

Von einem α -funktionalisierten siliciumstereogenen N,O-Silan zu einem monomeren tetrakoordinierten *t*BuLi-Addukt mit lithiumzentrierter Chiralität**

Jonathan O. Bauer und Carsten Strohmann*

Professor Michael Veith zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Donorfunktionalisierte Silane mit stereogenen Siliciumzentren sind bislang äußerst selten. Hier präsentieren wir nun eine stereokontrollierte Route zu einer Stickstoff-Sauerstoff-funktionalisierten siliciumchiralen Verbindung mit zusätzlicher Aminomethylfunktion. Dieses Silan wurde auf direktem Wege in stereochemisch reiner Form über eine nucleophile Substitutionsreaktion gewonnen. Die einzigartige Asymmetrie des Silans und die Anwesenheit von drei Donorfunktionen machten es möglich, die erste monomere Butyllithiumverbindung mit lithiumzentrierter Chiralität zu isolieren und ihr durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eine definierte Konfiguration zuzuordnen. Der [Silan-*t*BuLi]-Komplex unterliegt in Toluol einer unerwarteten Reaktionsfolge aus Deprotonierung und stereospezifischer Substitution, was schließlich zur Eintopfsynthese eines funktionalisierten siliciumchiralen Benzylsilans unter Inversion der Konfiguration und vollständiger Erhaltung der stereochemischen Integrität am Siliciumzentrum führte.

In den letzten Jahren hat sich die Entwicklung neuer stereoselektiver Synthesemethoden für Verbindungen mit asymmetrisch substituierten Siliciumzentren als ein rasant wachsendes Gebiet der Siliciumchemie etabliert.^[1,2] Dies ist nicht zuletzt der Tatsache zu verdanken, dass sich siliciumstereogene Verbindungen als überaus hilfreiche Reagentien für zahlreiche präparative Anwendungen erwiesen haben.^[1,3,4] Sie wurden bereits erfolgreich als chirale Auxiliare in der asymmetrischen organischen Synthese eingesetzt^[3] und leisteten zudem wertvolle Dienste als stereochemische Sonden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen.^[4]

Si-C-N-Einheiten bilden die Grundlage für eine industriell bedeutende Klasse von reaktiven Silanen, seit bekannt ist, dass Donorfunktionen in geminaler Position zu einem Sili-

ciumatom die Reaktivität in Hydrolyseprozessen maßgeblich beeinflussen können (α -Effekt).^[5] Geminale Systeme (**A**) mit stereogenen Siliciumatomen und weiteren reaktiven Funktionalitäten sind daher auch hinsichtlich eines möglichen Einsatzes als mechanistische Sonden von großem Interesse (Abbildung 1). Allein wegen des Mangels an asymmetrischen

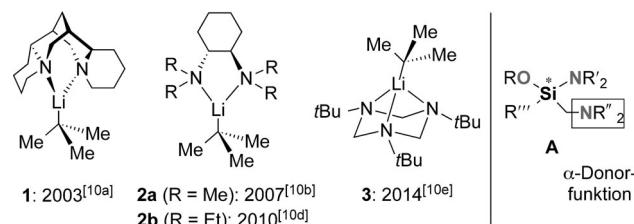


Abbildung 1. Bislang bekannte chirale monomere *t*BuLi-Addukte (1 und 2a,b) und das erste achirale vierfach koordinierte *t*BuLi-Monomer (3). α -Funktionalisierte Zielstruktur (A) der vorliegenden Arbeit.

