Synthese und Charakterisierung chiraler, heteroatomstabilisierter Silicium-LEWIS-Säuren und deren Anwendung in asymmetrischen DIELS–ALDER-Reaktionen

vorgelegt von
Master of Science
Volker Rohde
aus Salzwedel

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Andreas Grohmann
Gutachter:	Prof. Dr. Martin Oestreich
Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Hilt

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.04.2016

Berlin 2016

Allen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit vom Mai 2012 bis Januar 2016 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Herrn Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die herausfordernde Themenstellung und das entgegengebrachte Vertrauen. Der große Freiraum während der Bearbeitung des Projekts gab mir die Möglichkeit, meine Kreativität zu entfalten, unterdes die zielgerichtete Betreuung, wissenschaftlich wie persönlich, von großem Wert waren.

Herrn Prof. Dr. GERHARD HILT danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die Übernahme des Vorsitzes im Prüfungsausschuss.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin für ihre erstklassige Arbeit. Insbesondere danke ich Dr. SEBASTIAN KEMPER für die hilfreichen Diskussionen rund um die NMR-Spektroskopie.

Besonderer Dank gilt all den Studenten und dem Auszubildenden, die ich die Ehre hatte, zu betreuen: MARTIN RATSCH, PHILLIP POMMERENING (der Bachelorand), PHILLIP POMMERENING (der Forschungspraktikant), PHILIPP DZYAK, MARIA FRANZISKA MÜLLER, JAN SELIGER und NINA GENZ. Sie haben einen großen Beitrag geleistet, sowohl wissenschaftlich als auch persönlich.

Bei SUSANNE (SUSI) BÄHR und KAI(chen) REDIES bedanke ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen und die ausschweifenden, interessanten und hilfreichen Diskussionen bei den Besprechungen.

Es versteht sich von selbst, dass mein Dank darüber hinaus dem gesamten Arbeitskreis OESTREICH gilt, namentlich: DR. JULIA HERMEKE, KAI REDIES, DR. TIMO STAHL, DR. LUKAS DELVOS, SUSANNE BÄHR, LUKAS OMANN, ALEXANDER NÖDLING, CAROLIN FOPP, SIMON WÜBBOLT, MARIA FRANZISKA MÜLLER, PHILLIP POMMERENING, DR. ANTOINE SIMONNEAU, DR. THOMAS FALLON, DR. HENDRIK KLARE, DR. KRISTINE MÜTHER, MONIKA ULRICH, STEPHANIE KROMBACH, DR. INDRANIL CHATTERJEE, DR. QIN YIN, DR. ALICE LEFRANC, TONI METSÄNEN, ALEXANDER HENSEL, JENS MOHR,

MANISH PAREEK, SEBASTIAN KEEß, DIGVIJAY PORWAL, XICHANG DONG, DR. JOHANNES TEICHERT, FELIX PAPE, THI NGOC THANH NGUYEN, NIKLAS O. THIEL, JULIEN FUCHS, POLINA SHAYKHUTDINOVA, LARS SÜßE, FRANCIS FORSTER, MARIA VOGLER, JONAS SCHAFBIER, DR. POLINA SMIRNOV, JONAS FRIEBEL, ANDRÉ FERREIRA, DR. LIN-YU JIAO, DR. C. DAVID F. KÖNIGS, DR. ELISE ROMAIN, TORSTEN WALD, DR. KAZUHIKO NAGURA, DR. MODHU S MAJI, DR. MUSTAFA DURMAZ, DR. CHINMOY K. HAZRA, DR. SANDEEP R. KANDUKURI, DR. MARIUS MEWALD und DR. TOBIAS ROBERT. Innerhalb des Arbeitskreises bedanke ich mich insbesondere bei all meinen Kollegen aus dem Big-Lab: LUKAS (der Große), LUKAS (der Kleine), SIMON, ALEX (Nö), ALEX (nicht Nö), MIA, PHILLIP, INDRANIL, MANISH, TONI, DIGVIJAY, TORSTEN, KAZU, MODHU und SANDEEP. Es war nicht immer leicht, aber ich hatte eine Menge Spaß und bin definitiv um wertvolle Erfahrungen reicher!

Von großer Bedeutung und zunehmender Wichtigkeit war und ist DIE KLEINE FAMILIE, die schon lange bestand, doch in den letzten Jahren erst richtig als solche zusammenwuchs. Ich danke JULIA und KAI für die zahllosen Gespräche und Diskussionen, sie waren eine Bereicherung.

Dank gebührt an dieser Stelle auch meiner Familie. Insbesondere danke ich meiner Mutter, die mich seit jeher unterstützt und nie die Geduld mit mir verlor. Meiner Schwester danke ich für ihre Hilfe, nicht nur während meines Studiums. Meinem Vater danke ich für sein Vertrauen.

Zu guter Letzt möchte ich allen danken, die für mich da sind, mich motivieren oder mir einfach nur zuhören, die mich unterstützen, wenn ich es brauche und die mich mögen und lieben (Mehrfachnennung möglich ;-)).

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

[1] „*Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations as Lewis Acid Catalysts*"
V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich,
Organometallics **2014**, *33*, 3618–3628.

[2] „*Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations with Chiral Binaphthyl Backbones: Synthesis of Three Different Motifs and Their Application in Enantioselective Diels–Alder Reactions*"
V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich,
Organometallics **2015**, *34*, 3358–3373.

Mitwirken an weiteren Veröffentlichungen:

[1] „*Ferrocene-Stabilized Silicon Cations as Catalysts for Diels–Alder Reactions: Attempted Experimental Quantification of Lewis Acidity and ReactIR Kinetic Analysis*"
A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich,
Organometallics **2014**, *33*, 302–308.

Posterpräsentation:

[1] V. H. G. Rohde, M. F. Müller, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich,
„*Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations: Synthesis and Application in Diels–Alder Catalysis*",
ICIQ-UniCat Summer School 2015 Berlin, 6. – 9. Juli **2015**.

Kurzvortrag:

[1] V. H. G. Rohde
„*Chirale heteroatomstabilisierte Siliciumkationen*"
Regionaltreffen der Stipendiaten des Fonds der Chemischen Industrie, Berlin,
21. Februar **2014**.

KURZUSAMMENFASSUNG

Die zentrale Herausforderung der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung chiraler Siliciumkationen sowie deren Anwendung als Katalysatoren in asymmetrischen DIELS–ALDER-Reaktionen. Als beständiger Teil der Forschungsbemühungen im Arbeitskreis OESTREICH wurden bereits umfangreiche Ergebnisse in Bezug auf die Erzeugung und die Anwendung von ferrocenstabilisierten Siliciumkationen gesammelt, die als Grundlage für die hier beschriebenen Resultate dienten. Da sich in der Vergangenheit rein planar chirale Siliciumkationen mit einem Ferrocenrückgrat zwar immer als katalytisch aktiv, allerdings nie enantioinduzierend erwiesen, standen alternative Ansätze im Fokus der Untersuchungen.

Angelehnt an das Konzept der LEWIS-Basen-Katalyse wurden chirale LEWIS-Basen entwickelt, die an Siliciumkationen koordinieren. Die resultierenden LEWIS-Säure/Base-Addukte sollten anschließend unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen aktivieren. Allerdings wiesen die Ergebnisse der Katalysen darauf hin, dass die chiralen Liganden während des Aktivierungsprozesses dissoziieren und lediglich eine tetrakoordinierte Spezies durchlaufen wird.

Einem durch Ergebnisse von GHOSEZ inspirierten Ansatz folgend, wurde ein ferrocenstabilisiertes Siliciumkation mit einem chiralen Oxazolinsubstituenten versehen. Gestützt durch NMR-spektroskopische Studien stellte sich hierbei heraus, dass die Stabilisierung in derartigen Verbindungen, anders als bei den ferrocenstabilisierten Kationen, ausschließlich durch den heteroatomtragenden Substituenten gewährleistet wird. Das in diesem Fall stickstoffstabilisierte Siliciumkation erwies sich jedoch als katalytisch inaktiv.

Die Rückgewinnung der katalytischen Aktivität gelang durch den Austausch des Oxazolinsubstituenten durch cyclische Dithioacetale. Die Wechselwirkung des Schwefelatoms mit dem kationischen Siliciumzentrum bot hinreichende Stabilisierung, die Bindung war jedoch labil genug, um durch Koordination eines Substratmoleküls gebrochen zu werden. Zwar lieferte ein planar chiraler Vertreter mit einem Ferrocenrückgrat keine Enantioinduktion in der Katalyse, das Stabilisierungsmotiv ermöglichte aber die Erzeugung chiraler Siliciumkationen mit beliebigen, von Ferrocen verschiedenen Rückgraten.

Entsprechend wurden Derivate chiraler, schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat erzeugt und als Katalysatoren eingesetzt. Hierbei resultierte der Einsatz dihydrosilepineingebetteter Silicium-LEWIS-Säuren in DIELS–ALDER-Reaktionen in der höchsten Enantioselektivität, die je mit Siliciumkationen als Katalysatoren erhalten wurden.

ABSTRACT

The central goal of this thesis was the development of chiral silicon cations and their application as catalysts in asymmetric DIELS–ALDER reactions. As part of the ongoing research regarding the generation and application of ferrocene-stabilized silicon cations, considerable experience and expertise have been available in the OESTREICH group, which is the foundation of the results given here. As planar chiral silicon cations with a ferrocene backbone proved catalytically active yet unselective in DIELS–ALDER reactions, the present study focuses on alternative approaches.

Inspired by the concept of LEWIS base catalysis, chiral LEWIS bases capable of coordinating to silicon cations were synthesized. The resulting LEWIS acid-base adducts were meant to react with α,β-unsaturated carbonyl compounds under expansion of the coordination sphere at the silicon atom. However, the results indicate that the activation occurs under dissociation of the chiral ligand, leading to a tetracoordinate intermediate and eventually transition state.

As an alternative approach, the backbone of a ferrocene-stabilized silicon was substituted with a chiral oxazoline unit. Based on NMR-spectroscopic results, the stabilization of the corresponding cation was solely due to the nitrogen atom of the substituent. This heteroatom-stabilized silicon cation was shown to be catalytically inactive in DIELS–ALDER reactions.

Replacement of the oxazoline unit with a dithioacetale substituent resulted in the recovery of the catalytic activity. The sulfur atom sufficiently stabilized the silicon cation while the silicon–sulfur-interaction was sufficient to undergo ligand exchange with a substrate molecule. Planar chiral, sulfur-stabilized cations were unselective in DIELS–ALDER-reactions but the novel stabilizing motif paved the way for the development of silicon cations with backbones different from ferrocene.

Consequently, sulfur-stabilized silicon cations with a binaphthyl backbone were generated. The application of derivatives with the silicon atom incorporated in a silepine ring in DIELS–ALDER reactions resulted in the highest enantioselectivity ever obtained with silicon cations as catalysts.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG 1

1.1 LEWIS-saure Siliciumverbindungen 2

1.1.1 Erzeugung von Siliciumkationen und der Weg zu Silyliumionen 5

1.1.2 Intermolekular stabilisierte Siliciumkationen 11

1.1.3 Intramolekular stabilisierte Siliciumkationen 15

1.2 Siliciumkationen in der Katalyse 22

1.3 Enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktionen 28

1.3.1 DIELS–ALDER-Reaktionen mit neutralen chiralen Silicium-LEWIS-Säuren 29

1.3.2 DIELS–ALDER-Reaktionen mit chiralen Siliciumkationen 31

1.4 Aufgabenstellung und Zielsetzung 36

2 CHIRALE LIGANDEN IN SILICIUMKATIONENKATALYSIERTEN DIELS–ALDER-REAKTIONEN 39

2.1 Orientierende Experimente zu pentakoordinierten Siliciumkationen (Siliconiumionen) 40

2.2 Chirale Stickstoff-LEWIS-Basen als Liganden in der Siliciumkationenkatalyse 42

2.2.1 Synthese chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen 42

2.2.2 Studien zur Stabilität von Siliciumkationen in Gegenwart chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen 45

2.2.3 Chirale Stickstoff-LEWIS-Basen in siliciumkationenkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktionen 47

3 INTRAMOLEKULAR HETEROATOMSTABILISIERTE, FERROCENYLSUBSTITUIERTE SILICIUMKATIONEN 51

3.1 Oxazolinstabilisierte, ferrocenylsubstituierte Siliciumkationen 51

3.1.1 Synthese oxazolinsubstituierter Hydrosilane 52

3.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen oxazolinstabilisierter Siliciumkationen 54

3.1.3 Anwendung oxazolinstabilisierter Siliciumkationen in DIELS–ALDER-Reaktionen 61

3.2 Dithiolan- und dithianstabilisierte Siliciumkationen 66

3.2.1 Synthese dithiolan- und dithiansubstituierter Hydrosilane 68

3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung dithiolan- und dithianstabilisierter Siliciumkationen 70

3.2.3 Anwendung dithiolan- und dithianstabilisierter Siliciumkationen in DIELS–ALDER-Reaktionen 73

4 INTRAMOLEKULAR SCHWEFELSTABILISIERTE SILICIUMKATIONEN MIT BINAPHTHYLRÜCKGRAT 75

4.1 Orientierende Experimente zur Verwendung einfacher Thioether als stabilisierende Einheit für Siliciumkationen 75

4.2 Schwefelstabilisierte Siliciumkationen mit 2,2‘- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat 79

4.2.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane mit 2,2‘- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat 80

4.2.2 Erzeugung und Anwendung schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit 2,2‘- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat 81

4.3 Alternative 2,2‘-Substitution der schwefelstabilisierten Siliciumkationen am Binaphthylrückgrat 84

4.3.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane mit alternativer 2,2‘-Substitution am Binaphthylrückgrat 85

4.3.2 Erzeugung und Anwendung schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit alternativer 2,2‘-Substitution am Binaphthylrückgrat 86

4.4 Schwefelstabilisierte Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring 88

4.4.1 Synthese eines thioethersubstituierten Hydrosilans eingebettet in einen Dihydrosilepinring 88

4.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen eines schwefelstabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring 90

4.4.3 Anwendung eines schwefelstabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring in DIELS–ALDER-Reaktionen 91

4.4.4 Derivate thioetherstabilisierter Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring 95

4.4.4.1 Synthese von thioethersubstituierten, dihydrosilepineingebetteten Hydrosilanen mit *tert*-Butylsubstituenten 96

4.4.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen der *tert*-butylsubstituierten, schwefelstabilisierten Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring ... 98

4.4.4.3 Anwendung schwefelstabilisierter, dihydrosilepineingebetteter Siliciumkationen mit *tert*-Butylsubstituenten als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen 102

5 WEITERE METHODEN ZUR STABILISIERUNG VON SILICIUMKATIONEN MIT BINAPHTHYLRÜCKGRAT 105

5.1 Drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierte Siliciumkationen mit Binaphthylrückgrat 105

5.1.1 Versuche der Erzeugung eines intermolekular drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring 105

5.1.2 Versuche der Erzeugung eines intramolekular drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierten Siliciumkations mit 2,2‘-substituiertem Binaphthylrückgrat 107

5.2 Lösungsmittelstabilisierte Siliciumkationen mit Binaphthylrückgrat 111

6 ZUSAMMENFASSUNG 115

EXPERIMENTELLEN TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE 127

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN 137

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung intermolekular stabilisierter Siliciumkationen (AAV 1) 137

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur siliciumkationenkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion (AAV 2) 137

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung intramolekular stabilisierter Siliciumkationen (AAV 3) 138

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dithioacetalsubstituierter Phenylbromide (AAV 4) 138

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dithioacetalsubstituierter Phenylsilane (AAV 5) 139

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dihydrosilepineingebetteter Hydrosilane (AAV 6) 139

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Thioethern (AAV 7) 140

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE 141

3.1 LEWIS-Basen-koordinierte Siliciumkationen 141

3.1.1 Synthese chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen 141

3.1.2 Erzeugung LEWIS-Basen-koordinierter Siliciumkationen[170] 157

3.1.3 DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch LEWIS-basenkoordinierte Siliciumkationen 162

3.2 Oxazolinstabilisierte Siliciumkationen 165

3.2.1 Synthese oxazolinsubstituierter Hydrosilane 165

3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen oxazolinstabilisierter Siliciumkationen 178

3.3 Dithioacetalstabilisierte Siliciumkationen 188

3.3.1 Synthese dithioacetalsubstituierter Hydrosilane 188

3.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen dithioacetalstabilisierter Siliciumkationen .. 207

3.3.3 DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch dithioacetalstabilisierte Siliciumkationen ... 213
3.4 Thioetherstabilisierte Siliciumkationen ... 218
3.4.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane ... 218
3.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen schwefelstabilisierter Siliciumkationen ... 244
3.4.3 DIELS–ALDER-Reaktionen, katalysiert durch schwefelstabilisierte Siliciumkationen ... 254
3.5 Synthese weiterer Hydrosilane mit einem Binaphthylrückgrat ... 278
3.5.1 Synthese des Hydrosilans (S_a)-**174** ... 278
3.5.2 Synthese des Disilans *rac*-**178** ... 280
3.5.3 Synthese des Hydrosilans *rac*-**181** ... 284
3.6 Triphenylmethan (**6**) ... 287

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN ... 291
A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ... 299
A3 LITERATURVERZEICHNIS ... 301

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Die Entwicklung der verschiedenen Säure/Base-Konzepte hat einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis natürlicher Prozesse sowie vieler chemischer Reaktionen geleistet. Eine erste moderne Definition stammt aus dem Jahr 1884 und geht auf ARRHENIUS zurück, der Säuren als Verbindungen beschrieb, die in wässrigem Medium in ein Proton (H^+) und das entsprechende Gegenanion (B^-) dissoziieren.[1] Dagegen wurden Basen als Verbindungen verstanden, die in Lösung als Hydroxidion (OH^-) und dazugehöriges Kation (A^+) vorliegen. Da diese Unterteilung jedoch nur in wässrigem Medium Gültigkeit besitzt und besonders in Bezug auf Basen stark eingeschränkt ist, bedurfte es einer verfeinerten Definition. Etwa 40 Jahre später charakterisierten BRØNSTED[2] und LOWRY[3] unabhängig voneinander Säuren als Protonendonatoren und Basen als Protonenakzeptoren. Da jedoch viele chemische Reaktionen nicht über einen direkten Protonentransfer ablaufen, reichte dieses Säure/Base-Konzept für die Beschreibung derartiger Prozesse nicht aus. Eine weitere Verallgemeinerung wurde schließlich im Jahr 1938 von LEWIS vorgeschlagen.[4] Er definierte Säuren als Verbindungen mit einem unbesetzten Orbital, welches ein freies Elektronenpaar aufnehmen kann. Basen zeichnen sich dagegen durch mindestens ein freies Elektronenpaar aus.

Bereits einige Jahre zuvor entwickelten LANGMUIR[5] und LEWIS[6] unabhängig voneinander Konzepte zur Beschreibung chemischer Bindungen, welche in Kombination mit den Definitionen von Säuren und Basen nach LEWIS ein umfassendes Verständnis für deren Reaktivität ermöglichten. LEWIS-Säuren reagieren mit LEWIS-Basen unter Ausbildung einer koordinativen oder dativen Bindung, die aus der Interaktion des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) der LEWIS-Säure mit dem höchsten besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) der LEWIS-Base resultiert. Als Produkte entstehen sogenannte LEWIS-Säure/Base-Paare. Als Folge der LEWIS-Paarbildung wird das LUMO der LEWIS-Base herabgesetzt, wodurch dessen Reaktivität gegenüber Nukleophilen erhöht wird. Diese Eigenschaft qualifiziert LEWIS-Säuren für den Einsatz als Katalysatoren in der organischen

---

[1] S. A. Arrhenius, PhD Thesis, Stockholm University, **1884**.
[2] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pay. B.* **1923**, *42*, 718–728.
[3] T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 1048–1052.
[4] a) G. N. Lewis, *J. Franklin I.* **1938**, *226*, 293–313; b) G. N. Lewis, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1886–1894.
[5] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868–934.
[6] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, **1923**.

Synthesechemie.[7] LEWIS-Säure-Katalysatoren basieren in aller Regel auf Hauptgruppenelementen wie Bor,[8] Aluminium[9] oder Zinn[10] sowie frühen und späten Übergangsmetallen.[11] Darüber hinaus etablierten sich siliciumhaltige LEWIS-Säuren als vielseitig einsetzbare Katalysatoren in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen.[12,13]

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit Silicium-LEWIS-Säuren generell, vor allem aber mit den speziellen Eigenschaften kationischer Vertreter (Kapitel 1.1) sowie der Anwendung siliciumbasierter LEWIS-Säuren in Katalysen im Allgemeinen (Kapitel 1.2) und in enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen im Besonderen (Kapitel 1.3).

1.1 LEWIS-saure Siliciumverbindungen

In der Klasse tetrakoordinierter Siliciumverbindungen gibt Vertreter, die eine hohe Elektrophilie aufweisen,[14] was sie für die Forschung besonders interessant macht. Ein Ausdruck dieser Eigenschaft ist die Tatsache, dass bereits neutrale tetrakoordinierte Siliciumverbindungen mit neutralen oder anionischen LEWIS-Basen unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms reagieren.[15] Es resultieren extrakoordinierte Verbindungen, in denen das Siliciumatom von fünf oder gar sechs Liganden umgeben ist (Schema 1.1).

---

[7] *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[8] V. Rauniyar, D. G. Hall in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 187–239.

[9] T. Taguchi, H. Yanai in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 241–345.

[10] I. Shiina, H. Fukui in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 517–550.

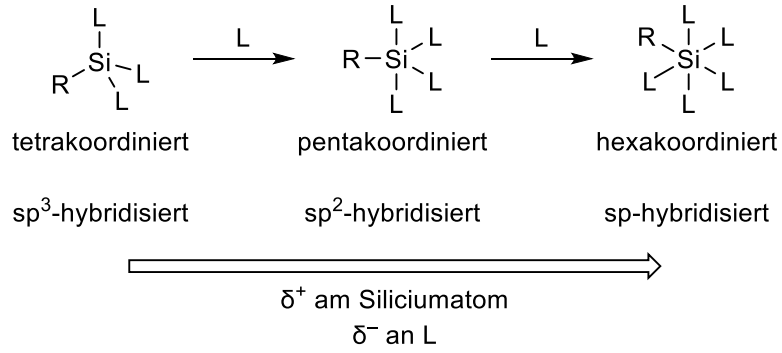
[11] a) C. Ogawa, Y. Gu, M. Boudou, S. Kobayashi in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 589–634; b) Y. Yuan, K. Ding, G. Chen in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 721–823; c) K.-i. Kanno, T. Takahashi in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 825–858; d) S. Iwasa, H. Nishiyama in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 859–901; e) L. M. Stanley, M. P. Sibiin *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 903–985; f) A. Yanagisawa in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 987–1018.

[12] A. Hosomi, K. Miura in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 469–516.

[13] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.

[14] a) H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 421–422; b) K. N. Houk, *Chemtracts Org. Chem.* **1993**, *6*, 360–363.

[15] a) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; c) M. Kira, L. C. Zhang in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-y. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 147–169;



Schema 1.1: Aufweitung der Koordinationssphäre eines tetrakoordinierten Siliciumatoms.

Mit der Erhöhung der Ligandenanzahl am Siliciumatom verändert sich dessen Hybridisierung von sp^3- (tetrakoordiniert) über sp^2- (pentakoordiniert) bis hin zur sp-Hybridisierung (hexakoordiniert). Die sich durch die Umhybridisierung ergebenden p-Orbitale stehen für drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen (3c-4e-Bindungen) zur Verfügung (eine 3c-4e für penta-, zwei 3c-4e für hexakoordinierte Siliciumatome). Als zunächst kontraintuitive Konsequenz der Hyperkoordination ist, dass die Elektronendichte am Siliciumatom aufgrund der sich ausbildenden Knotenebenen der resultierenden Molekülorbitale sinkt, wodurch dessen LEWIS-Acidität verstärkt wird.

