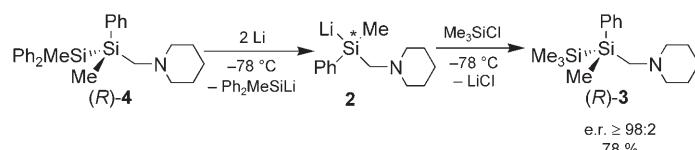


Ein hoch enantiomerenangereichertes Lithiosilan durch selektive Spaltung einer Silicium-Phenyl-Bindung mit Lithium**

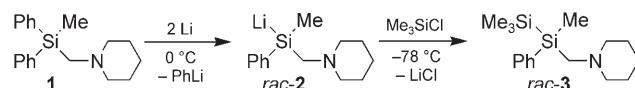
Carsten Strohmann,* Christian Däschlein, Marco Kellert und Dominik Auer

Präparative Zugänge zu enantiomerenangereicherten Lithiosilanen^[1,2] sind sehr eingeschränkt und benötigen in der Regel einen aromatischen Substituenten am Silicium.^[3] Wir berichteten vor kurzem über die selektive Spaltung der Silicium-Phenyl-Bindung in einem Diphenyl(aminomethyl)silan mit Lithiummetall (Schema 1).^[4] Aufbauend auf diesem Ergebnis haben wir uns die Frage gestellt, ob diese Reaktion auch zur Synthese hoch enantiomerenangereicherter Lithiosilane eingesetzt werden kann. Besonders attraktiv erschien dieser neue selektive Reaktionstyp zur Synthese eines enantiomerenangereicherten Lithiosilans, das nicht mit Arylgruppen substituiert ist. Es war aber nicht eindeutig, ob eine Si-Ph-Bindung unter Erhaltung der Stereoinformation am Si-Zentrum mit Li-

Das von uns in früheren Arbeiten vorgestellte enantiomerenreine Disilan (*R*)-4 kann durch Spaltung der Si-Si-Bindung mit Lithium in das enantiomerenreine Lithiosilan 2 überführt werden (Schema 2).^[2c] Nach anschließender Abfangreaktion mit Me₃SiCl erhält man das enantiomerenreine



Schema 2. Synthese von (*R*)-3 durch Spaltung der Si-Si-Bindung in (*R*)-4 mit Lithium.



Schema 1. Selektive Spaltung einer Silicium-Phenyl-Bindung im Diphenylsilan 1 mit Lithium unter Bildung des Disilans *rac*-3.

thium gespalten werden kann. Hier beschreiben wir die Synthese des hoch enantiomerenangereicherten Lithiosilans 5 (siehe Schema 3) durch Spaltung einer Si-Ph-Bindung sowie Umsetzungen von 5 zu hoch enantiomerenangereicherten Oligosilanen.

Alkylsubstituierte Oligosilane mit vier oder mehr verknüpften Si-Zentren mit *trans*-Konformation sind gesuchte Modellsysteme zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften entsprechender Polysilane. Derartige Oligosilane sind bisher strukturell nicht ausreichend charakterisiert – und hoch enantiomerenangereicherte Systeme mit stereogenem Si-Zentrum wurden bis heute strukturell überhaupt nicht untersucht.^[5,6]

