppen des Piperidinringes und die SiCH_2N -Gruppe war. Für diese drei Methylengruppen konnten insgesamt fünf breite Signale unterschiedlicher Intensität beobachtet werden, was durch das Vorliegen zweier Silyllithiumverbindungen oder eines höheren Aggregates erklärt werden kann. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum stützt diese These, da hier ein komplexes Multiplett zwischen -31.0 und -28.5 ppm gefunden wurde. Im Vergleich zu den Messungen in THF- d^8 zeigte sich noch ein weiterer Unterschied. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des *ipso*-C-

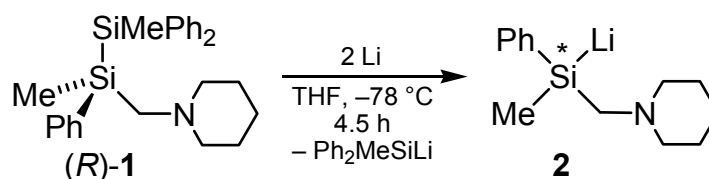
Atoms des Phenylsubstituenten in Toluol- d^8 um 6.8 ppm nach höherem Feld verschoben.

Nach dem Abkühlen der Probe von **2** in Toluol- d^8 auf -40 °C wurde die Signalauflösung in den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wesentlich besser. Unter diesen Bedingungen verursacht die Silyllithiumverbindung **2** zwei unterschiedliche Signalsätze, die zueinander in einem Verhältnis von ca. 1:1.2 stehen. Das Auftreten der beiden Signalsätze wird durch C,H-COSY- und H,H-COSY-Experimente gestützt und zeigt eindeutig, dass zwei Verbindungen nebeneinander in Lösung existieren. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren der Ausgangsverbindung **138** kann das Vorliegen einer Mischung aus **138** und der Silyllithiumverbindung **2** eindeutig ausgeschlossen werden. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum zeigt bei -40 °C ein komplexes Multiplett in einem Messbereich von -32.5 bis -28.0 , weswegen davon auszugehen ist, dass mindestens eine der beiden Silyllithiumverbindungen in höher aggregierter Form vorliegt. Nachdem das Verhältnis der beiden Signalsätze jedoch ungleich 1:1 ist, ist es nicht möglich, dass die Signale von unterschiedlichen Gruppen innerhalb eines Dimers hervorgerufen werden. Damit könnte *rac*-**2** in Toluol- d^8 ein Gleichgewicht von einem Dimer [analog der Festkörperstruktur von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$, vgl. Kap. 4.4.2] und einem Monomer, wie z. B. $\mathbf{2}\cdot 3\text{ THF}$, oder ein Gleichgewicht von zwei isomeren Dimeren ausbilden. Im Rahmen der durchgeführten NMR-Untersuchungen war jedoch keine Differenzierung zwischen diesen beiden Fällen möglich. Ein besonderes experimentelles Problem bei der Vorbereitung der NMR-Proben ist das vollständige Entfernen des Solvens. So konnten die beim Entfernen des Solvens im Vakuum erhaltenen Kristalle nicht von anhaftendem Öl [bestehend aus $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ und Resten an THF] befreit werden. Beim anschließenden Auflösen des Rückstandes in Toluol- d^8 führt dies zu einer ausreichenden Menge an THF in der Probe, um das Lithium-Zentrum einer möglichen monomeren Silyllithiumverbindung $\mathbf{2}\cdot 3\text{ THF}$ koordinativ abzusättigen. Obwohl die Silyllithiumverbindung **2** in Toluol- d^8 zwei relativ ähnliche Signalsätze zeigt, welche signifikante Unterschiede zu den Spektren des Monomers in THF- d^8 (vgl. z. B. die chemischen Verschiebungen des *ipso*-C-Atoms des Phenylsubstituenten) aufweisen, kann unter diesen Umständen keine eindeutige Strukturzuordnung und damit auch keine Differenzierung zwischen den vorliegenden Fällen getroffen werden.

4.5 Umsetzungen enantiomerenangereicherter metallierter Silane mit Elektrophilen

4.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** ausgehend von (*R*)-**1**

Die Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**1** wurde ähnlich zu der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Methode durchgeführt, wobei die Reaktionszeit 4.5 Stunden betrug. Falls mehrere Abfangreaktionen von **2** mit verschiedenen Elektrophilen geplant waren, wurde die erhaltene Lösung definierter Konzentration [bestimmt aus der Stoffmenge von (*R*)-**1**] in mehrere Portionen aufgeteilt (Schema 4.14).



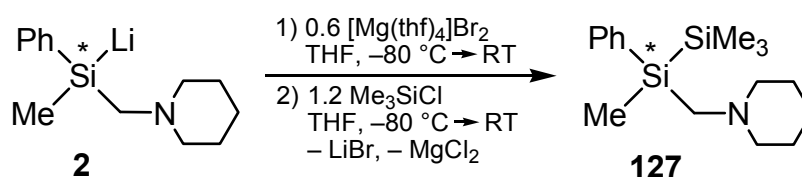
Schema 4.14

Die frisch dargestellte Lösung des enantiomerenangereicherten Lithiosilans **2** wurde anschließend mit verschiedenen Elektrophilen (Alkylhalogenide, Chlorsilane; vgl. Kapitel 4.5.3 und 4.5.4) bei -80 °C umgesetzt. Die Aufteilung der Lösung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** in mehrere Portionen vor einer Reaktion war dabei sehr wichtig, da durch diese Vorgehensweise gewährleistet ist, dass die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung einheitlich ist. Damit können Ergebnisse aus Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen direkt miteinander verglichen werden, was für die in den folgenden Kapiteln beschriebene Untersuchung zur Aufklärung der konfigurativen Stabilität von **2** oder für die Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der Reaktionen von **2** mit Elektrophilen von entscheidender Bedeutung ist. Die Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**, ausgehend von (*S*)-**1**, erfolgte analog.

4.5.2 Allgemeine Vorschrift zur Metathese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$

Die Metathese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ wurde analog der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Methode durchgeführt. Falls mehrere Abfangreaktionen der Silylmagnesiumverbindung mit verschiedenen Elektrophilen geplant waren, wurde die erhaltene Lösung definierter Konzentration (bestimmt aus der Stoffmenge von *rac*-**1**) in mehrere Portionen aufgeteilt.

Die frisch dargestellte Lösung der Silylmagnesiumverbindung wurde ohne Isolierung direkt in weiteren Reaktionen eingesetzt. Auch hier war die Aufteilung der Lösung in mehrere Portionen wichtig für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen. Schema 4.15 zeigt exemplarisch die Reaktion der *in situ* generierten Silylmagnesiumverbindung mit Chlortrimethylsilan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnte das enantiomerenangereicherte Disilan **127** isoliert werden (Schema 4.15).



Schema 4.15

4.5.3 Untersuchung des Metalleinflusses bei der Synthese der enantiomerenangereicherten Silane **129** und **130**

Im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit im eigenen Arbeitskreis hat *J. Hörnig* den stereochemischen Verlauf der Reaktion der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit verschiedenen Elektrophilen untersucht. Dabei kamen unter anderem Benzylchlorid und -bromid sowie Ethylbromid und -iodid zum Einsatz. Diese Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst und bilden die Voraussetzung für weitere Untersuchungen.

Ausgehend von dem enantiomerenangereicherten Lithiosilan **2** konnte *J. Hörnig* das Benzylsilan **130** durch Abfangreaktionen mit Benzylchlorid und -bromid in guten Ausbeuten und mit hoher Stereoselektivität darstellen (vgl. Schema 4.16). Unerwarteterweise führte der Wechsel des Elektrophils von Benzylchlorid zu Benzylbromid zur Bildung des Silans **130** in entgegengesetzter Konfiguration. Zusätzlich gelang es, die absolute Konfiguration von **130** (gewonnen aus der Abfangreaktion von enantiomerenangereichertem **2** mit Benzylchlorid) durch anomale Röntgenbeugung an einem Derivat zu bestimmen. Damit konnte festgestellt werden, dass der Reaktionsverlauf bestehend aus der Si–Si-Bindungsspaltung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*S*)-**1** und anschließender Reaktion mit Benzylchlorid unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum verläuft. Der Einsatz von Benzylbromid ergibt das Benzylsilan **130** dagegen unter Inversion der Konfiguration. In seinen Arbeiten begründete *J. Hörnig* diese Beobachtung durch das Vorliegen zweier konkurrierender Reaktionsmechanismen. Dabei verläuft die Reaktion der Silyllithiumverbindung **2** mit Benzylchlorid bevorzugt über eine direkte Substitution mittels einer S_N2 -Reaktion, während die Umsetzung mit Benzylbromid einen Halogen-Metall-Austausch beinhaltet. Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen an geeigneten Modellsystemen konnte *J. Hörnig* darüber hinaus zeigen, dass ein Halogen-Metall-Austausch über einen σ -Komplex als Zwischenstufe verlaufen kann, was im Falle von Benzylbromid energetisch wesentlich günstiger ist als die direkte Substitution über eine S_N2 -Reaktion. Umgekehrt ist bei der Umsetzung von **2** mit Benzylchlorid die S_N2 -Reaktion energetisch deutlich gegenüber der Bildung eines σ -Komplexes bevorzugt (Abb. 4.29).[65,160]

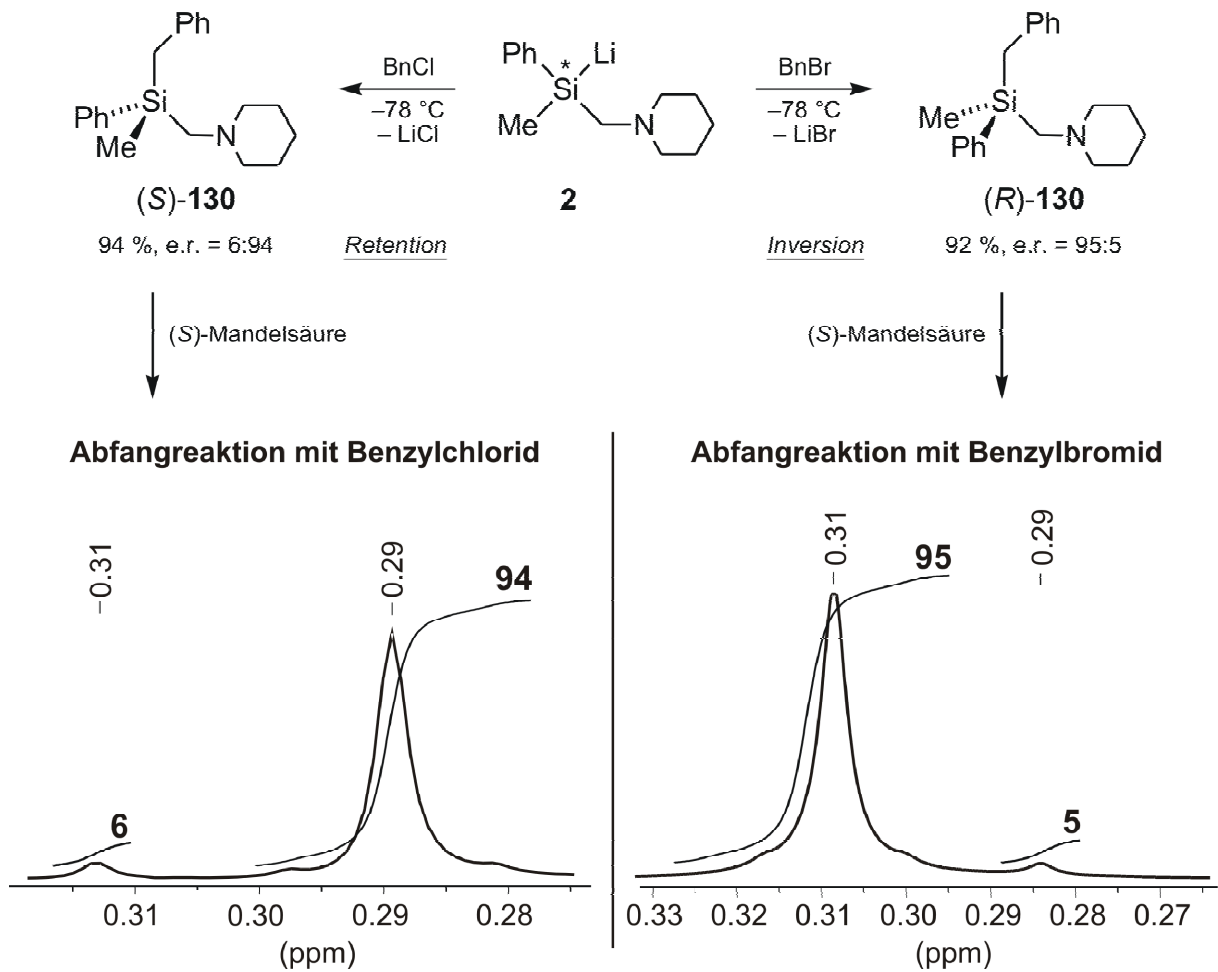


Abb. 4.29 Übersicht über den stereochemischen Verlauf der Reaktion der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** [dargestellt durch Si–Si-Bindungsspaltung ausgehend von (S)-**1**] mit Benzylchlorid (Retention der Konfiguration, links) und Benzylbromid (Inversion der Konfiguration, rechts).

In weiteren Experimenten untersuchte *J. Hörnig* die Umsetzung des enantiomerenangereicherten Lithiosilans **2** mit Ethylbromid und -iodid. Bei diesen Reaktionen führte das Vorliegen eines Halogen-Metall-Austausches zur Reduktion der Gesamtausbeute (vgl. Schema 4.16) und zu schlechteren e.r.-Werten von **129** (Abb. 4.30).[65]

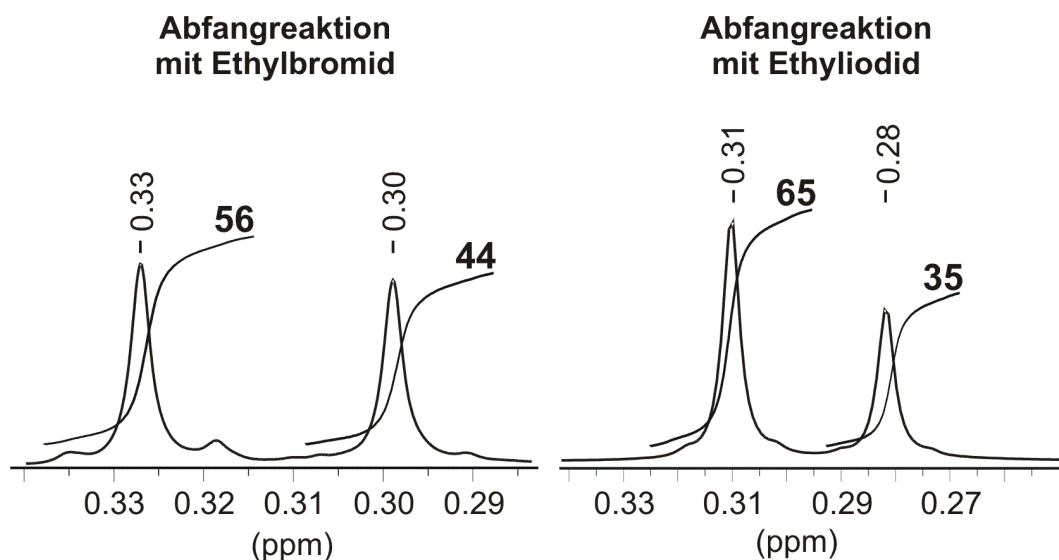


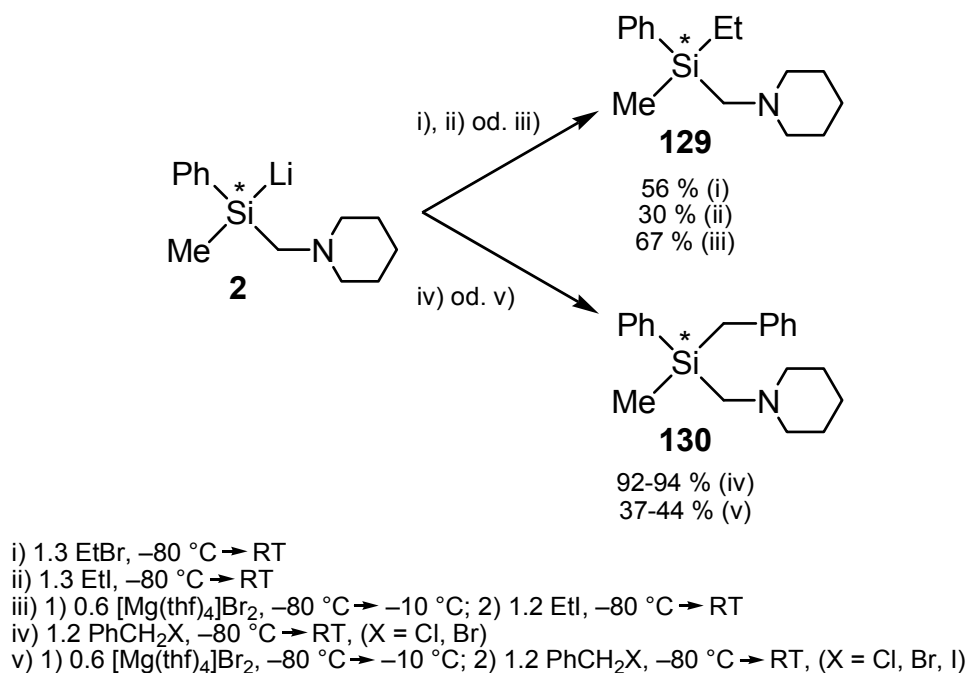
Abb. 4.30 Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure] von Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**129**), dargestellt durch Abfangreaktion von enantiomerenangereichertem **2** mit Ethylbromid (links) bzw. Ethyliodid (rechts).

An dieser Stelle war nun von Interesse, welchen Einfluss die Metathese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ auf den stereochemischen Verlauf der Abfangreaktionen mit Benzyl- und Ethylhalogeniden hat. Durch den Wechsel des Metalles von Lithium zu Magnesium werden die Polarität und die Stärke der Si–M-Bindung deutlich verändert, was Einfluss auf die Reaktivität der Silylmetallverbindung haben sollte. So zeigte sich bei der Synthese von 1-(Chlor-methyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**), der Vorstufe des Disilans *rac*-**1**, dass die Verwendung einer *in situ* dargestellten Silylmagnesiumverbindung wesentlich selektiver war als Lithiomethyldiphenylsilan (vgl. Kap. 4.1.1). Folglich könnte durch den Wechsel des Metalles von Lithium zu Magnesium das Auftreten eines Halogen-Metall-Austausches, wie z. B. bei der Umsetzung von **2** mit Benzylbromid beobachtet, unterdrückt werden.

Dazu wurden Lösungen der Silylmagnesiumverbindung (dargestellt durch die in Kap. 4.5.2 beschriebene Methode) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Benzylchlorid und –bromid bzw. Ethyliodid umgesetzt⁹ und die Produkte durch einen anschließenden „Ethertrennungsgang“^[154] gereinigt. Aufgrund der kleinen Ansatzgrößen bei den Abfangreaktionen

⁹ Bei jeder Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** durch Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**1** bzw. (*S*)-**1** sowie bei jeder Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ wurde zur Kontrolle von Stereoselektivität und Vollständigkeit der Reaktion neben der Umsetzung mit den gewünschten Elektrophilen (Benzylhalogenide, Ethylhalogenide) zusätzlich noch eine Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan durchgeführt. Der e.r.-Wert des Abfangproduktes **127** wurde dann durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart von (*R*)- bzw. (*S*)-Mandelsäure bestimmt.

kam es bei der wässrigen Aufarbeitung des Benzylsilans **130** zu Ausbeuteverlusten. Von einer weiteren Optimierung der Ausbeuten wurde jedoch abgesehen, da in der Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie nur das erwartete Produkt beobachtet werden konnte. Schema 4.16 zeigt neben den Reaktionen der Silylmagnesiumverbindung auch die von *J. Hörnig* durchgeführten Umsetzungen von enantiomerenangereichertem **2** mit Benzylchlorid und -bromid sowie Ethylbromid und -iodid.



Schema 4.16

Die Reaktion der *in situ* dargestellten Silylmagnesiumverbindung mit den Elektrophilen Benzylchlorid und -bromid zeigte Unterschiede zu den von *J. Hörnig* beschriebenen Ergebnissen. Bei der Umsetzung mit Benzylchlorid konnte das Benzylsilan (*S*)-**130** mit einem e.r.-Wert von 6:94 (Abb. 4.31, Tab. 4.14) isoliert werden. Jedoch wurde für die Reaktion mit Benzylbromid ein drastischer Rückgang der Stereoselektivität beobachtet. Hier zeigte die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung in Gegenwart von drei Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure zwar noch die Bevorzugung des Produktes (*R*)-**130**, allerdings lag (*R*)-**130** mit einem e.r.-Wert von 55:45 nahezu racemisch vor (Abb. 4.31, Tab. 4.14). Im Vergleich zu den Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Benzylchlorid und -bromid lassen sich damit folgende Aussagen treffen. Die Reaktionen mit Benzylchlorid laufen unabhängig von der Art der Silylmetallverbindung sehr stereoselektiv ab, denn in beiden Fällen können die Produkte mit einem hohen e.r.-Wert von 6:94 isoliert werden (Tab.

4.14). Dies steht in Übereinstimmung zu den von *J. Hörnig* beschriebenen Ergebnissen aus quantenchemischen Untersuchungen, die zeigen, dass ein Reaktionsverlauf über einen σ -Komplex bei Benzylchlorid wesentlich ungünstiger ist, als der Weg über die S_N2 -Reaktion.

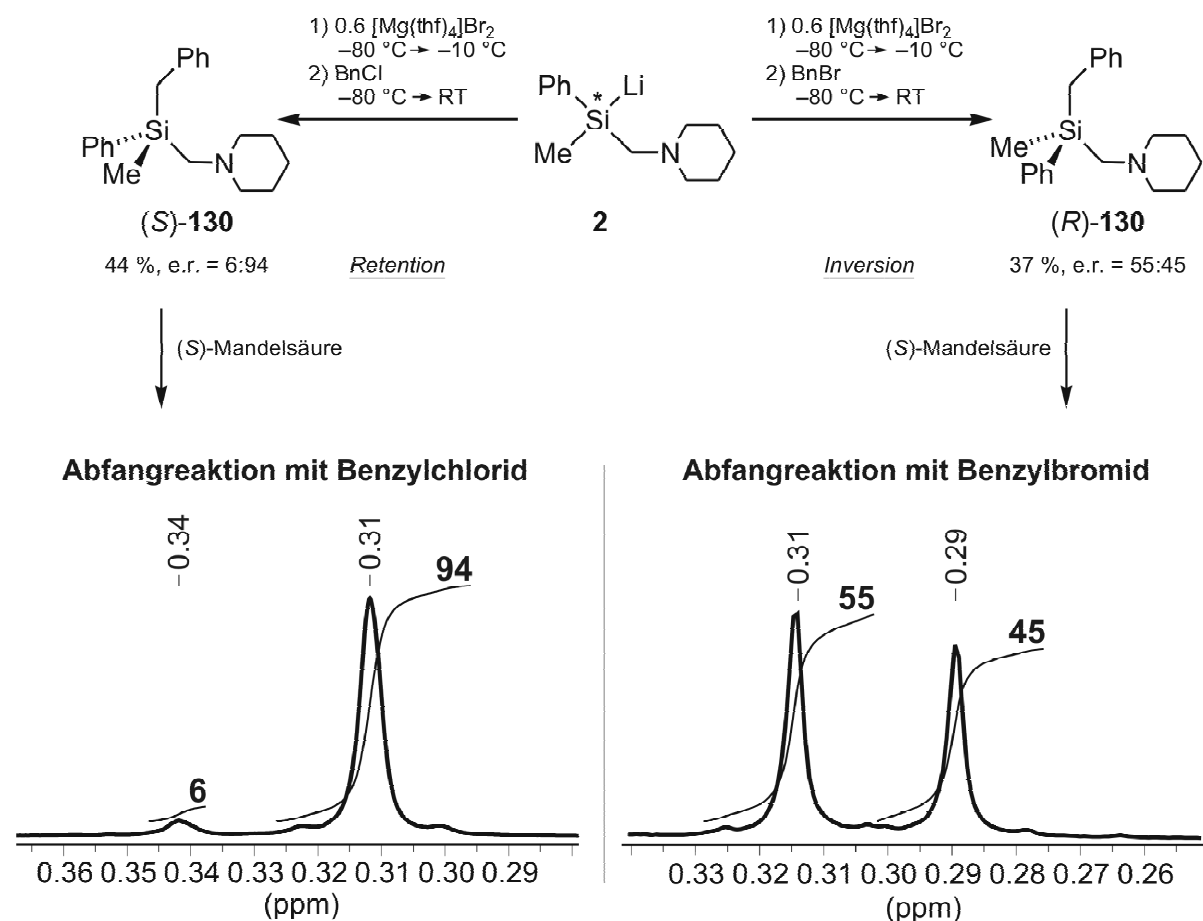


Abb. 4.31 Übersicht über den Einfluss der Metathese der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** [gewonnen durch Si–Si-Bindungsspaltung ausgehend von *(S)*-1] mit [Mg(thf)₄]Br₂ auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Umsetzung mit Benzylchlorid (Retention der Konfiguration; links) und Umsetzung mit Benzylbromid (Inversion der Konfiguration; rechts).

Die Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung mit Benzylbromid verläuft dagegen wesentlich unselektiver. Zwar ist die Bildung des Produktes **(R)-130** unter Inversion der Konfiguration durch den Halogen-Metall-Austausch noch leicht bevorzugt (e.r. = 55:45, vgl. Tab. 4.14), jedoch bildet die direkte Substitution (S_N2 -Reaktion) hier eine ernsthafte Konkurrenzreaktion. Neben den Abfangreaktionen mit Benzylchlorid und -bromid wurde die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** nach Metathese mit [Mg(thf)₄]Br₂ auch mit Benzyljodid umgesetzt. Allerdings konnte dadurch keine deutliche Verbesserung der e.r.-Werte beobachtet werden. Das beobachtete Enantiomerenverhältnis von 57:43 lässt

den Schluss zu, dass diese Reaktion analog dem Mechanismus der Umsetzung mit Benzylbromid verläuft.

Tab. 4.14 Zusammenfassung der ermittelten e.r.-Werte und des stereochemischen Verlaufs von Abfangreaktionen enantiomerenangereicherter metallierter Silane mit Benzylhalogeniden.

Elektrophil	e.r. (R ₃ SiLi) ^a	e.r. (R ₃ SiMgX) ^b	stereochemischer Verlauf ^c
Benzylchlorid	6:94	6:94	Retention
Benzylbromid	95:5	55:45	Inversion
Benzyliodid	–	57:43	Inversion

^a gewonnen aus (S)-1; ^b dargestellt ausgehend von **2** nach Metathese mit 0.6 [Mg(thf)₄]Br₂; ^c Gesamtreaktion von Si–Si-Bindungsspaltung und Abfangreaktion bezüglich (S)-1

Im Rahmen der folgenden Diskussion wird angenommen, dass auch bei der Reaktion einer Silylmagnesiumverbindung mit Benzylhalogeniden die Bildung eines at-Komplexes für einen Halogen-Metall-Austausch und die resultierenden Stereoselektivitäten verantwortlich ist. Um die Unterschiede in der Bevorzugung der beiden Reaktionswege (direkte Substitution gegenüber Metall–Halogen-Austausch) zwischen Silyllithium- und Silylmagnesiumverbindungen zu erklären, sind jedoch die Ergebnisse der von J. Hörnig durchgeführten quantenchemischen Berechnungen nicht geeignet, weil die verwendeten Modellsysteme die Beteiligung des Metallkations vernachlässigen. Für die Bildung eines at-Komplexes müssen die Silylmetallverbindungen solvens-separierte Ionenpaare ausbilden können. In Lösung wird eine Silylmetallverbindung jedoch nicht ausschließlich in Form eines der beiden Extreme *Kontaktionenpaar* oder *solvens-separiertes Ionenpaar* vorliegen, sondern als Gleichgewicht zwischen diesen Formen. Die Lage dieses Gleichgewichts hängt primär von der Stabilität der Silicium-Metall-Bindung ab, kann jedoch auch von anderen Faktoren, wie z. B. der Polarität des Solvens, der Konzentration der Silylmetallverbindung oder der Temperatur beeinflusst werden. Aufgrund der höheren Stabilität einer Silicium-Magnesium-Bindung gegenüber einer Silicium–Lithium-Bindung ist zu erwarten, dass Silylmagnesiumverbindungen in Lösung bevorzugt in Form von Kontaktionenpaaren vorliegen. So konnten bei allen bisher aufgenommenen Festkörperstrukturen von Silylmagnesiumverbindungen ausschließlich Kontaktionenpaare der Typen R₃SiMgX und (R₃Si)₂Mg (R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I) beobachtet werden (vgl. Tab. 2.6; Seite 77). Gründe für die höhere Stabilität der Silicium-Magnesium-Bindung im Vergleich zur Silicium–Lithium-Bindung sind im Zusammen-

spiel mehrerer Effekte, wie z. B. der größeren Ladung auf Magnesium (vgl. Kap. 1.1) zu suchen.

Damit hat das Vorliegen einer stärkeren Silicium–Metall-Bindung für die Reaktion der Silylmagnesiumverbindung mit Benzylchlorid keine Auswirkungen auf die Selektivität. Hier ist die Bildung eines σ -Komplexes als Zwischenstufe für den Halogen-Metall-Austausch sowohl für eine Silyllithium- wie auch eine Silylmagnesiumverbindung energetisch sehr ungünstig. Bei der Reaktion der Silylmagnesiumverbindung mit Benzylbromid führt die größere Stabilität der Silicium-Magnesium-Bindung dazu, dass die bei der Silyllithiumverbindung **2** beobachtete Bildung eines σ -Komplexes wesentlich ungünstiger wird. Damit wird die direkte Substitution zu einer ernstzunehmenden Konkurrenzreaktion. Jedoch liegt der Reaktionsweg der direkten Substitution energetisch noch sehr nah an dem über einen σ -Komplex, wodurch es nicht zur Umkehr des Enantiomerenverhältnisses kommt. Für die Umsetzung der Silylmagnesiumverbindung mit Benzyljodid kann ein analoger Verlauf angenommen werden.

Auch im Falle der Umsetzungen mit Ethyljodid wurde versucht, durch Wechsel des Metalls von Lithium zu Magnesium das Enantiomerenverhältnis zu verbessern. Dabei wurde ausschließlich die Reaktion mit Ethyljodid analysiert, da die von *J. Hörnig* beschriebene direkte Reaktion der Silyllithiumverbindung **2** mit diesem Elektrophil selektiver als mit Ethylbromid verläuft (EtBr: e.r. = 56:44; EtI: e.r. = 65:35). Dazu wurde eine *in situ* dargestellte Silylmagnesiumlösung (gewonnen durch die in Kap. 4.5.2 beschriebene Methode) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ethyljodid umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Reinigung durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] wurde das Ethylsilan **129** (67 % Ausbeute) in Gegenwart von drei Äquivalenten (S)-Mandelsäure untersucht. Dabei konnte ein e.r.-Wert von 31:69 festgestellt werden (Abb. 4.32).

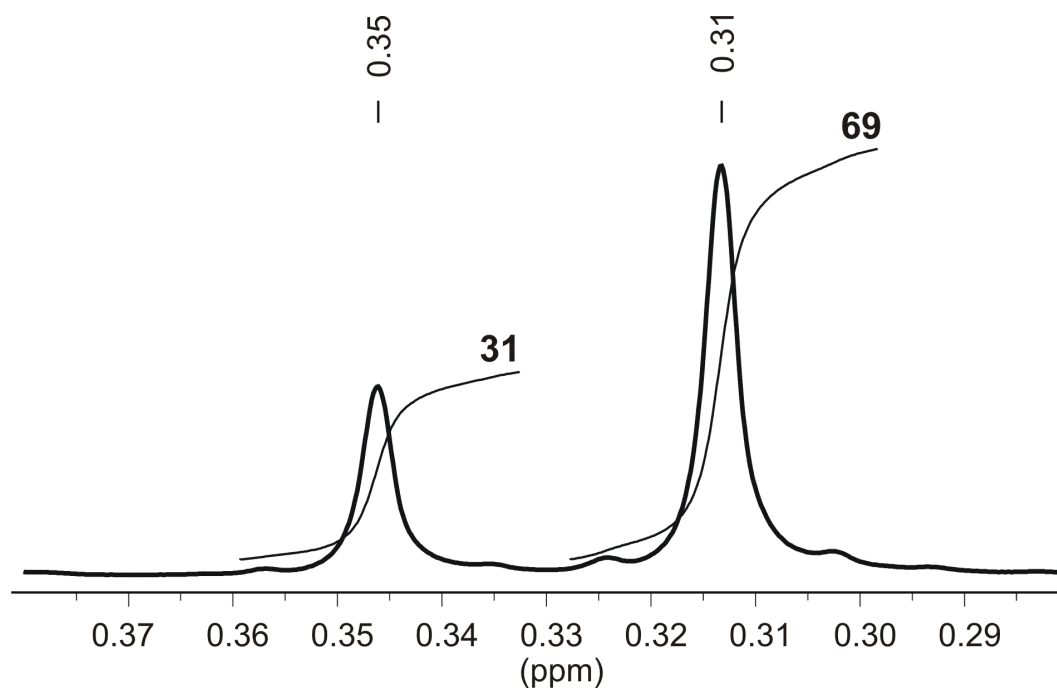


Abb. 4.32 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**129**) [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure], nach Abfangreaktion einer *in situ* aus **2** durch Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ dargestellten Silylmagnesiumverbindung mit Ethyliodid.

Der Wechsel des Metalles von Lithium zu Magnesium hat einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Das Ethylsilan **129** konnte mit einer besseren Enantiomerenreinheit und größerer Ausbeute wie bei der direkten Umsetzung von **2** mit Ethyliodid isoliert werden. Jedoch verursacht die Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ eine Umkehr der bevorzugten Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum (Abb. 4.33). Wie bei der direkten Umsetzung von **2** mit Ethylbromid und -iodid kann der schlechte e.r.-Wert durch die Konkurrenz zweier Reaktionswege – der direkten Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) mit dem Elektrophil und einer Reaktionsfolge über einen Halogen-Metall-Austausch erklärt werden. Somit führt der Einschub einer Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ nicht zur ausschließlichen Bevorzugung eines der beiden Wege, wodurch keine höhere Enantioselektivität resultiert.

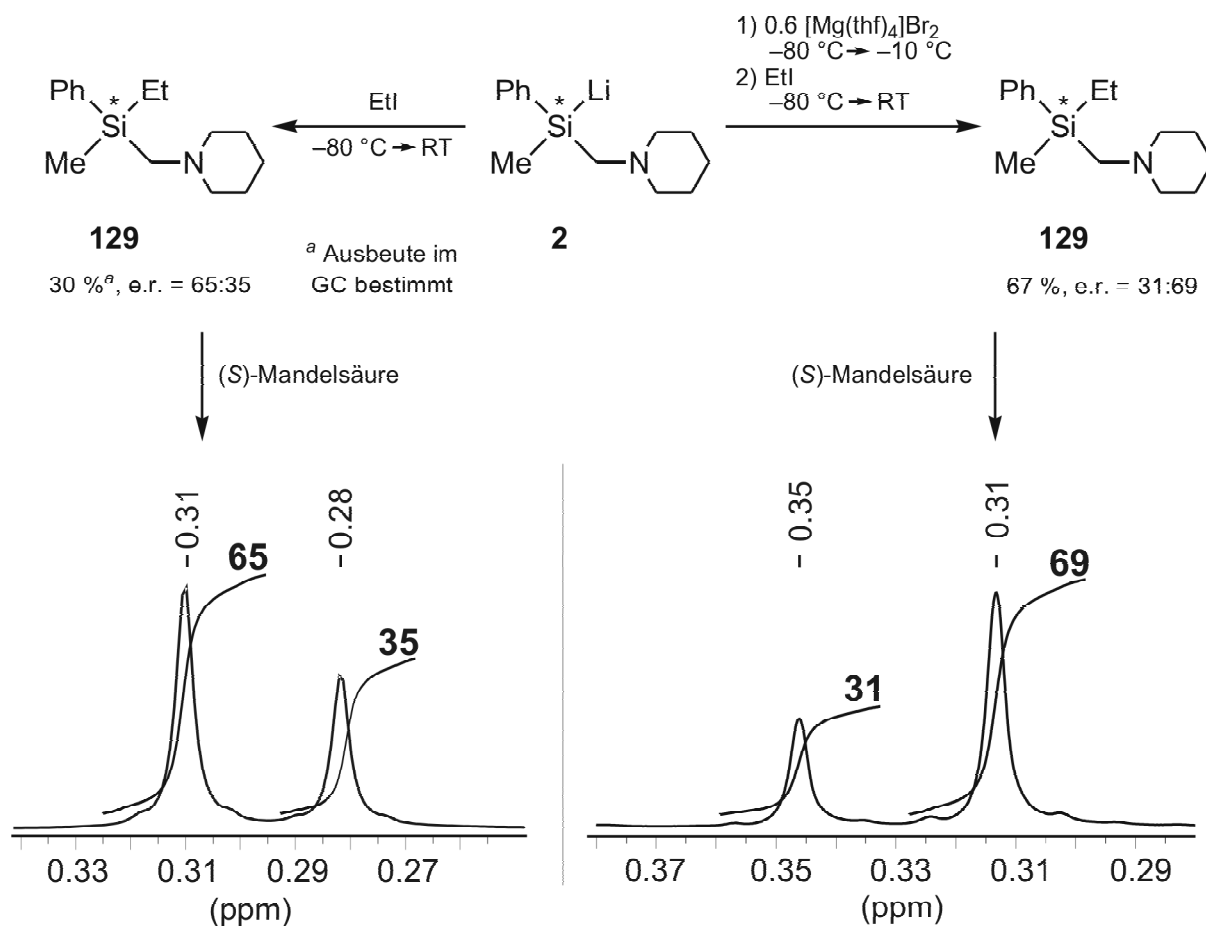


Abb. 4.33 Übersicht über die Abfangreaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Ethyliodid. Die direkte Umsetzung (links) führt zur bevorzugten Bildung des Ethylsilans **129** in entgegengesetzter Konfiguration als nach einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (rechts).

Dennoch lassen die unterschiedlichen Stereoselektivitäten der Reaktionen eine Reihe an Schlussfolgerungen zu. Im Falle der Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Ethyliodid kommt es aufgrund der labileren Silicium-Lithium-Bindung leicht zur Bildung von *at*-Komplexen, wie es bereits für die Reaktion von **2** mit Benzylbromid beobachtet wurde. Jedoch liegen die Reaktionswege der direkten Substitution und des Halogen-Metall-Austausches über den *at*-Komplex noch zu dicht zusammen, so dass keiner der beiden Wege ausschließlich bevorzugt wird. Die schlechten Ausbeuten der Reaktion (ca. 30 %, Abb. 4.33) und das Auftreten von Kopplungsprodukten[65] sind ein eindeutiges Indiz für einen bevorzugten Verlauf über einen *at*-Komplex. Die Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung mit Ethyliodid resultiert im anderen Enantiomer von **129** als bei der Reaktion der Silyllithiumverbindung **2** mit Ethyliodid. Darüber hinaus verbessert sich durch den Wechsel des Metalles von Lithium zu Magnesium der e.r.-Wert von 65:35 auf 31:69, was darauf hindeutet, dass bei der Umsetzung der

Silylmagnesiumverbindung die Bildung des at-Komplexes wesentlich ungünstiger ist. Der Einsatz einer Silylmagnesiumverbindung zur Darstellung von **129** führt im Vergleich zur Silyllithiumverbindung **2** zu höheren Ausbeuten (Steigerung von 30 auf 67 %; vgl. Abb. 4.33), was ein weiteres Indiz für einen bevorzugten Reaktionsverlauf über eine direkte Substitution der Silylmagnesiumverbindung ist.

Die Ergebnisse aus den Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** und der durch Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ aus **2** gebildeten Silylmagnesiumverbindung mit Benzylhalogeniden und Ethyliodid lassen sich wie folgt zusammenfassen:

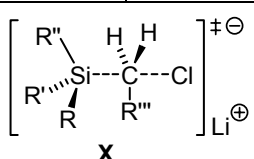
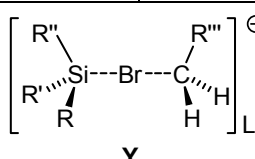
- Die Einführung einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ führt nicht zur Verbesserung der e.r.-Werte der Produkte **129** und **130**.
- Benzylchlorid reagiert unabhängig von der Silylmetallverbindung bevorzugt in einer direkten Substitution, da hier die Bildung eines at-Komplexes energetisch zu ungünstig ist. In beiden Fällen wird **130** dabei fast ausschließlich unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum gebildet.
- Bei der Umsetzung von **2** mit Benzylbromid zeigt sich fast nur das Produkt eines Halogen-Metall-Austausches. Dabei bildet sich **130** in der Hauptsache unter Inversion der Konfiguration am Silicium-Zentrum. Durch die Wechsel des Metalles erhöht sich die Stabilität der Silicium-Metall-Bindung (Si–Mg stabiler als Si–Li). Die möglichen Reaktionswege rücken enger zusammen und es kann nur noch eine leichte Bevorzugung des Halogen-Metall-Austausches gegenüber der direkten Substitution beobachtet werden (vgl. Tab. 4.14; Seite 168).
- Benzyljodid reagiert mit der enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung analog wie Benzylbromid.
- Die Umsetzung der Silylmetallverbindungen mit Ethyliodid zeigt entgegengesetzte stereochemische Verläufe. Die Silyllithiumverbindung **2** reagiert bevorzugt über einen Halogen-Metall-Austausch (Indizien: schlechte Ausbeute an **129** und Nachweis anderer Kopplungsprodukte), da hier die Bildung eines at-Komplexes energetisch günstiger ist. Dagegen verläuft der Mechanismus der Umsetzung der Silylmagnesiumverbindung mit Ethyliodid hauptsächlich über die direkte Substitution (Indiz: bessere Ausbeute an **129**) (vgl. Abb. 4.33).

Bei der Umsetzung polarer Silylmetallverbindungen mit Elektrophilen konkurrieren mit der S_N2 -Reaktion, dem Halogen-Metall-Austausch und Elektronentransferreaktionen mehrere Mechanismen gegeneinander. Bis zum heutigen Tage konnte der exakte Reaktionsverlauf derartiger Reaktionen nicht vollständig analysiert werden. Auch eine gezielte Steuerung durch Bevorzugung eines dieser Mechanismen ist bisher nur empirisch möglich. Im Rahmen dieser Arbeit stellt die (Piperdino-methyl)gruppe eine stereochemische Sonde dar, welche eine detaillierte Analyse des vorliegenden Reaktionsverlaufs ermöglicht. Aus den durchgeführten Studien ergeben sich unter Vernachlässigung von Elektronentransferreaktion folgende Schlussfolgerungen:

- Die Anforderung an den Reaktionsverlauf ist, dass dieser Produkte in hoher Stereoselektivität und mit guten Ausbeuten ermöglicht. Von den diskutierten Mechanismen erfüllt die S_N2 -Reaktion beide Erwartungen. Ein Reaktionsverlauf unter Beteiligung eines Halogen-Metall-Austausches ist nur dann erfolgreich, wenn der Austausch signifikant schneller abläuft als die anschließende Substitutionsreaktion der Austauschprodukte.
- Eine Steuerung der Reaktion ist durch Variation des Elektrophils oder der metallorganischen Verbindung möglich. So führt der Austausch von Lithium durch Magnesium bei gleichem Elektrophil zu einer Bevorzugung der S_N2 -Reaktion. Ein Wechsel des Halogenids vom Chlor über Brom zu Iod verschiebt den Reaktionsverlauf von einer vorrangigen S_N2 -Reaktion zum Halogen-Metall-Austausch.
- Bei Verwendung von Organylhalogeniden, welche einen Reaktionsverlauf über eine S_N2 -Reaktion begünstigen, hat die Art des Metalles keinen Einfluss. Jedoch gibt es auch Kohlenstoffelektrophile, bei denen die Chlorverbindung teilweise gemäß eines Halogen-Metall-Austausches reagiert.[65] Für diese Elektrophile wäre ein gezielter Wechsel des Metalles von Lithium zu Magnesium von Interesse, um die Verschiebung in Richtung einer S_N2 -Reaktion zu erreichen.
- Bei Organyl bromiden und -iodiden, welche in ihren Reaktionen mit Silyllithiumverbindungen einen großen Anteil an Halogen-Metall-Austausch und damit schlechte Stereoselektivitäten und mäßige Ausbeuten zeigen, kann durch den

Wechsel des Metalles zu Magnesium eine Verbesserung erreicht werden. Dies hängt davon ab, ob eine deutliche oder sogar ausschließliche Bevorzugung der S_N2-Reaktion erreicht werden kann. Umgekehrt ist auch der Wechsel von Magnesium zu Lithium sinnvoll, falls die Umsetzung mit der Silylmagnesiumverbindung nicht besonders stereoselektiv verläuft.

Tab. 4.15 Übersicht über die Reaktionen polarer Silylmetallverbindungen mit Organylhalogeniden (R, R', R'', R''' = Alkyl, Aryl).

Vorliegender Reaktionsverlauf	S _N 2-Reaktion	Konkurrenzsituation		Halogen-Metall-Austausch
		S _N 2-Reaktion bevorzugt	Halogen-Metall-Austausch bevorzugt	
Reaktion über:	 X	 Y		
Auswirkung	hohe Ausbeute gute Stereo-selektivität	mittlere Ausbeute geringe Stereoselektivität		hohe Ausbeute gute Stereo-selektivität (bei schnellem Austausch)
Beispiele	R ₃ SiLi (2) + BnCl Ausbeute: 94 % e.r.-Wert: 6:94	R ₃ SiMgX + BnBr Ausbeute: 37 % ^a e.r.-Wert: 55:45	R ₃ SiLi (2) + EtI Ausbeute: 30 % e.r.-Wert: 65:35	R ₃ SiLi (2) + BnBr Ausbeute: 92 % e.r.-Wert: 95:5
Maßnahmen zur Steigerung von Ausbeute und Stereoselektivität	Metall: Li → Mg Halogenid: Br/I → Cl	Steigerung der Stereoselektivität: Metall: Mg → Li	Steigerung der Ausbeute: Metall: Li → Mg	Metall: Mg → Li Halogenid: Cl → Br/I

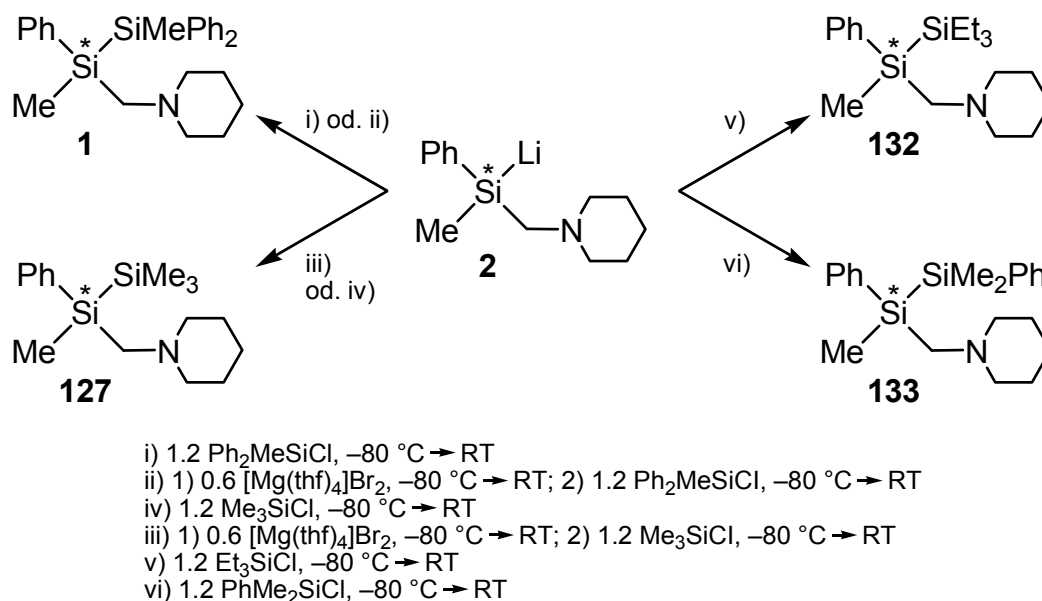
^a Ausbeuteverlust nach Aufarbeitung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind auch für die Reaktionen polarer Metallalkyle von großer Wichtigkeit, da hier meist keine stereochemische Sonde zur Analyse vorhanden ist und die Konfiguration am metallierten Kohlenstoffatom nicht stabil ist. Weitere geplante systematische Studien auf der Basis dieser Resultate sind in Vorbereitung und sollen einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren.

4.5.4 Versuche zur Synthese der enantiomerenangereicherten Disilane (*R*)-**1**, **127**, **132**, und **133**

Im Rahmen orientierender Studien wurde zunächst untersucht, ob Chlorsilane geeignete Elektrophile für die Darstellung der enantiomerenangereicherten Disilane **1**, **127**, **132** und **133** sind. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht bekannt, dass die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** langsam bei Raumtemperatur in Lösung racemisiert. Bei Abfangreaktionen ausgehend von einem in mehrere Portionen aufgeteilten Ansatz der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** kamen immer diverse Chlorsilane simultan zum Einsatz. Diese parallelen Abfangreaktionen lieferten stets Produkte gleicher Enantiomerenreinheit, was belegt, dass die Größe der Chlorsilane keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion hat. Die Ergebnisse der Abfangreaktionen mit Chlortriethylsilan und Chlordimethylphenylsilan stammen aus einem Ansatz, bei dem eine teilweise Racemisierung der Silyllithiumverbindung **2** auftrat (e.r.-Werte vgl. Tab. 4.16). Eine erneute Darstellung der Disilane **132** und **133** in hoch enantiomerenangereicherter Form wurde jedoch nicht weiter verfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der konfigurativen Stabilität der Silyllithiumverbindung **2** in Lösung findet sich in Kap. 4.5.6.

Die Darstellung der enantiomerenangereicherten Disilane **1**, **127**, **132** und **133** erfolgte durch Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit ausgewählten Chlorsilanen bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Reaktionen i, iii, v und vi in Schema 4.17). Neben der direkten Umsetzung ausgehend von **2** mit Chlormethyldiphenyl- bzw. Chlortrimethylsilan waren die Disilane **1** und **127** auch nach einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (Reaktionen ii und iv in Schema 4.17) zugänglich.



Schema 4.17

Im Anschluss an die Aufarbeitung der isolierten Disilane **1**, **127**, **132** und **133** durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] wurde die Enantiomerenreinheit der Produkte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure bestimmt. Dabei konnten die Disilane **1** und **127** in hoch enantiomerenangereicherter Form (e.r. > 99:1; NMR-Spektren: **1** vgl. Abb. 4.33, **127** vgl. Abb. 4.34, e.r.-Werte vgl. Tab. 4.16) isoliert werden. Daneben zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich, dass die Enantiomerenreinheiten der beiden Verbindungen unabhängig von der Art ihrer Darstellung waren (vgl. Abb. 4.33 und Abb. 4.34). So führten die direkten Umsetzungen (Reaktionen i und iii in Schema 4.17) von enantiomerenangereicherter **2** mit Chlormethyldiphenyl- bzw. Chlortrimethylsilan wie auch die Reaktionen nach einer Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (Reaktionen ii und iv in Schema 4.17) zum gleichen Ergebnis.

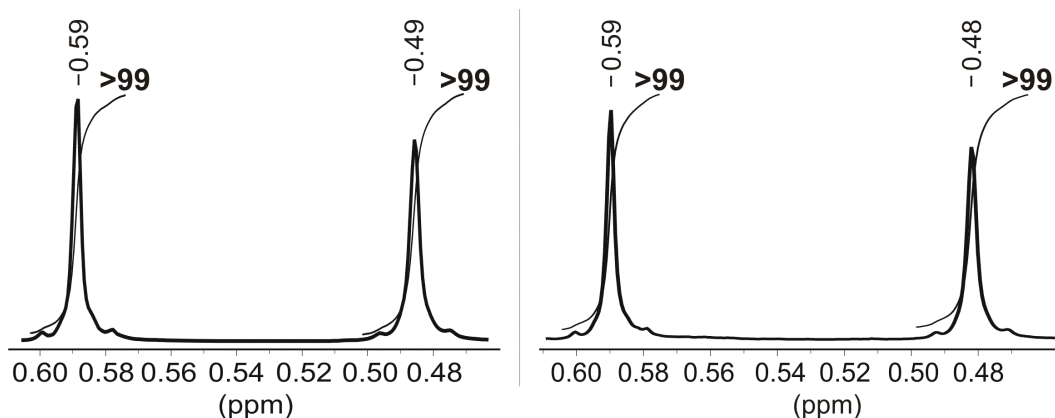


Abb. 4.34 Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure] von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**1**). Sowohl die direkte Umsetzung von **2** mit Chlormethyldiphenylsilan (links) als auch nach einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (rechts) führen zu dem gleichen Stereoisomer des hoch enantiomerenangereicherten Produktes **1**.

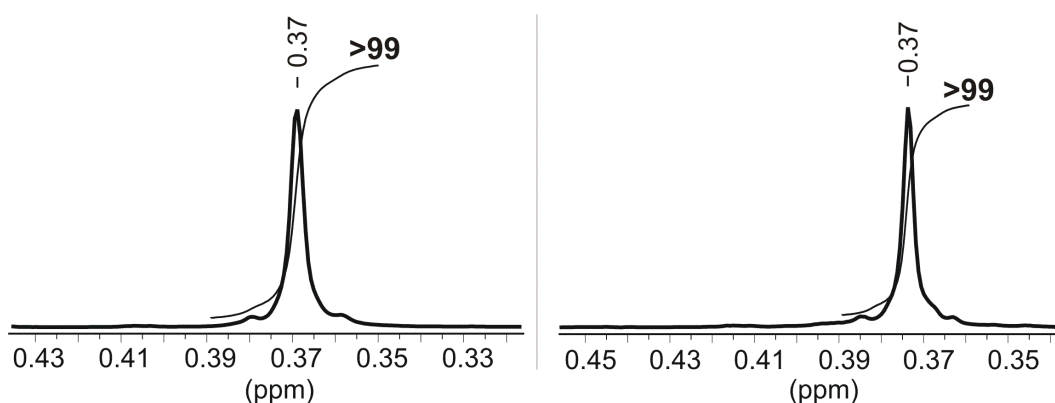


Abb. 4.35 Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure] von 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**127**). Sowohl die direkte Umsetzung von **2** mit Chlortrimethylsilan (links) als auch nach einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (rechts) führen zu dem gleichen Stereoisomer des hoch enantiomerenangereicherten Produktes **127**.

Tab. 4.16 Nach Abfangreaktion der Silyllithiumverbindung **2** mit Chlorsilanen ermittelte e.r.-Werte.

Reaktion in Schema 4.17	i	ii	iii	iv	v	vi
Elektrophil	Ph_2MeSiCl	$\text{Ph}_2\text{MeSiCl}^a$	Me_3SiCl	Me_3SiCl^a	Et_3SiCl	PhMe_2SiCl
Produkt	1	1	127	127	132	133
e.r.-Wert	> 99:1	> 99:1	> 99:1	> 99:1	$\leq 67:33^b$	$67:33^b$

^aNach Metathese mit 0.6 Äq. $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$; ^bAbfangreaktion ausgehend von einem Ansatz mit teilweise racemisierter Silyllithiumverbindung **2**.

Im Falle der Synthese des Disilans **133** konnte nur ein e.r.-Wert von 67:33 beobachtet werden (vgl. Abb. 4.36). Wie bereits beschrieben ergab sich dieser Wert durch die Abfangreaktion einer Lösung der teilweise racemisierten Silyllithiumverbindung **2** mit Chlordimethylphenylsilan (vgl. Reaktion vi in Schema 4.17). Aus dem gleichen Reaktionsansatz stammen auch Umsetzungen von **2** mit Chlortriethylsilan,

Chlortrimethylsilan und Chlormethyldiphenylsilan. Dabei konnte für die Abfangprodukte **1** und **127** ebenfalls ein e.r.-Wert von 67:33 beobachtet werden.

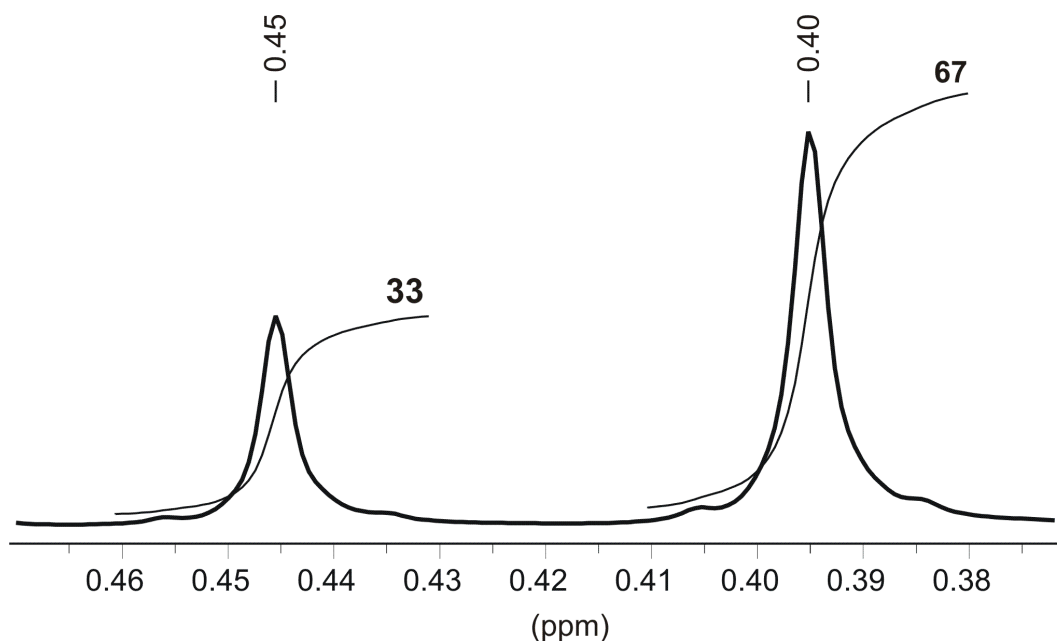


Abb. 4.36 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure] von 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**133**) dargestellt durch Abfangreaktion von **2** mit Chlordimethylphenylsilan.

Im Falle der Umsetzung von **2** mit Chlortriethylsilan zeigte sich bei der Analyse eine Überlagerung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, welche die exakte Bestimmung der e.r.-Werte unmöglich machte. Im Vergleich zur Reaktion von *rac*-**2** mit Chlortriethylsilan besteht jedoch eine sichtbare Anreicherung eines Enantiomers. Vor dem Hintergrund, dass die anderen Chlorsilane mit identischen Stereoselektivitäten reagieren, ist davon auszugehen, dass auch das Disilan **132** mit einem e.r.-Wert von maximal 67:33 gebildet wurde (vgl. Abb. 4.37). Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch kein erneuter Versuch unternommen die Disilane **132** und **133** mit höheren e.r.-Werten darzustellen.

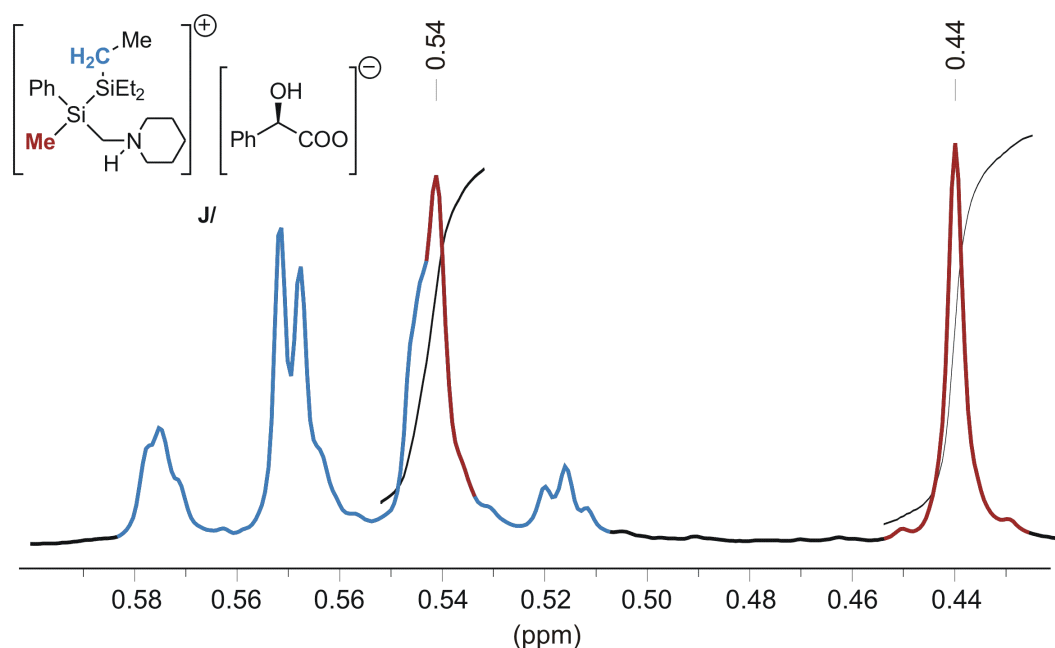


Abb. 4.37 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [aufgenommen in Gegenwart von 3 Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure] von 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**132**), dargestellt durch Abfangreaktion von **2** mit Chlortriethylsilan. Die Signale der Methylgruppe am Silicium (rot) und der Methylengruppe des Ethylrestes (blau) überschneiden sich.

Die Ergebnisse aus den Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit diversen Chlorsilanen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Umsetzungen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Chlormethyldiphenylsilan und Chlortrimethylsilan verlaufen sehr stereoselektiv unter Bildung der hoch enantiomerenangereicherten Disilane **1** und **127**
- Der Einschub einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ hat keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion.
- Die mäßigen Enantiomerenverhältnisse (e.r. = 67:33) der Produkte aus den Abfangreaktionen von **2** mit Chlortriethylsilan und Chlordimethylphenylsilan können durch die Verwendung einer teilweise racemisierten Lösung von **2** erklärt werden. Für 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**132**) gelingt es nicht, das Enantiomerenverhältnis zu bestimmen, da eine Überlappung entscheidender Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wurde. Da andere Chlorsilane mit dem gleichen Ansatz von **2** identische Stereoselektivität zeigen, beträgt der e.r.-Wert von **132** maximal 67:33.

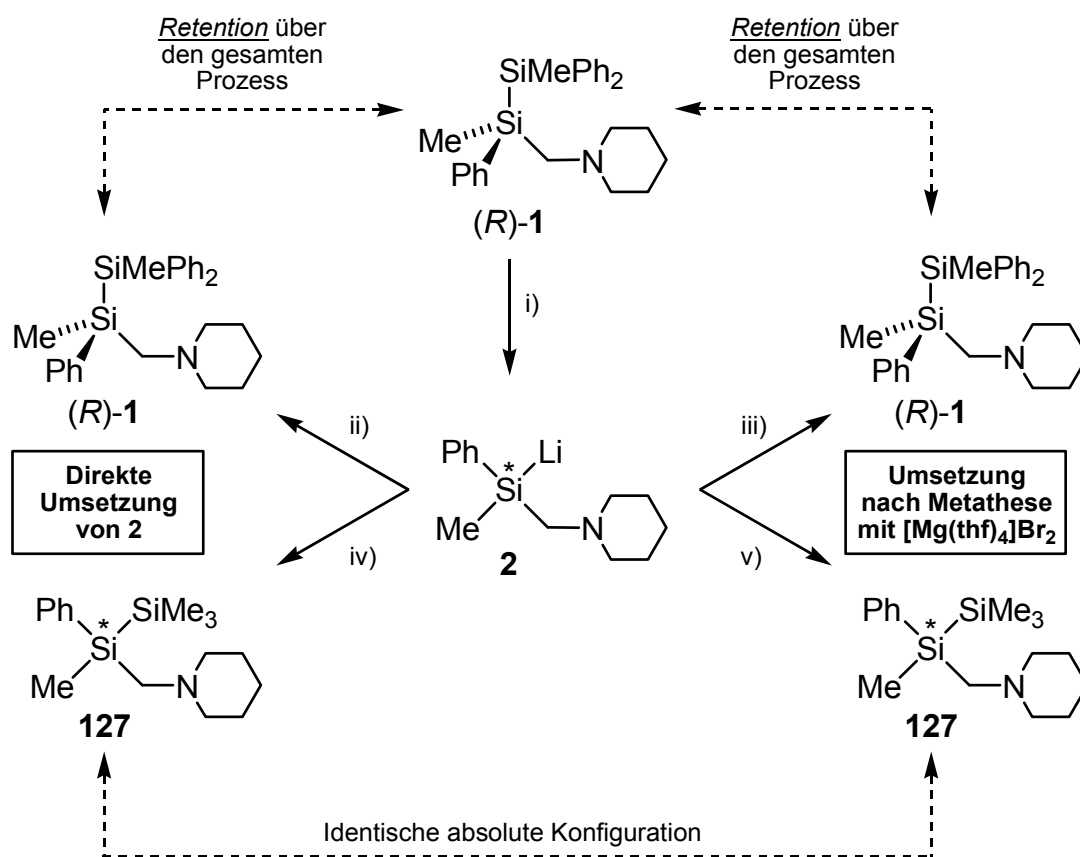
4.5.5 Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf von Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**

Die begrenzte Zahl an synthetischen Zugängen zu metallierten Silanen erklärt den bis heute geringen Anteil an enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen. Zwar gelang es *L. H. Sommer*, *R. J. P. Corriu* und *Y. Kawakami* mit den metallierten Silanen **23**, **25**, **42** und **45** derartige Verbindungen darzustellen (vgl. Kap 2.2), jedoch waren die von den Autoren durchgeführten Syntheserouten entweder nicht eindeutig oder die angewandte Analytik wies Schwächen und Unklarheiten auf. Darüber hinaus basieren wichtige von den Autoren getroffene Aussagen zum stereochemischen Verlauf der Reaktionen ihrer enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindungen auf Spekulationen

Die Verwendung des (Piperidinomethyl)-substituierten Disilans *rac*-**1** als Ausgangsverbindung hatte eine Reihe von Vorteilen. So ermöglichte, wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, das Stickstoff-Zentrum eine einfachere Trennung der Enantiomere der direkten Vorstufe der Silyllithiumverbindung. Ebenfalls konnte mit Hilfe dieses Zentrums die Enantiomerenreinheit der Reaktionsprodukte der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** bestimmt werden (vgl. Kap. 4.5.3 und 4.5.4). Auch für die ausgehend vom hoch enantiomerenangereicherten Disilan (*R*)-**1** bzw. (*S*)-**1** dargestellte Silyllithiumverbindung **2** ist die (Piperidinomethyl)gruppe sehr wichtig, da das Lithium-Zentrum durch eine intra- oder intermolekulare Koordination stabilisiert werden kann (vgl. Kap. 1.2). Damit wäre die Ablösung des Metalles energetisch ungünstiger, was die Inversion der Konfiguration über ein Silyl-Anion zusätzlich erschweren würde. Die Festkörperstruktur von (**2**·THF)₂ und die Ergebnisse der NMR-Untersuchung der Silyllithiumverbindung **2** in Toluol-*d*⁸ haben eindeutige Belege für die Beteiligung des Stickstoff-Zentrums beim Aufbau von Dimeren geliefert (vgl. Kap. 4.4). Durch diese, auf der (Piperidinomethyl)gruppe basierenden Merkmale unterscheidet sich die Silyllithiumverbindung **2** grundlegend von anderen, bereits in der Literatur beschriebenen enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindungen.

Für die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** ist die (Piperidinomethyl)gruppe eine

gut geeignete Sonde. Ausgehend von hoch enantiomerenangereichertem **2**, dargestellt durch Si–Si-Bindungspaltung des Disilans (*R*)-**1** (Reaktion i in Schema 4.18, Durchführung vgl. exemplarische Darstellung von **2** in Kap. 4.5.1), wurden Abfangreaktionen mit Chlortrimethyl- und Chlormethyldiphenylsilan durchgeführt. Die Disilane (*R*)-**1** und **127** waren sowohl durch die direkte Umsetzung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit diesen Chlorsilanen (Reaktionen ii und iv in Schema 4.18) als auch nach einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (Reaktionen iii und v in Schema 4.18) zugänglich.



- i) 2 Li, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 4.5 h, – Ph_2MeSiLi
 ii) 1.2 Ph_2MeSiCl , $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
 iii) 1) 0.6 $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$, $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 2) 1.2 Ph_2MeSiCl , $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
 iv) 1.2 Me_3SiCl , $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$
 v) 1) 0.6 $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$, $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 2) 1.2 Me_3SiCl , $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$

Schema 4.18

Nach Reinigung durch einen „Ethernengang“^[154] wurden die isolierten Produkte in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des auf zwei verschiedenen Reaktionswegen (direkte Umsetzung von **2** in Schema 4.18

links; Umsetzung nach Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ in Schema 4.18 rechts) dargestellten Disilans **127** zeigte die identische absolute Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum (Schema 4.18 unten). Allerdings misslangen mehrere Versuche, Derivate des Disilans **127** in Form von Einkristallen zu isolieren. Daher konnte die absolute Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum in **127** nicht durch anomale Röntgenbeugung bestimmt werden.

Im Falle der Umsetzung von **2** mit Chlormethyldiphenylsilan konnte bei der Untersuchung der Produkte der verschiedenen Reaktionswege (Si–Si-Bindungsspaltung und direkte Umsetzung: Reaktionen i und ii in Schema 4.18; Si–Si-Bindungsspaltung, Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ und Abfangreaktion: Reaktionen i und iii in Schema 4.18) **identische absolute Konfiguration** (*R*) am stereogenen Silicium-Zentrum festgestellt werden. Darüber hinaus ergab der Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangsverbindung, dass die Konfiguration am Silicium-Zentrum vor der Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium (Reaktion i) und nach den Abfangreaktionen mit Chlormethyldiphenylsilan (Reaktionen ii oder iii) identisch ist (Schema 4.18 oben). Damit verlaufen die **Gesamtreaktionen** beider Reaktionswege in Schema 4.18 **unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum**.

An dieser Stelle muss betont werden, dass die durchgeführten Untersuchungen keine Aussage über den stereochemischen Verlauf der Teilreaktionen und damit über die absolute Konfiguration der Silyllithiumverbindung **2** zulassen. Im Falle der anderen literaturbekannten enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindungen **23** und **42** nahmen *L. H. Sommer* bzw. *Y. Kawakami* den stereochemischen Verlauf für die Bildungsreaktion der Silyllithiumverbindungen mit Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum an.[10,12]

Um das enantiomerenangereicherte Disilan (*R*)-**1** unter Retention der Konfiguration für die Gesamtreaktion (vgl. Schema 4.18 oben) zu bilden, können beide Einzelschritte, nämlich die Si–Si-Bindungsspaltung (Reaktion i in Schema 4.18) und die Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan (Reaktion ii) entweder unter Retention oder unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum verlaufen. Auch der Einschub einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ in den Reaktionsverlauf bringt keine Klärung dieser Fragestellung. Es ist also nicht sicher, ob die *in situ* aus **2** generierte Silylmagnesiumverbindung nach einem analogen Reaktionsverlauf wie die Silyllithiumverbindung **2** reagiert.