Unter den Verbindungen mit tetrakoordinierten Siliciumatomen gibt es demnach potente LEWIS-Säuren, deren LEWIS-Acidität durch Aufweitung der Koordinationssphäre aufgrund der Wechselwirkung mit LEWIS-Basen gesteigert werden kann. Dieses Konzept stellt die Grundlage der LEWIS-Basen-Aktivierung von LEWIS-Säuren dar, die eine breite Anwendung in der organischen Synthesechemie findet.[15a,b]

Alternativ zur Aktivierung durch LEWIS-Basen lässt sich die Reaktivität von Silicium-LEWIS-Säuren durch die Erzeugung der entsprechenden Kationen steigern.[16] Bei dieser Substanzklasse handelt es sich um trikoordinierte, tetravalente Siliciumverbindungen, in denen das Siliciumatom sp^2-

d) D. Kost, I. Kalikhman in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1339–1445; e) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; f) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.

[16] Die IUPAC schlägt für Kationen, die durch Hydridabstraktion aus der Stammverbindung erzeugt wurden, die Endung *ylium* vor: N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**. Da kationische, tetravalente Siliciumverbindungen aufgrund ihrer starken Elektrophilie jedoch nur in Ausnahmefällen einem tatsächlich freien, trikoordinierten Silyliumion entsprechen, wird in dieser Arbeit die Bezeichnung Siliciumkation verwendet. Handelt es sich um Verbindungen, in denen die positive Ladung tatsächlich am Siliciumatom lokalisiert ist und nicht durch Koordination einer LEWIS-Base stabilisiert wird, wird von Silyliumionen gesprochen.

hybridisiert ist.[17] Obschon Siliciumkationen die schwereren Homologen von Carbeniumionen[18] darstellen, sind sie deutlich schwieriger in kondensierter Phase[19] zugänglich.[20] Als Grund dafür kann die wesentlich höhere Elektrophilie von Siliciumkationen im Vergleich mit den Kohlenstoffhomologen angeführt werden, die sich aus zwei maßgeblichen Unterschieden zwischen dem Silicium- und dem Kohlenstoffatom ergibt.[21] Zum einen weist Silicium eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff auf (PAULING-Elektronegativität: X_{Si} = 1.90 gegenüber X_C = 2.55), was dazu führt, dass in Kationen der Form R_3Si^+ (R = Alkyl oder Aryl) die positive Ladung stärker am Siliciumatom lokalisiert ist als in vergleichbaren Carbeniumionen.[22] Zudem weist Silicium als Element der dritten Periode einen deutlich größeren Atomradius und folglich eine größere Bindungslänge als Kohlenstoff auf. Das bedeutet, dass Silicium einen größeren Atomradius als Kohlenstoff besitzt, was grundsätzlich eine Bindungsverlängerung zur Folge hat.[23] Hinzu kommt, dass von Siliciumatomen mit anderen Atomen ausgebildete π-Bindungen im Vergleich zu Kohlenstoff–Kohlenstoffen-Doppelbindungen weit weniger stabil sind.[24] Die positive Ladung von Siliciumkationen kann demzufolge nicht oder nur geringfügig durch Konjugationen delokalisiert werden. Als Konsequenz der beiden genannten Eigenschaften bzw. Unterschiede zu Kohlenstoff besitzen kationische Silicium-LEWIS-Säuren eine derart ausgeprägte Elektrophilie und also LEWIS-Acidität,

---

[17] Übersichten zu Siliciumkationen: a) T. Müller in *Science of Synthesis, Knowledge Updates 2013/3* (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2013**, S. 1–41; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi in *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, Jr.), Wiley, New York, **2007**, S. 47–120; c) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 557–594.

[18] Carbeniumionen sind in kondensierter Phase seit über einem Jahrhundert bekannt. Für einen Überblick über Carbeniumionen siehe: a) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943–5957; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.

[19] Für einen Überblick über die Chemie von Siliciumkationen in der Gasphase, siehe: H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445–510.

[20] Für eine Übersicht über die Geschichte der Erzeugung von Siliciumkationen siehe: a) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, I. S. Ignatyev, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1331–1340; b) H. Čičak, *Kem. Ind.* **2010**, *59*, 111–124; c) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; d) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 95–110; e) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215; f) J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370–379; g) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; h) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201; i) R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1–28.

[21] Für eine detaillierte Gegenüberstellung von Silicium und Kohlenstoff: J. Y. Corey in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1–56.

[22] D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715–5720.

[23] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1982**, *1*, 1705–1708.

[24] Aufgrund der schwachen π-Bindungen galten siliciumbasierte, ungesättigte Verbindungen mit Silicium–Silicium-Mehrfachbindung lange Zeit für nicht zugänglich. Es ist mittlerweile jedoch gelungen, Silene (mit einer Kohlenstoff–Silicium-Doppelbindung) und Disilene (mit einer Silicium–Silicium-Doppelbindung) zu synthetisieren: G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, S. 1015–1142.

dass sie selbst mit schwachen Nukleophilen wie Lösungsmitteln[25,26] oder ihren Anionen[27,28] LEWIS-Paare bilden, um ein Elektronenoktett zu erlangen.

Die Koordination LEWIS-basischer Gruppen kann inter- (Kapitel 1.1.2) sowie intramolekular (Kapitel 1.1.3) erfolgen. Bevor jedoch auf die verschiedenen Stabilisierungsmodi eingegangen wird, sollen zunächst Möglichkeiten zur Erzeugung von Siliciumkationen im Allgemeinen und der Weg zu freien Siliciumkationen, den Silyliumionen, beschrieben werden (Kapitel 1.1.1).

1.1.1 Erzeugung von Siliciumkationen und der Weg zu Silyliumionen

Die über einen langen Zeitraum geführte Debatte über die Möglichkeit der Erzeugung kationischer, trikoordinierter Siliciumverbindungen[16,20] wurden von großen Bemühungen begleitet, derartige Spezies in kondensierter Phase zu generieren. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Übergang zwischen einem koordinierten und einem freien Siliciumkation fließend ist, was die Frage nach dem Grad der Freiheit in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit rückte.[29]

Als Richtwert dafür, wie frei ein Siliciumkation tatsächlich ist, kann die ^{29}Si-NMR-Verschiebung des Siliciumkerns herangezogen werden.[30] Wie auch in der Carbeniumionenchemie wird für den Siliciumkern, an dem die positive Ladung lokalisiert ist, eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung erwartet. Entsprechend lässt die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie eine Einschätzung darüber zu, wie stark potenzielle Koordinationspartner (Lösungsmittel, Gegenanionen oder Nachbargruppen) mit

---

[25] Lösungsmittelstabilisierte Siliciumkationen: a) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383–384; b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443; Kristallstruktur eines toluolstabilisierten Siliciumkations: c) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.

[26] Für Studien zu lösungsmittelstabilisierten Siliciumkationen siehe: a) L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460–7479; b) M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120–5131.

[27] Für Perchlorat (ClO_4^-) als an Siliciumkationen koordinierendes Gegenanion siehe: a) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238; b) U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 783–784; c) U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *302*, 185–198.

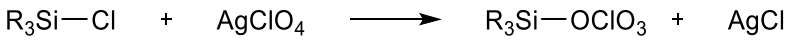
[28] Für Carborate der Form $[HCB_{11}R_5X_6]^-$ als an Siliciumkationen koordinierende Gegenanionen siehe: a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404; b) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941; c) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928; d) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349; für Carborate der Form $[HCB_9H_4Br_5]^-$ als an Siliciumkationen koordinierende Gegenanionen siehe: e) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384–386.

[29] J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1277–1280.

[30] G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.

dem kationischen Siliciumzentrum wechselwirken. Die Röntgenstrukturanalyse gilt als zweite wichtige Methode zum Nachweis freier Siliciumkationen.[29] Besonderes Augenmerk liegt hier auf dem durchschnittlichen Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Bindungswinkel zwischen dem Siliciumatom und den Bindungsatomen der drei Substituenten, der in einer trikoordinierten Verbindung annähernd 120° betragen sollte. In der Erfüllung dieser beiden Kriterien bestand lange Zeit die Herausforderung in der Chemie der Siliciumkationen.

Frühe Versuche, in der Carbeniumionenchemie etablierte Strukturmotive auf entsprechende Siliciumanaloga zu übertragen, schlugen fehl.[31,32] WANNAGAT und BRANDMAIR stellten beispielsweise fest, dass aus den Umsetzungen von Trialkyl- bzw. Triarylsilylchloriden mit Silberperchlorat die entsprechenden Perchlorsäuresilylester mit kovalent gebundenem Gegenanion resultieren (Gleichung 1.1).[27b,c] Die hohe Oxophilie der trikoordinierten Siliciumverbindungen sowie die Nukleophilie des Perchloratgegenanions verhinderten, dass die Ionen getrennt vorliegen.



Gleichung 1.1: Versuche zur Darstellung von Siliciumkationen durch Salzmetathese.[27b,c]

Die Gruppe um OLAH berichtete über die Erzeugung von Carbeniumionen aus deren Ethern im supersauren Medium ($HSO_3/SbF_5/SO_2$).[33] Die Übertragung dieses Konzeptes auf Alkoxysilane resultierte jedoch in der Bildung entsprechender Fluorsilane (Gleichung 1.2).[34] Dass bei dieser Umsetzung intermediär Siliciumkationen gebildet werden, erscheint unwahrscheinlich. Naheliegender ist, dass die Reaktion einem S_N2-Si-Mechanismus folgt, wobei eine pentakoordinierte Siliciumspezies durchlaufen wird (nicht gezeigt).[15,35]

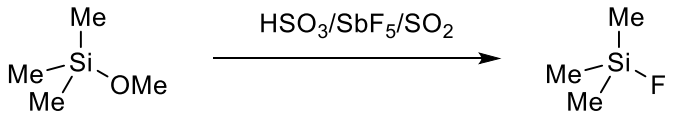
[31] Über die Charakterisierung von Kristallviolett: a) E. Q. Adams, L. Rosenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36*, 1452–1473; Diskussionen über das Siliciumanalogon: b) H. Gilman, M. A. Plunkett, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1686–1688; c) U. Wannagat, F. Brandmair, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 223–240.

[32] Über die Herstellung und die Charakterisierung von Dibenzotropylium- und Dihydrodibenzotropyliumionen: a) J. J. Looker, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1304–1306; Versuche zur Synthese entsprechender Siliciumanaloga und deren Diskussionen, siehe: b) Ref. [27a].

[33] G. A. Olah, D. H. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1725–1728.

[34] G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. Y. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 701–706.

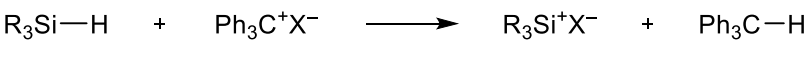
[35] a) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, **1965**; b) L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44; c) R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry, Vol. 15* (Hrsg.: E. L. Eliel), Wiley, New York, **1984**, S. 43–198.



Gleichung 1.2: Versuche zur Silyletherspaltung in supersaurem Medium nach OLAH.[34]

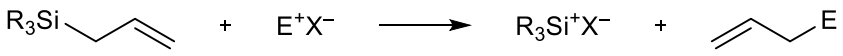
Nach einer Vielzahl erfolgloser Versuche gelang es COREY, mit der Übertragung der BARTLETT–CONDON–SCHNEIDER-Reaktion[36] auf Hydrosilane eine der bis heute am häufigsten verwendeten Methoden zur Erzeugung von Siliciumkationen[20] zu etablieren (Schema 1.2, oben).[27a] Ein Hydrosilan wird dabei mit einem Salz des Triphenylmethylkations (im Folgenden als Tritylsalz bezeichnet) umgesetzt, wobei ein Silicium→Kohlenstoff-Hydridtransfer stattfindet. Formal entsteht dabei ein Siliciumkation sowie Triphenylmethan als inertes Nebenprodukt.

Hydridtransfer nach COREY[27a]



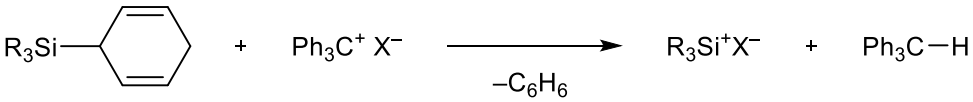
R = Alkyl

Allylabgangsgruppenstrategie nach LAMBERT[38]



R = Aryl

Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie nach OESTREICH[39]



R = Alkyl, Aryl

Schema 1.2: Strategien zur Erzeugung von Siliciumkationen.

Eine Alternative zu COREYs Hydridtransfer basiert auf einer Arbeit von MAYR[37] und wurde von LAMBERT vorgestellt (Allylabgangsgruppenstrategie, Schema 1.2, Mitte).[38] Durch die Verwendung eines Allylsubstituenten als Abgangsgruppe gelang es, Siliciumkationen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Siliciumatom zu erzeugen, denn die Silicium–Wasserstoff-

[36] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.
[37] C. Schade, H. Mayr, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 477–482.
[38] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001–5008.

Bindung sterisch überfrachtete Hydrosilane ist für das „große“ Tritylkation (**4**$^+$) nicht zugänglich. Die Allylgruppe wird bei dieser Reaktion von einem Silan auf ein Elektrophil (Tritylkation oder Siliciumkation) unter Freisetzung des sterisch gehinderten Siliciumkations übertragen.

Erst kürzlich berichteten SIMONNEAU und OESTREICH über die Verwendung eines Cyclohexadienylsubstituenten als Abgangsgruppe (Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie, Schema 1.2, unten).[39] Dieser Zugang zu Siliciumkationen stellt eine Kombination der beiden vorangegangenen Methoden dar. Zunächst findet ein Hydridtransfer von der bisallylischen Position auf das Tritylkation statt, gefolgt von der Freisetzung von Benzol. Für die Erzeugung kationischer Siliciumspezies nach diesem Konzept ist allerdings die Anwesenheit einer inter- oder intramolekular stabilisierenden Einheit zwingend erforderlich.[39]

Nachdem mehrere Möglichkeiten zur Generierung trikoordinierter Siliciumverbindungen etabliert wurden (vgl. Schema 1.2), musste die LEWIS-Paarbildung des außerordentlich elektrophilen Siliciumzentrums mit im System vorhandenen Nukleophilen vermieden werden. Da sich sowohl Gegenanionen als auch Lösungsmittelmoleküle als geeignete Bindungspartner erwiesen, waren eingehende Untersuchungen beider Faktoren nötig.

Wie bereits erwähnt, stellte sich das bis zu diesem Zeitpunkt als am wenigsten nukleophil geltende Perchloratanion in Anwesenheit von Siliciumkationen als ungeeignet heraus (vgl. Gleichung 1.1).[27,40] Eine der wichtigsten Herausforderungen bestand demnach in der Identifikation möglichst schwach koordinierender Gegenanionen, die nicht in der Lage sind, kovalente Bindungen mit Siliciumkationen auszubilden.[41] Die Gruppen um LAMBERT und REED führten auf Bor basierende Anionen ein, die den hohen Ansprüchen der Siliciumkationenchemie größtenteils gerecht werden (Abbildung 1.1). Die geringe Nukleophilie des perfluorierten Boratanions $[B(C_6F_5)_4]^-$ (Abbildung 1.1, links) ist ein Resultat der sterischen Abschirmung des Borzentrums sowie der delokalisierten, negativen Ladung.[25a] Auch im Falle der ikosaedrischen Carboratanionen

[39] A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929.

[40] Für zusammenfassende Beiträge zur kontrovers geführten Diskussion über Silylperchlorate siehe: a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 173–177; b) J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578–2584; c) G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7737–7742.

[41] Übersichtsartikel über schwach koordinierende Anionen: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.

$[RCB_{11}R'_5X_6]^-$ (Abbildung 1.1, Mitte)[42] und Boranatanionen $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ (Abbildung 1.1, rechts)[43] ist die negative Ladung über die CB_{11}- bzw. B_{12}-Gerüste delokalisiert. Zusätzliche Stabilität erfährt diese Verbindungsklasse durch die dreidimensionale Aromatizität.[44]

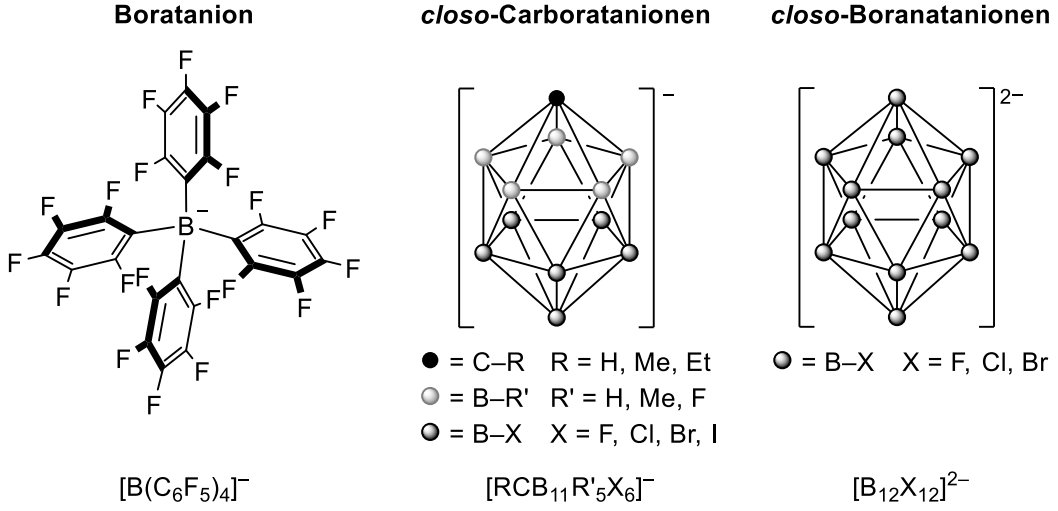


Abbildung 1.1: Mit Siliciumkationen kompatible, schwach koordinierende Gegenanionen.

Neben den Gegenanionen stellten sich auch Lösungsmittelmoleküle in Gegenwart von Siliciumkationen als hinreichend nukleophil heraus, um LEWIS-Paare zu bilden.[25,26] Wie ^{29}Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, sind insbesondere Lösungsmittel, welche Heteroatome enthalten, in der Lage, starke Bindungen mit dem kationischen Siliciumzentrum einzugehen.[25a,b,26] Aber auch aromatische Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol treten mit Siliciumkationen in Wechselwirkung.[25] Da demnach praktisch jedes gebräuchliche Lösungsmittel in der Lage schien, an kationische Siliciumverbindungen zu koordinieren, bestand die Aufgabe darin, das leere 3p-Orbital des Siliciumatoms mit möglichst großen Substituenten abzuschirmen.[45]

---

[42] Für den Einsatz von *closo*-Carboratclustern in der Siliciumkationenchemie siehe: $[HCB_{11}H_5X_6]^-$: a) Ref. [28a–c]; $[HCB_{11}Me_5X_6]^-$: b) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; $[RCB_{11}F_{11}]^-$: c) S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225; d) Ref. [28d].

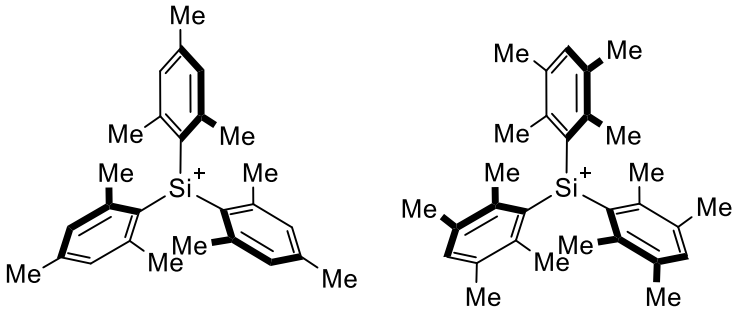
[43] a) S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695; b) A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493; c) M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.

[44] Für weitere Informationen über die Aromatizität von Boratclustern siehe: R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.

[45] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.

So gelang es LAMBERT schließlich unter Verwendung der Allylabgangsgruppenstrategie (vgl. Schema 1.2, Mitte) und unter Berücksichtigung aller weiteren Kriterien, die ersten freien Siliciumkationen, also Silyliumionen, zu erzeugen (Abbildung 1.2).[38,46]

Freie Siliciumkationen



$[B(C_6F_5)_4]^-$
1$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
^{29}Si-NMR (Benzol):
δ = 225.5 ppm

$[B(C_6F_5)_4]^-$
2$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
^{29}Si-NMR (Benzol):
δ = 226.8 ppm

Abbildung 1.2: Freie Siliciumkationen: Trimesitylsilyliumion **1**$^+$ (links)[38] und Tridurylsilyliumion **2**$^+$ (rechts).[46]

Dass es sich bei dem Trimesitylsilylborat **1**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ tatsächlich um ein freies Siliciumkation handelte, legt die Verschiebung des Siliciumkerns von 225.5 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum nahe (Abbildung 1.2, links). Gestützt wurde diese Annahme noch im selben Jahr durch quantenchemische Berechnungen, die in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert für die ^{29}Si-NMR-Verschiebung waren.[47] Der endgültige Beweis wurde fünf Jahre später erbracht, als das Trimesitylsilyliumion **1**$^+$ unter Verwendung des REEDschen Carboratanions $[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$ erfolgreich kristallisiert und röntgenografisch charakterisiert wurde (nicht gezeigt).[45] Das Siliciumzentrum in **1**$^+$$[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$ ist trigonal planar von den drei Mesitylresten umgeben und alle Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Bindungswinkel betragen nahezu 120° (nicht gezeigt). **1**$^+$$[HCB_{11}Me_5Br_6]^-$ kann somit als erstes, wirklich freies Siliciumkation angesehen werden, da es alle wichtigen Voraussetzungen erfüllt. Dieselbe Strategie ermöglichte es LAMBERT, das Tridurylsilylsalz **2**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ zu generieren, dessen ^{29}Si-NMR-Signal mit einer Verschiebung von 226.8 ppm ebenfalls klar auf ein freies Siliciumkation hindeutet (Abbildung 1.2, rechts).[46]

[46] J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8537–8539.
[47] a) E. Kraka, C. P. Sosa, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 9–16; b) T. Müller, Y. Zhao, J. B. Lambert, *Organometallics* **1998**, *17*, 278–280.

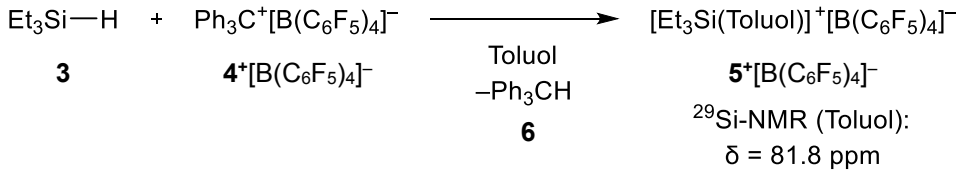
Ein kürzlich von MÜLLER etablierter, alternativer Zugang ermöglichte die Erweiterung der Gruppe der freien Siliciumkationen um drei Vertreter.[48] Die Trixylyl-, Tris(pentamethylphenyl)- und Tris-(triisopropylphenyl)silyliumionen wurden durch Kombination der entsprechenden Diarylmethylsilane mit im Unterschuss eingesetztem Tritylsalz durch Substituentenaustausch dargestellt (nicht gezeigt).

Obschon LAMBERT und REED und in jüngster Vergangenheit MÜLLER im Bereich der Synthese freier Siliciumkationen herausragende Erfolge gelangen, liegen die meisten kationischen Siliciumverbindungen als inter- bzw. intramolekulare LEWIS-Paare vor. In den nächsten Kapiteln werden jeweils einige Vertreter dieser beiden Gruppen vorgestellt.