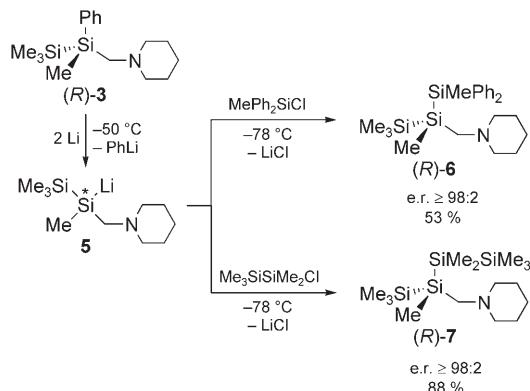
Disilan (*R*)-3 unter Retention der Konfiguration über beide Reaktionsschritte.^[2c] (*R*)-3 enthält sowohl eine Si-Si-Bindung als auch eine Si-Ph-Bindung als potenzielle Reaktionsstellen für Umsetzungen mit Lithiummetall. In ersten Umsetzungen von *rac*-3 mit Lithium bei 0°C in THF wurde selektiv die Si-Ph-Bindung unter Bildung von *rac*-5 gespalten und durch anschließende Reaktion mit Ph₂MeSiCl das racemische Trisilan *rac*-6 erhalten. Um das entsprechende hoch enantiomerenangereicherte Lithiosilan 5 herzustellen und unter Erhaltung der Stereoinformation umsetzen zu können, muss es eine ausreichend hohe konfigurative Stabilität in Lösung aufweisen. Aus früheren experimentellen Arbeiten war bekannt, dass das hoch enantiomerenangereicherte Lithiosilan 2 innerhalb weniger Stunden bei Temperaturen über 0°C racemisiert, weshalb dessen Synthese bei -78°C durchgeführt wurde.^[2c,7] Um nun die konfigurative Stabilität von 5 im Vergleich zu 2 abschätzen zu können, wurden – begleitend zu den experimentellen Arbeiten – mithilfe quantenchemischer Rechnungen [MP2/6-31 + G(d)] die Inversionsbarrieren für einen Inversionsprozess über ein formal freies Silylanion in der Gasphase anhand zweier Modellsysteme bestimmt.^[8] Die Modellverbindung Me₂PhSi⁻ (Modellsystem für 2) ist mit einer Inversionsbarriere von 135 kJ mol⁻¹ geringfügig konfigurativer stabiler als die Modellverbindung Me₂(H₃Si)Si⁻ (Modellsystem für 5) mit 125 kJ mol⁻¹.^[9] Somit kann im Experiment auch bei 5 von keiner stabilen Konfiguration bei Temperaturen über 0°C ausgegangen werden. Deshalb wurde die Spaltung der Si-C-Bindung von (*R*)-3 zunächst bei -78°C angesetzt, wobei allerdings keine Umsetzung zu beobachten war. Erst ab einer Temperatur von -50°C wurde die Si-C-Bindung in (*R*)-3 vollständig gespalten. Nach fünf Stunden Reaktionszeit wurde 5 bei -78°C mit Ph₂MeSiCl bzw. Me₃SiSiMe₂Cl versetzt, wodurch die Silane (*R*)-6 und (*R*)-7 nach Aufarbeitung mit Ausbeuten von 53% bzw. 88% und

[*] Dr. C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, Dr. D. Auer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-Mail: mail@carsten-strohmann.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Wacker Chemie AG für die Ausstattung mit speziellen Chemikalien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Enantiomerenverhältnissen von $\geq 98:2$ erhalten wurden (Schema 3).



Schema 3. Selektive Spaltung der Silicium-Phenyl-Bindung im Phenylsilan (*R*)-3 mit Lithium sowie Synthese des Trisilans (*R*)-6 und des Tetrasilans (*R*)-7.

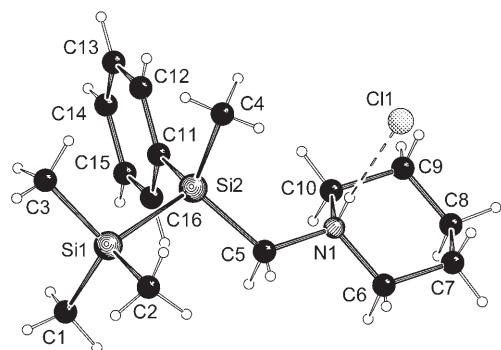


Abbildung 1. Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R*)-3-HCl im Kristall (Schakal-Darstellung; Molekül 1 von zwei Molekülen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si1-Si2 2.346(4), Si2-C4 1.884(7), Si2-C5 1.896(7).

Die absolute Konfiguration von (*R*)-3 wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Hydrochlorids (*R*)-3-HCl bestimmt (Abbildung 1).^[10] Die absolute Konfiguration von (*R*)-7 konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (*R*)-7-H₂SO₄ aufgeklärt werden (Abbildung 2).^[10] Die Reaktion von (*R*)-3 zu (*R*)-7 (Spaltung und Abfangreaktion) verläuft somit insgesamt unter Retention der Konfiguration am Si-Zentrum. Für die Umsetzung des enantiomerenreinen Lithiosilans 5 mit MePh₂SiCl zur enantiomerenreinen Verbindung 6 schlagen wir den identischen Reaktionsverlauf vor, sodass sich für das entsprechende Reaktionsprodukt ebenfalls *R*-Konfiguration ergibt.