Zugängen, welche mit weiteren funktionellen Gruppen im Substratgerüst verträglich sind, befinden sich unter den bislang beschriebenen siliciumstereogenen Verbindungen nur wenige Beispiele mit einer zusätzlichen Donorfunktion in ihrem Substituentengerüst. Alle bekannten Vertreter wurden im Übrigen ausschließlich durch eine Racematspaltung erhalten.^[6] Kürzlich entwickelten wir einen stereoselektiven Zugang zu einer neuen Klasse von Stickstoff-Sauerstoff-funktionalisierten Silanen mit Siliciumstereogenität, welche noch weitere synthetisch wertvolle Transformationen zulassen.^[2j] Wir gehen davon aus, dass dieses Synthesekonzept einen zielgerichteten Aufbau von neuen siliciumstereogenen Systemen ermöglichen wird, die für weitreichende Anwendungen zur Verfügung stehen werden und auf der Basis der Kohlenstoffchemie nur schwer zugänglich sind.^[7]

Mit diesem Beitrag beginnen wir nun, unsere jüngsten Erfolge in der Chemie funktionalisierter siliciumchiraler Silane mit unserer langjährigen Erfahrung in der strukturellen Charakterisierung von Organolithiumverbindungen zu kombinieren. Zu Beginn dieses Vorhabens stand die Überlegung, dass eine am Siliciumatom zentrierte Chiralität zu einer definierten räumlichen Festlegung der entweder direkt an das stereogene Zentrum gebundenen oder in der Peripherie befindlichen funktionellen Gruppen führen sollte. Als Folge erhielt man chelatisierende siliciumbasierte Liganden mit neuartigen Koordinationsmodi (Abbildung 1). Silane

[*] Dipl.-Chem. J. O. Bauer, Prof. Dr. C. Strohmann

Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: mail@carsten-strohmann.de

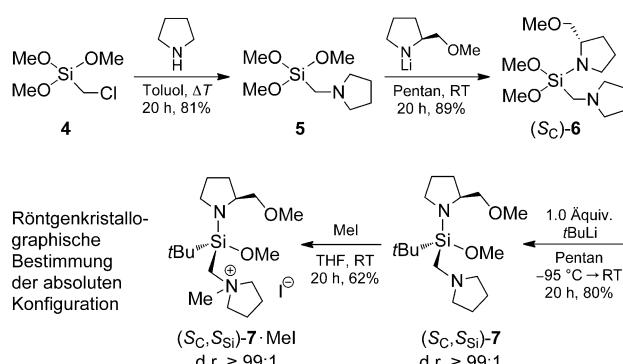
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und der Wacker Chemie AG für die Bereitstellung spezieller Chemikalien. J.O.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung durch ein Chemiefonds-Stipendium und dem Elitenetzwerk Bayern für wissenschaftliche Förderprogramme.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404255> zu finden.

dieser Art würden nicht nur für eine Stabilisierung von reaktiven Zwischenstufen von Interesse sein, sondern könnten auch in metallvermittelten^[1a,3c-e] Reaktionen einen bedeutenden Platz als chirale Reagentien mit neuen, interessanten Bindungsstellen einnehmen.

Alkylolithiumverbindungen haben in der präparativen Chemie einen hohen Stellenwert und werden insbesondere als starke Basen und nucleophile Reagentien eingesetzt.^[8] Eine der größten Herausforderungen auf diesem Gebiet bleibt allerdings noch immer die Entwicklung katalytischer asymmetrischer Verfahren zur Deprotonierung von C-H-Bindungen.^[9] Unter den fünf bislang bekannten monomeren *tert*-Butyllithiumaddukten^[10] wurden nur drei chirale *t*BuLi-Monomere beschrieben, als da sind [(-)-Spartein-*t*BuLi] (**1**)^[10a] und die (1*R*,2*R*)-*N,N,N',N'*-Tetraalkylcyclohexan-1,2-diamin-Addukte [(*R,R*)-TMCDA-*t*BuLi] (**2a**)^[10b] und [(*R,R*)-TECDA-*t*BuLi] (**2b**).^[10d] Allen drei ist dabei ein dreifach koordiniertes Lithiumatom gemeinsam (Abbildung 1). Erst kürzlich berichteten Mitzel und Mitarbeiter über ein vierfach koordiniertes achirales *t*BuLi-Monomer (**3**), in dem drei Lithium-Stickstoff-Bindungen vorliegen (Abbildung 1).^[10e] Monomere Komplexe, die sich aus einer Alkylolithiumverbindung und Lewis-Basen zusammensetzen, werden oft als anfängliche Zwischenstufen für eine sich anschließende Deprotonierung angenommen.^[8] Daher ist das strukturelle Wissen um solche Spezies von enormer Wichtigkeit für ein besseres mechanistisches Verständnis.