1.1.2 Intermolekular stabilisierte Siliciumkationen

Bei den Koordinationspartnern intermolekular stabilisierter Siliciumkationen handelt es sich in den meisten Fällen um Lösungsmittelmoleküle oder Gegenanionen. Dies wurde im Besonderen von LAMBERT und REED bei ihren Versuchen, ein freies Siliciumkation herzustellen, beobachtet. Es ist allerdings auch möglich, dem Reaktionsgemisch bewusst eine weitere LEWIS-Base zuzusetzen, um gezielt Addukte zu erzeugen.

Neben einigen anderen[25a,b,26b,49,50,51] ist das wohl prominenteste Beispiel eines lösungsmittelstabilisierten Siliciumkations das im Jahr 1993 von LAMBERT aus Triethylsilan (**3**) und dem Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ synthetisierte, toluolstabilisierte Siliciumkation **5**$^+$ mit Triphenylmethan (**6**) als Nebenprodukt (Gleichung 1.3).[25c]



Gleichung 1.3: Erzeugung des toluolstabilisierten Siliciumkations **5**$^+$ nach LAMBERT.[25c]

[48] a) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.
[49] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
[50] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.
[51] R. J. Wehmschulte, K. K. Laali, G. L. Borosky, D. R. Powell, *Organometallics* **2014**, *33*, 2146–2149.

Das Siliciumkation **5**$^{+}$ erhielt besondere Aufmerksamkeit, da es lediglich schwach mit dem Lösungsmittel wechselwirkte. Über die Art der Komplexierung durch das Toluol wurde allerdings eine kontroverse Diskussion geführt.[52,53] Die ^{29}Si-NMR-Verschiebung von 81.8 ppm sowie der mittlere Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Bindungswinkel von 114° zwischen dem Siliciumatom und den Substituenten weisen auf eine deutliche Koordination des Toluols hin.[25b,c]

Dass auch schwach koordinierende Gegenanionen ausreichend nukleophil sind, um kovalente Bindungen mit Siliciumkationen auszubilden, zeigte sich bereits bei der Verwendung des Perchloratanions (vgl. Gleichung 1.1).[27,40] Aber auch durch die Entwicklung der neuen Klasse von Gegenanionen (vgl. Abbildung 1.1)[41] konnte dieses Problem nicht gänzlich gelöst werden.[28] Zwar galten diese als die bis *dato* am schwächsten koordinierenden Anionen, doch zeigt die von REED 1993 veröffentlichte Kristallstruktur des Silylcarborats **7**$^{+}$[$HCB_{11}H_6Br_5$]$^{-}$, dass eine Wechselwirkung zwischen dem kationischen Siliciumzentrum und einem Bromatom des Gegenanions vorliegt (Abbildung 1.3).[28a,54]

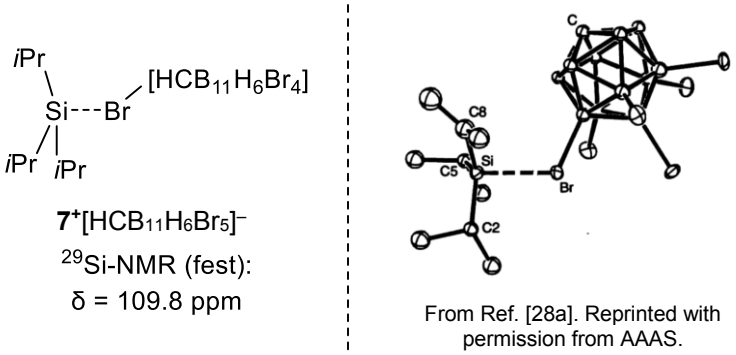


Abbildung 1.3: Triisopropylsiliciumkation **7**$^{+}$ stabilisiert durch sein Gegenanion.[28a]

Der mittlere Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Bindungswinkel von 117° deutet auf eine nur sehr schwache Koordination hin, was sich auch in der ^{29}Si-NMR-Verschiebung von 109.8 ppm widerspiegelt. Neben dem von REED vorgestellten, intermolekular stabilisierten Silyliumborat

---

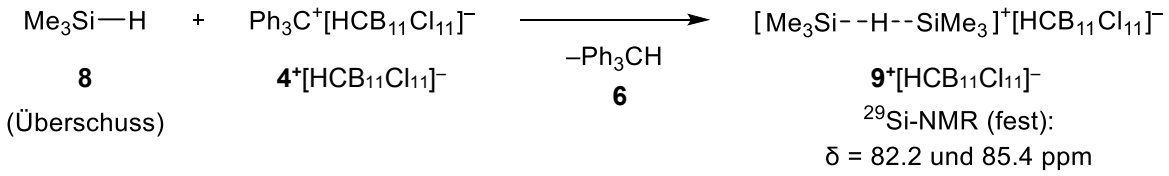
[52] Der beobachtete Silicium–Kohlenstoff$_{ipso}$–Kohlenstoff$_{para}$-Winkel des Lösungsmitteladdukts liegt bei 104°, welcher weder einem π- noch einem σ-Komplex zuzuordnen ist. Für einen reinen π-Komplex beträgt der Silicium–Kohlenstoff$_{ipso}$–Kohlenstoff$_{para}$-Winkel 90°, für einen reinen σ-Komplex 125°.

[53] Für eine Diskussion über die Art der Komplexierung durch aromatische Lösungsmittel an Siliciumkationen siehe: a) P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471–1473; b) L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433–443; c) L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983; d) G. A. Olah, G. Rasul, X. Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983–984; e) J. B. Lambert, S. Zhang, *Science* **1994**, *263*, 984–985; f) C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, *263*, 985–986.

[54] Die Stabilisierung von Siliciumkationen durch ein freies Elektronenpaar oder eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung wird im Folgenden durch eine gestrichelte Linie veranschaulicht. Gegebenenfalls vorhandene weitere freie Elektronenpaare werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

7$^+$[$HCB_{11}H_6Br_5$]$^-$ wurden Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen der Carborate mit Siliciumkationen häufiger beobachtet.[28,49]

Eine weitere Möglichkeit, Siliciumkationen intermolekular zu stabilisieren, besteht in der Ausbildung von drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (3c-2e-Bindungen, Gleichung 1.4).[49,55]



Gleichung 1.4: Hydrosilanstabilisiertes Siliciumkation **9**$^+$ nach REED.[49]

Wird ein Überschuss des Hydrosilans **8** mit dem Tritylsalz **4**$^+$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^-$ zur Reaktion gebracht, resultiert das Siliciumkation **9**$^+$ als weißer Feststoff. Das als stabilisierende Einheit fungierende Hydrosilan ist dabei in der Lage, chlorierte, aromatische Lösungsmittel zu verdrängen.[49] Röntgenografische Untersuchungen von **9**$^+$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^-$ ergaben eine annähernd lineare Ausrichtung der Silicium–Wasserstoff–Silicium-Bindung sowie einen mittleren Kohlenstoff–Silicium–Kohlenstoff-Bindungswinkel von 117°, was im Bereich anderer intermolekular stabilisierter Siliciumkationen liegt (vgl. 114° in **5**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, Schema 1.1 und 117° in **7**$^+$[$HCB_{11}H_6Br_5$]$^-$, Abbildung 1.3).

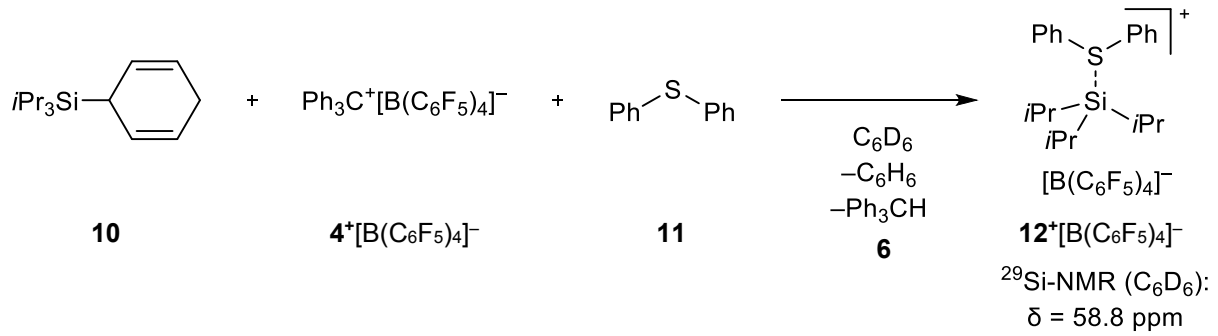
In den bisher betrachteten Fällen geht die Stabilisierung stets auf die Koordination einer in der Reaktionsmischung vorhandenen Verbindung zurück (Lösungsmittel, Gegenanion oder überschüssiges Hydrosilan). Es ist allerdings auch möglich, der Reaktionsmischung gezielt weitere LEWIS-Basen zuzusetzen, die dann mit dem kationischen Siliciumzentrum wechselwirken. Eine Reihe derartiger Spezies sind bereits in der Literatur bekannt.[56]

---

[55] a) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.

[56] Für Silylnitriliumionen siehe: a) Ref. [28e]; b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514–4519; c) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153–156; für Silylpyridiniumionen siehe: d) K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725–726; e) S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989–2000; für Silyloxoniumionen siehe: f) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700; g) G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8962–8966; h) G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 271–277; für Silylcarboxoniumionen, siehe: i) G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 119–123; j) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1297–1301; k) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6251–6254; für Silylammonium- und Silylphosphoniumionen siehe: l) J. F. Bald, A. G. MacDiarmid, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C22–C24; für Silylphosphoniumionen siehe: m) H. Schaefer, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 848–856; n) M. Driess, R.

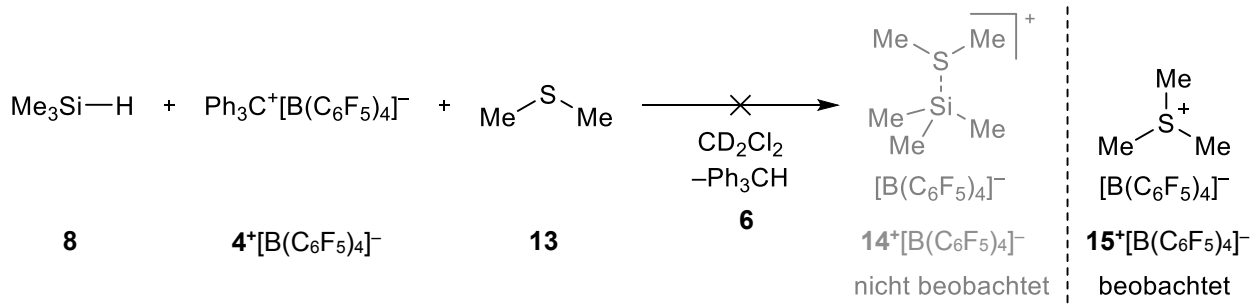
Kürzlich wurde von der Gruppe um OESTREICH das Triisopropylsiliciumkation **12**$^+$ vorgestellt, das durch Diphenylsulfid **11** intermolekular stabilisiert wird (Gleichung 1.5).[39]



Gleichung 1.5: Erzeugung des schwefelstabilisierten Siliciumkations **12**$^+$ nach OESTREICH.[39]

Die Besonderheit dieser Reaktion ist, dass die Erzeugung eines lösungsmittelstabilisierten Siliciumkations unter Anwendung der Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie (vgl. Schema 1.2, unten) nicht möglich war. Diese Beobachtung steht im deutlichen Gegensatz zu der von LAMBERT gezeigten Erzeugung eines derartig stabilisierten Kations bei Verwendung des COREY-Hydridtransfers (vgl. Gleichung 1.3).[25c] Durch Zugabe des LEWIS-Donors **11** gelang es allerdings, das entsprechende Addukt **12**$^+$ zu generieren. Es wird vermutet, dass sich in Abwesenheit eines starken Donors eine geringe Menge der lösungsmittelkoordinierten Spezies bildet, die zur Oligomerisierung bzw. Zersetzung des eingesetzten Cyclohexadienylsilans **10** führt. Nur durch Zusatz des Thioethers **11** kann eine kationische Spezies sauber gebildet werden. Siliciumkation **12**$^+$ weist demnach eine höhere Stabilität als ein vergleichbares lösungsmittelstabilisiertes Kation auf, was sich auch in der stärkeren Hochfeldverschiebung des entsprechenden ^{29}Si-NMR-Signals ausdrückt (58.8 ppm für **12**$^+$, Gleichung 1.5 gegenüber 81.8 ppm für **5**$^+$, Gleichung 1.3). Darüber hinaus ist die Stabilität des diphenylsulfidstabilisierten Kations **12**$^+$ bemerkenswert. Bemühungen der Gruppe um OLAH, das Siliciumkation **14**$^+$ mit Dimethylsulfid **13** als stabilisierende Einheit zu erzeugen, resultierten in der Bildung des Trimethylsulfoniumions **15**$^+$ (Schema 1.3).[56q] Der Grund für den Misserfolg OLAHs liegt vermutlich in der Disproportionierung des gewünschten Produktes. Im Falle der von SIMONNEAU und OESTREICH gewählten Reaktanden wurde eine derartige Zersetzung nicht beobachtet.

Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366–2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2308–2310; o) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594–6607; p) W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch., B* **2012**, *67b*, 987–994; für Silylsulfoniumionen siehe: q) G. K. S. Prakash, S. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646–7649.



Schema 1.3: Versuch der Darstellung des dimethylsulfidstabilisierten Siliciumkations **14⁺** nach OLAH.[56q]

Die in diesem Kapitel beschrieben Möglichkeiten, Siliciumkationen zu stabilisieren, basieren ausnahmslos auf der Koordination anderer Verbindungen an das kationische Siliciumzentrum. In der Literatur sind allerdings zahlreiche Beispiele bekannt, in denen Kationen eine Stabilisierung durch im Molekül befindliche Gruppen erfahren. Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie durch gezielte Wahl der Substitutionsmuster die Stabilisierung durch ein π-System (vgl. Gleichung 1.3), durch ein Halogenatom (vgl. Abbildung 1.3) oder durch eine Silicium–Wasserstoff–Silicium-drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (vgl. Gleichung 1.4) intramolekular umgesetzt wurden.

1.1.3 Intramolekular stabilisierte Siliciumkationen

SIEGEL und BALDRIDGE entwickelten terphenylsubstituierte Siliciumkationen, die, je nach Substitutionsmuster der Phenylgruppen, entweder über das π-System (Abbildung 1.4, links)[57,58] oder über Fluoratome stabilisiert sind (Abbildung 1.4, rechts).[59,60] Die Arylreste in *ortho*-Position des Phenylsubstituenten am Siliciumatom bieten sterische Abschirmung, wodurch eine ungewollte intermolekulare Koordination anderer LEWIS-Basen unterbunden wird. Darüber hinaus ist es möglich, die Art der Stabilisierung zu beeinflussen. Das Silylborat **16⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ mit Alkylsubstituenten an den Terphenyleinheiten weist eine ^{29}Si-NMR-Verschiebung von 80.1 ppm

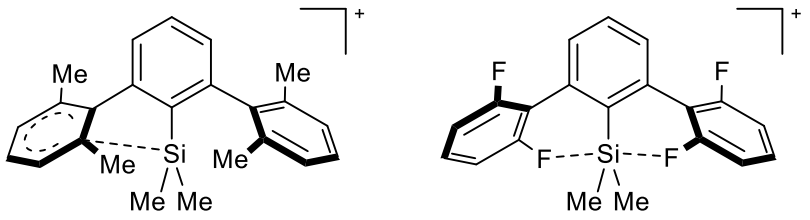
[57] S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1743–1746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719–1722.

[58] Für weitere Beispiele intramolekular π-stabilisierter Siliciumkationen, siehe: a) H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 626–628; b) T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158–2168.

[59] a) P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828–7829; b) P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11844–11846.

[60] Für ein weiteres Beispiel eines intramolekular halogenstabilisierten Siliciumkations siehe: R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10503–10505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10313–10315.

auf, was im Bereich intermolekular π-stabilisierter Siliciumkationen liegt (Abbildung 1.4, links, vgl. **5**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, Gleichung 1.3). Werden die Alkylreste durch Fluoratome ausgetauscht, ändert sich die Art der Stabilisierung; Siliciumkation **17**$^+$ wird nun durch die Halogenatome koordiniert (Abbildung 1.4, rechts). Die im Vergleich zum bromstabilisierten Kation **7**$^+$ ausgeprägtere Hochfeldverschiebung des ^{29}Si-NMR-Signals legte eine gleichzeitige Beteiligung beider Fluoratome an der Stabilisierung von **17**$^+$ nahe (88.6 ppm für **17**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, Abbildung 1.4 gegenüber 109.8 ppm für **7**$^+$[$HCB_{11}H_6Br_5$]$^-$, vgl. Abbildung 1.3).



[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ [$B(C_6F_5)_4$]$^-$

16$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ **17**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$

^{29}Si-NMR (C_6D_6): ^{29}Si-NMR (C_6D_6):
δ = 80.1 ppm δ = 88.6 ppm

Abbildung 1.4: π-Stabilisiertes Siliciumkation **16**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (links)[57] und fluorstabilisiertes Siliciumkation **17**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (rechts)[59] nach SIEGEL und BALDRIDGE.

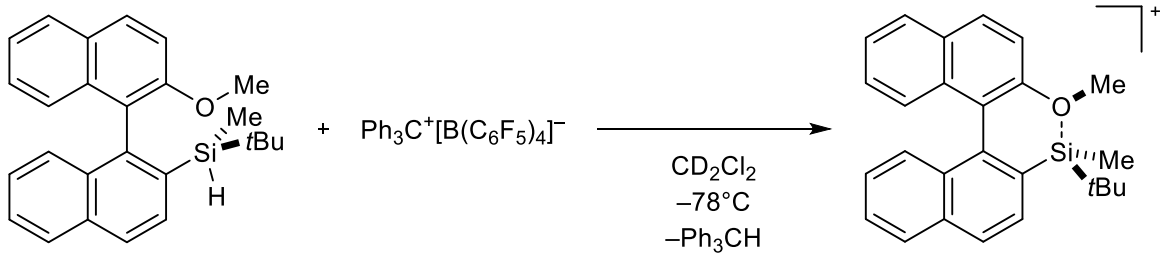
Neben Halogenatomen, die sich als geeignet erwiesen, Siliciumkationen zu stabilisieren, können zu diesem Zweck auch andere Heteroatome dienen.[61] Erst kürzlich berichtete LANDAIS von der Synthese des chiralen, sauerstoffstabilisierten Siliciumkations **19**$^+$ (Gleichung 1.6).[62] Das in einem Diastereomerenverhältnis von 75:25 vorliegende, methylethersubstituierte Hydrosilan **18** wurde in der COREY-Reaktion mit dem Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ umgesetzt.[63] Das sauerstoffstabilisierte Siliciumkation **19**$^+$ lag nach Hydridabstraktion in demselben Stereoisomerenverhältnis vor und wies im ^{29}Si-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 53.3 bzw. 52.5 ppm für

[61] Für trikoordinierte Siliciumkationen, die von zwei heteroatomtragenden Einheiten unter Aufweitung der Koordinationssphäre am Siliciumatom stabilisiert sind, siehe: a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372–1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311–1313; b) C. Breliere, F. Carre, R. Corriu, M. W. C. Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333–2334; c) J. Belzner, D. Schaer, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840–1843; d) U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2071–2073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048–2050; e) A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1326–1334.

[62] P. Ducos, V. Liautard, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11573–11578.

[63] Das Diastereomerenverhältnis bezieht sich für das Hydrosilan **18** und für das Siliciumkation **19**$^+$ auf die Stereochemie am Siliciumatom. Das Sauerstoffatom im Siliciumkation **19**$^+$ ist ebenfalls asymmetrisch substituiert, die Koordination des Sauerstoffatoms an das kationische Siliciumatom verlief laut den Autoren allerdings diastereoselektiv.

die jeweiligen Diastereomere auf. Diese Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den von OLAH untersuchten Silyloxoniumionen (nicht gezeigt),[56g] weshalb auf eine Koordination des kationischen Siliciumzentrums an eines der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms geschlossen wurde. Zwar wurde durch die Koordination ein Stereozentrum am Sauerstoffatom generiert, jedoch legte die Bildung von nur zwei stereoisomeren Kationen von **19⁺** einen diastereoselektiven Koordinationsschritt nahe.



18

dr (^{Si}S:^{Si}R) = 75:25

4⁺[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

19⁺[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

dr (^{Si}R:^{Si}S) = 75:25

^{29}Si-NMR (CD_2Cl_2):

δ = 53.3 und 52.5 ppm

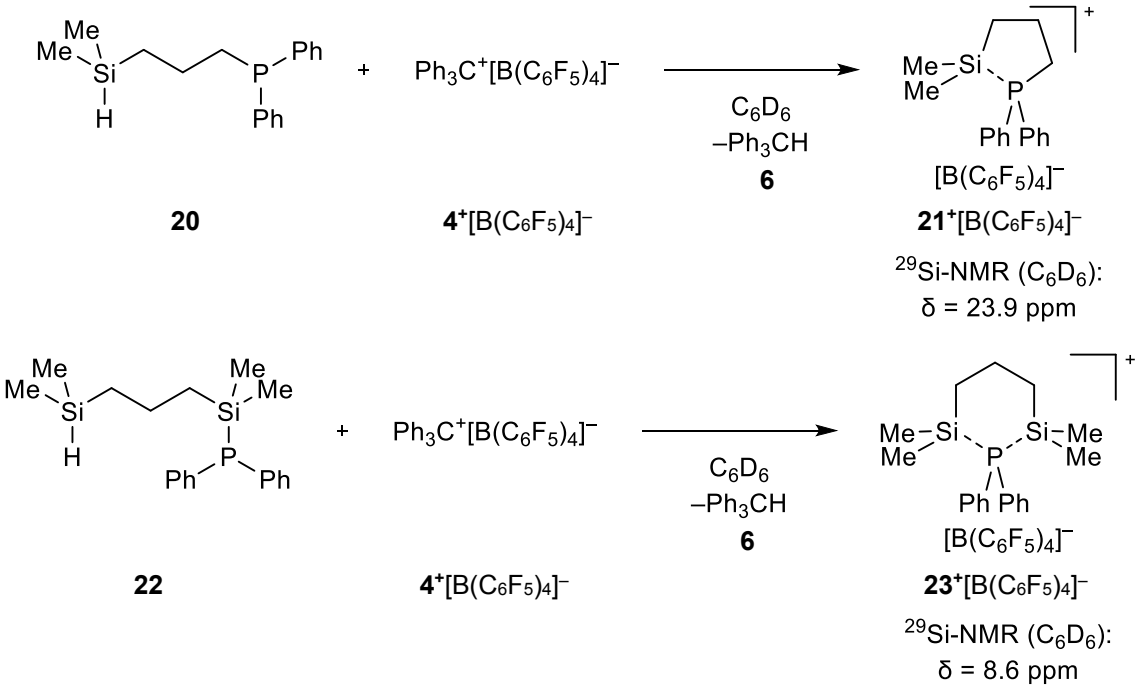
Gleichung 1.6: Erzeugung des sauerstoffstabilisierten Silylborats **19⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ nach LANDAIS.[62]

Einen Hinweis auf die Stärke der Silicium–Sauerstoff-Bindung in **19⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ lieferte die Tatsache, dass sich das Diastereomerenverhältnis auch über einen längeren Zeitraum nicht änderte. Nach Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid wurde gar das Hydrosilan **18** wiederum in einem Verhältnis von 75:25 zurückgewonnen (nicht gezeigt).