Sowohl (*R*)-3-HCl als auch (*R*)-7-H₂SO₄ kristallisieren aus Et₂O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁, wobei jeweils zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten sind. Die Si-Si-Abstände liegen mit Werten zwischen 2.342(2) und 2.371(2) Å im üblichen Bereich. Das Tetrasilan (*R*)-7-H₂SO₄ weist für beide Moleküle eine all-trans-Konformation der Si-Zentren auf [Torsionswinkel: Si1-Si2-Si3-Si4 = 176.62(7)°, Si5-Si6-Si7-Si8 174.65(7)°]. Eine he-

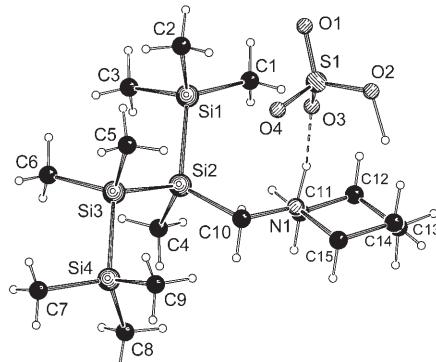


Abbildung 2. Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R*)-7-H₂SO₄ im Kristall (Schakal-Darstellung; Molekül 1 von zwei Molekülen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Si2 2.3683(19), Si2-C4 1.890(5), Si2-C10 1.915(5), Si2-Si3 2.3508(18), Si3-Si4 2.350(2); C4-Si2-C10 107.6(2), C4-Si2-Si3 107.80(17), C10-Si2-Si3 103.88(15), Si3-Si2-Si1 110.80(7), Si4-Si3-Si2 111.94(7), N1-C10-Si2 119.6(3), Si1-Si2-Si3-Si4 = 176.62(7).

ligeale Konformation – induziert durch das definierte stereogene Zentrum –, wie sie für chirale Polysilane diskutiert wird, kann für das Tetrasilan (*R*)-7-H₂SO₄ somit im Kristall nicht beobachtet werden.^[5]

Es ist bekannt, dass Poly- und Oligosilane intensive Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich aufweisen, die von ihren besonderen elektronischen Eigenschaften (Delokalisierung der bindenden σ -Elektronen entlang des Siliciumgerüsts) hervorgerufen werden.^[5,6,11] Neuere Studien an linearen Oligosilanen zeigen, dass diese Delokalisierung bei Vorliegen einer *anti*-Konformation am effektivsten ist.^[12] Für das Salz des Tetrasilans (*R*)-7 wird eine derartige *anti*-Konformation im Festkörper beobachtet. Auch wenn man nicht sicher davon ausgehen kann, dass in Lösung ebenfalls die *anti*-Konformation vorherrscht, zeigt das UV-Absorptionspektrum von (*R*)-7 (293 K, Cyclohexan) ein Maximum bei 232 nm. (*R*)-7 weist somit ein UV-Absorptionsspektrum im gleichen Absorptionsbereich auf, wie der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang des Tetrasilans Si₄Me₁₀ bei 293 K (233 nm).^[13,14] In weiteren Untersuchungen versuchen wir zurzeit, den Einfluss einer Kettenverlängerung sowie einer Protonierung am Stickstoffzentrum auf die Konformation und das daraus resultierende elektronische Verhalten aufzuklären.

Erstmals ließ sich durch Spaltung einer Si-C-Bindung ein hoch enantiomerenangereichertes Lithiosilan synthetisieren. Mit diesem neuen präparativen Zugang wurde das erste nicht arylsubstituierte hoch enantiomerenangereicherte Lithiosilan 5 erhalten. Bindungsspaltung und Umsetzungen mit Chlorsilanen verlaufen insgesamt unter Retention der Konfiguration. Auch konnte die erste Molekülstruktur eines enantiomerenreinen Tertrasilans im Festkörper bestimmt werden. Diese neue Synthesestrategie ermöglicht den Aufbau (Aminomethyl)-funktionalisierter hoch enantiomerenangereicherter Oligosilane und zeigt den Weg zu entsprechenden Polysilanen auf.