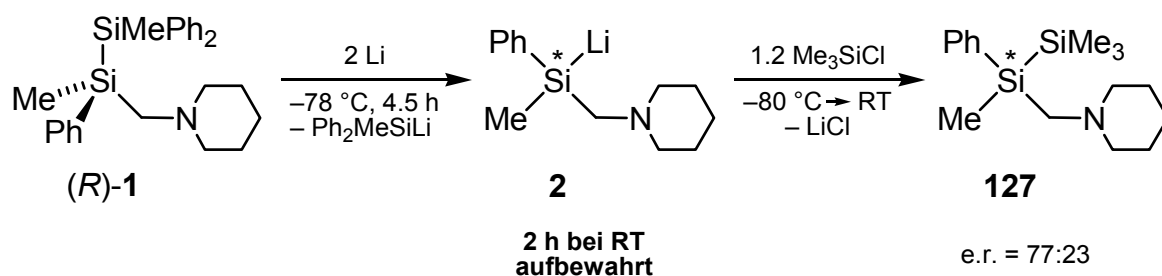
Die exakte Aufklärung des stereochemischen Verlaufs aller Einzelschritte wäre nur durch erheblich größeren Aufwand möglich. Dazu müsste zunächst die absolute Konfiguration der Silyllithiumverbindung **2**, vorzugsweise durch anomale Röntgenbeugung, aufgeklärt werden. Im Anschluss daran müsste der für die Bestimmung der Konfiguration verwendete Kristall von **2** aufgelöst und mit einem Chlorsilan abgefangen werden, um durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure den Bezug zu den in Schema 4.18 beschriebenen Ergebnissen herzustellen. Alternativ könnte auch die spezifische Drehung einer Lösung röntgenstrukturanalytisch vermessener Einkristalle von **2** bestimmt werden und mit der spezifischen Drehung der Gesamtmenge von **2** verglichen werden. Jedoch dürfte sich die Bestimmung des Drehwertes der in hohem Maße sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Silyllithiumverbindung **2** als schwierig erweisen. Da alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche, die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** in Form von Einkristallen zu erhalten, misslangen, wurde von einer Bestimmung des Drehwertes von **2** abgesehen.

Dennoch gilt ein Reaktionsverlauf unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum für alle Einzelschritte (Si–Si-Bindungsspaltung, ggf. Metathese und Abfangreaktion) als wahrscheinlich, da die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** in Substitutionsreaktionen mit Chlorsilanen (z. B. Reaktionen ii und iii in Schema 4.18) als Nucleophil fungiert und diese Reaktionen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artig unter Inversion der Konfiguration am elektrophilen Reaktionszentrum (z. B. das Silicium-Zentrum eines verwendeten Chlorsilans) verlaufen. Darüber hinaus konnten bei den Reaktionen mit Chlorsilanen im Gegensatz zu Organylhalogendien keine Anzeichen für die Konkurrenz durch einen Halogen-Metall-Austausch, der zur Bildung von Nebenprodukten und zur Verminderung der Stereoselektivität führt, gefunden werden.

4.5.6 Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**

Bei den ersten Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** konnten die in parallelen Abfangreaktionen mit verschiedenen Chlorsilanen (vgl. Kap. 4.5.4) gebildeten Disilane nur mit einem mäßigen e.r.-Wert von 67:33 isoliert werden. Da alle Produkte die gleiche Enantio-

merenreinheit aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, dass die Art der Chlor-silane keinen Einfluss auf die Stereoselektivität hat. Daher wurde davon ausgegangen, dass die Enantiomerenverhältnisse durch eine teilweise Racemisierung der Silyllithiumverbindung verursacht werden. Im Rahmen von Voruntersuchungen zur Evaluierung der konfigurativen Stabilität der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** wurde eine frisch dargestellte Lösung von **2** ($c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) über einen Zeitraum von zwei Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend mit Chlortrimethylsilan bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ abgefangen. Nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“[154] wurde das isolierte Produkt **127** in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich eine signifikante Abnahme des e.r.-Wertes von größer 99:1 auf 77:23 (Schema 4.19).



Schema 4.19

Dieser Sachverhalt deckt sich mit Ergebnissen von *Y. Kawakami et al.*, die für das lithiierte Silan (*S*)-**42** in THF eine rasche Abnahme der e.r.-Werte innerhalb einer Stunde bei Temperaturen zwischen -50 und $0 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachteten. Jedoch fehlen bei den Untersuchungen von *Y. Kawakami* wichtige Angaben, wie z. B. die Konzentration der Silyllithiumverbindung (*S*)-**42** in Lösung (vgl. Kap. 2.2.3).[12]

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, wird die Enantiomerisierung chiraler metallierter Silane in Lösung in Übersichtsartikeln[3,23,24] wie auch in Lehrbüchern[7,25] als die Inversion eines solvens-separierten Silyl-Anions in Form einer monomolekularen Reaktion 1. Ordnung angesehen. Jedoch stellt dieser Mechanismus (im Folgenden Mechanismus I genannt) nur einen von drei möglichen Reaktionsverläufen dar. Daneben ist auch eine Enantiomerisierung unter Beteiligung eines zweiten Metallkations (Mechanismus II) oder die Inversion der Silylmetallverbindung ohne Bindungsbruch über einen quadratisch-planaren Übergangszustand (Mechanismus III) denkbar. Bevor eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgt, werden

zunächst diese drei Mechanismen vorgestellt. Die Präsentation der Reaktionsverläufe erfolgt ausschließlich am Beispiel von Silyllithiumverbindungen, prinzipiell sind derartige Abläufe jedoch auch für Silylmetallverbindungen anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle denkbar.

Inversion über ein solvens-separiertes Silyl-Anion (Mechanismus I)

Bei der Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen über diesen Mechanismus (vgl. Kap. 2.3.1) wird im ersten Schritt (a) nach dem Aufbruch möglicher Aggregate die Silicium–Lithium-Bindung der Silyllithiumverbindung vom Typ **B** gespalten und das solvens-separierte Ionenpaar **H** entsteht. Dieser Prozess verläuft im Prinzip bimolekular, da das Lithium-Kation vollständig solvatisiert werden muss. Da jedoch das Lösungsmittel im großen Überschuss vorliegt, ist dieser Schritt nur von der Konzentration der Silyllithiumverbindung abhängig und damit pseudo-monomolekular. Die anschließende monomolekulare Inversion von **H** über den planaren Übergangszustand **I** (Schritt b) zum enantiomeren Ionenpaar *ent*-**H** verläuft nach einer reversiblen Reaktion erster Ordnung (Schritt c). Zuletzt wird in einem bimolekularen Schritt (d) die Silicium–Lithium-Bindung aus dem solvatisierten Lithium-Kation und dem invertierten Anion gebildet (Abb. 4.38).

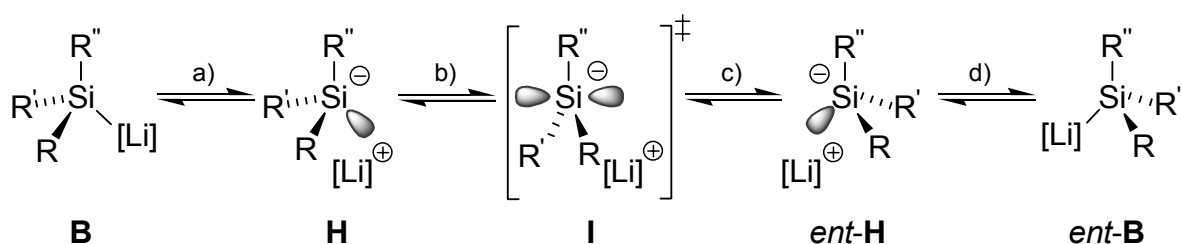


Abb. 4.38 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane (R, R', R'' = Organyl) über ein solvens-separiertes Ionenpaar (Mechanismus I) nach J. B. Lambert.[21,22]

Inversion unter Beteiligung eines zweiten Metall-Kations (Mechanismus II)

Ebenfalls denkbar ist eine Enantiomerisierung unter Beteiligung eines zweiten Metall-Kations. Dabei kommt es zunächst in einem bimolekularen Reaktionsschritt (a) zur Annäherung eines solvatisierten Lithium-Kations an die Silyllithiumverbindung **B** unter Ausbildung der Zwischenstufe **Z**. Die Umwandlung von **Z** über den planaren

kationischen Übergangszustand **AA** (Schritt b) in die enantiomere Zwischenstufe *ent-Z* (Schritt c) stellt ebenfalls eine reversible Reaktion erster Ordnung dar. Abschließend erfolgt der Zerfall in die enantiomere Silyllithiumverbindung *ent-B* und ein solvatisiertes Lithium-Kation (Schritt d; Abb. 4.39).

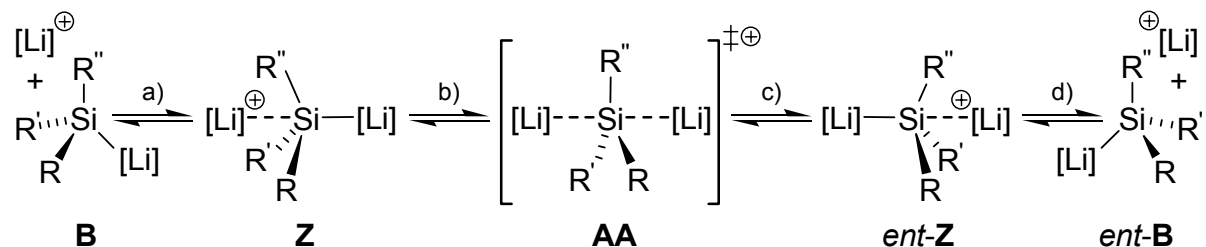


Abb. 4.39 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane (R, R', R'' = Organyl) unter Beteiligung eines zweiten solvatisierten Lithium-Kations (Mechanismus II).

Dieser Mechanismus kann jedoch auch konzertiert ohne Beteiligung der Zwischenstufe **Z** verlaufen. Dabei ist die Bildung des Übergangszustandes **AA** auf jeden Fall ein bimolekularer Reaktionsschritt.

Inversion über quadratisch-planaren Übergangszustand (Mechanismus III)

Die dritte Möglichkeit der Enantiomerisierung metallierter Silane kommt ohne einen Bindungsbruch aus. Damit gehorcht sie als einzige einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für reversible Reaktionen. Hier invertiert die Silyllithiumverbindung **B** direkt über den quadratisch-planaren Übergangszustand **AB** (Schritt a) zur entsprechenden enantiomeren Silyllithiumverbindung *ent-B* (Schritt b; Abb. 4.40).

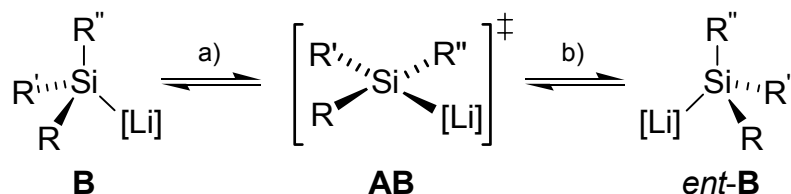


Abb. 4.40 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane (R, R', R'' = Organyl) über einen quadratisch-planaren Übergangszustand (Mechanismus III).

Für den Ablauf der Enantiomerisierung ist eine Reihe von Prozessen wichtig, welche im Folgenden aufgezählt und dem entsprechenden Mechanismus zugeordnet werden.

Monomer/Dimer-Gleichgewicht: Alle beschriebenen Mechanismen der Enantiomerisierung müssen mit einer monomeren Silyllithiumverbindung vom Typ **B** beginnen. Die Analyse der Festkörperstruktur von $(\mathbf{2}\cdot\text{THF})_2$ (vgl. Kap. 4.4.2) zeigt, dass die Silyllithiumverbindung **2** prinzipiell in der Lage ist, dimere Strukturen auszubilden, wobei sich diese durch die Anwesenheit von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) von den Festkörperstrukturen unterscheiden könnten. Jedoch ist ein bevorzugtes Vorliegen von dimeren Silyllithiumverbindungen in THF auf Basis der NMR-Untersuchung für die Silyllithiumverbindung **2** (vgl. Kap. 4.4.3) und den Ergebnissen früherer NMR-Experimente anderer Arbeitsgruppen (vgl. Kap. 2.3.1) auszuschließen.

Metallablösung: Im Festkörper und in Lösung wird das Metall-Zentrum von Silylmetallverbindungen üblicherweise durch Solvens-Moleküle koordinativ abgesättigt, wie vor allem die Festkörperstrukturen solcher Verbindungen zeigen (vgl. Kap. 2.3.2 und 4.4.1). Für eine Ablösung des Metall-Kations werden weitere Solvensmoleküle benötigt, um die letzten Koordinationsstellen zu besetzen. Daher sollte die Metallablösung ein bimolekularer Reaktionsschritt sein. Jedoch liegen Silylmetallverbindungen, wie **2**, in Lösung in einem deutlichen Überschuss an THF vor, so dass die Reaktion pseudo-monomolekular wird. In Mechanismus I ist die Metallablösung wichtig für die Bildung solvens-separierter Ionenpaare, während durch diesen Prozess in Mechanismus II die benötigten solvatisierten Metall-Kationen generiert werden.

Planarisierung: Für die Erzeugung eines quadratisch-planaren Übergangszustandes in Mechanismus III ist es nötig, dass die Silyllithiumverbindung vollständig planar vorliegen kann. Dabei darf es jedoch zu keinem Bindungsbruch kommen.

In allen bisherigen Arbeiten zur Enantiomerisierung und Stabilität der Konfiguration von Silylmetallverbindungen durch andere Autoren wird bevorzugt ein Ablauf über Mechanismus I diskutiert. In manchen Fällen wird der Reaktionsverlauf sogar auf die reversible Inversion eines Silyl-Anions reduziert, wodurch energetisch wichtige Prozesse, wie das Monomer/Dimer Gleichgewicht oder die Metallablösung, vernachlässigt werden. Experimentell kann jedoch nur die Energie für den gesamten Enantiomerisierungsprozess ermittelt werden. Im Rahmen von dynamischen NMR-Untersuchungen (DNMR) konnten *Lambert et al.* und *Tamao et al.* bei ihren Systemen keine Anzeichen für eine Inversion der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum beobachten. Daher war es ihnen möglich, eine Mindestenergie für die Enantiomerisierung ihrer Silyllithiumverbindungen zu bestimmen, ohne den genauen

Ablauf der Vorgänge in Lösung zu kennen (*J. B. Lambert*: Lithiodiisopropylphenylsilan $E > 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [21,22]; *K. Tamao*: 1,3-Diaza-1,3-diisopropyl-2-lithio-2-phenyl-2-silacyclohexan: $E > 82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [20]). *Lambert et al.* betonen jedoch, dass im Falle der experimentellen Beobachtung einer Inversion zusätzlich noch die Molekularität des Reaktionsverlaufes ermittelt werden muss, um andere mögliche Mechanismen ausschließen zu können. *C. Marschner* gelang es, in neueren DNMR-Untersuchungen an Silyl-substituierten Silylmetallverbindungen, eine Inversion der Konfiguration zu beobachten.[112] Dabei zeigte sich, dass die Silyl-Substituenten, wie bereits durch quantenchemische Berechnungen an Silyl-Anion-Modellsystemen postuliert (vgl. Kap. 2.3.1), die Inversionsbarriere (E_A) senken. Auch die Art des Metalles hat entscheidenden Einfluss auf die Größe von E_A . Jedoch sind die von *C. Marschner et al.* durchgeführten Experimente lückenhaft und die ermittelten Energiewerte wurden fälschlicherweise mit der Inversionsbarriere eines Silyl-Anions gleich gesetzt. Damit war kein quantitativer Vergleich der Werte von E_A möglich. Auch die bekannten quantenchemischen Studien anderer Autoren zur Enantiomerisierung untersuchen ausschließlich nur die Inversion eines freien Silyl-Anions. Für eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse aller Untersuchungen siehe Kap. 2.3.1.

Aufgrund der Vielzahl der Einzelschritte der vorgestellten Mechanismen I und II können für eine experimentelle Analyse keine einzelnen Schritte, sondern nur ausgewählte energetische Extremfälle dieser Mechanismen angenommen und anschließend untersucht werden. In den beiden im Folgenden diskutierten Näherungen verläuft die Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen in der Hauptsache nach dem Gesetz einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung (vgl. Abb. 4.41). Nach dieser Gesetzmäßigkeit verhält sich bereits Mechanismus III, so dass hier keine Vereinfachungen nötig sind.

- **Inversion ist geschwindigkeitsbestimmend.** In diesem Fall ist die Inversion des solvens-separierten Ionenpaars **H** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Enantiomerisierung, während die Metallablösung keine Rolle spielt, da eine sehr labile Silicium–Metall-Bindung zum fast ausschließlichen Vorliegen des solvens-separierten Ionenpaars **H** führt.
- **Metallablösung ist geschwindigkeitsbestimmend.** Im anderen Fall verläuft die Metallablösung wegen einer starken Silyl-Metall-Bindung nur sehr lang-

sam. Das gebildete solvens-separierte Silyl-Anion besitzt eine sehr niedrige Inversionsbarriere.

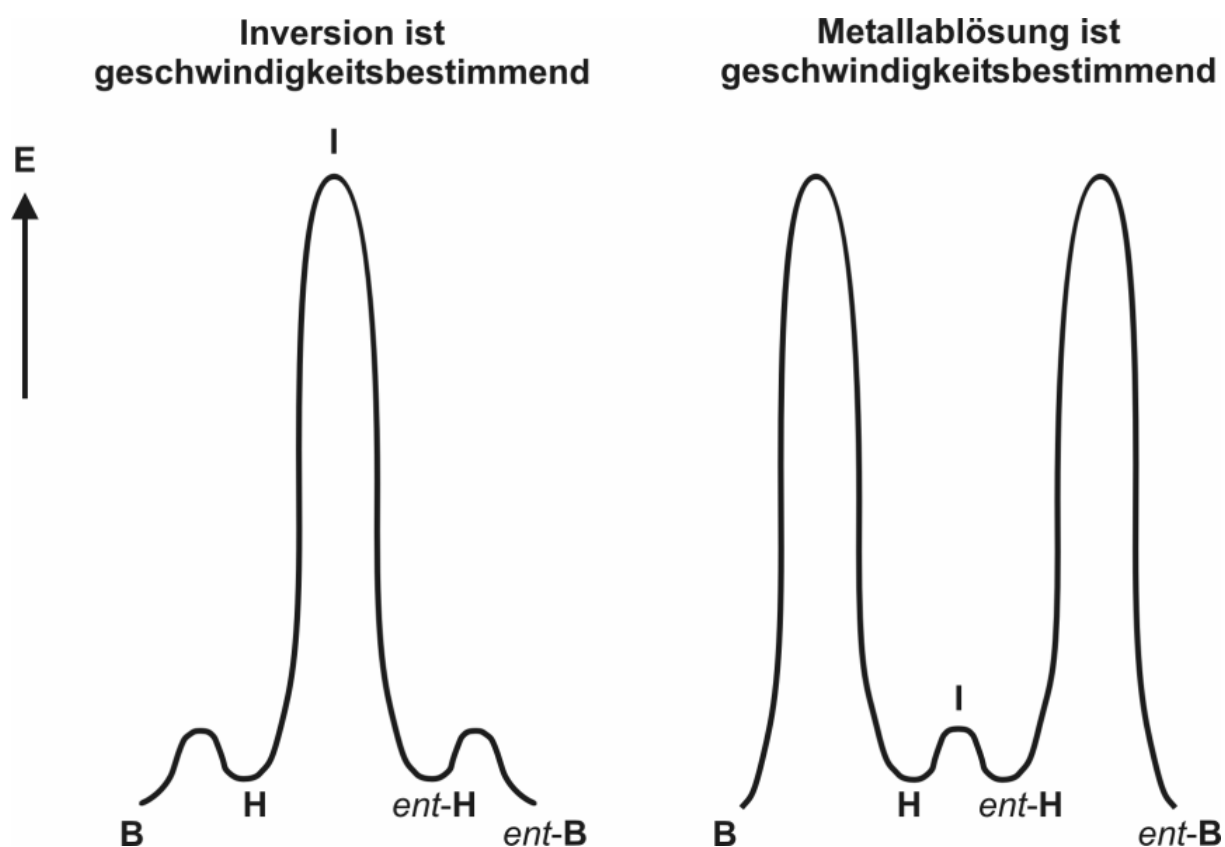


Abb. 4.41 Energieprofile der Näherungen von Mechanismus I.

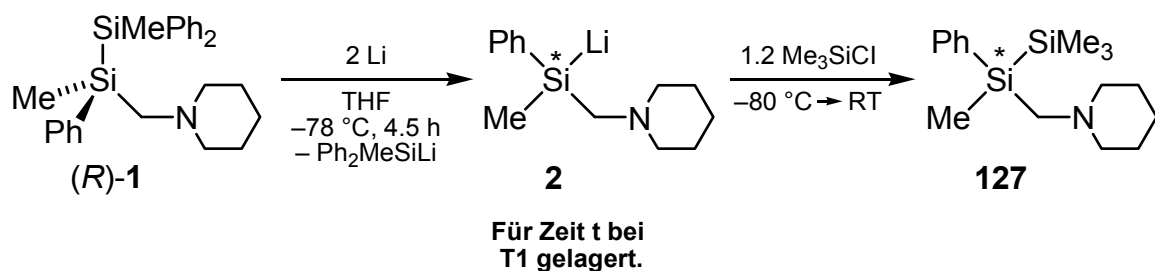
Für Mechanismus II gibt es keine einfachen Näherungen, da die Konzentration der Metall-Kationen direkt mit der Konzentration der Silylmetallverbindung zusammenhängt. Daher wird dieser Mechanismus erst später im Detail diskutiert.

Beim Vorliegen von Mechanismus III oder von einem der beiden Extremfälle von Mechanismus I müsste sich in einer experimentellen Untersuchung zeigen, dass die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der Racemisierung unabhängig von der Ausgangskonzentration der eingesetzten Silyllithiumverbindung ist. Für die Untersuchung der konfigurativen Stabilität wurden daher Lösungen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit der in Kap. 4.5.1 beschriebenen Methode dargestellt, in mehrere Portionen aufgeteilt und mit diesen Proben wie folgt verfahren:

Einstellen der gewünschten Konzentration (c_{SiLi}) in ausgewählten Portionen von **2** durch zusätzliches Verdünnen mit THF (1); Lagerung der Lösungen bei Raumtemperatur oder bei 0°C über einen definierten Zeitraum (2)

Anschließend wurden die einzelnen Portionen mit Chlortrimethylsilan abgefangen, durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] gereinigt und die Enantiomerenverhältnisse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure bestimmt [Für Untersuchungen ausgehend von (*S*)-**1** wurde (*S*)-Mandelsäure verwendet] (vgl. Schema 4.20; Tab. 4.17).

Um auszuschließen, dass die Silyllithiumverbindung **2** bereits während der Darstellung racemisiert, wurde bei jeder Untersuchung vor dem Einstellen von Temperatur und Konzentration eine Probe der Lösung entnommen, mit Chlortrimethylsilan abgefangen und das Enantiomerenverhältnis bestimmt.



Schema 4.20

Tab. 4.17 Zusammenfassung der Experimente zur Untersuchung der konfigurativen Stabilität der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**.

Reaktion Nr.	c_{SiLi} [mol·l ⁻¹]	Temperatur T1 [°C]	Dauer bei T1 [h]	e.r.
1	0.24	RT	0.5	95:5
2	0.24	RT	1.0	85:15
3	0.24	RT	2.0	67:33
4	0.24	RT	4.0	<i>rac</i> ^a
5	0.05	RT	0.5	99:1
6	0.05	RT	1.0	98:2
7	0.05	RT	2.0	91:9
8	0.05	RT	4.0	65:35
9	0.24	0	3.0	75:25
10	0.24	0	6.0	64:36
11	0.24	0	9.0	<i>rac</i> ^a
12	0.36	RT	1.0	71:29
13	0.36	RT	2.0	54:46 ^a
14	0.36	RT	3.0	<i>rac</i> ^a
15	0.07	RT	1.0	86:14
16	0.07	RT	2.0	70:30

^a Deutlicher Anteil an Zersetzungsprodukt gefunden.

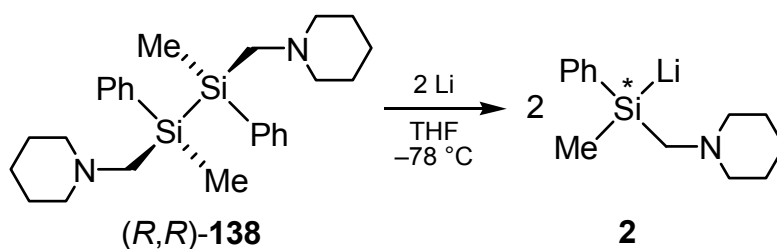
Aus den erhaltenen Messpunkten (vgl. Tab. 4.17) wurde zunächst versucht, für die Kinetik der ablaufenden Racemisierungsreaktion eine Gesetzmäßigkeit aufzustellen, um diese dann mit der Annahme einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung zu vergleichen. Dafür muss der Endpunkt der vollständigen Racemisierung von **2** möglichst exakt bestimmt werden, was jedoch nicht gelang. So konnten nach längerer Standzeit bei Raumtemperatur und bei 0 °C signifikante Mengen an einem undefinierten Zersetzungsprodukt (möglicherweise ähnlich der Zersetzung von Lithiumalkylen mit Ethern vgl. Kap. 4.2.1) detektiert werden (vgl. e.r.-Werte der Reaktionen 4, 11, 13 und 14 in Tab. 4.17). Daher wurde versucht, eine Einschätzung über den vorliegenden Mechanismus aus den Halbwertszeiten der Racemisierung zu gewinnen. Im Falle der Racemisierungsreaktion, ausgehend von einer hoch enantiomerenangereicherten Verbindung, ist die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) mit dem Erreichen eines e.r.-Wertes von 75:25 verstrichen. Zwar müsste für die exakte Bestimmung von $t_{1/2}$ die genaue Art des Reaktionsverlaufs, seine Gesetzmäßigkeit und die Geschwindigkeitskonstante k bekannt sein, jedoch lässt sich die Halbwertszeit aus den ermittelten e.r.-Werten ausreichend genau abschätzen, um eine Diskussion zu ermöglichen. So liegt $t_{1/2}$ für eine Lösung von **2** der Ausgangskonzentration $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ zwischen einer und zwei Stunden (vgl. e.r.-Werte der Reaktionen 2 und 3 in Tab. 4.17). Eine im selben Reaktionsansatz dargestellte Lösung von **2** mit niedrigerer Ausgangskonzentration von $c_{\text{SiLi}} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ zeigt jedoch eine deutlich längere Halbwertszeit von zwischen zwei und vier Stunden (vgl. e.r.-Werte der Reaktionen 7 und 8 in Tab. 4.17). Diese Beobachtung gilt auch für den Vergleich bei Lösungen von **2** mit den Konzentrationen $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0.07 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Hier liegt $t_{1/2}$ für die konzentriertere Probe unterhalb einer Stunde und für die verdünnte Lösung deutlich oberhalb einer Stunde (vgl. e.r.-Werte der Reaktion 12 mit 15 und 16 in Tab. 4.17). Damit kann eindeutig belegt werden, dass die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Racemisierung von der Ausgangskonzentration von **2** in Lösung abhängt. Dadurch ergeben sich für den Mechanismus der Enantiomerisierung von **2** die folgenden Konsequenzen:

- Die Enantiomerisierung von **2** verläuft nicht über Mechanismus III.
- Keiner der beiden angenommenen Extremfälle von Mechanismus I (Bevorzugung der Inversion oder der Metallablösung) liegt vor.

Daneben zeigte sich, wie erwartet, eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. So racemisiert **2** bei 0 °C deutlich langsamer als bei Raumtemperatur. Die Halbwertszeit der Racemisierung ist hier erst nach drei Stunden erreicht (vgl. e.r.-Werte der Reaktionen 9 und 10 in Tab. 4.17).

Mit diesem Ergebnis verbleiben folgende mögliche Fälle für den Reaktionsverlauf der Enantiomerisierung von **2**. Entweder verläuft diese Reaktion gemäß Mechanismus I über ein solvens-separiertes Ionenpaar, wobei die Schritte der Metallablösung und der Inversion ähnliche Aktivierungsbarrieren aufweisen, oder es liegt Mechanismus II unter Beteiligung eines zweiten Metall-Kations vor.

Wie kann experimentell zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterschieden werden? Ein Problem dabei ist, dass Mechanismus II einen sehr komplexen Ablauf hat, da hier die Konzentration solvatisierter Lithium-Kationen direkt mit der Konzentration der Silyllithiumverbindung **2** oder dem ebenfalls in Lösung vorhandenen Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) zusammenhängt. Um den Einfluss der zweiten Silyllithiumverbindung **3** auf den Verlauf der Racemisierung auszuschließen, wurde angestrebt, das symmetrische Disilan **138** (vgl. Schema 4.21) zu synthetisieren. Ausgehend von hoch enantiomerenangereichertem (*R,R*)-**138** bzw. (*S,S*)-**138** sollte es möglich sein, durch Si–Si-Bindungsspaltung die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** als einziges lithiiertes Silan in Lösung zu erhalten (vgl. Schema 4.21). Jedoch gelang es nicht, **138** in hoch enantiomerenangereicherter Form darzustellen, da die gewählten Synthesewege entweder zu untrennbaren Produktgemischen verschiedener Disilane oder zu einem Gemisch aller möglichen Stereoisomere von **138** führten. Eine Trennung der Stereoisomere von **138** wurde aufgrund der erhöhten Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Feuchtigkeit nicht durchgeführt. Die ausführliche Diskussion zur Darstellung und den Eigenschaften von **138** findet sich in Kap. 4.7.



Schema 4.21

Nachdem für die Bildung der Zwischenstufe **Z** eine ausreichend hohe Konzentration an solvatisierten Lithium-Kationen notwendig ist, sollte die externe Zugabe eines Lithiumsalzes das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben und damit zur verstärkten Bildung von **Z** führen. Bei Vorliegen von Mechanismus II sollte damit die Geschwindigkeit der Enantiomerisierung von **2** deutlich zunehmen. Falls die Enantiomerisierung von **2** über den Mechanismus I verläuft, sollte eine Erhöhung der Konzentration an Lithium-Kationen zur verstärkten Rückbildung der Silyllithiumverbindung **2** führen, da hier das Gleichgewicht der Metallablösung zurück auf die Seite der Ausgangsverbindung **2** verschoben wird. Bei einer Zugabe eines externen Lithium-Salzes, wie z. B. Lithiumbromid, kann jedoch die unerwünschte Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit eines weiteren Anions nicht ausgeschlossen werden, weshalb von dieser Untersuchung abgesehen wurde.

Um einen Eindruck von den Energien der Prozesse der Mechanismen I und II zu gewinnen, wurde versucht, einzelne Zwischenstufen der beiden Reaktionsverläufe mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen in der Gasphase an vereinfachten Modellsystemen zu lokalisieren. Um die Situation in Lösung mit ausreichender Genauigkeit beschreiben zu können, müssen Modelle für metallierte Silane entweder mit einer ersten Koordinationssphäre von Solvens-Molekülen am Lithium-Zentrum oder unter Verwendung eines Solvensmodelles, wie z. B. dem *Conductor-like Polarizable Continuum Model* (CPCM), berechnet werden. Bereits publizierte Arbeiten anderer Autoren erfüllen diese Voraussetzung nicht, sondern diskutieren teilweise unrealistische Strukturen.[108]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der formale Energiebedarf der Metallablösung durch eine Energie-Optimierung der solvatisierten Silyllithiumverbindung $\text{Me}_3\text{SiLi}\cdot 3 \text{ Me}_2\text{O}$ (**27**·3 Me_2O), des freien Trimethylsilyl-Anions (**140**) und des solvatisierten Lithium-Kations $[\text{Li}(\text{OMe}_2)_4]^+$ (**141**) berechnet (vgl. Abb. 4.42). Die benötigte Energie beträgt $381 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedoch ist diese Größe lediglich ein Rechenwert, da sich der real in Lösung ablaufende Prozess durch diese Methode nicht beschreiben lässt. Bei der folgenden vergleichenden Diskussion der beiden Mechanismen kann der Teilschritt der Metallablösung vernachlässigt werden. Die Inversionsbarriere E_A des Trimethylsilyl-Anions (**140**) beträgt, wie bereits in Kap. 4.4.1 bestimmt, $198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Tab. 4.18).

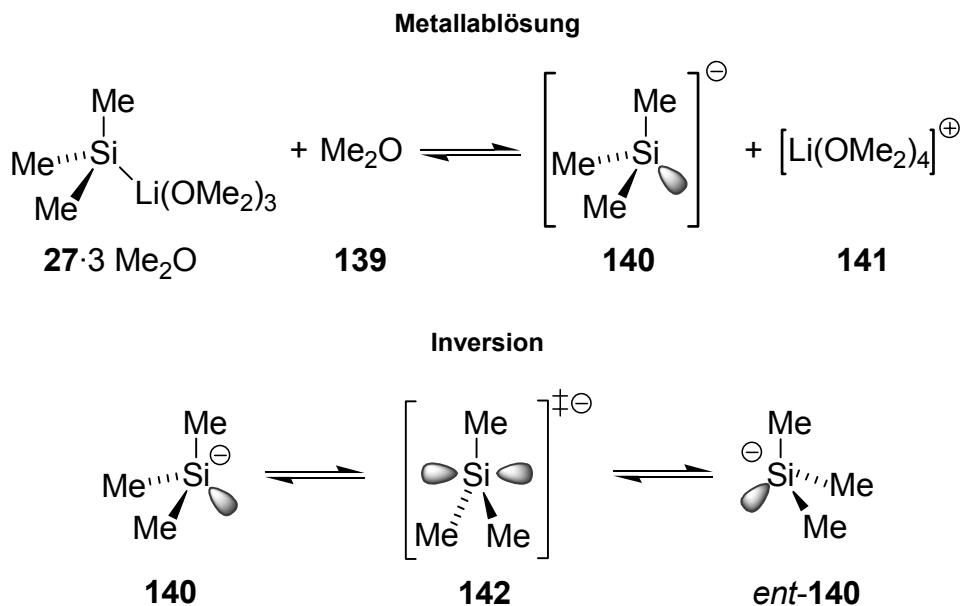


Abb. 4.42 Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen [B3LYP/6-31+G(d)] untersuchte Einzelschritte von Mechanismus I.

Auch für Mechanismus II konnten wichtige stationäre Punkte lokalisiert und deren Energien miteinander verglichen werden (vgl. Abb. 4.43). Die Metallablösung verläuft hier analog zu Mechanismus I. Die anschließende Ablösung eines Moleküls Dimethylether (**139**) vom solvatisierten Lithium-Kation **141** benötigt weitere $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und führt zum Kation **143**. Jedoch werden durch die Bildung der Zwischenstufe **144** aus **27·3 Me₂O** und **143** wiederum $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gewonnen, was die für die Ablösung eines Ethermoleküls benötigte Energie im Schritt zuvor knapp übersteigt. Ausgehend von der Zwischenstufe **144** gelang es, den Übergangszustand **145** einer Inversion am Silicium-Zentrum zu lokalisieren, wobei die relevante negative Frequenz in Richtung des Reaktionspfades zeigt. Die Inversionsbarriere E_A für die Umwandlung von **144** in die enantiomere Verbindung *ent*-**144** beträgt $152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist damit deutlich niedriger als E_A für das freie Trimethylsilyl-Anion ($198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Abb. 4.43, Tab. 4.18).

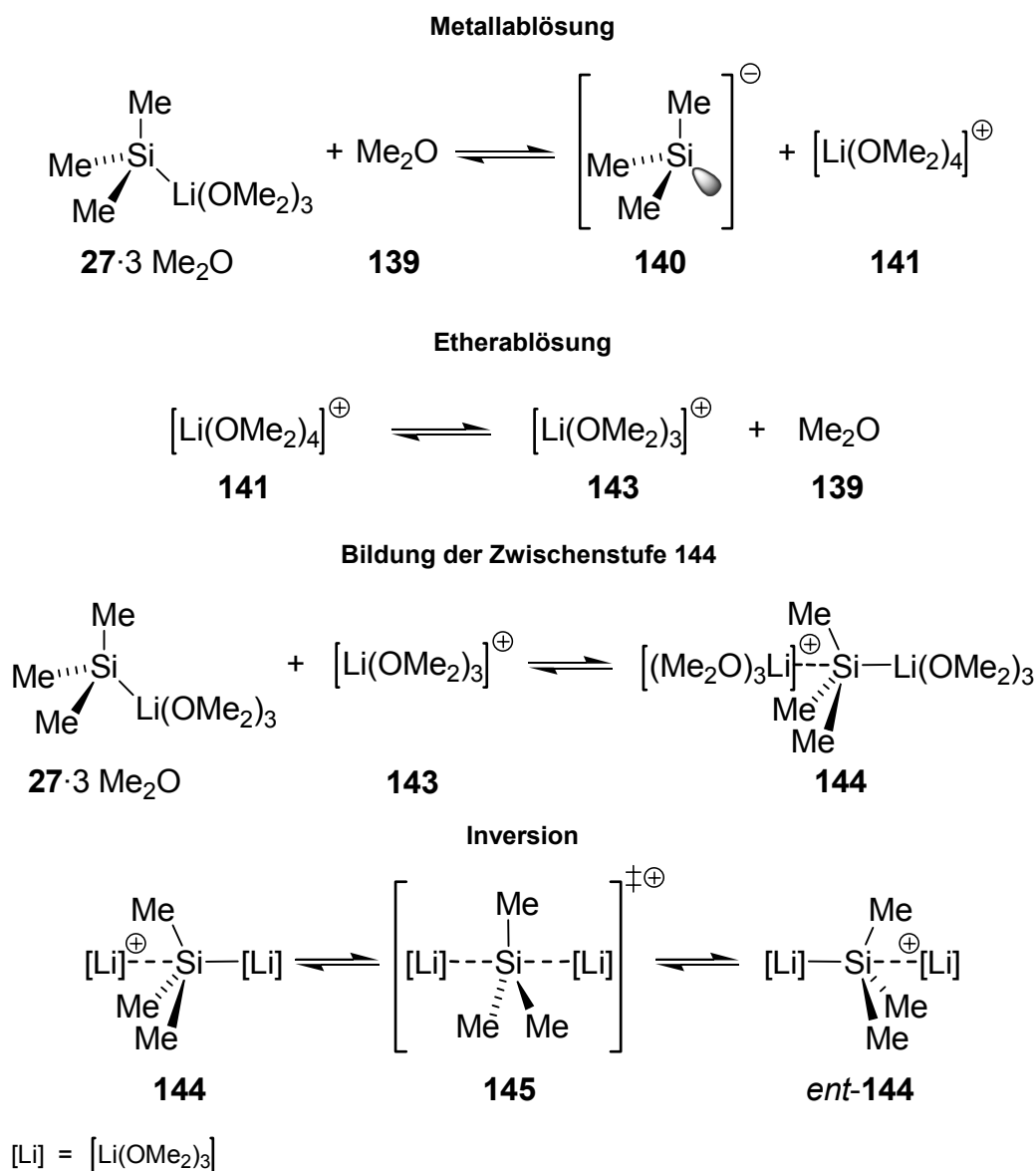


Abb. 4.43 Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen [B3LYP/6-31+G(d)] untersuchte Einzelschritte von Mechanismus II.

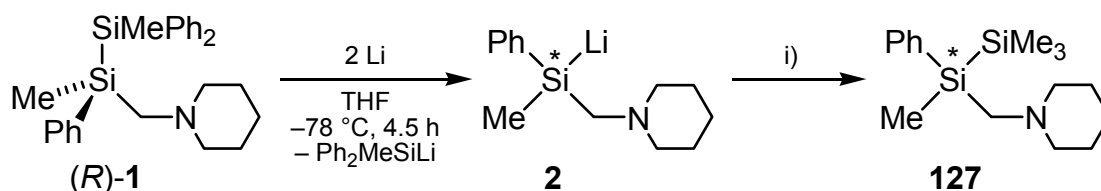
Tab. 4.18 fasst die berechneten Energieunterschiede für die einzelnen Prozesse der Mechanismen I und II zusammen. Die für die Metallablösung berechnete Energiedifferenz von $381 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird deutlich überschätzt, da anziehende Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen dieses Modell nicht beschrieben werden. Da jedoch die Metallablösung für beide Mechanismen eine Rolle spielt, kann dieser Prozess für eine vergleichende Diskussion der Energiebilanzen vernachlässigt werden. Damit wäre ein Reaktionsverlauf über Mechanismus II um $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als über Mechanismus I, was vor allem durch die deutlich niedrigere Inversionsbarriere von **144** gegenüber dem freien Silyl-Anion **140** verursacht wird.

Tab. 4.18 Berechnete Energieunterschiede für ausgewählte Prozesse der Mechanismen I und II.

Mechanismus I		Mechanismus II	
Prozess	ΔE [kJ·mol ⁻¹]	Prozess	ΔE [kJ·mol ⁻¹]
Metallablösung	+381	Metallablösung	+381
–	–	Etherablösung	+52
–	–	Bildung der Zwischenstufe 144	-62
Inversion	+198	Inversion	+152
Summe	+579	Summe	+523
Summe (ohne Metallablösung)	+198	Summe (ohne Metallablösung)	+143

Die berechneten Inversionsbarrieren beider Mechanismen liegen energetisch zu hoch, um eine Racemisierung von **2** bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden erklären zu können. Dennoch können diese beiden Mechanismen als möglich diskutiert werden, da quantenchemische Berechnungen an substituierten Silyl-Anion-Modellsystemen und Voruntersuchungen an einer Phenyl-substituierten Zwischenstufe analog zu **144** gezeigt haben, dass aromatische Substituenten die Inversionsbarriere in einen Bereich von 100 kJ·mol⁻¹ absenken können. Weiterhin haben die signifikant zu hohen Energiewerte für die Metallablösung verdeutlicht, dass es schwierig ist, Vorgänge zwischen geladenen Teilchen in der Gasphase zu beschreiben. Obwohl der Anteil der Coulomb-Wechselwirkungen nicht genau ermittelt werden kann, sollte selbst bei einem sehr starken Einfluss die Aussage möglich sein, dass die beiden Mechanismen I und II in einem engen Energiebereich liegen und damit gleich wahrscheinlich sind.

Die mögliche Signifikanz der Metallablösung für den Ablauf der Enantiomerisierung von **2** zeigt sich in einer weiteren experimentellen Untersuchung. So führt eine Metathese mit 1.2 Äquivalenten [Mg(thf)₄]Br₂ vor dem Erwärmen auf Raumtemperatur bei den Portionen von **2** zu einer deutlich erhöhten Stabilität der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum. Selbst nach mehreren Stunden Standzeit bei Raumtemperatur konnten keine Anzeichen für eine Racemisierung der Silylmagnesiumverbindung detektiert werden (vgl. Schema 4.22; Reaktionen 1 und 2 in Tab. 4.19).



i) 1) 1.2 $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$, $-80 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 2) Für Zeit t bei RT gelagert; 3) 1.2 Me_3SiCl , $-80 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$

Schema 4.22

Tab. 4.19 Experimente zur Untersuchung der konfigurativen Stabilität der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** nach einer Metathese mit 1.2 Äquivalenten $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$.

Reaktion Nr.	c_{SiLi} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Temperatur T1 [$^\circ\text{C}$]	Dauer bei T1 [h]	e.r.
1	0.36	RT	2.0	>99:1
2	0.36	RT	18.0	>99:1

Unter der Annahme, dass die Enantiomerisierung einer Silylmagnesiumverbindung ebenfalls unter Beteiligung eines solvens-separierten Ionenpaares gemäß Mechanismus I verläuft, kann die erhöhte Stabilität der Konfiguration durch die Unterdrückung der Metallablösung erklärt werden. So führt der Austausch von Lithium gegen Magnesium zu einer deutlich stabileren Silicium-Metall-Bindung, worauf bereits die Reaktionen der enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung mit Benzylhalogeniden und Ethyliodid (vgl. Kap. 4.5.3) hingewiesen haben. Das Fehlen experimenteller Belege für solvens-separierte Ionenpaare bei Silylmagnesiumverbindungen ist ein weiterer Hinweis dafür, dass derartige Strukturen energetisch ungünstig sind. Auch für einen möglichen Reaktionsverlauf über Mechanismus II hätte das Ausbleiben der Metallablösung Konsequenzen, da die für die Enantiomerisierung benötigten solvatisierten Metall-Kationen nicht gebildet werden. Dennoch sollten durch den Einsatz eines leichten Überschusses (1.2 Äquivalente) an $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ ausreichende Mengen in Lösung vorliegen. Da jedoch keine Racemisierung beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass der Übergangszustand einer Enantiomerisierung gemäß Mechanismus II energetisch zu hoch liegt. Allerdings ist es möglich, dass die Enantiomerisierung einer Silylmagnesiumverbindung über einen anderen Mechanismus verläuft.

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Enantiomerisierung und konfigurativen Stabilität der Silyllithiumverbindung **2** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** racemisiert innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur.
- Für die Erklärung sind mehrere Mechanismen denkbar: Reaktionsverlauf über ein solvens-separiertes Silyl-Anion (Mechanismus I); Beteiligung eines zweiten Metall-Kations (Mechanismus II); Inversion über einen quadratisch-planaren Übergangszustand (Mechanismus III).
- Die Reaktion von **2** mit dem Lösungsmittel „unter Zersetzung“ verhindert eine genaue Aufklärung der Kinetik.
- Das Vorliegen von Mechanismus III oder der diskutierten Extremfälle von Mechanismus I kann durch die Beobachtung einer Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit $t_{1/2}$ ausgeschlossen werden.
- Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ führt zu deutlich erhöhter Stabilität der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum. Die Enantiomerisierung der gebildeten Silyl-Magnesium-Verbindung wird unterdrückt, da entweder die Silicium-Magnesium-Bindung zu stabil ist für die Bildung solvens-separierter Ionenpaare oder ein Übergangszustand gemäß Mechanismus II energetisch zu hoch liegt. Alternativ besteht die Möglichkeit, dass die Silylmagnesiumverbindung andere Zwischenstufen ausbildet als die Silyllithiumverbindung **2**.
- Der Reaktionsverlauf der Enantiomerisierung ist nicht so trivial wie in Lehrbüchern beschrieben, da die Metallablösung eine wichtige Rolle spielt. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die relativen Energien für die Mechanismen der Enantiomerisierung mit $198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Mechanismus I) und $143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Mechanismus II) in einem Energiebereich liegen. Ein Ablauf über einen der beiden Prozesse bei RT in Lösung ist für bestimmte Substitutionsmuster zu erwarten, da aromatische Substituenten oder Silylgruppen die Inversionsbarriere weiter senken können. Jedoch ist bisher keine experimentelle Differenzierung zwischen beiden Mechanismen möglich.

Aus den erhaltenen Ergebnissen können einige Schlussfolgerungen gezogen werden. Zusammen mit den Resultaten aus quantenchemischen Berechnungen und den dynamischen NMR-Untersuchungen an polaren Silylmetallverbindungen (vgl. Kap. 2.3.1) zeigen die Experimente zur Bestimmung der konfigurativen Stabilität der Silyllithiumverbindung **2**, dass die Anwesenheit bestimmter Substituenten, wie z. B.

Phenyl- oder Silylgruppen, am Silicium-Zentrum die Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen begünstigen kann. Jedoch werden Phenylgruppen benötigt, um eine Darstellung der Silyllithiumverbindung durch Si-Si-Bindungsspaltung zu ermöglichen. Falls bei den Umsetzungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung eine Racemisierung beobachtet wird, kann diese durch äußere Eingriffe verhindert werden. Für die Silyllithiumverbindung **2** gelang dies unter anderem durch Einhalten einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Falls eine Reaktion aus experimentellen Gründen nicht bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann, besteht die Möglichkeit, die Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum in **2** zusätzlich durch Verdünnen der Lösung zu stabilisieren. Daneben ist auch eine Stabilisierung durch die Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ möglich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass damit eine veränderte Reaktivität der Silylmetallverbindung vorliegt (vgl. verändertes Reaktionsverhalten von **2** gegenüber Benzylhalogeniden und Ethyliodid nach Metathese mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ in Kap. 4.5.3).

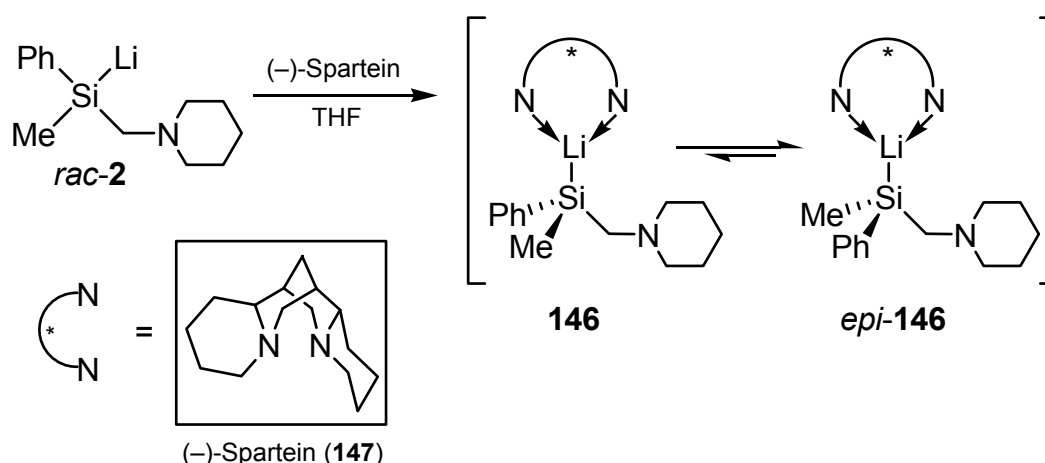
4.5.7 Epimerisierungsversuch von *rac*-Lithiomethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) mit (–)-Sparteïn (**147**)

Alternativ zur Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** durch Si–Si-Bindungsspaltung von (*R*)-**1** bzw. (*S*)-**1** (vgl. Kap. 4.5.1) ist auch eine Synthese durch eine thermodynamisch kontrollierte Epimerisierung von *rac*-**2** in Gegenwart des chiralen Auxiliars (–)-Sparteïn (**147**) denkbar. Dabei hängt die Höhe der Anreicherung entscheidend vom Energieunterschied zwischen den beiden gebildeten Diastereomeren ab. Mit Hilfe dieser Methode konnten z. B. Boran-stabilisierte *P*-chirale Phosphane mit sehr guten Enantiomerenverhältnissen (e.r.-Werte von 91:9 bis >99:1) erzeugt werden. Hier besteht die reaktive Zwischenstufe aus einem diastereomeren Addukt eines Lithiumphosphids mit stereogenem Phosphor-Zentrum und (–)-Sparteïn.[161] Auch in einer Arbeit im eigenen Arbeitskreis wurde über eine Epimerisierung am Beispiel eines (Aminomethyl)(lithiomethyl)silans berichtet.[162] Daher bestand Grund zu der Annahme, dass die Bildung einer ähnlich aufgebauten Verbindung aus **2** und (–)-Sparteïn (**147**) ebenfalls möglich sei. Falls darüber hinaus ein signifikant großer Energieunterschied zwischen den beiden Diastereomeren vorliegt, könnte damit die enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** direkt

aus dem Racemat *rac-2* dargestellt werden. Dies hätte zusätzlich den Vorteil, dass die aufwändige Trennung der beiden Enantiomere des Disilans **1** durch eine mehrmalige Racematspaltung mit (*R*)-Mandelsäure entfallen würde. Zur Untersuchung, ob eine Epimerisierung von *rac-2* in Gegenwart von (–)-Sparteïn (**147**) unter gleichzeitiger Anreicherung eines Stereoisomers möglich ist, wurde wie folgt verfahren:

Zugabe der frisch dargestellten Lösung der racemischen Silyllithiumverbindung *rac-2* in THF (Darstellung vgl. Kap. 4.3.1) zu 1.25 Äquivalenten (–)-Sparteïn (**147**) bei 0 °C (1); Lagerung der Lösung bei 0 °C über einen definierten Zeitraum (2); Entnahme einzelner Proben der Lösung, Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan (3) (vgl. Schema 4.23).

Nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] wurde die Enantiomerenreinheit durch ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart von drei Äquivalenten (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] bestimmt (vgl. Tab. 4.20).



Schema 4.23

Tab. 4.20 Zusammenfassung der Untersuchung zur Epimerisierung der Silyllithiumverbindung **2** in Gegenwart von (–)-Sparteïn.

Zeit [min]	T [°C]	e.r.
3	0 °C	50:50
60	0 °C	50:50
120	0 °C	50:50
180	0 °C	50:50
19 h	0 °C	50:50
erst 19 h dann 81 h	0 °C RT	50:50

Bei allen untersuchten Proben wurde ein Enantiomerenverhältnis von 50:50 beobachtet. Darüber hinaus konnten in der Lösung mit der längsten Standzeit (19 h 0 °C und 81 h Raumtemperatur) signifikante Mengen an Zersetzungsprodukten detektiert werden. Für die fehlende Anreicherung eines der beiden Epimere **146** oder *epi-146* gibt es folgende Möglichkeiten:

- Das für die Epimerisierung benötigte diastereomere Addukt **146** wurde nicht gebildet.
- Die Energiedifferenz zwischen den beiden Epimeren **146** und *epi-146* ist so niedrig, dass das Gleichgewicht der Epimerisierung nur zu einem 50:50 Gemisch führt.
- Die Aktivierungsenergie der Umwandlung von einem Epimer in das andere liegt selbst bei Raumtemperatur noch zu hoch.

Auf die ersten beiden Möglichkeiten kann nur schwierig oder gar nicht Einfluss genommen werden. So könnte eine Erhöhung der Konzentration von **2** in Lösung die Bildung des diastereomeren Adduktes **146** begünstigen. Im Falle des Vorliegens einer zu hohen Aktivierungsbarriere sollte eine Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen zu besseren Enantiomerenverhältnissen führen. Jedoch wurde von einer Wiederholung der Experimente mit größerer Konzentration an **2** in Lösung oder bei höherer Temperatur abgesehen, da diese Maßnahmen unweigerlich zur Zunahme des Anteils an Zersetzungsprodukt führen würden.

4.6 Darstellung von Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Spaltung

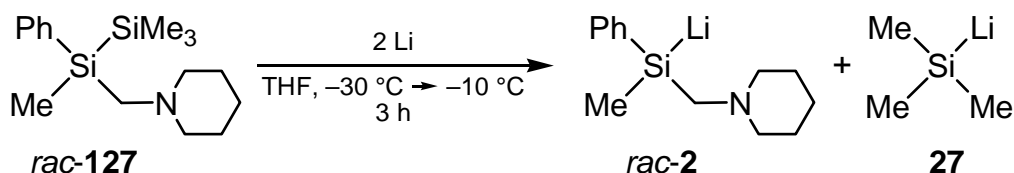
Im Vergleich zur Si–Si-Bindungsspaltung wird über die Si–C-Bindungsspaltung zur Darstellung metallierter Silane in der Literatur wesentlich seltener berichtet. Dennoch gibt es einige Beispiele für diese Reaktion, jedoch sind dafür entweder sehr spezielle Ausgangsverbindungen oder die Anwesenheit stark koordinierender Zusätze nötig (vgl. Kap. 2.1.4). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit konnten überraschenderweise weitere Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Bindungsspaltung dargestellt werden.

4.6.1 Darstellung von *rac*-1-Lithio-1,2,2,2-tetramethyl-1-(piperidino-methyl)disilan (*rac*-**148**) durch Si–C-Spaltung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Darstellung von Silyllithiumverbindungen wurde das Trimethylsilyl-substituierte Disilan *rac*-**127** mit Lithium in THF umgesetzt. Im Falle einer erfolgreichen Si–Si-Bindungsspaltung würde neben *rac*-**2** noch Lithiotrimethylsilan (**27**) gebildet werden (vgl. Schema 4.24). Diesem Experiment liegen zwei Fragestellungen zu Grunde:

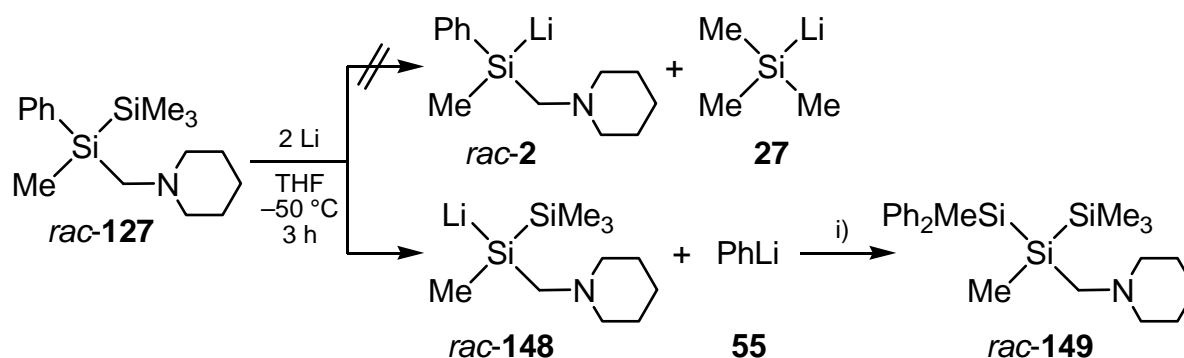
Wird das Disilan *rac*-127 an der zentralen Si–Si-Bindung gespalten, obwohl es nur einen Aryl-Substituenten trägt? Wie bereits beschrieben (vgl. Kap. 2.1.2) ist für die Si–Si-Bindungsspaltung eines Disilans die Anwesenheit von Aryl-Substituenten notwendig.[3] Das Disilan **127** besitzt im Vergleich zu **1** nur eine statt drei Phenylgruppen, wodurch eine Si–Si-Bindungsspaltung verhindert werden könnte.

Welche Auswirkungen auf die konfigurative Stabilität der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2 hat die Anwesenheit von Lithiotrimethylsilan?** Die Untersuchung der konfigurativen Stabilität von **2** (vgl. Kap. 4.5.6) zeigte, dass ein Einfluss der zweiten vorliegenden Silyllithiumverbindung **3** auf den Mechanismus der Enantiomerisierung nicht ausgeschlossen werden kann. Daher sollte nach einer erfolgreichen Si–Si-Bindungsspaltung von *rac*-**127** in weiteren Experimenten untersucht werden, ob das Vorliegen von Lithiotrimethylsilan (**27**) Auswirkungen auf die konfigurative Stabilität von **2** hat.



Schema 4.24

Jedoch kam es unter den Reaktionsbedingungen nicht zur Spaltung der Si–Si-Bindung, sondern überraschenderweise zum Bruch der Si–C-Bindung zwischen dem stereogenen Silicium-Zentrum und dem Phenyl-Substituenten. Dabei wurden *rac*-1-Lithio-1,2,2,2-tetramethyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-148) und Phenyllithium (**55**) gebildet, welche nach Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan in Form von *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)trisilan (*rac*-149) und Methyltriphenylsilan nachgewiesen werden konnten. Dabei wurde das Trisilan *rac*-149 erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert. Das Auftreten der Si–C-Bindungsspaltung ist sehr unerwartet, da für eine solche Reaktion gewöhnlich spezielle Ausgangsverbindungen oder die Anwesenheit stark koordinierender Zusätze zur Aktivierung nötig sind (vgl. Kap. 2.1.4). Eine Si–C-Bindungsspaltung zwischen einem Silicium-Zentrum und einem Phenyl-Substituenten unter „milden“ Bedingungen mit Lithium in THF wurde bisher nur für Tetraphenylsilan (**54**) beobachtet (vgl. Schema 2.26).[62] Nachdem das gebildete Triphenylsilyllithium (**19**) ebenfalls durch Umsetzung von Chlortriphenylsilan oder Hexaphenyldisilan mit Lithium zugänglich ist, findet die Si–C-Spaltung von **54** keine weitere Anwendung. Die Si–C-Bindungsspaltung von *rac*-127 zur Silyllithiumverbindung (*rac*-148) und Phenyllithium (**55**) stellt erst das zweite Beispiel für eine derartige Reaktion dar (Schema 4.25).



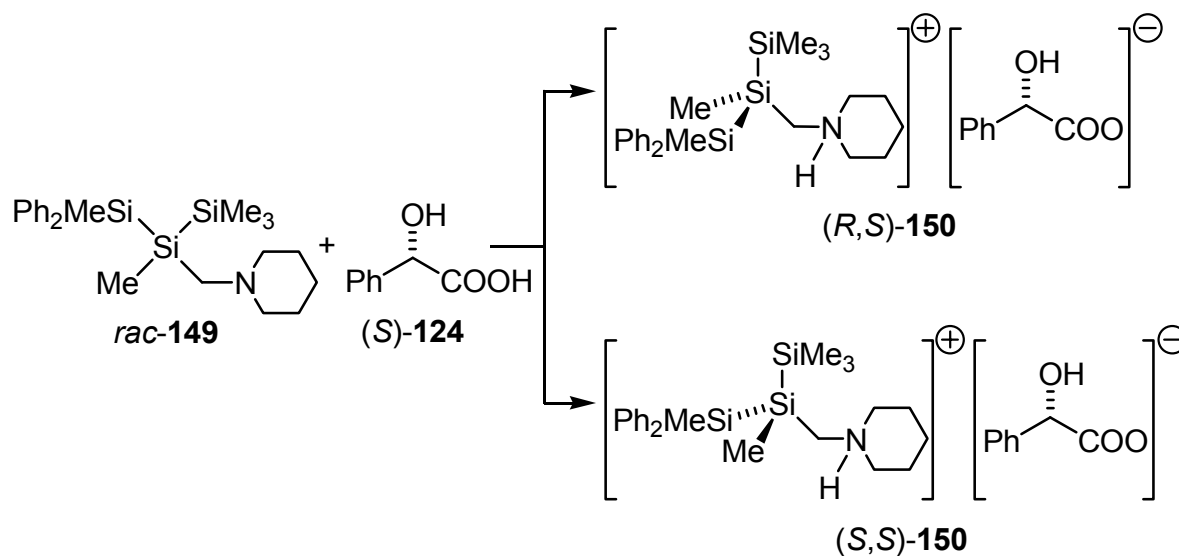
i) 2.2 Ph₂MeSiCl, –80 °C → RT, –Ph₃MeSi

Schema 4.25

Die weitere Untersuchung dieser Reaktion zeigte einige Unterschiede im Vergleich zur Si–Si-Bindungsspaltung von *rac*-**1**. So ist die Si–C-Spaltung von *rac*-**127** nur bis Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich. Eine Reaktionsführung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab keine Si–C-Bindungsspaltung. Darüber hinaus zeigten stark verdünnte Lösungen von *rac*-**127** keine Anzeichen für eine Verfärbung oder für den Start der Reaktion. Für eine erfolgreiche Spaltung der Si–C-Bindung in *rac*-**127**, so wurde durch mehrere Experimente festgestellt, war mindestens eine Konzentration von $0.3\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ erforderlich.

4.6.2 Darstellung von enantiomerenangereichertem 1-Lithio-1,2,2,2-tetramethyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**148**) durch Si–C-Spaltung

Nach erfolgreicher Si–C-Bindungsspaltung des Disilans *rac*-**127** war von Interesse, ob diese Reaktion auch die Synthese der Silyllithiumverbindung **148** in enantiomerenangereicherter Form zulässt. Das benötigte enantiomerenangereicherte Edukt **127** war aus Reaktionen der Silyllithiumverbindung **2** mit Chlortrimethylsilan (vgl. Kap. 4.5.4) zugänglich. Bevor die Si–C-Spaltung mit dem enantiomerenangereicherten Disilan **127** unternommen werden konnte, wurde zunächst das racemische Trisilan *rac*-**149** in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dabei kam es, wie zuvor beobachtet, zur Bildung zweier diastereomerer Salze (Schema 4.26), die unterschiedliche Signalsätze im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigten. Im Gegensatz zu Untersuchungen anderer racemischer Silane und Disilane (vgl. Kap. 4.3.3 und Kap. 4.3.4) waren für die erfolgreiche Separation der Signale nur ungefähr 1.2 Äquivalente an (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] nötig. Größere Mengen führten zwar zu schärferen Signalen der Protonen innerhalb des Piperidinringes, jedoch auch zu einem Überlappen der Resonanzsignale der Methylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Damit war eine separate Integration der Signale zur Bestimmung des e.r.-Wertes von **149** unter diesen Bedingungen nicht möglich (Abb. 4.44).



Schema 4.26

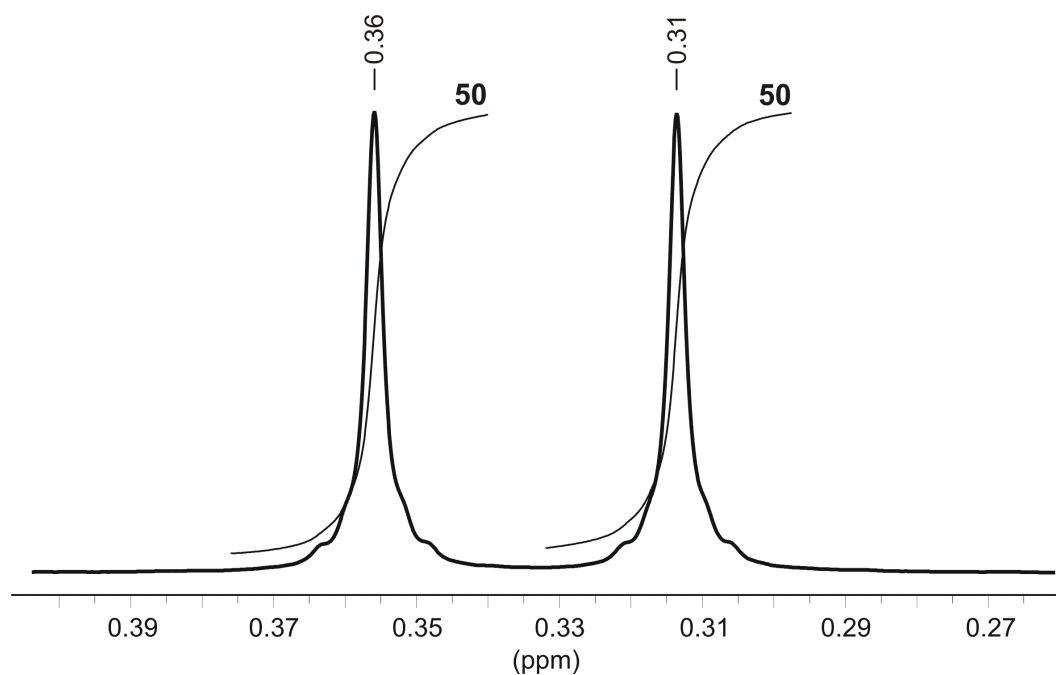
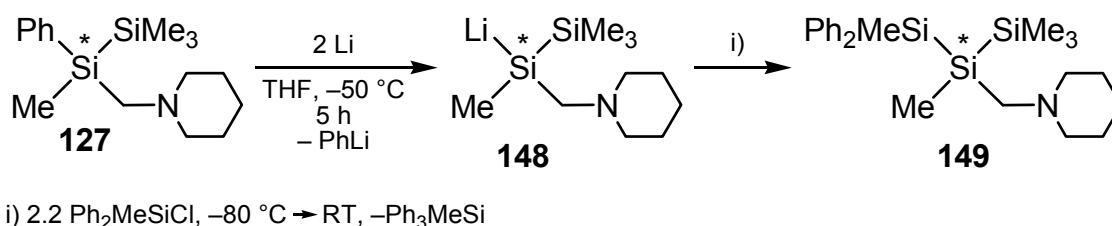


Abb. 4.44 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des racemischen Trisilans *rac*-**149** in Gegenwart von ungefähr 1.2 Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**].

Die Voruntersuchungen mit dem racemischen Disilan *rac*-**127** zeigten, dass für die quantitative Spaltung der Si–C-Bindung Temperaturen von –50 °C oder höher nötig sind. Da die konfigurative Stabilität der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **148** unbekannt war, wurde die Synthese, um eine mögliche Racemisierung während der Darstellung **148** zu unterdrücken, bei der tiefstmöglichen Temperatur von –50 °C durchgeführt. Allerdings weisen quantenchemische Rechnungen an

Phenyl- und Silyl-substituierten Silyl-Anionen (vgl. Kap. 2.3.1) darauf hin, dass **148** eine vergleichbare konfigurative Stabilität wie **2** haben sollte (Schema 4.27).



Schema 4.27

Nach Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan wurde das Produkt durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] gereinigt und in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 4.45).

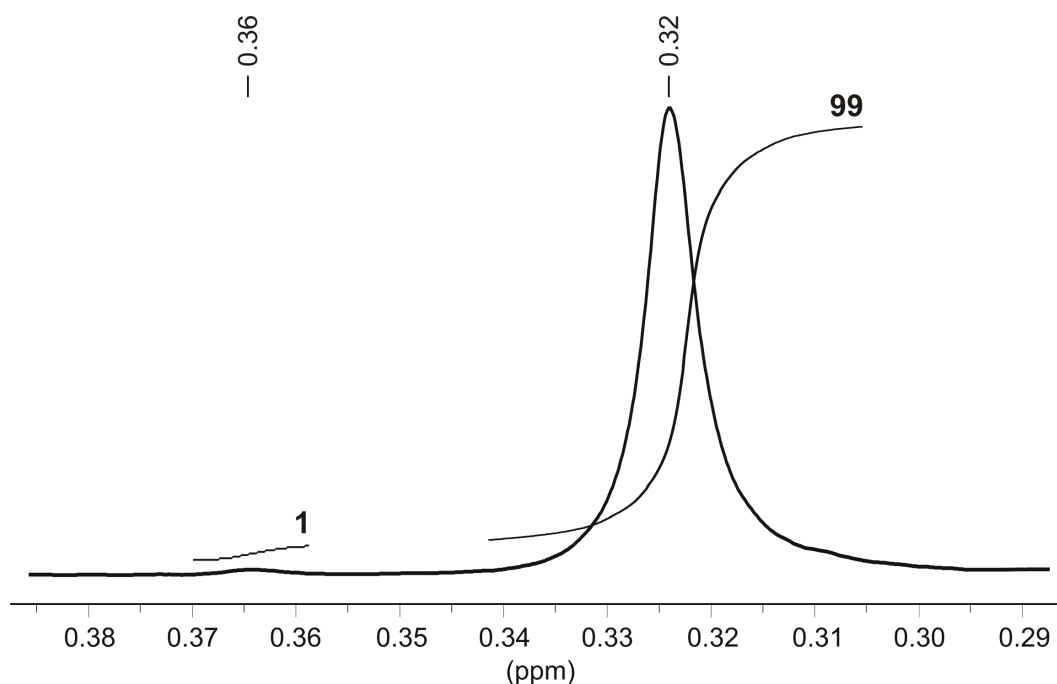


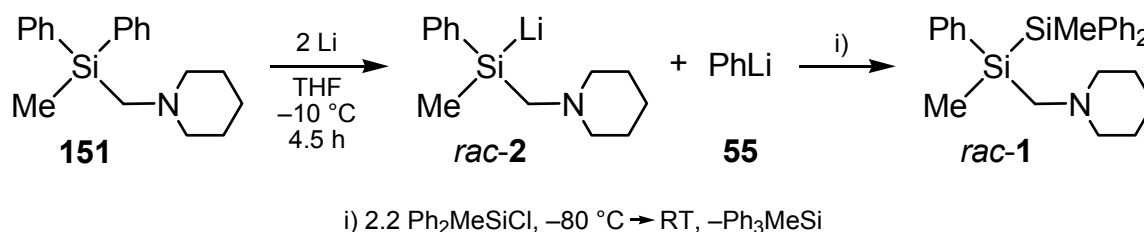
Abb. 4.45 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Trisilans **149** in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**].

Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums zeigte, dass das Trisilan **149** in enantiomerenangereicherter Form (e.r. = 99:1) gebildet wurde. Damit verläuft die Si–C-Bindungsspaltung, ähnlich wie die Si–Si-Bindungsspaltung von **2**, mit hoher Stereoselektivität. Die gebildete Silyllithiumverbindung **148** ist das erste Beispiel für ein hoch enantiomerenangereichertes lithiiertes Disilan. Der stereochemische Verlauf der Si–C-Spaltung von **127** und der Abfangreaktion von **148** mit Chlormethyldi-

phenylsilan bleibt unbekannt, da die absoluten Konfigurationen von **148** und **149** nicht ermittelt werden konnten. Nichtsdestotrotz ist die Synthese von enantiomerenangereichertem **148** sehr wichtig, denn damit besteht ein Zugang zu weiteren unsymmetrischen und hoch enantiomerenangereicherten Trisilanen.

4.6.3 Darstellung von *rac-1* durch Si–C-Bindungsspaltung

Nachdem bei der Umsetzung des Disilans **127** mit Lithium in THF überraschenderweise eine Si–C-Bindungsspaltung zwischen dem stereogenen Silicium-Zentrum und dem Phenylring beobachtet werden konnte, stellte sich die Frage, ob eine Si–C-Bindungsspaltung nicht nur mit dem Disilan **127** sondern auch mit Phenyl-substituierten Tetraorganosilanen möglich ist. Methyl-diphenyl-(piperidinomethyl)silan (**151**) ist eine im eigenen Arbeitskreis häufig eingesetzte Verbindung, welche dem Disilan *rac-1* sehr ähnlich ist, da sie statt des Methyl-diphenylsilyl-Substituenten einen weiteren Phenylring trägt. Analog zu den Untersuchungen des Disilans **127** wurde **151** bei Raumtemperatur mit Lithium in THF umgesetzt (Schema 4.28).



Schema 4.28

Nach kurzer Reaktionszeit konnte eine deutliche Verfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden (vgl. Kap. 4.2.1). Die Reaktionsmischung wurde sofort auf –10 °C abgekühlt und für 4.5 Stunden gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von 0 °C überschritten wird. Nach Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan wurde der Rückstand durch einen „Ethernungsgang“^[154] aufgearbeitet und mittels GC/MS und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Dabei zeigte sich, dass die spektroskopischen Daten mit Proben von *rac-1*, (vgl. Kap. 4.1.1) identisch sind. Außer dem Disilan *rac-1* und dem bei der Aufarbeitung abgetrennten Methyltriphenylsilan wurden keine weiteren Produkte isoliert, was auf einen

sehr selektiven Reaktionsverlauf hinweist. Die Spaltung einer Si–C-Bindung zwischen einem Silicium-Zentrum und einem Phenyl-Substituenten mit Lithium in THF konnte bisher nur für Tetraphenylsilan (**54**) und für das Disilan **127** beobachtet werden.

Abschließend lassen sich die Ergebnisse der Darstellung von Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Bindungsspaltung wie folgt zusammenfassen:

- Die Umsetzung des Disilans *rac*-**127** mit Lithium in THF führt nicht zu der erwarteten Si–Si-Bindungsspaltung, sondern zur Spaltung der Si–C-Bindung zwischen dem stereogenen Silicium-Zentrum und dem Phenyl-Substituenten. Durch eine anschließende Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan kann so das unsymmetrische Trisilan *rac*-**149** erhalten werden.
- Ausgehend von dem enantiomerenangereicherten Disilan **127** gelingt durch die Si–C-Bindungsspaltung bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Darstellung des hoch enantiomerenangereicherten Trisilans **149** (e.r. = 99:1). Dabei kommt es zur Bildung des ersten hoch enantiomerenangereicherten lithiierten Disilans **148**.
- Die Si–C-Bindungsspaltung zwischen einem Silicium-Zentrum und einem Phenyl-Substituenten gelingt auch für das Tetraorganosilan **151** und bildet eine alternative Synthesemethode der Silyllithiumverbindung *rac*-**2**.

Die Darstellung von *rac*-**2** durch die Si–C-Bindungsspaltung von **151** stellt damit eine Alternative zur Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans *rac*-**1** dar. Im Zuge weiterer Untersuchungen wurde diese Methode erfolgreich zur Darstellung des Disilans **138** angewandt, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

4.7 Versuche zur Darstellung und Reaktionen von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)-disilan (138)

Die Synthese von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) aus dem Disilan **1** hat den Nachteil, dass neben der gewünschten Verbindung **2** noch ein Äquivalent Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) gebildet wird. Für Umsetzungen mit Elektrophilen muss daher mindestens die zweifache Menge an Abfangreagenz pro Disilan eingesetzt werden. Daneben konnte bei den Untersuchungen zur konfigurativen Stabilität die Beteiligung von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) am Mechanismus der Enantiomerisierung von **2** nicht ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 4.5.6).

Daher war es von großem Interesse, eine erfolgreiche Syntheseroute zum symmetrischen Disilan **138** zu entwickeln. Die Si–Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium in THF sollte ausschließlich zur Bildung der Silyllithiumverbindung **2** führen, da **138** aus zwei Methylphenyl(piperidinomethyl)silyl-Einheiten aufgebaut ist. Das symmetrische Disilan **138** besitzt daher zwei stereogene Zentren, woraus sich vier verschiedene Stereoisomere von **138** ergeben: die Enantiomerenpaare (*R,R*)-**138** und (*S,S*)-**138** sowie (*R,S*)-**138** und (*S,R*)-**138**. Allerdings sind (*R,S*)-**138** und (*S,R*)-**138** *meso*-Verbindungen und daher nicht voneinander unterscheidbar. Unter der Voraussetzung, dass die Diastereomere (*R,R*)-**138** und (*R,S*)-**138** [bzw. (*S,S*)-**138**, (*R,S*)-**138**] mit gleicher Diastereoselektivität entstehen, müssten die bei der Synthese aus *rac*-**1** gebildeten drei Stereoisomere (*R,R*)-**138**, *meso*-**138** und (*S,S*)-**138** im Verhältnis von 1:2:1 vorliegen (Abb. 4.46).

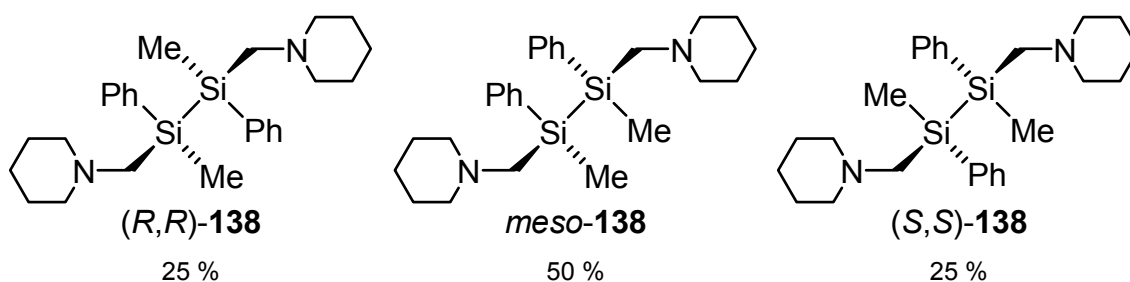


Abb. 4.46 Erwartete Stereoisomere und deren mögliche relative Produktverhältnisse (bei gleicher Bevorzugung jedes Stereoisomeres) für die Synthese von **138** ausgehend von der racemischen Ausgangsverbindung *rac*-**1**.

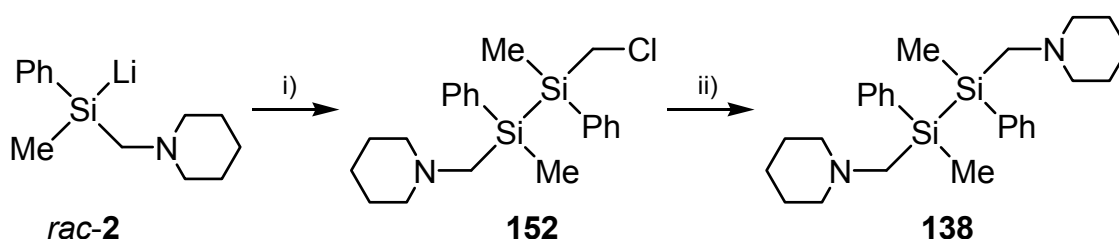
Unter der Annahme, dass eine spätere Si–Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium unter Retention der Konfiguration an beiden stereogenen Silicium-Zentren verläuft, sind für eine Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** aus **138** nur die Enantiomere (*R,R*)-**138** bzw. (*S,S*)-**138** von Interesse. Die Si–Si-Bindungsspaltung von *meso*-**138** würde direkt zu einer racemischen Silyllithiumverbindung *rac*-**2** führen. Eine Darstellung von hoch enantiomerenangereichertem (*R,R*)-**138** oder (*S,S*)-**138** durch Trennung aller möglichen Stereoisomere des Disilans **138** sollte jedoch sehr aufwändig sein. Daneben wäre für die benötigten Enantiomere (*R,R*)-**138** bzw. (*S,S*)-**138** bei statistischer Gleichverteilung der Stereoisomere bestenfalls eine Ausbeute von jeweils 25 % zu erwarten.

Daher war zunächst geplant, das Disilan **138** im Rahmen von Voruntersuchungen ausgehend von der racemischen Silyllithiumverbindung *rac*-**2** darzustellen. Im Falle einer erfolgreichen Synthese sollte die gleiche Reaktion mit hoch enantiomerenangereichertem **2** wiederholt werden. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion von hoch enantiomerenangereichertem **2** mit einem entsprechenden Elektrophil stereochemisch einheitlich verläuft, würde es nur zur Bildung eines Diastereomerenpaares – (*R,R*)-**138** und *meso*-**138**, oder (*S,S*)-**138** und *meso*-**138** – kommen. Diese Diastereomere könnten bei statistischer Gleichverteilung in einem Verhältnis von 1:1 isoliert werden und im Anschluss z. B. durch fraktionierende Kristallisation voneinander getrennt werden. Damit wären die gewünschten Enantiomere (*R,R*)-**138** und (*S,S*)-**138** zumindest mit einer höchstmöglichen Ausbeute von jeweils 50 % zugänglich. Die verbliebene Menge an der *meso*-Verbindung (*R,S*)-**138** könnte anschließend durch Si–Si-Bindungsspaltung mit Lithium und Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan wieder in das racemische Disilan *rac*-**1** überführt werden, um erneut für eine Racematspaltung mit (*R*)-Mandelsäure zur Verfügung zu stehen.

4.7.1 Syntheseversuch von **138** durch Umsetzung von **2** mit Chlor-(chlormethyl)methylphenylsilan

Bevor eine Synthese von **138**, ausgehend von der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**, versucht wurde, war zunächst geplant, die ausgewählte Syntheseroute mit der racemischen Silyllithiumverbindung *rac*-**2** zu untersuchen. Dazu sollte *rac*-**2** mit Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**) zum Disilan **152**

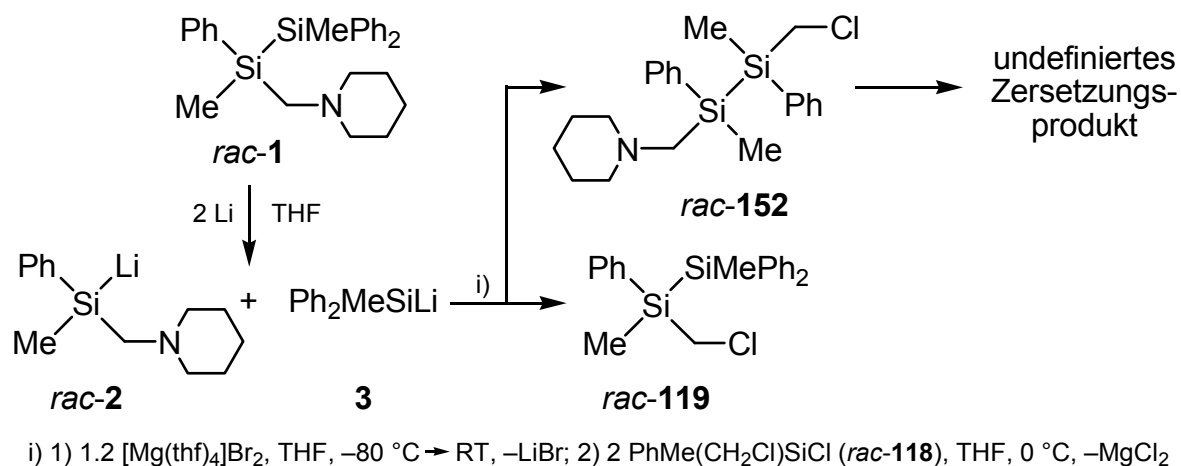
umgesetzt werden. Bei dieser Reaktion kommt es bereits zur Bildung von vier verschiedenen Stereoisomeren, da das Disilan **152** zwei Stereozentren aufweist. Im nächsten Schritt sollte die verbliebene (Chlormethyl)-Gruppe mit Piperidin aminiert werden. Aus den Experimenten zur Darstellung von *rac*-**119** (vgl. Kap. 4.1.1) war bekannt, dass die Reaktion von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) mit dem Chlorsilan **118** sehr unselektiv verläuft, da es zur Bildung signifikanter Mengen eines Nebenproduktes durch Substitution an der (Chlormethyl)-Gruppe kommt. Mittels einer Metathese der Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ konnte bei dieser Umsetzung die Ausbeute auf 70 % gesteigert werden. Um mögliche Nebenreaktionen bei der Synthese des Disilans **152** zu unterdrücken, wurde von vornherein eine Metathese der Silyllithiumverbindung *rac*-**2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ durchgeführt (Schema 4.29).



i) 1) 0.6 $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$, THF, $-80\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, $-\text{LiBr}$; 2) PhMe(CH₂Cl)SiCl (*rac*-**118**), THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, $-\text{MgCl}_2$
 ii) 3 C₅H₁₀NH, Toluol, Rückfluss

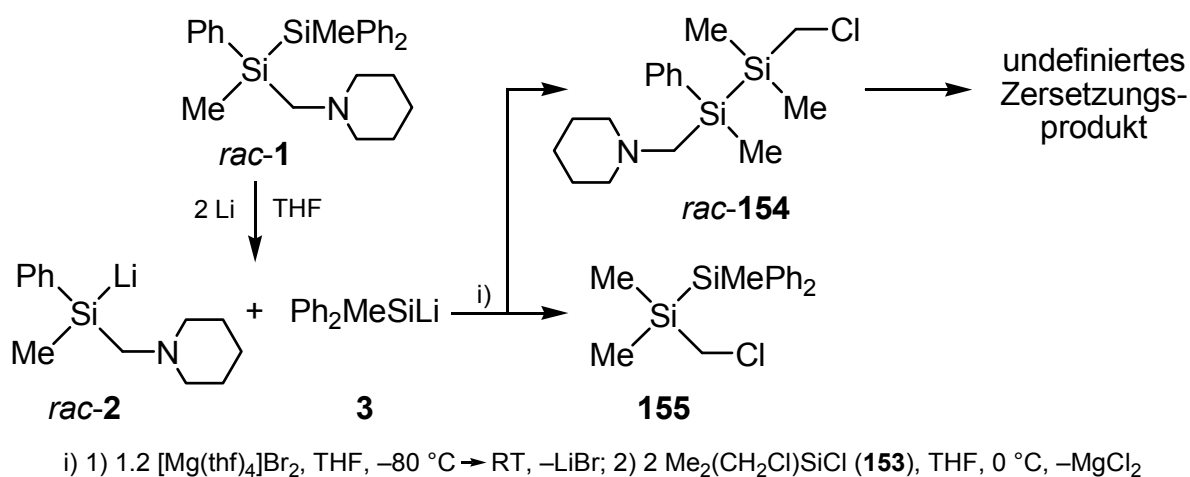
Schema 4.29

Nach Metathese von *rac*-**2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ und Umsetzung mit Chlor(chlormethyl)-methylphenylsilan (*rac*-**118**) wurde das erhaltene Produktgemisch mit einem „Ether-trennungsgang“^[154] aufgearbeitet und mit GC/MS sowie NMR-Spektroskopie untersucht. Jedoch konnte das gewünschte Produkt **152** nicht charakterisiert werden, da nur ein undefinierbares Zersetzungsprodukt isoliert wurde. Die Analyse der anderen Fraktion des „Ether-trennungsganges“^[154] mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS ergab, dass 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**) – das zweite erwartete Produkt der Reaktion – gebildet wurde. Damit ist anzunehmen, dass bei der Umsetzung der Silylmagnesiumverbindung mit *rac*-**118** das gewünschte Disilan **152** zunächst gebildet wurde, sich jedoch sofort wieder zersetzt (Schema 4.30).



Schema 4.30

Die Identifikation des Zersetzungsproduktes wird zusätzlich durch das mögliche Vorliegen von vier Stereoisomeren erschwert. Um das undefinierte Zersetzungsprodukt charakterisieren zu können und den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde in einem weiteren Experiment die Umsetzung von *rac-2* nach der Metathese mit [Mg(thf)₄]Br₂ mit dem Elektrophil Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**153**) wiederholt. Das erwartete Produkt *rac-154* besitzt nur noch ein stereogenes Zentrum und liegt als Racemat vor. Daher wurde für *rac-154* eine wesentlich einfachere Analytik erwartet. Jedoch konnte auch hier nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] das Produkt *rac-154* nicht identifiziert werden. Das erwartete Nebenprodukt **155** der Reaktion wurde aus der zweiten Etherphase isoliert und charakterisiert (Schema 4.31).



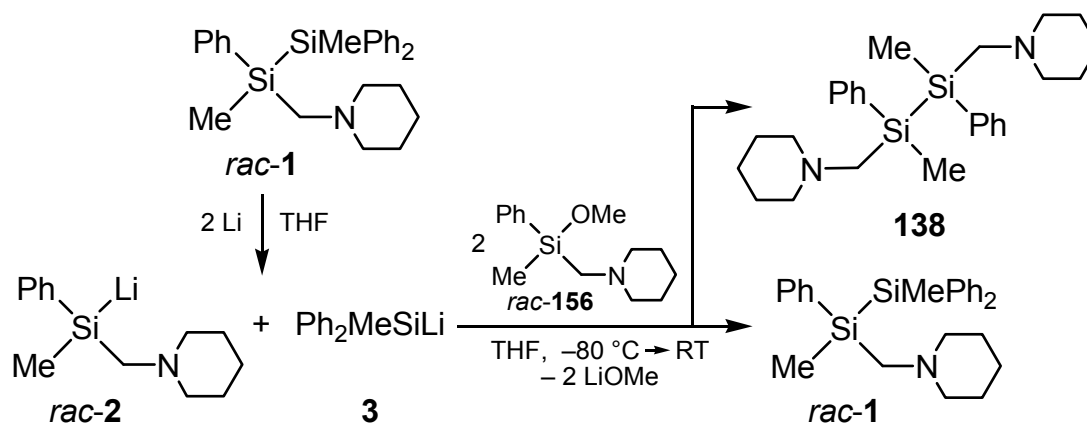
Schema 4.31

Weitere Anstrengungen **152** durch eine nicht-wässrige Aufarbeitung ohne „Ethertrennungsgang“ [154] zu erhalten, zeigten ebenfalls die Bildung eines undefinierten

Zersetzungsproduktes. Daher wurde von Umsetzungen der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** nach dieser Methode abgesehen.

4.7.2 Synthese von **138** durch Umsetzung von **2** mit *rac*-Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**156**)

Obwohl das bei der in Schema 4.29 beschriebenen Syntheseroute gebildete Zersetzungsprodukt von **152** nicht identifiziert werden konnte, ist sehr wahrscheinlich, dass der Abbau von **152** unter Beteiligung der (Chlormethyl)-Gruppe am zweiten Sili- cium-Zentrum verläuft. Daher wurde versucht, das symmetrische Disilan **138** direkt aus der Silyllithiumverbindung **2** ohne eine weitere Zwischenstufe darzustellen. Für diese Umsetzung war als geeignetes Elektrophil ein Methylphenyl(piperidinomethyl)- silan mit einer guten Abgangsgruppe nötig. Die in Schema 4.12 in Kapitel 4.3.4 be- schriebene Reaktion von **2** mit Methoxymethyldiphenylsilan hat gezeigt, dass neben Chlorsilanen auch Methoxysilane zur Darstellung von Disilanen aus Silyllithiumver- bindungen eingesetzt werden können. Folglich sollte das symmetrische Disilan **138** durch Umsetzung von **2** mit *rac*-Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*- **156**) dargestellt werden. Das Methoxysilan *rac*-**156** konnte durch eine „Eintopfreak- tion“ aus Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**) mit Methanol und Piperidin (vgl. Kap. 7.2.11) in guten Ausbeuten gewonnen werden. Auch hier wurde der ge- plante Syntheseweg zur Darstellung von **138** zunächst mit der racemischen Silyl- lithiumverbindung *rac*-**2** untersucht (Schema 4.32).



Schema 4.32

Dazu wurde die racemische Silyllithiumverbindung *rac-2* bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Methoxysilan *rac-156* umgesetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Solvens wurde der erhaltene Rückstand durch GC/MS und NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass beide erwarteten Verbindungen, das symmetrische Disilan **138** und das Disilan *rac-1*, erfolgreich gebildet wurden. Da jedoch beide Systeme (Piperidinomethyl)gruppen tragen, war eine Trennung durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] nicht möglich. Daher sollten die Disilane **138** und *rac-1* durch Destillation voneinander getrennt werden, was jedoch ebenfalls nicht zum Erfolg führte. So wurden bei der Reinigung durch Destillation nur Gemische aus beiden Verbindungen isoliert. Ein Vergleich von **138** und *rac-1* zeigt, dass diese Disilane strukturell sehr ähnlich aufgebaut sind und nur geringfügig unterschiedliche Molekülmassen besitzen (vgl. Abb. 4.47). Daher unterscheiden sich die Siedepunkte von **138** und *rac-1* nur minimal voneinander, was sich auch durch ähnliche Retentionszeiten bei Untersuchungen durch die GC/MS andeutete.

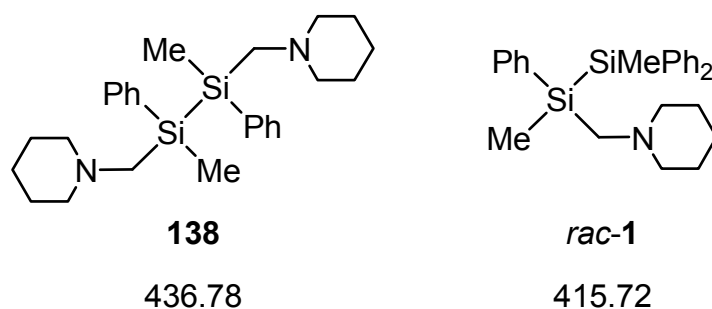
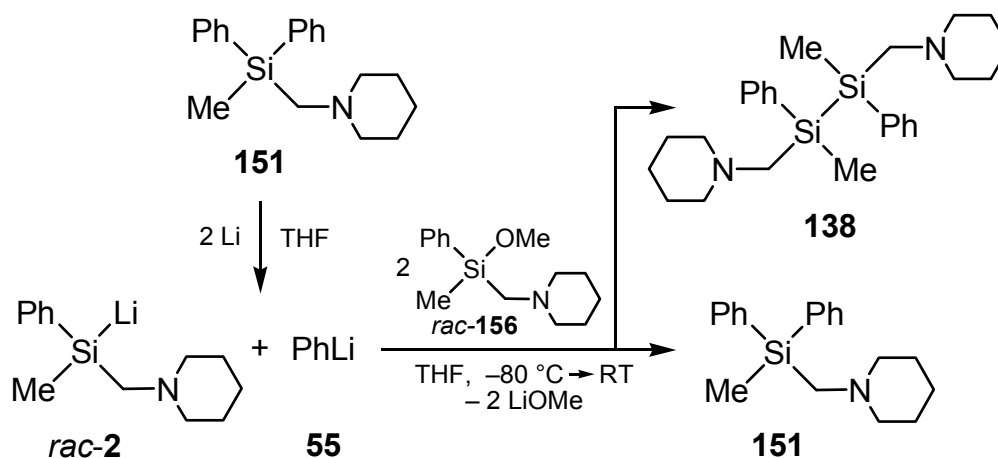


Abb. 4.47 Lewisstrukturen und molare Massen ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Disilane **138** und *rac-1*.

Darüber hinaus zeigte sich, dass das symmetrische Disilan **138** empfindlich auf Feuchtigkeit reagiert. So konnte im ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von **138** und *rac-1* bei Verwendung nicht ausreichend getrockneter NMR-Solventien innerhalb von einigen Stunden (in Gegenwart eines Überschusses an Wasser sogar nach wenigen Minuten) die vollständige Zersetzung von **138** beobachtet werden. Daher scheidet eine Trennung der Disilane **138** und *rac-1* durch wässrige Aufarbeitung oder Kristallisation aus einem wässrigen Medium aus. Andere Versuche, die Disilane **138** und *rac-1* als Hydrochloride nach einer Umsetzung mit etherischer HCl zu trennen, misslangen ebenfalls. Da hiermit eine Separation der Produkte als unmöglich erschien, wurde die Synthese des Disilans **138** ausgehend von der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** nicht durchgeführt.

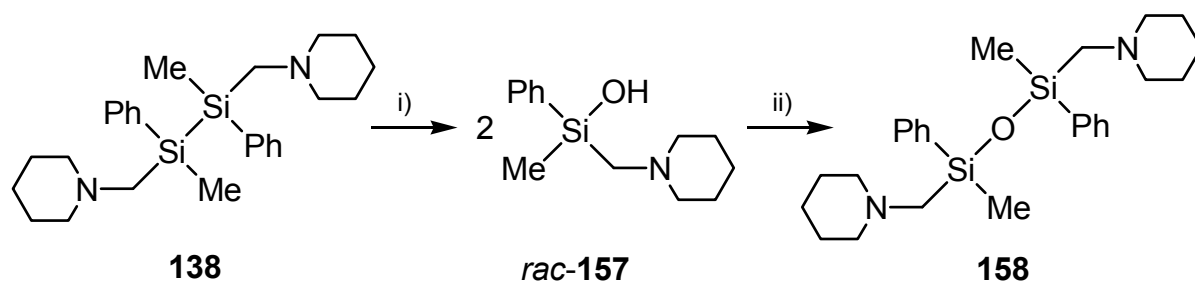
Auf Basis der in Kapitel 4.6.3 beschriebenen Si–C-Bindungsspaltung des Silans **151** eröffnete sich noch eine weitere mögliche Syntheseroute zum symmetrischen Disilan **138**. Bei der Spaltung von **151** entsteht neben der Silyllithiumverbindung *rac*-**2** noch ein Äquivalent an Phenyllithium **55**. Die Umsetzung dieser beiden Verbindungen mit *rac*-Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**156**) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur führt zur Bildung von **138** und der Ausgangsverbindung **151** (vgl. Schema 4.33). Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Syntheseroute, ausgehend vom Disilan *rac*-**1**, sind die Produkte **138** und **151** deutlich in ihrer Struktur und ihren molaren Massen verschieden. Damit sollte hier eine Trennung von **138** und **151** durch Destillation in Frage kommen.



Schema 4.33

Nach dem Entfernen des Solvens und der Salze konnten die beiden Produkte **138** und **151** erfolgreich durch Kugelrohrdestillation getrennt werden. Unter vermindertem Druck (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) hat das Silan **151**, wie erwartet, mit $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als das symmetrische Disilan **138** mit $160\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Disilan **138** wurde dabei erstmals rein isoliert und vollständig charakterisiert. Da diese Syntheseroute jedoch ausgehend von der achiralen Verbindung **151** beginnt, ist auf diese Weise keine gezielte Anreicherung von einem der drei Stereoisomere von **138** (vgl. Abb. 4.46) möglich. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **138** zeigt das Vorliegen von zwei diastereomeren Verbindungen im Verhältnis von 1 zu 1.3. Eine genaue Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren zu dem Enantiomerenpaar (*R,R*)-**138** und (*S,S*)-**138** sowie zur *meso*-Verbindung *meso*-**138** gelang jedoch nicht.

Die bereits beschriebene Zersetzung des Disilans **138** mit Wasser führt zu einer Mischung aus dem Disiloxan **158** und dem Silanol *rac*-**157**, wobei **158** die Hauptmenge darstellt. Derartige Umwandlungen von Disilanen bzw. Polysilanen mit Wasser zu Silanolen oder zu den entsprechenden Di- oder Polysiloxanen in Gegenwart von Basen sind bekannte Reaktionen.[163] Da das symmetrische Disilan **138** mit den beiden (Piperidinomethyl)gruppen bereits zwei basisch wirkende Zentren im Molekül aufweist, ist für diese Reaktion offensichtlich keine weitere Zugabe einer Base nötig. Das Siloxan **158** liegt, wie das Disilan **138**, ebenfalls in Form von drei verschiedenen Stereoisomeren vor (vgl. Abb. 4.46), was sich mit der Beobachtung zweier unterschiedlicher Signalsätze in den NMR-Spektren deckt. Eine Zuordnung der Signalsätze zu den Diastereomeren (*R,R*)-**138** und (*R,S*)-**138** [bzw. (*S,S*)-**138** und (*R,S*)-**138**] war nicht möglich. Nachdem das Verhältnis der Diastereomere im Vergleich zu den NMR-Spektren von **138** von 1 zu 1.3 auf fast 1 zu 1 abnimmt, ist davon auszugehen, dass die Reaktion von **138** mit Wasser über die Zwischenstufe des Silanols *rac*-**157** verläuft (vgl. Schema 4.34). Jedoch zeigte sich, dass beide Verbindungen unter diesen Bedingungen nicht stabil waren, da eine weitere Zersetzung zu undefinierten Produkten beobachtet werden konnte.



i) 2 H₂O, – H₂; ii) – H₂O

Schema 4.34

Für eine erfolgreiche Darstellung der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** aus **138** ist daher noch eine zusätzliche Trennung der möglichen Stereoisomere nötig. Dies bedeutet jedoch einen größeren synthetischen Aufwand, der im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen wurde. Dennoch ist das symmetrische Disilan **138** eine essentielle Verbindung für weitere Studien, da mit ihr die Darstellung der Silyllithiumverbindung *rac*-**2** ohne die Anwesenheit von Ph₂MeSiLi (**3**) möglich sein sollte.

4.7.3 Darstellung von *rac-2* durch Si–Si-Bindungsspaltung von **138**

Obwohl die Darstellung des symmetrischen Disilans **138** in hoch enantiomerenangereicherter Form misslang, war von Interesse, ob die Verbindung **138** für die Synthese der Silyllithiumverbindung **2** durch eine Si–Si-Bindungsspaltung geeignet war. Eine mögliche Konkurrenzreaktion zur Spaltung der zentralen Si–Si-Bindung ist die Si–C-Bindungsspaltung zwischen Silicium-Zentrum und einem Phenyl-Substituenten, wie es bereits bei der Umsetzung des Disilans **127** mit Lithium in THF beobachtet wurde. Allerdings besitzt das Disilan **138** im Vergleich zu **127** einen weiteren Phenyl-Substituenten, der möglicherweise ausreicht, um die Si–Si-Bindung für die Spaltung zu aktivieren (Abb. 4.48).[3]

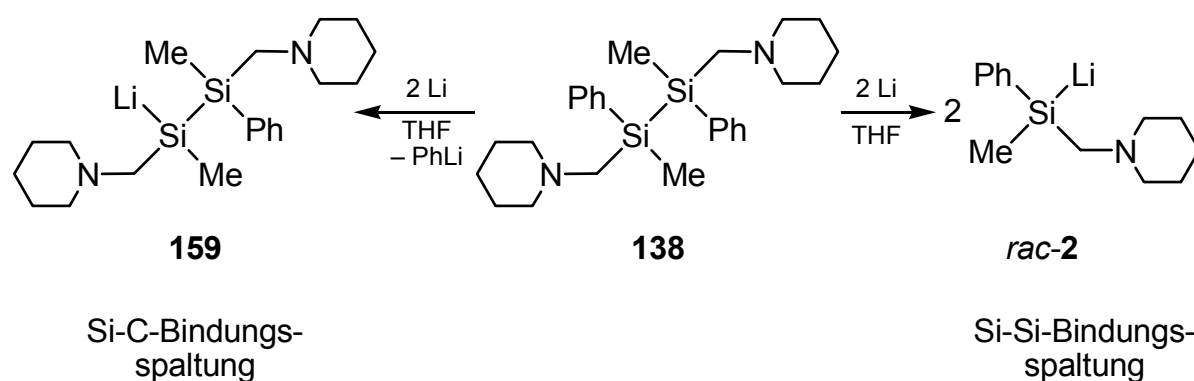
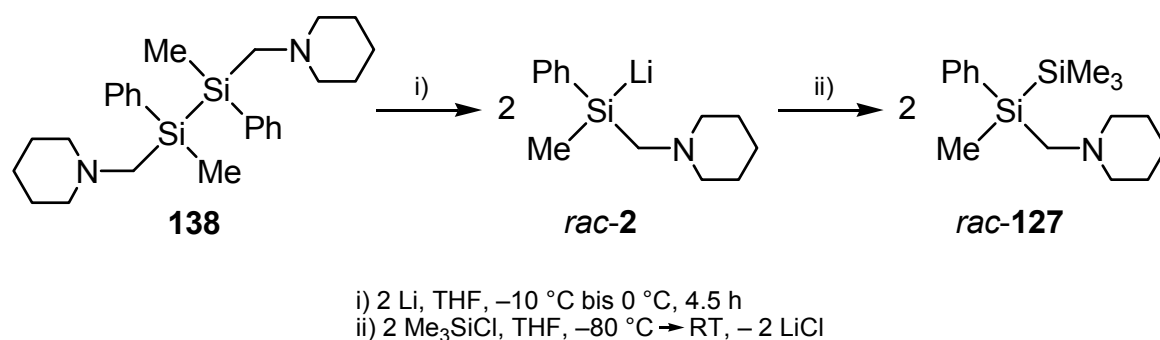


Abb. 4.48 Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung von **138** mit Lithium in THF.

Zur Untersuchung dieser beiden möglichen Reaktionswege wurde das Disilan **138** mit Lithium in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Innerhalb weniger Minuten konnte eine deutliche Grünfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, was als Indiz für den Beginn der Reaktion gewertet wurde (vgl. Kap 4.2.1). Die Suspension wurde auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und für 4.5 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ überschritten wurde. Nach anschließender Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan und Entfernen des Solvens wurde der Rückstand mit GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (Schema 4.35).



Schema 4.35

Die Analyse zeigte, dass **138** unter diesen Bedingungen selektiv an der Si–Si-Bindung gespalten wurde, da als einziges Produkt nach der Abfangreaktion das Disilan **127** isoliert und charakterisiert werden konnte. Damit kann die Silyllithiumverbindung *rac-2* ohne weitere Nebenprodukte aus **138** dargestellt werden, was für die erfolgreiche Analyse von *rac-2* mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sehr entscheidend war (vgl. Kapitel 4.4).

Die experimentellen Befunde der Syntheseveruche von **138** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Disilan **138** besitzt zwei stereogene Silicium-Zentren und kann daher in Form von vier Stereoisomeren vorliegen. Durch die vorliegende Symmetrie sind jedoch (*R,S*)-**138** und (*S,R*)-**138** als *meso*-Verbindungen identisch. Somit verbleiben (*R,R*)-**138**, *meso*-**138** und (*S,S*)-**138** bei einer Synthese von **138** als mögliche Produkte.
- Für die Darstellung von enantiomerenangereichertem **2** werden nur (*R,R*)-**138** und (*S,S*)-**138** benötigt. Da eine Trennung aller drei Stereoisomere von **138** zu aufwändig war, war eine Synthese aus der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** geplant. Zunächst wurden die Synthesewege mit der racmischen Silyllithiumverbindung *rac-2* untersucht.
- Die zweistufige Synthese von **138** durch Umsetzung einer Silylmagnesiumverbindung mit dem Chlorsilan *rac-118* misslang, da es zur Bildung undefinierter Zersetzungsprodukte kam.
- Die Reaktion von *rac-2* (gewonnen aus der Si–Si-Bindungsspaltung von *rac-1*) mit dem Methoxysilan *rac-156* ergab ein kaum trennbares Gemisch der Disilane *rac-1* und **138**. Durch Destillation gelang keine Anreicherung von **138**.

Alle anderen Versuche, **138** durch wässrige Aufarbeitung zu erhalten, führten zur Zersetzung von **138**.

- Die alternative Syntheseroute der Umsetzung von *rac*-**2** (gewonnen aus der Si–C-Bindungsspaltung von **151**) mit dem Methoxysilan *rac*-**156** ist erfolgreich, da das Disilan **138** durch Destillation isoliert werden kann. Dieser Syntheseweg verhindert jedoch eine gezielte Anreicherung der Stereoisomere von **138**.
- Das symmetrische Disilan **138** zersetzt sich innerhalb weniger Minuten in Gegenwart von Wasser. Die Analyse der Zersetzungsprodukte von **138** ergab hauptsächlich die Bildung des Disiloxans **158**, das durch Kondensation aus der Silanolvorstufe *rac*-**157** entsteht. Darüber hinaus konnte eine weitere Zersetzung von **158** und **157** zu undefinierten Produkten beobachtet werden.
- Die Si–Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium in THF verlief erfolgreich unter Bildung von **2** und war die Grundlage für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $(\mathbf{2} \cdot \text{THF})_2$ (vgl. Kap. 4.4.2) und die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **2** (vgl. Kap. 4.4.3).

5 Quantenchemische Studien

5.1 Allgemeine Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturoptimierungen wurden mit den Programmen *Gaussian98* Revision A.9[164], *Gaussian03* Revision B.04[165] und *Turbomole* Version 5.6[166] durchgeführt. Die Strukturoptimierungen mit *Turbomole* für **12**·3 THF, **15**·3 THF und **105**·3 THF fanden auf den B3LYP/TZVP-Niveau und für Ph_2MeSi^- auf den Niveaus B3LYP/6-31+G(d) und MP2/6-31+G(d) statt, wobei die Startgeometrien den Festkörperstrukturen (bei Ph_2MeSi^- ausgehend von der Festkörperstruktur von **137**) entsprachen.[19,97] Die Strukturoptimierungen und Frequenzberechnungen (zur Differenzierung zwischen Minimum und Übergangszustand) von Silyl-Anionen, bei denen die *Self-Consistent Reaction Field* Methode (SCRFF), basierend auf dem *Conductor-like Polarizable Continuum Model* (CPCM)[158] zur Simulation der Solventien H_2O und THF zu Einsatz kam, wurden mit *Gaussian03* auf den Niveaus B3LYP/6-31+G(d)[167] und MP2/6-31+G(d) durchgeführt. Alle anderen Strukturoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit *Gaussian98* auf den Niveaus HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31+G(d)[167], und MP2/6-31+G(d) durchgeführt.

Die Disilen-Modellsysteme **165-166** wurden mit C_{2h} -Symmetrie, **167** mit C_s -Symmetrie optimiert, während die Optimierungen von **168** und **169** ohne Symmetrie durchgeführt wurden. Alle anderen Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit fanden ohne die Berücksichtigung von Symmetrie statt.

Die NPA-Analysen[168] wurden mit der in *Gaussian98* implementierten Subroutine NBO 3.1 durchgeführt, wohingegen für die NCS-Analysen[147] der chemischen Verschiebung NBO 5.0[169] zur Anwendung kam. Chemische Verschiebungen wurden zunächst mit *Gaussian98* auf dem Niveau HF-GIAO[144,145] und dem gradientenkorrigierten DFT-Niveau BP86[143]-GIAO berechnet, wobei der erweiterte *Huzinaga/Kutzelnigg* Basissatz BIII (auch als IGLO-III bezeichnet) eingesetzt wurde.[142] Für die IGLO-BP86-Berechnungen der großen Modellsysteme **12**·3 THF, **15**·3 THF und **105**·3 THF wurden gemischte Basissätze verwendet. Dazu wurde die Basis BIII für Silicium-, Lithium-, Stickstoff- und Sauerstoff-Zentren sowie für die

Kohlenstoff-Zentren eingesetzt, welche Bindungen zu Stickstoff und Silicium ausbilden. Alle anderen Atome wurden mit dem kleineren *Dunning/Huzinaga* DZP-Basisatz berechnet.[170] Für die IGLO-Analysen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Boys-Lokalisierung[148,171] verwendet. Darüber hinaus wurden chemische Verschiebungen auch mit HF-GIAO unter Verwendung des Basissatzes 6-311+G(2d,p) berechnet. Die ermittelten absoluten Abschirmungen konnten gegebenenfalls in relative chemische Verschiebungen unter Verwendung der auf gleichem Niveau berechneten Abschirmungswerte für Tetramethylsilan (TMS) umgerechnet werden (vgl. Tab. 5.1). Angegebene isotrope Abschirmungen entsprechen jeweils dem Mittelwert der drei prinzipiellen Tensor-Komponenten.

Tab. 5.1 Berechnete Abschirmungswerte für Tetramethylsilan.

Methode	$\sigma_{\text{ber}}(\text{Si})$
HF-GIAO/BIII//B3LYP/6-31+G(d)	390.0
BP86-GIAO/BIII//B3LYP/6-31+G(d)	326.0
HF-GIAO/BIII//MP2/6-31+G(d)	389.3
BP86-GIAO/BIII//MP2/6-31+G(d)	327.5
GIAO-HF/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d)	385.9
IGLO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d)	332.0

Die darauf folgende Analyse der individuellen Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung σ^{p} wurde auf dem BP86/BIII-Niveau durchgeführt. Bei den Disilen-Modellsystemen **165-167** wurden dabei die MP2-optimierten Strukturen verwendet, während bei den heteroatom-substituierten Silanen der Typen **AF**, **AG** und **AH** ausgewählte, mit B3LYP/6-31+G(d)-optimierte Minima verwendet wurden. Dazu wurden die Kohn-Sham-Orbitale der Modellsysteme mit *Gaussian98* auf dem BP86/BIII-Niveau erzeugt und über eine spezielle Interface-Routine[172] in das Programmpaket *MAG-ReSpectf*[149] überführt.

5.2 Quantenchemische Untersuchung von Substituenteneffekten auf die ^{29}Si -NMR-Verschiebung in Disilenen

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, zeigen heteroatom-substituierte Silyllithiumverbindungen „unerwartete“ ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen. Zum besseren Verständnis wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Ursachen der chemischen Verschiebung von derartigen Silyllithiumverbindungen mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen aufzuklären. Für eine derartige Untersuchung können verschiedene Methoden eingesetzt werden, deren Vor- und Nachteile bereits in Kapitel 2.4 erläutert wurden. Bevor eine detaillierte Analyse der Ursachen der chemischen Verschiebung bei heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen stattfinden konnte, wurden zunächst in einer Voruntersuchung die möglichen quantenchemischen Analysemethoden an substituierten Disilen-Modellsystemen getestet. Für eine derartige Untersuchung sollten Disilene sehr gut geeignet sein, da ihre Molekülorbitale eine einfache Form haben, was eine Interpretation der auftretenden, für die NMR-Verschiebung verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen besetzten und unbesetzten MO deutlich erleichtern sollte. Somit wurden zunächst die ^{29}Si -NMR-Verschiebungstensoren von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Disilenen durch quantenchemische Berechnungen untersucht und eine detaillierte Zerlegung der paramagnetischen Beiträge σ^p zur kernmagnetischen Abschirmung σ in Kopplungen zwischen einzelnen Molekülorbitalen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse werden im Folgenden zusammengefasst und machen die Ursachen der chemischen Verschiebung an anschaulichen Beispielen verständlich.

5.2.1 Einleitung und Hinführung

Seit der Darstellung des ersten stabilen Disilens, dem Tetramesityldisilen, durch *R. West et al.* im Jahre 1981,[173] wurde eine Vielzahl von verschieden-substituierten Verbindungen dieses Typs dargestellt.[150,174-183] Auch heutzutage stellt die Synthese dieser Doppelbindungssysteme des Siliciums immer noch eine große

Herausforderung dar. Vor allem unsymmetrisch substituierte Disilene sind kompliziert darzustellen, weshalb bis heute nur wenige Beispiele für derartige Verbindungen publiziert wurden.[150,177,180,182] Die Bindungssituation von Disilenen wurde durch unterschiedliche Analysemethoden, wie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die UV/Vis-Spektroskopie sowie die NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festkörper, untersucht.[150,174,176-186] Von all diesen Methoden war die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie häufig die Methode der Wahl, da z. B. mit Hilfe der ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht nur die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} , sondern auch der zugrundeliegende anisotrope Verschiebungstensor derartiger Verbindungen im Detail bestimmt werden konnte.[186]

Die bisher gemessenen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen lassen sich in Abhängigkeit des Substitutionsmusters an den Silicium-Zentren einordnen und liegen in folgenden definierten Bereichen (vgl. Tab. 5.2): Einige ausgewählte Beispiele für verschieden-substituierte Disilene finden sich in darüber hinaus in Abb. 5.1.

Tab. 5.2 Bereiche der chemischen Verschiebung von Disilenen.

Substitutionsmuster an den Silicium-Zentren	Bereich der chemischen Verschiebung (δ)	Literatur
Aryl	56.2 – 66.5	[174,177,179,180,184-186]
Aryl/Alkyl	87.1 – 96.9	[174,176,178,185]
Aryl/Silyl	94.2 – 97.8	[178,179,186]
Silyl	141.9 – 154.5	[181,182,186]

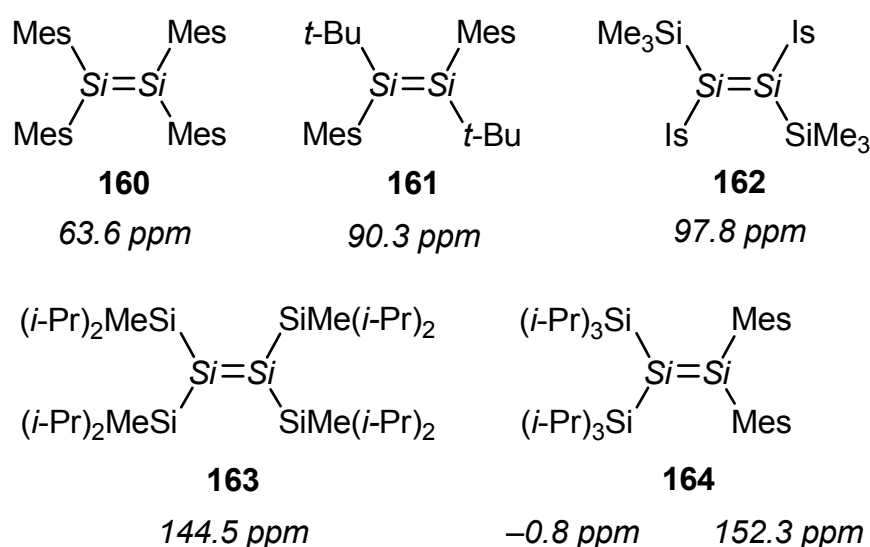


Abb. 5.1 ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der ausgewählten Disilene **160-164** (Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl).

Prinzipiell beinhalten experimentell bestimmte Verschiebungstensoren wichtige Informationen zur elektronischen Struktur des analysierten Systems. Praktisch jedoch sind Zusammenhänge zwischen dem Tensor und der Struktur sowie der Bindungssituation der Verbindung aufgrund der Komplexität des Verschiebungstensors nicht leicht herzustellen und bedürfen für gewöhnlich umfangreicher quantenchemischer Untersuchungen. Um gemessene chemische Verschiebungen bei Disilenen besser verstehen zu können, wurden bereits von anderen Autoren quantenchemische Analysen durchgeführt.[150,186] Die grundlegende Basis für die Untersuchungen stellt die Ramsey-Gleichung (Gl. 1), eine störungstheoretische Gleichung der 2. Ordnung, dar.[138]

$$\sigma_N^p = \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_n | L_O | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_0 | L_N \cdot r_N^{-3} | \Psi_n \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \quad (\text{Gl. 1})$$

Wie bereits beschrieben (vgl. Kap. 2.4), kann Gl. 1 bei Verwendung einer Wellenfunktion Ψ_0 , die aus einer einzelnen Slater-Determinanten von MO besteht, so wie es innerhalb von HF oder DFT üblich ist, umgeschrieben werden. Damit ergibt sich die neue Gl. 2 - eine Doppelsumme über besetzte und virtuelle MO - die für einen gemeinsamen Eichursprung (CGO) gültig ist. Der theoretische Hintergrund der chemischen Verschiebung wurde bereits in Kapitel 2.4 erläutert.

$$\sigma_{N,uv}^p = \frac{2}{c^2} \sum_k^{occ} \sum_a^{vac} \frac{\langle \varphi_k | l_{O,u} | \varphi_a \rangle \cdot \langle \varphi_a | l_{N,v} \cdot r_N^{-3} | \varphi_k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_a} \quad (\text{Gl. 2})$$

In einer zugleich experimentellen und theoretischen Untersuchung zu Disilenen von *R. West et al.* bezogen die Autoren die wichtigsten Substituenteneffekte der isotropen ^{29}Si -NMR-Verschiebung auf die am stärksten entschirmende Komponente (σ_1) des Abschirmungstensors und schrieben die Änderungen dem Einfluss des Nenners von Gleichung Gl. 2, im nachfolgenden Energie-Nenner genannt, zu.[186] Anders formuliert ordneten die Autoren die Substituenteneffekte der Wechselwirkung des Grundzustandes mit dem $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ angeregten Zustand zu. *R. West* und Mitarbeiter argumentierten in ihrer Arbeit, dass elektropositive Substituenten am Silicium-Zentrum den Energieabstand $\Delta E(\sigma \rightarrow \pi^*)$ verringern und damit die paramagnetische Abschirmung σ^p erhöhen.[186] Experimentell bestimmte ^{29}Si -NMR-Ver-

schiebungen von verschiedenen symmetrisch-substituierten Disilenen bestätigen diese Aussage, was sich z. B. beim Vergleich von Alkyl- und Aryl-substituierten Systemen [$\delta(^{29}\text{Si})$ 56.2 – 96.9 ppm] mit Tetrasilyl-substituierten Systemen [$\delta(^{29}\text{Si})$ 141.9 – 154.5 ppm] zeigt.

Die Argumentation, dass Substituenteneffekte durch die Veränderung des Energie-Nenners verursacht werden, scheitert bei der Erklärung der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in unsymmetrischen Disilenen, welche zum Teil ungewöhnlich hohe Unterschiede für beide Silicium-Zentren aufweisen. Während das unsymmetrische, aber rein Aryl-substituierte Disilen $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Is})_2$ [180] (Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl) mit 57.9 und 59.4 ppm nahezu identische ^{29}Si -NMR-Verschiebungen für beide zentrale Silicium-Zentren zeigt, kann für das unsymmetrisch-substituierte System $(i\text{-Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$ ein starker Unterschied in den ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der zentralen Silicium-Zentren festgestellt werden [$(i\text{-Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$: 152.3 ppm für $(\text{Mes})_2\text{Si}$; -0.8 ppm für $(i\text{-Pr}_3\text{Si})_2\text{Si}$; weitere Beispiele in Tab. 5.3]. Die Ursachen für diese von A. Sekiguchi *et al.* bezeichneten „... Unusal ^{29}Si NMR Chemical Shifts ...“[150] werden von den Autoren nicht weiter erläutert.

Tab. 5.3 Ausgewählte ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von unsymmetrischen Disilenen des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$ (Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl) nach Sekiguchi *et al.*[150]

Substituent A	$\delta(^{29}\text{Si})$ A_2Si	Substituent B	$\delta(^{29}\text{Si})$ B_2Si
$i\text{-Pr}_3$	-0.8	Mes	152.3
$t\text{-Bu}_2\text{Me}$	8.2	Mes	148.6
$i\text{-Pr}_3$	14.0	Is	137.2
$t\text{-Bu}_2\text{Me}$	14.9	Is	142.0

Falls ausschließlich die Kopplung $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Silicium-Zentren verantwortlich wäre, wäre der Energie-Nenner für diese beiden Kopplungen gleich groß und kann demzufolge nicht für die beobachteten Differenzen verantwortlich sein. Um ein besseres Verständnis für den Einfluss der Substituenteneffekte auf die ^{29}Si -NMR-Verschiebung in symmetrischen und unsymmetrischen Disilenen zu bekommen, wurde eine quantenchemische Analyse der einzelnen Beiträge der „sum-over-states“-Gleichung (Gl. 2) zur paramagnetischen Abschirmung σ^p durchgeführt. Die zu diesem Zweck verwendete Methode erlaubt eine Aufteilung der paramagnetischen Abschirmung σ^p in einzelne Beiträge von besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen (MO).

In einer Voruntersuchung wurde zunächst eine DFT-IGLO-Analyse durchgeführt. Allerdings konnten mit den erhaltenen Ergebnissen die Substituenteneffekte nicht ausreichend erklärt werden, da bei Verwendung von IGLO kein eindeutiger Bezug mehr zu den Energie-Nennern besteht (vgl. Abb. 2.21 in Kap 2.4). Deswegen wurde direkt im Anschluss eine GIAO-Analyse mit kanonischen MO durchgeführt.[144] Diese Methode liefert zwar die Energie-Nenner in ausreichender Genauigkeit, jedoch kommt es bei einer Verwendung von GIAO zum Auftreten zusätzlicher Beiträge zum „sum-over-states“-Ausdruck (Gl. 2), welche durch Eichsprungs-abhängige Kopplungen zwischen besetzten Orbitalen verursacht werden. Unglücklicherweise sind derartige Beiträge für gewöhnlich schwer zu interpretieren. Darüber hinaus zeigte sich auch, dass sie von System zu System stark unterschiedlich waren und damit die Auswertung zusätzlich erschwerten. Daher wurde die endgültige Analyse mit kanonischen Orbitalen unter Verwendung eines gemeinsamen Eichsprunges (CGO) in der Mitte der Bindung zwischen den zwei doppelt-gebundenen Silicium-Zentren durchgeführt. Obwohl die Konvergenz der Basissätze in CGO-Rechnungen schlechter als bei einer IGLO- oder GIAO-Analyse ist[148], zeigte sich, dass bei Verwendung entsprechend großer Basissätze, wie z. B. BIII (IGLO-III), die Abweichungen von den Ergebnissen der GIAO-Analyse annehmbar sind und die endgültige Aussage der Analyse nicht beeinflusst wird.

Eine ähnliche MO-Analyse der Abschirmung in Form von kanonischen Orbitalen wurde von *T. Ziegler* und Mitarbeitern durch DFT-GIAO-Untersuchungen für Übergangsmetallkomplexe durchgeführt.[187] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird über die Grenzen der Analyse von *T. Ziegler* hinaus gegangen, da für jeden Term der „sum-over-states“-Gleichung (Gl. 2) nicht nur der Gesamtbeitrag zur paramagnetischen Abschirmung σ^p analysiert wird, sondern auch die individuellen OZ- und PSO-Matrixelemente des Zählers von Gl. 2 (vgl. Kap. 2.4). Besonders wichtig ist der PSO-Term (Gl. 2, rechter Term im Zähler), der umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Elektronen-Kern-Abstandes ist und damit sehr empfindlich auf kleinste Änderungen in der Elektronendichteverteilung um den betrachteten Kern reagiert. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Zerlegung von σ^p in einzelne Matrixelemente zu einem gewissen Grad abhängig von der Art des verwendeten Eichsprunges ist. Daher wurden in Voruntersuchungen an ausgewählten Disilen-Modellsystemen die Auswirkungen der verschiedenen Eichsprünge untersucht, was im folgenden Kapitel im Detail beschrieben wird. Außerdem kann es vor-

kommen, dass einem Matrixelement durch die Methode ein fehlerhaftes Vorzeichen zugewiesen wird. Diese falschen Zuordnungen treten jedoch selten auf und beeinträchtigen nicht die Kernaussagen der Analyse, da sie bei der Auswertung der Berechnungen einfach zu erkennen sind.

5.2.2 Vorbereitungen zur Analyse der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen

Bevor die detaillierte MO-Analyse der paramagnetischen Abschirmung σ^p erfolgen kann, müssen zunächst geeignete Modellsysteme gefunden werden. Eine Auswahl verschiedener symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Disilene (vgl. Abb. 5.2) wurde dazu Energie-optimiert. Im Anschluss wurde untersucht, wie gut strukturelle Parameter von den angewandten Methoden reproduziert werden. Die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen[188] und experimenteller Untersuchungen[186] aus älteren Arbeiten deuten darauf hin, dass Disilene als sogenannte „trans-bent“ Gleichgewichtsstrukturen existieren. Daneben haben diese Arbeiten auch gezeigt, dass für eine korrekte Beschreibung der strukturellen Parameter quantenchemische Methoden unter Beteiligung der Elektronenkorrelation nötig sind[186,188], wobei MP2 und B3LYP-DFT die Modellsysteme in ähnlicher Genauigkeit reproduzieren. Diese Beobachtung konnte durch die Berechnung der Modellsysteme **165-167** (vgl. Abb. 5.2) bestätigt werden (Details siehe Tab. 5.4). Hier stimmen die MP2- und B3LYP-optimierten Strukturen gut in ihren Bindungsparametern überein, während HF-optimierte Systeme signifikant von diesen Werten abweichen.[189]

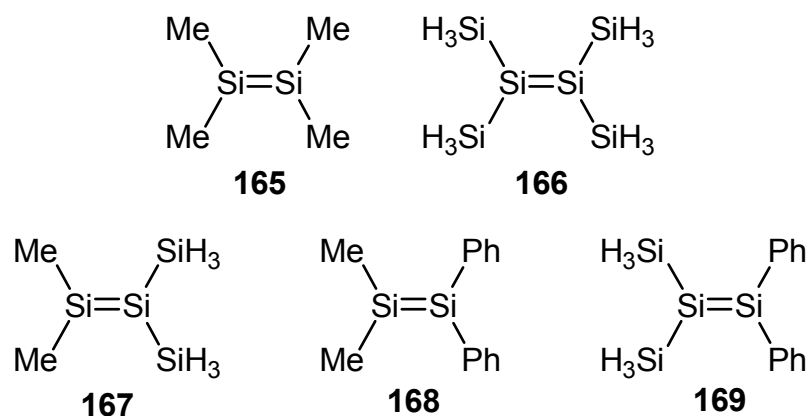


Abb. 5.2 Modellsysteme für symmetrische (oben) und unsymmetrische Disilene (unten).

Interessanterweise konnte in den unsymmetrisch-substituierten Modellsystemen **167** und **169** eine signifikant stärkere Pyramidalisierung am Silyl-substituierten Silicium-Zentrum [Si(1)] als am Methyl- oder Phenyl-substituierten Zentrum [Si(2)] beobachtet werden (vgl. Tab. 5.4).[190]

Tab. 5.4 Berechnete strukturelle Parameter der Modellsysteme **165-169** mit verschiedenen quantenchemischen Methoden unter Verwendung des 6-31+G(d) Basissatzes.

Modell-system	Methode	Bindungslängen [pm]			Pyramidalisierung [°] ^a	
		Si=Si	Si-Si	Si-C	Si(1)(Si)	Si(2)(C)
165	B3LYP	218.8	–	190.2	–	351.0
	MP2	218.1	–	189.3	–	351.5
	HF	214.3	–	189.4	–	357.5
166	B3LYP	217.4	234.5	–	359.5	–
	MP2	217.8	233.4	–	356.7	–
	HF	215.4	235.1	–	359.9	–
167	B3LYP	218.5	234.1	189.2	346.8	357.1
	MP2	217.9	232.9	188.4	344.2	357.1
	HF	215.1	233.9	188.7	358.9	359.6
168	B3LYP	218.7	–	Me: 189.8, 189.9 Ph: 188.1, 188.1	–	Me: 352.8 Ph: 353.7
169	B3LYP	219.3	234.2, 234.3	187.4, 187.5	348.3	357.7

^aSumme der Winkel um das Silicium-Zentrum.

Dieser Sachverhalt steht im Gegensatz zur Situation rein symmetrisch-substituierter Modellsysteme, kann jedoch durch Berücksichtigung berechneter Werte der natürlichen Ladungsverteilung (NPA-Ladungen) von **167** verstanden werden (vgl. Abb. 5.3). Die Analyse der NPA-Ladungen zeigt, dass das Silyl-substituierte „Silylen“-Fragment dabei eine negative Partialladung trägt. In Anlehnung an das *Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier* (CGMT) Donor-Akzeptor-Modell[191] verhält sich das Methyl-substituierte „Silylen“-Fragment folglich mehr als Donor denn als Akzeptor, während das Silyl-substituierte „Silylen“-Fragment ein reiner Elektronen-Akzeptor ist. Dies geschieht aus elektrostatischen Gründen, denn, wie Abb. 5.3 zeigt, verursacht die ungleiche Ladungsverteilung einen alternierenden Wechsel von negativen und positiven Ladungen. Als Konsequenz wird das Zentralatom Si(1) des formalen Akzeptor-Fragments signifikant pyramidalisiert, während das Zentralatom Si(2) des formalen Donor-Fragments nahezu planar bleibt. Allerdings hat eine Berechnung auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau gezeigt, dass für die vollständige Planarisierung des Silicium-Zentrum Si(1) in **167** lediglich eine Energie von 2 kJ·mol⁻¹ benötigt wird.

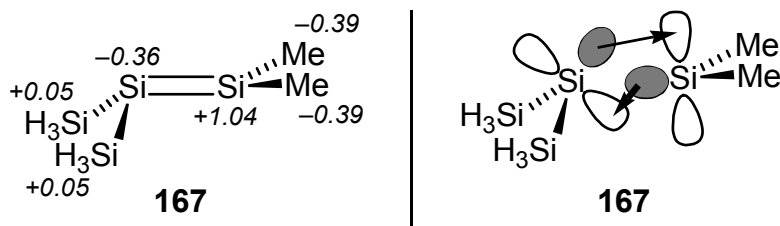


Abb. 5.3 Berechnete natürliche Ladungen [B3LYP/6-31+G(d)] für die zentralen Silicium-Zentren und die Substituenten in **167** (links) und ungefähres Bindungsschema für **167** (rechts).

Tab. 5.5 zeigt, dass die berechneten NMR-Verschiebungstensoren der MP2- und B3LYP-optimierten Strukturen **165-169** gut miteinander übereinstimmen, wodurch die Analyse der größeren Modelle **168** und **169** auf dem weniger rechenintensiven B3LYP-Level möglich wird. Ebenfalls in Tab. 5.5 werden die erhaltenen chemischen Verschiebungen aus den HF-GIAO- und BP86-GIAO-Analysen miteinander verglichen. Obwohl die genaue Betrachtung der Werte vereinzelte Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden zeigt (vor allem für δ_1), sind die Gesamtergebnisse δ_{iso} bezüglich der Substituenteneffekte jedoch für alle Methoden relativ ähnlich. Sogenannte „uncoupled“-DFT-Rechnungen (UDFT) zu denen Berechnungen mit dem BP86-Funktional gehören, erlauben es, die Energie-Nenner in Gl. 2 über die Kohn-Sham Orbitalenergieabstände zu beschreiben.[148] Für Hartree Fock und traditionell implementierte Hybridfunktionale, wie z. B. B3LYP, führt der nicht-lokale Hartree Fock Austausch zu Kopplungstermen in Gl. 2, und die Analyse wird dadurch komplizierter. Dies ist, wie im Folgenden erläutert, für eine exakte Interpretation der Rechenergebnisse von Bedeutung. Daher wurde die weitere Untersuchung von **165-167** auf den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen aufgebaut.

Wie bereits beschrieben (vgl. Kap. 2.4) haben sowohl IGLO- als auch eine GIAO-Analysen entscheidende Schwächen, welche eine nachfolgende Diskussion oder Interpretation der berechneten Werte stark einschränken können (vgl. Abb. 2.21; Seite 92). So besitzen die bei einer IGLO-Analyse berechneten Energie-Nenner von miteinander wechselwirkenden MO keine ausreichende Genauigkeit, welche jedoch für die korrekte Diskussion der Werte benötigt wird. Eine GIAO-Analyse liefert zwar aussagekräftige Werte für die Energie-Nenner, jedoch zeigte sich in Voruntersuchungen, dass die Interpretation der Ergebnisse erheblich durch Beiträge von störenden Wechselwirkungen beeinträchtigt wird. (Für eine genaue Erläuterung der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden zur Berechnung und Interpretation der kernmagnetischen Abschirmung siehe auch: [148]). Daher wurden die Berechnungen mit

einem gemeinsamen Eichursprung (CGO) im Zentrum der Si=Si-Doppelbindung durchgeführt. Tab. 5.6 zeigt, dass die Unterschiede in den Abschirmungstensoren bei einer CGO-Rechnung im Vergleich zu den entsprechenden GIAO-basierten Berechnungen zwar beträchtlich sind, jedoch durch die Verwendung des hohen IGLO-III-Basissatzes (BIII) geringer ausfallen als zunächst erwartet. Alle wichtigen Trends und Substituenteneffekte werden bei der Verwendung eines gemeinsamen Eichursprunges gut reproduziert. Daher kann die gesamte Analyse auf diesem Niveau durchgeführt werden.

Tab. 5.5 Berechnete ^{29}Si -NMR-Verschiebungstensoren (in ppm gegen TMS).^a

Modellsystem	Methode	$\bar{\delta}_1^b$	$\bar{\delta}_2^b$	$\bar{\delta}_3^b$	$\bar{\delta}_{\text{iso}}$
165	HF	274.6 (268.8)	72.9 (70.0)	15.4 (15.1)	121.0 (118.0)
	BP86-DFT	282.1 (279.9)	88.0 (85.8)	3.8 (5.2)	124.6(123.6)
166	HF	474.4 (507.1)	65.7 (73.1)	-94.9 (-101.6)	148.4 (159.5)
	BP86-DFT	418.1 (445.7)	92.8 (106.2)	-101.6 (-107.5)	136.0 (148.2)
167 [Si(SiH ₃) ₂]	HF	128.4 (124.2)	-85.9 (-95.9)	-113.5 (-121.7)	-23.7 (-31.1)
	BP86-DFT	139.2 (137.8)	-62.3 (-70.6)	-124.3 (-131.2)	-15.8 (-21.3)
167 (SiMe ₂)	HF	572.3 (587.7)	116.6 (116.4)	39.0 (39.2)	242.6 (247.8)
	BP86-DFT	534.5 (550.8)	139.6 (141.6)	24.8 (25.8)	233.0 (239.4)
168 (SiMe ₂)	HF	220.0	92.0	12.2	108.1
	BP86-DFT	242.4	118.5	0.0	120.3
168 (SiPh ₂)	HF	233.1	75.9	20.3	109.7
	BP86-DFT	245.5	84.2	7.2	112.3
169 [Si(SiH ₃) ₂]	HF	70.6	-79.5	-124.1	-44.3
	BP86-DFT	102.4	-31.1	-143.1	-23.9
169 (SiPh ₂)	HF	516.3	71.9	53.2	213.8
	BP86-DFT	475.6	87.0	33.8	198.8

^aGIAO-Ergebnisse mit *Gaussian 98*[164] unter Verwendung des BIII-Basissatzes; Ergebnisse für B3LYP-optimierte Strukturen; Ergebnisse der MP2-optimierten Strukturen in Klammern ^b $\bar{\delta}_1$ ist entlang der z-Achse ausgerichtet; $\bar{\delta}_2$ entlang der y-Achse und $\bar{\delta}_3$ entlang der x-Achse.

Tab. 5.6 Einfluss des Eichursprunges auf den ^{29}Si -NMR-Verschiebungstensor (in ppm).^a

Modellsystem	Eichursprung	σ_1	σ_2	σ_3	σ_{iso}
165	GIAO	52.3	248.4	329.9	210.2
	CGO	53.1	239.5	329.4	207.3
N''	GIAO	-107.0	233.1	445.0	190.4
	CGO	-90.1	242.9	479.4	210.8
167 [Si(SiH ₃) ₂]	GIAO	194.0	408.4	465.6	356.0
	CGO	208.4	416.3	490.3	371.7
167 (SiMe ₂)	GIAO	-213.5	192.7	310.7	96.6
	CGO	-211.7	187.7	319.1	98.4

^a Ergebnisse mit dem *MAG-ReSpect*-Programm[149] auf BP86/BIII-Niveau.

Die Modellsysteme **165-167** wurden daraufhin mit dem *MAG-ReSpect*-Programm[149] auf dem BP86-CGO/BIII//MP2/6-31+G(d)-Niveau untersucht.[149] Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung σ^p wurden in einzelne Terme der „sum-over-states“-Gleichung (Gl. 2) zerlegt, wobei sich die einzelnen Beiträge auf die Kopplung von genau einem besetzten MO mit genau einem unbesetzten MO beziehen. Es muss betont werden, dass bei allen untersuchten Disilen-Modellsystemen die dominierenden Beiträge aus Wechselwirkungen der vier höchsten besetzten MO zu höherliegenden unbesetzten MO resultieren. Zur besseren Übersicht sind die besetzten MO schematisch in den Tabellen Tab. 5.7 - Tab. 5.9 dargestellt. Darüber hinaus wurden diese vier höchsten besetzten MO zusammen mit dem LUMO [$\pi^*(\text{Si}=\text{Si})$] durch eine Isoflächen-Darstellung für die Modellsysteme Tetramethyldisilen (**165**) und 1-Disilyl-2-dimethyldisilen (**167**) visualisiert. Die Tabellen Tab. 5.7 - Tab. 5.9 zeigen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur signifikante Beiträge zu σ^p .