In einer unlängst von MÜLLER vorgestellten Untersuchung wurde der Einfluss der Größe des Rings, der durch intramolekulare Koordination von Heteroatomen an ein kationisches Siliciumzentrum entsteht, auf die Stabilisierung von Siliciumkationen beschrieben (Schema 1.4).[64] Ausgehend von den Hydrosilanen **20** und **22** wurden die fünf- bzw. sechsgliedrigen, phosphorstabilisierten Kationen **21⁺** und **23⁺** erhalten. Zwar wird der Vergleich der ^{29}Si-NMR-Signale der Kationen durch das zweite Siliciumatom in **23⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ beeinträchtigt, allerdings scheint eine Vergrößerung des Rings in einer Hochfeldverschiebung zu resultieren (23.9 ppm für das fünfgliedrige **21⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ gegenüber 8.6 ppm für das sechsgliedrige **23⁺**[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, Schema 1.4). Des Weiteren zeigte MÜLLER mit dieser Studie, dass intramolekular stabilisierte Siliciumkationen mit kleineren als fünfgliedrigen Ringen nicht begünstigt sind, und die Reaktionen

[64] M. Reißmann, A. Schäfer, R. Panisch, M. Schmidtmann, M. Bolte, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2393–2402.

entsprechender offenkettiger Hydrosilane mit dem Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ zur Koordination des Carbeniumions **4**$^+$ an das Heteroatom führen (nicht gezeigt). Ebenso wie Phosphor eignen sich auch andere Elemente der Stickstoffgruppe zur Stabilisierung von Siliciumkationen.

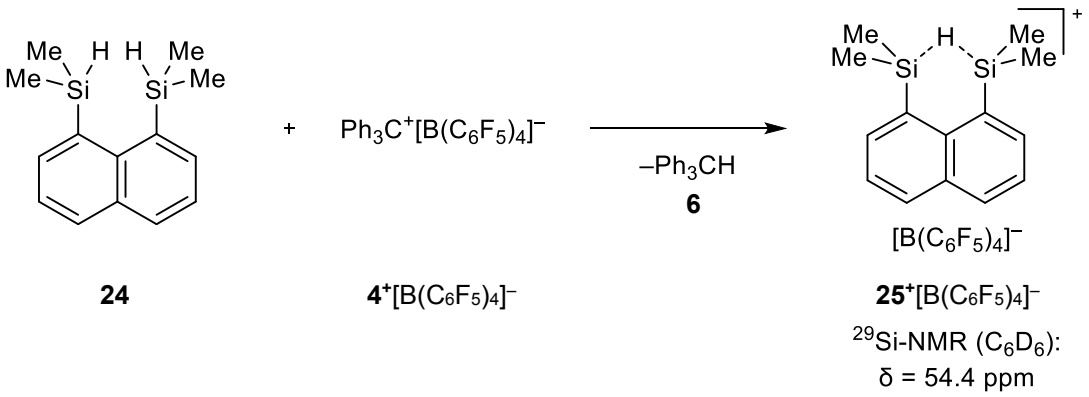


Schema 1.4: Intramolekular phosphorstabilisierte Siliciumkationen **21**$^+$ und **23**$^+$ nach MÜLLER.[64]

Noch bevor REED das intermolekular stabilisierte Siliciumkation **9**$^+$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^-$ vorstellte (vgl. Gleichung 1.4), etablierte MÜLLER bereits 2001 die Verwendung der drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung in intramolekularer Weise.[65] Das prominenteste Beispiel eines derartig stabilisierten Siliciumkations stellt das naphthalenbasierte Hydroniumion **25**$^+$ dar, welches aus dem Disilan **24** erzeugt wurde (Gleichung 1.7).[66,67] Die Silicium–Wasserstoff-Kopplungskonstante wird durch die Silicium–Wasserstoff–Silicium-Wechselwirkung sichtlich verringert, was auf eine Schwächung der Bindung hindeutete ($^1J_{Si,H}$ = 193 Hz für **24** gegenüber $^1J_{Si,H}$ = 45.7 Hz für **25**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$). Das ^{29}Si-NMR-Signal des Kations **25**$^+$ weist mit 54.4 ppm im Vergleich zu

[65] T. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123–3126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033–3036.
[66] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.
[67] Für weitere Beispiele intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierte Siliciumkationen siehe: a) A. Sekiguchi, Y. Murakami, N. Fukaya, Y. Kabe, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 530–531; b) A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4614–4617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4530–4533; c) S. Tussupbayev, G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1199–1209.

$\mathbf{9}^{+}[HCB_{11}Cl_{11}]^{-}$ allerdings eine Hochfeldverschiebung auf (vgl. 82.2 und 85.4 ppm für $\mathbf{9}^{+}[HCB_{11}Cl_{11}]^{-}$, Gleichung 1.4).



Gleichung 1.7: Drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisiertes Hydroniumion $\mathbf{25}^{+}$ nach MÜLLER.[66]

Inspiriert durch vergleichbare Strukturen in der Carbeniumionen-[68] und Boranchemie (nicht gezeigt)[69] verwirklichte die Arbeitsgruppe um OESTREICH im Jahr 2009 erstmals die Stabilisierung von Siliciumkationen mit Hilfe eines elektronenreichen Übergangsmetalls.[70] Entscheidend für den Erfolg war die sorgfältige Beachtung aller relevanten Reaktionsparameter. COREYs Versuch, ein ferrocenstabilisiertes Siliciumkation zu generieren, scheiterte vermutlich an der Nukleophilie des als Gegenanion verwendeten Perchloratanions (nicht gezeigt).[71] Unter Verwendung des Tritylsalzes $\mathbf{4}^{+}[B(C_6F_5)_4]^{-}$ war es hingegen möglich, das Siliciumkation $\mathbf{27}^{+}$ ausgehend von Hydrosilan **26** bei tiefen Temperaturen in Dichlormethan bzw. bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorbenzol zu erzeugen (Schema 1.5). Die ausgeprägte Reaktivität des Siliciumkations $\mathbf{27}^{+}$ offenbarte sich bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel, wobei eine Chloridabstraktion bei Temperaturen über –20°C unter Bildung des Chlorsilans **28** stattfand. Ein Wechsel zum aromatischen 1,2-Dichlorbenzol, also der Wechsel von einer C(sp^3)–Cl-Bindung zu einer C(sp^2)–

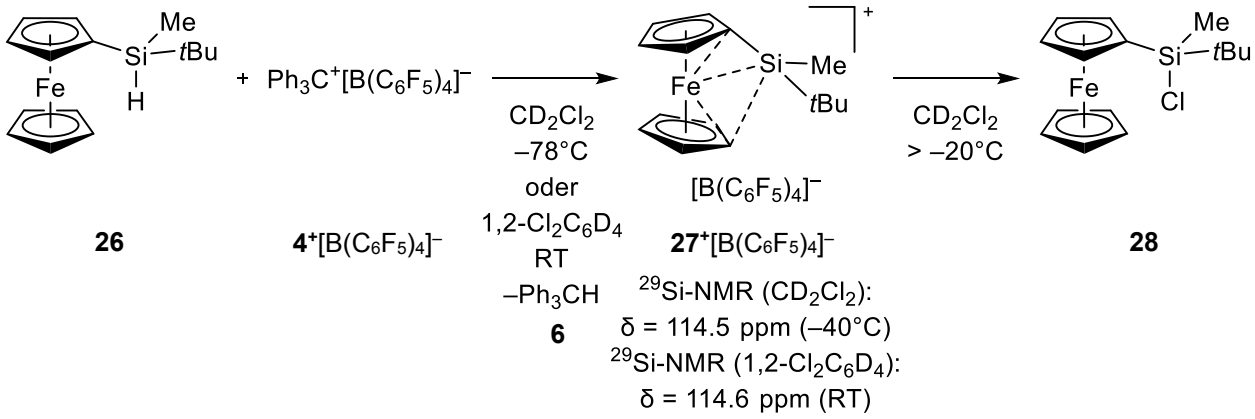
[68] Für eine Übersicht über ferrocen- und verwandter metallocenstabilisierter Carbeniumionen siehe: a) C. Bleiholder, F. Rominger, R. Gleiter, *Organometallics* **2009**, *28*, 1014–1017; b) R. Gleiter, C. Bleiholder, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 4850–4859; c) A. A. Koridze, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 113–126.

[69] Für eine Übersicht übergangsmetallstabilisierter Borane siehe: a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; b) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

[70] H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9241–9243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077–9079.

[71] a) J. Y. Corey, D. Gust, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C7–C8; für eine Diskussion über die Art des gebildeten Salzes siehe: b) P. Bickart, F. M. Llort, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, C1–C2.

Cl-Bindung, ermöglichte schließlich die Erzeugung von **27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ auch bei Raumtemperatur.[72]



26 **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **6** **27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **28**

^{29}Si-NMR (CD_2Cl_2): δ = 114.5 ppm (–40°C)
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ = 114.6 ppm (RT)

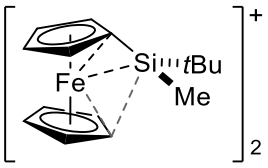
Schema 1.5: Erzeugung des ferrocenstabilisierten Silylborats **27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ nach OESTREICH und nachgeschaltete Chloridabstraktion.[70]

Es ist dabei zu bemerken, dass die ^{29}Si-NMR-Verschiebung sowohl temperatur- als auch lösungsmittelunabhängig ist. Eine Koordination von Lösungsmittelmolekülen kann somit direkt ausgeschlossen werden. Das ^{29}Si-NMR-Signal des Silylborats **27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ war mit 114.5 ppm zudem stärker tieffeldverschoben als jedes andere für inter- oder intramolekular stabilisierte Siliciumkation gemessene. Auch diese Beobachtung ließ darauf schließen, dass es sich um eine neuartige Stabilisierung handelte.

Der bemerkenswerte Stabilisierungsmodus einerseits und die außergewöhnliche Reaktivität andererseits waren Anlass genug, dieses System eingehender zu untersuchen. Durch Wechsel des Gegenanions vom Tetrakis(pentafluorphenyl)borat [B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ zum perchlorierten *closo*-Boranat [B$_{12}$Cl$_{12}$]$^{2-}$ gelang OESTREICH die Kristallisation des Silylborats **27**$^+$[B$_{12}$Cl$_{12}$]$^-$, wodurch nach röntgenografischer Charakterisierung und unterstützt durch quantenchemische Rechnungen ein besseres Verständnis der Bindungsverhältnisse erhalten wurde (Abbildung 1.5).[72] Der Abstand zwischen dem Silicium- und dem Eisenatom (Si–Fe: 2.492 Å) weist deutlich auf die erwartete Wechselwirkung zwischen Siliciumatom und Ferrocenrückgrat hin. Allerdings wurde darüber hinaus auch eine Wechselwirkung zwischen dem kationischen Siliciumatom und dem unteren Cyclopentadienylliganden nachgewiesen (Si–C'$_{ipso}$: 2.784 Å). Der Winkel, mit dem sich das Siliciumatom dem elektronenreichen Metall zuneigt, ist mit 44.8°, gerade im Vergleich zu den experimentellen Werten des entsprechenden Carbeniumions (α = 20.7°)[73] und Borans

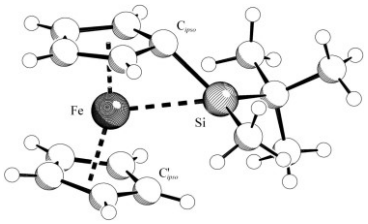
[72] K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12442–12444.
[73] U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 89–98.

(α = 16.0°),[74] enorm groß. Daraus lässt sich schließen, dass das Ferrocengerüst des Siliciumkations **27**$^+$ stärker mit seinem LEWIS-sauren Zentrum wechselwirkt als bei den isoelektronischen Vertretern. Die durch die röntgenografischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden ebenfalls durch aufwendige quantenchemische Berechnungen gestützt.[75]



$[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$

(**27**$^+$)$_2$[$B_{12}Cl_{12}$]$^{2-}$



Reprinted with permission from Ref. [72]. Copyright © 2011 ACS.

Bindungslängen

Si–C_{ipso}	1.829(9) Å
Si–C'$_{ipso}$	2.784(9) Å
Si–Fe	2.492(2) Å

Neigungswinkel

α = 44.8°

Abbildung 1.5: Molekülstruktur des Silyliumboranats (**27**$^+$)$_2$[$B_{12}Cl_{12}$]$^{2-}$ und ausgewählte experimentelle Daten.[72]

Aufbauend auf diesen Ergebnissen erweiterten OESTREICH und Mitarbeiter die Familie ferrocenstabilisierter Siliciumkationen und untersuchten sie systematisch.[75] Die ermittelten, chemischen Verschiebungen der verschiedenartig substituierten Vertreter deckten einen breiten Bereich im ^{29}Si-NMR-Spektrum ab (77.4–120.9 ppm, Abbildung 1.6). Die Verschiebungen der ^{29}Si-NMR-Signale der Kationen werden dabei sowohl von sterischen als auch von elektronischen Effekten beeinflusst. So weist das di-*tert*-butylferrocenylsubstituierte Siliciumkation mit 120.9 ppm die stärkste Tieffeldverschiebung dieser Reihe auf, was darauf schließen lässt, dass der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen die Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und dem Ferrocenrückgrat beeinträchtigt (Abbildung 1.6, oben links). Das diferrocenylphenylsubstituierte Kation besitzt Substituenten mit einer hohen Elektronendichte und ist mit 77.4 ppm das am weitesten hochfeldverschobene (Abbildung 1.6, unten rechts). Eine noch höhere Elektronendichte wird bei dem triferrocenylsubstituierten Siliciumkation vermutet, allerdings wirkt dem elektronischen Effekt der erhöhte sterische Anspruch der Substituenten entgegen, woraus eine ^{29}Si-NMR-Verschiebung im Mittelfeld der betrachteten Kationen resultiert (Abbildung 1.6, unten, Mitte links). Alle weiteren Kationen mit verschiedenen Kombinationen aus Alkyl- und Arylsubstituenten reihen sich entsprechend in diese Skala ein.

[74] B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857–867.
[75] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594.

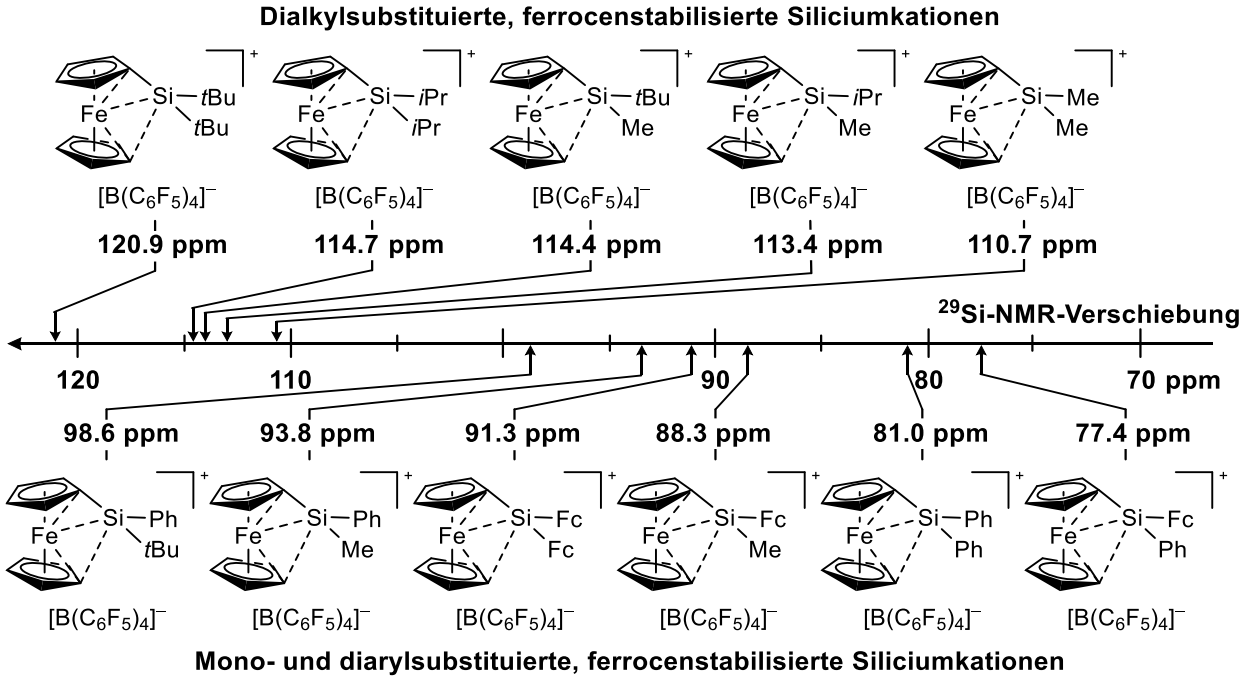


Abbildung 1.6: Familie ferrocenstabilisierter Siliciumkationen mit ^{29}Si-NMR-Verschiebung der einzelnen Mitglieder (gemessen in 1,2-$Cl_2C_6D_4$ bei Raumtemperatur).[75]

Neben der Erzeugung und Charakterisierung von Siliciumkationen rückte der Einsatz dieser starken LEWIS-Säuren als Katalysatoren in Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungsknüpfungsreaktionen in den Mittelpunkt der Forschung. In den folgenden Kapiteln wird zunächst allgemein über siliciumkationenkatalysierte Reaktionen berichtet (Kapitel 1.2) und schließlich ausführlich auf enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktionen eingegangen (Kapitel 1.3).

1.2 Siliciumkationen in der Katalyse

Aufgrund der ausgeprägten Reaktivität von Silicium-LEWIS-Säuren[12,13] und Siliciumkationen[76] im Besonderen stellte sich die Frage nach der Eignung dieser Substanzklasse als Reagenzien oder

[76] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184; b) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528; c) T. Heckel, R. Wilhelm in *Comprehensive Enantioselective Organocatalysis* (Hrsg.: P. I. Dalko) Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 431–462.

Katalysatoren in der Synthesechemie. [77] Neben Desoxygenierungsreaktionen[78] ermöglichte der Einsatz *in situ* erzeugter Siliciumkationen beispielsweise die Hydrosilylierungen von Mehrfachbindungen. So war es möglich, Alkene,[79] Ketone[80] und Imine[81] siliciumkationenvermittelt in die entsprechenden kohlenstoff-, sauerstoff- und stickstoffsilylierten Derivate zu überführen (nicht gezeigt). Des Weiteren gelang durch ein von OZEROV[82] entwickeltes und später von MÜLLER[66] aufgegriffenes Verfahren unter Einsatz von Siliciumkationen C(sp^3)-selektiv die C–F-Bindungsspaltung fluorierter Verbindungen (nicht gezeigt).[83]

Bei den bisher betrachteten Umsetzungen handelt es sich allerdings streng genommen nicht um Katalysen, denn das in katalytischen Mengen eingesetzte Siliciumkation wird in den Prozessen verbraucht. Der allgemeine Ablauf der Hydrosilylierung von Kohlenstoff–Heteroatom-Doppelbindungen verdeutlicht exemplarisch, warum die Reaktionen dennoch nicht zum Erliegen kommen (Schema 1.6). Ein *in situ* generiertes Siliciumkation **I** wird durch ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms in **II** koordiniert, wodurch **III** in dessen mesomeren Formen entsteht. Das Kation **III** wird anschließend durch das als Reduktionsmittel eingesetzte Hydrosilan **IV** mittels Hydridtransfer zum hydrosilylierten Produkt **V** umgesetzt und ein neues Siliciumkation **I** erzeugt. Die reaktive Spezies **I** wird demnach verbraucht, erzeugt allerdings im Verlauf der Reaktionsfolge äquimolare Mengen neuer Siliciumkationen. Für diesen Fall wurde der Begriff „Selbstregenerierung des Katalysators“ geprägt.[80] Mechanistisch in ähnlicher Weise verläuft die C(sp^3)-Hydrodefluorierung nach OZEROV. Im Gegensatz dazu ist die Anwendbarkeit des Mechanismus im Falle des von MÜLLER eingesetzten, cyclischen Hydroniumions **25**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (vgl. Gleichung 1.7) fraglich.

---

[77] Konzepte zur Erhöhung der Reaktivität neben der Ionisation sind zum Beispiel: kombinierte Säurekatalyse („Designer-Säuren“): a) H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1958–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924–1942; spannungsinduzierte LEWIS-Acidität (strain-release LEWIS acidity): b) A. G. Myers, S. E. Kephart, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7922–7923; c) K. Matsumoto, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7152–7155; d) S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7026–7043; e) X. Zhang, K. N. Houk, J. L. Leighton, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 960–963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 938–941; f) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2915–2927; LEWIS-Basenaktivierung von LEWIS-Säuren: g) Ref. [15a].

[78] a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; für die Übertragung des Konzeptes auf Kohlenstoffdioxid siehe: b) Ref. [50].

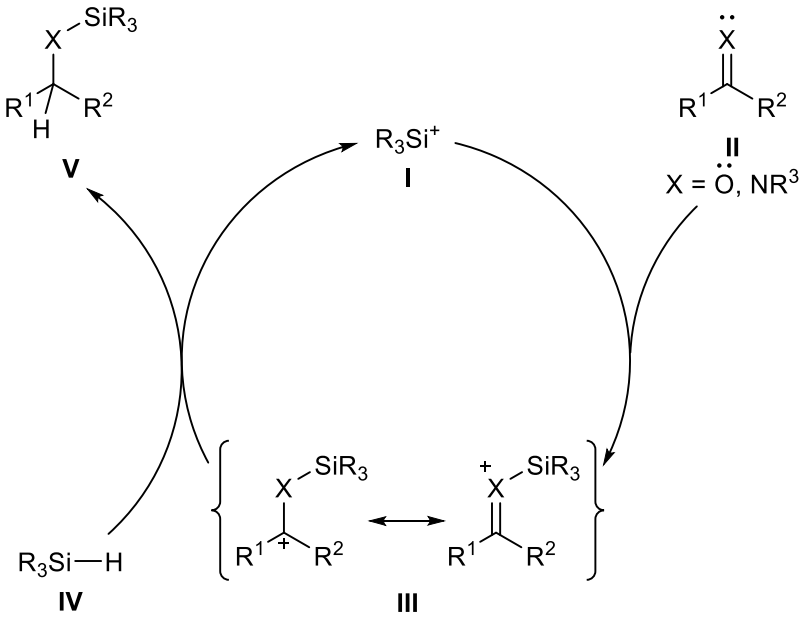
[79] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729–2736.

[80] K. Müther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334–336.

[81] K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643–6646.

[82] a) V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853; b) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190; c) C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953; d) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728.

[83] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578–1587.



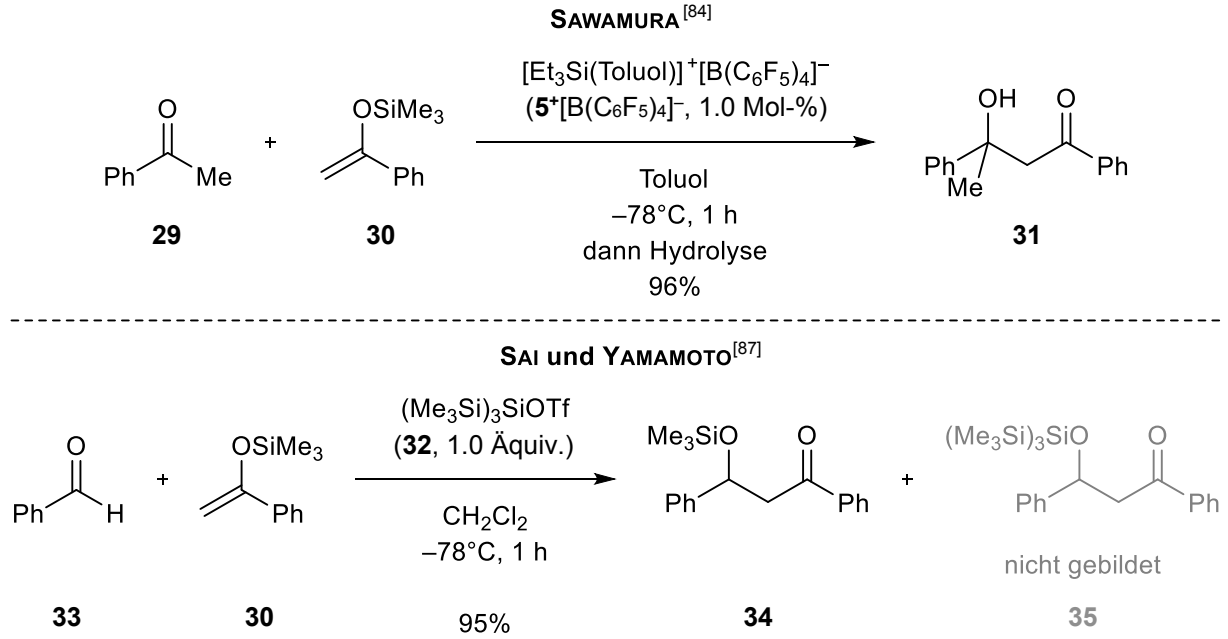
Schema 1.6: Allgemeiner Mechanismus siliciumkationenvermittelter Hydrosilylierung von Kohlenstoff–Heteroatom-Doppelbindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Gegenanions verzichtet.