Eingegangen am 14. November 2006
Online veröffentlicht am 22. Mai 2007

Stichwörter: Chiralität · Lithiiierungen · Lithiosilan · Organosilane · Silane

- [1] Grundlegende Arbeiten zu enantiomerenangereicherten Lithiosilanen: a) L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620; b) L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7051–7061; c) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159–168.
- [2] Ausgewählte Arbeiten zu Lithiosilanen: a) M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Sharikawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20–25; b) C. Strohmann, O. Ulbrich, D. Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1013–1018; c) C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767; d) C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Vraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1011–1014; e) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3014–3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967; f) D. Auer, M. Kaupp, C. Strohmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3647–3655; g) M. Oestreich, G. Auer, M. Keller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 184–195; h) M. Nanjo, M. Masayuki, Y. Ushida, Y. Awamura, K. Mochida, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8945–8947; i) H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 781–798; j) D. Bravo-Zhivotovskii, I. Ruderfer, S. Melamed, M. Botoshansky, B. Tumanskii, Y. Apelioig, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 749–753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 739–743; k) C. Strohmann, C. Däschlein, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 704–705.
- [3] a) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 1–58; b) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75–124; c) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 11–45.
- [4] C. Strohmann, D. Schildbach, D. Auer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7968–7969.
- [5] Ausgewählte Arbeiten zu chiralen Oligosilanen: a) H.-S. Oh, I. Imae, Y. Kawakami, S. S. S. Raj, T. Yamane, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 35–45; b) T. Sanji, N. Kato, M. Tanaka, *Makromolecules* **2006**, *39*, 7508–7512; c) M. Fujiki, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 15–34; d) A. Ohira, S.-Y. Kim, M. Fujiki, Y. Kawakami, M. Naito, G. Kwak, A. Saxena, *Chem. Commun.* **2006**, 2705–2707; e) K. Terao, N. Kikuchi, T. Sato, A. Teramoto, M. Fujiki, T. Dobashi, *Langmuir* **2006**, *22*, 7975–7980.
- [6] Ausgewählte Arbeiten zu Oligosilanen: a) H. Teramae, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 127–132; b) M. C. Piqueras, R. Crespo, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4661–4668; c) H. Reinke, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 134–137; d) T. Sanji, A. Yoshiwara, H. Sakurai, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **2003**, 1506–1507; e) H. Mallesha, H. Tsuji, K. Tamao, *Organometallics* **2004**, *23*, 1639–1642; f) C. Krempner, M. Köckerling, C. Mamat, *Chem. Commun.* **2006**, 720–722; g) U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, R. Ludwig, A. Wulf, C. Krempner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6907–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6755–6759.
- [7] 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.
- [8] Gaussian 03 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [9] Weitere Inversionsbarrieren für Silylanionen finden sich bei: M. Flock, C. Marschner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4635–4642, zit Lit.
- [10] Die vollständigen kristallographischen Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC 626823 [(R)-7-H₂SO₄] und CCDC 626824 [(R)-3·HCl] enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] a) H. Tsuji, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, K. Tamao, *Organometallics* **2004**, *23*, 3375–3377; b) H. Y. Jung, Y.-A. W. Park, B. R. Yoo, K. Tamao, I. N. Jung, *Organometallics* **2004**, *23*, 4910–4914.
- [12] a) K. Tamao, H. Tsuji, M. Terada, M. Asahara, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3425–3428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3287–3290; b) H. Tsuji, M. Terada, A. Toshimitsu, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7486–7487.
- [13] K. Obata, M. Kira, *Organometallics* **1999**, *18*, 2216–2222.
- [14] (R)-7·H₂SO₄ in CH₂Cl₂ ($c=3.92 \times 10^{-2}$ molL⁻¹) zeigt ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei 230 nm.