5.2.3 Analyse der symmetrischen Disilene **165** und **166**

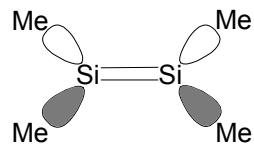
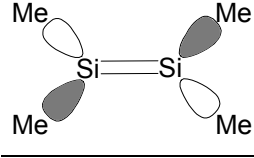
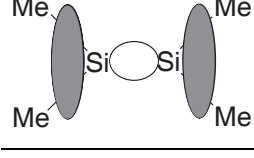
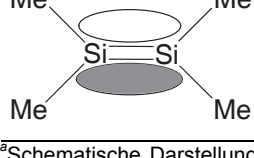
Im Modellsystem **165** dominieren zwei der vier höchsten MO in ihren Beiträgen zu σ^p : Das MO 30, welches hauptsächlich $\sigma(\text{Si}-\text{C})$ -bindend ist, und das MO 31, das stark mit der $\sigma(\text{Si}=\text{Si})$ -Bindung übereinstimmt. Die Kopplungen dieser bindenden MO sind nicht auf die Wechselwirkung mit einem einzelnen unbesetzten MO beschränkt, sondern erstrecken sich über eine Vielzahl an möglichen Kombinationen. Für einen großen Beitrag zu σ^p müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- Der **Energie-Nenner** in einem der Terme von Gl. 2 muss **klein** sein.
- **Beide Matrixelemente** (OZ- und PSO-Term) im Zähler müssen ausreichend **große Werte** besitzen.

Die Erfüllung der zweiten Voraussetzung erfordert, dass der Drehimpuls-Operator, der sowohl im OZ- als auch im PSO-Term vorhanden ist, ein besetztes MO in eine Form überführt, welche gut mit einem unbesetzten MO überlappen kann. Dies führt dann zu einem paramagnetischen Ringstrom in der Ebene der beiden beteiligten

Molekülorbitale und einem entsprechend großen Beitrag zu σ^p , welcher gerichtet ist und senkrecht auf dieser Ebene steht. In anderen Worten: eine **bevorzugte Rotation durch den Drehimpuls-Operator um eine Achse** ergibt einen **großen Beitrag zu σ^p in Richtung dieser Achse**.

Tab. 5.7 Analyse der Hauptbeiträge zur paramagnetischen Abschirmung σ^p von **165**.^a

Orbital ^a	Nr.	Beitrag	Kopplung zu ^b	Richtung ^c	ΔE [eV] ^d	OZ	PSO
	29	-112.1	MO 37: -29.4	σ_3	-9.04	+3.09	+2.49
			MO 44: -48.4	σ_3	-9.97	-5.54	-2.41
			MO 64: -20.9	σ_3	-14.38	+2.72	+3.20
			rest: -13.4	-	-	-	-
	30	-207.4	MO 33: -118.5	σ_2	-5.62	+3.36	+5.51
			MO 36: -21.8	σ_2, σ_3	-7.53	+2.87	+1.99
			MO 48: -51.4	σ_3	-9.96	-4.66	-3.18
			rest: -37.5	-	-	-	-
	31	-242.2	MO 33: -208.7	σ_1	-5.09	-3.91	-7.84
			MO 36: -21.3	σ_1	-7.00	-1.64	-2.50
			MO 61: +29.3	σ_3	-12.30	+3.67	-2.71
			rest: -41.5	-	-	-	-
	32	-98.6	MO 34: -78.4	σ_2	-3.77	+2.26	+3.70
			MO 47: -23.6	σ_1	-6.79	+1.98	+2.24
			MO 53: +19.6	σ_2	-7.62	+1.54	-2.75
			rest: -16.2	-	-	-	-

^aSchematische Darstellungen ausgewählter MO; für ausgewählte Isoflächen-Plots siehe Abb. 5.4; Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung in ppm; OZ-Matrixelemente in mHartree/Zeeman; PSO-Matrixelemente in mZeeman. ^bAuswahl der drei größten Beiträge zu σ^p . ^cHauptrichtung in der diese Kopplung beiträgt. ^d $\Delta E = E_0 - E_n$.

Dies kann im Modellsystem **165** leicht veranschaulicht werden, z. B. durch den Vergleich des bindenden MO 30 mit dem MO 33 (LUMO) (vgl. Abb. 5.4). Die Rotation von MO 30, welches aus der anti-symmetrischen Kombination von σ -bindenden Si-C-MO besteht, um die Si=Si-Bindungsachse (y-Achse) führt zu einem transformierten MO, welches gut mit dem MO 33 (LUMO) überlappen kann. Da der dazugehörige Energie-Nenner relativ klein ist (-5.62 eV; vgl. Tab. 5.7), führt diese Kopplung zu einem signifikant entschirmenden Beitrag entlang der y-Achse (Hauptrichtung σ_2 ; siehe Tab. 5.7). MO 29 dagegen, welches aus der symmetrischen Kombination von σ -bindenden Si-C-MO besteht, liegt in seiner Energie zwar nur geringfügig niedriger als MO 30, hat jedoch die falsche Knotenstruktur, um nach der Rotation in der xz-Ebene richtig mit MO 33 (LUMO) überlappen zu können. Daher ist der entsprech-

ende „sum-over-states“-Beitrag der Wechselwirkung zwischen MO 29 und MO 33 (LUMO) vernachlässigbar klein (< 1 ppm).

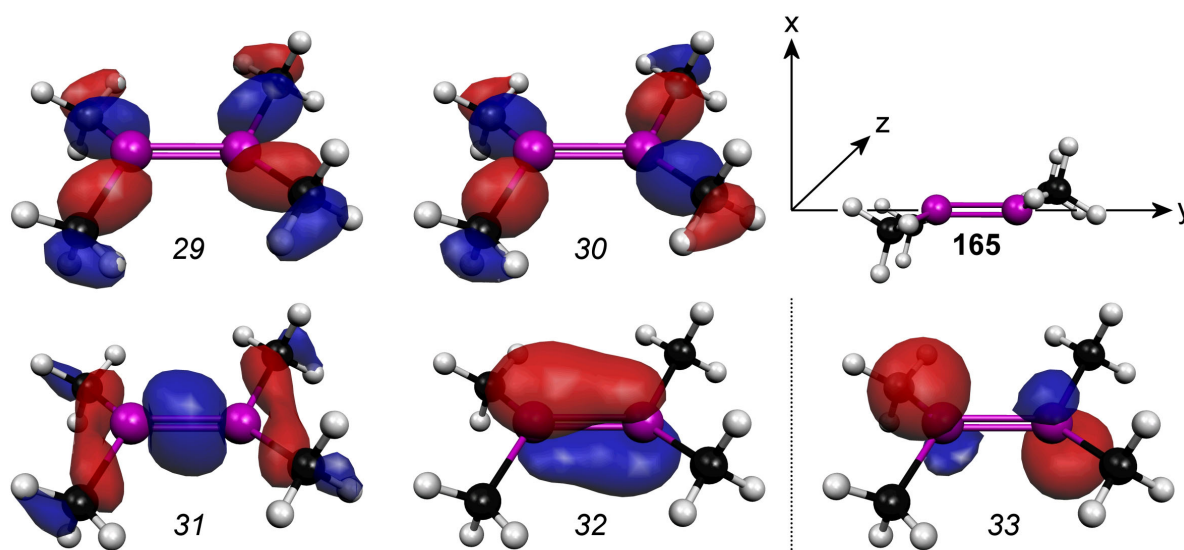
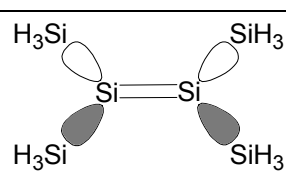
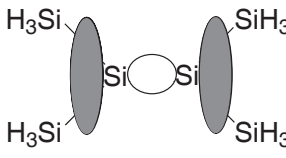
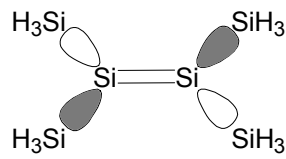
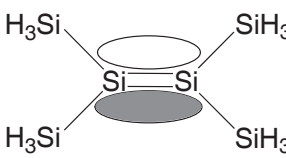


Abb. 5.4 Isoflächen-Plots (± 0.06 a.u.) von ausgewählten MO (*Molekel*[192]) für **165**.

Die größte individuelle Kopplung in **165** tritt zwischen dem $\sigma(\text{Si}=\text{Si})$ -bindenden MO 31 und dem MO 33 (LUMO) auf. Da die dazugehörige Rotation (Ringstrom) um die z-Achse erfolgt, trägt dieser Term hauptsächlich in Richtung der z-Achse (σ_1) bei. Auf diesen Term berufen sich auch die Arbeiten von *R. West et al.*[186] Beim Vergleich von **165** mit **166** zeigt sich, dass die Kopplung $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ in Tetrasilyldisilen **166** (MO 46 \rightarrow MO 49; vgl. Tab. 5.8) größer als die entsprechende Kopplung in Tetramethyldisilen **165** und daher fast ausschließlich für die größere Entschirmung (σ_1) von **166** gegenüber **165** verantwortlich ist. Während das Produkt aus dem OZ- und PSO-Matrixelement dieser Kopplung für **166** nur geringfügig größer als für **165** ist, wird der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Modellsystemen durch den kleineren Energie-Nenner [**165**: $\Delta E(\text{MO } 31 \rightarrow \text{MO } 33)$: 5.09 eV, vgl. Tab. 5.7; **166**: $\Delta E(\text{MO } 46 \rightarrow \text{MO } 49)$: 3.94 eV, vgl. Tab. 5.8) verursacht. Dieser tritt infolge der niedrigeren Energie von MO 49 (-3.20 eV) in **166** gegenüber der von MO 33 (-1.76 eV) in **165** auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Schlussfolgerungen von *R. West et al.*, welche die beobachteten Substituenteneffekte auf die ^{29}Si -NMR-Verschiebung in Disilenen hauptsächlich der Verkleinerung des Energie-Nenners dieser Kopplung durch elektropositive Substituenten zuschreiben.[186] Allerdings zeigt ein genauer Vergleich der Werte in Tab. 5.7 und Tab. 5.8, dass auch die Intensitäten anderer Kopplungen beeinflusst werden. So ist die Kopplung MO 47 \rightarrow MO 49 in **166** im

Vergleich zur äquivalenten Kopplung MO 30 → MO 33 in **165** deutlich größer. Dies wird ebenfalls durch einen kleineren Energie-Nenner im Tetrasilyldisilen (**166**) verursacht und führt zu einer Verstärkung der Entschirmungsbeiträge entlang σ_2 . Darüber hinaus ändern sich jedoch auch andere Beiträge. So sinkt der σ_3 -Beitrag in **165** ungefähr um den gleichen Betrag, wie der σ_1 -Beitrag in **165** steigt. Daher weichen die isotropen Abschirmungen σ_{iso} der Verbindungen **165** und **166** geringfügiger voneinander ab, als die σ_1 -Werte es vermuten lassen (Tab. 5.6).

Tab. 5.8 Analyse der Hauptbeiträge zur paramagnetischen Abschirmung σ^p von **166**.^a

Orbital ^a	Nr.	Beitrag	Kopplung zu MO ^b	Richtung ^c	$\Delta E[\text{eV}]^d$	OZ	PSO
	45	-99.4	50: -21.4	σ_3	-6.09	+1.63	+2.27
			53: -42.9	σ_3	-6.87	-4.64	-1.80
			61: -20.5	σ_2	-8.35	-2.77	-1.81
			rest: -14.6	-	-	-	-
	46	-280.3	49: -290.5	σ_1	-3.94	-4.32	-7.29
			64: +55.1	σ_3	-8.45	-3.23	+3.98
			66: -29.8	σ_3	-9.14	-2.68	-2.80
			rest: -15.1	-	-	-	-
	47	-253.7	49: -169.7	σ_2	-3.68	+3.22	+5.36
			51: -49.9	σ_3	-5.48	-5.87	-1.35
			57: -29.3	σ_3	-7.15	-2.03	-2.85
			rest: -4.8	-	-	-	-
	48	-68.8	52: -39.0	σ_2	-4.03	+1.27	+3.50
			62: +20.8	σ_2	-6.51	+1.37	-2.85
			84: -32.2	σ_1	-10.75	+2.72	+3.50
			rest: -18.4	-	-	-	-

^aSchematische Darstellungen ausgewählter MO; Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung in ppm; OZ-Matrixelemente in mHartree/Zeevan; PSO-Matrixelemente in mZeeman. ^bAuswahl der drei größten Beiträge zu σ^p . ^cHauptrichtung in der diese Kopplung beiträgt. ^d $\Delta E = E_0 - E_n$.

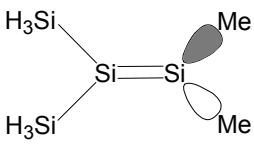
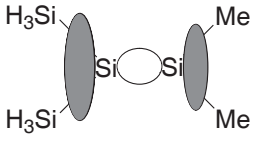
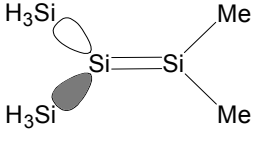
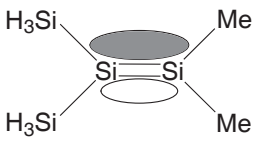
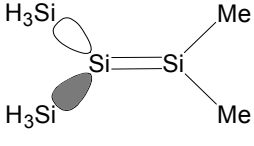
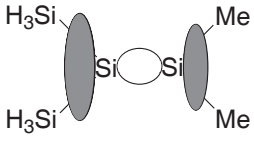
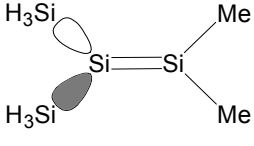
5.2.4 Analyse des unsymmetrischen Disilens **167**

Die Situation ändert sich deutlich im Falle des unsymmetrischen 1-Disilyl-2-dimethyldisilens (**167**). Das auffälligste Ergebnis der experimentellen ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Untersuchung von (Mes)₂Si=Si(SiⁱPr₃)₂[150], nämlich die große Differenz der isotropen Verschiebungen zwischen den beiden zentralen Silicium-Zentren, wird durch das Modellsystem **167** gut simuliert, da das Silicium-Zentrum auf der Silyl-

substituierten Seite [Si(1)] um fast 200 ppm stärker abgeschirmt ist als das Silicium-Zentrum auf der Methyl-substituierten Seite [Si(2)] (Tab. 5.5). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Resultaten der symmetrischen Disilene **165** und **166**, da hier eine stärkere Abschirmung der zentralen Silicium-Zentren für das Methyl-substituierte Modellsystem **165** beobachtet werden konnte.

Aus den Werten von Tab. 5.9 wird sofort deutlich, dass eine Argumentation über unterschiedliche Energie-Nenner an den verschiedenen Zentren nicht sinnvoll ist. Die wechselwirkenden MO sind identisch und demzufolge auch die involvierten Energie-Nenner. Daher können die starken Differenzen in der paramagnetischen Abschirmung σ^p an den verschiedenen Silicium-Zentren nicht ausschließlich durch den Energie-Nenner verursacht werden. Obwohl die Unterschiede in σ_1 , wie schon bei der Analyse der symmetrischen Disilene **165** und **166** beobachtet, wieder mit Abstand am größten sind, können die Werte für σ_2 und σ_3 auf keinen Fall vernachlässigt werden. Eine Betrachtung von σ_1 zeigt, dass die Hauptkopplung, wie bereits bei den symmetrischen Disilenen **165** und **166** beobachtet, zwischen dem bindenden $\sigma(\text{Si}=\text{Si})$ -MO 38 und dem antibindenden $\pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ -MO 41 (LUMO) vorliegt. Nachdem der Energie-Nenner dieser Kopplung für beide Silicium-Zentren Si(1) und Si(2) identisch ist, muss sich die Ursache in den Matrixelementen im Zähler von Gl. 2 befinden. Das OZ-Matrixelement (vgl. Kap. 2.4) ist ebenfalls für beide Silicium-Zentren identisch, da es die Wechselwirkung der MO mit dem externen magnetischen Feld beschreibt. Daher muss das PSO-Matrixelement am Zentrum Si(2) für den signifikant größeren Beitrag der Kopplung MO 38 \rightarrow MO 41 auf der Methyl-substituierten Seite verantwortlich sein. Das PSO-Matrixelement repräsentiert, wie bereits beschrieben (vgl. Kap. 2.4), die Wechselwirkung eines MO mit dem kernmagnetischen Moment eines gegebenen NMR-Kerns und ist aufgrund seiner r^{-3} -Abhängigkeit sehr empfindlich gegenüber Veränderungen in den kernnahen Orbitalen der Valenz-MO an diesem Zentrum. Räumlich gesehen haben die beiden MO 38 und 41 ein sehr unterschiedliches Aussehen an beiden Zentren. Während MO 38 wenig polarisiert ist, zeigt das MO 41 (LUMO) eine starke Konzentration auf der Si(2)-Seite (Abb. 5.5). Dies führt zu einem wesentlich größeren PSO-Term und daher auch zu einer stärkeren Entschirmung am Si(2)-Zentrum, was nicht nur Auswirkungen auf die Kopplung zwischen MO 38 und MO 41, sondern auch auf andere Wechselwirkungen hat (Tab. 5.9).

Tab. 5.9 Analyse der Hauptbeiträge zur paramagnetischen Abschirmung σ^p von **167**.^a

Orbital ^a	Nr. Seite ^a	Beitrag ^c	Kopplung zu MO	ΔE [eV] ^d	Richtung ^e	OZ	PSO
	37	Si(1) +2.8	41: +18.8	-5.62	σ_2	+2.19	-1.36 ^d
			49: -8.00	-9.10	σ_2, σ_3	+2.81	+0.72
			73: -8.96	-13.5	σ_3	-2.17	-1.63
			rest: +0.96	-	-	-	-
			41: -127.2	-5.62	σ_2	+2.19	+9.00
	38	Si(2) -319.6	54: -53.5	-9.85	σ_3	+4.41	+3.36
			55: -31.1	-10.01	σ_2, σ_3	-2.33	-3.85
			rest: -107.8	-	-	-	-
			41: -200.3	-4.49	σ_1	-4.06	-6.11
			48: +23.2	-7.61	σ_3	+2.30	-2.12
	39	Si(1) -286.9	74: -36.3	-12.94	σ_3	+2.20	+5.95
			rest: +39.2	-	-	-	-
			41: -278.4	-4.49	σ_1	-4.06	-8.48
			74: -22.3	-12.94	σ_3	+2.20	+3.76
			108: +13.0	-21.41	σ_3	+1.57	-5.33
	40	Si(2) -312.4	rest: -24.7	-	-	-	-
			41: -133.9	-4.38	$\sigma_2, (\sigma_3)$	+2.51	+6.45
			42: -82.5	-5.83	σ_3	-3.77	-3.52
			51: -42.9	-8.23	σ_2, σ_3	+2.24	+4.53
			rest: -27.6	-	-	-	-
	37	Si(1) -286.9	41: -29.8	-4.38	σ_2	+2.51	+1.50 ^d
			42: +5.80	-5.83	σ_3	-3.77	+0.34
			54: -4.74	-8.61	σ_3	-1.89	-0.60
			rest: -12.46	-	-	-	-
			43: -58.2	-4.05	σ_2	+1.67	+3.89
	38	Si(2) -312.4	47: +21.7	-5.43	σ_1	+1.48	-2.20
			73: -25.4	-10.36	σ_1	+0.98	+7.36
			rest: -11.5	-	-	-	-
			43: -45.2	-4.05	σ_2	+1.67	+3.16
			50: +15.0	-6.13	σ_2	-1.24	+2.14
	39	Si(1) -286.9	55: -30.8	-6.87	σ_1	+1.85	+3.16
			rest: -17.0	-	-	-	-

^aSchematische Darstellungen ausgewählter MO, für ausgewählte Isoflächen-Plots siehe Abb. 5.5; Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung in ppm; OZ-Matrixelemente in mHartree/Zeman; PSO-Matrixelemente in mZeeman. ^bSeiten des Disilens **167**: Si(1) SiH₃-substituiert, Si(2) CH₃-substituiert. ^cAuswahl der drei größten Beiträge zu σ^p . ^d $\Delta E = E_0 - E_n$. ^eHauptrichtung in der diese Kopplung beiträgt.

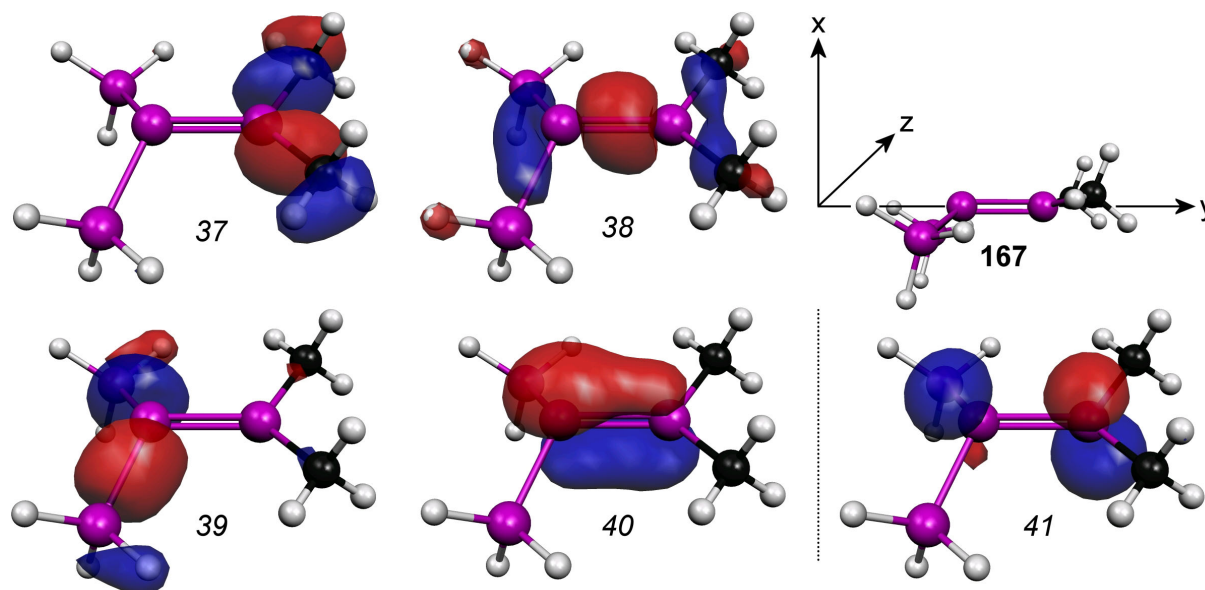


Abb. 5.5 Isoflächen-Plots (± 0.06 a.u.) von ausgewählten MO (*Molekel*[192]) für **167**.

Auch Unterschiede in der Ladungsverteilung (vgl. Abb. 5.3) werden durch die bindenden MO wiedergegeben (Abb. 5.5). So sind die bindenden MO zwischen Silicium und den Substituenten in **167** stark polarisiert, wie z. B. das MO 39 hauptsächlich $\sigma[\text{Si}(1)\text{--SiH}_3]$ -bindend ist oder MO 37 fast ausschließlich $\sigma[\text{Si}(2)\text{--CH}_3]$ -bindend (Tab. 5.9). Somit sind die Beiträge dieser MO zur paramagnetischen Abschirmung σ_p stark unterschiedlich für die beiden Silicium-Zentren. Während MO 39 hauptsächlich zur Entschirmung von Si(1) beiträgt, führt MO 37 vorrangig zur Entschirmung von Si(2) (mittels σ_2 und σ_3). In beiden Fällen ist es wiederum das PSO-Matrixelement, welches für die Unterschiede verantwortlich ist, da es empfindlich auf eine unsymmetrische Ladungsverteilung, ausgehend von einem festen NMR-Kern, reagiert. Die Energie-Nenner und die OZ-Matrixelemente einer ausgewählten Kopplung müssen, wie bereits beschrieben, für beide Zentren identisch sein. Weil die Unterschiede zwischen den Silicium-Zentren größer für das MO 37 sind, ist die allgemeine Konsequenz eine stärkere Entschirmung von Si(2). Zusammen mit den Beiträgen des MO 38, welche in die gleiche Richtung gehen, resultiert eine signifikant größere Entschirmung des Silicium-Zentrums Si(2) gegenüber Si(1). Abschließend muss noch erwähnt werden, dass Kopplungen, die stark deplaziert sind, zum Entstehen von negativen PSO-Matrixelementen und damit zur Bildung von positiven Beiträgen (Abschirmung) zu σ_p führen. Dies kann am Beispiel der Kopplung MO 37 \rightarrow MO 41 am Silicium-Zentrum Si(1) in **167** beobachtet werden (Tab. 5.9).[193]

5.2.5 Fazit

Die detaillierte quantenchemische Analyse der ^{29}Si -NMR-Verschiebungstensoren von substituierten Disilenen zeigt ein differenzierteres Bild der Substituenteneffekte als die vorangegangenen Analysen anderer Autoren, wie z. B. von *R. West et al.*[186]. Durch die Untersuchungen konnte der enorme Einfluss der Energie-Nenner in der „sum-over-states“-Gleichung auf die paramagnetische Abschirmung σ^p (Gl. 2) in symmetrisch-substituierten Disilenen, wie **165** oder **166**, bestätigt werden. Darüber hinaus wurde durch die Analyse offensichtlich, dass **die Kopplung $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ für die Substituenteneffekte nicht alleine verantwortlich ist**, da auch andere MO mit σ -bindendem Charakter merkliche Beiträge zu den Substituenten leisten.

In **unsymmetrisch-substituierten Disilenen** ist die Situation der chemischen Verschiebungen von beiden Silicium-Zentren deutlich unterschiedlich. Hier **sind die Energie-Nenner von beiden Silicium-Zentren identisch und können daher nicht für die Erklärung der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen herangezogen werden**. Als **Ursache** stellt sich eine **unsymmetrische Ladungsverteilung** in **167** heraus, welche sich in den besetzten und unbesetzten MO widerspiegelt. Die Asymmetrie der Ladung hat **sichtbare Auswirkungen auf das kernmagnetische Moment** des entsprechenden Silicium-Zentrums, was sich in **unterschiedlichen PSO-Matrixelementen** äußert. Daher ist das **Dimethyl-substituierte Silicium-Zentrum [Si(2)] in 167 deutlich stärker entschirmt als das Disilyl-substituierte Zentrum [Si(1)]**. Das bessere Verständnis der Ursache dieser zunächst „unerwarteten“ ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in unsymmetrisch-substituierten Disilenen ermöglicht es, im Experiment leichter zwischen verschiedenen Verbindungen zu unterscheiden. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse sind ebenfalls in Form eines wissenschaftlichen Artikels erschienen[190,194] und wurden bereits von *D. Scheschkewitz*[195] zitiert. Während sich diese Untersuchung auf Disilene beschränkt, kann die eingesetzte Analysenmethode generell für andere Verbindungen eingesetzt werden. Ein weiteres Beispiel für den Einsatz derartiger Methode findet sich im folgenden Kapitel.

5.3 Quantenchemische Untersuchungen zur ^{29}Si -NMR-Verschiebung von Heteroatom-substituierten Chlor- und Lithiosilanen

Wie bereits in Kap. 2.3.3 beschrieben, zeigen heteroatom-substituierte Silane auf den ersten Blick „unerwartete“ ^{29}Si -NMR-Verschiebungen. So sind die Resonanzsignale von Chlorsilanen signifikant zu höherem Feld verschoben, während Lithiosilane ausgeprägte und „unerwartete“ Tieffeldverschiebungen zeigen (Beispiele vgl. Abb. 5.6). Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu populären Ansichten, dass elektronegative Substituenten durch den Ladungstransfer vom Silicium auf den Substituenten eine größere Entschirmung des Silicium-Zentrums verursachen würden.

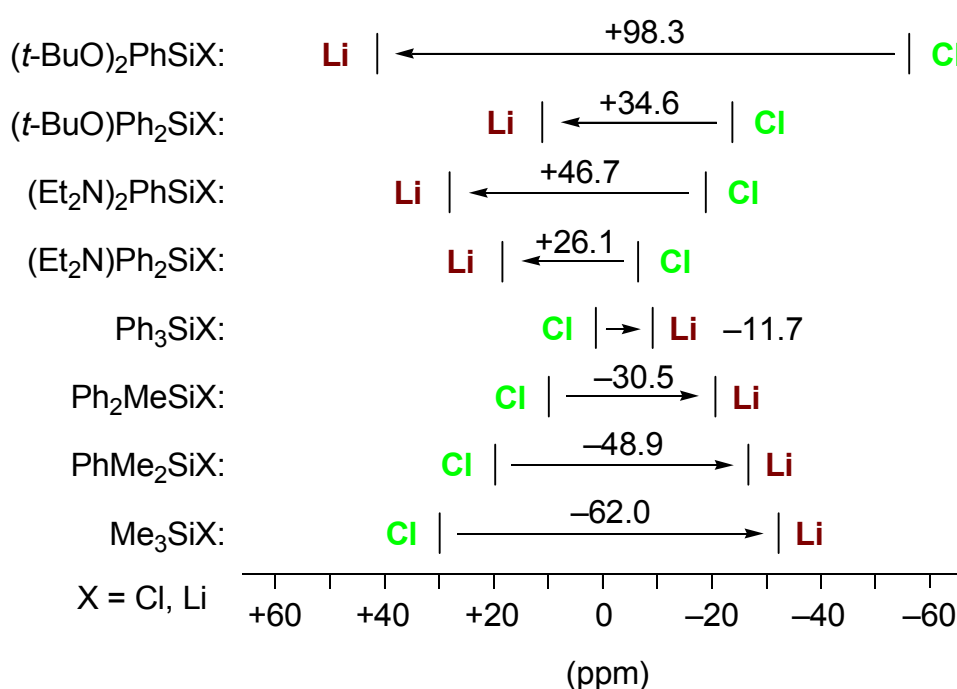


Abb. 5.6 Änderungen in den experimentellen ^{29}Si -NMR Verschiebungen ($\Delta\delta$) ausgewählter Verbindungen beim Wechsel vom Chlor- zum Lithiosilan.

Im Rahmen einer Untersuchung im eigenen Arbeitskreis wurde versucht, das Auftreten dieser „unerwarteten“ Tieffeldverschiebungen zu verstehen.[19] Dazu wurden die stark vereinfachten Modellsysteme Me_3SiLi , $\text{Me}_2(\text{H}_2\text{N})\text{SiLi}$ und $\text{Me}(\text{H}_2\text{N})_2\text{SiLi}$ auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau Energie-optimiert und anschließend mit der DFT-IGLO-Methode unter Verwendung des IGLO-II Basissatzes analysiert. Dabei zeigten sich große entschirmende Beiträge für die $\sigma(\text{Si}-\text{C})$ - und $\sigma(\text{Si}-\text{Li})$ -LMO, welche durch

starke induzierte Kopplungen zwischen diesen LMO und dem anti-bindenden $\sigma^*(\text{Si-N})$ -LMO hervorgerufen werden. Jedoch wurde die Analyse nur an diesen einfachen Amino-substituierten Modellsystemen durchgeführt. Es fehlen Informationen zur Ursache der ebenfalls „unerwarteten“ Hochfeldverschiebungen bei heteroatom-substituierten Chlorsilanen.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Untersuchung der Ursache der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen an größeren und damit realeren Modellsystemen für heteroatom-substituierte Silane durchgeführt. Für das Gelingen dieser Bestrebungen musste zunächst ermittelt werden, welche quantenchemische Methode am besten für eine detaillierte Entschlüsselung der Ursachen der chemischen Verschiebung geeignet ist.

5.3.1 Vorbereitung zur Analyse der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Heteroatom-substituierten Silanen

Die Auswahl der optimalen Methode zur Analyse von chemischen Verschiebungen hängt stark von der Art des untersuchten Systems ab. So werden, wie bereits beschrieben, gut lokalisierte Bindungssituationen am besten von LMO wiedergegeben, während CMO in delokalisierten Systemen, wie Übergangsmetallkomplexen oder Cluster-Verbindungen, zu bevorzugen sind (vgl. Kap. 2.4). Eine vernünftige Relation zwischen Orbitalenergien und optischen Anregungen, zugänglich durch UV/Vis-Spektroskopie, ist üblicherweise auf die Verwendung von Methoden mit CMO (vgl. Abb. 2.21 in Kap. 2.4) beschränkt. Eine derartige Analyse unter Verwendung eines gemeinsamen Eichsprunges wurde bereits an substituierten Disilenen zur Bestimmung der Ursachen der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen durchgeführt (vgl. Kap. 5.2).[194] Die Untersuchung der heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen wurde auf der Basis von lokalisierten MO (LMO) durchgeführt, da diese wesentlich einfacher zu interpretieren sind. Eine GIAO- oder CGO-Analyse auf der Basis von kanonischen MO hat vor allem den Vorteil, dass ermittelte Werte der Energie-Nenner für eine anschließende Diskussion verwendet werden können. Jedoch zeigte sich in den Ergebnissen von Voruntersuchungen, dass diese kanonischen MO wesentlich schwerer als die LMO zu interpretieren waren. Bei den untersuchten Modell-Systemen überwiegt dieser Nachteil

signifikant gegenüber den Vorteilen und daher wurde die Analyse auf der Basis von LMO durchgeführt. (Für eine genaue Erläuterung der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden zur Berechnung und Interpretation der kernmagnetischen Abschirmung siehe Kap. 2.4 und [148]) Eine auf LMO basierende Analyse für verwandte Modellsysteme des Typs $\text{SiMe}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n = 0-4$) wurde bereits von *S. Berger et al.* auf dem IGLO-HF-Niveau unternommen.[196] Die in der Folge beschriebenen quantenchemischen Untersuchungen zu heteroatom-substituierten Chlor- und Lithiosilanen werden hauptsächlich auf IGLO-DFT Studien aufbauen, wobei weitere Informationen aus NCS-Analysen und NBO-Analysen der berechneten Modellsysteme gewonnen werden können.

Bevor eine detaillierte Analyse der chemischen Verschiebungen durchgeführt werden kann, müssen zunächst geeignete Modellsysteme gefunden werden, wobei deren Auswahl auf folgenden Fragestellungen aufbaut:

- Welche quantenchemischen Methoden und Basissätze werden für eine ausreichende Beschreibung von strukturellen Parametern und der chemischen Verschiebung von Silyllithiumverbindungen benötigt?
- Welche Vereinfachungen an den Modellsystemen sind auf der Seite des Siliciums (z. B. **Verkleinerung der Substituenten**) oder des Lithiums (z. B. **Verkleinerung** oder **Entfernen der koordinierenden Ether-Moleküle**, **Entfernen des Metall-Zentrums**) möglich, um dennoch ausreichend genaue NMR-Verschiebungen für die weitere Diskussion zu erhalten?

Ausgehend von der Festkörperstruktur einer Dialkylamino-substituierten Silyllithiumverbindung wurden zunächst die Substituenten an den Heteroelementen und gegebenenfalls auch am Silicium durch Methylgruppen (**Verkleinerung der Substituenten**) ersetzt, was zu einem System des Typs **AC** führt (vgl. Abb. 5.7). Weitere Reduktionen sind z. B. durch **Entfernen der koordinierenden Ether-Moleküle** möglich, was in unsolvatisierten Silyllithium-Modellsystemen des Typs **AD** resultiert. Ein weiteres **Entfernen des Metall-Zentrums** führt zu Silyl-Anion-Modellsystemen vom Typ **AE** (Abb. 5.7).

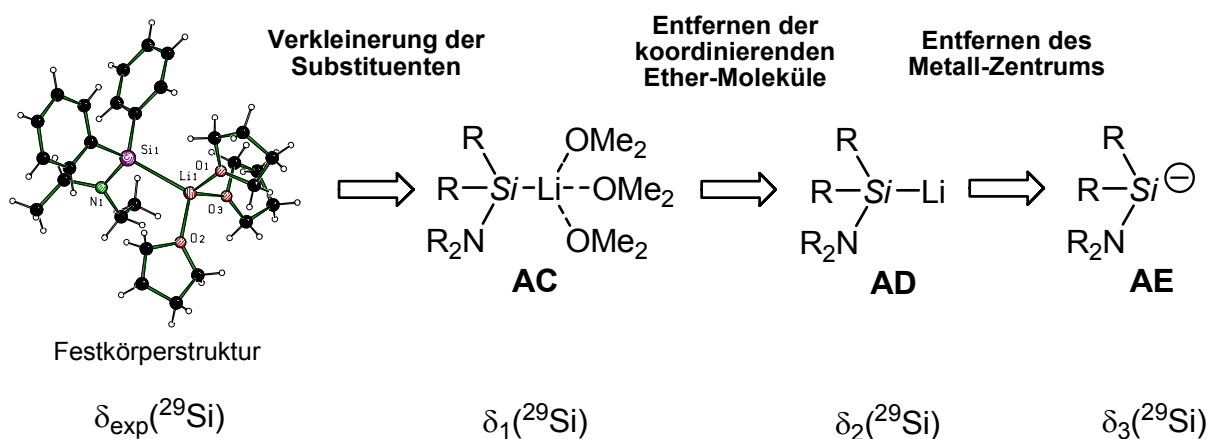


Abb. 5.7 Mögliche Modellsysteme (**AC**, **AD**, **AE**), abgeleitet von der Festkörperstruktur eines Amino-substituierten Lithiosilans (R = Alkyl, H).

Zuvor wurden die verwendeten quantenchemischen Methoden und Basissätze an den Strukturen der Trimethyl-substituierten Modellsysteme **27**·3 Me₂O, **27** und **140** validiert (Abb. 5.8). Nachdem sich diese Untersuchung in der Hauptsache mit der chemischen Verschiebung von heteroatom-substituierten Silanen befasst, war es wünschenswert eine möglichst genaue Beschreibung der Struktur derartiger Verbindungen mit vereinfachten Modellsystemen zu erhalten.

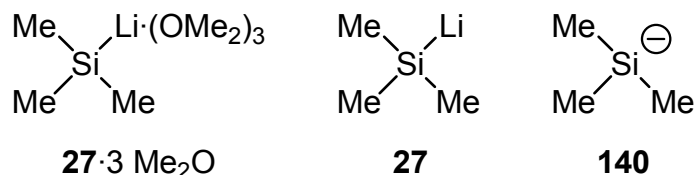


Abb. 5.8 Untersuchte Modellsysteme **27**·3 Me₂O, **27** und **140** für Lithiosilane.

Die Verwendung von Elektronenkorrelationsmethoden, wie z. B. MP2- oder DFT-Methoden, ist für eine ausreichende Beschreibung bestimmter struktureller Parameter, vor allem dem Bindungswinkel am Heteroatom zwischen Silicium-Zentrum und dem Substituenten dringend erforderlich. So zeigen Arbeiten anderer Autoren z. B. über neutrale Siloxane, dass die Si–O–Si-Bindungswinkel nicht korrekt auf dem Hartree-Fock-Niveau wiedergegeben werden.[197] Weitere Studien an Verbindungen vom Typ SiMe_nCl_{4-n} (n = 0–4) von *S. Berger et al.*, weisen ebenfalls auf die Notwendigkeit von Elektronenkorrelationsmethoden für die Strukturoptimierung hin.[196] In Anbetracht des guten Verhältnisses zwischen Rechenzeit und Leistung hat sich DFT mit dem B3LYP-Funktional als die Methode der Wahl für alle Modellsysteme

herausgestellt, da die Ergebnisse der Rechnungen gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen (Tab. 5.10).

Tab. 5.10 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der berechneten Modellsysteme **27**·3 Me₂O, **27** und **140** [6-31+G(d)].^a

Modell-system	Methode	Bindungslängen [pm]			Bindungswinkel [°]	
		Si–C	Si–Li	Li–O	C–Si–Li	C–Si–C
27 ·3 Me ₂ O	B3LYP	194.9		203.1	114.5	100.4
		194.9	265.7	204.0	118.1	100.4
		194.9		204.0	119.6	100.6
	MP2	193.6		200.4	116.1	100.2
		193.7	260.8	200.4	118.2	100.3
		193.7		201.2	118.3	100.4
	HF	194.4		206.2	115.3	100.9
		194.4	270.9	206.3	117.3	101.0
		194.4		207.1	118.5	101.0
27	B3LYP	192.7		–	114.0	104.5
		192.7	251.8	–	114.1	104.5
		192.7		–	114.1	104.5
	MP2	191.6		–	114.5	103.9
		191.6	254.1	–	114.6	103.9
		191.6		–	114.6	103.9
	HF	192.4		–	114.3	104.3
		192.4	258.8	–	114.3	104.3
		192.4		–	114.3	104.3
140	B3LYP	197.1		–	–	97.8
		197.1	–	–	–	97.8
		197.1		–	–	97.8
	MP2	195.4		–	–	97.6
		195.4	–	–	–	97.6
		195.4		–	–	97.6
	HF	196.5		–	–	98.4
		196.5	–	–	–	98.4
		196.5		–	–	98.4

^a Für die Standardorientierung der Modellsysteme **27**·3 Me₂O, **27** und **140** siehe [198]; Optimierung des Modellsystems **27** auf dem höheren B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau zeigte keine signifikanten Abweichungen in den strukturellen Parametern.

Das **Entfernen der koordinierenden Ether-Moleküle** (vgl. Abb. 5.7) führt zu einer Kontraktion der Si–Li-Bindungslänge in Modell **27** gegenüber **27**·3 Me₂O. Daneben werden auch die Si–C-Bindungen verkürzt, während sich die C–Si–C-Winkel aufweiten (vgl. Tab. 5.10). Beim Wechsel zum freien Anion **140** ändern sich die Bindungslängen und -winkel erneut sehr stark (teilweise verursacht durch die Umhybridisierung am Silicium-Zentrum) und daher reproduzieren diese Werte die strukturellen Parameter einer solvatisierten Silyllithiumverbindung nicht in ausreichender Qualität. Darüber hinaus ist aus experimentellen Studien bekannt, dass das Metall-Zentrum einen merklichen Einfluss auf die ²⁹Si-NMR-Verschiebung von

metallierten Silanen haben kann.[199] Daher wurden Modellsysteme des Typs **AE** für die weiteren Untersuchungen nicht mehr verwendet, wobei zu klären ist, ob die nicht-solvatisierten Modelle vom Typ **AD** für die Beschreibung qualitativer Veränderungen der ^{29}Si -NMR-Verschiebung geeignet sind.

Um diese Frage zu klären, wurden die nicht-vereinfachten THF-kordinierten Verbindungen **15**·3 THF, **12**·3 THF and **105**·3 THF (vgl. Abb. 5.8; Startkoordinaten wurden aus den Festkörperstrukturen der Verbindungen entnommen[19,97]) optimiert (vgl. Tab. 5.11 für ausgewählte Bindungslängen und –winkel; für die Standardorientierungen siehe [198]).

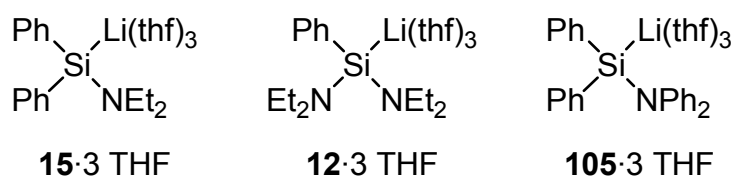


Abb. 5.9 Amino-substituierte Silyllithiumverbindungen **15**·3 THF[19], **12**·3 THF[19] and **105**·3 THF[97] mit bekannter Festkörperstruktur.

Tab. 5.11 Ausgewählte experimentelle sowie berechnete Strukturparameter und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Lithiosilane **12**, **15** und **105**.

Parameter	Experimentelle Werte ^a			Berechnete Werte ^b					
	15 ·3 THF [19]	12 ·3 THF [19]	105 ·3 THF [97]	15 ·3 THF	12 ·3 THF	105 ·3 THF	15	12	105
Si–Li [pm]	268.2(8) / 267.8(8)	262.7(4)	273.2(7)	270.3	270.0	272.4	249.1	248.5	248.9
Si–N [pm]	176.4(4) / 176.3(4)	178.1(2) / 177.2(2)	182.4(3)	181.2	182.8 / 181.7	186.4	178.7	179.1 / 178.8	187.4
C–Si–C [°]	100.1(2) / 99.7(2)	–	105.4(1)	101.7	–	105.9	104.3	–	106.4
N–Si–N [°]	–	112.66(11)	–	–	111.7	–	–	114.3	–
N (Winkel- summe) [°]	357.6 / 354.1°	354.9 / 358°	360.0	355.2	355.8 / 358.8	360.0	355.0	356.7 / 359.8	359.7
$\delta(^{29}\text{Si})$ in ppm	20.3	28.4	10.6 / 10.8 ^c	23.7 ^d (27.4)	36.1 ^d (38.2)	19.1 ^d (16.6)	21.0 ^d (27.4)	24.6 ^d (26.5)	23.21 ^d (26.3)

^aFür Details zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **15**·3 THF, **12**·3 THF und **105**·3 THF siehe [19,97]; **15**·3 THF besitzt zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. ^b**15**·3 THF, **12**·3 THF und **105**·3 THF wurden auf dem B3LYP/TZVP-Niveau optimiert, **15**, **12** und **105** auf dem B3LYP/6–31+G(d)-Niveau. ^cDie Autoren zitieren zwei verschiedene Werte in der Originalarbeit.[97] ^dBerechnete chemische Verschiebungen relativ zu TMS auf dem GIAO-HF/6-311+G(2d,p)-Niveau und dem (IGLO-BP86/BIII)-Niveau; für **15**·3 THF, **12**·3 THF und **105**·3 THF wurden gemischte Basissätze verwendet (siehe allgemeine Angaben zu den quantenchemischen Berechnungen in Kap. 5.1).

Der Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Strukturparametern der Verbindungen **15**·3 THF, **12**·3 THF und **105**·3 THF zeigt, dass fast alle Si–Li- und Si–N-Bindungslängen durch die Berechnungen überschätzt werden, während die Winkel an den Silicium- und Stickstoff-Zentren gut wiedergegeben werden (vgl. Tab. 5.11).

Nach dem **Entfernen der koordinierenden Ether-Moleküle** (hier THF) wurden die Modellsysteme **12**, **15** und **105** auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau Energie-optimiert. Die charakteristischen Trends der Bindungslängen und -winkel werden auf diesem Niveau gut wiedergegeben, jedoch errechnen sich die Si–Li-Bindungen signifikant zu kurz (vgl. Tab. 5.11).

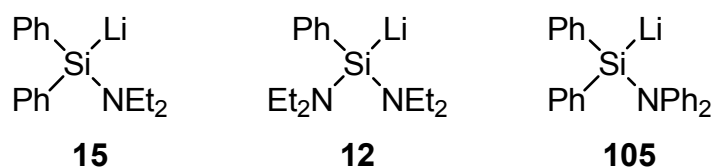


Abb. 5.10 Ausgewählte Modellsysteme **12**, **15** und **105** für Amino-substituierte Silyllithiumverbindungen.

Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Modelle vom Typ **12**, **15**, und **105** wurden jeweils mit und ohne THF-Ligandensphäre auf dem GIAO-HF/6-311+G(2d,p) Niveau berechnet. Im Ergebnis stimmen die ermittelten Werte mit den experimentell bestimmten ^{29}Si -NMR-Verschiebungen innerhalb eines Bereichs von 1 bis 16 ppm überein. Zufällig sind die berechneten Daten für die Modelle **12** und **15** des Typs **AD** näher an den experimentellen Werten als die Typ **AC** Modelle **12**·3 THF und **15**·3 THF. Dies wird möglicherweise durch Solvenseffekte, durch die Vernachlässigung anderer möglicher Konformere der Verbindungen oder durch Fehlerkompensation verursacht. Trotz dieser Einschränkungen ist eine Verwendung von Systemen des Typs **AD** gerechtfertigt. Das Hauptinteresse dieser Untersuchung ist nicht die Reproduktion von experimentellen ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Silyllithiumverbindungen. Dafür müssten alle möglichen Konformere von Systemen des Typs **AC** ermittelt, der Einfluss von Solvensmodellen auf die NMR-Verschiebungen dieser Systeme bestimmt und die NMR-Verschiebungen abschließend entsprechend der absoluten Energien der zugehörigen Konformere statistisch gemittelt werden. Für das angestrebte qualitative Verständnis von Substituenteneffekten auf die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von heteroatom-substituierten Silanen sollte die Verwendung von nicht solvatisierten Modellen des Typs **AD** jedoch vollkommen ausreichen. Darüber hinaus wurden die experimentell beobachteten Trends in den ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **12**, **15**, und **105** auch auf dem IGLO-BP86/BIII-Niveau, welches für die detaillierte Untersuchung der heteroatom-substituierten Silane verwendet wurde, in ausreichender Qualität reproduziert (vgl. Tab. 5.11).

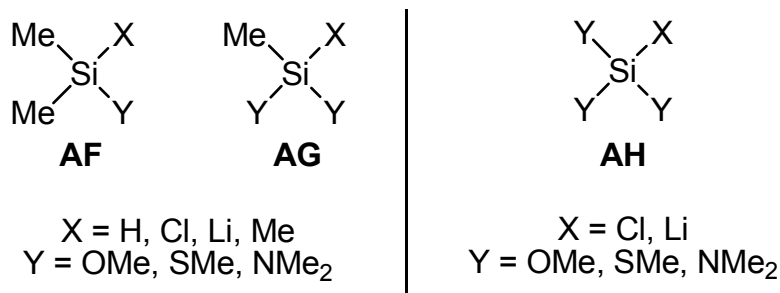


Abb. 5.11 Verwendete Modellsysteme **AF**, **AG** und **AH** für heteroatom-substituierte Silane.

Für die detaillierte Analyse wurden hauptsächlich Methoxy-, Dimethylamino- und Methylthio-substituierte Silane der Typen **AF**, **AG** und **AH** verwendet (Abb. 5.11). Nachdem die Heteroatom-Substituenten Y ($Y = \text{OMe, NMe}_2, \text{SMe}$) nicht symmetrisch bezüglich der Rotation um die Si–Y-Bindung sind, existieren für fast alle Modelle mehrere Konformere, welche in Energie und ^{29}Si -NMR-Verschiebung voneinander abweichen. Daher musste eine systematische Bestimmung der möglichen Konformeren durchgeführt werden.

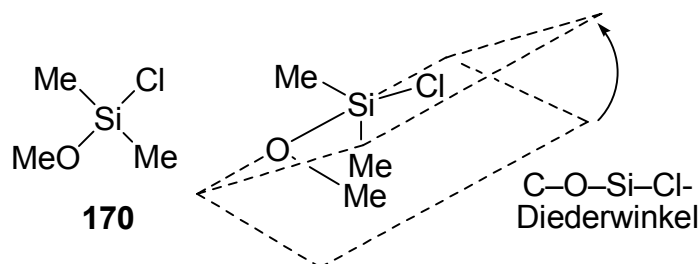


Abb. 5.12 Lewisstruktur des Methoxy-substituierten Modellsystems **170** (links) und Illustration des Diederwinkels in diesem heteroatom-substituierten Modellsystem (rechts).

Ausgehend von einer auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau optimierten Struktur [z. B. $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (**170**) in Abb. 5.12] wurde der C–Y–Si–X-Diederwinkel ($X = \text{H, Cl, Li, Me}$; $Y = \text{O, N, S}$) in Schritten von 60° variiert, um verschiedene Startstrukturen zu erhalten. Nach einer Voroptimierung[200] und dem Aussortieren identischer stationärer Punkte wurden alle Strukturen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau Energie-optimiert. Von allen daraus erhaltenen und nicht identischen Minimumstrukturen wurden die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen mit GIAO-HF/6-311+G(2d,p), IGLO-BP86/BIII, und SGO-BP86/BIII berechnet (die absoluten isotropen Abschirmungswerte für IGLO-BP86/BIII sind in Tab. 5.12, für die Ergebnisse aus GIAO-HF/6-311+G(2d,p) und SGO-BP86/BIII siehe [198]). Die erhaltenen ^{29}Si -NMR-Abschirmungen können merklich von der Konformation des Systems abhängen. Für die folgende Analyse war es

jedoch wichtig, dass die Modelle in ihrer Struktur vergleichbar sind. Daher wurde die Analyse nur für Modellsysteme durchgeführt, die eng in ihrer Konformation zusammenliegen.[201] Dabei konnte die Situation auftreten, dass einige der ausgewählten Systeme keine globalen Minima waren. Derartige Ausnahmen wurden jedoch in Tab. 5.12 entsprechend gekennzeichnet. Die Strukturoptimierungen von $(\text{MeS})_3\text{SiCl}$ und $(\text{MeS})_3\text{SiLi}$ wurden ausgehend von ausgewählten Konformeren von den bei der Analyse verwendeten Strukturen für $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{MeO})_3\text{SiLi}$ gestartet. In Anbetracht der Tatsache, dass einige Konformere energetisch eng zusammen liegen, müsste, wie bereits beschrieben, für eine quantitative Analyse der Abschirmungen eine Gewichtung der berechneten Werte entsprechend der absoluten Energien der Modellsysteme durchgeführt werden. Nichtsdestotrotz werden wichtige Trends in den chemischen Verschiebungen der heteroatom-substituierten Silane ausreichend durch die ausgewählten Minima beschrieben.

Tab. 5.12 Berechnete ^{29}Si -NMR-Abschirmungen (σ) in ppm für Modellsysteme vom Typ $\text{Y}_n\text{Me}_{3-n}\text{SiX}$ ($n = 0-3$)^a

Modellsystem	Y	σ			
		X=H	X=Cl	X=Li	X=Me
Me_3SiX	–	349.9	292.4	341.7	332.0
	OMe	323.5	310.2	276.1	312.3
$(\text{Y})\text{Me}_2\text{SiX}$	NMe ₂	341.6 ^b	314.7	298.3	326.4
	SMe	326.3	284.4	302.1 ^b	311.5
	OMe	345.8	351.1 ^b	287.0	333.1
$(\text{Y})_2\text{MeSiX}$	NMe ₂	347.3	338.2	291.0	337.3
	SMe	314.5	279.6	287.8	294.2
	OMe	–	400.6 ^b	341.3 ^b	–
$(\text{Y})_3\text{SiX}$	NMe ₂	–	362.2	323.2 ^b	–
	SMe	–	280.8 ^c	266.8 ^c	–

^aErgebnisse für IGLO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d). ^bBerechnete Werte von einem lokalen Minimum. ^cOptimierung ausgehend von einem Modellsystem gestartet, welches in der Konformation identisch zu dem entsprechenden $(\text{MeO})_3\text{SiX}$ Modellsystem ist.

Es ist jedoch zu beachten, dass für ein gegebenes Substitutionsmuster die Ladung am Silicium-Zentrum stets deutlich positiver in den Chlorsilan-Modellsystemen als in den entsprechenden Lithiosilanen ist (vgl. NPA-Ladungen in Tab. 5.12). Daher ist eindeutig belegt, dass die Ladung am Silicium-Zentrum nicht ausschließlich für die beobachteten und berechneten Effekte verantwortlich sein kann.

Tab. 5.13 Berechnete NPA-Ladungen auf dem Silicium-Zentrum für ausgewählte Modellsysteme [BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d)].

Modellsystem	Y	Ladung	
		X=Cl	X=Li
Me ₃ SiX	–	1.716	0.729
	OMe	1.924	0.983
(Y)Me ₂ SiX	NMe ₂	1.839	0.912
	SMe	1.509	0.543
	OMe	2.096	1.137
(Y) ₂ MeSiX	NMe ₂	1.978	1.032
	SMe	1.292	0.329
	OMe	2.260	1.316
(Y) ₃ SiX	NMe ₂	2.118	1.148
	SMe	1.060	0.133

Die LMO-Analyse der IGLO-BP86-Berechnungen zeigt, dass die dominierenden Beiträge zur Abschirmung generell durch LMO verursacht werden, welche die vier σ -Bindungen zum Siliciumatom bilden. Nur in Ausnahmefällen werden weitere Beiträge der freien Elektronenpaare (LP) der Heteroatome O, N und S signifikant groß. Um die Übersichtlichkeit der präsentierten Werte zu gewährleisten, wurden die LP-Beiträge von allen O-, N- und S-Substituenten addiert [Σ LP(Y)]. Darüber hinaus wurden auch alle Beiträge kernnaher LMO zu einem Gesamtwert [Σ core(Si)] zusammengefasst.

5.3.2 Analyse der Verbindungen des Typs Me₃SiX

In einer vorangegangenen Arbeit haben *S. Berger et al.* die ²⁹Si-NMR-Verschiebungen von Systemen des Typs SiMe_nCl_{4-n} (n = 0–4) auf der Basis von bindenden LMO auf HF-Niveau berechnet[196], wobei die Ergebnisse der Autoren durch die folgenden Untersuchungen teilweise erweitert werden. Die größten entschirmenden Beiträge in Me₃SiCl gehen von den drei Si–C-bindenden LMO aus, während das Si–Cl-bindende LMO deutlich weniger beiträgt (Tab. 5.14). Me₃SiLi unterscheidet sich von diesem Ergebnis, da hier die Si–C-bindenden LMO viel weniger beitragen und jetzt die größte individuelle Entschirmung vom Si–Li-Bindungorbital ausgeht (Tab. 5.14). Bedingt durch die weniger entschirmenden Si–C-Beiträge ergibt sich insgesamt eine stärkere Abschirmung bei Me₃SiLi als bei Me₃SiCl, was im Einklang mit Ergebnissen

aus experimentellen Studien ist {Me₃SiCl: ²⁹Si-NMR Me₃SiCl (THF) δ = 29.8 [202]; Me₃SiLi (THF-*d*⁸) δ = -32.2[45] }

Tab. 5.14 Analyse der Hauptbeiträge der LMO zur Abschirmung $\sigma(^{29}\text{Si})$ in Me₃SiX.^a

Modellsystem	Beitrag zu σ	X=Cl	X=Li
Me ₃ SiX	total	+292.4	+341.7
	Σ core(Si)	+786.5	+779.8
	Si-C (3x)	-137.4	-107.0
	Si-X	-78.1	-113.5

^aErgebnisse für IGLO-BP86/BIII/B3LYP/6-31+G(d)

5.3.3 Analyse der Verbindungen des Typs (Y)Me₂SiX (**AF**)

Die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe verändert die Bindungssituation um das Silicium-Zentrum nachhaltig und hat damit merklichen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen. Bei allen substituierten Chlorsilanen werden im Vergleich zu Me₃SiCl die Beiträge durch die Si-C-LMO und Si-Cl-LMO in unterschiedlichen Ausmaßen verstärkt (negativere Werte). Die Si-C- und Si-Cl-Beiträge in (MeS)Me₂SiCl sind etwas größer als die in (Me₂N)Me₂SiCl (Tab. 5.15). Die insgesamt größere Abschirmung aller Chlorsilane des Typs **AF** im Vergleich zu Me₃SiCl rührt vom Austausch eines stark entschirmenden Si-C-Beitrages durch einen weniger entschirmenden Si-Y-Beitrag. Für den Si-S-Beitrag in Methylthio-substituierten Modellsystemen ist dies am wenigsten ausgeprägt.

In mono-substituierten Silyllithiumverbindungen wirken die Si-C-Beiträge auch entscheidend mehr entschirmend als in Me₃SiLi. Der beobachtete Effekt ist wiederum größer in (MeS)Me₂SiLi als in (Me₂N)Me₂SiLi, jedoch am ausgeprägtesten in (MeO)Me₂SiLi. Eine zusätzliche, besonders große Entschirmung wird von den Si-Li-LMO in allen drei Modellsystemen verursacht. In (Me₂N)Me₂SiLi sind die Si-Y-Beiträge am stärksten (Tab. 5.15). In (MeO)Me₂SiLi und (Me₂N)Me₂SiLi sind die erhöhten Si-Li-Beiträge in der Lage, den Austausch einer stark entschirmenden Si-C-Gruppe durch einen weniger entschirmenden Si-Y-Beitrag zu kompensieren, was insgesamt zu einer größeren Entschirmung als in Me₃SiLi oder in den entsprechenden Chlorsilanen führt. Bei den Methylthio-substituierten Modellen bleibt das

Chlorsilan das stärker entschirmte System, bedingt durch den Effekt des besetzten Si–S-LMO (Tab. 5.15). Die genaue Diskussion der Ursachen erfolgt in Kap. 5.3.7.

Tab. 5.15 Analyse der Hauptbeiträge der LMO zur Abschirmung (^{29}Si) in $(\text{Y})\text{Me}_2\text{SiX}$ (**AF**).^a

Modellsystem	Y	Beitrag zu σ	X=Cl	X=Li
$(\text{Y})\text{Me}_2\text{SiX}$		total	+310.2	+276.1
		Σ core(Si)	+796.0	+784.4
	OMe	Si–C	–148.1	–134.0
		Si–C	–149.5	–134.5
		Si–O	–97.3	–90.0
		Si–X	–91.4	–155.0
		Σ LP(O)	+11.8	+13.2
		total	+314.7	+298.3
	NMe ₂	Σ core(Si)	+791.6	+781.3
		Si–C	–139.5	–119.4
		Si–C	–139.4	–120.2
		Si–N	–95.3	–104.3
		Si–X	–82.4	–134.4
		Σ LP(N)	–11.0	+4.8
	SMe	total	+284.4	+302.1
		Σ core(Si)	+788.1	+778.1
		Si–C	–142.9	–126
		Si–C	–143.6	–121.1
Si–S		–121.6	–85.2	
Si–X		–88.4	–134.7	
	Σ LP(S)	–4.3	–3.1	

^aErgebnisse für IGLO-BP86/BIII/B3LYP/6-31+G(d)

5.3.4 Analyse der Verbindungen des Typs $(\text{Y})_2\text{MeSiX}$ (**AG**)

Der Austausch einer zweiten Methylgruppe durch einen Methoxy-, Dimethylamino- oder Methylthiosubstituenten verstärkt einige entschirmende LMO-Beiträge weiter (Tab. 5.16). Da die beobachteten Effekte ähnlich wie bei den mono-substituierten Silanen sind, werden im Folgenden nur Unterschiede diskutiert. Der Vergleich der zweifach heteroatom-substituierten Systeme mit ihren entsprechenden mono-substituierten Systemen zeigt, dass die Entschirmung von fast jedem LMO noch einmal zunimmt, mit Ausnahme des Si–C LMO in $(\text{MeO})_2\text{MeSiCl}$ und den Si–N LMO

in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Li}$). Jedoch wird durch den Austausch eines stärker entschirmenden Si–C-Beitrages durch einen weniger entschirmenden Si–Y-Beitrag ($Y = \text{O}, \text{N}$), eine insgesamt verstärkte Abschirmung für die Modelle $(\text{MeO})_2\text{MeSiX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Li}$) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCl}$ im Vergleich zu den mono-substituierten Systemen beobachtet (vgl. Tab. 5.15 mit Tab. 5.16). Die Methylthio-substituierten Modelle $(\text{MeS})_2\text{MeSiX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Li}$) nehmen wieder eine Ausnahmestellung ein, die noch im Detail erläutert wird. Die allgemeine Analyse wird zusätzlich durch nicht vernachlässigbare Beiträge, welche von den freien Elektronenpaaren der Heteroatom-Substituenten ausgehen, erschwert. Diese Beiträge können sowohl von deutlich abschirmender Natur sein, wie die der freien Elektronenpaare am Sauerstoff in den Dimethoxy-substituierten Systemen, als auch entschirmend wirken, wie für die freien Elektronenpaare am Stickstoff in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiCl}$ beobachtet. Für die Methoxy- und Dimethylamino-substituierten Systeme erhöht sich mit der Einführung eines zweiten Heteroatom-Substituenten der Abstand in der Abschirmung zwischen den Chlor- und Lithiosilanen. Dies ist mit den Ergebnissen aus experimentellen Untersuchungen konsistent (vgl. Abb. 5.6). Verursacht wird dies in den Chlorsilanen durch das bereits beschriebene Austauschen eines stark entschirmenden Si–C-Beitrages durch einen weniger entschirmenden Si–Y-Beitrag. In den Lithiosilanen $(\text{MeO})_2\text{MeSiLi}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiLi}$ dagegen wird die starke Entschirmung durch die dramatisch vergrößerten Si–Li-Beiträge verursacht. Bei den Methylthio-substituierten Systemen sind die Unterschiede zwischen Chlorsilanen und Lithiosilanen deutlich geringer, da die Si–S-LMO eine etwas andere Rolle spielen (Tab. 5.16). Eine detailliertere Diskussion der Ursachen dieser Effekte erfolgt in Kapitel 5.3.7.

Tab. 5.16 Analyse der Hauptbeiträge der LMO zur Abschirmung (^{29}Si) in $(\text{Y})_2\text{MeSiX}$ (**AG**).^a

Modellsystem	Y	Beitrag zu σ	X=Cl	X=Li
$(\text{Y})_2\text{MeSiX}$		total	+351.1	+287.0
		Σ core(Si)	+805.2	+794.2
	OMe	Si-C	-146	-150.8
		Si-O	-112.4	-94.3
		Si-O	-97.4	-101.2
		Si-X	-103.2	-171.6
		Σ LP(O)	+20.8	+22.8
			total	+338.2
		Σ core(Si)	+796.8	+785.1
	NMe ₂	Si-C	-140.1	-130.8
		Si-N	-90.3	-105.2
		Si-N	-91.2	-85.0
		Si-X	-87.2	-151.5
		Σ LP(N)	-34.8	-5.0
		total	+279.6	+287.8
		Σ core(Si)	+789.7	+781.5
	SMe	Si-C	-146.8	-133.3
		Si-S	-127.4	-106.5
Si-S		-132.8	-102.3	
Si-X		-97.9	-137.3	
Σ LP(S)		-4.8	-7.5	

^a Ergebnisse für IGLO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d).

5.3.5 Analyse der Verbindungen des Typs $(\text{Y})_3\text{SiX}$ (**AH**)

Der Austausch der letzten Methylgruppe durch einen Heteroatom-Substituenten hat noch einen nennenswerten Einfluss (vgl. Tab. 5.17). Die jetzt insgesamt erhöhten Abschirmungen in $(\text{MeO})_3\text{SiX}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Li}$), sowie in $(\text{MeS})_3\text{SiLi}$ werden, wie bereits beschrieben, durch die signifikant kleineren Entschirmungsbeiträge der Si-Y-LMO im Vergleich zu den Si-C-LMO verursacht. Letztere Beiträge werden nicht wieder durch die vergrößerten Einzelbeiträge anderer Si-C-LMO kompensiert, so dass es insgesamt zu einer Erhöhung der Abschirmung kommt. Dieser Effekt ist bei den Chlorsilanen deutlicher ausgeprägt, wodurch die Unterschiede in der Abschirmung zwischen Chlorsilanen und Lithiosilanen weiter verstärkt werden. In $(\text{MeS})_3\text{SiCl}$ sind die Veränderungen der individuellen Beiträge relativ klein und heben

sich teilweise gegenseitig auf, mit der Folge, dass die gesamte Abschirmung im Vergleich zu $(\text{MeS})_2\text{MeSiCl}$ nahezu unverändert bleibt (vgl. Tab. 5.16 mit Tab. 5.17). Die insgesamt noch stark entschirmenden Si–S-Beiträge machen Systeme vom Typ $(\text{MeS})_3\text{SiX}$ ($X = \text{Cl, Li}$) zu den am meisten entschirmten (Tab. 5.17).

Tab. 5.17 Analyse der Hauptbeiträge der LMO zur Abschirmung $\sigma(^{29}\text{Si})$ in $(Y)_3\text{SiX}$ (AH).^a

Modellsystem	Y	Beitrag zu σ	X=Cl	X=Li
$(Y)_3\text{SiX}$		total	+400.6	+341.3
		Σ core(Si)	+813.4	+803.9
	OMe	Si–O	–103.3	–90.8
		Si–O	–112.5	–104.8
		Si–O	–97.3	–107.5
		Si–X	–102.5	–161.1
		Σ LP(O)	+23.3	+18.3
			total	+362.2
		Σ core(Si)	+797.7	+787.6
	NMe ₂	Si–N	–55.4	–67.7
		Si–N	–83.3	–68.2
		Si–N	–63.2	–66.6
		Si–X	–84.6	–153.8
		Σ LP(N)	–127.2	–84.4
		total	+280.8	+266.8
	Σ core(Si)	+791.2	+784.2	
SMe	Si–S	–134.8	–119.7	
	Si–S	–134.3	–115.1	
	Si–S	–135.5	–121.9	
	Si–X	–103.8	–141.4	
	Σ LP(S)	–3.4	–13.5	

^aErgebnisse für IGLO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d).

Weitere Beiträge zur Abschirmung in den Methoxy- und Dimethylamino-funktionalisierten Systemen kommen wiederum von den freien Elektronenpaaren der Substituenten. Die unrealistisch großen Entschirmungsbeiträge der freien Elektronenpaare der Amino-substituierten Systeme (vgl. Tab. 5.17) deuten auf ein Problem in der *Boys*-Lokalisierung hin, da gleichzeitig die Beiträge der Si–N-LMO signifikant abnehmen. Es scheint so, als würde ein Durchmischen der beiden Typen von LMO die individuelle Analyse der Beiträge von Si–N-LMO und Σ LP(N)-Beiträge unzuverlässig machen. Eine detaillierte Diskussion der auftretenden Effekte findet sich in Kapitel 5.3.7.

5.3.6 Vergleich der IGLO-LMO und NCS-NBO Ergebnisse und Abschirmungstensoren für Systeme vom Typ Me_3SiX

Nachdem eine Untersuchung der kernmagnetischen Abschirmung in Form von strikt lokalisierten NBOs neue Einsichten erwarten lies, wurde die von *F. Weinhold et al.* vorgestellte NCS-Analyse für die simplen Modellsysteme vom Typ Me_3SiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Li}$) durchgeführt.[147] Die Tabellen Tab. 5.18 und Tab. 5.19 zeigen die Ergebnisse der IGLO-LMO- and GIAO-NCS-Analysen für den ^{29}Si -Abschirmungstensor in beiden Systemen. Da beide Modellsysteme achsensymmetrisch bezüglich der Si–X-Bindung sind, wurden die Ergebnisse in Form der Komponenten σ_{\parallel} und σ_{\perp} dargestellt und dazu die drei symmetrisch äquivalenten Si–C-Beiträge addiert. In den NCS-Analysen wurden weiterhin die Beiträge der NBOs und der delokalisierten „Orbitalschwänze“ zusammengefasst, so dass die in Tab. 5.18 und Tab. 5.19 beschriebenen Werte den Beiträgen von NLMO entsprechen.

Für die Auswertung der beiden beiden Typen von Analysen wurden sehr ähnliche Interpretationen erwartet. Dies stimmt für einige der Haupteigenschaften, denn es gilt:

- Die Si–C-Bindungorbitale sind verantwortlich für die starke Entschirmung der Modellsysteme
- Der Si–Li-Beitrag in Me_3SiLi wirkt viel stärker entschirmend als der entsprechende Si–Cl-Beitrag in Me_3SiCl
- Die Si–X-Beiträge sind nur entschirmend für σ_{\perp}
- Die Si–C-LMO tragen deutlich mehr zu σ_{\parallel} als zu σ_{\perp} bei.

Jedoch gibt es deutliche Unterschiede. So zeigt die NCS-Analyse deutlich weniger positive „core“-Schalen-Beiträge als in der IGLO-LMO-Analyse beobachtet werden können. In Konsequenz sind die Beiträge der Valenzschalen viel negativer bei Verwendung von IGLO-LMO als bei einer NCS-Analyse, obwohl die absoluten Abschirmungen aus den zu Grunde liegenden GIAO-BP86 und IGLO-BP86 Rechnungen sich wenig voneinander unterscheiden (vgl. Tab. 5.12 und [198]). Die auffälligste Beobachtung ist die mangelnde Erhaltung der „core“-Schalen-Beiträge

bei der NCS-Analyse. Während in einer früheren Untersuchung die 1s-„core“-Schalen-Beiträge für Hauptgruppenkerne der ersten Periode konstant waren[147] (was bei dieser Untersuchung auch für die Beiträge der 1s-Schale des Silicium gilt), zeigte sich, dass sich die Beiträge der 2s/2p-Schalen mit dem Wechsel von X = Cl zu X = Li um mehr als 30 ppm erhöhen. Bei der vergleichbaren Analyse mit IGLO-LMO schwankten diese Werte lediglich um 7 ppm. Dies führt dazu, dass die NCS-Analyse für eine Untersuchung an derartigen Modellsystemen weniger geeignet ist (Tab. 5.18 und Tab. 5.19).