Hier beschreiben wir zunächst die erste stereokontrollierte Synthese eines siliciumstereogenen Silans [*(S_C,S_{Si})*-**7**], das eine zusätzliche Aminomethylfunktion trägt (Schema 1).



Schema 1. Dreistufensynthese der stereochemisch reinen, aminomethylfunktionalisierten siliciumstereogenen Verbindung (*S_C,S_{Si}*)-**7**.

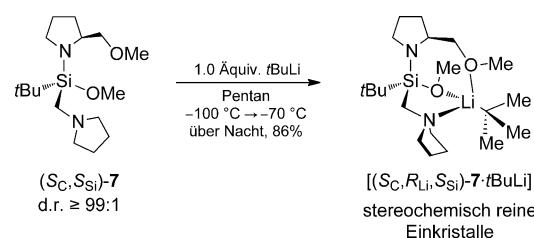
Nach Anwendung unserer kürzlich entwickelten Strategie^[2j] auf die chirale Vorstufe (*S_C*)-**6** ist (*S_C,S_{Si}*)-**7** in stereochemisch reiner Form in nur drei Stufen erhältlich. Wie im Anschluss daran gezeigt werden wird, kommt (*S_C,S_{Si}*)-**7** die Rolle eines Donorliganden zu, der in einem monomeren Koordinationskomplex mit *t*BuLi einen bislang einzigartigen Bindungsmodus aufweist. Dieser Komplex zeigt eine bemerkenswerte Reaktivität in Toluol-Lösung, was schließlich zu einem neuen Typ von stereospezifischen Transformationen am Siliciumzentrum und damit einhergehend zu einem siliciumstereo-

genen Silan mit vier Substituenten von deutlich unterschiedlicher räumlicher und funktioneller Qualität führen wird.

Ausgehend von (Chlormethyl)trimethoxysilan (**4**) führten wir in einem ersten Schritt über eine Aminierung der Chlormethyleinheit einen zusätzlichen donorfunktionalisierten Seitenarm in das Molekülgerüst ein (Schema 1).^[11] Im Anschluss daran erfolgte ein Austausch einer Methoxygruppe durch eine Aminofunktion.^[12] Diese Si-N-Bindungsknüpfung ließ sich leicht durch Umsetzung von **5** mit dem Lithiumsalz von (2*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) erreichen. Im dritten Schritt reagierte (*S_C*)-**6** mit *t*BuLi in einer diastereoselektiven Substitutionsreaktion mit einer außergewöhnlich hohen stereochemischen Kontrolle des nucleophilen Angriffs. Dadurch erhielten wir auf direktem Wege das *N,O*-funktionalisierte Silan (*S_C,S_{Si}*)-**7** in hoher Ausbeute (80 %) und mit exzellenter stereochemischer Reinheit (d.r. ≥ 99:1), sogar ohne die Notwendigkeit eines weiteren Schritts zur optischen Anreicherung (Schema 1).

Die stereochemische Einheitlichkeit des asymmetrisch substituierten Siliciumatoms in (*S_C,S_{Si}*)-**7** konnte durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Die absolute Konfiguration des Siliciumzentrums wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids (*S_C,S_{Si}*)-**7**·MeI aufgeklärt, welches aus Tetrahydrofuran/2-Propanol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ kristallisierte (Schema 1 und Abbildung 3).