Als weiterer Reaktionstyp mit Beteiligung von Siliciumkationen wurde im Jahr 2005 von SAWAMURA die MUKAIYAMA–Aldol-Reaktion vorgestellt (Schema 1.7, oben).[84,85] Unter Einsatz des lösungsmittelstabilisierten Siliciumkations **5**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ wurde das Produkt **31** nach Hydrolyse aus dem Keton **29** und dem Silylenolether **30** nach kurzer Reaktionszeit in sehr guter Ausbeute erhalten. Es konnte allerdings auch bei dieser Reaktion zunächst nicht eindeutig geklärt werden, ob das Siliciumkation als Katalysator fungiert oder ob die reaktive Spezies aus der Silylfunktion der Substrate regeneriert wird.[86]

SAI und YAMAMOTO nahmen sich kürzlich dieser Fragestellung an und zeigten, dass der Mechanismus und die Produktzusammensetzung der MUKAIYAMA–Aldol-Reaktionen stark von der Wahl der Silicium-LEWIS-Säure abhängt (Schema 1.7, unten).[87] Gestützt durch quantenchemische Berechnungen wurde gezeigt, dass sowohl sterische als auch elektronische Effekte beeinflussen, ob die Silylgruppe des Silylenolethers **30** chemoselektiv in dem Produkt **34** enthalten ist. Bei Verwendung des sterisch anspruchsvollen Supersilyltriflats **32** wurde der Einbau der

[84] K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.
[85] In einer zuvor von MUKAIYAMA veröffentlichten Arbeit ist fraglich, ob es sich bei der katalytisch aktiven Spezies tatsächlich um ein Siliciumkation handelt: M. Yanagisawa, T. Shimamura, D. Iida, J.-i. Matsuo, T. Mukaiyama, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 1838–1840.
[86] a) K. Ishihara, Y. Hiraiwa, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2002**, 1564–1565; b) Y. Hiraiwa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1837–1844.
[87] M. Sai, M. Akakura, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15206–15208.

Supersilylgruppe in das Produkt gänzlich unterbunden (Schema 1.7, unten, **35** nicht gebildet). Aber auch in diesem Fall handelt es sich streng genommen nicht um eine Katalyse, da das vergleichsweise unreaktive Silyltriflat **32** in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Zwar wurden keine weiterführenden Untersuchungen angestellt, jedoch legte dieses Ergebnis nahe, dass MUKAIYAMA–Aldol-Reaktionen in der Tat durch Siliciumkationen katalysiert werden könnten.

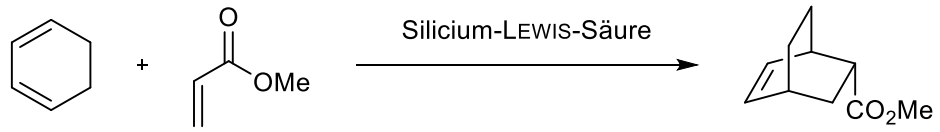


Schema 1.7: MUKAIYAMA–Aldol-Reaktion nach SAWAMURA (oben)[84] und nach SAI und YAMAMOTO (unten).[87]

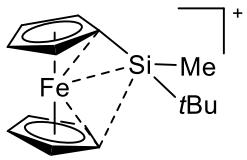
Zweifelsfrei als Katalysator aktiv sind siliciumbasierte LEWIS-Säuren hingegen in DIELS–ALDER-Reaktionen. Da anders als bei der MUKAIYAMA–Aldol-Reaktion keine Silylgruppe im Cycloadditionsprodukt verbleibt, gehen die eingesetzten Siliciumverbindungen unverändert aus der Reaktion hervor und erfüllen somit ein Kriterium eines Katalysators. Dies gilt sowohl für neutrale als auch für kationische Silicium-LEWIS-Säuren, wobei sich letztere in der Vergangenheit als deutlich reaktiver erwiesen. So sind bei der Umsetzung wenig reaktiver Dien/Dienophil-Kombinationen wie zum Beispiel Cyclohexa-1,3-dien (**36**)[88] und Acrylsäuremethylester (**37**) Siliciumkationen neutralen Vertretern deutlich überlegen (Schema 1.8).[89] Die von GHOSEZ im Zuge einer Studie zu verschiedenen Gegenanionen untersuchten Silicium-LEWIS-Säuren Trimethyl-

[88] Cyclohexa-1,3-dien (**36**) ist im Vergleich zu Cyclopentadien (**41**) ungefähr 500 Mal weniger reaktiv.
[89] Hier und in allen folgenden Fällen wird in Schemata und Tabellen zur besseren Übersicht immer nur eines der möglichen Enantiomere abgebildet, welches nicht notwendigerweise dem Hauptmengenenantiomer der asymmetrischen Umsetzung entspricht.

silyltriflat (**39**) und Trimethylsilyltriflimid (**40**) zeigten deutlich unterschiedliche Reaktivitäten.[90] Während das Triflat **39** unter den gewählten Bedingungen nicht in der Lage war, die Reaktion zu katalysieren, lieferte das Triflimid **40** eine hohe Ausbeute sowie eine hohe *endo*-Selektivität. Als noch reaktiver erwiesen sich das lösungsmittelstabilisierte Kation **5**$^+$[84] und das ferrocen-stabilisierte Siliciumkation **27**$^+$[70], die das Cycloaddukt **38** bei geringerer Katalysatorladung bzw. niedrigeren Temperaturen in hervorragender Ausbeute und mit ausgezeichneter Selektivität lieferten.



36 **37** **38**

Neutral		**Ionisch**	
GHOSEZ[90]		**SAWAMURA**[84]	**OESTREICH**[70]
Me_3SiOTf	Me_3SiNTf_2	$[Et_3Si(Toluol)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	 $[B(C_6F_5)_4]^-$
39	**40**	**5**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$	**27**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
(10 Mol-%)	(10 Mol-%)	(1.0 Mol-%)	(5.0 Mol-%)
Toluol	Toluol	Toluol	CH_2Cl_2
0°C, 1 h	0°C, 1 h	0°C, 1 h	–78°C, 3 h
0%	92%	97%	95%
–	*endo*:*exo* = 98:2	*endo*:*exo* = 98:2	*endo*:*exo* > 99:1
^{29}Si-NMR:	^{29}Si-NMR:	^{29}Si-NMR:	^{29}Si-NMR:
δ = 43.5 ppm	δ = 55.9 ppm	δ = 81.8 ppm	δ = 114.5 ppm

Schema 1.8: Vergleich verschiedener Silicium-LEWIS-Säuren in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Acrylsäuremethylester (**37**) zum Cycloaddukt **38**.

Die Einteilung der Katalysatoren in neutrale (**39** und **40**, Schema 1.8, links) und ionische (**5**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und **27**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$, Schema 1.8, rechts) LEWIS-Säuren, bietet einen ersten Ansatz zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten. Des Weiteren ermöglichten die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen, diese Einteilung noch zu verfeinern. Das ^{29}Si-NMR-Signal des Triflats **39** ist mit 43.5 ppm am weitesten hochfeldverschoben, was auf eine starke Bindung zwischen kationischen

[90] a) B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5497–5500; b) B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8219–8226.

Siliciumatom und Anion schließen lässt. Durch Wechsel des Gegenanions vom Triflat- zum Triflimidanion wird diese Bindung und folglich die Stabilisierung des Trimethylsiliciumkations geschwächt, was sich in der ^{29}Si-NMR-Verschiebung von 55.9 ppm ausdrückt. Die ^{29}Si-NMR-Signale der beiden ionischen Silicium-LEWIS-Säuren **5**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und **27**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ sind mit 81.8 bzw. 114.5 ppm noch stärker ins Tieffeld verschoben, da lediglich die Koordination zum Lösungsmittel (in **5**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$) bzw. zum elektronenreichen Ferrocenrückgrat (in **27**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), nicht aber zum Gegenanion vorliegen. Die katalytische Aktivität der LEWIS-Säuren nimmt mit steigender Tieffeldverschiebung zu, was die gängige Praxis bestätigt, die chemische Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum als Maß zur qualitativen Einschätzung der LEWIS-Acidität von Silicium-LEWIS-Säuren heranzuziehen.[91] In der Konsequenz lässt sich folgern, dass eine siliciumbasierte LEWIS-Säure eine ^{29}Si-NMR-Verschiebung von etwa 50 ppm aufweisen muss, um in der Lage zu sein, die Reaktion zwischen Dien **36** und Dienophil **37** zu katalysieren.

Es hatte sich allerdings herausgestellt, dass die beschriebene Korrelation zwischen ^{29}Si-NMR-Verschiebung und LEWIS-Acidität eine zu starke Vereinfachung ist. Die erst kürzlich von HILT und OESTREICH durchgeführten Untersuchungen mit verschiedenen ferrocenstabilisierten Siliciumkationen (vgl. Abbildung 1.6) zeigten, dass die unterschiedlichen Verschiebungen im ^{29}Si-NMR-Spektrum nicht auf die katalytische Aktivität der jeweiligen Verbindungen schließen lassen (nicht gezeigt).[92] Etablierte Experimente zur Einschätzung der LEWIS-Acidität nach GUTMANN und BECKETT[93] sowie nach HILT[94] bestätigen diese Ergebnisse. Der Einsatz neu entwickelter, siliciumbasierter LEWIS-Säuren in der Katalyse wird demnach auch in Zukunft notwendiger Bestandteil der Untersuchung dieser Katalysatoren bleiben, unabhängig von deren ^{29}Si-NMR-Verschiebung.

---

[91] G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.
[92] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302–308.
[93] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255; c) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polym. Commun.* **1996**, *37*, 4629–4631; d) M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1768–1772.
[94] G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7071–7075.

1.3 Enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktionen

Aufgrund der herausragenden Bedeutung von DIELS–ALDER-Reaktionen in der Synthesechemie sind auch enantioselektive Varianten von großem Interesse.[95] Um eine asymmetrische Reaktionsführung zu gewährleisten, bietet sich die Möglichkeit der substratkontrollierten Stereoselektivität an, wobei einer der Reaktanden mit einem chiralen Auxiliar versehen wird. Bedeutsamer ist jedoch die Entwicklung chiraler Katalysatoren, da durch deren Einsatz die Verwendung kovalent gebundener Auxiliare entfällt.[95]

Die bisher am häufigsten verwendeten Katalysatoren basieren auf Bor, Aluminium oder Titan.[95] Eingebettet in ein chirales Rückgrat oder koordiniert von chiralen Liganden, erweisen sich die entsprechenden LEWIS-Säuren als reaktive und selektive Katalysatoren. Derivaten binaphthylsubstituierter Bor-LEWIS-Säuren[96] sowie binaphtholsubstituierter Bor-[97] und Aluminium-LEWIS-Säuren[98] galt dabei besondere Aufmerksamkeit, was auf die vielfach bewiesene Fähigkeit dieser Rückgrate zur Enantioinduktion zurückzuführen ist.[99]

Im Vergleich zu der großen Anzahl bor- bzw. aluminiumkatalysierter, enantioselektiver DIELS–ALDER-Reaktionen sind bisher nur wenige, durch chirale Silicium-LEWIS-Säuren katalysierte Umsetzungen bekannt. Die Kapitel 1.3.1 und 1.3.2 geben einen Überblick über den Einsatz von neutralen bzw. kationischen siliciumbasierten LEWIS-Säuren in enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen.

---

[95] a) E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667; b) L. C. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289–332; c) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019; d) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 876–889.

[96] K. Ishihara, K. Inanaga, S. Kondo, M. Funahashi, H. Yamamoto, *Synlett* **1998**, 1053–1056.

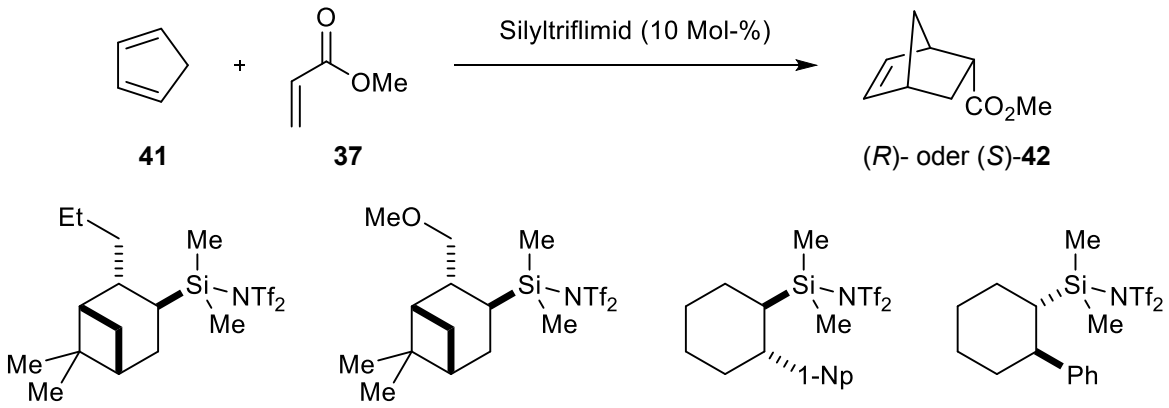
[97] a) T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3510–3512; b) D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 545–546; c) K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1561–1562; d) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3049–3050.

[98] a) C. Chapuis, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 436–440; b) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310–312; c) K. Maruoka, A. B. Concepcion, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3501–3503; d) J. Bao, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814–3815; e) D. P. Heller, D. R. Goldberg, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10551–10552; f) K. Ishihara, J. Kobayashi, K. Inanaga, H. Yamamoto, *Synlett* **2001**, 394–396.

[99] a) T. Wabnitz, O. Reiser in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg.: H.-G. Schmalz), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 155–165; b) P. Kočovský, A. V. Malkov, Š. Vyskočil, G. C. Lloyd-Jones, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1425–1433; c) S. Akutagawa, *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, *128*, 171–207; d) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350.

1.3.1 DIELS–ALDER-Reaktionen mit neutralen chiralen Silicium-LEWIS-Säuren

Neben den Studien zum Effekt von Gegenanionen (vgl. Schema 1.8, links) entwickelte GHOSEZ ein Reihe terpenabgeleiteter, chiraler Silyltriflimide wie zum Beispiel **43**–**46**, die die DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclopentadien (**41**) mit Acrylsäuremethylester (**37**) mit niedrigen bis moderaten Enantioselektivitäten und in guten Ausbeuten katalysierten (Schema 1.9).[100,101]



43	**44**	**45**	**46**
Toluol	Toluol	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2
–78°C, 1.5 h	–78°C, 1.5 h	–100°C, 1.5 h	–78°C, 1.5 h
83%, 7% *ee* (*S*)	83%, 54% *ee* (*S*)	94%, 59% *ee* (*R*)	95%, 47% *ee* (*R*)
endo:*exo* = 99:1	*endo*:*exo* = 99:1	*endo*:*exo* > 99:1	*endo*:*exo* = 96:4

Schema 1.9: Enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktionen mit neutralen, chiralen Silicium-LEWIS-Säuren nach GHOSEZ.[100]

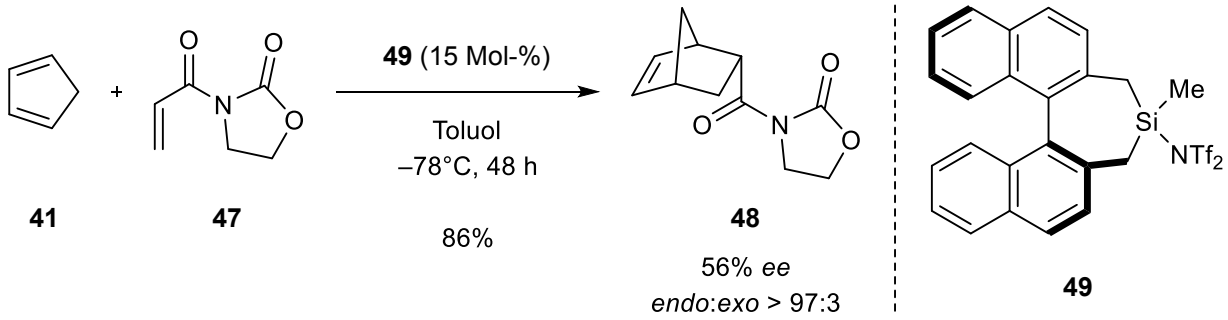
Die bicyclischen Triflimide **43** und **44** lieferten bei gleichbleibender Ausbeute sehr unterschiedliche Selektivitäten (7% mit **43** gegenüber 54% mit **44**, Schema 1.9, links), was auf eine Schlüsselrolle des Sauerstoffatoms in **44** hindeutet.[100a] Der intramolekulare Donor koordiniert möglicherweise an das Siliciumatom, wodurch das System konformativ fixiert wird. Auch ohne diese mögliche intramolekulare Koordination erzielte der Einsatz der Silicium-LEWIS-Säuren **45** und **46** vergleichbare Enantioselektivitäten (59% mit **45** und 47% mit **46**, Schema 1.9, rechts).[100b] Bemerkenswerterweise lieferten sowohl **45** als auch **46** das (*R*)-Enantiomer des Cycloaddukts **42**, obwohl die Katalysatoren eine entgegengesetzte Absolutkonfiguration aufwiesen. Diesen Befund

[100] a) B. Mathieu, L. de Fays, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9561–9564; b) Z. Tang, B. Mathieu, B. Tinant, G. Dive, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8449–8462.

[101] Für DIELS–ALDER-Reaktionen, katalysiert durch vergleichbare Bor-LEWIS-Säuren, siehe: a) J. M. Hawkins, S. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7794–7795; b) J. M. Hawkins, S. Loren, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1657–1660; c) J. M. Hawkins, M. Nambu, S. Loren, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4293–4295.

begründeten die Autoren damit, dass, abhängig von der Art des Katalysators, unterschiedliche Übergangszustände durchlaufen werden. Die Selektivität von 59% war dabei die höchste, die mit diesen Silyltriflimiden erreicht wurde. Im Vergleich mit strukturell sehr ähnlichen Bor-LEWIS-Säuren war das allerdings wenig zufriedenstellend, denn letztere erzielten eine Enantioselektivität von 99% in der gleichen Cycloaddition.[101]

Ebenfalls Silyltriflimide, allerdings mit einem anderen chiralen Rückgrat, wurden vor kurzem von HATANAKA vorgestellt (Schema 1.10).[102] Das Triflimid **49**, dessen Siliciumzentrum in einen Dihydrosilepinring am Binaphthylgerüst eingebettet ist, lieferte das Cycloaddukt **48** in guter Ausbeute und mit moderater Enantioselektivität. Obwohl die Struktur des Oxazolidinons **47** eine Zweipunktanbindung an das LEWIS-saure Siliciumatom erlaubt, was zur Aufweitung dessen Koordinationssphäre führt, wurde experimentell gezeigt, dass dies für **49** nicht der Fall ist.[103,104]



Schema 1.10: Dihydrosilepintriflimid **49** in der enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclopentadien (**41**) und Oxazolidinon **47**.[102]

Über den Einsatz des vollständig heteroatomsubstituierten Chlorsilans **58** in Cycloadditionen der Aldehyde **50**–**53** mit Cyclopentadien (**41**) wurde von LEIGHTON berichtet (Schema 1.11).[105] Die Besonderheit der vorgestellten Silicium-LEWIS-Säure liegt darin, dass deren Reaktivität durch die Einbettung des Siliciumatoms in einen gespannten Ring erhöht wird (Konzept der spannungsinduzierten LEWIS-Acidität).[77b–f] Das Siliciumatom wurde an einen chiralen,

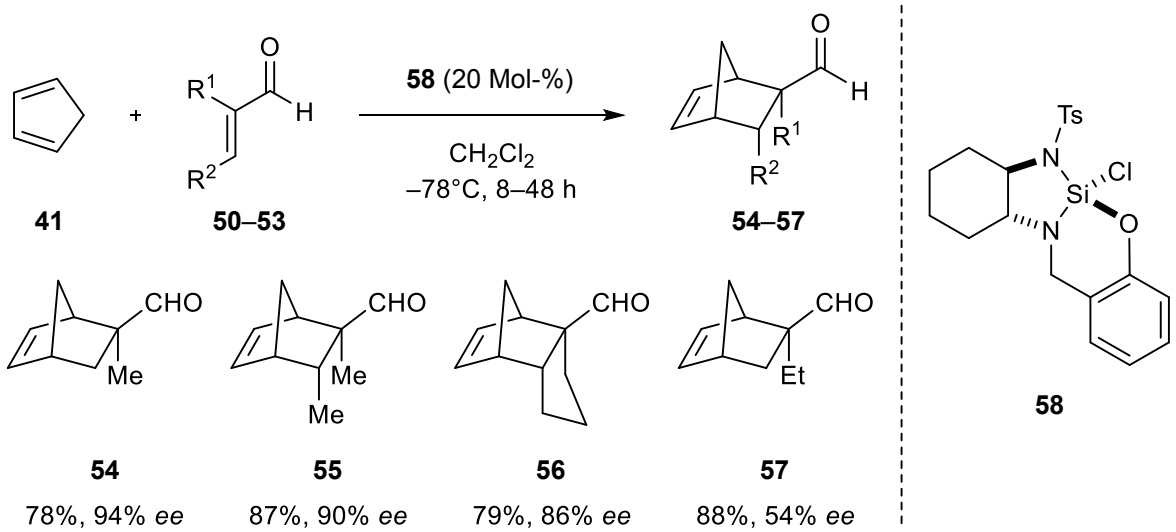
[102] Y. Sakaguchi, Y. Iwade, T. Sekikawa, T. Minami, Y. Hatanaka, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11173–11175.

[103] HATANAKA berichtete darüber hinaus über binaphtholabgeleitete, pentakoordinierte Silicium-LEWIS-Säuren, die DIELS–ALDER-Reaktionen von Oxazolidinon **47** und verwandten Dienophilen mit sehr hohen Selektivitäten (bis zu 94% *ee*) zu katalysieren vermochten. Dies wurde auf die beim Einsatz von heteroatomsubstituierten Silyltriflimiden mögliche Zweipunktanbindung zurückgeführt: Ref. [102].

[104] Ein von HAGIWARA vorgestelltes, ebenfalls binaphthylbasiertes Disilyldiiodid zeigte sich in der DIELS–ALDER-Reaktion eines Aldehyds mit Cyclopentadien (**41**) zwar reaktiv, aber vollkommen unselektiv: T. Hoshi, H. Shionoiri, M. Katano, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2167–2175.

[105] K. Kubota, C. L. Hamblett, X. Wang, J. L. Leighton, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11397–11401. Es wurden keine Angaben zur *endo*/*exo*-Selektivität gemacht.

dreizähnigen Substituenten gebunden und so in einen fünfgliedrigen, gespannten Ring eingebettet. Die durch Chlorsilan **58** katalysierten DIELS–ALDER-Reaktionen lieferten die Cycloaddukte **54**–**57** in hohen Ausbeuten und mit moderaten bis sehr guten Enantiomerenüberschüssen (Schema 1.11).