Tab. 5.18 IGLO-Analyse der Hauptbeiträge der LMO zu den $\sigma(^{29}\text{Si})$ -Tensoren in Me_3SiX .^a

Modellsystem	Beitrag zu σ	σ_{\perp}	σ_{\parallel}	σ_{iso}
Me_3SiCl	total	+281.9	+313.5	+292.4
	Σ core(Si)	+789.9	+779.8	+786.5
	3 Si–C	–378.1	–480.8	–412.3
	Si–Cl	–119.8	+5.3	–78.1
Me_3SiLi	total	+335.1	+355.1	+341.7
	Σ core(Si)	+774.4	+790.3	+779.8
	3 Si–C	–265.9	–431.3	–321.0
	Si–Li	–175.6	+10.6	–113.5

^aErgebnisse für IGLO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d).

Tab. 5.19 NCS-Analyse der Hauptbeiträge der LMO zu den $\sigma(^{29}\text{Si})$ -Tensoren in Me_3SiX .^a

Modellsystem	Beitrag zu σ	σ_{\perp}	σ_{\parallel}	σ_{iso}
Me_3SiCl	total	+277.4	+306.9	+287.3
	Σ core(Si)	+596.7	+580.0	+591.1
	3 Si–C	–226.7	–271.7	–241.7
	Si–Cl	–64.9	+4.7	–41.7
Me_3SiLi	total	+332.9	+350.6	+338.8
	Σ core(Si)	+637.7	+600.7	+625.4
	3 Si–C	–137.4	–239.3	–57.1
	Si–Li	–152.7	+9.3	–98.7

^aErgebnisse für GIAO-BP86/BIII//B3LYP/6-31+G(d).

5.3.7 Weitere Interpretation und NBO-Analysen

Trotz dieser Schwäche der NBO-basierenden NCS-Analyse kann von den Ergebnissen aus NBO-Analysen zur weiteren Diskussion der Substituenteneffekte der ^{29}Si -NMR-Abschirmung Gebrauch gemacht werden. IGLO-LMO-Analysen ermöglichen prinzipiell eine Zerlegung der paramagnetischen Abschirmung σ^p in Beiträge einzelner Terme („Anregungen“) der sum-over-states-Gleichung (vgl. Gl. 2). Dabei gehen in diese Gleichung LMO als besetzte MO und CMO als virtuelle, auch delokalisierte, MO ein. Letztere erschweren die Analyse deutlich, da sie nicht in einfachem Zusammenhang zu den Lewis-Strukturen stehen (vgl. Abb. 2.21; Seite 92). Nachdem die genauere Untersuchung von den erhaltenen NBOs und NLMO eine große Ähnlichkeit zu den LMO aus der Boys-Lokalisierung zeigen, können zusätzliche Informationen über den Einfluss der Substituenteneffekte auf die Abschirmung durch eine Betrachtung der bindenden und anti-bindenden NBOs gewonnen werden. Die Analyse der ungefähren Form und der Energien der NBOs erlaubt eine qualitative Interpretation der Trends, welche für die Beiträge der bindenden LMO (vgl. Kap. 5.3.2-5.3.5) gefunden wurden.

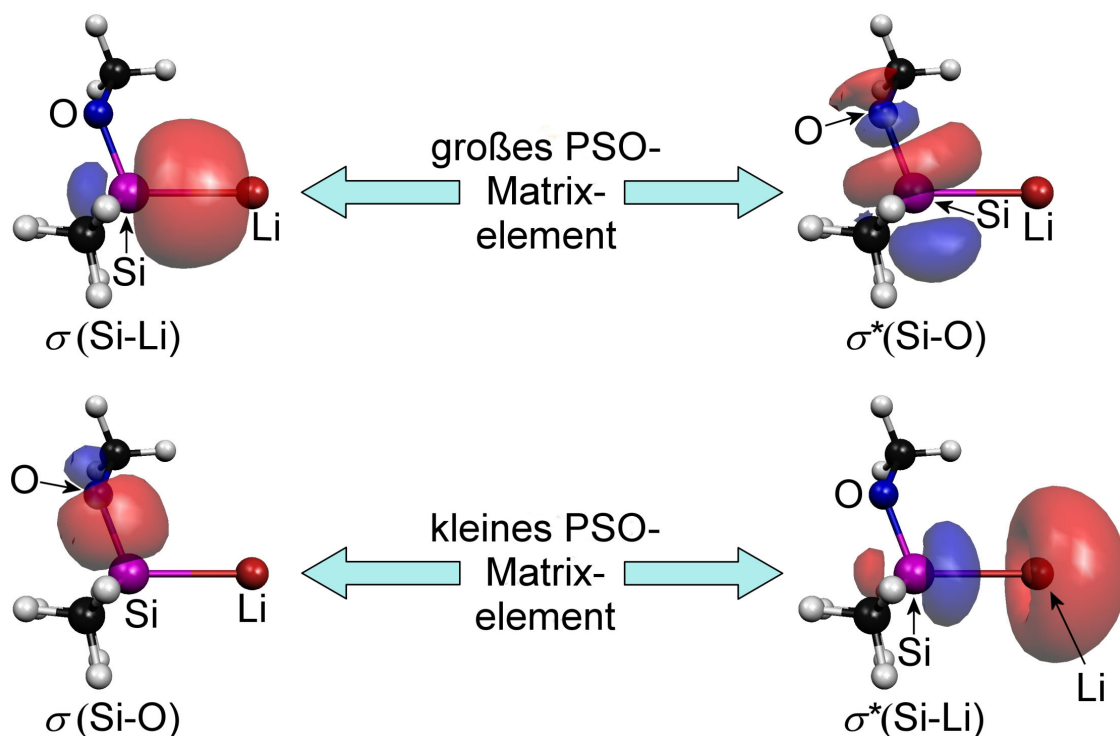


Abb. 5.13 Illustration der Kopplung zwischen MO von $\sigma(\text{Si-Li})$ und $\sigma^*(\text{Si-O})$ (oben) sowie zwischen $\sigma(\text{Si-O})$ und $\sigma^*(\text{Si-Li})$ (unten).[192]

Die Analyse von Si–X-, Si–Y- und Si–C-bindenden NBOs der Modellsysteme **AF**, **AG** und **AH** bestätigt eine Zunahme der Polarisierung der Bindung weg vom Silicium-Zentrum zum Substituenten mit steigender Elektronegativität des Substituenten entlang folgender Reihe: Si–Li \ll Si–S $<$ Si–C $<$ Si–N $<$ Si–Cl $<$ Si–O. Für die entsprechenden anti-bindenden NBOs verläuft diese Reihenfolge genau umgekehrt. Das PSO-Matrixelement (zweites Matrixelement rechts in Gl. 2) reagiert, wie bereits beschrieben, sehr empfindlich gegenüber Schwankungen in der Ladungsverteilung um das Silicium-Zentrum. Aus der Sicht einer erfolgreichen Wechselwirkung zweier MO wird erwartet, dass das PSO-Matrixelement am größten für die Kopplung zwischen einem bindenden Si–Li-MO und einem anti-bindenden Si–O-MO ist (vgl. Abb. 5.13 oben). Für die Kopplung zwischen einem bindenden Si–O-MO mit einem anti-bindenden Si–Li-MO wäre es dagegen am kleinsten (vgl. Abb. 5.13 unten), während es für alle anderen möglichen Wechselwirkungen Zwischenwerte einnehmen sollte. Diese Trends spiegeln sich in den paramagnetischen Abschirmungsbeiträgen eines Terms der „sum-over-states“-Gleichung Gl. 2 wider. Zusätzlich müssen noch die Energie-Nenner in Gl. 2 berücksichtigt werden. Individuelle Kopplungen leisten nur dann einen großen Beitrag, wenn die Energie des bindenden MO relativ hoch ist, während die Energie des anti-bindenden MO, mit dem es koppelt, sehr niedrig bleibt (vgl. auch die Kopplungen bei substituierten Disilenen in Kap. 5.2.3). Mit diesen Ansätzen können die Beobachtungen aus den Kapiteln 5.3.2 bis 5.3.5, wie folgt, neu formuliert werden:

In Chlorsilanen führt das Einführen eines Heteroatom-Substituenten zur Erhöhung der Entschirmungsbeiträge der Si–C-LMO wegen der starken Wechselwirkung zwischen den $\sigma(\text{Si–C})$ -LMO und den $\sigma^*(\text{Si–Y})$ -LMO. Dies ist verständlich, da beide LMO große Koeffizienten am Silicium-Zentrum aufweisen. Der Einfluss der Si–Cl-Bindung nimmt zwar auch zu, ist aufgrund der Polarisierung dieses MO in Richtung des elektronegativen Chlor-Substituentens jedoch insgesamt gesehen deutlich kleiner. Weitere Beiträge durch bindende Si–O- oder Si–N-LMO sind wegen der Polarisierung vom Silicium-Zentrum auf den Heteroatom-Substituenten ebenfalls relativ klein. Mit Zunahme der Zahl an Heteroatom-Substituenten vom Typ Y kommt es zu einem regelrechten „Wettkampf“ zwischen den erhöhten Si–C-Beiträgen und der Tatsache, dass ihre Anzahl verringert wird, da sie durch weniger entschirmende Si–Y-Beiträge ersetzt werden. Insgesamt führt dies zu einem nicht monotonen Verhalten, wie es zuvor von *S. Berger et al.* für Systeme des Typs $\text{SiMe}_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n = 0\text{--}4$)

beobachtet werden konnte.[196] Die Si–S-LMO weisen einen stärkeren Silicium-Charakter auf, sind zudem höher in Energie und verursachen daher wesentlich größere Beiträge. Dies unterscheidet die Methylthio-substituierten Systeme grundsätzlich von den Methoxy- oder Dimethylamino-substituierten Verbindungen.

Bei den Lithiosilanen wird die Situation um einiges komplizierter. Hier ist die Si–Li-Bindung nicht nur stark in Richtung des Silicium-Zentrums polarisiert, sondern entspricht auch noch einem energetisch sehr hochliegenden MO. Im Rahmen von Analysen mit kanonischen MO bildet diese Bindung den fast ausschließlichen Beitrag zum HOMO, was zu einem signifikant kleineren HOMO-LUMO-Abstand führt als in entsprechenden Chlorsilanen. Daher sind die in Kap 5.3.2 bis 5.3.5 beschriebenen Beiträge der Si–Li-LMO von besonders entschirmender Natur. Darüber hinaus wurden sie mit der weiteren Einführung von elektronegativen Substituenten des Typs Y fortlaufend entschirmender, was durch die großen Kopplungen zwischen den $\sigma(\text{Si-Li})$ - und $\sigma^*(\text{Si-Y})$ -LMO bedingt wurde. Dies erklärt in der Hauptsache warum die heteroatom-substituierten Lithiosilane viel niedrigere Abschirmungswerte zeigen als ihre entsprechenden Chlorsilane und warum der Abstand in den chemischen Verschiebungen zwischen beiden Systemen trotz der niedrigen Si–Y-Beiträge mit fortlaufender Substitution zunimmt.

5.3.8 Fazit

Die Einführung eines elektronegativen Substituentens in ein Chlor- oder Lithiosilan hat einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Situation um das Silicium-Zentrum und damit auf die ^{29}Si -NMR-Verschiebung. Während das Resonanzsignal in Chlor-trimethylsilan zu tieferem Feld als in Lithiotrimethylsilan verschoben ist, zeigt sich, dass dieser Trend bei heteroatom-substituierten Verbindungen invertiert ist. Das unterschiedliche Verhalten von heteroatom-substituierten Chlor- und Lithiosilanen kann nicht durch vereinfachte Argumente auf der Basis der Ladung am Silicium-Zentrum und dem Einfluss elektronegativer Substituenten verstanden werden. In **heteroatom-substituierten Chlorsilanen** sind die **Entschirmungsbeiträge der Si–C-Substituenten stark gegenüber den Si–C-Beiträgen in Me_3SiCl erhöht**, was durch **Kopplungen zwischen den besetzten $\sigma(\text{Si-C})$ -LMO und den $\sigma^*(\text{Si-Y})$ -LMO** verursacht wird. Mit der Zunahme der Zahl an Heteroatom-Substituenten kommt es

zu einem regelrechten „**Wettkampf**“ **zwischen den erhöhten Si–C-Beiträgen und** der Tatsache, dass ihre Anzahl kontinuierlich sinkt, weil sie durch **weniger entschirmende Si–Y-Beiträge** ersetzt werden. In den **heteroatom-substituierten Lithiosilanen** ist es dagegen die gleichzeitige Präsenz von elektronegativen und elektropositiven Substituenten, welche zu starken **Tieffeld-Verschiebungen** führt, bedingt durch die **großen Kopplungen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen mit signifikanter Lokalisierung am Silicium und kleinen Energiedifferenzen**. Methylthio-Substituenten verhalten sich aufgrund ihrer von Natur aus kleineren Elektronegativität und den üblicherweise beteiligten kleineren Energienennern ein wenig anders als Methoxy- oder Dimethylamino-Substituenten. Für Experimentatoren liefert diese Analyse wichtige Informationen zur Interpretation experimentell bestimmter ^{29}Si -NMR-Verschiebungen, vor allem für Methylthio-substituierte Systeme.[137]

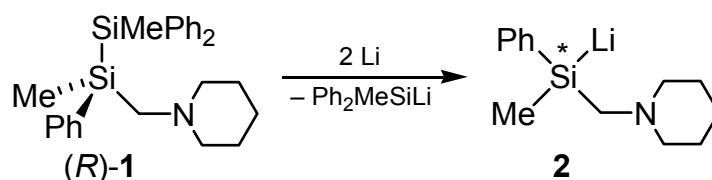
6 Zusammenfassung und Summary

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Synthese und zum Reaktionsverhalten enantiomerenangereicherter Silyllithium- und Silylmagnesiumverbindungen. Dabei sind mehrere Punkte von Bedeutung: die Aufklärung der **Struktur** im Festkörper wie in Lösung, die Bestimmung der **Selektivitäten** und des **stereochemischen Verlaufs** hoch enantiomerenangereicherter polarer Silylmetallverbindungen in Umsetzungen mit Elektrophilen, die **konfigurative Stabilität** hoch enantiomerenangereicherter Silyllithium- und Silylmagnesiumverbindungen sowie die **Aufklärung ungewöhnlicher NMR-Verschiebungen**. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte quantenchemische Berechnungen haben sich vor allem auf die beiden letzten Punkte konzentriert.

Synthese einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung

Die dargestellte hoch enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindung **2** ist erst die vierte Verbindung ihrer Art. Dabei ist die Kombination aus hoher Enantiomerenreinheit, selektiver Darstellungsmöglichkeit und leistungsfähiger Enantiomerenanalytik erstmals mit der Synthese von **2** möglich. Während der Ausarbeitung einer effizienten Synthese von **2** wurden folgende Problemstellungen bearbeitet.



Schema 6.1

- **Entwicklung einer effizienten Syntheseroute.** Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es erfolgreich, die bereits für die Synthese der racemischen Silyllithiumverbindung *rac-2* angewandte Methode einer Si–Si-Bindungsspaltung des Disilans *rac-1* in THF auf das hoch enantiomerenangereicherte Disilan (*R*)-**1** zu übertragen. Im Gegensatz zur Synthese von *rac-2* ist für die

Darstellung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** ein genaues Einhalten der Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unumgänglich, um eine Racemisierung von **2** zu unterdrücken.

- **Bestimmung der Enantiomerenreinheit.** Die Umsetzung von Proben des Disilans *rac-1* mit (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] führte zur Bildung zweier diastereomerer Salze, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Methylgruppe am stereogenen Silicium-Zentrum aufwiesen. Durch Integration konnte die Diastereomerenreinheit der Salze und damit die Enantiomerenreinheit von *rac-1* bestimmt werden.
- **Racematspaltung der Ausgangsverbindung.** Unter Verwendung von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] gelang eine Racematspaltung des Disilans *rac-1*.
- **Bestimmung der absoluten Konfiguration.** Mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R*)-**1**·(*R*)-**124**· H_2O konnte dem stereogenen Silicium-Zentrum die (*R*)-Konfiguration zugeordnet werden. Durch NMR-Untersuchungen des zur Messung eingesetzten Einkristalls konnte zusätzlich der zu diesem Diastereomer gehörige Signalsatz im NMR-Spektrum bestimmt werden.

Reaktionsverhalten der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** gegenüber Elektrophilen

Im Rahmen der Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** wurden folgende Punkte bearbeitet.

- **Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Abfangprodukte von 2.** Durch Abfangreaktionen von *rac-2* mit Organylhalogeniden und Chlorsilanen wurden in Voruntersuchungen zunächst die racemischen Silane *rac-129* und *rac-130* synthetisiert sowie erstmalig die Disilane *rac-127*, *rac-132* und *rac-133* dargestellt und charakterisiert. Analog der für das Disilan **1** angewandten Methode ermöglicht die Zugabe von (*R*)-Mandelsäure die Bestimmung der Enantiomerenreinheit des jeweiligen Silans oder Disilans.

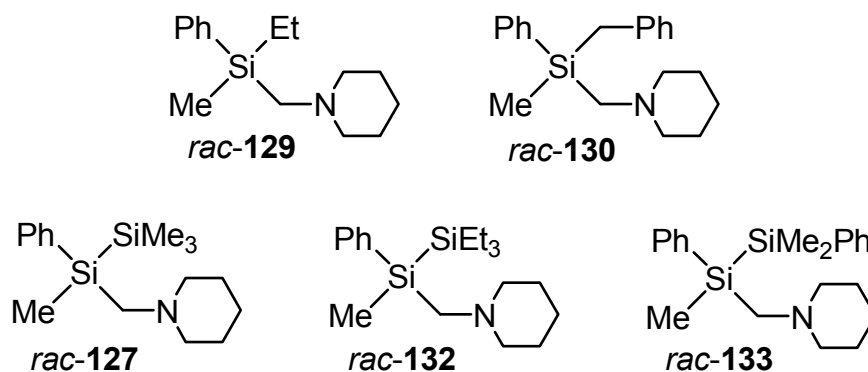


Abb. 6.1 Aus der Silyllithiumverbindung *rac-2* synthetisierte Silane und Disilane.

- **Darstellung hoch enantiomerenangereicherter Disilane.** Die Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Chlortrimethylsilan und Chlormethyldiphenylsilan bei tiefen Temperaturen ermöglichte die Darstellung der hoch enantiomerenangereicherten Disilane **127** und **1**.
- **Variation des Metalles.** Die Metathese der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ erlaubte die Variation des Metalles von Lithium zu Magnesium.
- **Untersuchung des stereochemischen Verlaufs.** Folgende Faktoren haben einen Einfluss auf die Stereoselektivität und den stereochemischen Verlauf der Umsetzung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit Elektrophilen.
 - Die Umsetzungen mit Chlorsilanen führen unabhängig von der Art des Metalles (Lithium/Magnesium) zu Produkten mit hoher Stereoselektivität und identischer absoluter Konfiguration. Im Falle von Chlormethyldiphenylsilan verläuft die Gesamtreaktion aus Si–Si-Bindungsspaltung an (*R*)-**1** und Abfangreaktion der hoch enantiomerenangereicherten Silylmetallverbindung (Lithium/Magnesium) unter Retention der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum (vgl. Tab. 6.1)
 - Die Abfangreaktionen hoch enantiomerenangereicherter Silylmetallverbindungen mit Organylhalogeniden werden geprägt von zwei miteinander konkurrierenden Reaktionsverläufen, der direkten Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) und der Substitution nach einem Halogen-Metall-Austausch (Ergebnisse vgl. Tab. 6.1). Wie stark welcher Reaktionsverlauf bei einer

Umsetzung bevorzugt wird, hängt von der Silylmetallverbindung und der Art des Halogenids ab (Zusammenhänge vgl. Tab. 6.2).

Tab. 6.1 Zusammenfassung der ermittelten e.r.-Werte und des stereochemischen Verlaufs von Abfangreaktionen enantiomerenangereicherter Silylmetallverbindungen mit Chlortrimethylsilan, Chlormethyldiphenylsilan, Benzylhalogeniden und Ethyliodid.

Elektrophil	e.r. (R_3SiLi)	e.r. (R_3SiMgX) ^a	stereochemischer Verlauf
Chlortrimethylsilan	> 99:1	> 99:1	–
Chlormethyldiphenylsilan	> 99:1	> 99:1	Retention ^b
Benzylchlorid	6:94	6:94	Retention ^c
Benzylbromid	95:5	55:45	Inversion ^c
Benzyliodid	–	57:43	Inversion ^c
Ethyliodid	65:35 ^d	31:69 ^d	– ^d

^a dargestellt ausgehend von **2** nach Metathese mit 0.6 Äq. $[Mg(thf)_4]Br_2$; ^b Gesamtreaktion von Si–Si-Bindungsspaltung und Abfangreaktion bezüglich (*R*)-**1**; ^c Gesamtreaktion von Si–Si-Bindungsspaltung und Abfangreaktion bezüglich (*S*)-**1**; ^d Reaktionsverlauf von R_3SiLi bevorzugt über Halogen-Metall-Austausch, Reaktionsverlauf von R_3SiMgX bevorzugt über direkte Substitution. Stereochemischer Verlauf unbekannt.

Tab. 6.2 Reaktionen polarer Silylmetallverbindungen mit Organylhalogeniden (*R*, *R'*, *R''*, *R'''* = Alkyl, Aryl).

Vorliegender Reaktionsverlauf	S_N2 -Reaktion	Konkurrenzsituation		Halogen-Metall-Austausch
		S_N2 -Reaktion bevorzugt	Halogen-Metall-Austausch bevorzugt	
Reaktion über:	<p style="text-align: center;">X</p>	<p style="text-align: center;">Y</p>		
Auswirkung	hohe Ausbeute gute Stereo-selektivität	mittlere Ausbeute geringe Stereoselektivität		hohe Ausbeute gute Stereo-selektivität (bei schnellem Austausch)
Beispiele	R_3SiLi (2) + BnCl Ausbeute: 94 % e.r.-Wert: 6:94	R_3SiMgX + BnBr Ausbeute: 37 % ^a e.r.-Wert: 55:45	R_3SiLi (2) + Etl Ausbeute: 30 % e.r.-Wert: 65:35	R_3SiLi (2) + BnBr Ausbeute: 92 % e.r.-Wert: 95:5
Maßnahmen zur Steigerung von Ausbeute und Stereoselektivität	Metall: Li → Mg Halogenid: Br/I → Cl	Steigerung der Stereoselektivität: Metall: Mg → Li	Steigerung der Ausbeute: Metall: Li → Mg	Metall: Mg → Li Halogenid: Cl → Br/I

^a Ausbeuteverluste bei der Aufarbeitung

Konfigurative Stabilität der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2**

Die Enantiomerisierung einer Silyllithiumverbindung wird von *J. B. Lambert* als mehrstufiger Prozess unter Beteiligung eines solvens-separierten Ionenpaares des Typs **H** beschrieben (vgl. Abb. 6.2). Auf der Basis weiterer Untersuchungen dieser Autoren sollten enantiomerenangereicherte Silyllithiumverbindungen, wie **2**, eine Enantiomerisierungsenergie von mindestens $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, und damit eine stabile Konfiguration bei Raumtemperatur aufweisen.

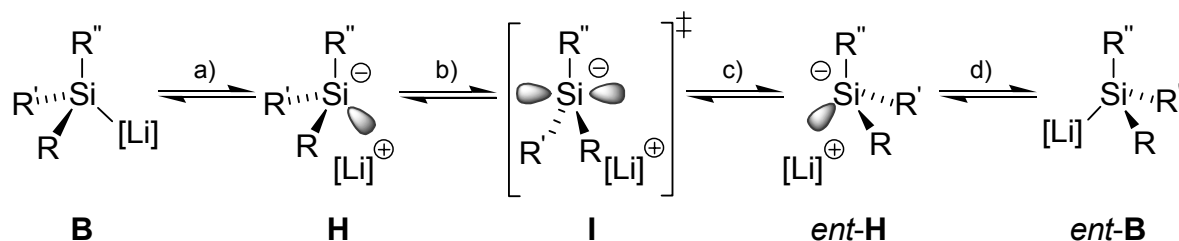


Abb. 6.2 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane ($R, R', R'' = \text{Organyl}$) über ein solvens-separiertes Ionenpaar nach *J. B. Lambert*.

In Voruntersuchungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** zeigte sich eine langsame Racemisierung in Lösung bei Raumtemperatur. Bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) war die Konfiguration von **2** stabil. Daraus ergibt sich eine Reihe von Fragestellungen, die wie folgt bearbeitet wurden.

- **Verläuft die Enantiomerisierung der Silyllithiumverbindung **2** nach dem von *J. B. Lambert* postulierten Mechanismus über ein solvens-separiertes Silyl-Anion?** Die Beobachtung einer Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit ist ein Hinweis, dass bimolekulare Prozesse für den ablaufenden Mechanismus der Enantiomerisierung eine Rolle spielen. Jedoch verhindert die Zersetzungsreaktion von **2** mit dem Solvens THF eine Bestimmung der exakten Reaktionskinetik. Auf der Basis der Ergebnisse ist auch ein weiterer Mechanismus unter Beteiligung eines zweiten solvatisierten Lithiumkations denkbar (vgl. Abb. 6.3). Quantenchemische Berechnungen stützen diesen Mechanismus zusätzlich und zeigen, dass dieser energetisch günstiger ist als ein Mechanismus über ein solvens-separiertes Ionenpaar (vgl. Abb. 6.2).

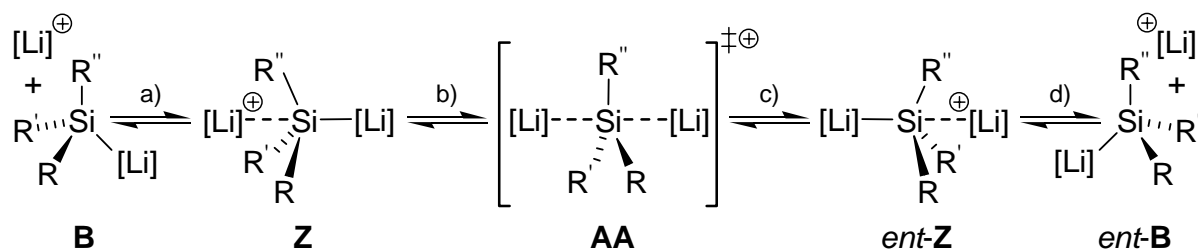
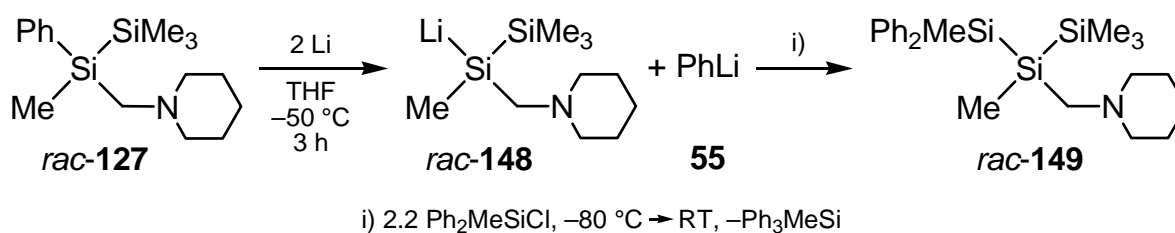


Abb. 6.3 Enantiomerisierungsprozess lithierter Silane ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{Organyl}$) unter Beteiligung eines zweiten solvatisierten Lithium-Kation.

- Kann die Stabilität der Konfiguration am metallierten Silicium-Zentrum von 2 beeinflusst werden?** Die Verdünnung der Lösungen der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** führt zur Erhöhung der konfigurativen Stabilität und damit zur Verlangsamung der Racemisierung bei Raumtemperatur. Eine Variation des Metalles durch Metathese der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ resultiert in einer signifikanten Stabilisierung der Konfiguration am stereogenen Silicium-Zentrum. Hier konnten nach mehreren Stunden keine Anzeichen einer Racemisierung der gebildeten Silylmagnesiumverbindung beobachtet werden.

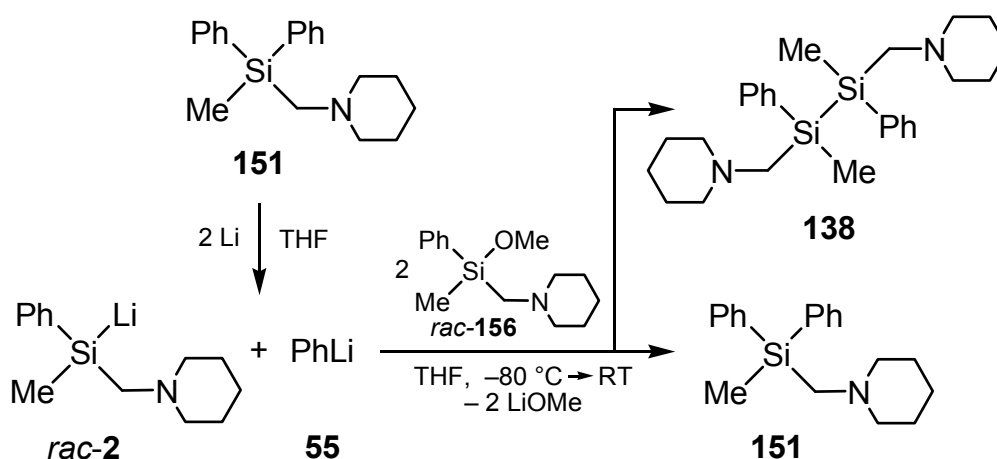
Weitere Untersuchungen zur Darstellung von Silyllithiumverbindungen

- Si–C-Bindungsspaltung von Silanen und Disilanen.** Neben dem Disilan **2** wurde auch das Trimethylsilyl-substituierte Disilan *rac*-**127** mit Lithium in THF umgesetzt. Dabei kam es unerwarteterweise zum Bruch der Si–C-Bindung zwischen dem stereogenen Silicium-Zentrum und dem Phenyl-Substituenten (vgl. Schema 6.2). Weitere Studien zeigten, dass auch eine Si–C-Bindungsspaltung im Diphenyl-substituierten Tetraorganosilan **151** möglich ist, wodurch sich ein alternativer Syntheseweg für die Silyllithiumverbindung *rac*-**2** ergab.



Schema 6.2

- **Synthese einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung durch Si–C-Bindungsspaltung.** Die Si–C-Bindungsspaltung ist wie die Si–Si-Bindungsspaltung eine sehr stereospezifische Reaktion. So gelang mit dieser Reaktion erstmals die Darstellung der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **148** aus dem hoch enantiomerenangereicherten Disilan **127**. Durch Abfangreaktion mit Chlormethyldiphenylsilan konnte das neue, hoch enantiomerenangereicherte Trisilan **149** erhalten werden.
- **Darstellung des symmetrischen Disilans 138.** Die Si–C-Bindungsspaltung an **151** ermöglichte auch die Darstellung des symmetrischen Disilans **138**, welches die Synthese der Silyllithiumverbindung **2** ohne die Bildung von Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) zuließ. Jedoch verhindert der gewählte Syntheseweg eine gezielte Anreicherung einzelner Stereoisomere von **138**.



Schema 6.3

Untersuchungen zur Struktur von Silyllithiumverbindungen im Festkörper und in Lösung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Festkörperstrukturen von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) ermittelt werden. Die Silyllithiumverbindung **3** kristallisierte dabei in Gegenwart von THF und 12-Krone-4. Nach teilweiser Entfernung der THF-Moleküle durch Behandlung im Vakuum konnte die Silyllithiumverbindung *rac*-**2** einkristallin isoliert werden. Damit sind

folgende Aussagen zu den Molekülstrukturen der Verbindungen *rac-2* und **3** im Festkörper möglich.

- $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot 3$ THF und $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-Krone-4})$ liegen im Festkörper in Form von Kontaktionenpaaren vor und zeigen keine großen Abweichungen in ihren Strukturparametern.

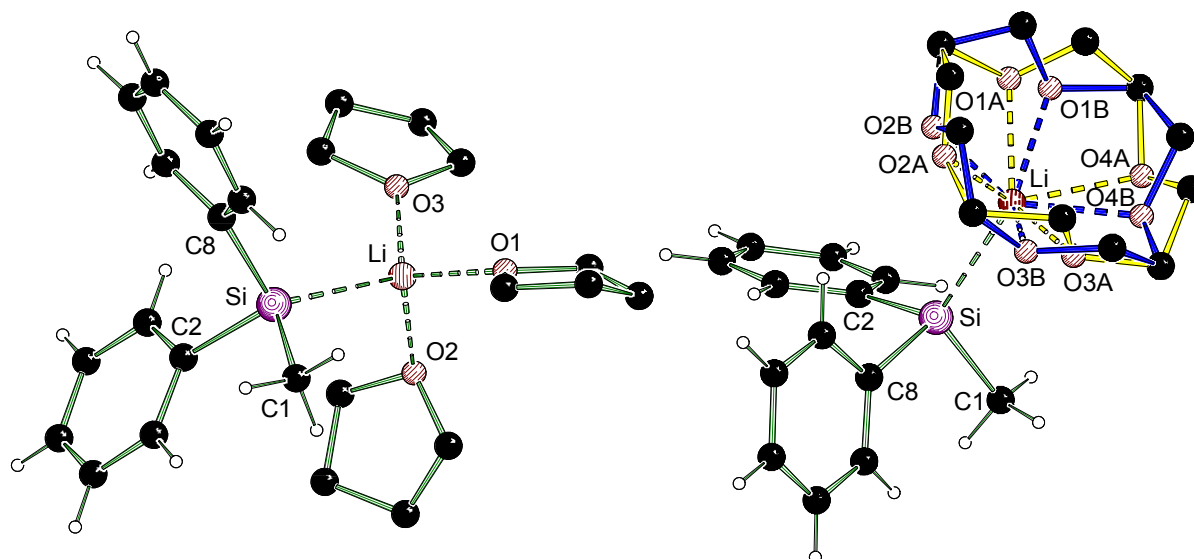


Abb. 6.4 Molekülstrukturen von $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot 3$ THF (links) und von $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-Krone-4})$ (rechts) im Kristall (*Schakal*-Darstellungen) mit zweifarbiger Darstellung (blau/gelb) der Splitlagen am Kronenetherliganden.

- Die Silyllithiumverbindung **3** kristallisiert auch in Form des solvens-separierten Ionenpaars $[\text{Ph}_2\text{MeSi}] \cdot [\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ (**137**). Diese Verbindung stellt das erste Beispiel für ein rein Organyl-substituiertes System dieser Art dar.
- Im Vergleich zur Molekülstruktur von **3**·(12-Krone-4) zeigt **137** die größere Winkelsumme am Silicium-Zentrum bei kürzeren Si–C-Bindungslängen.
- Durch quantenchemische Berechnungen von Silyl-Anionen werden Bindungslängen und vor allem die Winkelsummen zugehöriger Festkörperstrukturen am Silicium nicht ausreichend reproduziert, da entscheidende Effekte nicht korrekt beschrieben werden. So ergibt sich z. B. für die energie-optimierte Struktur von **137** [MP2/6-31+G(d)] eine um 15.8° kleinere Winkelsumme am Silicium als bei der Festkörperstruktur von **137**. Auf diesen Modellen basierende berechnete Werte der Inversionsbarrieren für Silyl-Anionen können fehlerbehaftet sein und dürfen nicht überinterpretiert werden.

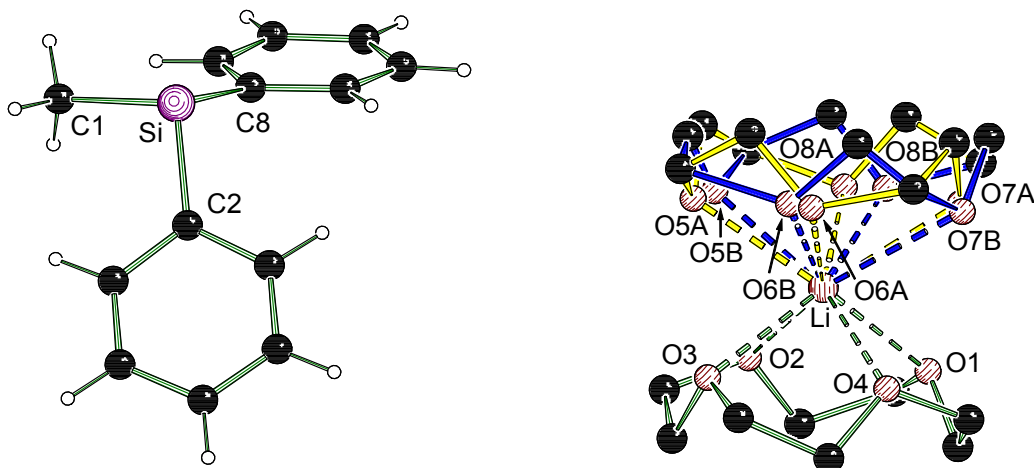


Abb. 6.5 Molekülstruktur von **137** im Kristall (*Schackal*-Darstellung) mit zweifarbiger Darstellung (blau/gelb) der Splittlagen an einem der Kronenethernmoleküle.

- Die Silyllithiumverbindung *rac-2* bildet im Festkörper ein Dimer des Typs $(2 \cdot \text{THF})_2$, welches das erste Beispiel für eine dimere Silyllithiumverbindung in Gegenwart eines koordinierenden Solvens darstellt.
- Die Systeme besitzen vier chirale Elemente (zwei stereogene Silicium-Zentren, zwei chirale Si–Li–N–C-Ebenen). Von 16 möglichen Stereoisomeren verbleiben nach Eliminierung von C_2 -symmetrisch äquivalenten Strukturen zehn verschiedene Isomere. Im Festkörper liegen die zueinander enantiomeren Dimere $(1P,1R,3P,3S)-(2 \cdot \text{THF})_2$ und $(1M,1S,3M,3R)-(2 \cdot \text{THF})_2$ nebeneinander in der asymmetrischen Einheit vor (vgl. Abb. 6.6). Für die mögliche Kristallstruktur der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** stehen von diesen zehn Isomeren nur noch sechs verschiedene zur Verfügung.

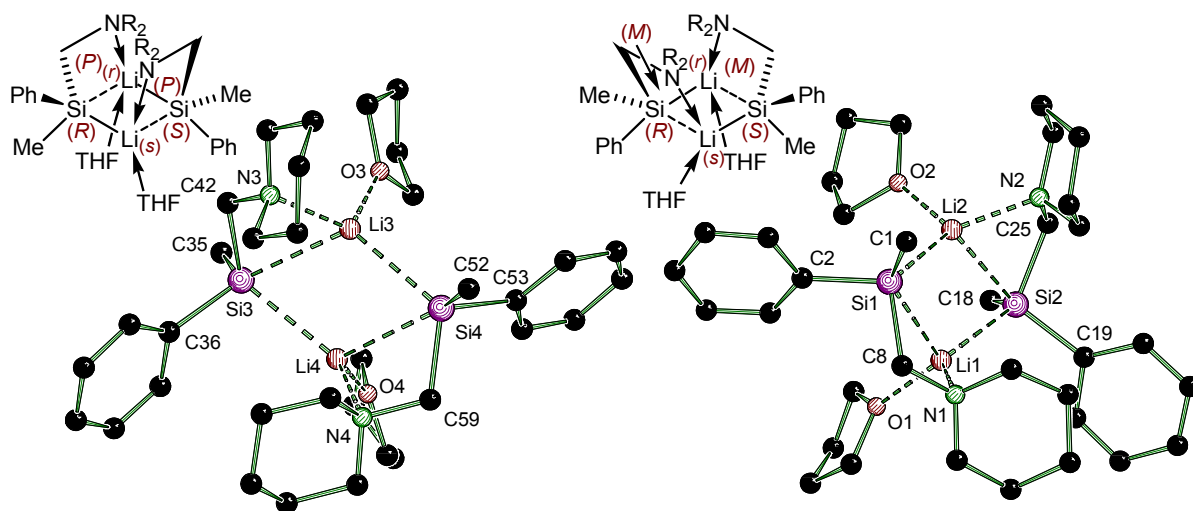


Abb. 6.6 Molekülstrukturen der Silyllithiumverbindungen $(1P,1R,3P,3S)-(2 \cdot \text{THF})_2$ (links) und $(1M,1S,3M,3R)-(2 \cdot \text{THF})_2$ (rechts) im Kristall (*Schackal*-Darstellungen, $\text{NR}_2 = \text{Piperidino}$).

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten Hinweise auf ein von der Art des Solvens abhängiges Aggregationsverhalten der Silyllithiumverbindung *rac-2* in Lösung gefunden werden.

- In Gegenwart eines Überschusses an THF liegt die Silyllithiumverbindung **2** monomer vor, was durch die Beobachtung einer ^{29}Si - ^7Li -Kopplung in Form eines Quartetts belegt werden konnte.
- In Toluol liegen zwei sehr ähnliche Silyllithiumverbindungen vor, von denen mindestens eine ein Dimer ist. Dies kann durch Detektion eines doppelten Signalsatzes in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum sowie eines komplexen Multipletts im ^{29}Si -NMR-Spektrum gestützt werden.

Zur Vereinfachung der Struktur/Reaktivitätsbeziehungen in Reaktionen mit Silyllithiumverbindungen durch Verringerung der Anzahl der möglichen Isomere erscheint somit eine Reaktionsführung in THF am sinnvollsten.

Quantenchemische Analysen der Ursachen der NMR-Verschiebungen von Disilenen und heteroatom-substituierten Silanen

Für die quantenchemische Analyse des Ursprunges der chemischen Verschiebung stellen die von *N. F. Ramsey* aufgestellten störungstheoretischen Gleichungen 2. Ordnung einen Lösungsansatz dar. Veränderungen in der chemischen Verschiebung innerhalb verschiedener chemischer Umgebungen werden dabei in der Regel durch die paramagnetischen Beiträge σ^p zur Abschirmung verursacht.

$$\sigma_N^p = \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_n | L_O | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_0 | L_N \cdot r_N^{-3} | \Psi_n \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \quad (\text{Gl. 1})$$

Die beiden Matrixelemente im Zähler von Gl. 1 stellen die Wechselwirkungen der Wellenfunktionen Ψ_0 und Ψ_n , mit dem externen magnetischen Feld, repräsentiert durch den sogenannten **Orbital-Zeeman-Term** (OZ-Term, Gl. 1 linke Seite), und mit dem kernmagnetischen Moment des untersuchten Kerns in Form des sogenannten

paramagnetic-nuclear-spin-electron-orbit Terms (PSO-Term, Gl. 1 rechte Seite) dar. E_0 und 1E_n entsprechen dabei den zu Ψ_0 und Ψ_n gehörigen Energien.

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Analysen zur Ursache der chemischen Verschiebung in Disilenen und heteroatom-substituierten Silanen erfolgten im Rahmen gemeinsamer Projekte innerhalb des Graduiertenkollegs 690 zusammen mit *Prof. Dr. M. Kaupp*. Dabei kam das Programmpaket *MAG-ReSpect* von *V. G. Malkin et al.* zum Einsatz.

Der Anlass für die Untersuchung der chemischen Verschiebung in Disilenen ist ein Beitrag von *A. Sekiguchi et al.*, in dem über ungewöhnliche Unterschiede in den ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen unsymmetrisch substituierter Disilene berichtet wird. Eine erste quantenchemische Analyse wurde bereits von *R. West et al.* an symmetrischen Disilenen durchgeführt, wobei die Autoren die Hauptursache in der Wechselwirkung des Grundzustandes mit dem $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ angeregten Zustand sehen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte detaillierte Zerlegung der paramagnetischen Beiträge σ^p zur kernmagnetischen Abschirmung σ in einzelne Kopplungen zwischen kanonischen Molekülorbitalen erlaubte es die Ursachen der NMR-Verschiebungen genauer zu verstehen. Damit waren folgende Aussagen möglich.

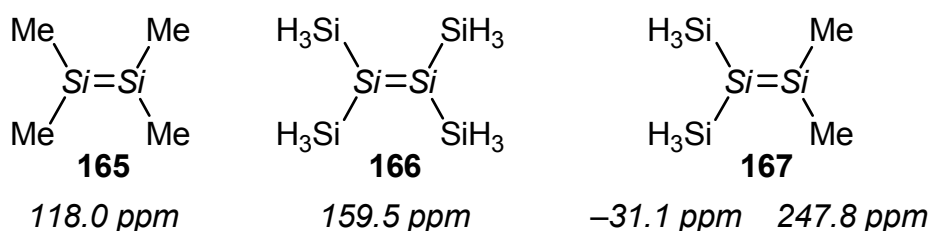


Abb. 6.7 Berechnete ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen der Disilene **165**, **166** und **167** gegen TMS [HF-GIAO/IGLO-III//MP2/6-31+G(d)].

- Quantenchemische Berechnungen an den symmetrischen Disilenen **165** und **166** bestätigen den enormen Einfluss der Energie-Nenner auf die paramagnetische Abschirmung σ^p . Die Kopplung $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ ist jedoch für die Substituenteneffekte nicht ausschließlich verantwortlich, da auch andere MO mit σ -bindendem Charakter merkliche Beiträge leisten.
- In unsymmetrisch-substituierten Disilenen sind die Energie-Nenner von beiden Silicium-Zentren identisch und können daher nicht für die Erklärung der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen herangezogen werden. Die

Ursache ist dagegen eine unsymmetrische Ladungsverteilung in **167**, die sich in den besetzten und unbesetzten MO widerspiegelt (vgl. Abb. 6.8) und sichtbare Auswirkungen auf das kernmagnetische Moment (erkennbar an unterschiedlichen PSO-Matrixelementen) des entsprechenden Silicium-Zentrums hat. Daher ist das Dimethyl-substituierte Silicium-Zentrum in **167** deutlich stärker entschirmt als das Disilyl-substituierte Zentrum.

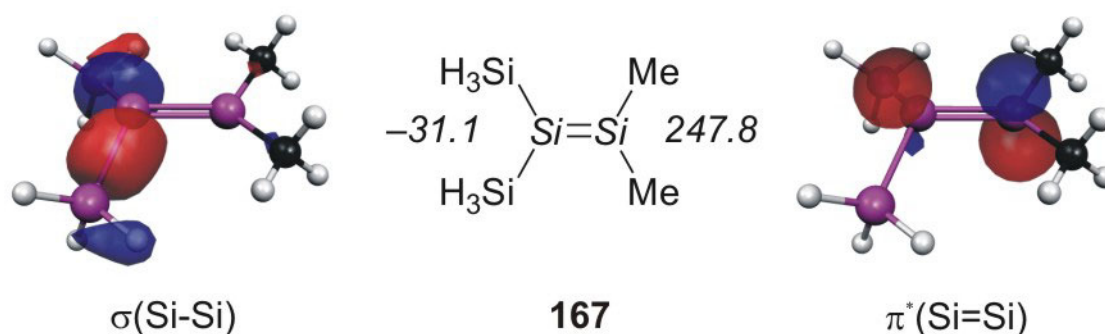


Abb. 6.8 Ausgewählte Molekülorbitale und berechnete ^{29}Si -NMR-Verschiebungen gegen TMS [HF-GIAO/IGLO-III//MP2/6-31+G(d)] des Disilens **167**.

Bei der experimentellen Untersuchung heteroatom-substituierter Chlorsilane und Silyllithiumverbindungen berichteten *K. Tamao et al.* über „unerwartete“ ^{29}Si -NMR-Verschiebungen. So sind die Resonanzsignale der Chlorsilane signifikant zu höherem Feld (Abschirmung) verschoben, während Lithiosilane ausgeprägte Tieffeldverschiebungen (Entschirmung) zeigen (vgl. Abb. 6.9). Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zur populären Ansicht, dass elektronegative Substituenten am Silicium-Zentrum zu einer Tieffeldverschiebung führen.

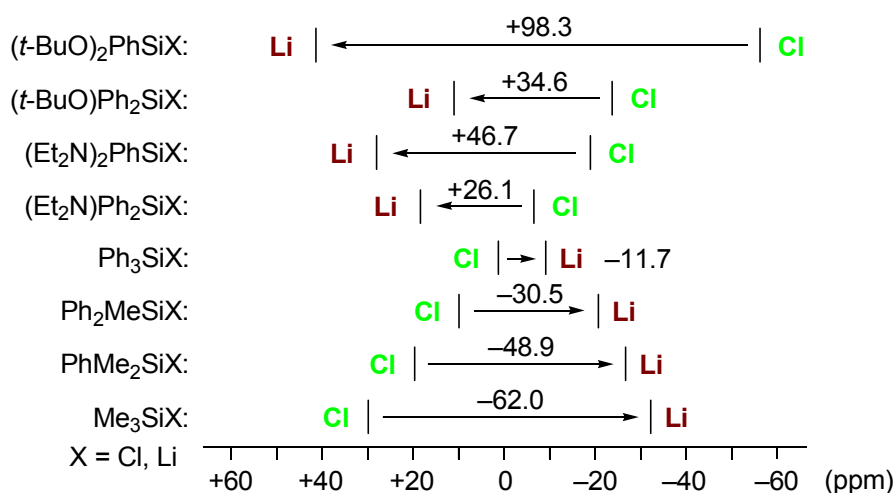


Abb. 6.9 Änderungen in den experimentellen ^{29}Si -NMR Verschiebungen ($\Delta\delta$) ausgewählter Verbindungen beim Wechsel vom Chlor- zum Lithiosilan.

Im Vergleich zur quantenchemischen Analyse der Abschirmungsbeiträge von Disilenen, welche unter Verwendung kanonischer MO erfolgte, wurde die Untersuchung heteroatom-substituierter Silane auf der Basis lokalisierter MO (LMO) durchgeführt, da diese chemisch wesentlich einfacher zu interpretieren sind. Aus der Analyse sind folgende Schlussfolgerungen möglich.

- Das Verhalten heteroatom-substituierter Chlor- und Lithiosilane kann nicht durch vereinfachte Argumente auf der Basis der Ladung am Silicium-Zentrum und des Einflusses elektronegativer Substituenten verstanden werden.
- In heteroatom-substituierten Chlorsilanen sind die Entschirmungsbeiträge der Si–C-Substituenten stark gegenüber den Si–C-Beiträgen in Me_3SiCl erhöht, was durch Kopplungen zwischen den besetzten $\sigma(\text{Si–C})$ -LMO und den unbesetzten $\sigma^*(\text{Si–Y})$ -LMO ($\text{Y} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) verursacht wird. Mit der Zunahme der Zahl an Heteroatom-Substituenten kommt es zu einer Art „Wettkampf“ zwischen betragsmäßig erhöhten Si–C-Beiträgen und der Tatsache, dass ihre Zahl kontinuierlich sinkt, da sie durch weniger entschirmende Si–Y-Beiträge ersetzt werden.
- In heteroatom-substituierten Silyllithiumverbindungen führt die gleichzeitige Präsenz von elektronegativen und elektropositiven Substituenten zu starken Tieffeld-Verschiebungen, bedingt durch große Kopplungen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen mit signifikanter Lokalisierung am Silicium und kleinen Energiedifferenzen (vgl. Abb. 6.10).

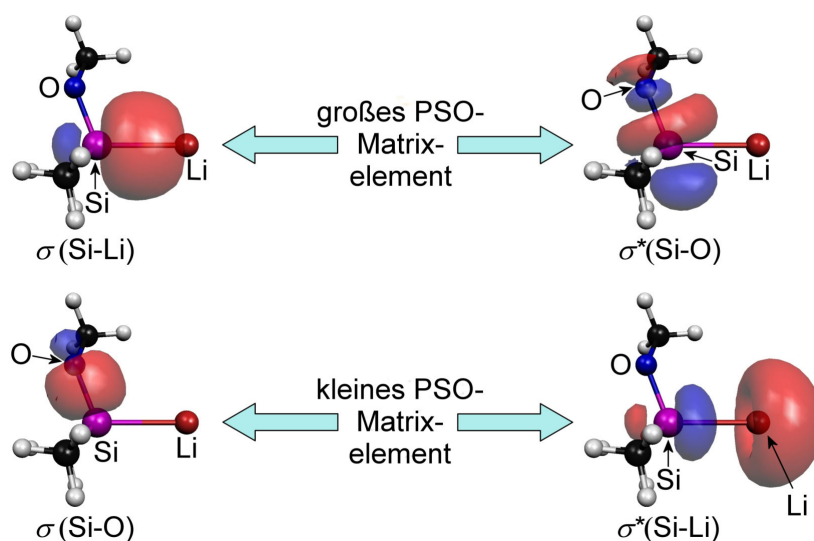


Abb. 6.10 Illustration der Kopplung zwischen MO von $\sigma(\text{Si-Li})$ und $\sigma^*(\text{Si-O})$ (oben) sowie zwischen $\sigma(\text{Si-O})$ und $\sigma^*(\text{Si-Li})$ (unten).

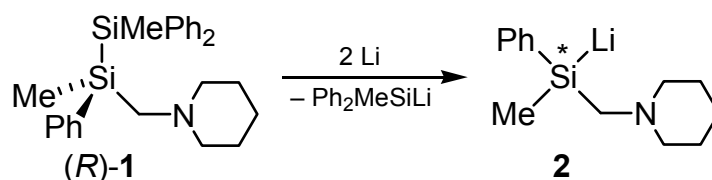
Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass eine kombinierte Anwendung experimenteller Untersuchungen und quantenchemischer Berechnungen entscheidend war, um komplexe Problemstellungen (wie z. B. Ursache ungewöhnlicher NMR-Verschiebungen heteroatom-substituierter Silane, Mechanismus der Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen) erfolgreich zu bearbeiten. Die ermittelten Festkörperstrukturen geben erste Einblicke in die Strukturchemie organylsubstituierter solvens-separierter Lithium-Silyl-Anion-Paare. Zusammen mit NMR-Experimenten sowie einer effizienten Analysenmethode zur Bestimmung von Enantiomerenreinheiten legen sie die Grundlage für zukünftige Studien zum Reaktionsverhalten hoch enantiomerenangereicherter polarer Silylmetallverbindungen.

6.2 Summary

This work introduces syntheses and reactivity studies of enantiomerically enriched silyllithium and silylmagnesium compounds. The following main topics are of importance here: **structure determination** in the solid state and solution, evaluation of **selectivities** and **stereochemical path** in reactions of highly enantiomerically enriched polar silylmetallic compounds with electrophiles, the **configurational stability** of highly enantiomerically enriched silyllithium and silylmagnesium compounds and **rationalisation of unexpected NMR-shifts**. The quantum chemical calculations presented here focus mainly on the latter two topics.

Synthesis of a highly enantiomerically enriched silyllithium compound

The highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** whose preparation is presented here is only the fourth known system of this kind. Its synthesis also represents, for the first time, a combination of both high enantiomeric purity, selective preparation and availability of an efficient method for analysis of enantiomers. The following problems were encountered while developing a synthesis of **2**.



Scheme 6.1

- **Efficiency of synthesis.** We succeeded in adapting the previous synthesis for the racemic silyllithium compound *rac-2*, namely Si–Si bond cleavage of disilane *rac-1* in THF, for the preparation of the highly enantiomerically enriched disilane (*R*)-**1**. In contrast to the synthesis of *rac-2*, preparing the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** requires a constant reaction temperature of $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ to suppress racemisation of **2**.
- **Determination of enantiomeric purity.** The reaction of disilane *rac-1* with (*R*)-mandelic acid [(*R*)-**124**] results in the formation of two diastereomeric salts having different $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts for the methyl group adjacent to the stereogenic silicon centre. After signal integration, the diastereomeric purity of the salt and thus the enantiomeric purity of *rac-1* can be determined.
- **Resolution of the starting material.** The disilane *rac-1* was successfully resolved using (*R*)-mandelic acid [(*R*)-**124**].
- **Determination of the absolute configuration.** By means of X-ray structure analysis of (*R*)-**1**·(*R*)-**124**· H_2O , an *R* configuration was assigned to the stereogenic silicon centre. Further NMR analyses of the single crystal allowed assignment of the NMR signals belonging to this diastereomer.

Reactivity of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** with respect to electrophiles

Investigations into the reactivity of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** concentrated on the following topics.

- **Determination of the enantiomeric purity of trapping products of **2**.** By trapping reactions of *rac-2* with organic halides or chlorosilanes the racemic

silanes *rac*-**129** and *rac*-**130** were synthesised and the disilanes *rac*-**127**, *rac*-**132** und *rac*-**133** prepared and characterised for the first time. By the same method as used for disilane **1**, addition of (*R*)-mandelic acid allows the determination of the enantiomeric purity of the respective silane or disilane.

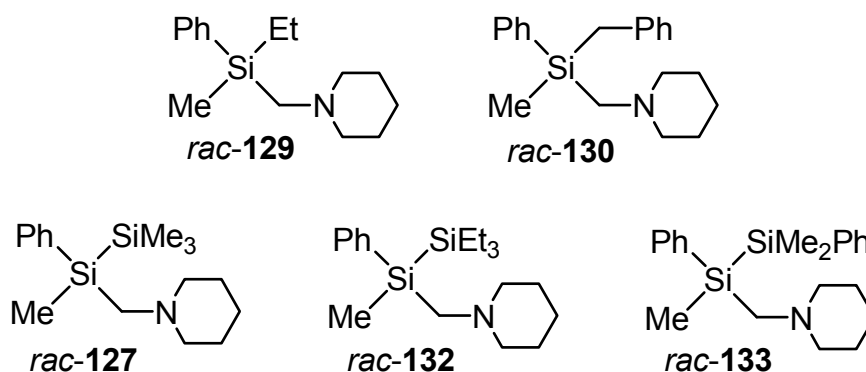


Fig. 6.1 Silanes and disilanes prepared from *rac*-**2**.

- **Preparation of highly enantiomerically enriched disilanes.** Reaction of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** with chlorotrimethylsilane and chloromethyldiphenylsilane at low temperatures allowed the preparation of the highly enantiomerically enriched disilanes **127** and **1**.
- **Variation of the metal.** Metathesis of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** with [Mg(thf)₄]Br₂ permitted exchange of lithium with magnesium.
- **Evaluation of the stereochemical path.** The following factors have influence on the stereoselectivity and the stereochemical pathway of reactions of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** with electrophiles.
 - Reactions with chlorosilanes, regardless of the metal (lithium/magnesium), result in products with high stereoselectivity and identical absolute configuration. In the case of chloromethyldiphenylsilane the cumulative reaction of Si–Si bond cleavage of (*R*)-**1** and trapping reaction of the highly enantiomerically enriched silyl metal compound (lithium/magnesium) runs under retention of configuration at the stereogenic silicon centre (cf. Table 6.1).
 - Trapping reactions of highly enantiomerically enriched silyl metal compounds with organic halides show competing reaction mechanisms

– direct substitution (S_N2 -reaction) and substitution after a halogen-metal exchange (for results see Table 6.1). Which reaction is preferred, and to what degree, depends on the silyl-metal compound and on the type of halide involved (cf. Table 6.2).

Table 6.1 Summary of the determined e.r.-values and the stereochemical course of trapping reactions of enantiomerically enriched silyl metal compounds with chlorotrimethylsilane, chloromethyldiphenylsilane, benzyl halides and ethyl iodide.

Electrophile	e.r. (R_3SiLi)	e.r. (R_3SiMgX) ^a	Stereochemical Path
chlorotrimethylsilane	> 99:1	> 99:1	–
chloromethyldiphenylsilane	> 99:1	> 99:1	retention ^b
benzyl chloride	6:94	6:94	retention ^c
benzyl bromide	95:5	55:45	inversion ^c
benzyl iodide	–	57:43	inversion ^c
ethyl iodide	65:35 ^d	31:69 ^d	– ^d

^a prepared from **2** after metathesis with 0.6 Eq. $[Mg(thf)_4]Br_2$; ^b cumulative reaction of Si–Si bond cleavage and trapping reaction regarding (*R*)-**1**; ^c cumulative reaction of Si–Si bond cleavage and trapping reaction regarding (*S*)-**1**; ^d halogen-metal exchange preferred for R_3SiLi , direct substitution preferred for R_3SiMgX , stereochemical pathway unknown.

Table 6.2 Reactions of polar silyl metal compounds with organic halides (*R*, *R'*, *R''*, *R'''* = alkyl, aryl).

Reaction mechanism	S_N2 reaction	competing mechanisms		halogen-metal exchange
		S_N2 preferred	halogen-metal exchange preferred	
Reaction intermediate:				
Result	high yield good stereo-selectivity	fair yield poor stereoselectivity		high yield good stereo-selectivity (for fast exchange)
Examples	R_3SiLi (2) + BnCl yield: 94 % e.r.-value: 6:94	R_3SiMgX + BnBr yield: 37 % ^a e.r.-value: 55:45	R_3SiLi (2) + EtI yield: 30 % e.r.-value: 65:35	R_3SiLi (2) + BnBr yield: 92 % e.r.-value: 95:5
Procedure to increase yield and stereo-selectivity	metal: Li → Mg halide: Br/I → Cl	Increase of stereoselectivity: metal: Mg → Li	Increase of yield: metal: Li → Mg	metall: Mg → Li halide: Cl → Br/I

^a Loss of yield on workup.

Configurational stability of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2**

Enantiomerisation of silyllithium compounds has been described by *J. B. Lambert* as a multi-step process involving a solvent-separated ion pair of type **H** (cf. Fig. 6.2). Further work by *J. B. Lambert, et al.* suggests enantiomerically enriched silyllithium compounds, such as **2**, should possess an enantiomerisation energy of at least $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and thus be configurationally stable at room temperature.

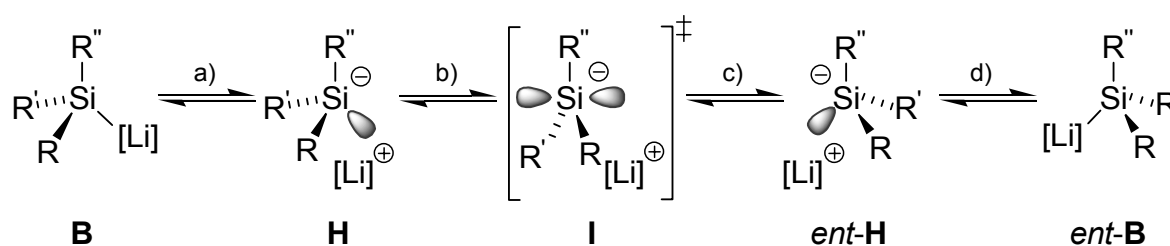


Fig. 6.2 Process of enantiomerisation of lithiated silanes ($R, R', R'' = \text{organyl}$) involving a solvent-separated ion pair according to *J. B. Lambert*.

Preliminary investigations of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **2** exhibited a slow racemisation in solution at room temperature. At low temperatures ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) **2** was configurationally stable. This posed the following questions.

- **Does the enantiomerisation of the silyllithium compound **2** proceed accordingly to the mechanism by *J. B. Lambert* via a solvent-separated silyl anion?** Observation of a concentration-dependent half-life indicates that bimolecular processes play a decisive role. However, decomposition of **2** prevents a proper investigation of the reaction kinetics. On the basis of the data available, another mechanism involving a second solvated lithium cation is plausible (cf. Fig. 6.3). Quantum chemical calculations support this mechanism, indicating it to be in places more energetically favourable than a solvent-separated ion pair mechanism (cf. Fig. 6.2).

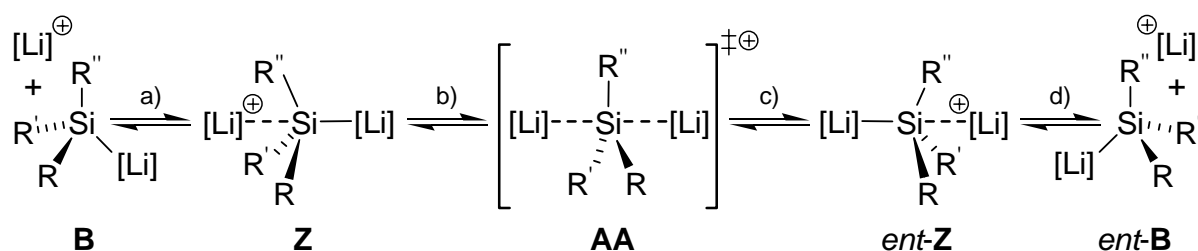
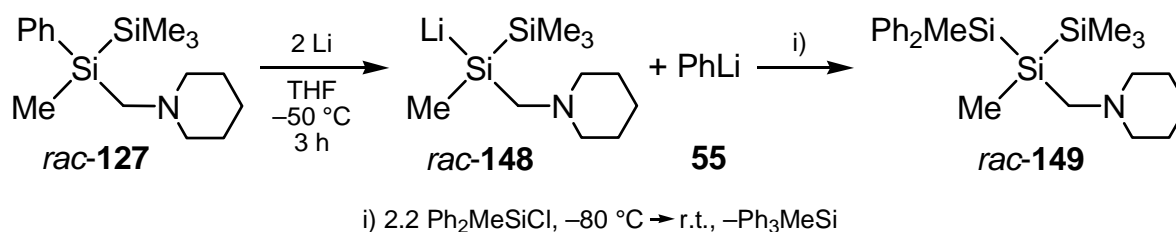


Fig. 6.3 Enantiomerisation mechanism of lithiated silanes (R, R', R'' = organyl) involving a second solvated lithium cation.

- **Can the stability of configuration at the metallated silicon centre of 2 be controlled?** Diluting solutions of the enantiomerically enriched silyllithium compound **2** leads to an increase in configurational stability and thus to a slowing of racemisation at room temperature. Variation of the metal by metathesis with $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ results in a significant stabilisation of the configuration at the stereogenic silicon centre, after which no indication for a racemisation of the resultant silyl magnesium compound was observed after several hours.

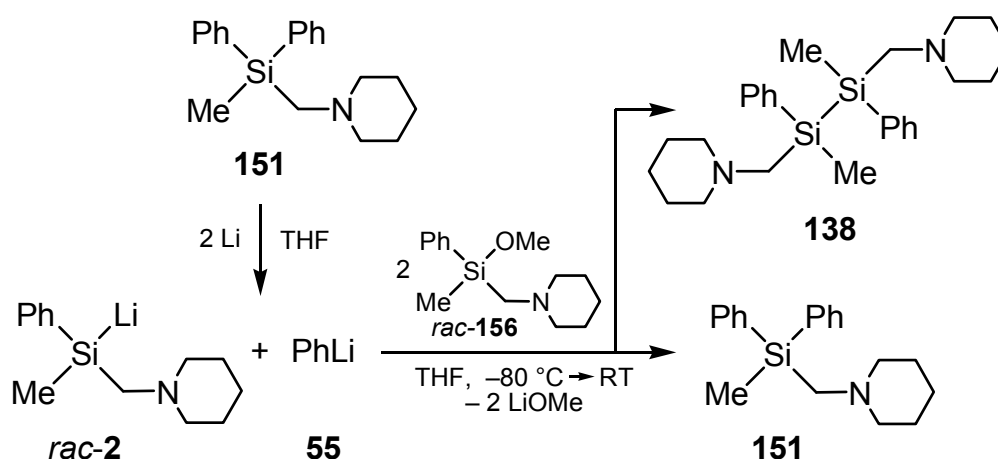
Further investigations concerning the preparation of silyllithium compounds

- **Si–C bond cleavage of silanes and disilanes.** Not only disilane **2** but also the trimethylsilyl-substituted disilane *rac*-**127** was treated with lithium in THF, whereat unexpected cleavage of the Si–C bond between the stereogenic silicon centre and the phenyl-substituent occurred (cf. Scheme 6.2). Further studies revealed that Si–C bond cleavage is also possible for the tetraorgano-substituted silane **151**, providing an alternative synthesis for **2**.



Scheme 6.2

- **Synthesis of a highly enantiomerically enriched silyllithium compound by Si–C bond cleavage.** Si–C bond cleavage, like Si–Si cleavage, is very stereospecific. By this reaction the first preparation of the highly enantiomerically enriched silyllithium compound **148** from the highly enantiomerically enriched disilane **127** was performed. After trapping with chloromethyldiphenylsilane the new, highly enantiomerically enriched trisilane **149** was obtained.
- **Preparation of the symmetrical disilane 138.** The Si–C bond cleavage of **151** also enabled preparation of the symmetrical disilane **138**, allowing synthesis of the silyllithium compound **2** without formation of lithiomethyldiphenylsilane (**3**). However, this synthesis does not allow selective creation of specific stereoisomers of **138**.



Scheme 6.3

Investigations regarding the structure of silyllithium compounds in the solid state and in solution

In the course of this work the solid state structures of *rac*-lithiomethylphenyl-(piperidinylmethyl)silane (*rac-2*) and lithiomethyldiphenylsilane (**3**) were determined. The silyllithium compound **3** crystallised in the presence of THF and 12-crown-4. After a partial removal of THF molecules the silyllithium compound **2** was isolated in the form of single crystals. Thence may be drawn the following conclusions regarding the molecular structures of *rac-2* and **3** in the solid state.

- $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot 3$ THF and $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-crown-4})$ are contact ion pairs in the solid state and show little difference in their structural parameters.

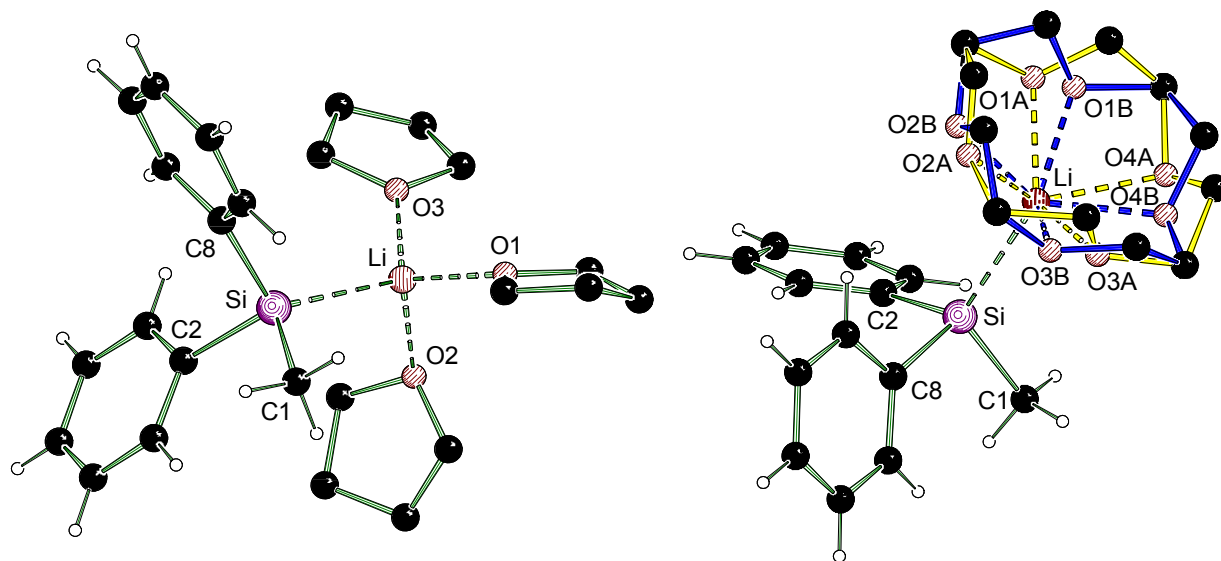


Fig. 6.4 Molecular structures of $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot 3$ THF (left) and $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-crown-4})$ (right) in the crystal (*Schakal*-plots) with differently-coloured representations (blue/yellow) indicating the positional split at the crown ether.