Erstaunlicherweise führte die Behandlung von (*S_C,S_{Si}*)-**7** mit einem Äquivalent *t*BuLi in Pentan während des langsamem Erwärmens der Lösung von -100 °C auf -70 °C über Nacht zur Bildung gelber Einkristalle des Adduktes [*(S_C,R_{Li},S_{Si})*-**7**·*t*BuLi], die für eine röntgenkristallographische Charakterisierung geeignet waren. [*(S_C,R_{Li},S_{Si})*-**7**·*t*BuLi] konnte hierbei in 86 % Ausbeute isoliert werden (Schema 2)



Schema 2. Deaggregation von *t*BuLi zu dem monomeren lithiumstereogenen Addukt [*(S_C,R_{Li},S_{Si})*-**7**·*t*BuLi].

und Abbildung 2). Das Substitutionsmuster von (*S_C,S_{Si}*)-**7**, das aus unterschiedlichen stickstoff- und sauerstoffhaltigen Donorfunktionen besteht, ist offensichtlich prädestiniert dafür, das in kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln vornehmlich vorliegende tetramere *tert*-Butyllithiumaggregat^[8d,13] in eine monomere Spezies aufzubrechen. Die *tert*-Butylgruppe sorgt hierbei für eine effektive sterische Abschirmung des Siliciumzentrums und unterbindet so einen zweiten nucleophilen Angriff durch ein *t*BuLi-Molekül.

[*(S_C,R_{Li},S_{Si})*-**7**·*t*BuLi] kristallisierte aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁.

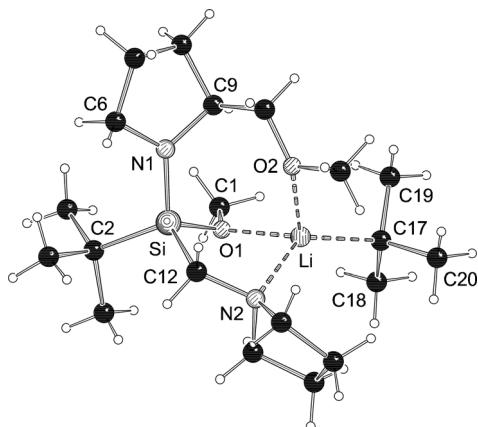


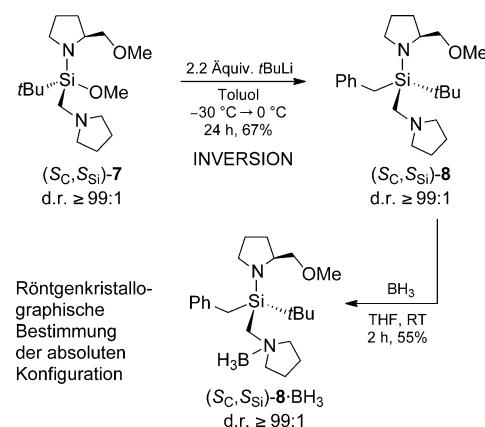
Abbildung 2. Molekülstruktur des monomeren C,Li,Si-chiralen Adduktes $[(S_{C},R_{Li},S_{Si})\text{-7-}t\text{BuLi}]$ im Kristall.^[15] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-O1 1.428(3), C2-Si 1.886(3), C12-N2 1.474(3), < C12-Si 1.888(3), C17-Li 2.090(5), Li-O1 2.026(5), Li-O2 2.021(5), Li-N2 2.158(5), Li-Si 2.978(5), N1-Si 1.7047(19), O1-Si 1.645(2); O2-Li-O1 98.8(2), O2-Li-N2 94.9(2), O1-Li-N2 86.6(2), C6-N1-C9 110.29(19), C6-N1-Si 123.9(2), C9-N1-Si 125.7(2), C1-O1-Si 125.27(17), C1-O1-Li 120.8(2).