Schema 1.11: Enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktionen nach LEIGHTON unter Verwendung des Chlorsilans **58**.[105]

Die hohe Selektivität wurde durch die zweifache Koordination der α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen an den Katalysator **58** erklärt. Dabei koordiniert das Carbonylsauerstoffatom an das Siliciumatom und eines der Stickstoffatome an das Formylproton. Dieses Modell der Zweipunktanbindung von Aldehyden an heteroatomsubstituierte LEWIS-Säuren wurde bereits von COREY beschrieben und erfolgreich beim Einsatz von Bor-LEWIS-Säuren angewandt.[106] Grenzen erfährt das Konzept allerdings in Bezug auf die Substratbreite, denn nur Aldehyde können mit hoher Selektivität zur Reaktion gebracht werden. Auch schien das Chlorsilan **58** nicht reaktiv genug, um Reaktionen mit Cyclohexa-1,3-dien (**36**) zu katalysieren.[88]

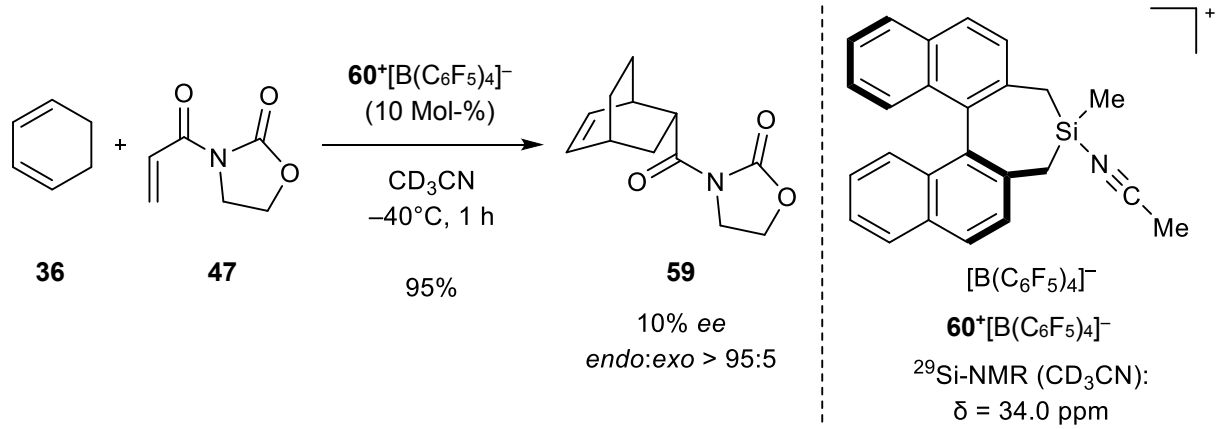
1.3.2 DIELS–ALDER-Reaktionen mit chiralen Siliciumkationen

LEIGHTON bediente sich mit der spannungsinduzierten LEWIS-Acidität zwar einer Möglichkeit, die Reaktivität von Silicium-LEWIS-Säuren zu erhöhen, jedoch waren mit Chlorsilan **58** weder

[106] E. J. Corey, T. W. Lee, *Chem. Commun.* **2001**, 1321–1329.

Reaktionen mit unreaktiveren Dienophilen noch mit Dien **36** realisierbar. Derartige Umsetzungen waren allerdings unter Einsatz kationischer Siliciumverbindungen möglich (vgl. Schema 1.8).

Das bisher einzige publizierte Beispiel einer enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktion katalysiert durch ein Siliciumkation geht auf HELMCHEN und JØRGENSEN zurück.[107] Bei dem verwendeten Katalysator handelte es sich um das acetonitrilstabilisierte, binaphthylbasierte Siliciumkation **60**$^+$, welches ausschließlich in der DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** und Oxazolidinon **47** eingesetzt wurde (Schema 1.12).[108]



Schema 1.12: Erste enantioselektive DIELS–ALDER-Reaktion mit einem Siliciumkation **60**$^+$ nach HELMCHEN und JØRGENSEN.[107]

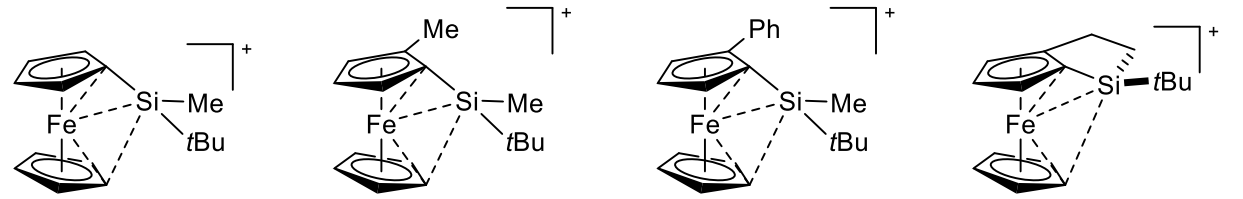
Das Produkt **59** der Cycloaddition wurde in einer hohen Ausbeute erhalten, allerdings war der Enantiomerenüberschuss von nur 10% gering. Das gilt besonders im Vergleich zu der Reaktion von Oxazolidinon **47** mit Cyclopentadien (**41**), katalysiert durch HATANAKAs Silyltriflimid **49**, bei der das Cycloaddukt **48** mit 56% *ee* erhalten wurde (vgl. Schema 1.10). Unter der Annahme, dass **60**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ ebenso wie das Silyltriflimid **49** mit dem Oxazolidinon **47** nicht unter Ausbildung einer Zweipunktanbindung reagiert, ist dieses Resultat nur schwer zu erklären. Der Befund legt verschiedene Mechanismen der Aktivierung des Dienophils durch das jeweilige reaktive Zentrum nahe, jedoch wurde bisher keine konkrete Erklärung für den Unterschied in der Selektivität gefunden.

Das Silylnitriliumborat **60**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, dessen Struktur nur kurze Zeit nach der Veröffentlichung durch quantenchemische Berechnung bekräftigt wurde,[109] stellt im Übrginen ein weiteres Beispiel

[107] M. Johannsen, K. A. Jørgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637–7638.
[108] In einer Hetero-DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Siliciumkation **60**$^+$, wurde das Cycloaddukt als racemisches Gemisch erhalten.
[109] G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615–9617.

für ein intermolekular lösungsmittelstabilisiertes Siliciumkation dar, worauf auch die ^{29}Si-NMR-Verschiebung von 34.0 ppm schließen lässt. Dass das Kation **60**$^+$ dennoch in der Lage ist, die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Oxazolidinon **47** und Dien **36** zu katalysieren, zeigt erneut, dass nicht direkt von der chemischen Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spekturm auf die LEWIS-Acidität bzw. Reaktivität der Verbindung geschlossen werden kann (vgl. Diskussion am Ende von Kapitel 1.2).[92]

Der Arbeitskreis um OESTREICH nahm sich ebenfalls der schwierigen Aufgabe an, ein chirales Siliciumkation für asymmetrische DIELS–ALDER-Reaktionen zu entwickeln. Dabei wurden, ausgehend von dem ferrocenstabilisierten Silylborat *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, verschiedene Ansätze verfolgt (Abbildung 1.7).[110]



(*S*)/*rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (aus (*S*)-**26**, 99% *ee*) ^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ = 114.6 ppm

(S_p,^{Si}RS)-**61**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ dr (S_p,^{Si}R:S_p,^{Si}S) = 50:50 ^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ = 115.4, 116.5 und 116.6 ppm

(S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ dr (S_p,^{Si}R:S_p,^{Si}S) = 50:50 ^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ = 117.5 ppm

(S_p,^{Si}S)-**63**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ dr (S_p,^{Si}S:S_p,^{Si}R) > 99:1 ^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ = 123.4 ppm

Abbildung 1.7: Chirale, ferrocenstabilisierte Siliciumkationen nach OESTREICH.[110]

Mit (*S*)-**27**$^+$ unternahmen KLARE und OESTREICH den Versuch, ein Siliciumkation mit zentraler Chiralität am Siliciumatom zu generieren. Dazu wurde das entsprechende Hydrosilan (*S*)-**26** in enantiomerenreiner Form dargestellt und den üblichen Bedingungen zur Erzeugung von Siliciumkationen ausgesetzt (vgl. Schema 1.5). Zwar wurde zunächst vermutet, dass (*S*)-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ durch die Koordination des Siliciumatoms an das Ferrocenrückgrat konfigurativ stabil ist, jedoch resultierte spätestens die Wechselwirkung des reaktiven Zentrums mit dem LEWIS-basischen Substrat zur Racemisierung zum Kation *rac*-**27**$^+$ und somit zum Verlust der chiralen Information (Abbildung 1.7, links).[110a,c]

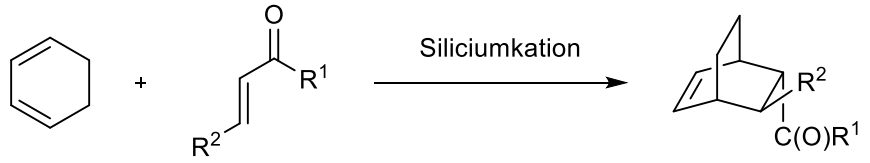
[110] a) H. F. T. Klare, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**; b) R. K. Schmidt, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**; c) R. K. Schmidt, H. F. T. Klare, R. Fröhlich, M. Oestreich, zur Veröffentlichung eingereicht.

Anschließend richteten SCHMIDT und OESTREICH die Aufmerksamkeit auf planare Chiralität des Ferrocenrückgrats, die sich durch Einführung eines Substituenten am siliciumatomtragenden Cyclopentadienylring ergibt.[110b,c] Der Methylsubstituent in (S_p,^{Si}RS)-**61**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ erwies sich jedoch als problematisch. Für das Siliciumkation wurden statt eines einzigen Signals im ^{29}Si-NMR-Spektrum drei Resonanzsignale beobachtet. Obgleich das Auftreten einer agostischen Kohlenstoff–Wasserstoff–Silicium-Wechselwirkung denkbar ist, war eine Zuordnung der ^{29}Si-NMR-Signale bisher nicht möglich, weswegen von weiterführenden Untersuchungen von (S_p,^{Si}RS)-**61**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ abgesehen wurde. Anders stellte sich die Situation im Falle des phenylsubstituierten (S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ dar. Das Siliciumkation war stabil und die ^{29}Si-NMR-Verschiebung lag mit 117.5 ppm in dem für ferrocenstabilisierte Siliciumkationen erwarteten Bereich.

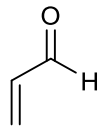
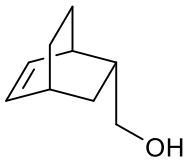
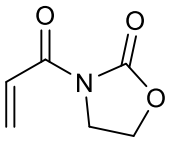
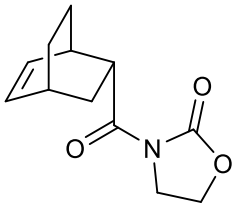
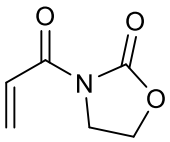
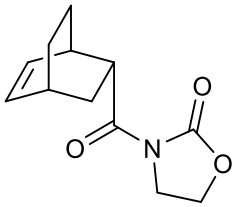
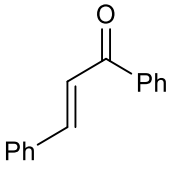
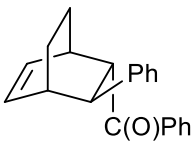
Während sowohl (S_p,^{Si}RS)-**61**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als auch (S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ eine definierte planare Chiralität auswiesen, konnte auf die zentrale Chiralität am Siliciumatom kein Einfluss genommen werden (das Diastereomerenverhältnis beider Siliciumkationen lag bei 50:50, Abbildung 1.7). Daher bestand der nächste logische Schritt in der Einbettung des Siliciumatoms in einen anellierten Ring. SCHMIDT und OESTREICH gelang schließlich die Erzeugung des hoch diastereomeren- und enantiomerenangereichten Siliciumkations (S_p,^{Si}S)-**63**$^+$, dessen ^{29}Si-NMR-Signal mit 123.4 ppm verhältnismäßig weit ins Tieffeld verschoben war.

Tabelle 1.1 zeigt die Ergebnisse, die beim Einsatz der chiralen Siliciumkationen (*S*)/*rac*-**27**$^+$, (S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$ und (S_p,^{Si}S)-**63**$^+$ in verschiedenen DIELS–ALDER-Reaktionen erzielt wurden. Der Einsatz von (*S*)/*rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ lieferte das Cycloaddukt als racemisches Gemisch, was die Annahme bekräftigte, dass die chirale Information während der Katalyse oder bereits zuvor verloren ging (Tabelle 1.1, Eintrag 1). Der Einsatz von (S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und (S_p,^{Si}S)-**63**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in der Cycloaddition von Oxazolidinon **47** mit Cyclohexa-1,3-dien (**36**) resultierte für beide Siliciumkationen in geringen Ausbeuten (Tabelle 1.1, Einträge 2 und 3). Cycloaddukt **59** fiel ebenfalls in racemischer Form an. Ob das Oxazolidinon **47** dabei über eine Zweipunktanbindung mit den Siliciumkationen (S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$ bzw. (S_p,^{Si}S)-**63**$^+$ wechselwirkte, ist bisher ungeklärt. Das Ausbleiben jedweder Enantioselektivität legt allerdings den Schluss nahe, dass **47** lediglich über eines der beiden Carboxylsauerstoffatome koordiniert. Auch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Chalkons **65** als Dienophil lieferte in der DIELS–ALDER-Reaktion mit Dien **36**, katalysiert durch (S_p,^{Si}S)-**63**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, ausschließlich das racemische Cycloaddukt **67** (Tabelle 1.1, Eintrag 4).

Tabelle 1.1: Versuche der enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktion mit verschiedenen chiralen ferrocenstabilisierten Siliciumkationen.[110]



36 **47**, **64**, **65** **59**, **66**, **67**

Eintrag	Siliciumkation	Dienophil	Cycloaddukt	*endo*:*exo* (dr)	Ausbeute [%]	*ee* [%]
1	(*S*)/*rac*-**27**$^+$	 **64**	 **66**	95:5	85[a]	0[a]
2	(S_p,^{Si}RS)-**62**$^+$	 **47**	 **59**	98:2	38	0
3	(S_p,^{Si}S)-**63**$^+$	 **47**	 **59**	99:1	40	0
4	(S_p,^{Si}S)-**63**$^+$	 **65**	 **67**	>99:1 (>95:5)	79	0

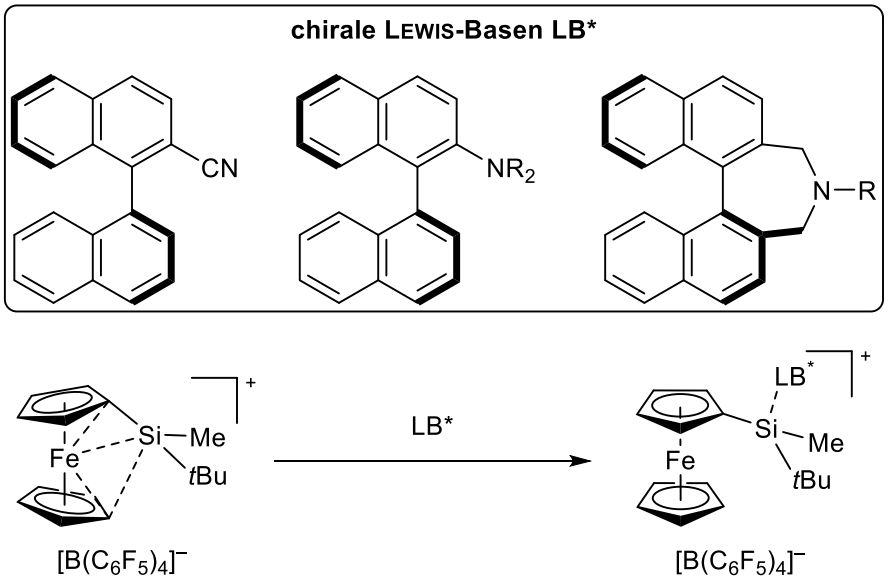
[a] Nach Reduktion mit $NaBH_4$.

1.4 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Nachdem in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Methoden etabliert wurde, kationische Siliciumverbindungen inter- oder intramolekular zu stabilisieren, richtet sich der Blick nun zunehmend auf deren Anwendung in LEWIS-Säure-Katalysen.[76] Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Entwicklung eines chiralen Siliciumkations dar, das in der Lage ist, DIELS–ALDER-Reaktionen hoch enantioselektiv zu katalysieren. Das bis heute einzige Beispiel eines „selektiven" Katalysators dieser Art ist das von HELMCHEN und JØRGENSEN vorgestellte, acetonitrilstabilisierte Siliciumkation **60**$^+$ (Schema 1.12).[107] Allerdings wurde das Produkt **59** der Cycloaddition von Oxazolidinon **47** mit Cyclohexa-1,3-dien (**36**) lediglich mit einem Enantiomerenüberschuss von 10% erhalten. Die vom Arbeitskreis um OESTREICH entwickelten, planar chiralen, ferrocenstabilisierten Siliciumkationen (S_p,^{Si}*RS*)-**62**$^+$ und (S_p,^{Si}*S*)-**63**$^+$ erwiesen sich als potente Katalysatoren für eine Reihe anspruchsvoller DIELS–ALDER-Reaktionen (Abbildung 1.7 und Tabelle 1.1). Jedoch zeigten sich diese Siliciumkationen als gänzlich ungeeignet im Hinblick auf Enantioinduktion. Auf die bisher gewonnenen Erkenntnisse über unterschiedlichste Stabilisierungsmodi (Kapitel 1.1.2 und 1.1.3) sowie über verschiedene chirale Rückgrate zur Induktion von Enantioselektivität in DIELS–ALDER-Reaktionen (Kapitel 1.3) baut diese Arbeit auf.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines auf einem Siliciumkation basierenden, chiralen Katalysatorsystems, welches in der Lage ist, selbst anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktionen asymmetrisch zu führen. Zur Verwirklichung dieser Aufgabenstellung werden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt, deren Grundgedanke nachfolgend kurz erläutert wird.

Siliciumverbindungen besitzen die Fähigkeit, unter Aufweitung ihrer Koordinationssphäre mit LEWIS-Basen zu reagieren.[15] Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich daher mit dem Versuch, diese Eigenschaft auszunutzen. DIELS–ALDER-Reaktionen, die durch Silicium-LEWIS-Säure *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ katalysierten werden, sollen chirale, LEWIS-basische Verbindungen zugesetzt werden, die durch Koordination an das kationische Siliciumatom Stereoinformation in das katalytisch aktive System einbringen. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf der Synthese stickstoffhaltiger, binaphthylbasierter LEWIS-Basen und Studien zu deren Kompatibilität mit dem Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ (Schema 1.13). Der Stabilität der resultierenden LEWIS-Säure/Base-Addukte sowie deren Anwendbarkeit als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen kommen besondere Aufmerksamkeit zu. In diesem Zusammenhang wird die Fähigkeit von *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ zur Aufweitung der Koordinationssphäre in donorhaltigen Lösungsmitteln bzw. in Gegenwart anderer LEWIS-basischer Verbindungen untersucht.



Schema 1.13: Stickstoffhaltige, chirale LEWIS-Basen und deren Verwendung mit dem ferrocenstabilisierten Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ (LB* = chirale LEWIS-Base).

Angeregt durch die Ergebnissen von GHOSEZ über den möglicherweise positiven Einfluss heteroatomtragender Substituenten in der Nähe des Siliciumatoms auf die Enantioselektivität[100] wird sich der größte Teil der vorliegenden Arbeit mit der Entwicklung entsprechender, chiraler Siliciumkationen befassen. Ein erstes Zielmolekül stellt dabei das Silylborat *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, substituiert mit einem chiralen Oxazolinrest, dar (Schema 1.14, links).

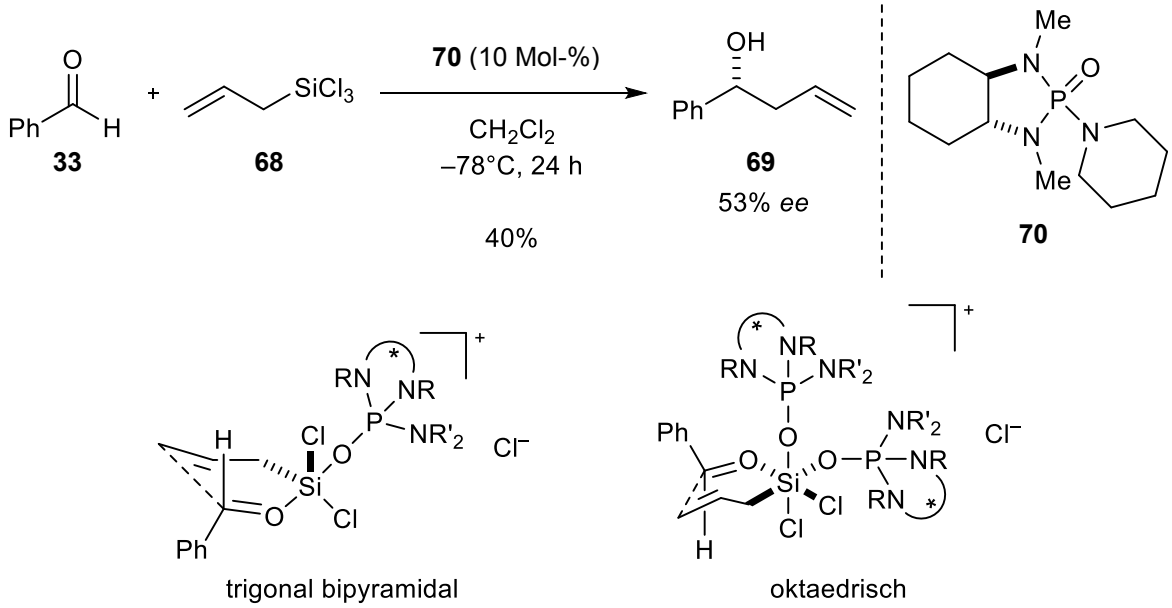
Schema 1.14: Heteroatomenthaltende Substituenten an ferrocenylsubstituierten Siliciumkationen und mögliche Übertragung des Stabilisierungsmotivs auf andere Rückgrate (X = Heteroatom, R^1, R^2, R^3 = Alkyl).

Das entsprechende Siliciumkation soll auf dessen Stabilität und Reaktivität hin untersucht werden. Von besonderem Interesse ist aber auch die Möglichkeit der intramolekularen Heteroatomstabilisierung (vgl. Gleichung 1.6 und Schema 1.4). Es werden folglich Untersuchungen hinsichtlich der Koordination der Heteroatome an das kationische Siliciumzentrum angestellt und die Notwendigkeit des Ferrocenrückgrats als stabilisierende Einheit evaluiert.

Bei hinreichender Stabilisierung durch Koordination eines Heteroatoms des Oxazolinrests an das kationische Siliciumzentrum sollen weiterführende Studien zur Optimierung des Katalysatorsystems durchgeführt werden (Schema 1.14, rechts). Durch Variation der stabilisierenden Einheit, insbesondere ein Wechsel des stabilisierenden Heteroatoms, wird ein Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators erwartet. Zur Optimierung der Enantioselektivität könnte das Stabilisierungsmotiv auf andere chirale Rückgrate übertragen werden.

2 CHIRALE LIGANDEN IN SILICIUMKATIONENKATALYSIERTEN DIELS–ALDER-REAKTIONEN

Die Fähigkeit neutraler Siliciumverbindungen, mit LEWIS-Basen unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms zu reagieren, und die daraus resultierende Erhöhung der LEWIS-Acidität wurden bereits diskutiert (vgl. Kapitel 1.1).[15] Das Konzept der LEWIS-Basen-Aktivierung von LEWIS-Säuren fand bereits vielseitig Anwendung, und der Einsatz chiraler LEWIS-Basen ermöglichte die asymmetrische Reaktionsführung verschiedener Reaktionstypen. DENMARK stellte als eine der ersten asymmetrischen LEWIS-Basen-Katalysen die Allylierung von Aldehyd **33** mit Allylsilan **68** zum Homoallylalkohol **69** unter Verwendung des chiralen Phosphorsäuretriamids **70** als Katalysator vor (Schema 2.1).[111]



Schema 2.1: Asymmetrische Allylierung von Benzaldehyd (**33**) katalysiert durch Phosphoramid **70** nach DENMARK (oben)[111] und mögliche Übergangszustände (unten).[112]

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion sowohl über einen pentakoordinierten, kationischen Übergangszustand (Schema 2.1, unten links) als auch über eine hexakoor-

[111] S. E. Denmark, D. M. Coe, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6161–6163.
[112] a) S. E. Denmark, J. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12021–12022; b) S. E. Denmark, J. Fu, D. M. Coe, X. Su, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1513–1522; c) S. E. Denmark, J. Fu, M. J. Lawler, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1523–1536.

dinierte, kationische Spezies (Schema 2.1, unten rechts) verlaufen könnte.[112] Allerdings schien vor allem der Verlauf über den hexakoordinierten Übergangszustand zur Enantioinduktion beizutragen.