- The silyllithium compound **3** also crystallises as a solvent-separated ion pair $[\text{Ph}_2\text{MeSi}] \cdot [\text{Li}(12\text{-crown-4})_2]$ (**137**). This compound is the first example of a mainly organo-substituted system of this type.
- Compared to the molecular structure of $\mathbf{3}\cdot(12\text{-crown-4})$ **137** exhibits the larger sum of angles at silicon while having shorter Si–C distances.
- Quantum chemical calculations of silyl anion structures do not accurately reproduce the bond lengths and particularly the sum of angles, because crucial effects are not treated correctly – e.g. for **137**, a structure optimised at the [MP2/6-31+G(d)] level has a sum of angles 15.8° smaller than that of the experimental structure. Calculated inversion barriers based on these models may be erroneous, and rather treated as mildly than strongly indicative.

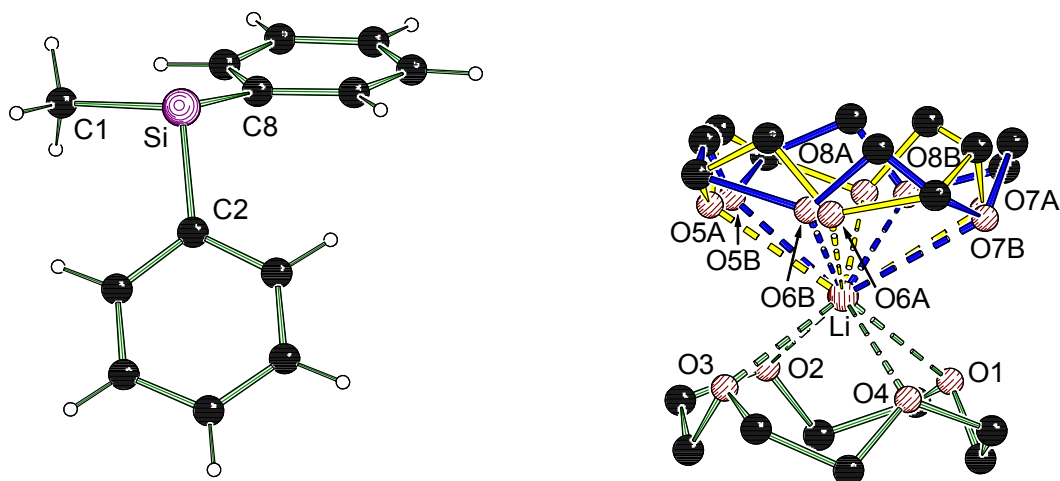


Fig. 6.5 Molecular structure of **137** in the crystal (*Schakal*-plot) with differently-coloured representations (blue/yellow) indicating the positional split at one crown ether.

- The silyllithium compound *rac-2* forms a dimer of type $(2 \cdot \text{THF})_2$ in the solid state, which is the first example of a dimeric silyllithium compound in the presence of a coordinating solvent.
- The systems exhibit four chiral elements (two stereogenic silicon centres, two chiral Si–Li–N–C planes). Of the 16 possible permutations of these elements, ten distinct stereoisomers remain after removal of C_2 -symmetrically equivalent structures. In the solid state the enantiomeric dimers $(1P,1R,3P,3S)-(2 \cdot \text{THF})_2$ and $(1M,1S,3M,3R)-(2 \cdot \text{THF})_2$ coexist in the asymmetric unit (cf. Fig. 6.6). Enantiomerically pure crystalline **2** could only display six of the possible ten stereoisomers.

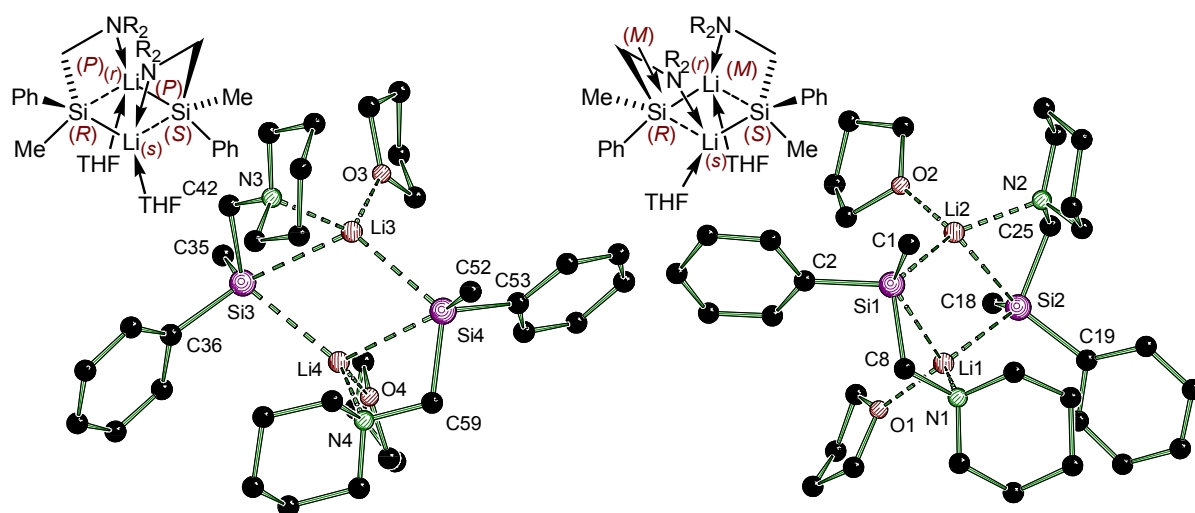


Fig. 6.6 Molecular structures of the silyllithium compounds $(1P,1R,3P,3S)-(2 \cdot \text{THF})_2$ (left) and $(1M,1S,3M,3R)-(2 \cdot \text{THF})_2$ (right) in the crystal (*Schakal*-plots, $\text{NR}_2 = \text{Piperidiny}$).

NMR-spectroscopical investigations have found evidence for solvent-dependent aggregation behaviour of the silyllithium compound *rac-2* in solution.

- In the presence of excess THF, the silyllithium compound **2** exists as a monomer, as seen by the observation of a ^{29}Si - ^7Li coupling quartet.
- In toluene two very similar silyllithium compounds coexist, with at least one of them being a dimer. This is indicated by a double signal set in the ^1H - and ^{13}C -NMR spectra and a complex multiplet in the ^{29}Si -NMR spectrum.

To simplify structure/reactivity relations in the reactions of silyllithium compounds by reducing the number of possible isomers, performance of the reaction in THF appears to be desirable.

Quantum chemical analyses of the cause of NMR-shifts of disilenes and heteroatom-substituted silanes

One approach to quantum chemical calculation of the chemical shift is provided by *N. F. Ramsey's* second-order perturbation equations. Changes in the chemical shift within different chemical environments are normally due to changes in the paramagnetic contribution to shielding, σ^p .

$$\sigma_N^p = \frac{1}{2c^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_n | L_O | \Psi_0 \rangle \cdot \langle \Psi_0 | L_N \cdot r_N^{-3} | \Psi_n \rangle}{E_0 - E_n} + c.c. \quad (\text{Eq. 1})$$

Both matrix elements in the numerator of Eq. 1 reflect the interactions of the wave functions Ψ_0 and Ψ_n , with the external magnetic field represented by the **orbital-Zeeman term** (OZ-term, Eq. 1 left side) and with the magnetic moment of the nucleus in question in the form of the **paramagnetic-nuclear-spin-electron-orbit term** (PSO term Eq. 1 right side). E_0 and E_n provide the corresponding energies to Ψ_0 and Ψ_n .

Throughout this work, quantum chemical analyses concerning the chemical shifts of disilenes and heteroatom-substituted silanes were carried out within the graduate

college 690 in cooperation with *Prof. Dr. M. Kaupp*. In doing so, the software package *MAG-ReSpect* by *V. G. Malkin et al.* was applied.

Our analysis of the chemical shift of disilenes was motivated by the work of *A. Sekiguchi* reporting on unusual differences between the ^{29}Si -NMR-shifts of the silicon centres of unsymmetrically-substituted disilenes. A prior quantum chemical analysis on symmetrical disilenes was conducted by *R. West et al.*, wherein the authors attributed the main cause to an excitation between the ground state and the $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ excited state. In the present work the successful breakdown of the paramagnetic contributions σ^{p} to the shielding σ into individual couplings between canonical molecular orbitals provided important insight into these NMR data. Our conclusions are as follows.

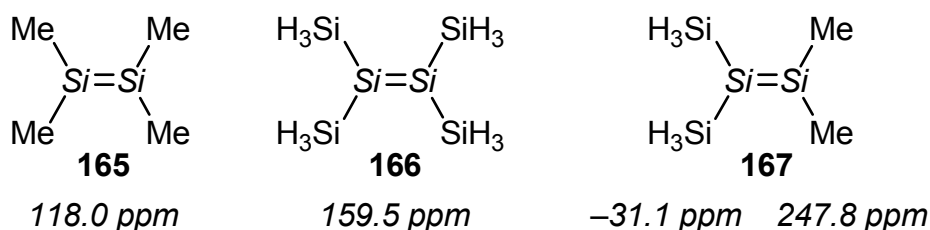


Fig. 6.7 Calculated ^{29}Si -NMR-shifts of disilenes **165**, **166** and **167** versus TMS [HF-GIAO/IGLO-III//MP2/6-31+G(d)].

- Quantum chemical calculations on the symmetrical disilenes **165** and **166** confirm the huge influence of the energy denominator on the paramagnetic shielding σ^{p} . The coupling $\sigma(\text{Si}=\text{Si}) \rightarrow \pi^*(\text{Si}=\text{Si})$ is not exclusively responsible for the substituent effects, since other MO with σ -bonding character also contribute noticeably.
- In unsymmetrically-substituted disilenes the energy denominators of the two silicon centres are identical, and thus cannot explain the very different chemical shifts. The explanation lies in the asymmetric charge distribution in **167** (reflected in both the occupied and the unoccupied MOs – cf. Fig. 6.8) having an observable impact on the nuclear magnetic moment (manifested as differences in the PSO matrix elements) at the respective silicon nuclei. Thus the dimethyl-substituted silicon centre in **167** is significantly more deshielded than the disilyl-substituted centre.

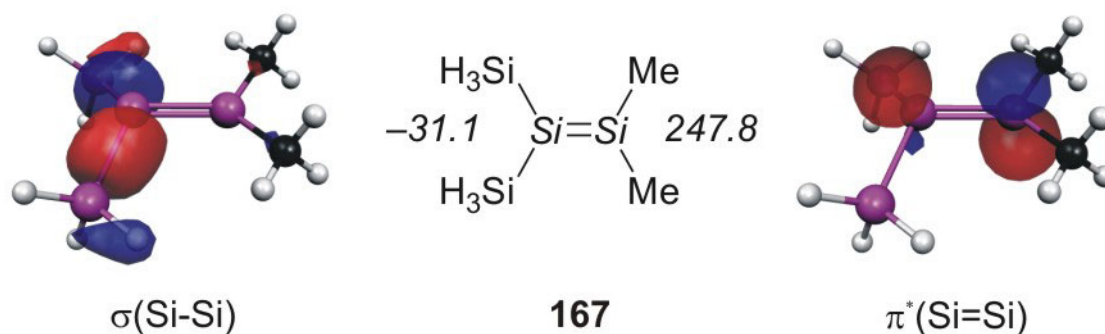


Fig. 6.8 Selected molecular orbitals and calculated ^{29}Si -NMR-shifts of disilene **167** (versus TMS) [HF-GIAO/IGLO-III//MP2/6-31+G(d)].

During the experimental investigation of heteroatom-substituted chloro- and lithio-silanes *K. Tamao et al.* reported “unexpected” ^{29}Si -NMR shifts. Here the resonance signals of chlorosilanes are shifted to significantly higher field (shielding), while lithiosilanes show pronounced downfield shifts (deshielding, cf. Fig. 6.9). These observations contradict the popular notion that electronegative substituents at the silicon centre cause downfield shifts.

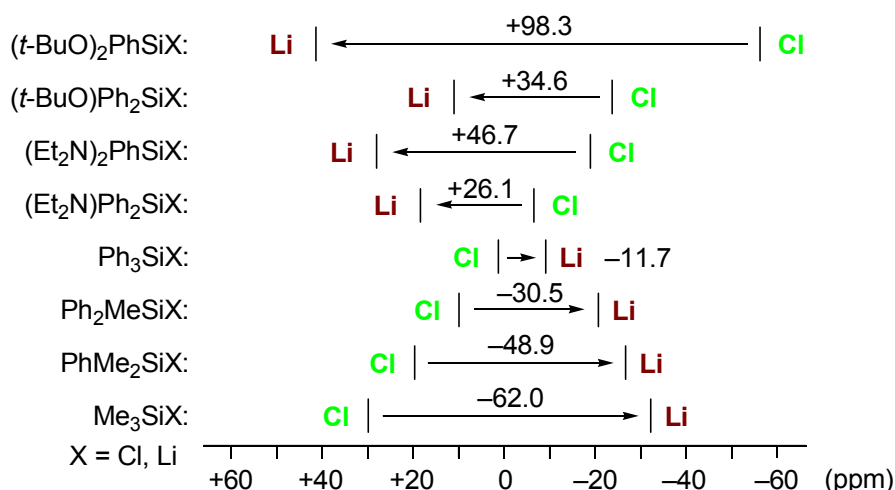


Fig. 6.9 Changes in the experimental ^{29}Si -NMR shifts ($\Delta\delta$) from chlorosilanes to the corresponding lithiosilanes.

Whereas the quantum chemical analysis of the shielding contributions in disilenes was carried out using canonical MOs, the analysis of heteroatom-substituted silanes was performed using localised MOs (LMOs), which are easier to interpret chemically. From this analysis the following conclusions may be drawn.

- The anomalous behaviour of heteroatom-substituted chloro- and lithiosilanes cannot be rationalised by oversimplified arguments concerning the charge on silicon or the influence of electronegative substituents.

- In heteroatom-substituted chlorosilanes the deshielding contributions by Si–C-substituents are strongly increased compared to the Si–C contributions in Me₃SiCl, which is caused by couplings between occupied $\sigma(\text{Si–C})$ -LMO and unoccupied $\sigma^*(\text{Si–Y})$ -LMO (Y = O, N, S). Increasing the number of heteroatom substituents gives rise to competing effects – the deshielding Si–C contributions become individually stronger but fewer in number as they are substituted by (less deshielding) Si–Y contributions.
- In heteroatom-substituted silyllithium compounds, it is the presence of both electronegative and electropositive substituents that leads to large downfield shifts, due to large couplings between occupied and unoccupied orbitals with significant silicon character and relatively small energy differences (cf. Fig. 6.10).

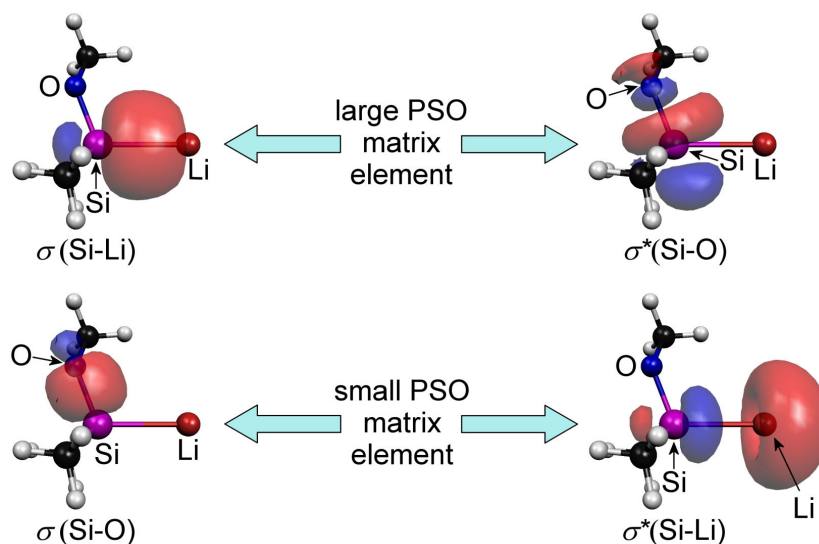


Fig. 6.10 Interpretation of coupling between $\sigma(\text{Si-Li})$ and $\sigma^*(\text{Si-O})$ (top) as well as between $\sigma(\text{Si-O})$ and $\sigma^*(\text{Si-Li})$ (bottom) orbitals.

During the course of this work it became apparent that a combined use of experimental investigations and quantum chemical calculations is crucial for successful treatment of complex issues (e.g. the reason for unusual NMR-shifts in heteroatom-substituted silanes, mechanism of enantiomerisation of silyllithium compounds). The solid state structures obtained give important insights into the structural chemistry of organo-substituted solvent-separated lithium-silyl-anion pairs, and together with NMR and efficient new methods of analysis for enantiomeric purities provide considerable scope for further studies on the reactivity of highly enantiomerically enriched silyl metal compounds.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeits- und Messtechnik

7.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

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 mit Silica-Gel beschickten Trockenturm sowie durch zwei mit P_4O_{10} /Bimsstein beschickte Trockentürme geleitet und auf diese Weise 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.

Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat hatte die Qualität „reinst“. Sofern nicht anders angegeben, wurden Lösungen von HCl und NaOH in Wasser eingesetzt (die jeweilige Konzentration der Lösung wurde an der entsprechenden Stelle angegeben). Das verwendete Wasser war entionisiert.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Solventien Benzol- d^6 , Chloroform- d^1 , Tetrahydrofuran- d^8 und Toluol- d^8 waren Handelsprodukte der Firma *Eurisotop*. Außer Chloroform- d^1 , das ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt wurde, wurden alle deuterierten Lösungsmittel über Natrium getrocknet und vor der Verwendung destilliert. Alle NMR-Probenröhrchen von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden zugeschmolzen zur Messung abgegeben.

Kugelrohrdestillationen

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

Zentrifugationen

Zentrifuge Rotina 46 der Firma *Hettich GmbH & Co. KG* mit speziellem Schlenkrohr-Rotor.[203] Alle Zentrifugationen wurden in sonderangefertigten Zentrifugenschlenkrohren durchgeführt.

7.1.2 Messtechnik

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer AMX-400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.1 MHz) der Firma *Bruker*; Spektrometer JNM-LA300 (300.4 MHz) der Firma *Jeol*, Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₅H, $\delta = 7.28$), Chloroform-*d*¹ (CHCl₃, $\delta = 7.24$), THF-*d*⁸ (C₂D₄OCHDCD₂, $\delta = 1.73$) und Toluol-*d*⁸ (C₆D₅CHD₂, $\delta = 2.09$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden gegebenenfalls durch C,H-COSY- und H,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, wobei bei der Auswertung immer das Signal größerer Intensität dem Diastereomer 1 (D1) zugeweiht wurde. Bei aus racemischen Gemischen dargestellten Diastereomeren wurde für die erfolgreiche Zuordnung der Signale zu einem Diastereomer zum Vergleich ein Spektrum der Verbindung in diastereomerenangereicherter Form herangezogen.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer AMX-400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₆, $\delta = 128.0$), Chloroform-*d*¹ (CDCl₃, $\delta = 77.0$), THF-*d*⁸ (C₂D₄OCD₂CD₂, $\delta = 1.73$) und Toluol-*d*⁸ (C₆D₅CD₃, $\delta = 20.4$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden gegebenenfalls durch C,H-COSY- und DEPT-135-Experimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale. Bei der Auswertung von Mischungen von Diastereomeren wurde stets das Signal größerer Intensität dem Diastereomer 1 (D1) zugeweiht. Bei aus

racemischen Gemischen dargestellten Diastereomeren wurde für die erfolgreiche Zuordnung der Signale zu einem Diastereomer zum Vergleich ein Spektrum der Verbindung in diastereomerenangereicherter Form herangezogen.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer DRX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*; Locksubstanzen: Benzol-*d*⁶, Chloroform-*d*¹, THF-*d*⁸ und Toluol-*d*⁸; externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch Si-H-COSY Experimente unterstützt. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale. Die Zuordnung der Signale zu einem Diastereomer bei aus racemischen Gemischen dargestellten Diastereomeren erfolgte durch Vergleich der Spektren mit diastereomerangereicherten Proben. Bei der Auswertung wurde stets das Signal größerer Intensität (bei racemischen Gemischen wurden die Signale einer diastereomerenangereicherten Vergleichsprobe verwendet) dem Diastereomer 1 (D1) zugeteilt.

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

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH* und Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems*. Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt. Stoe IPDS: *Expose* (Stoe & Cie, 1997; Datensammlung), *Cell* (Stoe & Cie,

1997; Zellbestimmung und –verfeinerung), Integrate (Stoe & Cie, 1999; Integration), Faceit (Stoe & Cie, 1997; numerische Absorptionskorrektur). Bruker APEX: Smart V. 5.622 (Bruker AXS, 2001; Datensammlung, Zellbestimmung und –verfeinerung), SaintPlus V. 6.02 (Bruker AXS, 1999; Integration), Sadabs V. 2.01 (Bruker AXS, 1999; empirische Absorptionskorrektur).

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage X-TEMP 2[14] 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[204] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97[205]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten in den Anhängen: $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter in den Anhängen: Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}].$$

Die Aufklärung der absoluten Konfiguration von *(R,R)*-**125**·H₂O erfolgte gleichzeitig über die relative Konfiguration, bezogen auf das permanente stereogene Zentrum der Mandelsäure, und über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter).

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

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann (Diffraktometer: *Stoe IPDS*) und Dr. D. Schildbach (Diffraktometer: *Bruker APEX-CCD*) angefertigt.

Massenspektrometrie

EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma *ThermoQuest* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si).

FAB-MS: Gerät MAT90 der Firma *Thermo Finnigan* (FAB Gas: Xenon). Die Proben wurden, falls nicht anders angegeben, in einer Glycerin-Matrix vorgelegt. Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{35}Cl).

Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)

a) Gaschromatograph Modell MS-8060 der Firma *ThermoQuest*. Kapillarsäule DB-5M der Firma *Ziemer* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 320 μm , Flussrate: 670 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$); Injektor: Split (30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), Temperatur: 225 $^\circ\text{C}$; Trägergas: Helium. Das zugrunde liegende Temperaturprogramm und die entsprechende Retentionszeit wurden bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

b) EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma *ThermoQuest* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z -Werten der Molekülonen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si , ^{35}Cl).

Gaschromatographie

Gerät GC-14A der Firma *Shimadzu*. Kapillarsäule SE-30 der Firma *Ziemer* (Länge: 10 m, Innendurchmesser: 320 μm , Flussrate: 670 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$); Injektor: Split (30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), Temperatur: 200 $^\circ\text{C}$; Detektor (FID): Temperatur: 320 $^\circ\text{C}$; Trägergas: Stickstoff. Das zugrunde liegende Temperaturprogramm und die entsprechende Retentionszeit wurden bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Elementaranalysen

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

Schmelzpunktbestimmung

Geräte 9000 Thermal Analyzer der Firma *TA Instruments* (vormals *Du Pont Instruments*) mit 910 Differential Scanning Calorimeter und Melting Point P-540 der Firma *Büchi AG*. Alle Schmelzpunkte wurden unkorrigiert angegeben.

7.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristall- Röntgenstrukturanalysen

Verbindung (*R,R*)-**125**·H₂O. Diffraktometer *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(1n), H(3o), H(4oa) und H(4ob) wurden in der Differenz-Fourier Synthese gefunden und frei verfeinert, wobei im Falle von H(3o) die Bindungslänge zu O3 auf einen Wert von 0.886 Å fixiert wurde. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden ideal geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **3**·3 THF. Diffraktometer *Stoe IPDS*. Alle Wasserstoffatome wurden ideal geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **3**·(12-Krone-4). Diffraktometer *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(15a), H(15b), H(17a), H(17b), H(19a), H(19b), H(21a) und H(21b) wurden in der Differenz-Fourier Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden ideal geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

Verbindung **137**. Diffraktometer *Stoe IPDS*. Die Wasserstoffatome H(22a), H(22b), H(24a), H(24b), H(26a), H(26b), H(28a) und H(28b) wurden in der Differenz-Fourier Synthese gefunden und frei verfeinert. Alle übrigen Wasserstoffatome wurden ideal geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

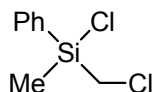
Verbindung (**2**·THF)₂. Diffraktometer *Bruker APEX-CCD*. Alle Wasserstoffatome wurden ideal geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes wurde durchgeführt.

7.1.4 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *ABCR GmbH & Co KG*, *Chemetal GmbH*, *Degussa AG*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker-Chemie GmbH*.

7.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

7.2.1 Synthese von Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**)[206,207]



Summenformel: C₈H₁₀Cl₂Si (205.16 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 13.0 g (535 mmol) Magnesium (Späne) und 150 ml Et₂O wurden zunächst 1-2 ml reines Chlorbenzol von insgesamt 55.7 g (494 mmol) getropft. Nach dem Start der Reaktion wurde das übrige Chlorbenzol, gelöst in 100 ml Et₂O, zugetropft und die Reaktionsmischung noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Magnesium wurde abgetrennt und die tiefbraune Reaktionslösung in Abwandlung einer Vorschrift von *K. Tamao*[206] bei 0 °C zu einer Lösung von 73.5 g (450 mmol) Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**117**) in 200 ml Et₂O getropft. Anschließend wurde 14 h bei RT gerührt. Die entstandenen Magnesiumsalze wurden abgetrennt und der gelbe Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum (Temperatur: 75-80 °C; Druck: 1.0·10⁻² mbar) gereinigt. Die Darstellung von *rac*-**118** wurde bereits von mehreren Autoren mit Ausbeuten von 67 – 73 % beschrieben.[206,207] Die bereits publizierten[206,207] NMR-spektroskopischen Daten von *rac*-**118** waren nicht vollständig und wurden im Folgenden erneut angegeben.

Ausbeute: 72.3 g (352 mmol, 78 %) einer farblosen, hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.71 (s, 3H; SiCH₃), 3.01, 3.03 (AB-System, ²J_{AB} = 14.1 Hz, 2H; SiCH₂), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.55-7.60 (m, 2H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.6$ (SiCH_3), 29.8 (SiCH_2), 127.1 (C-p), 131.7 (2C) (C-m), 132.1 (C-i), 133.8 (2C) (C-o).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.5$.

7.2.2 Synthese von Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumdibromid[208]

$[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{MgO}_4$ ($472.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 5.14 g (211 mmol) Magnesium (Späne) in 100 ml THF wurden ca. 1-2 ml reines Dibromethan von insgesamt 41.7 g (222 mmol) getropft. Nach dem Start der Reaktion wurde portionsweise mit insgesamt 150 ml THF verdünnt und das restliche Dibromethan, gelöst in 150 ml THF, zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss erhitzt bis keine Bildung von Ethylen mehr erkennbar war. Nach Abkühlen auf RT wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 200 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt. Das Produkt wurde nach Filtration und mehrmaligem Waschen mit insgesamt 100 ml *n*-Pentan isoliert und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt aus siedendem THF umkristallisiert. Eine Synthese von Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumdibromid durch Umsetzung von Magnesium mit Quecksilber(II)-bromid in einer Ausbeute von 90 % wurde bereits beschrieben, wobei die Verbindung nur unvollständig charakterisiert wurde.[208]

Ausbeute: 81.0 g (188 mmol, 81 %) eines farblosen, leicht hygroscopischen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 80 °C (Zers.)

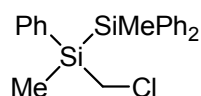
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80-1.95$ (m, 16H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.80-3.95 (m, 16H; CH_2O).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.5$ (8C) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.8 (8C) (CH_2O).

Elementaranalyse: berechnet: C: 40.67, H: 6.83.

gemessen: C: 40.6, H: 6.6.

7.2.3 Syntheseversuch von 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**)[209]



Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClSi}_2$ ($367.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

Eine Suspension von 1.52 g (219 mmol) Lithium (Granalien) in 150 ml THF wurde auf -40°C gekühlt. Zu dieser Mischung wurden dann langsam 17.0 g (73.0 mmol) Chlor-methyldiphenylsilan, gelöst in 50 ml THF, getropft. Die grüne Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h bei -20°C und 2 h bei 0°C gerührt. Danach wurde das überschüssige Lithium abgetrennt und die Suspension bei -20°C zu 15.0 g (73.0 mmol) Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**), gelöst in 150 ml THF, getropft. Nach Rühren für 12 h bei RT wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in Petrolether 30-50 aufgenommen. Die Salze wurden abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Das ölige Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $180\text{-}200^\circ\text{C}$; Druck: $1.0\cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Dabei konnte ein großer Anteil des Nebenproduktes 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-[(methyl-diphenylsilyl)methyl]disilan (*rac*-**120**) isoliert werden. Jedoch war eine vollständige Charakterisierung von *rac*-**120** nicht möglich, da die Verbindung nicht rein isoliert werden konnte.

Ausbeute:

1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**):

4.70 g (12.8 mmol, 18 %) eines farblosen Öls.

1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-[(methyl-diphenylsilyl)methyl]disilan (*rac*-**120**):

13.1 g (24.8 mmol, 34 %) eines hellgelben, zähflüssigen Öls.

1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-119):

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.57$ (s, 3H; ClCSiCH_3), 0.72 (s, 3H; ClCSiSiCH_3), 3.15 (s, 2H; SiCH_2), 7.25 - 7.70 (m, 15H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.3$ (ClCSiCH_3), -3.9 (ClCSiSiCH_3), 29.6 (SiCH_2), 128.00 (4C) [C-m, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 128.02 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.17 , 129.19 [alle C-p, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 129.4 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.4 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.0 (4C) [C-o, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 134.8 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.6 , 135.8 [alle C-i, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$].

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -22.7$ (ClCSiSi), -19.0 (ClCSiSi).

GC/EI-MS $t_R = 11.63$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 351 (13) ($M^+ - \text{CH}_3$), 289 (2) ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 197 (100) [$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}^+$], 155 (9) [$(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+$].

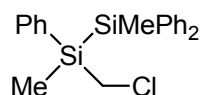
1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-[(methyldiphenylsilyl)methyl]disilan (*rac*-120):

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$, 0.24 , 0.54 (s, je 3H; alle SiCH_3), 0.60 - 0.70 (m, 2H; SiCH_2), 7.00 - 7.65 (m, 25H; aromat. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.8$, -3.9 , -2.2 (alle SiCH_3), -3.4 (SiCH_2), 127.6 , 127.65 , 127.71 , 127.78 , 127.83 (je 2C, alle C-m), 128.5 , 128.7 , 128.83 , 128.85 , 129.0 (alle C-p), 134.1 , 134.2 , 134.3 , 135.0 , 135.1 (je 2C, alle C-o), 136.7 , 137.1 , 138.2 , 138.5 , 139.1 (alle C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -22.7$, -21.1 , -7.4 .

7.2.4 Synthese von 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyl-disilan (*rac*-119)[209]



Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClSi}_2$ (367.03 g·mol $^{-1}$)

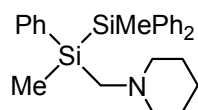
Durchführung:

Zu einer Suspension von 3.98 g (573 mmol) Lithium (Granalien) in 175 ml THF wurden bei RT 33.4 g (143 mmol) Chlormethyldiphenylsilan gegeben. Die Lösung änderte nach ca. 5 min ihre Farbe von farblos nach grün-braun. Anschließend wurde für 7 h bei 0 °C gerührt, verbliebenes Lithium abgetrennt und die Mischung bei -40 °C zu einer Suspension von 35.0 g (74.1 mmol) [Mg(thf)₄]Br₂ in 150 ml THF getropft. Anschließend wurde noch 4 Stunden bei 0 °C gerührt und das Reaktionsgemisch dann auf RT erwärmt. Die entstandene braune Suspension wurde bei -40 °C langsam zu einer Lösung von 28.0 g (136 mmol) Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**), gelöst in 200 ml THF, getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 40 Stunden bei RT gerührt, das Solvens nachfolgend im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff in Wasser aufgenommen. Die erhaltene wässrige Emulsion wurde fünf Mal mit je 125 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 180-200 °C, Druck: 1.0·10⁻¹ mbar) gereinigt. Im Vergleich zu der in der Literatur beschriebenen Methode der Darstellung von *rac*-**119** durch Umsetzung von 1-Chlor-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan mit *in situ* dargestelltem ClCH₂Li konnte eine bessere Ausbeute erzielt werden.[209]

Ausbeute: 36.6 g (99.7 mmol, 70 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.2.3).

7.2.5 Synthese von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**)[26]



Summenformel: C₂₆H₃₃NSi₂ (415.73 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Eine Lösung aus 45.8 g (125 mmol) 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**) und 24.4 g (287 mmol) Piperidin in 150 ml Toluol wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von 150 ml *n*-Pentan konnten die Salze durch Filtration abgetrennt werden. Das Filtrat wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens im Vakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160-180 °C; Druck: 3.4·10⁻⁴ mbar) gereinigt. Das Disilan *rac*-**1** konnte bereits in einer früheren Arbeit[26] im eigenen Arbeitskreis dargestellt und vollständig charakterisiert werden, wobei eine veränderte Aufarbeitung zur deutlichen Verbesserung der Ausbeute führte.

Ausbeute: 39.2 g (94.3 mmol, 76 %) eines hellgelben Öls.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.49 (s, 3H; NCSiCH₃), 0.66 (s, 3H; NCSiSiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.40-1.50 (m, 4H; NCCH₂), 2.15-2.30 (m, 4H; NCH₂C), 2.22, 2.36 (AB-System, ²J_{AB} = 14.7 Hz, 2H; SiCH₂), 7.20-7.55 (m, 15H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -4.8 (NCSiCH₃), -4.2 (NCSiSiCH₃), 23.8 (NCCCH₂), 26.2 (2C) (NCCH₂), 49.2 (SiCH₂), 58.6 (2C) (NCH₂C), 127.67, 127.72, 127.74 (je 2C, alle C-m), 128.6, 128.7, 128.8 (alle C-p), 134.5, 135.18, 135.22 (je 2C, alle C-o), 136.2, 137.1, 137.8 (alle C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -23.3 (NCSi), -22.1 (NCSiSi).

GC/EI-MS t_R = 22.27 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 218 (35) [M⁺ – SiCH₃(C₆H₅)₂], 197 (11) [CH₃(C₆H₅)₂Si⁺], 98 (100) [(H₂C=NC₅H₁₀)⁺].

7.2.6 NMR-Untersuchung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**]

Durchführung:

Zu einer Lösung von 15.0 mg (36.1 μmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 16.5 mg (108 μmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.47 (s, 3H; NCSiCH_3 , D1), 0.54 (s, 3H; NCSiCH_3 , D2), 0.57 (s, 3H; NCSiSiCH_3 , D2), 0.58 (s, 3H; NCSiSiCH_3 , D1), 0.85-1.10 (m, 2H; NCCCH_2), 1.20-1.70 (m, 10H; NCCH_2CH_2), 1.95-2.35 (m, 4H; NCCH_2), 2.63, 2.97 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, 2H; SiCH_2 , D1), 2.63, 3.00 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, 2H; SiCH_2 , D2), 2.90-3.10, 3.10-3.35 (m, je 2H; NCH_2C), 4.97 (s, 2H; CHOH), 7.10-7.75 (m, 40H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -6.5 (NCSiCH_3 , D1), -6.4 (NCSiCH_3 , D2), -4.9 (NCSiSiCH_3 , D2), -4.8 (NCSiSiCH_3 , D1), 21.5 (2C) (NCCCH_2), 22.6 (2C) (NCCH_2 , D1), 22.7 (2C) (NCCH_2 , D2), 46.2 (2C) (SiCH_2), 55.2 (2C), 57.6 (2C) (br, alle NCH_2C), 73.7 (2C) (CHOH), 126.6 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.4 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.10 (4C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.14 (2C) [C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D2], 128.16 (2C) [C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D1], 128.2, 128.4 [je 4C, alle C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ und/oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 129.44, 129.54 [alle C-p, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D2], 129.47, 129.56, [alle C-p, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D1], 129.8 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.14 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D2), 134.16 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1), 134.23 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1), 134.26 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D2), 134.42, 134.43 134.8 (2C) [alle C-i, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 134.8, 134.9 [je 4C, alle C-o, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], 141.0 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.3 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -25.13 (NCSi , D2), -25.11 (NCSi , D1), -23.3 (NCSiSi , D1), -23.2 (NCSiSi , D2).

7.2.7 Racematspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**) in Gegenwart von (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**][210]

Durchführung:

Eine Lösung von 30.0 g (72.2 mmol) 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan in 750 ml Et₂O wurde bei RT mit 11.0 g (72.3 mmol) (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**], gelöst in 600 ml Et₂O, vereinigt. Das Lösungsmittel lässt man innerhalb von 18 h bei RT langsam abdampfen. Die erhaltenen Kristalle von (*R,R*)-**125**·H₂O wurden mit Et₂O gewaschen und von anhaftendem Öl [(*S,R*)-**125**] befreit. Anschließend wurden die Kristalle gemörsert, aus dem erhaltenen Pulver das Disilan **1** mit 2N Natronlauge wieder freigesetzt und das Produkt mit Et₂O aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Bis zur Isolierung des hoch enantiomerenangereicherten Disilans (*R*)-**1** wurde der Prozess von Kristallisation und Freisetzung insgesamt fünfmal wiederholt.

Ausbeute: (*R,R*)-**125**·H₂O: 9.85 g (16.8 mmol, 47 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes [Ausbeute bezogen auf den Anteil an (*R*)-**1** im Racemat].

Schmelzpunkt: 121 °C (Zers.)

FAB-MS: *m/z* (%): 416 (100) [(*M*+H)⁺].

Nach Freisetzung des Disilans (*R*)-**1** mit 2N Natronlauge wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert und durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 225 °C; Druck 1.0·10⁻² mbar) gereinigt. Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] im ¹H-NMR-Spektrum durch die Spärung der Signale der Methylgruppen und des AB-Systems der SiCH₂N-Gruppe bestimmt.

Ausbeute: 6.83 g (16.4 mmol, 46 %; e.r. > 99:1) eines farblosen Öls [Ausbeute bezogen auf den Anteil an (*R*)-**1** im Racemat].

Spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{25} = -7.3$ ($c = 0.22$ in Et_2O).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.45$ (s, 3H; NCSiCH_3), 0.58 (s, 3H; NCSiSiCH_3), 0.85-1.10 (m, 1H; NCCCH_2), 1.25-1.65 (m, 5H; NCCH_2CH_2), 2.00-2.25 (m, 2H; NCH_2C), 2.64, 2.95 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 15.1$ Hz, 2H; SiCH_2), 2.95-3.05, 3.05-3.15 (m, je 1H; NCH_2C), 5.01 (s, 1H; CHOH), 7.20-7.45 (m, 20H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.7$ (NCSiCH_3), -4.9 (NCSiSiCH_3), 21.2 (NCCCH_2), 22.5 (2C) (NCCH_2), 46.2 (SiCH_2), 55.3, 57.5 (alle NCH_2C), 73.3 (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.1, 128.2 [je 2C, C-m, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 128.2 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (2C), (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.5, 129.6 [C-p, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 129.8 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.9, 134.3 [C-i, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 134.1 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.7 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.8, 134.9 [je 2C, C-o, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 139.9 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.8 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -25.1$ (NCSi), -23.3 (NCSiSi).

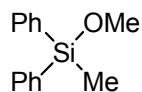
7.2.8 Racematspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

Die Racematspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure gelingt analog zur Vorschrift der Racematspaltung von *rac-1* mit (*R*)-Mandelsäure (vgl. Kap. 7.2.7). Dabei kristallisiert (*S,S*)-**125**· H_2O während [(*S,R*)-**125**] als Öl zurückbleibt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.2.7).

7.2.9 Synthese von Methoxymethyldiphenylsilan[211,212]



Summenformel: C₁₄H₁₆OSi (228.36 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Die Darstellung von Methoxymethyldiphenylsilan erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von *A. G. Brook*, wobei statt Pyridin Triethylamin zum Einsatz kam.[213] Zu einer Lösung von 1.38 g (43.1 mmol) Methanol und 4.36 g (43.1 mmol) Triethylamin, gelöst in 10.0 ml Et₂O, wurden bei 0 °C langsam 5.00 g (21.5 mmol) Chlor-methyldiphenylsilan, gelöst in 10.0 ml Et₂O, getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Isolierung des Produktes wurden die bei der Reaktion gebildeten Salze durch Filtration abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 75-80 °C; Druck: 1.0·10⁻⁴ mbar) gereinigt. Im Vergleich zur Methode von *A. G. Brook* (Ausbeute: 76 %) und einer weiteren in der Literatur beschriebenen Methode zur Darstellung von Alkoxy-silanen durch Umsetzung von Hydridosilanen mit Alkoholen in Gegenwart eines Kupferkatalysators (Ausbeute: 75 %)[212] konnte Methoxymethyldiphenylsilan in ähnlich guter Ausbeute isoliert werden. Die NMR-spektroskopischen Daten[211-213] waren jedoch nicht vollständig zitiert und wurden im Folgenden erneut angegeben.

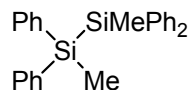
Ausbeute: 3.51 g (15.4 mmol, 72 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ = 0.64 (s, 3H; SiCH₃), 3.54 (s, 3H; OCH₃), 7.30-7.50 (m, 6H; aromat. H), 7.55-7.65 (m, 4H; aromat. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.5 (SiCH₃), 51.3 (OCH₃), 127.9 (4C) (C-m), 129.9 (2C) (C-p), 134.0 (2C) (C-i), 134.4 (4C) (C-o).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.6.

7.2.10 Synthese von 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**135**)[41,214]



Summenformel: C₂₆H₂₆Si₂ (394.66 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 298 mg (43.0 mmol) Lithium (Granalien) in 30 ml THF wurden bei 0 °C 10.0 g (43.0 mmol) Chlormethyldiphenylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei dieser Temperatur und danach noch 12 h bei RT gerührt, wobei ein farbloser Feststoff entstand. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen, die Salze durch Filtration abgetrennt und das Solvens im Vakuum entfernt. Die anschließende Reinigung des Disilans **135** erfolgte durch Umkristallisation aus siedendem Toluol. Andere in der Literatur beschriebene Synthesemethoden für **135**, wie die elektrochemische Reduktion von Chlormethyldiphenylsilan[214] oder eine Kupplung in Gegenwart von Kaliumgraphit (C₈K)[41], lieferten **135** in Ausbeuten von 77 bis 94 %.

Ausbeute: 6.81 g (17.3 mmol, 80 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

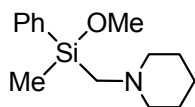
Die NMR-spektroskopischen Daten von **135** waren identisch mit den in der Literatur[41,214] zitierten Werten.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ = 0.64 (s, 6H; SiCH₃), 7.15-7.45 (m, 20H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -4.1 (2C) (SiCH₃), 127.8 (8C) (C-m), 128.9 (4C) (C-p), 135.2 (8C) (C-o), 136.5 (4C) (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -23.0 (2Si).

7.2.11 Synthese von *rac*-Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**156**)



Summenformel: C₁₄H₂₃NOSi (249.42 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu 1.29 g (40.3 mmol) Methanol und 10.3 g (120.9 mmol) Piperidin gelöst in 20 ml Toluol wurden bei 0 °C 8.26 g (40.3 mmol) Chlor(chlormethyl)methylphenylsilan (*rac*-**118**), gelöst in 20 ml Toluol, getropft und 90 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 40 ml *n*-Pentan zugegeben, die bei der Reaktion entstandenen Salze durch Filtration entfernt und mit 30 ml *n*-Pentan nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 85 °C; Druck: 1.0·10⁻⁴ mbar) gereinigt. Das Methoxysilan *rac*-**156** konnte dabei erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Ausbeute: 7.09 g (28.5 mmol, 71 %) einer farblosen, hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.52 (s, 3H; SiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.50-1.65 (m, 4H; NCCH₂), 2.23, 2.27 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂), 2.35-2.55 (m, 4H; NCH₂C), 3.42 (s, 3H; OCH₃), 7.15-7.85 (m, 5H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.9 (SiCH₃), 24.3 (NCCCH₂), 26.8 (2C) (NCCH₂), 49.7 (SiCH₂), 50.7 (OCH₃), 58.8 (2C) (NCH₂C), 128.1 (2C) (C-m), 129.9 (C-p), 134.2 (2C) (C-o), 137.3 (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.8.

GC/EI-MS $t_R = 7.32$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 249 (2) (M^+), 151 (4) ($M^+ - CH_2NC_5H_{10}$), 121 (11) [$H(CH_3)(C_6H_5)Si^+$], 98 (100) [$(H_2C=NC_5H_{10})^+$].

Elementaranalyse: berechnet: C: 67.42, H: 9.29, N: 5.62.

gemessen: C: 68.0, H: 9.3, N: 5.3.

7.3 Reaktionen mit 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan

7.3.1 Spaltungsversuch von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium in Toluol

Durchführung:

Zu einer Suspension von 10.0 mg (1.44 mmol) Lithium (Granalien) in 2 ml Toluol wurden bei RT 200 mg (481 μ mol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Die Lösung wurde bei RT für 2 h gerührt, wobei keine Verfärbung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Lösung vom Lithium getrennt und bei -80 °C zu 125 mg (1.15 mmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde per GC/MS untersucht, wobei ausschließlich *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1), jedoch keine Produkte aus der Spaltung und Abfangreaktion von *rac*-1 detektiert werden konnten.

7.3.2 Spaltungsversuch von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium in Et₂O

Durchführung:

Zu einer Suspension von 10.0 mg (1.44 mmol) Lithium (Granalien) in 2 ml Et₂O wurden bei RT 200 mg (481 μ mol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Die Lösung wurde bei RT für 2 h gerührt, wobei keine

Verfärbung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde die Lösung vom Lithium getrennt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 125 mg (1.15 mmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde per GC/MS untersucht, wobei ausschließlich *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1), jedoch keine Produkte aus der Spaltung und Abfangreaktion von *rac*-1 detektiert werden konnten.

7.3.3 Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium in PMDTA[26,215]

Durchführung:

Zu einer Suspension von 5.00 mg (720 μmol) Lithium (Granalien) in 2 ml PMDTA wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 100 mg (241 μmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 2.5 h) wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und für 3 h im Bereich von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom Lithium abgetrennt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und per GC/MS untersucht, wobei ausschließlich 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-127) und das literaturbekannte 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan, die Produkte der vollständigen Spaltung von *rac*-1, detektiert werden konnten.

Ausbeute: Nicht bestimmt

1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan:

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit den in Kapitel 7.4.5 angegebenen Werten.

1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan:

Nachdem die spektroskopischen Daten dieser Verbindung identisch mit in der Literatur zitierten Werten[26,215] sind, wurden nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Ergebnisse der GC/MS-Kopplung angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.65 (s, 3H; SiCH_3), 7.35-7.55 (m, 10H; arom. H).

GC/EI-MS t_{R} = 7.95 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 270 (15) [M^+], 255 (6) [$(M - \text{CH}_3)^+$], 197 (100) [$(M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$], 73 (19) [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$].

7.3.4 Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium in DME [26,215]

Durchführung:

Zu einer Suspension von 10.0 mg (1.44 mmol) Lithium (Granalien) in 2 ml DME wurden bei 0 °C 200 mg (481 μmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 30 s) wurde auf –50 °C abgekühlt und für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom Lithium getrennt und 1 ml der grün-braunen Lösung bei –80 °C zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und per GC/MS untersucht, wobei ausschließlich 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-127) und 1,2,2,2-Tetramethyl-1,1-diphenyldisilan, die Produkte der vollständigen Spaltung von *rac*-1, detektiert werden konnten.

Ausbeute: Nicht bestimmt

1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan:

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit den in Kapitel 7.4.5 angegebenen Werten.

1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan: [26,215]

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.3.3).

Die restliche Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde bei RT für 14 h gelagert und dann bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und per GC/MS untersucht. Dabei konnten vier Produkte detektiert werden.

Ausbeute: Nicht bestimmt

1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan:

Die spektroskopischen Daten sind identisch mit den in Kapitel 7.4.5 angegebenen Werten.

1,1,1,2-Tetramethyl-2,2-diphenyldisilan: [26,215]

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.3.3).

Dimethyldiphenylsilan: [216]

Nachdem die spektroskopischen Daten dieser Verbindung identisch mit in der Literatur zitierten Werten[216] sind, wurden nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Ergebnisse der GC/MS-Kopplung angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): δ = 0.60 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 7.20-7.40 (m, 6H; aromat. H), 7.45-7.60 (m, 4H; aromat. H).

GC/EI-MS t_{R} = 6.61 min [80 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 212 (18) [M^+], 197 (100) [($M - \text{CH}_3$) $^+$], 135 (8) [($M - \text{C}_6\text{H}_5$) $^+$].

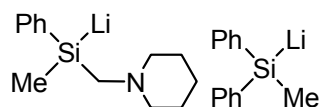
Dimethylphenyl(piperidinomethyl)silan: [217]

Nachdem die spektroskopischen Daten dieser Verbindung identisch mit in der Literatur zitierten Werten[217] sind, wurden nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Ergebnisse der GC/MS-Kopplung angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.60 (m, 4H; NCCH_2), 2.13 (s, 2H; SiCH_2), 2.25-2.40 (m, 4H; NCH_2C), 7.20-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.45-7.60 (m, 2H; aromat. H).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 6.87$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 233 (2) [M^+], 218 (1) [($M - \text{CH}_3$) $^+$], 135 (5) [(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+$], 98 (100) [($\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}$) $^+$].

7.3.5 Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) mit Lithium in THF



Summenformeln: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{LiNSi}$ (225.33 g·mol $^{-1}$), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{LiSi}$ (204.27 g·mol $^{-1}$)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 275 mg (39.6 mmol) Lithium (Granalien) in 55 ml THF wurden bei RT 5.50 g (13.2 mmol) 1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-1) zugegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde auf –30 °C abgekühlt und für 3 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von –10 °C überschritten wird. Abschließend wurden noch 45 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde das Lithium abgetrennt und die Lösung wurde, falls mehrere Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen geplant waren, in einzelne Portionen aufgeteilt. Die Konzentration der Silyllithiumverbindungen *rac*-2 und **3** in der Lösung (hier jeweils $c_{\text{SiLi}} = 0.24$ mol·l $^{-1}$) konnte aus der Einwaage an Disilan bestimmt werden.

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine Spaltung des Disilans mit Lithium in THF auch bei tieferen Temperaturen ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) möglich ist. Die erhaltene Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac-2* und **3** in THF war nach dem Abtrennen des überschüssigen Lithiums für einige Tage bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ haltbar.

Tab. 7.1 Zusammenfassung aller Spaltungsexperimente von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*).

Lösungsmittel Spaltung	Temperatur Spaltungsreaktion T [$^{\circ}\text{C}$]	Abfangreagenz	Spaltung möglich	Zersetzung / Nebenreaktion beobachtet
THF	-78	Me_3SiCl in THF	+	$+$ ^a
Toluol	RT	Me_3SiCl in THF	–	keine Reaktion
Et_2O	RT	Me_3SiCl in THF	–	keine Reaktion
DME	-50	Me_3SiCl in THF	+	$+$ ^b
PMDTA	-50	Me_3SiCl in THF	+	nicht bestimmt

^a undefiniertes Zersetzungsprodukt nach mehreren Stunden bei RT detektiert; ^b Bildung von Substitutionsprodukten der Silyllithiumverbindungen mit DME nach mehreren Stunden bei RT beobachtet.

7.3.6 Spaltung von (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*) mit Lithium in PMDTA

Durchführung:

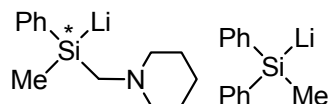
Zu einer Suspension von 5.00 mg (720 μmol) Lithium (Granalien) in 2 ml PMDTA wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 100 mg (241 μmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac-1*) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 2.5 h) wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom Lithium abgetrennt und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen sogenannten Ethertrennungsgang[154]. Dazu wurde der ölige Rückstand zunächst in 5 ml 2N NaOH aufgenommen und mit viermal je 5 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 5 ml 2N HCl gewaschen, um alle Amin-haltigen Produkte in die wässrige Phase zu überführen, und danach verworfen. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 2N NaOH wieder auf pH = 12 gebracht und viermal mit je 10.0 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und alle flüchtigen

Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Enantiomerenreinheit des erhaltenen Öls wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Separierung der Signale der Methylgruppen und des AB-Systems der SiCH_2N -Gruppe bestimmt.

Ausbeute: nicht bestimmt

Enantiomerenverhältnis: e.r. = 93:7

7.3.7 Allgemeine Vorschrift zur Spaltung von (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan mit Lithium in THF



Summenformeln: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{LiNSi}$ ($225.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{LiSi}$ ($204.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 36.8 mg (5.30 mmol) Lithium (Granalien) in 7.0 ml THF wurden bei 0°C 1.05 g (2.53 mmol) (*R*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*R*)-**1** gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 5-10 min) wurde sofort auf -78°C abgekühlt und für 4.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Abschließend wurde das Lithium abgetrennt und die Lösung wurde, falls mehrere Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen geplant waren, in einzelne Portionen aufgeteilt. Die Konzentration an Silyllithiumverbindungen **2** und **3** in der Lösung (jeweils $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konnte aus der Einwaage an Disilan (*R*)-**1** bestimmt werden. Bei anderen Spaltungsexperimenten konnten über diese Methode verschiedene Konzentrationen der Silyllithiumverbindungen **2** und **3** in Lösung eingestellt werden. Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit der dargestellten Silyllithiumverbindung **2** wurde bei allen Experimenten stets eine Probe der Lösung entnommen, bei -78°C mit Chlortrimethylsilan abgefangen und nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) in Anwesenheit eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [bei Darstellungen ausgehend von (*S*)-

1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan wurde (*S*)-Mandelsäure verwendet] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

Die Si–Si-Bindungsspaltung von (*S*)-**1** (500 mg, 1.21 mmol) mit Lithium bei 0 °C in THF erfolgte analog zu der Vorschrift für die Reaktion bei –78 °C, wobei jedoch die Reaktionszeit mit 4 h kürzer war. Nach Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan, wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] gereinigt. Die Enantiomerenreinheit des isolierten Produktes **127** wurde anschließend in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*S*)-Mandelsäure bestimmt.

Tab. 7.2 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Spaltung von (*R*)-**1** in verschiedenen Solventien.

Lösungsmittel Spaltung (LM1)	Temperatur Spaltung T1 [°C]	Lösungsmittel Abfangrkt. (LM2)	Temperatur Abfangrkt. T2 [°C]	e.r.
PMDTA	–50	THF	–80	88:12
THF	0	THF	–80	59:41
THF	–78	THF	–80	> 99:1

7.4 Umsetzungen mit racemischen metallierten Silanen

7.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**)

Durchführung:

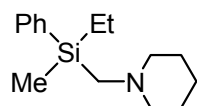
Die Darstellung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) erfolgte wie bereits in Kap. 7.3.5 beschrieben.

7.4.2 Allgemeine Vorschrift der Metathese von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$

Durchführung:

10.0 ml einer Lösung aus *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 3.60 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 2.05 g (4.33 mmol) $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (0.6 Äquivalente pro Molekül Silyllithiumverbindung) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt. Für weitere Reaktionen wurde die über den entstandenen Salzen stehende Lösung an Silylmagnesiumverbindungen abpipettiert und direkt eingesetzt.

7.4.3 Synthese von *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**129**)[65]



Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NSi}$ ($247.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

Direkte Umsetzung der Silyllithiumverbindung *rac*-**2** mit Ethyliodid:

Die Darstellung von *rac*-**129** erfolgte gemäß einer Vorschrift von *J. Hörnig*[65], wobei Ethyliodid statt Ethylbromid in einem geringeren Überschuss zum Einsatz kam. Dazu wurden 10.0 ml einer Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac*-**2** und **3** in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.41 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 902 mg (5.78 mmol) Ethyliodid (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 5 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung kam. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“[154] (vgl. Kap. 7.3.6). Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $140 \text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $1.0\cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) gereinigt.

Ausbeute: 340 mg (1.37 mmol, 57 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Umsetzung nach Metathese von *rac*-**2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$:

2.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus *rac*-**2** und **3** gemäß Kap. 7.4.2; für die Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 722 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiMg}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von 270 mg (1.73 mmol) Ethyliodid (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silylmagnesiumverbindung) gegeben, wobei es unter langsamem Erwärmen bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ zur vollständigen Entfärbung der Lösung kam. Die Reaktionsmischung wurde langsam weiter auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“[154] (vgl. Kap. 7.3.6).

Ausbeute: 115 mg (465 μmol , 64 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Das Ethylsilan *rac*-**129** wurde bereits von *J. Hörnig* vollständig charakterisiert.[65] Zur Übersicht wurden die NMR-spektroskopischen Daten und die GC/MS-Kopplung erneut angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 3H; SiCH_3), 0.75-0.85 (m, 2H; SiCH_2CH_3), 0.90-1.00 (m, 3H; SiCH_2CH_3), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.55 (m, 4H; NCCH_2), 2.12, 2.15 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 11.0 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 2.20-2.35 (m, 4H; NCH_2C), 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, CDCl_3): $\delta = -5.2$ (SiCH_3), 6.3 (SiCH_2CH_3), 7.5 (SiCH_2CH_3), 23.8 (NCCCH_2), 26.3 (2C) (NCCH_2), 49.1 (SiCH_2N), 58.6 (2C) (NCH_2C), 127.7 (2C) (C-m), 128.8 (C-p), 134.0 (2C) (C-o), 138.5 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.8$.

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.30 \text{ min}$ [$80 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) – $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 247 (1) (M^+), 218 (2) [$(M - \text{CH}_2\text{CH}_3)^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

7.4.4 NMR-Untersuchung von *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**129**) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

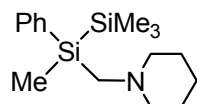
Zu einer Lösung von 15.0 mg (60.6 μmol) *rac*-Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**129**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 27.7 mg (182 μmol) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.31 (s, 3H; SiCH_3 , D1), 0.34 (s, 3H; SiCH_3 , D2), 0.70-0.90 (m, 10H; SiCH_2CH_3), 1.35-1.70 (m, 12H; $\text{NCCCH}_2\text{CH}_2$), 2.15-2.40 (m, 4H; NCH_2C), 2.541, 2.641 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.9 Hz, 2H; SiCH_2N , D1), 2.545, 2.641 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 15.0 Hz, 2H; SiCH_2N , D2), 3.10-3.35 (m, 4H; NCH_2C), 5.01 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.45 (m, 20H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -6.3 (SiCH_3 , D1), -6.2 (SiCH_3 , D2), 5.0 (2C) (SiCH_2CH_3), 6.8 (2C) (SiCH_2CH_3), 21.4 (2C) (NCCCH_2), 22.6 (4C) (NCCCH_2), 47.2 (2C) (SiCH_2N), 56.1, 56.9 (br, je 2C, alle NCH_2C), 73.5 (CHOH), 126.7 (4C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (2C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.2 (4C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (4C), (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 130.2 (2C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.9 (4C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.28 (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1), 134.30 (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D2), 140.2 (2C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.0 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -4.8.

7.4.5 Synthese von *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**)



Summenformeln: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$ (291.58 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

10.0 ml einer Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac*-**2** und **3** in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.41$ mmol; $c_{\text{SiLi}} = 0.24$ mol·l⁻¹) wurden bei -80 °C zu 628 mg (5.78 mmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 5 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung kam. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 85-95 °C; Druck: $2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt. Das Disilan *rac*-**127** konnte dabei erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Ausbeute: 510 mg (1.75 mmol, 73 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.07$ [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.39 (s, 3H; SiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.45-1.55 (m, 4H; NCCH₂), 2.20-2.40 (m, 4H; NCH₂C), 2.21, 2.31 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz, 2H; SiCH₂), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.45-7.55 (m, 2H; aromat. H).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.7$ (SiCH₃), -1.8 (3C) [Si(CH₃)₃], 23.6 (NCCCH₂), 26.0 (2C) (NCCH₂), 48.8 (SiCH₂), 58.5 (2C) (NCH₂C), 127.8 (2C) (C-m), 128.5 (C-p), 134.1 (2C) (C-o), 138.4 (C-i).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -23.4$ (SiCH₂), -18.5 [Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 12.55$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 291 (1) (M^+), 276 (1) [($M - \text{CH}_3$)⁺], 218 (19) [($M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$)⁺], 98 (100) ($\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$), 73 (7) [(CH₃)₃Si⁺].

Elementaranalyse berechnet: C 65.91, H 10.02, N 4.80.
gemessen: C 65.5, H 9.6, N 5.2.

7.4.6 NMR-Untersuchung von *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

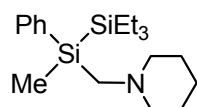
Zu einer Lösung von 15.0 mg (51.4 μmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 23.5 mg (154 μmol) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.38 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D2], 0.39 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, D1], 0.43 (s, 3H; SiCH_3 , D1), 0.51 (s, 3H; SiCH_3 , D2), 0.90-1.30 (m, 2H; NCCCH_2), 1.35-1.85 (m, 10H; NCCH_2CH_2), 2.15-2.60 (m, 4H; NCH_2C), 2.67, 2.88 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2 , D1), 2.67, 2.90 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2 , D2), 3.00-3.60 (m, 4H; NCH_2C), 4.90 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.50 (m, 20H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -7.0 (SiCH_3 , D1), -6.8 (SiCH_3 , D2), -2.3 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.6 (2C) (NCCCH_2), 22.7 (NCCH_2 , D2), 22.8 (NCCH_2 , D1), 46.1 (2C) (SiCH_2), 55.3, 56.7 (br, je 2C, alle NCH_2C), 74.2 (2C) (CHOH), 126.5 (4C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 126.8 (2C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (4C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (4C) (*C*-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.5 (2C) (*C*-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.8 (4C) (*C*-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.1 (2C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 142.4 (2C) (*C*-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.7 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -24.29 (SiCH_2 , D1), -24.25 (SiCH_2 , D2), -18.5 (2Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

7.4.7 Synthese von *rac*-2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**132**)



Summenformel: $C_{19}H_{35}NSi_2$ ($333.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

10.0 ml einer Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac*-**2** und **3** in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.41 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 871 mg (5.78 mmol) Chlortriethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 5 ml THF, gegeben, wobei es unter langsamem Erwärmen bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Entfärbung der Lösung kam. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ether-trennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Eine vollständige Charakterisierung von *rac*-**132** war nicht möglich, da die Verbindung nicht rein isoliert wurde.

Ausbeute: 420 mg (1.25 mmol, 52 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.46$ (s, 3H; SiCH_3), 0.55-0.65 (m, 6H; SiCH_2CH_3), 0.85-0.95 (m, 9H; SiCH_2CH_3), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.55 (m, 4H; NCCH_2), 2.15-2.35 (m, 4H; NCH_2C), 2.23, 2.32 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5 \text{ Hz}$, 2H; SiCH_2N), 7.20-7.35 (m, 3H; arom. H), 7.45-7.60 (m, 2H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.5$ (SiCH_3), 3.4 (3C) (SiCH_2CH_3), 8.3 (3C) (SiCH_2CH_3), 23.7 (NCCCH_2), 26.0 (2C) (NCCH_2), 49.2 (SiCH_2N), 58.4 (2C) (NCH_2C), 127.7 (2C) (C-m), 128.3 (C-p), 134.0 (2C) (C-o), (C-i) wurde nicht lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -23.5$ (SiCH_2N), -9.0 [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 19.97 \text{ min}$ [$80 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 min) – $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 333 (1) (M^+), 304 (1) [$(M - \text{CH}_2\text{CH}_3)^+$], 218 (25) [$(M - \text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)^+$], 98 (100) ($\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$).

7.4.8 NMR-Untersuchung von *rac*-2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**132**) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

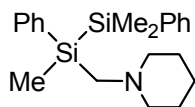
Zu einer Lösung von 15.0 mg (45.0 μmol) *rac*-2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**132**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , wurden 20.5 mg (135 μmol) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.45 (s, 3H; SiCH_3 , D1), 0.50-0.65 (m, 12H; SiCH_2CH_3), 0.56 (s, 3H; SiCH_3 , D2), 0.75-0.90 (m, 18H; SiCH_2CH_3), 1.35-1.85 (m, 12H; NCCCH_2), 2.05-2.25, 2.30-2.50 (m, je 2H; alle NCH_2C), 2.68, 2.95 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N , D1), 2.68, 2.99 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H; SiCH_2N , D2) 2.95-3.15, 3.30-3.50 (m, je 2H; alle NCH_2C), 4.94 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.60 (m, 20H; aromat. H) *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -6.1, (SiCH_3 , D1), -6.0 (SiCH_3 , D2), -2.9 (6C) (SiCH_2CH_3), 8.10 (3C) (SiCH_2CH_3 , D2), 8.12 (3C) (SiCH_2CH_3 , D1), 21.6 (2C) (NCCCH_2), 22.7 (2C) (NCCH_2 , D2), 22.8 (2C) (NCCH_2 , D1), 46.3 (2C) (SiCH_2N), 54.7, 57.8 (br, je 2C, alle NCH_2C), 74.0 (2C) (CHOH), 126.6 (4C) (*C-m*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.1 (2C) (*C-p*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.0 (4C) (*C-o*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (4C) (*C-m*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.4 (2C) (*C-p*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.7 (4C) (*C-o*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.77 (*C-i*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D1), 135.81 (*C-i*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$, D2), 141.7 (2C) (*C-i*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.5 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -23.94 (SiCH_2N , D1), -23.91 (SiCH_2N , D2), -8.72 (SiCH_2CH_3 , D1), -8.67 (SiCH_2CH_3 , D2).

7.4.9 Synthese von *rac*-1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidino-methyl)disilan (*rac*-**133**)



Summenformel: C₂₁H₃₁NSi₂ (353.65 g·mol⁻¹)

Durchführung:

10.0 ml einer Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac*-**2** und **3** in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.41$ mmol; $c_{\text{SiLi}} = 0.24$ mol·l⁻¹) wurden bei -80 °C zu 987 mg (5.78 mmol) Chlordimethylphenylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 5 ml THF, gegeben, wobei es unter langsamem Erwärmen bei -30 °C zur Entfärbung der Lösung kam. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ether-trennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Eine vollständige Charakterisierung von *rac*-**133** war nicht möglich, da die Verbindung nicht rein isoliert werden konnte.

Ausbeute: 480 mg (1.36 mmol, 57 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.35, 0.37$ [s, je 3H; Si(CH₃)₂], 0.39 (s, 3H; SiCH₃), 1.20-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.40-1.55 (m, 4H; NCCH₂), 2.15-2.35 (m, 4H; NCH₂C), 2.18, 2.29 (AB-System, ²J_{AB} = 14.3 Hz, 2H; SiCH₂), 7.20-7.50 (m, 10H; arom. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.4$ (SiCH₃), -3.6, -3.4 [alle Si(CH₃)₂], 23.7 (NCCCH₂), 26.1 (2C) (NCCH₂), 48.8 (SiCH₂), 58.4 (2C) (NCH₂C), 127.6, 127.7 (je 2C, alle C-m), 128.4, 128.5 (alle C-p), 134.1, 134.2 (je 2C, alle C-o), 138.0, 138.9 (alle C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -23.4$ (SiCH₂), -21.2 [Si(CH₃)₂].

GC/EI-MS $t_R = 17.79$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 353 (1) (M^+), 338 (1) [$(M - CH_3)^+$], 218 (29) [$[M - Si(CH_3)_2C_6H_5]^+$], 98 (100) [$(H_2C=NC_5H_{10})^+$].

7.4.10 NMR-Untersuchung von *rac*-1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**133**) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

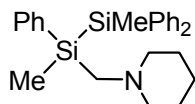
Zu einer Lösung von 15.0 mg (42.4 μ mol) *rac*-1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**133**), gelöst in 500 μ l CDCl₃, wurden 19.4 mg (135 μ mol) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] gegeben.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.305, 0.307$ [s, 6H; Si(CH₃)₂, D2], 0.312, 0.314 [s, 6H; Si(CH₃)₂, D1], 0.41 (s, 3H; SiCH₃, D1), 0.45 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.90-1.10 (m, 2H; NCCCH₂), 1.25-1.75 (m, 10H; NCCH₂CH₂), 2.00-2.30 (m, 4H; NCH₂C), 2.61, 2.86 (AB-System, ²J_{AB} = 15.1 Hz, 2H; SiCH₂, D1), 2.61, 2.88 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂, D2), 2.95-3.10, 3.10-3.35 (m, je 2H; NCH₂C), 4.98 (s, 2H; CHOH), 6.15-7.20, 7.10-7.65 (m, 30H; arom. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -7.0$ (SiCH₃, D1), -6.9 (SiCH₃, D2), $-4.37, -4.05$ [Si(CH₃)₂, D2], $-4.35, -4.02$ [Si(CH₃)₂, D1], 21.4 (2C) (NCCCH₂), 22.57 (2C) (NCCH₂, D2), 22.60 (2C) (NCCH₂, D1), 46.1 (2C) (SiCH₂), 55.2, 57.3 (je 2C, alle NCH₂C), 73.5 (2C) (CHOH), 126.6 (4C) (C-m, C₆H₅CHOH), 127.5 (2C) (C-p, C₆H₅CHOH), 128.05 (2C), 128.06 (2C), 128.4 (4C) (alle C-m, C₆H₅Si), 128.11 (4C) (C-o, C₆H₅CHOH), 129.15, 129.16, 129.6 (2C) (alle C-p, C₆H₅Si), 133.8, 133.9 (je 4C, C-o, C₆H₅Si), 134.21, 134.22, 136.6 (2C) (alle C-i, C₆H₅Si), 140.6 (2C) (C-i, C₆H₅CHOH), 177.0 (2C) (COO).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -24.9$ (2Si) (SiCH₂), $-21.49, -21.47$ [alle Si(CH₃)₂].

7.4.11 Synthese von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidino-methyl)disilan (*rac*-1) durch Umsetzung von (*rac*-2) mit Methoxymethyldiphenylsilan



Summenformel: C₂₆H₃₃NSi₂ (415.73 g·mol⁻¹)

Durchführung:

2.0 ml einer Lösung der Silyllithiumverbindungen *rac*-2 und **3** in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 722 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 396 mg (1.73 mmol) Methoxymethyldiphenylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt. Nach ca. 90 min Rühren bei dieser Temperatur kam es zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] aufgearbeitet (vgl. Kap. 7.3.6).

Ausbeute: 230 mg (553 μmol , 77 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.2.5).