(Abbildung 2). Wie an der Molekülstruktur zu sehen ist, gelang uns die Isolierung einer chiralen monomeren *tert*-Butyllithiumverbindung. Diese Spezies stellt das erste Beispiel eines tetrakoordinierten monomeren Adduktes dar, in welchem Sauerstoffdonorfunktionen an der Koordination beteiligt sind.^[10e] Im Unterschied zu allen anderen monomeren Alkylolithiumspezies ist das Lithiumatom von *t*BuLi in $[(S_{C},R_{Li},S_{Si})\text{-7-}t\text{BuLi}]$ an zwei Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom gebunden. Doch die bemerkenswerteste strukturelle Eigenschaft dieses chiralen Monomers ist sicherlich sein asymmetrisch koordiniertes Lithiumatom. Aufgrund der vorgegebenen Asymmetrie des S_{C},S_{Si} -konfigurierten dreizähnigen Liganden **7** kann sich nur das R_{Li} -konfigurierte Stereoisomer des *t*BuLi-Adduktes bilden, sodass sich zum ersten Mal eine genau definierte Konfiguration am Metallzentrum einer Butyllithiumverbindung einstellt und experimentell fassen lässt. Dadurch erklärt sich auch die Homogenität der kristallinen Probe. Das Lithiumatom in $[(S_{C},R_{Li},S_{Si})\text{-7-}t\text{BuLi}]$ ist Teil eines fünf- und eines siebgliedrigen Ringes und weist eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre um das Metallzentrum auf. $[(S_{C},R_{Li},S_{Si})\text{-7-}t\text{BuLi}]$ enthält eine kurze Kohlenstoff-Lithium-Bindung [C17-Li: 2.090(5) Å], die mit der C-Li-Bindung in **3** [2.083(2) Å]^[10e] vergleichbar ist und zwischen den entsprechenden Bindungslängen in den chiralen Diaminaddukten **1** [C-Li: 2.114(4) Å]^[10a] und **2a** [C-Li: 2.064(15) Å]^[10b] liegt (Abbildung 1). Die siliciumgebundene Methoxygruppe zeigt innerhalb des Lithiumkomplexes eine ausgeprägte Donorfähigkeit. Die Li-O1- [2.026(5) Å] und Li-O2-Kontakte [2.021(5) Å] befinden sich in einem ähnlich großen Bereich, was auf eine auffallend starke Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Sauerstoffatom der Si-OMe-Gruppe hindeutet und einem starken Lewis-basischen Charakter des siliciumgebundenen Sauerstoffatoms O1 zugeschrieben werden kann (Abbildung 2). Nach unserem Wissen konnten wir mit der Isolierung dieses [Silan-*t*BuLi]-Komplexes den ersten experimentellen

Nachweis erbringen, dass Si-OR-Einheiten tatsächlich an der Komplexbildung in Präsubstitutionsintermediaten, die aus Organometallreagentien und Alkoxy silanen bestehen, beteiligt sein können. Eine derartige Vorkoordination wurde bislang nur auf der Grundlage plausibler mechanistischer Vorstellungen^[2c,14] postuliert.

In Übereinstimmung mit der allgemein geringen Basizität von Aminogruppen, die über eine N-Si-Bindung an ein Siliciumatom gebunden sind, ist das Stickstoffatom N1 nicht an der Koordination des Lithiumatoms beteiligt. Dies drückt sich auch in der kurzen N1-Si-Bindung von 1.7047(19) Å und der planaren Geometrie [Winkelsumme: 359.9(6)°] um N1 aus, was vermuten lässt, dass Elektronendichte des Stickstoffs durch das benachbarte Siliciumatom über Polarisationseffekte maßgeblich stabilisiert wird (Abbildung 2).^[16] Letztere Feststellung könnte als eine mögliche Erklärung für die hohe Effizienz unserer in Schema 1 beschriebenen stereokontrollierten Substitution dienen, da die verminderte Elektrophilie eines stickstofffunktionalisierten Siliciumatoms im Gegenzug zu einer Zunahme der diastereotop differenzierenden Selektivität im Verlauf des nucleophilen Angriffs führen sollte.

In einem nächsten Schritt untersuchten wir die Reaktivität des Silans $(S_{C},S_{Si})\text{-7}$ gegenüber *t*BuLi. Dazu mischten wir $(S_{C},S_{Si})\text{-7}$ und ein Äquivalent *t*BuLi in Toluol bei -30°C . Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur fanden wir über eine GC/EI-MS- und NMR-Analyse einer Probe dieses Reaktionsgemisches, dass $(S_{C},S_{Si})\text{-7}$ mit einem Umsatz von 50% in das benzylsubstituierte Silan $(S_{C},S_{Si})\text{-8}$ überführt wurde.^[17] Dieser Umsatz konnte selbst durch eine Verlängerung der Reaktionszeit um weitere drei Tage nur geringfügig erhöht werden. Augenscheinlich wird zuerst Toluol in Gegenwart des chiralen N,O-Silans $(S_{C},S_{Si})\text{-7}$ von *t*BuLi deprotoniert,^[18] wobei unmittelbar danach ebendieses Silan selbst von Benzyllithium unter Substitution einer Methoxygruppe angegriffen wird. Als wir dieses Experiment nun mit zwei Äquivalenten *t*BuLi in Toluol wiederholten, konnte das siliciumchirale Benzyl-*tert*-butylsilan $(S_{C},S_{Si})\text{-8}$ nach 24 h bei 0°C nach bis zu 95% Umsatz in 67% Ausbeute isoliert werden (Schema 3).^[19] Ein Deuteriummarkierungsexperiment zeigte