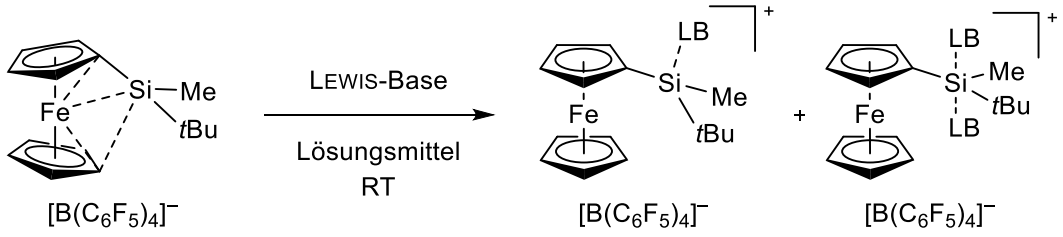
In Anlehnung an dieses erfolgreiche Konzept sollten neutrale, chirale Liganden eingesetzt werden, die an das Silylborat *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ koordinieren. Anders als bei der klassischen LEWIS-Basen-Katalyse sollten die resultierenden kationischen, tetrakoordinierten Silicium-LEWIS-Säuren als Katalysatoren in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen zum Einsatz kommen, wobei beabsichtigt war, dass der chirale Ligand am katalytisch aktiven Zentrum verbleibt. Auch wurde keine Aktivitätssteigerung des Katalysators *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ angestrebt; das Ziel bestand lediglich in der Einbringung chiraler Information in ein katalytisch bereits hinreichend aktives System. Der Erhalt der hohen katalytischen Aktivität des Siliciumkations *rac*-**27**$^+$ erschien in Gegenwart eines neutralen Liganden wahrscheinlich.

2.1 Orientierende Experimente zu pentakoordinierten Siliciumkationen (Siliconiumionen)

Bevor neutrale, chirale Liganden synthetisiert und in Verbindung mit *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ getestet wurden, galt es, das ferrocenstabilisierte Siliciumkation hinsichtlich der Fähigkeit zur Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms zu untersuchen. Dazu wurde *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in gewohnter Weise in 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur erzeugt (vgl. Schema 1.5) und mit verschiedenen LEWIS-Basen versetzt (Tabelle 2.1). Durch Zugabe eines Äquivalents an Acetonitril als LEWIS-Base zu *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde das Silylnitriliumborat **71**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ erhalten (Tabelle 2.1, Eintrag 2). Das Signal des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum weist mit 33.1 ppm eine deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber dem ferrocenstabilisierten Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ auf (Tabelle 2.1, Eintrag 1) und stimmt sehr gut mit dem für das Silylnitriliumborat **60**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ beobachteten Wert überein (δ = 34.0 ppm, vgl. Schema 1.12).[107] Es wurde somit auf eine saubere Adduktbildung geschlossen. Wurden zwei Äquivalente Acetonitril zum Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ gegeben, trat praktisch keine Veränderung auf (Tabelle 2.1, Eintrag 3). Neben dem tetrakoordinierten Silylborat **71**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ war das pentakoordinierte Addukt **72**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ nicht beobachtbar. Erst durch die Erzeugung des Kations in Acetonitril als Lösungsmittel ließ das

Auftreten eines ^{29}Si-NMR-Signals bei –9.2 ppm auf eine pentakoordinierte Spezies schließen (Tabelle 2.1, Eintrag 4).[113]

Tabelle 2.1: Studien zur möglichen Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms in Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ mit verschiedenen LEWIS-Basen.[a]



rac-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

für LB = MeCN: **71**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **72**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$
für LB = PhC(O)Ph: **73**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **74**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

LEWIS-Base = MeCN, PhC(O)Ph

Eintrag	LEWIS-Base (Äquiv.)	Lösungsmittel	^{29}Si-NMR [δ/ppm]	tetra:penta[b]
1	–	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	114.1	–
2	MeCN (1.0)	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	33.1	100:0
3	MeCN (2.0)	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	32.6	100:0
4	–	MeCN-d_3	28.5, –9.2	91:9
5	PhC(O)Ph (1.0)	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	44.2[c]	–[d]
6	PhC(O)Ph (2.0)	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	44.3[c]	–[d]
7	PhC(O)Ph (20)	1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$	43.9, –8.7[c]	–[d]
8	PhC(O)Ph (1.0)	MeCN-d_3	28.6, –9.2	90:10

[a] Alle NMR-spektroskopischen Experimente wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Ermittelt durch Vergleich basisliniengetrennter Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum. [c] Es wurde ein weiteres Signal bei 52.5 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum beobachtet, dessen zugrunde liegende Verbindung nicht ermittelt werden konnte (es wurden keine zugehörigen Signale eines Ferrocenrückgrates gefunden); [d] Nicht ermittelbar, da kein basisliniengetrenntes Signal von **74**$^+$ detektiert wurden. Die pentakoordinierte Spezies lag zu unter 5% vor.

Das Verhältnis zwischen tetrakoordinierter und pentakoordinierter Spezies lag mit 91:9 jedoch stark auf der Seite des Silylnitriliumborats **71**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, was auf eine Bevorzugung der Tetrakoordination schließen lässt.[114] Anschließend wurde Benzophenon als LEWIS-Base eingesetzt. Ein 1:1-Gemisch des Siliciumkations *rac*-**27**$^+$ mit dem Keton resultierte in der Bildung des LEWIS-Säure/Base-Addukts **73**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ mit einer chemischen Verschiebung von 44.2 ppm des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum (Tabelle 2.1, Eintrag 5), woran sich auch nach Zugabe eines

[113] Von CORRIU dargestellte Siliciumkationen, die intramolekular durch zwei Aminogruppen koordiniert wurden, wiesen eine chemische Verschiebung von –4.1 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf: Ref. [61a].
[114] Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von KIRA und SAKURAI gemacht: Ref. [56c].

weiteren Äquivalents des Ketons nichts änderte (Tabelle 2.1, Eintrag 6). Erst bei Verwendung eines großen Überschusses an Benzophenon (20 Äquivalente) wurde ein weiteres Signal im ^{29}Si-NMR-Spektrum bei –8.7 ppm detektiert, welches der pentakoordinierten Spezies **74**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ zugeordnet wurde (Tabelle 2.1, Eintrag 7); allerdings waren erneut nur sehr geringe Mengen zu beobachten. Auch der Zusatz von Benzophenon zu dem in Acetonitril generierten Silylnitriliumborat **71**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ zeigte keine deutliche Veränderung des Koordinationsverhaltens der Silicium-LEWIS-Säure (Tabelle 2.1, Eintrag 8, vgl. Eintrag 4).

Entsprechende Versuche zur Erzeugung pentakoordinierter Siliciumkationen aus *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ in 1,2-Dichlorbenzol bzw. Acetonitril als Lösungsmittel mit Acetophenon (**29**) als LEWIS-Base resultierten in nicht auswertbaren Gemischen (nicht gezeigt). Möglicherweise reagierte die Carbonylverbindung unter diesen Bedingungen in der entsprechenden Aldolreaktion bzw. -kondensation mit sich selbst.

Die gefundenen Ergebnisse legten den Schluss nahe, dass das Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ auch in Anwesenheit großer Mengen an LEWIS-Base bevorzugt in tetrakoordinierter Form vorliegt. Unterstützt wird dieser Befund von Resultaten der Gruppe um HATANAKA, die zeigten, dass Silicium-LEWIS-Säuren, die ausschließlich Kohlenstoffsubstituenten tragen, kaum in der Lage sind, pentakoordinierte Spezies auszubilden.[102] Nichtsdestoweniger sollte dieser Ansatz weiter verfolgt werden.

2.2 Chirale Stickstoff-LEWIS-Basen als Liganden in der Siliciumkationenkatalyse

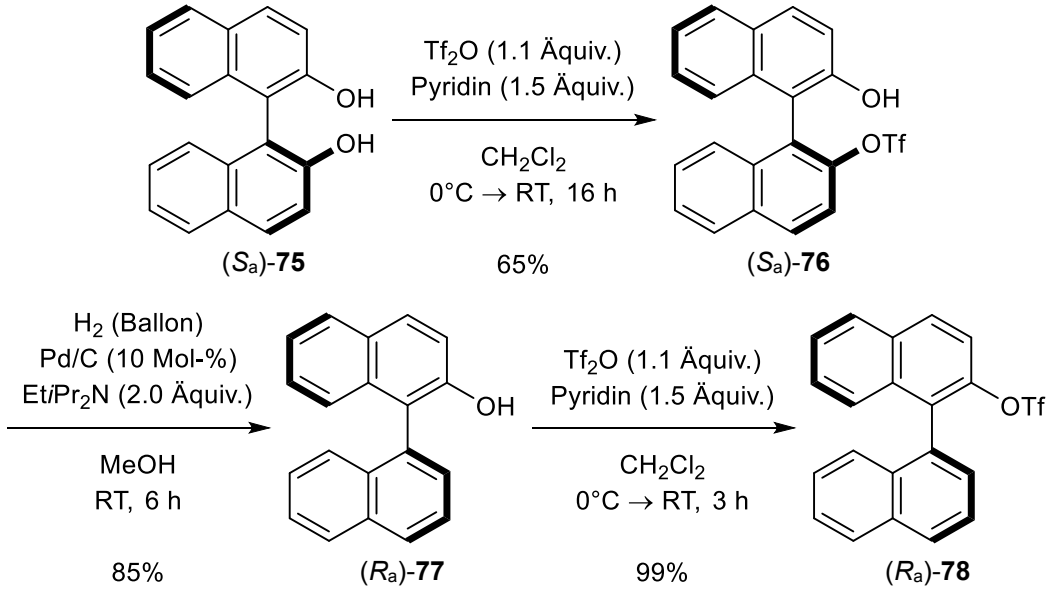
Nachdem Hinweise für die Fähigkeit von *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ zur Bildung pentakoordinierter Spezies unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms gefunden wurden, sollten stickstoffhaltige, chirale LEWIS-Basen synthetisiert und als Liganden eingesetzt werden.

2.2.1 Synthese chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen

Die Wahl des chiralen Grundkörpers der Liganden fiel aufgrund der weitreichenden positiven Erfahrungen[99] auf das Binaphthylrückgrat. In Anlehnung an gängige Derivatisierungsmethoden

axial chiraler Verbindungen[115] wurden ausgehend von (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**] drei Stickstoff-LEWIS-Basen synthetisiert. Als funktionelle Gruppen wurden eine Nitrileinheit (in (R_a)-**79**) und tertiäre Aminogruppen (in (R_a)-**82** und (S_a)-**86**) gewählt, da deren Kompatibilität mit Siliciumkationen bereits bestätigt worden war.[116]

Die Synthesen von Nitril (R_a)-**79** sowie Amin (R_a)-**82** begannen mit der Monotriflylierung von (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**] zum Monotriflat (S_a)-**76** gefolgt von der Hydrogenolyse der Triflateinheit (Schema 2.2). Umsetzung des phenolischen Alkohols (R_a)-**77** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid lieferte Triflat (R_a)-**78** in sehr guter Ausbeute.

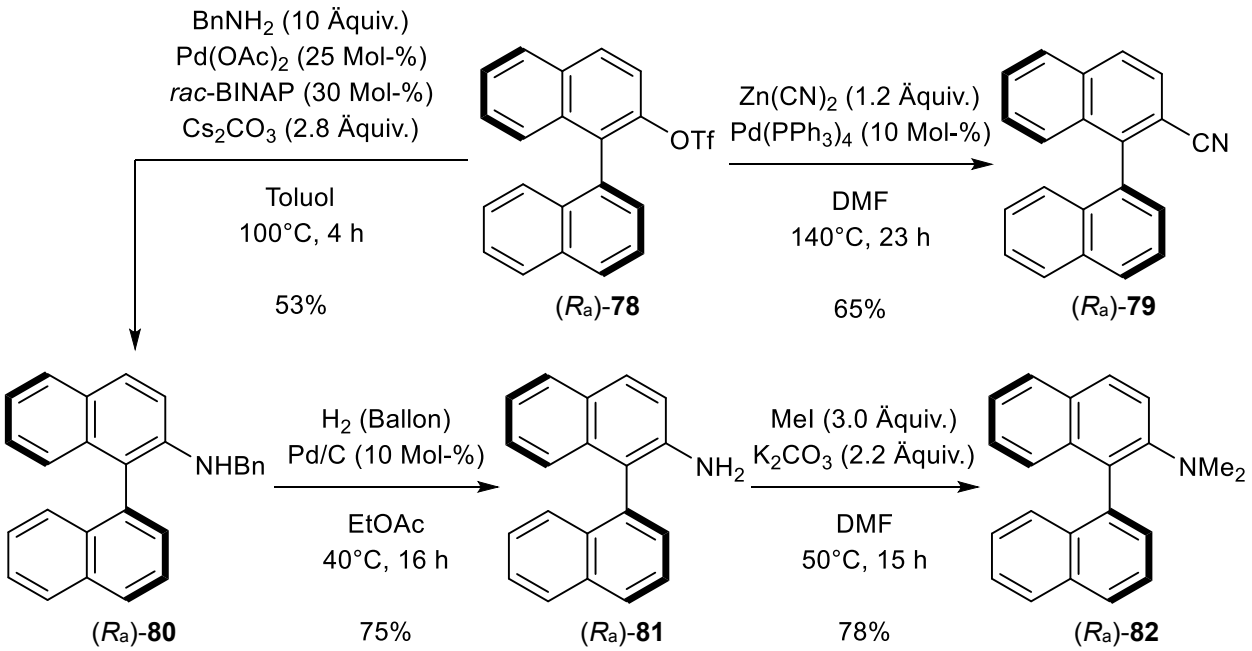


Schema 2.2: Synthese des Monotriflats (R_a)-**78** als Vorläufer für die Darstellung von Stickstoff-LEWIS-Basen.

Durch übergangsmetallkatalysierte Umsetzung von Triflat (R_a)-**78** mit Zink(II)-Cyanid wurde das Nitril (R_a)-**79** erhalten (Schema 2.3, rechts oben), dessen Enantiomerenüberschuss zwar nicht hochleistungsflüssigkeitschromatografisch bestimmt wurde, der ermittelte Drehwert von 92.0 ließ jedoch darauf schließen, dass (R_a)-**79** enantiomerenangereicht vorlag.

[115] a) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293–4302; b) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369–4378; c) T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139–5151; d) M. Jiang, S.-F. Zhu, Y. Yang, L.-Z. Gong, X.-G. Zhou, Q.-L. Zhou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 384–387; e) P. C. B. Page, M. M. Farah, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4424–4430.

[116] Siehe dazu Kapitel 2.1 für Nitrile und Ref. [61a] für Aminogruppen.

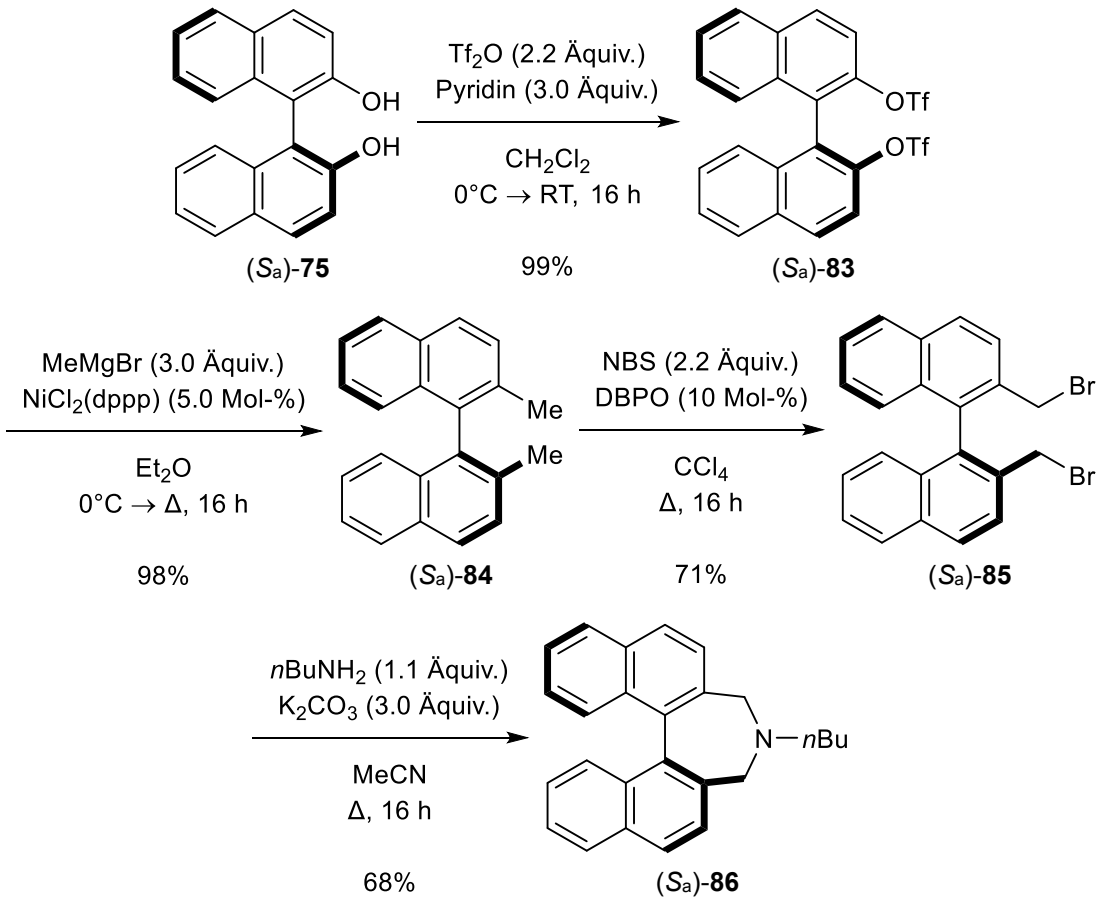


Schema 2.3: Synthese der chiralen Stickstoff-LEWIS-Säuren (R_a)-**79** und (R_a)-**82**.

Die dreistufige Synthese des Amins (R_a)-**82** ausgehend von Triflat (R_a)-**78** begann mit einer BUCHWALD–HARTWIG-Aminierung[117] gefolgt von der ebenfalls palladiumkatalysierten Reduktion des Benzylamins (R_a)-**80** (Schema 2.3, links und unten). Das so erhaltene primäre Amin (R_a)-**81** wurde anschließend basenvermittelt mit Methyliodid zum tertiären Amin (R_a)-**82** umgesetzt. Auch in diesem Fall wurde kein genauer Enantiomerenüberschuss bestimmt; allerdings wies das Amin (R_a)-**82** einen Drehwert von 5.2 auf, was wiederum auf die Anreicherung eines Enantiomers hindeutete.

Für die Synthese des Dihydroazepins (S_a)-**86** wurde (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**] zunächst in das Ditriflat (S_a)-**83** überführt (Schema 2.4). Eine KUMADA-Kupplung mit Methylmagnesiumbromid lieferte das Dimethylderivat (S_a)-**84**, welches in einer radikalischen Bromierung zum Dibromid (S_a)-**85** umgesetzt wurde. Die basenvermittelte Aminierung des Dibromids (S_a)-**85** resultierte schließlich in einem Ringschluss zum Dihydroazepin (S_a)-**86**. Der Drehwert des Dihydroazepins (S_a)-**86** betrug 342.8 und wies auf das Vorhandensein eines Enantiomerenüberschusses hin.

[117] T. Dohi, A. Maruyama, N. Takenaga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3847–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787–3790.



Schema 2.4: Synthese des Dihydroazepins (*S*a)-**86** ausgehend von (*S*a)-BINOL [(*S*a)-**75**].

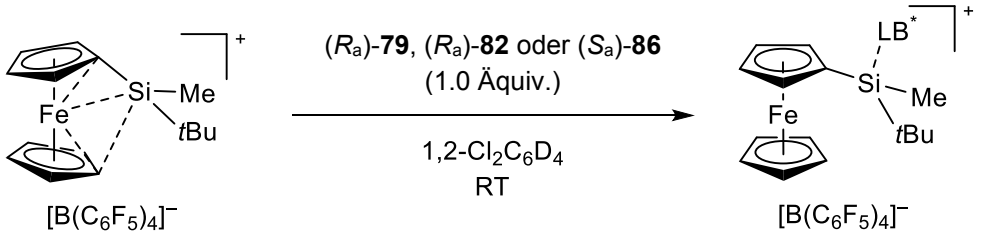
2.2.2 Studien zur Stabilität von Siliciumkationen in Gegenwart chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen

Aufgrund der Tatsache, dass LEWIS-Basen auch einen ausgeprägten BRØNSTED-basischen Charakter aufweisen können, war es erforderlich, die Stabilität des Siliciumkations *rac*-**27**$^+$ in Gegenwart der Stickstoff-LEWIS-Basen (*R*a)-**79**, (*R*a)-**82** bzw. (*S*a)-**86** zu testen. Studien von OESTREICH zeigten, dass *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ durch BRØNSTED-basische Verbindungen wie Pyridine bzw. Phosphine deprotoniert und entsprechend zersetzt wurde (nicht gezeigt).[118] Aus diesem Grund wurden zunächst NMR-spektroskopische Untersuchungen angestellt, indem *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ in gewohnter Weise in 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur erzeugt (vgl. Schema

[118] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421–4428.

1.5) und einzeln mit den jeweiligen LEWIS-Donoren (*R*a)-**79**, (*R*a)-**82** bzw. (*S*a)-**86** versetzt wurde (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Studien zur Stabilität des Siliciumkations *rac*-**27**$^+$ in Gegenwart der Stickstoff-LEWIS-Basen (*R*a)-**79**, (*R*a)-**82** bzw. (*S*a)-**86** (LB* = chirale LEWIS-Base).[a]



rac-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

für LB* = (*R*a)-**79**: (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$
für LB* = (*R*a)-**82**: (*R*a,^{Si}*RS*)-**88**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$
für LB* = (*S*a)-**86**: (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

Eintrag	LEWIS-Base (Äquiv.)	Addukt	^{29}Si-NMR [δ/ppm][b]	Stabilität[c]
1	(*R*a)-**79** (1.0)	(*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	29.3	stabil
2	(*R*a)-**82** (1.0)	(*R*a,^{Si}*RS*)-**88**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	–4.4, 4.4, 41.9[d]	nicht stabil
3[e]	(*S*a)-**86** (1.0)	(*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	42.9	stabil

[a] Alle NMR-spektroskopischen Experimente wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Gemessen in 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$. [c] Bezogen auf die Dauer der NMR-spektroskopischen Messungen (ca. 7 h), ermittelt durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren zu Beginn und am Ende der Versuchsreihen. [d] Signale mit der höchsten Intensität. [e] Das Auftreten zweier Diastereomere wurde beobachtet. Ein genaues Verhältnis wurde nicht ermittelt.