7.5 Untersuchungen zur Struktur von Silyllithiumverbindungen durch NMR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

7.5.1 NMR-Untersuchung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-2*) in THF- d^8

Durchführung:

500 μl einer Lösung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac-2*) in THF ($n_{\text{SiLi}} = 343 \mu\text{mol}$, $c_{\text{SiLi}} = 0.69 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), dargestellt durch Si–Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium (vgl. Kapitel 7.8.5), wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde in 500 μl THF- d^8 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Untersuchung von *rac-2* bei RT in THF- d^8 :

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF- d^8): $\delta = 0.04$ (s, 3H; SiCH_3), 1.20-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.35-1.50 (m, 4H; NCCH_2), 1.65-1.80 (m, 12H; OCCH_2), 1.70-1.80, 2.10-2.15 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; SiCH_2), 2.05-2.45 (m, 4H; NCH_2C), 3.50-3.65 (m, 12H; OCH_2), 6.65-6.80 (m, 1H; *H-p*), 6.80-7.00 (m, 2H; *H-m*) 7.30-7.40 (m, 2H; *H-o*).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, THF- d^8): $\delta = 5.4$ (SiCH_3), 25.6 (br, NCCCH_2), 27.8 (2C) (br, NCCH_2), 59.9 (2C) (br, NCH_2C), 64.1 (br, SiCH_2), 123.1 (C-p), 126.6 (2C) (C-m), 134.5 (2C) (C-o), 163.5 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, THF- d^8): $\delta = 28.3$

$\{^1\text{H}\}^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, THF- d^8): $\delta = 0.39$.

NMR-Untersuchung von *rac-2* bei -70°C in THF- d^8 :

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF- d^8 , -70°C): $\delta = 0.00$ (s, 3H; SiCH_3), 0.90-1.15 (m, 2H; NCCCH_2), 1.30-1.55 (m, 4H; NCCH_2), 1.40-1.50, 1.50-1.60 (m, je 1H; NCH_2C), 1.60-1.80 (m, 12H; OCCH_2), 1.67, 2.10 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 12.5$

Hz, 2H; SiCH₂), 2.90-3.00, 3.20-3.30 (m, je 1H; NCH₂C), 3.50-3.65 (m, 12H; OCH₂), 6.71 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H; H-p), 6.88 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H; H-m) 7.31 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H; H-o).

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-*d*⁸, -70 °C): δ = 5.7 (SiCH₃), 25.6 (br, NCCCH₂), 26.4 (6C) (OCCH₂), 27.7 (2C) (NCCH₂), 58.7, 61.1 (NCH₂C), 64.5 (SiCH₂), 68.2 (6C) (OCH₂), 123.0 (C-p), 126.6 (2C) (C-m), 134.2 (2C) (C-o), 163.7 (C-i).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, THF-*d*⁸, -70 °C): δ = -29.5 (q, ¹J_{SiLi} = 48.9 Hz).

¹H⁷Li-NMR (116.6 MHz, THF-*d*⁸, -70 °C): δ = 0.39

7.5.2 NMR-Untersuchung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) in Toluol-*d*⁸

Durchführung:

500 µl einer Lösung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) in THF (*n*_{SiLi} = 343 µmol, *c*_{SiLi} = 0.69 mol·l⁻¹), dargestellt durch Si-Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium (vgl. Kapitel 7.8.5), wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde in 500 µl Toluol-*d*⁸ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

Durch die Analyse der NMR-Spektren von *rac*-**2** in Toluol-*d*⁸ kann nicht eindeutig belegt werden, dass die Silyllithiumverbindung in Form von 2 Dimeren oder einem Dimer und einem Monomer vorliegt (vgl. Kap. 4.4.3). Um Verwechslungen zu vermeiden, wurden die Intensitäten in den folgenden ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren bezüglich einer monomeren Silyllithiumverbindung *rac*-**2** angegeben.

NMR-Untersuchung von *rac*-**2** bei RT in Toluol-*d*⁸:

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = 0.40-0.75 (m, 3H; SiCH₃), 0.90-1.25 (m, 1H; NCCCH₂), 1.25-2.00 (m, 7H; NCH₂CH₂CH₂), 2.20, 2.55 (AB-System, ²J_{AB} =

13.3 Hz, 2H; SiCH₂), 2.65-3.40 (m, 2H; NCH₂), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H; H-p), 7.24 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H; H-m), 7.60-7.75 (m, 2H; H-o).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = 5.3 (br, SiCH₃), 24.2 (NCCCH₂), 26.9 (2C) (NCCH₂), 57.8, 58.7, 59.6, 60.3, 61.1 (insgesamt 3C) (NCH₂C, SiCH₂), 124.5 (C-p), 127.0 (2C) (C-m), 134.2 (2C) (C-o), 156.7 (C-i).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = -31.0 bis -28.5 (m).

{¹H}⁷Li-NMR (116.6 MHz, Toluol-*d*⁸): δ = 1.64.

NMR-Untersuchung von *rac*-**2** bei -40 °C in Toluol-*d*⁸:

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*⁸, -40 °C): δ = 0.64 (s, 3H; SiCH₃, D2), 0.77 (s, 3H; SiCH₃, D1), 0.95-1.15 (m, 2H; NCCCH₂), 1.20-1.35 (m, 8H; OCCH₂), 1.30-1.95 (m, 8H; NCCH₂), 1.50-1.70 (m, 2H; NCCCH₂), 1.65-1.75 (m, 1H; NCH₂C, D1), 1.70-1.90 (m, 2H; NCH₂C, D2), 1.75-1.90, 2.75-2.85 (m, je 1H; NCH₂C, D1) 2.21, 2.63 (AB-System, ²J_{AB} = 13.4 Hz, 2H; SiCH₂, D2), 2.29, 2.58 (AB-System, ²J_{AB} = 13.3 Hz, 2H; SiCH₂, D1), 2.90-3.05, 3.00-3.15 (m, je 1H; NCH₂C, D2) 3.30-3.40 (m, 1H; NCH₂C, D1), 3.40-3.60 (m, 8H; OCH₂), 7.10-7.25 (m, 2H; H-p), 7.25-7.40 (m, 4H; H-m), 7.70 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H; H-o, D1), 7.76 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H; H-o, D2).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*⁸, -40 °C): δ = 5.2 (SiCH₃, D2), 5.7 (SiCH₃, D1), 24.1 (2C) (NCCCH₂), 25.4 (4C) (OCCH₂), 26.5-27.0 (4C) (m, br, NCCH₂), 57.2 (br, NCH₂C, D1), 58.1, 58.7 (br, NCH₂C, D2), 59.5 (br, SiCH₂, D2), 59.7 (NCH₂C, D1), 60.8 (br, SiCH₂, D1), 68.2 (4C) (OCH₂), 124.5 (C-p, D1), 124.6 (C-p, D2), 127.0 (2C) (C-m, D2), 127.1 (2C) (C-m, D1), 133.99 (2C) (C-o, D1), 134.04 (2C) (C-o, D2), 156.7 (C-i, D1), 157.0 (C-i, D2).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, Toluol-*d*⁸, -40 °C): δ = -32.5 bis -28.0 (m).

{¹H}⁷Li-NMR (116.6 MHz, Toluol-*d*⁸, -40 °C): δ = 1.76.

7.5.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [PhMe(C₅H₁₀NCH₂)SiLi(thf)₂]₂ (**2**·THF)₂

Durchführung:

1 ml einer Lösung von *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) in THF ($n_{\text{SiLi}} = 687 \mu\text{mol}$, $c_{\text{SiLi}} = 0.69 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), dargestellt durch Si–Si-Bindungsspaltung von **138** mit Lithium (vgl. Kap. 7.8.5), wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Anschließend wurden ca. 0.3 ml Et₂O zugegeben, wobei sich der Feststoff kurzzeitig löste, jedoch anschließend wieder teilweise in Form farbloser Nadeln ausfiel. Durch Lagerung bei –30 °C bildeten sich farblose, nadelförmige Einkristalle der Verbindung (**2**·THF)₂, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Beschreibung der Festkörperstruktur von (**2**·THF)₂ erfolgt in Kap. 4.4.2.

7.5.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Ph₂MeSiLi(thf)₃ [**3**·(THF)₃]

Durchführung:

Zu einer Suspension von 26.8 mg (3.87 mmol) Lithium (Granalien) in 3 ml THF wurden bei 0 °C 300 mg (1.29 mmol) Chlormethyldiphenylsilan (**136**) gegeben. Nach ca. 5 min Rühren konnte eine Verfärbung der Reaktionsmischung nach grün beobachtet werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abtrennen des überschüssigen Lithiums wurde die Lösung bei –80 °C gelagert. Innerhalb von einigen Tagen bildeten sich dabei farblose, nadelförmige Einkristalle, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Beschreibung der Festkörperstruktur von **3**·(THF)₃ erfolgt in Kap. 4.4.1.

7.5.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_2\text{MeSiLi}\cdot(12\text{-Krone-4})$ und $[\text{Ph}_2\text{MeSi}]\cdot[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$

Durchführung:

Zu einer Suspension von 13.7 mg (1.98 mmol) Lithium (Granalien) in 2 ml THF wurden bei 0 °C 260 mg (659 μmol) 1,2-Dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyldisilan (**136**) zugegeben. Nach ca. 5 min Rühren konnte eine langsame Verfärbung der Lösung nach grün beobachtet werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung noch 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom restlichen Lithium abgetrennt, auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbliebene braune ölige Rückstand wurde in ca. 1 ml Et_2O aufgenommen und mit 233 mg (1.32 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Durch Lagerung der Lösung bei -30 °C bildeten sich zwei verschiedene Arten von Einkristallen, die beide zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die farblosen bis hellgelben Plättchen konnten dem Kontaktpaar $\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$ zugeordnet werden, während die dunkelgelben Plättchen als Kristalle des solvensseparierten Ionenpaars $[\text{Ph}_2\text{MeSi}]\cdot[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]$ (**137**) identifiziert wurden. Die Beschreibung der Kristallstrukturen von $\mathbf{3}\cdot(12\text{-Krone-4})$ und **137** erfolgt in Kap. 4.4.1.

7.6 Umsetzungen mit enantiomerenangereicherten metallierten Silanen

7.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von enantiomerenangereicherten Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**)

Durchführung:

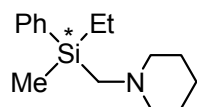
Die Darstellung von enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) erfolgte wie bereits in Kap. 7.3.7 beschrieben.

7.6.2 Allgemeine Vorschrift der Metathese von enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$

Durchführung:

7.0 ml einer Lösung aus hoch enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.53 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 1.43 g (3.03 mmol) $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ (0.6 Äquivalente pro Molekül an Silyllithiumverbindung) gegeben und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Für weitere Reaktionen wurde die über den Salzen stehende Lösung der Silylmagnesiumverbindungen abpipettiert, gegebenenfalls aufgeteilt und direkt eingesetzt. Zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit der dargestellten Silylmagnesiumverbindung wurde bei allen Experimenten stets eine Probe der Lösung entnommen, bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Chlortrimethylsilan abgefangen und nach Aufarbeitung durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) in Anwesenheit eines dreifachen Überschusses an (*R*)-Mandelsäure [(*R*)-**124**] [bei Darstellungen ausgehend von (*S*)-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)-disilan wurde (*S*)-Mandelsäure verwendet] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

7.6.3 Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**129**) [65]



Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NSi}$ ($247.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

6.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus enantiomerenangereichertem **2** und **3** gemäß Kap. 7.6.2; für beide Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 1.08 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiMg}} = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 405 mg (2.60 mmol) Ethyliodid, gelöst in 1.0 ml THF, gegeben. Bei langsamem

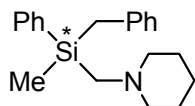
Erwärmen auf RT verschwand die braune Farbe. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] gereinigt (vgl. Kap. 7.3.6).

Ausbeute: 180 mg (727 μmol , 67 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu einer Lösung von 15.0 mg (60.6 μmol) Ethylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**129**) gelöst in 500 μl CDCl_3 , 27.7 mg (182 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. = 31:69

7.6.4 Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**130**)^[65]



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NSi}$ (309.52 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

18.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus enantiomerenangereichertem **2** und **3** gemäß Kap. 7.6.2; für beide Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 3.24 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiMg}} = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden in drei gleiche Teile zu je 6 ml aufgeteilt. Anschließend wurden die Teile bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 328 mg (2.59 mmol) Benzylchlorid, 443 mg (2.59 mmol) Benzylbromid und 565 mg (2.59 mmol) Benzyljodid, jeweils gelöst in 1.0 ml THF, gegeben. Beim langsamen Erwärmen auf RT verschwand dabei die braune Farbe. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden die Proben durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] gereinigt (vgl. Kap. 7.3.6).

Ausbeute:

Menge Silyl- magnesiumlösung	Abfangreagenz in THF	Produkt	Ausbeute	e.r.
6.0 ml (1.08 mmol)	Benzylchlorid	130	150 mg (485 μ mol, 44 %)	94:6
6.0 ml (1.08 mmol)	Benzylbromid	130	125 mg (404 μ mol, 37 %)	45:55
6.0 ml (1.08 mmol)	Benzyliodid	130	136 mg (439 μ mol, 41 %)	43:57

Die erstmalige Darstellung von Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**130**) durch Abfangreaktion von **2** mit Benzylchlorid sowie die NMR-spektroskopischen Daten von **130** wurden bereits von *J. Hörnig* beschrieben.[65] Jedoch zeigte die Auswertung, dass die Zuordnung der Signale teilweise fehlerhaft war. Daher sind die NMR-Daten von **130** im Folgenden erneut aufgelistet:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.28 (s, 3H; SiCH_3), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH_2), 1.40-1.55 (m, 4H; NCCH_2), 2.13, 2.17 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.6 Hz; SiCH_2N), 2.20-2.35 (m, 4H; NCH_2C) 2.26, 2.40 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 13.7 Hz; SiCH_2C), 6.90-7.00 (m, 2H; *H*-o, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.00-7.10 (m, 1H; *H*-p, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.10-7.20 (m, 2H; *H*-m, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.25-7.55 (m, 5H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -5.0 (SiCH_3), 23.8 (SiCH_2C), 24.4 (NCCCH_2), 26.3 (2C) (NCCH_2), 48.3 (SiCH_2N), 58.6 (2C) (NCH_2C), 124.1 (C-p, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 127.7 (2C) (C-m, SiC_6H_5), 128.0 (2C) (C-m, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 128.6 (2C) (C-o, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 129.1 (C-p, SiC_6H_5), 134.1 (2C) (C-o, SiC_6H_5), 137.7 (C-i, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 139.5 (C-i, SiC_6H_5).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -7.1.

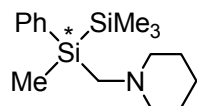
GC/EI-MS t_{R} = 10.07 min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): 309 (1) [M^+], 218 (38) [$M^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 98 (100) [$(\text{CH}_2=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$], 91 (5) [$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$].

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu einer Lösung von 15.0 mg (48.5 μ mol) Benzylmethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**130**) (dargestellt aus der Abfangreaktion der enantiomerenangereicherten Silylmagnesiumverbindung mit

Benzylchlorid) gelöst in 500 μl CDCl_3 , 22.1 mg (145 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.31 (s, 3H; SiCH_3), 1.00-1.20 (m, 1H; NCCCH_2), 1.40-1.75 (m, 5H; $\text{NCCCH}_2\text{CH}_2$), 2.15-2.35 (m, 2H; NCH_2C), 2.32 (s, 2H; SiCH_2C), 2.57, 2.71 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.9, 2H; SiCH_2N), 3.10-3.35 (m, 2H; NCH_2C), 5.00 (s, 1H; CHOH), 6.75-6.85 (m, 2H; *H*-o, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.00-7.15 (m, 3H; *H*-p, *H*-m, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.15-7.50 (m, 10H; arom. H), *OH*, *NH* wurden nicht eindeutig lokalisiert.

7.6.5 Synthese von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**127**)



Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NSi}_2$ (291.58 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

28.0 ml einer Lösung von hoch enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) in THF (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 6.74$ mmol; $c_{\text{SiLi}} = 0.24$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei -80 °C zu 1.76 g (16.2 mmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 10.0 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 85-95 °C; Druck: $2.0\cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt. Das Disilan **127** konnte mit dieser Methode erstmals in hoch enantiomerenangereicherter Form isoliert werden.

Ausbeute: 1.53 g (5.25 mmol, 78 %) eines farblosen Öls.

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu einer Lösung von 15.0 mg (51.4 μmol) enantiomerenangereichertem 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**127**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 23.5 mg (154 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. > 99:1

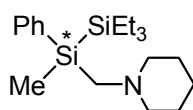
Spezifische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -5.1$ ($c = 0.22$ in Et_2O).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.03$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.37 (s, 3H; SiCH_3), 0.95-1.15 (m, 1H; NCCCH_2), 1.30-1.70 (m, 5H; NCCH_2CH_2), 2.10-2.15, 2.25-2.40 (m, je 1H; NCH_2C), 2.66, 2.89 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.9$ Hz, 2H; SiCH_2N), 3.00-3.15, 3.20-3.35 (m, je 1H; NCH_2C), 5.02 (s, 1H; CHOH), 7.15-7.45 (m, 10H; arom. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.4$ (SiCH_3), -2.3 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.4 (NCCCH_2), 22.6 (2C) (NCCH_2), 46.3 (SiCH_2), 55.2, 57.4 (NCH_2C), 73.3 (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.8 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.2 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.6 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.8 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.6 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 139.8 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.8 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -24.4$ (SiCH_2), -18.2 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

7.6.6 Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**132**)



Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{NSi}_2$ (333.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

2.0 ml einer Lösung aus dem enantiomerenangereicherten Lithiomethylphenyl-(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 481 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 174 mg (1.15 mmol) Chlortriethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, wobei es bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Entfärbung kam. Darauf wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 95-100 $^\circ\text{C}$; Druck: $2.0\cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt.

Ausbeute: 90 mg (269 μmol , 56 %) eines farblosen Öls.

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu einer Lösung von 15.0 mg (45.0 μmol) enantiomerenangereicherten 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**132**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 20.5 mg (135 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. \approx 67:33

Das Enantiomerenverhältnis bei der Darstellung von 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**132**) beträgt lediglich 67:33, da die Abfangreaktion von einem Ansatz mit teilweise racemisierter Silyllithiumverbindung **2** gekommen ist. Von einer erneuten Darstellung von **132** ausgehend von der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** wurde abgesehen. Für eine genaue Diskussion vgl. Kap. 4.5.4.

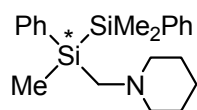
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.44$ (s, 3H; SiCH_3), 0.50-0.65 [m, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.75-0.90 [m, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.35-1.80 (m, 6H; $\text{NCCCH}_2\text{CH}_2$), 2.00-2.25, 2.25-2.50 (m, je 1H; NCH_2C), 2.66, 2.95 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.8$ Hz, 2H; SiCH_2N), 2.85-3.15, 3.25-3.50 (m, je 1H;

NCH_2C), 4.93 (s, 1H; CHOH), 7.15-7.55 (m, 10H; aromat. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.3$ (SiCH_3), -2.9 (3C) (SiCH_2CH_3), 8.1 (3C) (SiCH_2CH_3), 21.7 (NCCCH_2), 22.8 (2C) (NCCH_2), 46.2 (SiCH_2N), 54.7, 57.8 (br, alle NCH_2C), 74.1 (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 126.9 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.9 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.3 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.7 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 135.9 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 142.1 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.6 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -23.9$ (SiCH_2N), -8.8 [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$].

7.6.7 Syntheseversuch von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**133**)



Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NSi}_2$ ($353.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

2.0 ml einer Lösung aus dem enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 481 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 197 mg (1.15 mmol) Chlordimethylphenylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt, wobei es bei $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Entfärbung kam. Dann wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgte durch einen „Ehertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6). Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $95\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $2.0\cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) gereinigt.

Ausbeute: 101 mg (277 μmol , 56 %) eines farblosen Öls.

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu einer Lösung von 15.0 mg (42.4 μmol) enantiomerenangereichertem 1,2,2-Trimethyl-1,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**133**), gelöst in 500 μl CDCl_3 , 19.3 mg (127 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. = 67:33

Das Enantiomerenverhältnis bei der Darstellung von 2,2,2-Triethyl-1-methyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**130**) beträgt lediglich 67:33, da die Abfangreaktion von einem Ansatz mit teilweise racemisierter Silyllithiumverbindung **2** gekommen ist. Von einer erneuten Darstellung von **130** ausgehend von der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** wurde abgesehen. Für eine genaue Diskussion vgl. Kap. 4.5.4.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.31 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.40 (s, 3H; SiCH_3), 0.85-1.10 (m, 1H; NCCCH_2), 1.25-1.70 (m, 5H; NCCH_2CH_2), 2.00-2.35 (m, 2H; NCH_2C), 2.60, 2.86 (AB-System, $^2J_{\text{AB}}$ = 14.8 Hz, 2H; SiCH_2), 2.95-3.10, 3.15-3.35 (m, je 1H; NCH_2C), 4.96 (s, 1H; CHOH), 7.15-7.60 (m, 15H; arom. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -7.0 (SiCH_3) -4.3, -4.0 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 21.4 (NCCCH_2), 22.6 (2C) (NCCH_2), 46.1 (SiCH_2), 55.1, 57.3 (alle NCH_2C), 73.7 (CHOH), 126.6 (2C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.4 (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.1, 128.3 (je 2C, alle C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 128.1 (2C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 129.1, 129.6 (alle C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.8, 133.9 (je 2C, C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 134.3, 136.6 (alle C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 140.9 (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 177.1 (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -24.9 (SiCH_2), -21.5 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

7.6.8 Untersuchung der konfigurativen Stabilität von enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**).

11.0 ml einer Lösung aus dem enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 2.65 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in zwei gleiche Portionen zu je 4.0 ml und eine Portion zu 3.0 ml aufgeteilt. Die einzelnen Portionen wurden wie folgt behandelt.

Portion 1 (4.0 ml Lösung; Reaktionen 1 bis 4 in Tab. 7.3):

Die Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde zunächst auf RT erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit von **2** nach ausgewählten Standzeiten (30 min, 1 h, 2 h und 4 h) bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6).

Portion 2 (4.0 ml Lösung; Reaktionen 5 bis 8 in Tab. 7.3):

Die Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde durch die Zugabe von 16.0 ml THF auf die neue Konzentration von $0.05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ verdünnt und auf RT erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit von **2** nach ausgewählten Standzeiten (30 min, 1 h, 2 h und 4 h) bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 62.7 mg (577 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6).

Portion 3 (3.0 ml Lösung; Reaktionen 9 bis 11 in Tab. 7.3):

Die Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde zunächst auf 0 °C erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit von **2** nach ausgewählten Standzeiten (3 h, 6 h und 9 h) bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei –80 °C zu 62.7 mg (577 µmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6).

Analog wurden diese Untersuchungen auch mit einer Lösung der Silyllithiumverbindung **2** mit höherer Konzentration durchgeführt. Dazu wurden 5.0 ml einer Lösung aus dem enantiomerenangereicherten Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (dargestellt gemäß Kap. 7.3.7; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 1.80 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bei –78 °C in zwei Portionen von 3.0 ml und 2.0 ml aufgeteilt. Die einzelnen Portionen wurden wie folgt behandelt.

Portion 1 (3.0 ml Lösung; Reaktionen 12 bis 14 in Tab. 7.3):

Die Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde zunächst auf RT erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit von **2** nach ausgewählten Standzeiten (1 h, 2 h und 3 h) bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei –80 °C zu 94.1 mg (866 µmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6).

Portion 2 (2.0 ml Lösung; Reaktionen 15 bis 16 in Tab. 7.3):

Die Lösung der Silyllithiumverbindungen wurde durch die Zugabe von 8.0 ml THF auf die neue Konzentration von $0.07 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ verdünnt und auf RT erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit von **2** nach ausgewählten Standzeiten (1 h und 2 h)

bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 94.1 mg (866 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ether-trennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6).

Ausbeute: nicht bestimmt

Die Enantiomerenreinheit jeder einzelnen Reaktion wurde in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt. Dazu wurden zu 15.0 mg (51.4 μmol) 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**127**) gelöst in 500 μl CDCl_3 , 23.5 mg (154 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Tab. 7.3 Zusammenfassung der Untersuchung zur konfigurativen Stabilität enantiomerenangereichertem Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan.

Reaktion Nr.	c_{SiLi} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Temperatur T1 [$^{\circ}\text{C}$]	Dauer bei T1 [h]	e.r.
1	0.24	RT	0.5	95:5
2	0.24	RT	1.0	85:15
3	0.24	RT	2.0	67:33
4	0.24	RT	4.0	<i>rac</i> ^a
5	0.05	RT	0.5	99:1
6	0.05	RT	1.0	98:2
7	0.05	RT	2.0	91:9
8	0.05	RT	4.0	65:35
9	0.24	0	3.0	75:25
10	0.24	0	6.0	64:36
11	0.24	0	9.0	<i>rac</i> ^a
12	0.36	RT	1.0	71:29
13	0.36	RT	2.0	54:46 ^a
14	0.36	RT	3.0	<i>rac</i> ^a
15	0.07	RT	1.0	86:14
16	0.07	RT	2.0	70:30

^a Deutlicher Anteil an Zersetzungsprodukt gefunden.

Der Einfluss einer Metathese von **2** mit $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$ auf die konfigurative Stabilität der Silyllithiumverbindung **2** wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden 2.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus enantiomeren-

angereichertem **2** und **3** gemäß Kap. 7.6.2; für beide Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 722 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiMg}} = 0.36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf RT erwärmt. Danach wurde die Enantiomerenreinheit der Silylmagnesiumverbindung nach ausgewählten Standzeiten (2 h und 18 h; vgl. Tab. 7.4) bei RT überprüft. Dazu wurde aus der Lösung nach Ablauf der gewünschten Standzeit eine Probe von 1.0 ml entnommen und bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 94.1 mg (866 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 1 ml THF, gegeben, wobei es zu einer sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch einen „Ethertrennungsgang“ (vgl. Kap. 7.3.6). Die Bestimmung der Enantiomerenreinheit erfolgte analog zu der weiter oben beschriebenen Methode.

Tab. 7.4 Zusammenfassung der Experimente zur Untersuchung der konfigurativen Stabilität der enantiomerenangereicherten Silyllithiumverbindung **2** nach einer Metathese mit 1.2 Äquivalenten $[\text{Mg}(\text{thf})_4]\text{Br}_2$.

Reaktion Nr.	c_{SiLi} [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Temperatur T1 [$^\circ\text{C}$]	Dauer bei T1 [h]	e.r.
1	0.36	RT	2.0	>99:1
2	0.36	RT	18.0	>99:1

7.6.9 Epimerisierungsversuch von Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) in Gegenwart von (–)-Sparteïn (**147**)

Durchführung:

Zu einer Suspension aus 35.0 mg (5.04 mmol) Lithium (Granalien) in 4.9 ml THF wurden bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 800 mg (1.92 mmol) Dimethyl-1,2,2-diphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**) gegeben. Bei beginnender Gelbfärbung wurde auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und für 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Lithiums wurde die Lösung mit 1.12 g (4.78 mmol, 1.1 ml) (–)-Sparteïn (**Z=**) bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ vereinigt. Für beide Silyllithiumverbindungen gilt damit jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 1.92 \text{ mmol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.32 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [in 6 ml Lösung aus THF und (–)-Sparteïn]. Die Temperatur wurde während des Versuchs konstant bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Zunächst wurden fünf Proben zu je 1.0 ml aus der Lösung (0.64 mmol Gehalt der Lithiosilane **2** und **3** in jeder Probe) in definierten Zeitintervallen (siehe Tab. 7.5) entnommen und jeweils bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 83.6 mg (0.77 mmol) Chlortrimethylsilan, gelöst in 2 ml THF, gegeben. Die einzelnen Reaktionsmischungen wurden dann auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile

im Vakuum entfernt. Die erhaltenen Rückstände wurden jeweils durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] gereinigt und die Enantiomerenreinheit der isolierten Produkte **127** jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] ermittelt.

Anschließend wurde die restliche Lösung auf RT erwärmt und nach weiteren 81 h bei dieser Temperatur bei –80 °C mit 83.6 mg (0.77 mmol) Chlortrimethylsilan, gelöst in 2 ml THF, abgefangen. Die Reaktionsmischung wurde dann auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde durch einen „Ethertrennungsgang“^[154] gereinigt und die Enantiomerenreinheit des isolierten Produktes **127** ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart eines dreifachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] ermittelt.

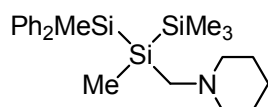
Ausbeute: nicht bestimmt

Tab. 7.5 Zusammenfassung der Untersuchung zur Epimerisierung der Silyllithiumverbindung **2** in Gegenwart von (–)-Sparteïn.

Zeit [min]	T [°C]	e.r.
3	0 °C	50:50
60	0 °C	50:50
120	0 °C	50:50
180	0 °C	50:50
19 h	0 °C	50:50
erst 19 h dann 81 h	0 °C RT	50:50

7.7 Darstellung von Silyllithiumverbindungen durch Si–C-Spaltung

7.7.1 Darstellung von *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (**O''**)



Summenformel: C₂₃H₃₇NSi₃ (411.80 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 520 mg (75.0 mmol) Lithium (Granalien) in 50 ml THF wurden bei RT 7.29 g (25.0 mmol) *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 10 min) wurde auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und für 3 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ überschritten wird. Die rotbraune Mischung wurde vom restlichen Lithium abpipettiert und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 12.8 g (55.0 mmol) Chlor-methyldiphenylsilan (1.1-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithium-Verbindung), gelöst in 20 ml THF, gegeben, wobei es unter langsamem Erwärmen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Entfärbung kam. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) und abschließend durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $115\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$; Druck: $2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar) gereinigt. Das Trisilan *rac*-**149** konnte dabei erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Ausbeute: 3.85 g (9.35 mmol, 37 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.04$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.21 (s, 3H; CH_2SiCH_3), 0.67 (s, 3H; CH_3SiSiSi), 1.20-1.35 (m, 2H; NCCCH_2), 1.35-1.50 (m, 4H; NCCH_2C), 2.08 (s, 2H; SiCH_2), 2.15-2.30 (m, 4H; NCH_2C), 7.20-7.40 (m, 6H; arom. H), 7.45-7.60 (m, 4H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.9$ (CH_2SiCH_3), -3.3 (CH_3SiSiSi), -0.9 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.9 (NCCCH_2), 26.3 (2C) (NCCH_2), 48.4 (SiCH_2), 58.4 (2C) (NCH_2C), 127.71, 127.73 (je 2C, alle C-m), 128.6 (2C) (C-p), 135.0, 135.1 (je 2C, alle C-o), 137.9, 138.0 (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -46.7$ [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$], -18.6 [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$], -15.1 [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 19.27$ min [$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) – $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 396 (1) [$(M - \text{CH}_3)^+$], 338 (3) [$(M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$], 214 (11) [$(M - \text{SiCH}_3(\text{C}_5\text{H}_6)_2)^+$], 197 (4) [$\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Si}^+$], 98 (100) [$(\text{H}_2\text{C}=\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$], 73 (7) [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$].

Elementaranalyse berechnet: C 67.08, H 9.06, N 3.40.
gemessen: C 66.7, H 9.0, N 3.6.

7.7.2 NMR-Untersuchung von *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (*rac*-**149**) in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**]

Durchführung:

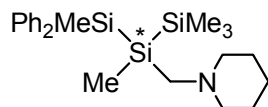
Zu einer Lösung von 15.0 mg (36.4 μ mol) *rac*-1,2,3,3,3-Pentamethyl-2-piperidinomethyl-1,1-diphenyltrisilan (*rac*-**149**), gelöst in 500 μ l CDCl_3 , wurden 16.6 mg (109 μ mol) (*S*)-Mandelsäure [(*S*)-**124**] gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.091$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -0.085 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.30 (s, 3H; CH_2SiCH_3 , D1), 0.32 (s, 3H; CH_2SiCH_3 , D2), 0.68 (s, 6H; CH_3SiSiSi), 0.75-0.95 (m, 2H; NCCCH_2), 1.15-1.65 (m, 10H; NCCH_2CH_2), 1.90-2.10, 2.10-2.25 (m, je 2H; NCH_2C), 2.45-2.60, 2.75-2.90 (2 AB-Systeme, nicht aufgelöst, 4H; SiCH_2), 2.95-3.10, 3.10-3.25 (m, je 2H; NCH_2C), 5.00 (s, 2H; CHOH), 7.15-7.50 (m, 30H; arom. H). OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.35$ (CH_2SiCH_3 , D1), -7.32 (CH_2SiCH_3 , D2), -3.9 (2C) (CH_3SiSiSi), -1.3 (6C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 21.2 (2C) (NCCCH_2), 22.7 (4C) (NCCH_2), 46.1 (2C) (SiCH_2), 55.3, 56.4 (je 2C, alle NCH_2C), 73.4 (2C) (CHOH), 126.7 (4C) (C-m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 127.7 (2C) (C-p, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.2 (4C) (C-o, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 128.4 (8C), [C-m, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 129.55, 129.63 (je 2C, alle C-p, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$), 134.67, 134.71 [je 4C, alle C-o, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$], 135.7 (2C) [C-i, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D2], 136.0 (2C) [C-i, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$, D1], 140.1 (2C) (C-i, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$), 176.9 (2C) (COO).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -49.2$ [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$], -20.3 [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$], -14.4 [$\text{SiSiSi}(\text{CH}_3)_3$].

7.7.3 Synthese von hoch enantiomerenangereichertem 1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (**149**)



Summenformel: C₂₃H₃₇NSi₃ (411.80 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 7.14 mg (1.03 mmol) Lithium (Granalien) in 1 ml THF wurden bei RT 100 mg (343 μmol) hoch enantiomerenangereichertes 1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (**127**) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 90 min) wurde sofort auf –50 °C abgekühlt und für 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung vom restlichen Lithium abpipettiert und bei –80 °C vollständig zu 192 mg (823 μmol) Chlormethyldiphenylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 2 ml THF, gegeben, wobei es zur sofortigen Entfärbung kam. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) gereinigt. Das Trisilan **149** konnte dabei erstmals in hoch enantiomerenangereicherter Form isoliert werden.

Ausbeute: 70 mg (170 μmol, 50 %) eines farblosen Öls.

Die Enantiomerenreinheit wurde in Gegenwart eines 1.2-fachen Überschusses an (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] bestimmt (Begründung siehe Kap. 4.6.1). Dazu wurden zu einer Lösung von 10.0 mg (24.3 μmol) hoch enantiomerenangereichertem 1,2,3,3,3-Pentamethyl-1,1-diphenyl-2-(piperidinomethyl)-trisilan (**149**), gelöst in 500 μl CDCl₃, 4.43 mg (29.1 μmol) (S)-Mandelsäure [(S)-**124**] gegeben.

Enantiomerenverhältnis: e.r. = 99:1

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.06 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.32 (s, 3H; CH₂SiCH₃), 0.69 (s, 3H; CH₃SiSiSi), 1.10-1.35 (m, 1H; NCCCH₂), 1.35-1.70 (m, 5H; NCCCH₂CH₂), 1.90-3.30 (br, 4H; NCH₂C), 2.54, 2.76 (AB-System, ²J_{AB} =

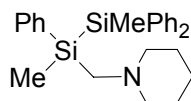
14.8 Hz, 2H; SiCH₂), 4.89 (s, 1H; CHO), 7.00-7.60 (m, 15H; arom. H), OH, NH wurden nicht eindeutig lokalisiert.

¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -7.2 (CH₂SiCH₃), -3.8 (CH₃SiSiSi), -1.9 (3C [Si(CH₃)₃], 21.8 (NCCCH₂), 23.2 (2C) (NCCH₂), 46.0 (SiCH₂), 56.0 (2C) (br, NCH₂C), 74.3 (CHO), 126.5 (2C) (C-m, C₆H₅CHO), 126.7 (C-p, C₆H₅CHO), 127.9 (2C) (C-o, C₆H₅CHO), 128.2 (4C), [br, C-m, (C₆H₅)₂Si], 129.4 (2C) [br, C-p, (C₆H₅)₂Si], 134.7, 134.8 [je 2C, alle C-o, (C₆H₅)₂Si], 136.1 (2C) [br, C-i, Si(C₆H₅)₂], 142.6 (C-i, C₆H₅CHO), 177.7 (COO).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -49.1 [SiSiSi(CH₃)₃], -20.1 [SiSiSi(CH₃)₃], -14.4 [SiSiSi(CH₃)₃].

Für eine Bestimmung der spezifischen Drehung stand keine ausreichende Substanzmenge mehr zur Verfügung.

7.7.4 Synthese von *rac*-1,2-Dimethyl-1,2,2-triphenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**1**)



Summenformel: C₂₆H₃₃NSi₂ (415.73 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 100 mg (14.4 mmol) Lithium (Granalien) in 5 ml THF wurden bei RT 2.00 g (4.81 mmol) Methyl-diphenyl-(piperidinomethyl)silan (**151**) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 3 min) wurde auf -10 °C abgekühlt und für 4.5 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von 0 °C überschritten wird. Die rote Lösung wurde vom restlichen Lithium abpipettiert und bei -80 °C vollständig zu 3.47 g (14.9 mmol) Chlormethyl-diphenylsilan (1.1-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst in 5 ml THF, gegeben,

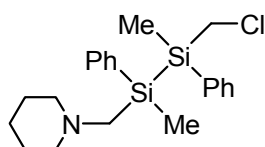
wobei es unter langsamem Erwärmen bei -30 °C zur Entfärbung kam. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $160\text{--}180\text{ °C}$; Druck: $1.0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) gereinigt.

Ausbeute: 1.60 g (3.86 mmol, 80 %) eines farblosen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.2.5).

7.8 Versuche zur Darstellung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (138)

7.8.1 Syntheseversuch von *rac*-1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-2-(piperidinomethyl)disilan (152)



Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ClNSi}_2$ ($388.09\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Durchführung:

60.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus *rac*-**2** und **3** gemäß Kap. 7.4.2; für die Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 12.0\text{ mmol}$; $c_{\text{SiMg}} = 0.20\text{ mol l}^{-1}$) wurden bei 0 °C zu 4.93 g (24.1 mmol) Chlor(chlormethyl)-methylphenylsilan (*rac*-**118**), gelöst in 50 ml THF, getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und noch 12 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Feststoff abschied. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) gereinigt, wobei zunächst das nicht (piperidinomethyl)-substituierte Produkt isoliert wurde. Dabei handelte es sich um 1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan (*rac*-**119**) (Ausbeute: 2.53 g, 6.89 mmol, 57%). Der anschließend aus

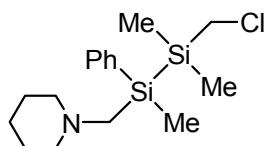
dem „Ethertrennungsgang“[154] (vgl. Kap. 7.3.6) erhaltene Rückstand konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Ausbeute: nicht bestimmt

1-(Chlormethyl)-1,2-dimethyl-1,2,2-triphenyldisilan:

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.2.3).

7.8.2 Syntheseversuch von 1-(Chlormethyl)-1,1,2-trimethyl-2-phenyl-2-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**154**)



Summenformel: C₁₆H₂₈ClNSi₂ (326.02 g·mol⁻¹)

Durchführung:

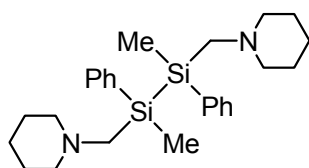
60.0 ml einer Lösung von Silylmagnesiumverbindungen in THF (dargestellt aus *rac*-**2** und **3** gemäß Kap. 7.4.2; für die Silylmagnesiumverbindungen gilt jeweils $n_{\text{SiMg}} = 12.0$ mmol; $c_{\text{SiMg}} = 0.20 \text{ mol l}^{-1}$) wurden bei 0 °C innerhalb von 5 min zu 3.63 g (25.4 mmol) Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**153**), gelöst in 50 ml THF, getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und noch 12 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Feststoff abschied. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand durch einen „Ethertrennungsgang“[154] (vgl. Kap. 7.3.6) gereinigt, wobei zunächst das nicht (piperidinomethyl)-substituierte Produkt isoliert wurde. Dabei handelte es sich um 1-(Chlormethyl)-1,1,2-trimethyl-2,2-diphenyldisilan (**155**) (Ausbeute: 2.13 g, 6.98 mmol, 58%). Der anschließend aus dem „Ethertrennungsgang“[154] (vgl. Kap. 7.3.6) erhaltene Rückstand konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Ausbeute: nicht bestimmt

1-(Chlormethyl)-1,1,2-trimethyl-2,2-diphenyldisilan:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 3H; SiCH₃), 0.22 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.84 (s, 2H; SiCH₂Cl), 7.25-7.65 (m, 10H; arom. H).

7.8.3 Syntheseversuch von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**138**)



Summenformel: C₂₆H₄₀N₂Si₂ (436.78 g·mol⁻¹)

Darstellung:

2.0 ml einer Lösung aus *rac*-Lithiomethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**2**) und Lithiomethyldiphenylsilan (**3**) (dargestellt gemäß Kap. 7.3.5; für beide Silyllithiumverbindungen gilt jeweils: $n_{\text{SiLi}} = 722 \mu\text{mol}$; $c_{\text{SiLi}} = 0.36 \text{ mol l}^{-1}$) wurden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ zu 360 mg (1.44 mmol) *rac*-Methoxymethyl(piperidinomethyl)phenylsilan (*rac*-**156**), gelöst in 2 ml THF, gegeben und die blaue Lösung langsam auf RT erwärmt, wobei die vollständige Entfärbung erst nach 1 h bei RT erfolgte. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand durch einen „Ether-trennungsgang“ [154] (vgl. Kap. 7.3.6) aufgearbeitet. Abschließend wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $120 \text{ }^\circ\text{C}$; Druck: $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) gereinigt, wobei sich herausstellte, dass eine Trennung der beiden Disilane *rac*-**1** und **138** nicht möglich war. Daher wurde **138** aus dem Produktgemisch charakterisiert.

Ausbeute: 460 mg einer farblosen Flüssigkeit (Gemisch der Disilane *rac*-**1** und **138**).

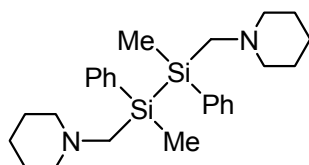
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.41 (s, 6H; SiCH₃, D1), 0.42 (s, 6H; SiCH₃, D2), 1.25-1.35 (m, 8H; NCCCH₂), 1.40-1.50 (m, 16H; NCCH₂), 2.10-2.35 (m, 16H; NCH₂C), 2.17, 2.29 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5 \text{ Hz}$, 4H; SiCH₂, D2), 2.18, 2.31 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5 \text{ Hz}$, 4H; SiCH₂, D1), 7.20-7.30 (m, 12H; arom. H), 7.40-7.50 (m, 8H; arom. H).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.2$ (2C) (SiCH_3 , D2), -4.8 (2C) (SiCH_3 , D1), 23.8 (4C) (NCCCH_2), 26.3 (8C) (NCCH_2), 48.9 (2C) (SiCH_2 , D2), 49.1 (2C) (SiCH_2 , D1), 58.52 (4C) (NCH_2C , D2), 58.54 (4C) (NCH_2C , D1), 127.5 (8C) (C-m), 128.3 (4C) (C-p), 134.39 (4C) (C-o, D2), 134.41 (4C) (C-o, D1), 138.1 (2C) (C-i, D1), 138.2 (2C) (C-i, D2).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -22.98$ (2Si), -22.91 (2Si).

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 13.26$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min $^{-1}$ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): (338 (17) [$(M - \text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$], 218 (3) [$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$], 98 (100) [$\text{CH}_2=\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$].

7.8.4 Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**138**)



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ (436.78 g·mol $^{-1}$)

Darstellung:

Zu einer Suspension von 188 mg (27.1 mmol) Lithium (Granalien) in 25 ml THF wurden bei RT 2.67 g (9.02 mmol) Methylidiphenyl(piperidinomethyl)silan (**151**) gegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (nach ca. 3 min) wurde auf -10 °C abgekühlt und für 4.5 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von 0 °C überschritten wird. Die rote Lösung wurde vom restlichen Lithium abpipettiert und bei -80 °C vollständig zu 4.50 g (18.0 mmol) *rac*-Methoxymethylphenyl(piperidinomethyl)silan (*rac*-**156**) gelöst in 15.0 ml THF gegeben. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt, wobei es nach ca. 90 min Rühren bei dieser Temperatur zur vollständigen Entfärbung kam. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen. Nach Abtrennen der Salze durch Zentrifugation wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der

Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160-170 °C; Druck: $5.0 \cdot 10^{-4}$ mbar) gereinigt. Das Disilan *rac*-**138** konnte dabei erstmals dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Ausbeute: 2.77 g (6.39 mmol, 71 %) eines farblosen, zähflüssigen Öls.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.8.3).

Elementaranalyse berechnet: C 71.50, H 9.23, N 6.41.

gemessen: C 72.2, H 9.2, N 6.3.

In Gegenwart von Wasser konnte eine Zersetzung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**138**) beobachtet werden. Dabei kam es zur Bildung einer Mischung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disiloxan (**158**) (Hauptprodukt) und *rac*-Methylphenyl(piperidinomethyl)silanol (*rac*-**157**) (Nebenprodukt). **158**, konnte mit NMR-Spektroskopie und GC/MS charakterisiert werden und liegt in Form zweier Diastereomere mit einem Verhältnis von nahezu 1:1 vor. Eine einzelne Isolierung der neuen Verbindungen **158** und *rac*-**157** war nicht möglich und daher erfolgte die Charakterisierung ausschließlich über NMR-Spektroskopie.

1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disiloxan (**158**):

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.42, 0.44 (s, je 3H; SiCH₃), 1.25-1.40 (m, 4H; NCCCH₂), 1.45-1.60 (m, 8H; NCCH₂), 2.15, 2.19 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂, D2), 2.16, 2.21 (AB-System, ²J_{AB} = 14.9 Hz, 2H; SiCH₂, D1), 2.25-2.40 (m, 8H; NCH₂C), 7.25-7.40 (m, 6H; aromat. H), 7.50-7.60 (m, 4H; aromat. H).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -0.5 (2C) (SiCH₃), 23.4 (2C) (NCCCH₂), 25.6 (4C) (NCCH₂), 50.9, 51.0 (SiCH₂), 58.1 (4C) (NCH₂C), 127.8 (4C) (C-m), 129.6 (2C) (C-p), 133.3 (4C) (C-o), 138.0 (2C) (C-i).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.1, -6.0$.

GC/EI-MS $t_R = 12.87$ min [80 °C (2 min) – 10 °C·min⁻¹ – 280 °C (5 min)]; m/z (%): (354 (63) [(M – CH₂NC₅H₁₀)⁺], 98 (97) [CH₂=NC₅H₁₀⁺], 78 (100) (C₆H₆⁺).

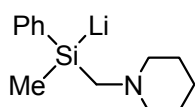
rac-Methylphenyl(piperidinomethyl)silanol (*rac*-157):

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.49$ (s, 3H; SiCH₃), 1.25-1.40 (m, 2H; NCCCH₂), 1.45-1.60 (m, 4H; NCCH₂), 2.25-2.40 (m, 4H; NCH₂C), 7.25-7.40 (m, 3H; aromat. H), 7.50-7.60 (m, 2H; aromat. H), SiCH₂ und SiOH wurden nicht lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.4$ (SiCH₃), 22.0 (NCCCH₂), 23.8 (2C) (NCCH₂), 49.9 (SiCH₂), 57.3 (2C) (NCH₂C), 128.2 (2C) (C-m), 130.2 (C-p), 133.3 (2C) (C-o), (C-i) wurde nicht lokalisiert.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.0$.

7.8.5 Si–Si-Bindungsspaltung von 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis-(piperidinomethyl)disilan (**138**)



Summenformel: C₁₃H₂₀LiNSi (225.33 g·mol⁻¹)

Durchführung:

Zu einer Suspension von 7.15 mg (1.03 mmol) Lithium (Granalien) in 1 ml THF wurden bei 0 °C 150 mg (343 μmol) *rac*-1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-bis(piperidinomethyl)disilan (**138**) zugegeben. Beim ersten Auftreten einer Verfärbung (hellgrüne Farbe nach ca. 10 min) wurde auf –10 °C abgekühlt und für 4.5 h gerührt, ohne dass dabei eine Temperatur von 0 °C überschritten wird. Anschließend wurde die rote Lösung vom Lithium abgetrennt und bei –80 °C zu 89.5 mg (824 μmol) Chlortrimethylsilan (1.2-facher Überschuss pro Äquivalent an Silyllithiumverbindung), gelöst

in 1 ml THF, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, wobei *rac*-1,2,2,2-Tetramethyl-1-phenyl-1-(piperidinomethyl)disilan (*rac*-**127**) als einziges Produkt nachgewiesen werden konnte.

Ausbeute: nicht bestimmt

Die spektroskopischen Daten entsprechen den bereits angegebenen (vgl. Kap. 7.4.5).

8 Literaturverzeichnis

- [1] Organolithiumverbindungen werden aufgrund ihrer typischen Reaktivität (starke Base, starkes Nucleophil) aus didaktischen Gründen in Lehrbüchern gerne als "nackte Carbanionen" bezeichnet. Diese Art der Klassifizierung ist allerdings fragwürdig, denn polare Lithiumorganyle zeichnen sich insbesondere durch die Eigenschaft aus, im Festkörper wie auch in Lösung definierte Aggregate $(LiR)_n$ ($n = 2, 4, 6, \text{unendlich}$) zu bilden.
- [2] SciFinder[®] Scholar Version 2004; Datum der Recherche 13.09.04.
- [3] K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1-58.
- [4] P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75-124.
- [5] a) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11-45; b) R. D. Singer, *Sci. Synth.* **2002**, *4*, 237-246.
- [6] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 168-169; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. Kolani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 973-979.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, 1995.
- [8] a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201-1202; b) R. K. Dress, T. Roelle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673-677; c) C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafane, L. Sierra, S. Martin-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149-158; d) D. Schildbach, *Dissertation*, Universität Würzburg **2003**.
- [9] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262-286.
- [10] L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619-1620.
- [11] E. Colomer, R. Corriu, A. Vioux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 175-176.

- [12] M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20-25.
- [13] T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593-7594.
- [14] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619; b) D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [15] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619-621.
- [16] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4195-4196.
- [17] U. Edlund, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncl, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6408-6409.
- [18] H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1-6.
- [19] C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1013-1018.
- [20] A. Kawachi, H. Maeda, K. Tamao, *Organometallics* **2002**, *21*, 1319-1321.
- [21] J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, H.-N. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 806-807.
- [22] J. B. Lambert, M. Urdaneta-Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 157-162.
- [23] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *Chem. Org. Silicon Compd.*; S. Patei, Z. Rappoport (Hrsg.); Wiley: Chichester, 1989; Vol. 1, S. 305-370.
- [24] J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr. in *Chem. Org. Silicon Compd.*; S. Patei, Z. Rappoport (Hrsg.); Wiley: Chichester, 1989; Vol. 2, S. 1007-1014.
- [25] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*; 4. Auflage; C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.); B. G. Teubner: Stuttgart, 2003.
- [26] D. Auer, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1999**.
- [27] N. A. Rahman, I. Fleming, A. B. Zwicky, *J. Chem. Res., Synop.* **1992**, 292.

- [28] a) M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters, H. G. Von Schnering, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40*, 601-606; b) J. D. Buynak, J. B. Strickland, G. W. Lamb, D. Khasnis, S. Modi, D. Williams, H. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7076-7083; c) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989-3990.
- [29] L. Rösch, W. Erb, H. Müller, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31*, 281-282.
- [30] a) D. Wittenberg, D. Aoki, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5933-5936; b) M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3288-3291.
- [31] H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Brannen, M. W. Bullock, G. E. Dunn, L. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1499-1500.
- [32] H. Gilman, D. J. Peterson, D. Wittenberg, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1479-1480.
- [33] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063-3064.
- [34] 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.
- [35] a) H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1511-1514; b) H. Sakurai, F. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, C46-C48; c) E. Buncl, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 85-89.
- [36] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221-226.
- [37] a) H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 848-849; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1-3.
- [38] H. Gilman, R. L. Harrell, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67-76.
- [39] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265-1269.

- [40] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023-1030.
- [41] A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15-21.
- [42] C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2188-2191, und darin zitierte Literatur.
- [43] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 353-357.
- [44] a) E. Hengge, N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P5-P7; b) T. F. Schaaf, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4327-4328; c) W. H. Ilsley, M. J. Albright, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3577-3585.
- [45] M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 741-747.
- [46] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630-2632.
- [47] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3106-3109.
- [48] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 74-76.
- [49] A. R. Claggett, W. H. Ilsley, T. J. Anderson, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1797-1801.
- [50] L. Rösch, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 257.
- [51] L. Rösch, U. Starke, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38*, 1292.
- [52] A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 945-955.
- [53] B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4975-4977.

- [54] a) Y. Okuda, M. Sato, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2015-2018; b) Y. Morizawa, H. Oda, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1163-1166; c) Y. Okuda, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2483-2486; d) A. Kawachi, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 259-266.
- [55] E. Colomer, R. Corriu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 176-177.
- [56] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159-168.
- [57] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 886-888.
- [58] a) H. J. Reich, R. C. Holtan, C. Bolm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5609-5617; b) D. L. Comins, M. O. Killpack, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10972-10974; c) C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1709-1712.
- [59] a) N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 145-163; b) N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 581-589.
- [60] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, N. Wiberg, H. Nöth, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 666-670.
- [61] R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424-1427.
- [62] M. Porchia, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossola, G. Rossetto, P. Zanella, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 677-681.
- [63] A. L. Allred, R. T. Smart, D. A. Van Beek, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 4225-4230.
- [64] H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 1369-1374.
- [65] J. Hörnig, *Dissertation*, Universität Würzburg **2004**.
- [66] J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmam, "Synthesis of Silyllithium Reagents Starting from Tetraorganosilanes", in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 2003, S. 150-153.

- [67] M. Oestreich, C. Marschner, *persönliche Mitteilung*.
- [68] J. L. Brefort, R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 9-15.
- [69] a) M. W. Grant, R. H. Prince, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1076-1077; b) M. W. Grant, R. H. Prince, *Nature* **1969**, *222*, 1163-1164; c) M. W. Grant, R. H. Prince, *J. Chem. Soc., A* **1969**, 1138-1142; d) R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 265-312; e) A. R. Bassindale, J. C. Y. Lau, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 137-141; f) A. R. Bassindale, J. C. Y. Lau, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 75-82; g) A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor in *Chem. Org. Silicon Compd.*; S. Patei, Z. Rappoport (Hrsg.); Wiley: Chichester, 1998; Vol. 2, S. 495-511.
- [70] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, "Stereochemistry at Silicon", in *Topics in Stereochemistry*; E. L. Eliel, S. H. Wilen, N. L. Allinger (Hrsg.); Wiley: Chichester 1984; Vol. 15, S. 43-198.
- [71] M. Oestreich, *persönliche Mitteilung*.
- [72] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker, K. W. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3271-3276.
- [73] Y. Okaya, T. Ashida, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 461-471.
- [74] K. Mislow, M. Heffler, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3668-3670.
- [75] A. Fredga, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 126-144, und darin zitierte Literatur.
- [76] 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, und darin zitierte Literatur.
- [77] a) L. H. Sommer, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 176; b) A. G. Brook, C. M. Warner, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 815-819.
- [78] L. H. Sommer, P. G. Rodewald, G. A. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 821-824.

- [79] L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*; McGraw-Hill: New York, 1965.
- [80] L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3712-3713.
- [81] L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 868-875.
- [82] C. Eaborn, O. W. Steward, *J. Chem. Soc., Abstr.* **1965**, 521-527.
- [83] L. H. Sommer, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1013.
- [84] L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051-7061.
- [85] A. G. Brook, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3051-3052.
- [86] F. Dahan, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 251-258.
- [87] a) C. Fouquey, J. Jacques, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4009-4019; b) C. Fouquey, M. Leclercq, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5637-5651.
- [88] E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 73-74.
- [89] E. Colomer, R. J. P. Corriu in *Topics in Current Chemistry*; F. L. Boschke (Hrsg.); Springer: Berlin, 1981, Vol. 96, S. 79-107.
- [90] A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 431-434.
- [91] P. Jankowski, J. Wicha, A. Zarecki, E. Schaumann, G. Adiwidjaja, M. Asztemborska, *Chem. Commun.* **2000**, 1029-1030.
- [92] H.-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, S. S. S. Raj, T. Yamane, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 35-43.

- [93] a) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608-611; b) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, D. Wittenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5320-5322.
- [94] H.-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, *Chirality* **2003**, *15*, 231-237.
- [95] H.-S. Oh, L.-S. Park, Y. Kawakami, *Chirality* **2003**, *15*, 646-653.
- [96] a) N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy. Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1983; b) J. Sandstrom in *Circular Dichroism*; 2. Auflage; N. Berova, K. Nakanishi (Hrsg.); Wiley-VCH: New York, 2000, S. 459-490.
- [97] A. Kawachi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1919-1926.
- [98] R. H. Cox, H. W. Terry, Jr., *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317-322.
- [99] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1674-1676.
- [100] a) E. Buncl, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 303-306; b) U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykko, T. K. Venkatachalam, E. Buncl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5982-5985.
- [101] D. M. Jenkins, W. Teng, U. Englich, D. Stone, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4600-4606.
- [102] W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3789-3792.
- [103] M. Ichinohe, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2003**, *22*, 4621-4623.
- [104] M. Nakamoto, T. Fukawa, V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15160-15161.
- [105] a) H. A. Bent, *J. Chem. Edu.* **1960**, *37*, 616-624; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [106] F. Ramondo, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 19-33.

- [107] J. R. Damewood, Jr., C. M. Hadad, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 33-36, und darin zitierte Literatur.
- [108] M. Flock, C. Marschner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1024-1030.
- [109] K. Aarset, A. G. Csaszar, E. L. Sibert, III, W. D. Allen, H. F. Schaefer, III, W. Klopper, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4053-4063.
- [110] M. R. Nimlos, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6522-6529.
- [111] A. C. Hopkinson, M. H. Lien, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1105-1112.
- [112] R. Fischer, C. Marschner, "Experimental determination of the inversion barriers of oligosilyl anions", in *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 2003, S. 190-194.
- [113] U. Weber, H. Thiele, *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [114] W. H. Ilisley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3769-3774.
- [115] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694-2698.
- [116] C. Bruhn, F. Becke, D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 2124-2126.
- [117] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1999.
- [118] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1-18.
- [119] K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1418-1431.
- [120] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 46-56.
- [121] D. W. Goebel, Jr., J. L. Hencher, J. P. Oliver, *Organometallics* **1983**, *2*, 746-750.

- [122] L. Rösch, J. Pickardt, S. Imme, U. Börner, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41*, 1523-1526.
- [123] J. D. Farwell, M. F. Lappert, C. Marschner, C. Strissel, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 185-188.
- [124] R. Balasubramanian, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, C7-C11.
- [125] B. Teclé, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 875-877.
- [126] G. Becker, H. M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29-42.
- [127] J. Belzner, U. Dehnert, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2580-2582.
- [128] J. Belzner, U. Dehnert, D. Stalke in *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 1996, S. 519-523.
- [129] G. Becker, H. M. Hartmann, E. Hengge, F. Schrank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 63-74.
- [130] J. R. Blanton, J. B. Diminnie, T. Chen, A. M. Wiltz, Z. Xue, *Organometallics* **2001**, *20*, 5542-5546.
- [131] a) R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723-3731; b) R. Fischer, T. Konopa, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1899-1907.
- [132] A. Sekiguchi, M. Ichinohe, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10231-10232.
- [133] a) K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1777-1789; b) K. W. Klinkhammer, G. Becker, W. Schwarz in *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*; N. Auner, J. Weis (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 1996, 493-498.

- [134] H. W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 443-451.
- [135] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041-1052; c) C. J. Pedersen *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059.
- [136] A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9865-9869.
- [137] A. Kawachi, Y. Oishi, T. Kataoka, K. Tamao, *Organometallics* **2004**, *23*, 2949-2955.
- [138] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 699-703.
- [149] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118.
- [140] L_0 beschreibt den um den Eichursprung wirkenden Drehimpuls des externen Vektor-Potential, welches durch das äußere magnetische Feld verursacht wird, während L_N den Drehimpuls um den betrachteten Kern symbolisiert. Beide Operatoren können durch eine Summe aus den Ein-Elektronen-Operatoren l_0 bzw. l_N dargestellt werden. Gl. 1 verwendet CGS-basierende atomare Einheiten, wobei c die Lichtgeschwindigkeit darstellt.
- [141] V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub in *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*; P. Politzer (Hrsg.); Elsevier: Amsterdam, 1995; Vol. 2; S. 273-347.
- [142] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR - Basic Principles and Progress*; R. Kosfeld (Hrsg.); Springer-Verlag: Heidelberg, 1990; Vol. 23, S. 165-262.
- [143] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; b) D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [144] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260, und darin zitierte Literatur.
- [145] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807.

- [146] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193-200; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919-1933.
- [147] J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1173-1184.
- [148] M. Kaupp in *Calculation of NMR and EPR Parameters*; M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin (Hrsg.); Wiley-VCH: Weinheim, 2004, S. 293-306.
- [149] V. G. Malkin, O. L. Malkina, R. Reviakine, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, B. Schimmelpfennig, I. Malkin, T. Helgaker, K. Ruud, *MAG-ReSpect*, Version 1.1, 2003.
- [150] M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141-4143.
- [151] a) I. Fleming in *Organocopper Reagents*; R. J. K. Taylor (Hrsg.); Oxford University Press: Oxford, 1994, S. 257-292; b) I. Fleming, R. S. Roberts, S. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin* **1998**, 1215-1228.
- [152] I. Fleming, R. S. Roberts, S. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin* **1998**, 1209-1214, und darin zitierte Literatur.
- [153] a) H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1034-1040; b) A. Maercker, W. Theysohn, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *747*, 70-83; c) S. C. Honeycutt, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 1-5; d) R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 560-562.
- [154] Beim sogenannten "Ethertrennungsgang" werden alle stickstoffhaltigen Verbindungen aus einer etherischen Lösung des Produktgemisches abgetrennt. Durch die vollständige Umwandlung dieser Verbindungen in ihre entsprechenden Ammoniumhydrochloride können letztere in eine wässrige HCl-Lösung extrahiert werden. Anschliessend werden nach Einstellen eines pH-Wertes > 10 alle stickstoff-substituierten Produkte in eine zweite Etherphase extrahiert. Damit befinden sich alle rein wasserlöslichen Verbindungen in der wässrigen Phase, während organische Nebenprodukte oder Ausgangsverbindungen ohne Stickstoffatom in der ersten etherischen Phase zurückbleiben. Siehe

- auch: L. Gattermann, T. Wieland: *Die Praxis der Organischen Chemikers*; 43. Auflage; de Gruyter Verlag: Berlin, 1998, S. 698.
- [155] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; 3. Auflage, de Gruyter: Berlin, 2003.
- [156] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; 2. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, 2001, S. 236-238.
- [157] a) J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Ingamells, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 533-542; b) M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 535-544.
- [158] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [159] Um Verwechslungen der möglichen Anordnungen mit anderen Stereoisomeren zu vermeiden wurde zur besseren Übersichtlichkeit die Abbildung der Strukturen gemäß folgenden Punkten durchgeführt: Ausrichtung des zentralen Si-Li-Si-Li-Vierringes, so dass die Silicium-Zentren auf einer Horizontalen liegen (1); Positionierung des Silicium-Zentrums mit R-Konfiguration (falls vorhanden) auf der linken Seite (2); Drehen des Dimers entlang der Horizontalen durch die Silicium-Zentren, so dass der Si-Li-N-C-Vierring ausgehend vom linken Silicium-Zentrum falls möglich zum unteren Lithium-Zentrum verläuft. Auf jeden Fall sollte der Ring sich oberhalb des zentralen Si-Li-Si-Li-Vierringes befinden (Bei Dimeren mit R,R-oder S,S-Konfiguration ist auch eine Rotation um die Vertikale durch die Lithium-Zentren zulässig) (3).
- [160] C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029-1032, und darin zitierte Literatur.
- [161] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5116-5117.
- [162] K. Lehmen, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [163] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; Wiley: New York, 2000.
- [164] *Gaussian 98*, Revision A.9; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. 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, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [165] *Gaussian 03*, Revision B.04; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [166] a) *Turbomole*, Version 5.6; R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Karlsruhe, 2002; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [167] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [168] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736-1740; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.

- [169] *NBO 5.0*; E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2001.
- [170] T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*; H. F. Schaefer III (Hrsg.); Plenum: New York, 1976; Vol. 3, S. 1-45.
- [171] a) C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457-465; b) C. Edmiston, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 97-116; c) S. F. Boys in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*; P. W. Löwdin, (Hrsg.); Academic: New York, 1966, S. 253-289. Diese Prozedur wird häufig fälschlicherweise zugeschrieben: J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300-302.
- [172] a) *Gaussian-to-MAG interface*, version 1.0; R. Reviakine, 2002; b) M. Kaupp, R. Reviakine, O. L. Malkina, A. Arbuznikov, B. Schimmelpfennig, V. G. Malkin, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 794-803.
- [173] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [174] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 821-822.
- [175] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1985**, *4*, 826-829.
- [176] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 2664-2669.
- [177] H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* **1990**, *9*, 1005-1010.
- [178] R. S. Archibald, Y. Van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276-3281.
- [179] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428-10429.
- [180] M. Weidenbruch, A. Pellmann, Y. Pan, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 67-71.

- [181] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575-1577.
- [182] M. Kira, S. Ohya, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, *Organometallics* **2000**, *19*, 1817-1819.
- [183] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1717-1722.
- [184] a) K. W. Zilm, D. M. Grant, J. Michl, M. J. Fink, R. West, *Organometallics* **1983**, *2*, 193-194; b) H. B. Yokelson, J. Maxka, D. A. Siegel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4239-4241; c) N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1045-1052.
- [185] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, *3*, 793-800.
- [186] R. West, J. D. Cavalieri, J. J. Buffy, C. Fry, K. W. Zilm, J. C. Duchamp, M. Kira, T. Iwamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4972-4976.
- [187] a) Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3359-3367; b) T. M. Gilbert, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7535-7543.
- [188] M. Takahashi, K. Sakamoto, *Organometallics* **2002**, *21*, 4212-4216, und darin zitierte Literatur.
- [189] Um die Genauigkeit der Rechnung auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau zu überprüfen wurde das Modellsystem **165** zusätzlich noch auf dem höheren MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimiert. Dabei zeigten sich lediglich Abweichungen von 0.5 pm für die Si=Si-Bindungslänge, 0.7 pm für die Si-C-Bindungslänge und 0.1° in der Pyramidalität. Die "trans-bent" Gleichgewichtsstrukturen wurden auf beiden Niveaus ausreichend beschrieben.
- [190] Die Ergebnisse der vorliegenden quantenchemischen Analyse von Substituenteneffekte auf die ²⁹Si-NMR Verschiebung in Disilenen wurden bereits im Rahmen einer Veröffentlichung publiziert (siehe [195]). In der "Supporting

- Information" dieser Publikation wurden wichtige Zusatzinformationen, wie die Standard-Orientierungen und die berechneten Abschirmungstensoren der Disilene **165-169** sowie die MO-Beiträge zu σ und σ^p der Modelle **165-167** und die Ergebnisse der Natural Population Analysis von **167** gegeben. Zur Übersicht befindet sich dieses Zusatzmaterial (Disilene_Supporting_Info.pdf) erneut auf einer beigefügten **CD ROM** im Rückumschlag dieser Arbeit.
- [191] a) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315; b) J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921; c) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137; d) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6184-6196.
- [192] a) P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL* **4.3**, Swiss Center for Scientific Computing: Manno, Switzerland, 2000-2002; b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
- [193] Die bekanntesten Fälle von abschirmenden paramagnetischen "off-center"-Beiträgen sind die niedrigfrequenten ^1H -NMR-Verschiebungen von bestimmten Übergangsmetallhydriden, siehe auch: a) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2747; b) A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4583; c) Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920.
- [194] D. Auer, C. Strohmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, *22*, 2442-2449.
- [195] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025-3028.
- [196] S. Berger, W. Bock, G. Frenking, V. Jonas, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3820-3829.
- [197] C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 1-7, und darin zitierte Literatur.
- [198] Die Ergebnisse der vorliegenden quantenchemischen Analyse der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen heteroatom-substituierter Chlor- und Lithiosilane wurden bereits im Rahmen einer Veröffentlichung publiziert (siehe D. Auer, C. Strohmann, M. Kaupp, *Organometallics* **2004**, *23*, 3647-3655). In der

"Supporting Information" dieser Publikation befinden sich wichtige Zusatzinformationen, wie die Standard-Orientierungen von **27**·3 Me₂O, **27**, **140**, **12**·3 THF, **15**·3 THF und **105**·3 THF sowie von allen Modelle der Typen **AF**, **AG** und **AH**. Weitere Tabellen geben Auskunft zu den berechneten Abschirmungswerten und -tensoren, den MO-Beiträge zu σ_{IGLO} der Modelle **AF**, **AG** und **AH**, sowie zu den Ergebnissen von NBO-Analysen der Bindungen zum Silicium-Zentrum in diesen Modellen. Zur Übersicht befindet sich dieses Zusatzmaterial (Hetero_Silane_Supporting_Info.pdf) erneut auf einer beigefügten **CD ROM** im Rückumschlag dieser Arbeit.

- [199] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023-1030, und darin zitierte Literatur.
- [200] Im Prinzip sind sechs verschiedene Startstrukturen für mono-substituierte, 36 für di-substituierte und 216 für tri-substituierte Silane denkbar, jedoch fällt aus Gründen der Symmetrie die wirkliche Zahl strukturell verschiedener Startstrukturen wesentlich geringer aus. Nach der Vorauswahl wurden allen verbliebenen möglichen Startstrukturen auf dem niedrigen HF/3-21G-Niveau (für X = H, Me, Cl) oder HF/3-21G* (für X = Li) Energie-optimiert.
- [201] Die absolute Energien dieser lokalen Minima liegen zwischen 0.53 – 5.93 kJ·mol⁻¹ höher als die entsprechenden globalen Minima. Die Unterschiede in den ²⁹Si-NMR-Verschiebungen für GIAO-DFT ($\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$) und IGLO-DFT ($\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$) wurde durch die Subtraktion der Abschirmung des absoluten vom dazugehörigen lokalen Minimum ermittelt: ΔE (kJ·mol⁻¹) = 0.53, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = +4.2, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = +5.1; (MeS)Me₂SiLi: ΔE = 4.95, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = -12.5, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = -20.4; (MeO)₂MeSiCl: ΔE = 5.93, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = -4.3, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = -8.2; (MeO)₃SiCl: ΔE = 4.93, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = -2.4, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = -4.0; (MeO)₃SiLi: ΔE = 1.79, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = -8.2, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = -11.1; (Me₂N)₃SiLi: ΔE = 5.23, $\Delta\sigma_{\text{GIAO}}$ = +10.2, $\Delta\sigma_{\text{IGLO}}$ = +12.7.
- [202] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989-6992, und darin zitierte Literatur.
- [203] K. W. Hellmann, L. H. Gade, *Verfahrenstechnik* **1997**, *31*, 70-71.