Schema 3. Stereospezifischer Methoxy-Benzyl-Austausch nach einer In-situ-Erzeugung von Benzyllithium aus Toluol und Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der Substitution am stereogenen Siliciumzentrum.

einheitig, dass das anfänglich gebildete Benzylsilan ($(S_C, S_{Si})\text{-8}$) an der benzylischen Position deprotoniert wird, woraus sich die Notwendigkeit von zwei Äquivalenten $t\text{BuLi}$ für eine vollständige Reaktion erklärt (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Ein Zugang zu ($S_C, S_{Si}\text{-8}$) konnte ausgehend von **5** sogar durch eine Eintopsynthese über drei Stufen unter Verwendung von drei Äquivalenten $t\text{BuLi}$ mit 44 % Gesamtausbeute an isoliertem Produkt erreicht werden.

Die Substitution führte außerdem in einer stereospezifischen Reaktion glatt zu einem einzigen Stereoisomer (d.r. $\geq 99:1$). Nach Derivatisierung von ($S_C, S_{Si}\text{-8}$) zu dem Boranaddukt ($(S_C, S_{Si})\text{-8}\cdot\text{BH}_3$) und Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse ein S_{Si} -konfiguriertes stereogenes Siliciumatom. Daraus folgt, dass die Substitution der Methoxygruppe durch Benzylolithium unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum verläuft (Schema 3 und Abbildung 3). Uns ist kein weiterer Bericht zum stereochemischen Verlauf einer Alkoxy-Alkyl-Austauschreaktion mit metallorganischen Reagentien bekannt, bei der das stereogene Siliciumzentrum Teil eines RO-Si-NR₂-Gerüsts ist.

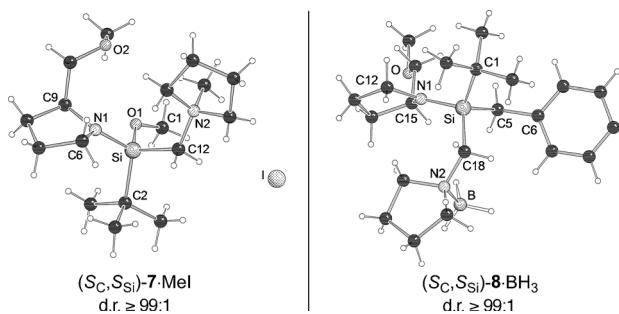


Abbildung 3. Molekülstrukturen von ($S_C, S_{Si}\text{-7}\cdot\text{MeI}$ und ($S_C, S_{Si}\text{-8}\cdot\text{BH}_3$) im Kristall zur Bestimmung der absoluten Konfiguration am stereogenen Siliciumatom.^[15]

Die hohe Stereokontrolle in all den hier beschriebenen Substitutionen ist eher untypisch für Transformationen an stereogenen Siliciumatomen. Oestreich,^[1a, 3c-e] Tomooka^[2d,g,4g] sowie Shintani und Hayashi^[2i] beschrieben stereospezifische Reaktionen an chiralen *tert*-Butylsilanen, die mit einer vergleichbar hohen Selektivität verliefen. Vor diesem Hintergrund scheint es also ein generelles Charakteristikum der *tert*-Butylgruppe zu sein, Substitutionen am Siliciumzentrum überaus selektiv verlaufen zu lassen. Infolge einer grundlegenden Untersuchung zur Stereochemie von Substitutionsreaktionen an asymmetrisch substituierten Siliciumatomen kamen Sommer und Korte zu dem Schluss, dass der Austausch von Methoxygruppen mittels benzylartiger Organo-lithium- und Grignard-Reagentien überwiegend unter Inversion der Konfiguration erfolgt.^[14a] In ihrem mechanistischen Bild sind zwei Lithiumreagentien an dem Substitutionsprozess beteiligt, wobei einem die Rolle einer Lewis-Säure kommt, welche die Abgangsgruppe aktiviert. Vor diesem Hintergrund liefert unser Komplex $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-7}\cdot t\text{BuLi}]$ ein plausibles Präsubstitutionsmodell, da aufgrund der effektiv abgeschirmten Vorderseite des Moleküls (Abbildung 2) ein

bevorzugter Rückseitenangriff durch eine zweite Alkylolithiumspezies sehr wahrscheinlich ist. Dies würde letztlich zu einer Substitution unter Inversion der Konfiguration führen, wie sie tatsächlich auch im Experiment beobachtet wurde (Schema 3).

Zusammenfassend haben wir ein stereochemisch reines, funktionalisiertes Silan $[(S_C, S_{Si})\text{-7}]$ mit einem asymmetrisch substituierten Siliciumatom entwickelt, das in der Lage ist, Alkylolithiumverbindungen in niedermolekulare Spezies aufzubrechen. Dies wurde anhand des monomeren $t\text{BuLi}$ -Adduktes $[(S_C, R_{Li}, S_{Si})\text{-7}\cdot t\text{BuLi}]$ gezeigt, womit erstmals für eine einfache Alkylolithiumverbindung ein stereogenes Lithiumatom beschrieben wurde. Gleichzeitig wirft dieser Komplex neues Licht auf Substitutionsprozesse an stereogenen Siliciumzentren. Wir gewannen zudem detaillierten Einblick in eine unerwartete Reaktionsfolge, die sich aus einer In-situ-Erzeugung von Benzylolithium und einer anschließenden stereospezifischen, unter Inversion der Konfiguration verlaufenden Substitution einer siliciumgebundenen Methoxygruppe zusammensetzt. Dies führte schließlich zur Ausarbeitung eines einfachen Syntheseprotokolls für das siliciumchirale Benzyl-*tert*-butylsilan ($S_C, S_{Si}\text{-8}$), einer vielversprechenden funktionalisierten Vorstufe für weitere synthetische Anwendungen und Transformationen. Angesichts der jüngsten Erfolge bei der Verwendung siliciumstereogener Hydrosilane als chirale Reagentien in Hydrosilylierungen^[2g, 4f, h, j] und Si-O-Kupplungen^[3b-e] sind wir deshalb gerade im Begriff, aufbauend auf der hier beschriebenen Methode erstmals auch siliciumstereogene Hydrosilane mit einer zusätzlichen Aminofunktion bereitzustellen. Es scheint uns nämlich so, als könnte ein solches Vorhaben noch ungeahnte Möglichkeiten auf dem Gebiet der Siliciumstereochemie eröffnen.

Eingegangen am 12. April 2014
Online veröffentlicht am 18. Juni 2014

Stichwörter: Alkylolithiumverbindungen · Chiralität · Silane · Reaktive Zwischenstufen · Silicium

- [1] Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendung siliciumstereogener Silane: a) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1643; b) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1777–1790.
- [2] Repräsentative Beispiele asymmetrischer Zugänge zu siliciumchiralen Verbindungen: a) K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 408–409; b) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1171–1182; c) K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16132–16133; d) K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 740–743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 728–731; e) Y. Yasutomi, H. Suematsu, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4510–4511; f) R. Shintani, K. Moriya, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16440–16443; g) K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12917–12920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12745–12748; h) R. Shintani, H. Otomo, K. Ota, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7305–7308; i) R. Shintani, E. E. Maciver, F. Tamakuni, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16955–16958; j) J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 738–742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 720–724.