- [204] G. M. Sheldrick, SHELXS90, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1990.
- [205] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1997.
- [206] K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 349-360.
- [207] P. F. Hudrlik, Y. M. Abdallah, A. M. Hudrlik, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6743-6746.
- [208] F. Ramirez, R. Sarma, Y. F. Chaw, T. M. McCaffrey, J. F. Marecek, B. McKeever, D. Nierman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5285-5289, und darin zitierte Literatur.
- [209] T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1991**, *10*, 1960-1964.
- [210] C. Strohmam, J. Hoernig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766-767.
- [211] E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 167-182.
- [212] C. Lorenz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1267-1269.
- [213] A. G. Brook, P. J. Dillon, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4347-4351.
- [214] S. Kashimura, M. Ishifune, N. Yamashita, H.-B. Bu, M. Takebayashi, S. Kitajima, D. Yoshiwara, Y. Kataoka, R. Nishida, S.-I. Kawasaki, H. Murase, T. Shono, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6615-6621, und darin zitierte Literatur.
- [215] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 217-223.
- [216] B. C. Abele, *Dissertation*, Universität Saarbrücken **1997**.

Anhang

Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

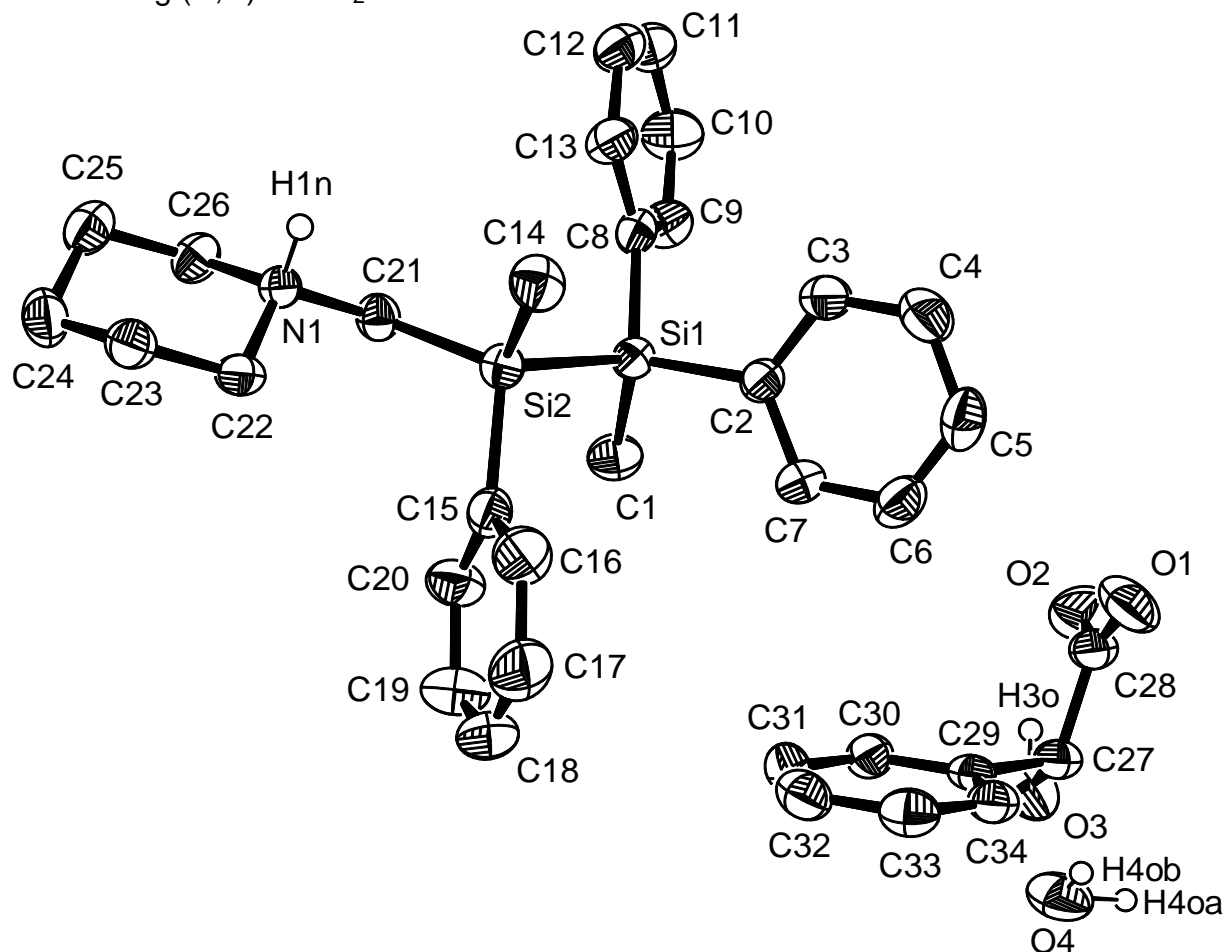
Verbindung (*R,R*)-**125**·H₂O

Abb. A.1 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (*R,R*)-**125**·H₂O im Kristall (ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die Wasserstoffatome wurden teilweise der Übersicht halber weggelassen.

Tab. A.1 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,R*)-**125**·H₂O.

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	5192(1)	7321(1)	8890(1)	32(1)
Si(2)	5518(1)	5702(1)	8198(1)	32(1)
N	4799(2)	4979(2)	5980(2)	30(1)
O(1)	7805(3)	8737(2)	14417(2)	67(1)
O(2)	8109(3)	10227(2)	13763(2)	75(1)
O(3)	10724(3)	10073(2)	14053(2)	64(1)
O(4)	12527(3)	11878(2)	14593(3)	71(1)
C(1)	6613(3)	8254(2)	8843(3)	47(1)

C(2)	5305(3)	7080(2)	10323(2)	34(1)
C(3)	4100(3)	6885(2)	10632(2)	45(1)
C(4)	4207(3)	6716(3)	11697(3)	57(1)
C(5)	5523(4)	6748(2)	12467(2)	50(1)
C(6)	6720(3)	6941(2)	12183(2)	48(1)
C(7)	6616(3)	7094(2)	11122(2)	42(1)
C(8)	3403(3)	7884(2)	8175(2)	37(1)
C(9)	3183(3)	8949(2)	8091(2)	44(1)
C(10)	1841(3)	9355(2)	7602(3)	56(1)
C(11)	683(3)	8704(3)	7204(2)	49(1)
C(12)	875(3)	7668(3)	7264(2)	51(1)
C(13)	2221(3)	7255(2)	7744(2)	43(1)
C(14)	4403(3)	4686(2)	8556(2)	45(1)
C(15)	7465(3)	5394(2)	8801(2)	38(1)
C(16)	7926(4)	4618(3)	9550(3)	53(1)
C(17)	9374(4)	4454(3)	10052(3)	64(1)
C(18)	10363(3)	5076(3)	9815(3)	61(1)
C(19)	9943(3)	5838(3)	9071(3)	63(1)
C(20)	8507(3)	5990(2)	8561(3)	49(1)
C(21)	5042(3)	5897(2)	6693(2)	34(1)
C(22)	6020(2)	4232(2)	6287(2)	35(1)
C(23)	5776(3)	3337(2)	5517(2)	41(1)
C(24)	5563(3)	3719(2)	4386(2)	48(1)
C(25)	4304(3)	4456(2)	4073(2)	45(1)
C(26)	4521(3)	5337(2)	4850(2)	39(1)
C(27)	10134(2)	9179(2)	14350(2)	38(1)
C(28)	8542(3)	9374(2)	14172(2)	45(1)
C(29)	10366(2)	8234(2)	13747(2)	34(1)
C(30)	10350(3)	8316(2)	12684(2)	40(1)
C(31)	10553(3)	7450(3)	12136(2)	48(1)
C(32)	10746(3)	6498(2)	12623(3)	48(1)
C(33)	10763(3)	6411(2)	13679(3)	45(1)
C(34)	10588(2)	7275(2)	14240(2)	38(1)

Tab. A.2 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (*R,R*)-**125**·H₂O.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Si(1)	32(1)	34(1)	30(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
Si(2)	34(1)	33(1)	31(1)	0(1)	10(1)	0(1)
N	28(1)	36(1)	27(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
O(1)	49(1)	77(2)	88(2)	-20(1)	41(1)	-14(1)

O(2)	61(2)	76(2)	76(2)	3(1)	5(1)	34(1)
O(3)	68(2)	46(1)	90(2)	-13(1)	43(1)	-17(1)
O(4)	42(1)	76(2)	97(2)	-8(2)	22(1)	-11(1)
C(1)	41(1)	46(1)	53(2)	0(1)	12(1)	-8(1)
C(2)	33(1)	36(1)	31(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
C(3)	32(1)	64(2)	39(1)	4(1)	9(1)	-2(1)
C(4)	45(2)	80(2)	51(2)	8(2)	24(1)	3(2)
C(5)	67(2)	54(2)	30(1)	3(1)	16(1)	7(1)
C(6)	48(1)	53(1)	34(1)	-1(1)	0(1)	7(1)
C(7)	33(1)	53(1)	36(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(8)	38(1)	42(1)	28(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
C(9)	45(1)	38(1)	46(2)	2(1)	8(1)	2(1)
C(10)	50(2)	48(2)	65(2)	13(1)	9(1)	11(1)
C(11)	43(1)	61(2)	38(1)	7(1)	4(1)	14(1)
C(12)	42(1)	61(2)	42(1)	-7(1)	3(1)	4(1)
C(13)	39(1)	41(1)	43(1)	-6(1)	3(1)	3(1)
C(14)	50(1)	43(1)	45(2)	5(1)	19(1)	-6(1)
C(15)	42(1)	40(1)	30(1)	-1(1)	9(1)	6(1)
C(16)	54(2)	57(2)	46(2)	10(1)	14(1)	9(1)
C(17)	65(2)	75(2)	44(2)	12(2)	4(2)	25(2)
C(18)	41(2)	83(2)	52(2)	-1(2)	1(1)	16(2)
C(19)	38(1)	73(2)	74(2)	4(2)	10(1)	5(1)
C(20)	37(1)	55(2)	54(2)	8(1)	12(1)	7(1)
C(21)	38(1)	32(1)	34(1)	0(1)	12(1)	3(1)
C(22)	26(1)	39(1)	38(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(23)	37(1)	38(1)	48(2)	-8(1)	14(1)	-2(1)
C(24)	54(2)	49(1)	50(2)	-15(1)	26(1)	-6(1)
C(25)	51(1)	50(1)	32(1)	-3(1)	9(1)	-9(1)
C(26)	44(1)	40(1)	30(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
C(27)	27(1)	43(1)	41(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(28)	30(1)	56(2)	44(1)	-15(1)	5(1)	3(1)
C(29)	21(1)	41(1)	39(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(30)	35(1)	48(1)	36(1)	4(1)	10(1)	-2(1)
C(31)	41(1)	68(2)	40(1)	-6(1)	17(1)	-4(1)
C(32)	38(1)	47(1)	61(2)	-13(1)	19(1)	-4(1)
C(33)	37(1)	41(1)	56(2)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(34)	29(1)	43(1)	40(1)	4(1)	9(1)	0(1)

Verbindung 3·3 THF

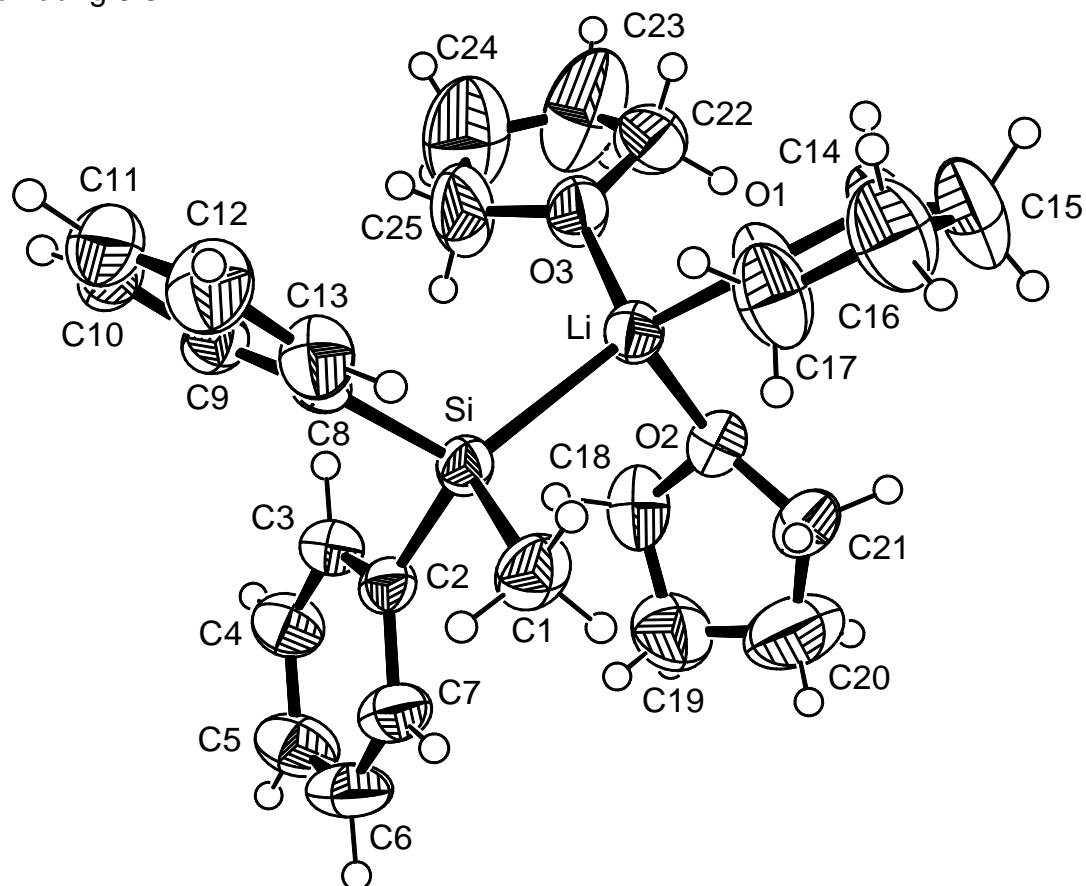


Abb. A.2 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung 3·3 THF im Kristall (ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas.

Tab. A.3 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 3·3 THF.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	6995(1)	8395(3)	8021(2)	63(1)
C(2)	6462(1)	7089(3)	6782(1)	43(1)
C(3)	6083(1)	6777(3)	6288(1)	48(1)
C(4)	6139(1)	5913(3)	5706(2)	60(1)
C(5)	6584(1)	5330(4)	5581(2)	71(1)
C(6)	6961(1)	5616(4)	6047(2)	69(1)
C(7)	6902(1)	6473(3)	6635(2)	56(1)
C(8)	5998(1)	7464(2)	8234(1)	41(1)
C(9)	5580(1)	6747(3)	8050(2)	51(1)
C(10)	5296(1)	6137(3)	8571(2)	62(1)
C(11)	5420(2)	6247(4)	9296(2)	75(1)
C(12)	5828(2)	6941(4)	9504(2)	78(1)
C(13)	6110(1)	7531(3)	8981(2)	62(1)
C(14)	6278(1)	13684(3)	7586(2)	68(1)

C(15)	6634(2)	14221(4)	8134(3)	99(2)
C(16)	6696(2)	13188(4)	8680(2)	99(1)
C(17)	6586(2)	11931(4)	8328(2)	84(1)
C(18)	6402(1)	10098(3)	5558(2)	66(1)
C(19)	6898(2)	9715(4)	5347(2)	89(1)
C(20)	7203(2)	10873(6)	5586(3)	125(2)
C(21)	6950(1)	11514(4)	6159(2)	78(1)
C(22)	5227(1)	12292(3)	6441(2)	72(1)
C(23)	4812(2)	11953(7)	5946(4)	144(3)
C(24)	4701(2)	10564(6)	6093(4)	141(2)
C(25)	5103(1)	10001(4)	6447(4)	126(2)
Li	6093(2)	10814(4)	7010(2)	49(1)
O(1)	6291(1)	12249(2)	7682(1)	63(1)
O(2)	6452(1)	11147(2)	6096(1)	56(1)
O(3)	5426(1)	11068(2)	6685(1)	67(1)
Si	6375(1)	8405(1)	7534(1)	42(1)

Tab. A.4 Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA}^2 \times 10^3$ von 3·3 THF.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	43(2)	72(2)	72(2)	2(2)	-10(1)	-6(1)
C(2)	39(1)	43(1)	47(1)	11(1)	6(1)	2(1)
C(3)	46(2)	49(1)	49(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(4)	67(2)	62(2)	51(2)	-4(1)	0(1)	9(2)
C(5)	88(3)	74(2)	51(2)	-5(2)	14(2)	25(2)
C(6)	61(2)	84(2)	63(2)	7(2)	20(2)	28(2)
C(7)	43(2)	67(2)	59(2)	10(1)	7(1)	10(1)
C(8)	38(1)	36(1)	49(1)	3(1)	2(1)	8(1)
C(9)	39(2)	55(2)	57(2)	9(1)	0(1)	4(1)
C(10)	43(2)	58(2)	87(2)	23(2)	8(2)	2(1)
C(11)	83(3)	70(2)	72(2)	24(2)	25(2)	4(2)
C(12)	96(3)	85(2)	54(2)	10(2)	10(2)	-7(2)
C(13)	75(2)	61(2)	49(2)	0(1)	2(2)	-8(2)
C(14)	88(3)	39(2)	77(2)	-4(1)	-7(2)	5(1)
C(15)	121(4)	45(2)	130(3)	-3(2)	-45(3)	-7(2)
C(16)	130(4)	79(3)	86(3)	-10(2)	-31(3)	-9(2)
C(17)	114(3)	60(2)	77(2)	6(2)	-29(2)	-7(2)
C(18)	90(3)	65(2)	42(1)	6(1)	-7(2)	-21(2)
C(19)	111(3)	81(3)	77(2)	-14(2)	24(2)	1(2)
C(20)	65(3)	161(5)	150(4)	-71(4)	15(3)	-9(3)
C(21)	50(2)	77(2)	107(3)	-18(2)	17(2)	-16(2)

C(22)	68(2)	64(2)	82(2)	13(2)	1(2)	12(2)
C(23)	87(3)	166(5)	176(5)	90(5)	-55(4)	-33(3)
C(24)	121(5)	143(5)	157(5)	10(4)	-55(4)	-44(4)
C(25)	54(2)	62(2)	259(7)	8(3)	-24(3)	-14(2)
Li	45(3)	45(2)	57(3)	2(2)	-1(2)	-2(2)
O(1)	88(2)	40(1)	61(1)	-2(1)	-9(1)	-3(1)
O(2)	50(1)	57(1)	61(1)	2(1)	4(1)	-9(1)
O(3)	43(1)	51(1)	105(2)	11(1)	-10(1)	-1(1)
Si	36(1)	40(1)	49(1)	4(1)	-3(1)	-2(1)

Verbindung 3·(12-Krone-4)

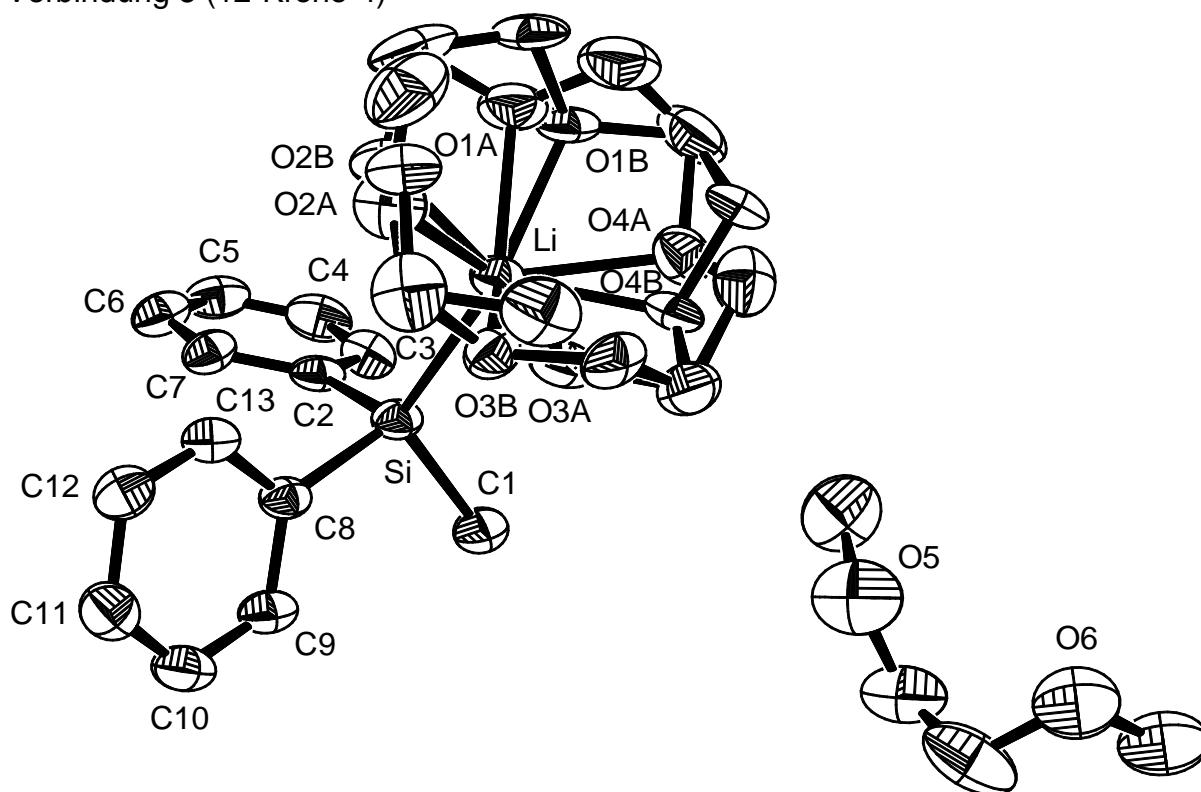


Abb. A.3 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung 3·(12-Krone-4) im Kristall (ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Tab. A.5 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 3·(12-Krone-4).

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	3736(4)	7852(4)	4882(3)	48(1)
C(2)	3698(3)	7647(3)	2441(3)	38(1)
C(3)	4129(4)	8955(4)	2786(4)	48(1)
C(4)	4796(4)	9457(4)	2065(4)	57(1)
C(5)	5069(4)	8678(4)	951(4)	51(1)
C(6)	4675(4)	7381(4)	579(3)	48(1)

C(7)	4011(3)	6885(4)	1314(3)	41(1)
C(8)	3110(3)	5304(3)	2914(3)	34(1)
C(9)	4141(3)	4894(4)	3426(3)	42(1)
C(10)	4376(4)	3629(4)	3021(3)	48(1)
C(11)	3602(4)	2727(4)	2084(3)	49(1)
C(12)	2575(4)	3097(4)	1544(3)	46(1)
C(13)	2342(3)	4346(4)	1955(3)	41(1)
C(14A)	-2461(14)	8213(13)	3283(11)	80(3)
C(14B)	-2568(9)	7363(8)	2348(9)	55(2)
C(15)	-1921(6)	6500(7)	1451(5)	78(2)
C(16A)	-2192(8)	4672(8)	2098(7)	42(2)
C(16B)	-2315(14)	5465(13)	1674(10)	86(4)
C(17)	-1427(6)	4247(5)	2802(5)	67(1)
C(18A)	-1632(10)	5548(11)	4816(8)	52(2)
C(18B)	-1892(11)	4976(10)	3958(11)	66(3)
C(19)	-1035(5)	6784(5)	5646(4)	59(1)
C(20A)	-1800(13)	7822(10)	5549(9)	59(2)
C(20B)	-2148(11)	8252(10)	5086(9)	64(3)
C(21)	-1862(6)	8970(6)	4334(5)	73(2)
C(22)	1013(6)	9526(6)	7915(5)	87(2)
C(23)	1799(6)	8979(5)	9439(5)	81(2)
C(24)	1163(4)	8292(5)	10165(6)	85(2)
C(25)	247(5)	9728(5)	11752(5)	77(2)
Li	-112(5)	6885(6)	3472(5)	38(1)
O(1A)	-1452(8)	8045(9)	3199(7)	44(2)
O(1B)	-1345(11)	7705(11)	2617(8)	61(3)
O(2A)	-1224(13)	5215(9)	2161(9)	64(3)
O(2B)	-1239(10)	5611(8)	1867(7)	43(2)
O(3A)	-873(7)	7712(7)	5159(5)	46(2)
O(3B)	-1010(7)	8352(7)	4936(5)	53(2)
O(4A)	-793(6)	5885(7)	4462(8)	50(2)
O(4B)	-764(6)	5233(7)	3811(6)	43(2)
O(5)	957(4)	8619(4)	8416(4)	95(1)
O(6)	-71(4)	8783(3)	10668(3)	82(1)
Si	2650(1)	7009(1)	3439(1)	35(1)

Tab. A.6 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **3**-(12-Krone-4).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	44(2)	54(2)	43(2)	15(2)	-9(2)	8(2)
C(2)	23(2)	51(2)	46(2)	26(2)	-6(1)	5(1)

C(3)	44(2)	45(2)	58(2)	22(2)	2(2)	9(2)
C(4)	48(2)	52(2)	81(3)	39(3)	-5(2)	4(2)
C(5)	38(2)	72(3)	60(3)	45(2)	-5(2)	-3(2)
C(6)	39(2)	66(3)	42(2)	27(2)	-7(2)	-3(2)
C(7)	34(2)	51(2)	37(2)	20(2)	-5(1)	-2(2)
C(8)	23(2)	48(2)	37(2)	23(2)	2(1)	4(1)
C(9)	34(2)	53(2)	43(2)	25(2)	-6(2)	3(2)
C(10)	38(2)	65(3)	56(2)	37(2)	3(2)	15(2)
C(11)	50(2)	51(2)	55(2)	28(2)	12(2)	12(2)
C(12)	49(2)	49(2)	42(2)	23(2)	0(2)	2(2)
C(13)	37(2)	46(2)	43(2)	21(2)	-5(2)	6(2)
C(14A)	69(8)	113(11)	92(10)	70(9)	3(7)	31(7)
C(14B)	48(5)	42(5)	67(6)	17(5)	-41(5)	-3(4)
C(15)	69(3)	123(5)	59(3)	58(4)	-26(3)	-5(4)
C(16A)	34(4)	39(4)	59(5)	30(4)	-14(4)	-15(4)
C(16B)	74(9)	105(10)	61(7)	23(7)	-18(6)	-18(7)
C(17)	64(3)	52(3)	76(3)	20(3)	2(3)	-9(2)
C(18A)	36(4)	92(7)	43(5)	44(6)	10(4)	4(4)
C(18B)	63(7)	70(7)	84(8)	53(7)	12(6)	6(5)
C(19)	46(2)	92(4)	47(2)	34(3)	2(2)	16(2)
C(20A)	52(6)	59(6)	60(6)	17(5)	7(5)	0(5)
C(20B)	54(7)	81(7)	66(6)	27(5)	1(4)	46(5)
C(21)	64(3)	72(3)	95(4)	36(3)	9(3)	40(3)
C(22)	100(4)	78(4)	91(4)	44(3)	7(3)	-1(3)
C(23)	75(3)	81(4)	95(4)	43(3)	-21(3)	10(3)
C(24)	43(2)	69(3)	154(5)	56(4)	1(3)	7(2)
C(25)	68(3)	76(3)	86(4)	36(3)	-30(3)	-14(3)
Li	29(3)	48(3)	45(3)	24(3)	1(2)	7(2)
O(1A)	22(4)	65(5)	53(5)	36(5)	-9(4)	2(3)
O(1B)	56(5)	91(7)	62(6)	52(6)	4(5)	23(4)
O(2A)	64(6)	53(6)	72(6)	24(4)	-3(5)	0(5)
O(2B)	37(4)	41(5)	52(4)	26(3)	-13(3)	-7(3)
O(3A)	31(4)	60(4)	55(3)	27(3)	-2(3)	21(3)
O(3B)	45(4)	57(4)	61(4)	27(3)	11(3)	12(3)
O(4A)	32(3)	72(5)	66(5)	45(4)	6(3)	14(3)
O(4B)	35(3)	59(4)	37(3)	22(3)	2(3)	5(3)
O(5)	98(3)	75(2)	107(3)	36(2)	-18(2)	-2(2)
O(6)	73(2)	80(2)	89(2)	35(2)	-15(2)	-6(2)
Si	24(1)	46(1)	38(1)	19(1)	-3(1)	3(1)

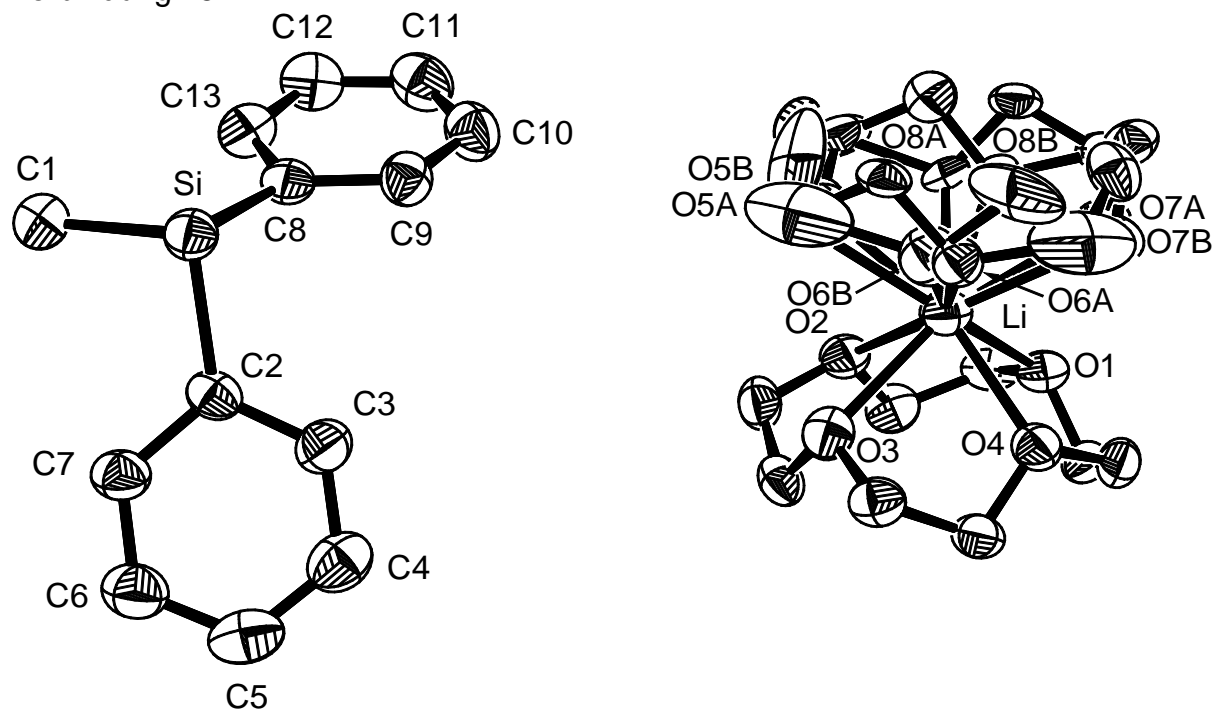
Verbindung **137**

Abb. A.4 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung **137** im Kristall (ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die Sauerstoffatome O5A, O5B, O7A und O7B sind durch andere Auslenkungsellipsoide teilweise oder vollständig verdeckt. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Tab. A.7 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **137**.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	7604(3)	2765(3)	3483(2)	54(1)
C(2)	6440(3)	4289(3)	3879(2)	37(1)
C(3)	5906(3)	4775(3)	4296(2)	46(1)
C(4)	5284(3)	5540(3)	3937(3)	52(1)
C(5)	5136(3)	5874(3)	3121(3)	55(1)
C(6)	5631(3)	5415(3)	2669(3)	55(1)
C(7)	6251(3)	4654(3)	3035(2)	43(1)
C(8)	6753(3)	2436(3)	4820(2)	38(1)
C(9)	6457(3)	2588(3)	5524(2)	43(1)
C(10)	6054(3)	1903(3)	5880(3)	53(1)
C(11)	5952(3)	994(3)	5547(3)	58(1)
C(12)	6232(3)	804(3)	4865(3)	56(1)
C(13)	6599(3)	1511(3)	4508(2)	47(1)
C(14)	-797(3)	1131(3)	6583(2)	48(1)
C(15)	-768(3)	1238(3)	5698(2)	50(1)
C(16)	464(3)	1575(3)	5113(2)	52(1)
C(17)	497(3)	2619(3)	5114(2)	47(1)

C(18)	1347(3)	3858(3)	6129(3)	48(1)
C(19)	589(3)	4073(3)	6519(2)	47(1)
C(20)	83(3)	3409(3)	7602(2)	48(1)
C(21)	-721(3)	2699(3)	7090(3)	46(1)
C(22)	3654(7)	2041(8)	7095(9)	139(4)
C(23A)	3721(10)	2707(10)	8745(9)	97(5)
C(23B)	3961(6)	2210(6)	7915(6)	41(2)
C(24)	3101(8)	3018(6)	8883(6)	126(4)
C(25A)	3039(7)	2258(8)	9297(6)	53(2)
C(25B)	2411(8)	1456(9)	9328(7)	54(3)
C(26)	1720(5)	871(5)	8899(4)	73(2)
C(27A)	2232(8)	290(6)	8543(6)	46(2)
C(27B)	2371(9)	-5(7)	7943(7)	62(3)
C(28)	2228(6)	-18(5)	7073(4)	85(2)
C(29A)	3557(10)	1303(12)	7171(10)	114(6)
C(29B)	2980(8)	338(7)	7054(6)	51(3)
Li	1474(5)	2014(5)	7167(4)	49(2)
O(1)	-185(2)	1833(2)	7199(2)	49(1)
O(2)	299(2)	1212(2)	5842(2)	48(1)
O(3)	1345(2)	2886(2)	5923(2)	49(1)
O(4)	876(2)	3486(2)	7287(2)	46(1)
O(5A)	2531(6)	1029(6)	6848(5)	60(2)
O(5B)	2697(7)	1292(5)	6719(4)	52(2)
O(6A)	3090(6)	2756(5)	7938(6)	44(2)
O(6B)	3143(8)	2618(6)	7764(6)	65(3)
O(7A)	1977(13)	1924(8)	8764(13)	41(3)
O(7B)	2116(15)	2298(8)	8829(13)	50(3)
O(8A)	1577(9)	598(8)	7940(7)	49(3)
O(8B)	1648(9)	427(8)	7606(7)	45(2)
Si	7476(1)	3362(1)	4461(1)	39(1)

Tab. A.8 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **137**.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	62(3)	54(3)	54(2)	7(2)	32(2)	14(2)
C(2)	29(2)	42(3)	31(2)	2(2)	6(2)	-3(2)
C(3)	43(3)	48(3)	45(2)	-1(2)	18(2)	7(2)
C(4)	38(3)	56(3)	55(3)	-8(2)	13(2)	2(2)
C(5)	44(3)	40(3)	73(3)	3(2)	15(3)	2(2)
C(6)	45(3)	59(3)	57(3)	16(2)	18(2)	5(2)
C(7)	35(2)	46(3)	45(2)	7(2)	12(2)	3(2)

C(8)	27(2)	46(3)	32(2)	1(2)	5(2)	3(2)
C(9)	43(2)	45(3)	39(2)	-5(2)	16(2)	-2(2)
C(10)	48(3)	66(3)	48(2)	6(2)	23(2)	-4(2)
C(11)	53(3)	60(4)	57(3)	9(3)	21(3)	-8(3)
C(12)	54(3)	50(3)	56(3)	-4(2)	17(2)	-5(2)
C(13)	42(2)	44(3)	50(2)	-6(2)	16(2)	-1(2)
C(14)	36(2)	42(3)	58(3)	10(2)	11(2)	-4(2)
C(15)	30(2)	56(3)	58(3)	-3(2)	13(2)	-6(2)
C(16)	48(3)	72(3)	37(2)	-5(2)	19(2)	3(3)
C(17)	38(2)	65(3)	35(2)	3(2)	13(2)	-2(2)
C(18)	47(3)	40(3)	58(3)	6(2)	23(2)	-3(2)
C(19)	49(3)	43(3)	44(2)	8(2)	16(2)	6(2)
C(20)	46(2)	60(3)	42(2)	-4(2)	21(2)	11(2)
C(21)	45(3)	49(3)	51(2)	9(2)	26(2)	14(2)
C(22)	47(5)	189(10)	183(9)	120(9)	52(6)	17(6)
C(23A)	75(9)	102(12)	108(11)	74(9)	32(9)	-7(8)
C(23B)	25(5)	51(6)	37(5)	14(4)	5(4)	7(4)
C(24)	117(7)	68(6)	96(6)	-32(5)	-50(6)	4(6)
C(25A)	40(6)	76(8)	37(5)	-3(6)	10(5)	-10(6)
C(25B)	37(6)	59(8)	56(6)	-5(7)	11(5)	12(6)
C(26)	73(4)	99(5)	66(4)	48(4)	46(4)	52(4)
C(27A)	49(6)	40(6)	50(6)	22(5)	21(6)	16(5)
C(27B)	68(8)	60(7)	55(7)	0(6)	24(7)	13(6)
C(28)	99(6)	64(5)	67(4)	-10(4)	11(4)	51(4)
C(29A)	37(8)	206(19)	121(12)	-79(13)	55(9)	-47(11)
C(29B)	49(6)	52(7)	63(6)	-8(5)	33(6)	-1(6)
Li	45(4)	51(5)	50(4)	7(3)	18(4)	8(4)
O(1)	41(2)	52(2)	50(2)	7(2)	14(2)	12(2)
O(2)	35(2)	59(2)	48(2)	6(1)	14(1)	8(1)
O(3)	39(2)	56(2)	48(2)	-6(2)	15(2)	-2(2)
O(4)	38(2)	56(2)	45(2)	8(1)	18(1)	5(1)
O(7A)	37(6)	29(8)	52(6)	3(7)	12(5)	-2(6)
O(7B)	53(7)	33(8)	48(5)	0(7)	7(5)	-12(7)
O(8A)	37(5)	46(5)	61(8)	-3(5)	19(5)	11(4)
O(8B)	39(5)	45(6)	50(7)	6(4)	18(5)	23(4)
Si	35(1)	43(1)	37(1)	-1(1)	13(1)	1(1)

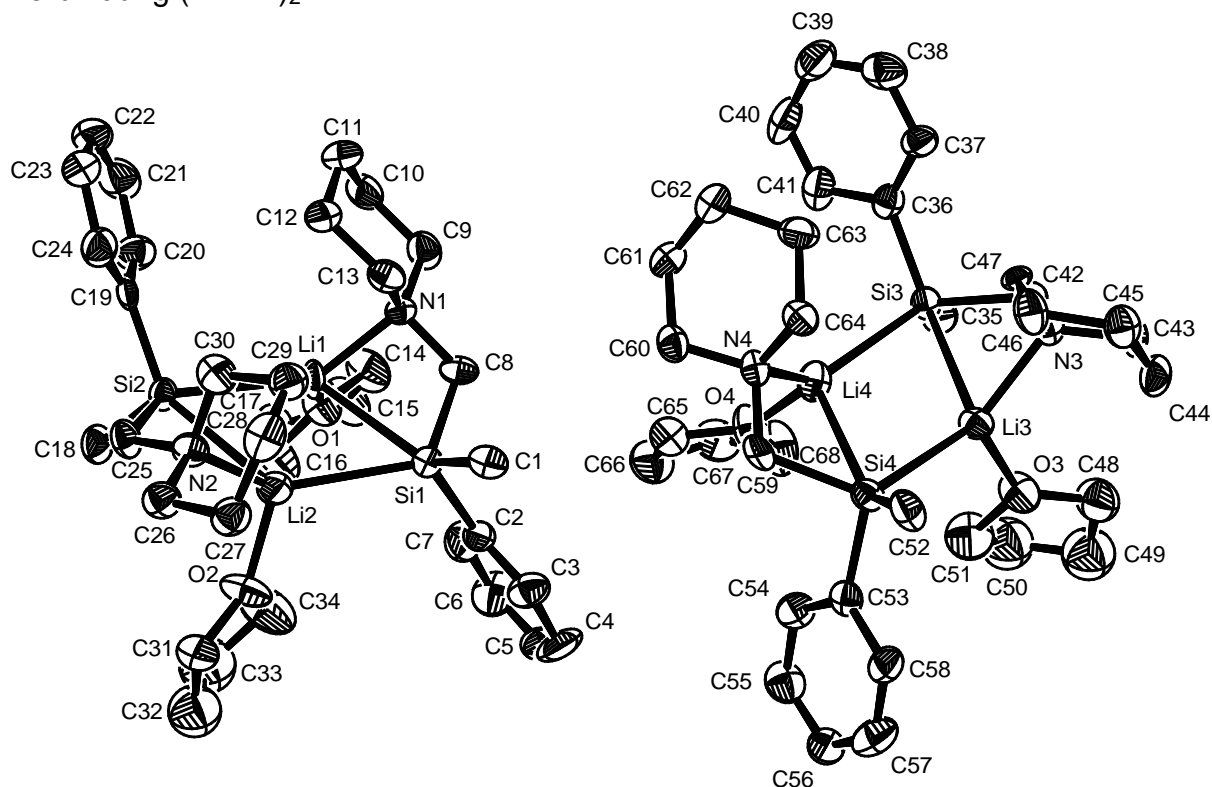
Verbindung (2·THF)₂

Abb. A.5 Thermische Auslenkungsellipsoide (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von Verbindung (2·THF)₂ im Kristall (ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit) mit Angabe des Nummerierungsschemas. Die Wasserstoffatome wurden teilweise der Übersicht halber weggelassen.

Tab. A.9 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von (2·THF)₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	8587(4)	7710(7)	3499(3)	39(2)
C(2)	7955(4)	5130(6)	3399(2)	35(2)
C(3)	8607(4)	4690(7)	3328(2)	46(2)
C(4)	8730(4)	3424(8)	3210(2)	63(2)
C(5)	8177(6)	2569(8)	3153(3)	57(3)
C(6)	7538(5)	2965(9)	3222(3)	64(2)
C(7)	7437(4)	4242(7)	3347(2)	54(2)
C(8)	7154(5)	7489(5)	3224(3)	34(2)
C(9)	6096(3)	8619(8)	3080(2)	44(2)
C(10)	5524(4)	9431(9)	3234(2)	49(2)
C(11)	5787(4)	10670(7)	3404(2)	59(2)
C(12)	6354(3)	10397(7)	3677(2)	41(2)
C(13)	6888(3)	9537(6)	3507(2)	36(2)
C(14)	5444(5)	5500(10)	3284(2)	61(3)
C(15)	5010(5)	4307(9)	3314(2)	66(3)
C(16)	4910(5)	4141(9)	3725(2)	67(3)

C(17)	5542(5)	4610(10)	3887(3)	83(3)
C(18)	5634(3)	6336(7)	4851(2)	42(2)
C(19)	5496(3)	9015(7)	4552(2)	33(2)
C(20)	4881(4)	8884(8)	4358(2)	46(2)
C(21)	4434(4)	9871(10)	4297(2)	59(2)
C(22)	4579(4)	11080(9)	4433(2)	57(2)
C(23)	5172(4)	11287(8)	4629(2)	53(2)
C(24)	5619(4)	10259(8)	4686(2)	45(2)
C(25)	6813(3)	8048(8)	4927(2)	36(2)
C(26)	8017(3)	8476(7)	5035(2)	38(2)
C(27)	8699(3)	8764(7)	4855(2)	41(2)
C(28)	8673(3)	10003(7)	4639(2)	48(2)
C(29)	8090(3)	9986(7)	4360(2)	41(2)
C(30)	7450(4)	9646(8)	4566(2)	41(2)
C(31)	7926(5)	4944(8)	4945(2)	64(2)
C(32)	7829(5)	3551(11)	4982(3)	87(3)
C(33)	7214(6)	3331(12)	4758(3)	103(4)
C(34)	7306(6)	4193(8)	4423(3)	79(3)
C(35)	8165(3)	6377(7)	712(2)	45(2)
C(36)	8033(3)	9094(7)	1001(2)	34(2)
C(37)	8166(3)	10316(7)	872(2)	39(2)
C(38)	7728(4)	11356(8)	925(2)	53(2)
C(39)	7125(4)	11188(10)	1108(2)	62(2)
C(40)	6959(4)	9941(10)	1232(2)	57(2)
C(41)	7406(4)	8928(8)	1188(2)	49(2)
C(42)	9355(3)	8085(7)	633(2)	33(2)
C(43)	10556(3)	8464(7)	516(2)	36(2)
C(44)	11241(3)	8751(7)	695(2)	43(2)
C(45)	11231(3)	10031(7)	913(2)	40(2)
C(46)	10642(3)	10023(8)	1195(2)	43(2)
C(47)	9978(3)	9676(6)	1003(2)	25(2)
C(48)	10429(5)	4957(8)	619(2)	63(2)
C(49)	10302(5)	3534(11)	596(3)	95(3)
C(50)	9689(6)	3353(11)	856(3)	96(3)
C(51)	9863(5)	4243(7)	1170(3)	76(3)
C(52)	11124(4)	7825(9)	2057(2)	42(2)
C(53)	10471(3)	5203(7)	2147(2)	32(2)
C(54)	9945(3)	4357(7)	2245(2)	41(2)
C(55)	10076(4)	3100(7)	2355(2)	51(2)
C(56)	10739(5)	2602(7)	2355(3)	51(3)

C(57)	11244(4)	3421(8)	2263(2)	57(2)
C(58)	11125(3)	4685(7)	2160(2)	42(2)
C(59)	9669(4)	7597(6)	2355(2)	29(2)
C(60)	8644(3)	8797(7)	2481(2)	37(2)
C(61)	8051(4)	9594(8)	2300(2)	47(2)
C(62)	8339(4)	10841(7)	2139(2)	48(2)
C(63)	8917(3)	10523(7)	1860(2)	44(2)
C(64)	9441(3)	9653(6)	2039(2)	37(2)
C(65)	7938(4)	5652(8)	2281(2)	43(2)
C(66)	7502(4)	4480(8)	2247(3)	63(2)
C(67)	7442(4)	4283(9)	1830(3)	64(2)
C(68)	8109(5)	4737(9)	1688(3)	72(3)
Li(1)	6343(6)	7138(15)	3814(3)	38(3)
Li(2)	7461(6)	6965(13)	4344(3)	42(3)
Li(3)	10003(5)	6976(11)	1216(3)	33(2)
Li(4)	8856(7)	7222(13)	1742(4)	42(3)
N(1)	6601(2)	8305(5)	3370(1)	30(1)
N(2)	7478(3)	8399(6)	4750(2)	35(1)
N(3)	10015(2)	8416(5)	807(1)	30(1)
N(4)	9140(3)	8466(5)	2188(1)	31(1)
O(1)	5771(2)	5639(5)	3646(1)	49(1)
O(2)	7626(3)	5336(6)	4593(2)	57(2)
O(3)	10141(3)	5316(5)	989(2)	51(2)
O(4)	8308(2)	5795(4)	1937(1)	49(1)
Si(1)	7767(1)	6814(2)	3601(1)	31(1)
Si(2)	6108(1)	7597(2)	4566(1)	29(1)
Si(3)	8659(1)	7636(2)	1000(1)	30(1)
Si(4)	10288(1)	6909(2)	1961(1)	32(1)

Tab. A.10 Anisotrope Auslenkungsparameter $\text{\AA}^2 \times 10^3$ von $(\mathbf{2}\text{-THF})_2$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	43(5)	34(4)	41(5)	5(4)	-4(4)	1(3)
C(2)	47(4)	31(4)	28(4)	-2(3)	-2(3)	8(3)
C(3)	42(4)	46(4)	50(5)	-8(4)	-10(4)	8(4)
C(4)	62(5)	58(5)	70(6)	-15(5)	-1(4)	38(5)
C(5)	81(8)	40(5)	51(6)	-1(4)	0(5)	20(5)
C(6)	77(6)	39(5)	75(7)	-9(5)	9(5)	-8(4)
C(7)	59(5)	45(5)	58(5)	2(4)	13(4)	-5(4)
C(8)	43(5)	14(4)	45(6)	3(3)	-3(4)	-3(3)
C(9)	34(4)	62(5)	35(4)	7(4)	-2(3)	1(3)

C(10)	51(5)	62(6)	35(5)	11(4)	-6(4)	9(4)
C(11)	74(6)	42(5)	62(6)	13(4)	16(5)	27(4)
C(12)	49(4)	35(4)	39(4)	0(3)	1(3)	10(3)
C(13)	37(4)	33(4)	38(4)	5(3)	-5(3)	-4(3)
C(14)	72(6)	71(6)	39(5)	-5(5)	-27(5)	-9(5)
C(15)	83(6)	63(6)	53(5)	3(5)	-18(5)	-37(5)
C(16)	80(6)	62(6)	58(6)	-2(5)	10(5)	-24(5)
C(17)	118(8)	80(7)	51(5)	20(5)	-24(5)	-52(6)
C(18)	39(4)	47(5)	40(4)	4(4)	14(3)	-4(3)
C(19)	33(3)	50(5)	16(3)	4(3)	8(3)	4(3)
C(20)	36(4)	49(5)	54(5)	3(4)	-2(4)	5(4)
C(21)	44(5)	79(7)	54(5)	14(5)	-4(4)	6(4)
C(22)	49(5)	59(6)	61(6)	18(5)	15(4)	20(4)
C(23)	64(5)	48(5)	46(5)	3(4)	7(4)	17(4)
C(24)	36(4)	57(5)	40(5)	-1(4)	3(3)	5(4)
C(25)	30(3)	49(5)	29(4)	6(4)	5(3)	-6(3)
C(26)	36(4)	40(4)	39(4)	-1(3)	-4(3)	1(3)
C(27)	38(4)	44(4)	41(4)	-4(4)	-3(3)	3(3)
C(28)	39(4)	53(5)	51(5)	-15(4)	2(3)	-8(4)
C(29)	42(4)	39(4)	40(4)	-1(4)	-1(3)	2(3)
C(30)	52(5)	32(4)	38(5)	-4(4)	-4(4)	-8(4)
C(31)	76(6)	60(6)	57(6)	20(5)	12(5)	23(5)
C(34)	120(8)	49(5)	69(6)	10(5)	-26(6)	-26(6)
C(35)	43(4)	41(4)	50(5)	4(4)	6(4)	3(3)
C(36)	28(3)	42(4)	33(4)	-4(3)	-1(3)	0(3)
C(37)	44(4)	41(4)	30(4)	-4(3)	-7(3)	13(3)
C(38)	64(5)	54(5)	41(5)	1(4)	-18(4)	8(4)
C(39)	63(5)	77(7)	46(5)	-11(5)	-2(4)	31(5)
C(40)	36(4)	85(7)	51(5)	-18(5)	9(4)	12(4)
C(41)	38(4)	71(6)	38(4)	-5(4)	4(3)	-1(4)
C(42)	29(3)	38(4)	33(4)	9(4)	2(3)	4(3)
C(43)	32(3)	47(4)	28(4)	0(3)	12(3)	-3(3)
C(44)	26(4)	60(5)	44(4)	5(4)	10(3)	-1(3)
C(45)	33(3)	48(5)	40(4)	0(4)	1(3)	-10(3)
C(46)	48(4)	57(5)	25(4)	-3(4)	1(3)	-9(4)
C(47)	30(3)	24(4)	22(4)	-3(3)	-1(3)	13(3)
C(48)	85(6)	58(6)	46(5)	-5(4)	1(5)	6(5)
C(51)	111(8)	25(4)	91(7)	-7(5)	23(6)	-7(5)
C(52)	35(4)	57(4)	34(5)	13(4)	-2(3)	-10(4)
C(53)	30(3)	44(4)	23(3)	-4(3)	-7(3)	-3(3)

C(54)	34(4)	44(4)	45(4)	-2(4)	-5(3)	-1(3)
C(55)	63(5)	37(5)	52(5)	0(4)	4(4)	-9(4)
C(56)	61(6)	26(5)	65(6)	16(4)	23(5)	3(4)
C(57)	55(5)	49(5)	68(5)	-13(4)	1(4)	17(4)
C(58)	45(4)	38(4)	42(4)	-5(3)	8(3)	7(3)
C(59)	30(4)	45(5)	12(4)	2(3)	-13(3)	-6(3)
C(60)	44(4)	41(4)	26(4)	-1(3)	2(3)	-2(3)
C(61)	38(4)	53(5)	50(5)	4(4)	8(4)	15(4)
C(62)	45(4)	50(5)	48(5)	-2(4)	13(4)	11(4)
C(63)	56(5)	36(4)	40(4)	5(3)	-5(3)	10(3)
C(64)	42(4)	36(4)	33(4)	3(3)	-1(3)	-1(3)
C(65)	40(4)	44(5)	45(5)	-1(4)	-6(4)	-11(4)
C(66)	60(5)	56(5)	74(6)	11(5)	5(4)	-13(4)
C(67)	68(5)	54(5)	71(6)	2(5)	-7(5)	-9(4)
C(68)	94(7)	67(6)	54(6)	-13(5)	13(5)	-30(5)
Li(1)	34(7)	66(8)	14(6)	-5(7)	2(5)	6(6)
Li(2)	46(7)	48(8)	32(7)	-2(6)	-6(5)	14(6)
Li(3)	41(6)	25(6)	32(6)	-1(5)	-2(5)	-1(5)
Li(4)	42(8)	46(7)	38(8)	-8(7)	5(6)	-3(6)
N(1)	30(3)	31(3)	30(3)	1(2)	-1(2)	7(2)
N(2)	28(3)	46(4)	31(3)	0(3)	-10(2)	4(3)
N(3)	22(3)	39(3)	28(3)	2(3)	-2(2)	-3(2)
N(4)	35(3)	32(3)	25(3)	-2(2)	4(2)	-7(2)
O(1)	56(3)	51(3)	42(3)	-3(3)	-7(3)	-14(2)
O(2)	68(4)	48(4)	55(4)	16(3)	-28(3)	3(3)
O(3)	84(4)	30(3)	39(3)	-8(3)	1(3)	-5(3)
O(4)	61(3)	49(3)	36(3)	-4(2)	14(2)	-26(2)
Si(1)	32(1)	31(1)	30(1)	1(1)	2(1)	3(1)
Si(2)	24(1)	36(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Si(3)	22(1)	41(1)	27(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
Si(4)	33(1)	34(1)	28(1)	3(1)	-4(1)	-1(1)

Daten der Quantenchemischen Berechnungen

Hinweis: Die Ausgabe Dateien aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen befinden sich auf einer beigefügten **CD ROM** im Rückumschlag. Im Sinne einer eindeutigen Nomenklatur wurden die Dateien dabei auf Basis der zugrunde liegenden Struktur, der verwendeten Methode und der Art der Berechnung benannt. In Einzelfällen konnten keine stationären Punkte lokalisiert werden oder die zu einer Optimierung gehörige Frequenz-Rechnung wies noch imaginäre Frequenzen auf.

Tab. A.11 Auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau optimierte Silyl-Anionen unter Angabe der absoluten Energien.

Modell	Typ	Solvens	absolute Energie [a.u.]		Dateiname(n)	Datei- Ordner
			unkorrigiert	nullpunktskorrigiert		
Me ₃ Si ⁻	Opt	–	–409.248423	–409.141066	Me3Si_B3.log Me3Si_B3_Freq.log	Me3Si
			TS	–409.172879	–409.065709	
	Opt	H ₂ O	–409.330826	–409.222504	Me3Si_B3_H2O.log Me3Si_B3_H2O_Freq.log	
			TS	–409.256880	–409.148571	
	Opt	THF	–409.319969	–409.211778	Me3Si_B3_THF.log Me3Si_B3_THF_Freq.log	
			TS	–409.245794	–409.137552	
(H ₃ Si) ₃ Si ⁻	Opt	–	–1163.435550	–1163.361467	H3Si3Si_B3.log H3Si3Si_B3_Freq.log	H3Si3Si
			TS	–1163.407981	–1163.333657	
	Opt	H ₂ O	–1163.500950	–1163.427556	H3Si3Si_B3_H2O.log H3Si3Si_B3_H2O_Freq.log	
			TS	–1163.476312	–1163.402657	
	Opt	THF	–1163.492787	–1163.419265	H3Si3Si_B3_THF.log H3Si3Si_B3_THF_Freq.log	
			TS	–1163.467709	–1163.393776	
(NC) ₃ Si ⁻	Opt	–	–568.143881	–568.119115	NC3Si_B3.log	NC3Si
		H ₂ O	–568.219377	–568.194685	NC3Si_B3_H2O.log NC3Si_B3_H2O_Freq.log	
		THF	–568.209988	–568.185266	NC3Si_B3_THF.log NC3Si_B3_THF_Freq.log	
(HCC) ₃ Si ⁻	Opt	–	–519.796039	–519.741378	HCC3Si_B3.log	HCC3Si
		H ₂ O	–519.886936	–519.831958	HCC3Si_B3_H2O.log HCC3Si_B3_H2O_Freq.log	
		THF	–519.874181	–519.819204	HCC3Si_B3_THF.log HCC3Si_B3_THF_Freq.log	
Ph ₂ MeSi ⁻	Opt	–	–792.751009	–792.534805	Ph2MeSi_B3.log Ph2MeSi_B3_Freq.log	Ph2MeSi
			–792.739627	–792.522283	Ph2MeSi_abs_B3_Turbo.xyz Ph2MeSi_abs_B3_Freq_Turbo.log Ph2MeSi_abs_B3_Energy_Turbo.log	
	–792.739237	–792.521936	Ph2MeSi_lok_B3_Turbo.xyz Ph2MeSi_lok_B3_Freq_Turbo.log			

		Ph2MeSi_lok_B3_Energy_Turbo.log		
	H ₂ O ^a	-792.830888 ^a	-792.614699 ^a	Ph2MeSi_B3_H2O.log Ph2MeSi_B3_H2O_Freq.log
	THF	-792.819559	-792.603252	Ph2MeSi_B3_THF.log Ph2MeSi_B3_THF_Freq.log
(Me ₃ Si) ₃ Si ⁻	Opt	-1517.358237	-1517.023598	Me3Si3Si_B3.log
	TS	-1517.342149	-1517.007164	Me3Si3Si_B3_TS.log
	Opt	-1517.421225	-1517.085627	Me3Si3Si_B3_H2O.log Me3Si3Si_B3_H2O_Freq.log
	TS	-1517.400154 ^b	-1517.065074 ^b	Me3Si3Si_B3_H2O_TS.log Me3Si3Si_B3_H2O_TS_Freq.log
	Opt	-1517.412264	-1517.076753	Me3Si3Si_B3_THF.log Me3Si3Si_B3_THF_Freq.log
	TS	-1517.389443 ^b	-1517.054594 ^b	Me3Si3Si_B3_THF_TS.log Me3Si3Si_B3_THF_TS_Freq.log

^aBei der auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau optimierten Struktur von Ph2MeSi⁻ unter Berücksichtigung des Solvens H₂O konnte in der anschließenden Frequenzberechnung eine imaginäre Frequenz festgestellt werden. Mehrere Versuche diese negative Frequenz zu entfernen misslangen. Jedoch war die erhaltene Struktur in ihrer Konformation identisch zu den Ergebnissen der Berechnungen in der Gasphase und unter Berücksichtigung von THF, welche in ihren Frequenzberechnungen als Minima identifiziert wurden; ^bBei den Optimierungen der Übergangszustände von (Me₃Si)₃Si⁻ unter Berücksichtigung der Solventien H₂O und THF konnte keine vollständige Konvergenz erreicht werden. Jedoch zeigten anschließende Frequenzberechnungen, dass die erhaltenen Strukturen Übergangszustände mit einer signifikanten imaginären Frequenz in Richtung des korrekten Reaktionspfades waren. Darüber hinaus waren die Übergangszustände identisch in ihrer Konformation zu den Ergebnissen der Berechnung in der Gasphase, welche als Übergangszustand identifiziert werden konnte.

Tab. A.12 Auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau optimierte Silyl-Anionen unter Angabe der absoluten Energien.

Modell	Typ	Solvens	absolute Energie [a.u.]		Dateiname(n)	Datei- Ordner
			unkorrigiert	nullpunktskorrigiert		
Me ₃ Si ⁻	Opt	–	-408.229992	-408.120103	Me3Si_MP2.log Me3Si_MP2_Freq.log	Me3Si
			TS	-408.152712	-408.042536	
	Opt	H ₂ O	-408.229208	-408.119363	Me3Si_MP2_H2O.log Me3Si_MP2_H2O_Freq.log	
	Opt	THF	-408.302741	-408.192027	Me3Si_MP2_THF.log Me3Si_MP2_THF_Freq.log	
(H ₃ Si) ₃ Si ⁻	Opt	–	-1161.244236	-1161.167820	H3Si3Si_MP2.log H3Si3Si_MP2_Freq.log	H3Si3Si
			TS	-1161.218291	-1161.141276	
	Opt	H ₂ O	-1161.310733 ^a	-1161.234240 ^a	H3Si3Si_MP2_H2O.log H3Si3Si_MP2_H2O_Freq.log	
	Opt	THF	-1161.302394 ^a	-1161.225989 ^a	H3Si3Si_MP2_THF.log H3Si3Si_MP2_THF_Freq.log	
(NC) ₃ Si ⁻	Opt	–	-566.889644	-566.866252	NC3Si_MP2.log NC3Si_MP2_Freq.log	NC3Si
		H ₂ O	-566.964266	-566.940722	NC3Si_MP2_H2O.log NC3Si_MP2_H2O_Freq.log	
		THF	-566.955062	-566.931525	NC3Si_MP2_THF.log NC3Si_MP2_THF_Freq.log	
(HCC) ₃ Si ⁻	Opt	–	-518.556136	-518.503097	HCC3Si_MP2.log HCC3Si_MP2_Freq.log	HCC3Si

		H ₂ O	-517.808320 ^a	-518.596038 ^a	HCC3Si_MP2_H2O.log HCC3Si_MP2_H2O_Freq.log	
		THF	-517.794523 ^a	-518.582924 ^a	HCC3Si_MP2_THF.log HCC3Si_MP2_THF_Freq.log	
Ph ₂ MeSi ^{-b}	Opt	-	-790.551695	- ^b	Ph2MeSi_MP2.log	
		H ₂ O	-790.633851	- ^b	Ph2MeSi_MP2_H2O.log	Ph2MeSi
		THF	-790.622109	- ^b	Ph2MeSi_MP2_THF.log	
(Me ₃ Si) ₃ Si ^{-b}	Opt	-	-1513.870177	- ^b	Me3Si3Si_MP2.log	
		TS	-1513.850488	- ^b	Me3Si3Si_MP2_TS.log	Me3Si3Si
	Opt	H ₂ O	-1513.934091	- ^b	Me3Si3Si_MP2_H2O.log	
	Opt	THF	-1513.924982 ^c	- ^b	Me3Si3Si_MP2_THF.log	

^aBei den auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau optimierten Strukturen von (H₃Si)₃Si⁻ und (HCC)₃Si⁻ unter Berücksichtigung der Solventien H₂O und THF konnten in den jeweiligen anschließenden Frequenzberechnung je eine imaginäre Frequenz festgestellt werden. Mehrere Versuche diese negativen Frequenzen zu entfernen misslangen. Jedoch waren die erhaltene Strukturen in ihrer Konformation identisch zu den Ergebnissen der Berechnungen in der Gasphase und den Ergebnissen auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau erhaltenen Konformeren, welche in ihren Frequenzberechnungen als Minima identifiziert wurden;

^bBei den auf dem MP2/6-31+G(d)-Niveau optimierten Strukturen Ph₂MeSi⁻ und (Me₃Si)₃Si⁻ konnten keine Nullpunktsenergien bestimmt werden, da die erforderlichen Frequenzberechnungen mit der zur Verfügung stehenden Rechnerleistung nicht durchgeführt werden konnten. Jedoch waren die erhaltenen Strukturen in ihrer Konformation identisch mit den entsprechenden auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau erhaltenen Konformeren der beiden Systeme, die per Frequenzberechnung als Minima identifiziert werden konnten; ^cBei der Optimierung des Grundzustandes von (Me₃Si)₃Si⁻ unter Berücksichtigung der Solvens THF konnte keine vollständige Konvergenz erreicht werden. Die Struktur war jedoch in ihrer Konformation identisch mit anderen auf diesem Niveau berechneten Systemen und auch zu auf den B3LYP/6-31+G(d)-Niveau erhaltenen Systemen.

Tab. A.13 Im Rahmen der Untersuchung zur Enantiomerisierung von Silyllithiumverbindungen optimierte Strukturen und zugehörige absolute Energien [B3LYP/6-31+G(d)-Niveau].

Modell	Typ	absolute Energie [a.u.]		Dateiname(n)	Datei-Ordner
		unkorrigiert	nullpunktskorrigiert		
[Li(OMe ₂) ₄] ⁺	Opt	-627.593779	-627.264759	LiOMe24_B3.log	
Me ₂ O	Opt	-155.033689	-154.953662	Me2O_B3.log	
Me ₃ SiLi(OMe ₂) ₃	Opt	-881.933945	-881.577469	Me3SiLiOMe23_B3.log	
Me ₃ Si ⁻	Opt	-409.248423	-409.141066	Me3Si_B3.log Me3Si_B3_Freq.log	Enantio-merisierung
	TS	-409.172879	-409.065709	Me3Si_B3_TS.log	
	Opt	-472.538281	-472.291132	LiOMe23_B3.log	
[Me ₃ SiLi(OMe ₂) ₃][Li(OMe ₂) ₃] ⁺	Opt	-1354.496253	-1353.892314	144_B3.log	
[Me ₃ SiLi(OMe ₂) ₃][Li(OMe ₂) ₃] ⁺	TS	-1354.436859	-1353.834287	145_B3.log	

Lebenslauf

Name Dominik Alexander Auer
Geburtsdatum 24.07.1974
Geburtsort Würzburg
Vater Dr. Helmut Auer (Zahnarzt)
Mutter Dr. Gurla Auer-Doinet (Ärztin)
Geschwister Vivian Verena, geb. 18.09.1976

Schulbildung

09/1980-07/1984 Johannes-Kepler-Volksschule Würzburg
09/1984-07/1985 Goethe-Volksschule Würzburg (Hauptschule)
09/1985-06/1994 Matthias-Grünwald-Gymnasium Würzburg
08/1991-07/1992 Pittsford Sutherland High School im Rahmen des Partnerstadt-Austauschprogramms Würzburg-Rochester (NY,USA)
06/1994 Abiturprüfung mit Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Universitätslaufbahn

11/1994-10/1996 Grundstudium an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Studiengang „Chemie Diplom“
11/1996 Diplom-Vorprüfung
11/1996-01/1999 Hauptstudium Universität Würzburg
02/1999 Diplom-Hauptprüfung (mündlicher Teil)
03-12/1999 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. C. Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Thema: *Experimentelle und theoretische Studien an Silyllithiumverbindungen*)
09/1999 Abschluß des Studiums mit der Diplomprüfung im Studiengang Chemie, Gesamtnote: Sehr Gut

Seit 01/2000 Bearbeitung der Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Carsten Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Berufliche Tätigkeit

05/1998-07/1998 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg

04/1999-12/1999 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg

01/2000-03/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg

04/2001-03/2004 Stipendiat des Graduiertenkollegs 690 „Elektronendichte: Theorie und Experiment“

Würzburg, den 27.10.04

(Dominik Auer)

**Wissenschaftliche Publikationen und
Posterpräsentationen im Rahmen dieser Arbeit**

a) Veröffentlichungen

- 1) *Crystal Structures and ^{29}Si NMR Calculations of Amino-Functionalized Silyllithium Compounds*: C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 4, 1013-1018.
- 2) *Synthesis of a highly enantiomerically enriched silyllithium compound*: C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 766-767.
- 3) *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.
- 4) *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.
- 5) *Understanding Substituent Effects on ^{29}Si Chemical Shifts and Bonding in Disilenes. A Quantum Chemical Analysis*: D. Auer, C. Strohmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, 22, 2442-2449.
- 6) *“Unexpected” ^{29}Si NMR Chemical Shifts in Heteroatom-Substituted Silyllithium Compounds: A Quantum-Chemical Analysis*: D. Auer, M. Kaupp, C. Strohmann, *Organometallics*, **2004**, 23, 3647-3655.

b) Poster

- 1) C. Strohmann, M. Kaupp, O. J. Ulbrich, D. Auer, *33th Organosilicon Symposium*, Saginaw (USA), **2000**, Poster PA-6.
- 2) D. Auer, M. Kaupp, O. J. Ulbrich, C. Strohmann, *34th International Conference on Coordination Chemistry*, Edinburgh (UK), **2000**, Poster 704.
- 3) D. Auer, M. Kaupp, O. J. Ulbrich, C. Strohmann, *9th International Conference on Inorganic Ring Systems*, Saarbrücken (Germany), **2000**, Poster 68.
- 4) D. Auer, M. Kaupp, O. J. Ulbrich, C. Strohmann, *9th International Conference on Inorganic Ring Systems*, Saarbrücken (Germany), **2000**, Poster 69.
- 5) D. Auer, C. Strohmann, *4. Workshop des GDCh-Jungchemikerforums*, Leipzig (Germany), **2001**, P21.
- 6) D. Auer, C. Strohmann, *34th Organosilicon Symposium*, White Plains (USA), **2001**, Poster PS2-32.
- 7) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, *34th Organosilicon Symposium*, White Plains (USA), **2001**, Poster PS2-33.
- 8) D. Auer, C. Strohmann, *6th International Symposium on Carbanion Chemistry*, Marburg (Germany), **2001**, Poster PP 1.
- 9) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, *6th International Symposium on Carbanion Chemistry*, Marburg (Germany), **2001**, Poster PP 2.
- 10) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, *1st European Silicon Days*, Munich (Germany), **2001**, Poster P 46.
- 11) D. Auer, C. Strohmann, *1st European Silicon Days*, Munich (Germany), **2001**, Poster P 49.
- 12) D. Auer, C. Strohmann, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, Würzburg (Germany), **2001**, WÖHLER-013.
- 13) J. Hörnig, D. Auer, C. Strohmann, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, Würzburg (Germany), **2001**, WÖHLER-011.

- 14) J. Hörnig, D. Auer, V. Fraaß, C. Strohmann, *Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums*, Aachen (Germany), **2002**, P52.
- 15) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, *35th International Conference on Coordination Chemistry*, Heidelberg (Germany), **2002**, Poster P 3.004.
- 16) D. Auer, J. Hörnig, C. Strohmann, *XIIIth International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Guanajuato (Mexico), **2002**, P1-11.
- 17) D. Auer, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, C. Strohmann, *Conference on Electron Density: Measurement, Calculation, Application*, Würzburg (Germany), **2002**, P3.02.
- 18) D. Auer, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, C. Strohmann, *2nd European Silicon Days*, Munich (Germany), **2003**, P150.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Lithiosilane mit stereogenen Silicium-Zentren:
Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten**

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 27.10.04

(Dominik Auer)