- [3] a) J. W. A. Kinnaird, P. Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7920–7921; b) D. R. Schmidt, S. J. O’Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191; c) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; d) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9496–9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9335–9338; e) Highlight: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250.
- [4] a) L. H. Sommer, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7061–7067; b) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77–84; c) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3227–3232; d) V. Bagheri, M. P. Doyle, J. Taunton, E. E. Claxton, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6158–6160; e) M. P. Doyle, K. G. High, V. Bagheri, R. J. Pieters, P. J. Lewis, M. M. Pearson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6082–6086; f) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661–1664; g) A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2293–2296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2235–2238; h) S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 502–503; i) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000.
- [5] a) A. Bauer, T. Kammel, B. Pachaly, O. Schäfer, W. Schindler, V. Stanjek, J. Weis, *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 527–535; b) W. Schindler, *Adhesion* **2004**, *48*, 28–32; c) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705–13713; d) N. W. Mitzel, K. Vojinovic, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5114–5125; e) S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1081–1092.
- [6] Ausgewählte Beispiele zu siliciumstereogenen Silanen mit Dornfunktionalitäten in ihrem Substratgerüst: a) R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1229–1237; b) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343–4346; c) C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1011–1014; d) C. Strohmann, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864–4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780–4782.
- [7] Unsere Strategie (Lit. [2j]) wurde jüngst zum „Synfact des Monats“ gekürzt: P. Knochel, D. Haas, *Synfacts* **2014**, *10*, 407.
- [8] Übersichtsartikel zu Struktur und Reaktivität von Organolithiumverbindungen: a) M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225; b) T. Stey, D. Stalke, *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47–120; c) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334; d) E. Carl, D. Stalke, *Lithium Compounds in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Luisi, V. Capriati), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 3–31.
- [9] Aktuelle Beispiele zu katalytischen asymmetrischen Deprotonierungen: a) M. J. McGrath, P. O’Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16378–16379; b) C. Genet, S. J. Canipa, P. O’Brien, S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9336–9337; c) Highlight: P. O’Brien, J. L. Bilke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2774–2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2734–2736; d) P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019–10023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.
- [10] a) C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669–4671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531–4533; b) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429–8432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281–8283; c) V. H. Gessner, C. Strohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412–14413; d) V. H. Gessner, C. Strohmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1858–1861; e) M. Hülsmann, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 46–50.
- [11] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496.
- [12] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [13] a) M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 654–658; b) R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, *5*, 1851–1857; c) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [14] a) L. H. Sommer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5802–5806; b) K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393–1401.
- [15] CCDC-995888 $[(S_{C_2}R_{Li}S_{Si})\text{-7-}t\text{BuLi}]$, CCDC-995889 $[(S_{C_2}S_{Si})\text{-7-}MeI]$ und CCDC-995890 $[(S_{C_2}S_{Si})\text{-8-}BH_3]$ 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.
- [16] a) K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6491–6492; b) R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 361–388; c) M. R. Stober, K. W. Michael, J. L. Speier, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2740–2744.
- [17] Das Rühren einer Lösung von $(S_{C_2}S_{Si})\text{-7}$ und einem Äquivalent $t\text{BuLi}$ in Pentan an Raumtemperatur für 24 h führte nach anschließendem Abfangen der Reaktionsmischung mit $[D_4]\text{-Me}$ thanol zur vollständigen Rückgewinnung des Liganden. Folglich findet in Pentan in der Gegenwart von $t\text{BuLi}$ keine Zersetzung von $(S_{C_2}S_{Si})\text{-7}$ statt.
- [18] Aktuelle Beispiele zu Studien der benzylischen Deprotonierung von Toluol: a) T. Tatic, S. Hermann, M. John, A. Loquet, A. Lange, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6796–6799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6666–6669; b) C. Unkelbach, D. F. O’Shea, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 563–567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 553–556; siehe hierzu auch Lit. [8d].
- [19] Über die Synthese enantiomerenangereicherter siliciumstereogener Benzylsilane durch Reaktion von Silyllithiumreagentien mit Benzylhalogeniden wurde bereits berichtet (siehe Lit. [6c]).