Versetzen von *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ mit einem Äquivalent des Nitrils (*R*a)-**79** resultierte in der Bildung des LEWIS-Säure/Base-Paars (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, welches über einen längeren Zeitraum chemisch stabil war (Tabelle 2.2, Eintrag 1). Die chemische Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum liegt mit 29.3 ppm in dem Bereich, der auch für das Silylnitriliumborat **71**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ beobachtet wurde. Trotz der Ausbildung eines neuen Stereozentrums durch die Koordination der Stickstoff-LEWIS-Base an das kationische Siliciumatom wurde nur ein Signalsatz in den NMR-Spektren beobachtet, was entweder auf eine hohe Diastereoselektivität der Koordination oder in NMR-Spektren ununterscheidbare Diastereomere hindeutete.

Der Einsatz des Amins (*R*a)-**82** in Verbindung mit *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ lieferte kein stabiles Addukt (Tabelle 2.2, Eintrag 2). Die Signale der Protonen des Ferrocenrückgrats waren bereits in dem ^{1}H-NMR-Spektrum, welches unmittelbar nach der Zugabe der LEWIS-Base zum Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ aufgenommen wurde, nur in Spuren zu beobachten (nicht gezeigt). Dies deutete auf eine Zersetzung in der Weise hin, wie sie OESTREICH bereits beschrieben hatte.[118] Ein neben vielen anderen im ^{29}Si-NMR-Spektrum detektiertes Signal bei 41.9 ppm könnte dem gewünschten

Addukt (R_a,^{Si}RS)-**88**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ zugeordnet werden. Allerdings verschwand das Signal über die Dauer der NMR-spektroskopischen Untersuchung, was die Annahme der Instabilität von (R_a,^{Si}RS)-**88**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ bekräftigte.

Während die BRØNSTED-Basizität von (R_a)-**82** anscheinend zu hoch war, um mit *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ stabile Addukte zu bilden, erwies sich (S_a)-**86** als geeigneter Koordinationspartner (Tabelle 2.2, Eintrag 3). Möglicherweise war auch das BRØNSTED-basische Zentrum von (S_a)-**86** im Vergleich zu (R_a)-**82** sterisch weniger zugänglich. Das relativ stabile LEWIS-Säure/Base-Addukt (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ weist eine chemische Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum von 42.9 ppm auf. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem im oben beschriebenen Experiment gefundenen Signal, was erneut darauf hindeutet, dass (R_a,^{Si}RS)-**88**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ zumindest in Spuren gebildet wurde. Anders als bei dem Silylnitriliumborat (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ waren für das Silylammoniumborat (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ im ^{1}H-NMR-Spektrum deutlich Signalsätze zweier Diastereomere zu erkennen, dessen Verhältnis ungefähr 50:50 betrug. Eine genauere Bestimmung war nicht möglich, da keine basisliniengetrennten Signale vorhanden waren. Dem ^{29}Si-NMR-Spektrum war hingegen nur ein einzelnes Signal zu entnehmen, was auf ein Zusammenfallen der chemischen Verschiebung der Siliciumkerne der Diastereomere schließen ließ.

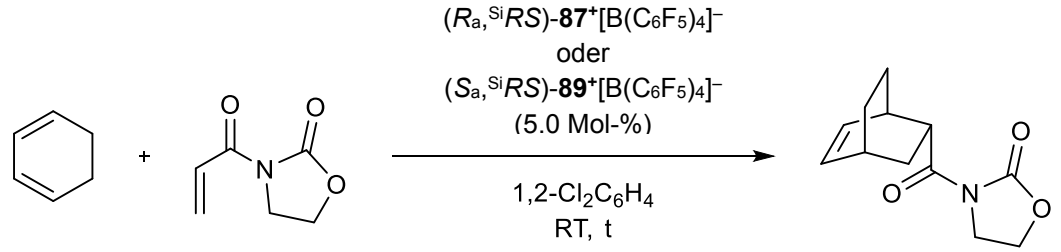
Die Stickstoff-LEWIS-Basen (R_a)-**79** und (S_a)-**86** stellten sich als geeignet heraus, um mit Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ stabile Addukte zu bilden, während (R_a)-**82** vermutlich eine zu hohe BRØNSTED-Basizität aufweist. Entsprechend wurden lediglich die LEWIS-Säure/Base-Paare (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ und (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ für weiterführende Untersuchungen verwendet.

2.2.3 Chirale Stickstoff-LEWIS-Basen in siliciumkationenkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktionen

Die Anwendung des Silylnitriliumborats (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ sowie des Silylammoniumborats (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen war aus vielerlei Hinsicht interessant. Zunächst sollte festgestellt werden, ob es sich bei den LEWIS-Säure/Base-Paaren um potente Katalysatoren handelte. Ferner wurde dem Übergangszustand bei der Aktivierung eines Dienophils große Aufmerksamkeit beigemessen. Fraglich war, ob die Carbonylverbindung unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms an die Katalysatoren bindet oder ob ein anderer Ligand verdrängt wird. Schließlich sollte die Fähigkeit der LEWIS-Säure/Base-Paare (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ und (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$, Enantioselektivität in DIELS–ALDER-

Reaktionen zu induzieren, bestimmt werden. Als Testreaktion wurde die Cycloaddition von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) mit Oxazolidinon **47** verwendet (Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** und **47** katalysiert durch Silylnitriliumborat (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ oder Silylammoniumborat (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.[a]



36 (2.1 Äquiv.) + **47** (1.0 Äquiv.) → **59**

Eintrag	Katalysator	t [h]	Umsatz [%][b]	*endo*:*exo*[b]	Ausbeute [%][c]	*ee* [%][d]
1	(R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$	1	94	>95:5	72	0
2	(S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$	111	37	>95:5	29	0

[a] Alle Reaktionen wurden in Anlehnung an die Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach angegebener Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [c] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [d] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase.

Es stellte sich heraus, dass sowohl (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als auch (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in der Lage waren, die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion zu katalysieren. Allerdings waren deutlich Reaktivitätsunterschiede zu beobachten. Während das Silylnitriliumborat (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ bereits nach einer Stunde fast vollständigen Umsatz lieferte (Tabelle 2.3, Eintrag 1) und damit so reaktiv war wie das ferrocenstabilisierte Siliciumkation *rac*-**27**$^+$,[110b,c] resultierte der Einsatz des Silylammoniumborats (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ selbst nach mehr als vier Tagen nur in mäßigem Umsatz (Tabelle 2.3, Eintrag 2). Entsprechend unterschieden sich die Ausbeuten der jeweiligen Katalysen. Dieses Ergebnis war in Hinblick auf die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der Siliciumkerne der beiden Katalysatoren nicht vorhersehbar.[119] Beide Reaktionen verliefen mit hoher *endo*-Selektivität, allerdings vollkommen ohne jede Enantioinduktion.

Das Ausbleiben von Enantioselektivität ließe sich entweder dadurch erklären, dass die Stereoinformation in der möglicherweise gebildeten, pentakoordinierten Spezies zu weit vom

[119] Entsprechend sollte einmal mehr darauf verwiesen werden, dass die chemische Verschiebung des Siliciumkerns einer Silicium-LEWIS-Säure im ^{29}Si-NMR-Spektrum kaum Auskunft über dessen LEWIS-Acidität bzw. Reaktivität gibt.

reaktiven Zentrum entfernt ist oder dass die chiralen Stickstoff-LEWIS-Basen während des Aktivierungsschritts durch das Dienophil verdrängt werden. Allerdings ist es auch möglich, dass die diastereomeren Übergangszustände energetisch zu ähnlich und die Katalysatorsysteme somit zur Enantioinduktion ungeeignet sind. Zwar wurden genauere Untersuchungen diesbezüglich nicht angestellt, die deutlich unterschiedlichen Reaktivitäten der Katalysatoren könnten jedoch als ein Indiz für die Gültigkeit der zweiten Erklärung dienen. Es ist anzunehmen, dass die Silicium–Stickstoff-Bindung im Addukt (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ aufgrund der höheren LEWIS-Basizität von (S_a)-**86** gegenüber (R_a)-**79** stärker ist als im Addukt (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$. Dementsprechend ließe sich das Amin in (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ weniger leicht durch eine andere LEWIS-Base verdrängen als das Nitril in (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$. Dies würde folglich zu der beobachteten, verminderten Reaktivität von (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ führen und für einen Übergangszustand sprechen, bei dem das Siliciumatom lediglich tetrakoordiniert ist.

Unter der Annahme, dass der chirale Ligand während des Aktivierungsschritts kein Bestandteil des Molekülverbunds mehr ist, erschien die Möglichkeit der Enantioinduktion mit Hilfe chiraler LEWIS-Basen wenig aussichtsreich. Einzig durch den Einsatz eines Überschusses des LEWIS-basischen Liganden im Verhältnis zum Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ könnte eine Pentakoordination eventuell erzwungen werden (vgl. Tabelle 2.1). Jedoch zeigte sich *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, erzeugt in Acetonitril (vgl. Tabelle 2.1, Eintrag 4), als Katalysator in DIELS–ALDER-Reaktionen völlig unreaktiv (nicht gezeigt). Dementsprechend scheidet vermutlich auch der Einsatz eines großen Überschusses an chiralen LEWIS-Basen als Möglichkeit zur Enantioinduktion in DIELS–ALDER-Reaktionen aus.

Aus diesen Gründen wurde Untersuchungen zur Koordination LEWIS-basischer Liganden an Silicium-LEWIS-Säuren zur Einbringung von Stereoinformation und die Anwendung dieser Addukte als Katalysatoren in enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen nicht weiter verfolgt.

3 INTRAMOLEKULAR HETEROATOMSTABILISIERTE, FERROCENYLSUBSTITUIERTE SILICIUMKATIONEN

Da durch den Zusatz chiraler LEWIS-Basen zu dem ferrocenstabilisierten Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ keine Enantioinduktion in DIELS–ALDER-Reaktion erzielt wurde, wurden Versuche unternommen, planar chirale sowie zentral chirale Derivate von *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ zu synthetisieren. OESTREICH zeigte bereits, dass das Einführen von Alkyl- und Arylgruppen an das Ferrocenrückgrat in *rac*-**27**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ zur Erzeugung planarer Chiralität zwar potente, aber keine enantioinduzierende Katalysatoren hervorbringt (vgl. Tabelle 1.1).[110] Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung besteht in der Verwendung heteroatomtragender Substituenten. Arbeiten von GHOSEZ lassen auf einen positiven Effekt benachbarter Donoratome auf die Enantioselektivität entsprechender Silicium-LEWIS-Säuren schließen (vgl. Schema 1.9).[100] So resultierte der Einsatz des methoxysubstituierten Silyltriflimids **44** in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclopentadien (**41**) und Acrylsäuremethylester (**37**) in immerhin moderater Enantioselektivität, wohingegen das heteroatomfreie **43** nur sehr geringe Enantioinduktion lieferte. Diesem Konzept folgend wurden Versuche unternommen, das Ferrocenrückgrat mit heteroatomtragenden Substituenten zu versehen. Als Heteroatome wurden dabei Sauerstoff und Stickstoff (Kapitel 3.1) sowie Schwefel (Kapitel 3.2) gewählt. Dass Heteroatome, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zum kationischen Siliciumzentrum befinden, potenziell intramolekular an dieses koordinieren, ist naheliegend und wurde in späteren Arbeiten von MÜLLER bestätigt.[64] Basierend auf den Ergebnissen der Verwendung der LEWIS-Säure/Base-Paare (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ und (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen (Kapitel 2.2.3) wurde vermutet, dass den neuen, potenziell heteroatomkoordinierten Silicium-LEWIS-Säuren ein hinreichendes Maß an Reaktivität erhalten bleibt.

3.1 Oxazolinstabilisierte, ferrocenylsubstituierte Siliciumkationen

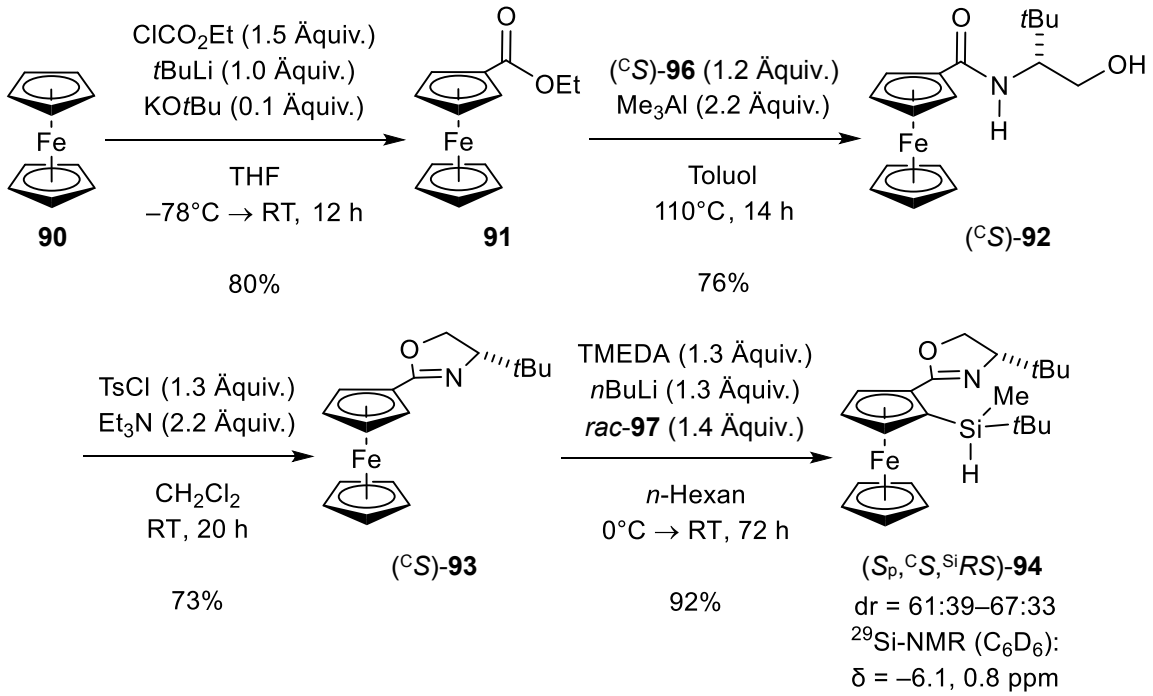
Als möglicher heteroatomtragender Substituent bot sich ein chiraler Oxazolinrest an, da nicht nur die Synthese oxazolinsubstituierter Ferrocenderivate literaturbekannt ist,[120] sondern auch, weil entsprechende, planar chirale Silanole bereits erfolgreich als Liganden in asymmetrischen

[120] K. H. Ahn, C.-W. Cho, H.-H. Baek, J. Park, S. Lee, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4937–4943.

Aryltransferreaktionen Anwendung fanden (Kapitel 3.1.1).[121,122] Darüber hinaus sollte das Substitutionsmuster auf einen Benzolring als Rückgrat übertragen werden. Die erhaltenen oxazolinsubstituierten Hydrosilane sollten anschließend durch Hydridtransfer (vgl. Schema 1.5) in die entsprechenden Siliciumkationen überführt und mittels NMR-spektroskopischer Studien hinsichtlich der Art der Stabilisierung untersucht werden (Kapitel 3.1.2).[122] Schließlich wurden die chiralen Siliciumkationen als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen angewandt (Kapitel 3.1.3).[122]

3.1.1 Synthese oxazolinsubstituierter Hydrosilane

Die Synthese des oxazolinsubstituierten Hydrosilans (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**94** wurde einer literaturbekannten Vorschrift folgend durchgeführt (Schema 3.1).[120]

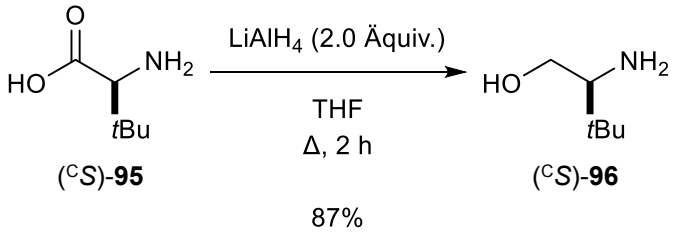


Schema 3.1: Synthese des oxazolinsubstituierten Hydrosilans (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**94** nach einer Vorschrift von AHN und PARK.[120]

Zunächst wurde Ferrocen (**90**) mit Chlorameisensäureethylester in den entsprechenden Ester **91** überführt. Der für den Folgeschritt benötigte Aminoalkohol ($^C S$)-**96** wurde durch Reduktion der

[121] S. Ozçubukçu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407–1409.
[122] P. Pommerening, Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin, **2013**.

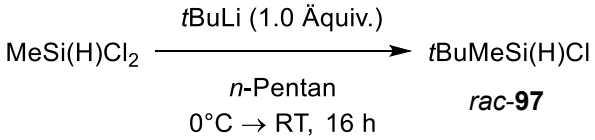
entsprechenden Aminosäure (^{C}S)-**95** mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt (Gleichung 3.1) und anschließend trimethylaluminiumvermittelt mit Ester **91** zum Amid (^{C}S)-**92** umgesetzt.



(^{C}S)-**95** (^{C}S)-**96**

Gleichung 3.1: Reduktion der Aminosäure (^{C}S)-**95** zum Aminoalkohol (^{C}S)-**96**.

Der darauf folgende Ringschluss lieferte das oxazolinsubstituierte Ferrocen (^{C}S)-**93**, welches mit *n*-Butyllithium *ortho*-lithiiert wurde. Die in diesem Schritt erzeugte, planare Chiralität wurde vollständig durch den chiralen Oxazolinsubstituenten kontrolliert.[123] Die lithiierte Spezies wurde daraufhin *in situ* mit dem Chlorsilan *rac*-**97**, welches zuvor aus Dichlormethylsilan und *tert*-Butyllithium dargestellt wurde (Gleichung 3.2), abgefangen.



Gleichung 3.2: Darstellung des racemischen Chlorsilans *rac*-**97**.

Das oxazolinsubstituierte Hydrosilan (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**94** wurde als Diastereomerengemisch mit unterschiedlicher Konfiguration am Siliciumatom im Verhältnis 61:39–67:33 erhalten.[124]

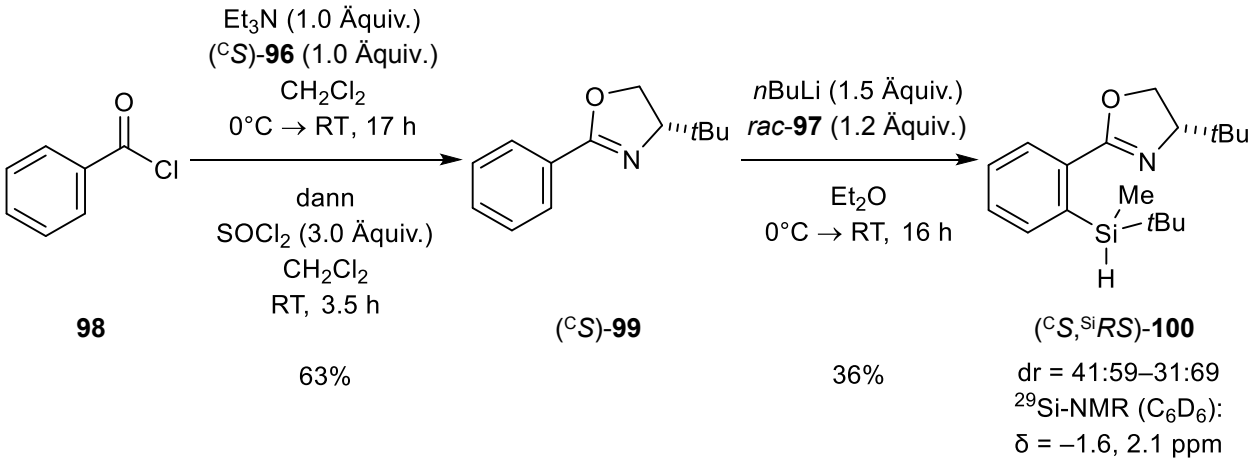
Das entsprechende Hydrosilan (^{C}S,^{Si}RS)-**100** mit einem Benzolrückgrat wurde ausgehend von Benzoylchlorid (**98**) synthetisiert (Schema 3.2). Dieses wurde zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift mit (^{C}S)-*tert*-Leucinol (^{C}S)-**96** in das Phenyloxazolin (^{C}S)-**99** überführt[125] und anschließend nach *ortho*-dirigierter Deprotonierung mit *n*-Butyllithium mit dem Chlorsilan *rac*-**97** silyliert. Das Hydrosilan (^{C}S,^{Si}RS)-**100** wurde ebenfalls als ein Gemisch aus Diastereomeren

[123] a) T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6002–6003; b) T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1629–1635.

[124] Bei der Angabe von Diastereomerenverhältnissen von Hydrosilanen, Siliciumkationen oder Cycloaddukten erfolgt eine Zuordnung der einzelnen Diastereomere zu den Verhältniszahlen nur dann, wenn die Konfigurationen eindeutig bestimmt wurden.

[125] G. Bernardinelli, S. Gillet, E. P. Kündig, R. Liu, A. Ripa, L. Saudan, *Synthesis* **2001**, 2040–2054.

erhalten, wobei auch in diesem Fall eine mäßige Bevorzugung von 59:41 bis 69:31 eines der Isomere zu beobachten war.



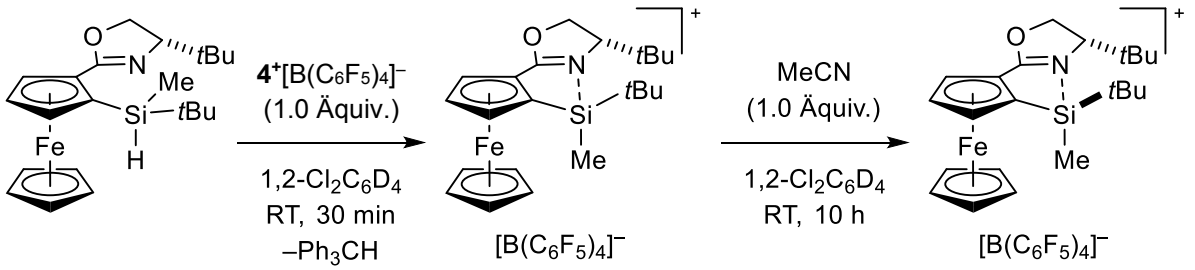
Schema 3.2: Synthese des Hydrosilans (^{C}S,^{Si}RS)-**100** mit einem Benzolrückgrat.

Es war sowohl für (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**94** als auch für (^{C}S,^{Si}RS)-**100** möglich, die Diastereomere säulenchromatografisch zu trennen; von einer vollständigen Anreicherung der jeweiligen Diastereomere wurde allerdings abgesehen.

3.1.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen oxazolinstabilisierter Siliciumkationen

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren zwei Fragestellungen von besonderer Bedeutung. Zunächst kam dem Hydridtransfer große Aufmerksamkeit zu. Interessant war, ob und wie die Heteroatome des Oxazolinsubstituenten die Hydridübertragung von dem Hydrosilan (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**94** auf das Tritylsalz **4**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ beeinflussen. Nach erfolgter Erzeugung der Siliciumkationen richtete sich der Blick schließlich auf die Art der Stabilisierung, die durch das Ferrocenrückgrat oder wahrscheinlicher von einem der beiden Heteroatome im Oxazolinsubstituenten ausgeht. Anschließend wurde getestet, ob sich die Heteroatomstabilisierung auch auf das entsprechende Siliciumkation mit einem Benzolrückgrat übertragen ließ.

Das Hydrosilan (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**94** wurde nach etablierter Vorschrift bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorbenzol mit dem Tritylsalz **4**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ versetzt (vgl. Schema 1.5, Schema 3.3).



(S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94**
dr = 61:39
^{29}Si-NMR (C_6D_6):
δ = –6.1, 0.8 ppm
^{15}N-NMR (C_6D_6):
δ = 226.4, 224.3 ppm

(S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$
dr (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*:S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*) = 72:28
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 26.4, 25.4 ppm
^{15}N-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 147.7, 152.5 ppm

(S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$
dr (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*:S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*) = 97:3
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 26.4, 25.4 ppm
^{15}N-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 147.7, 152.5 ppm

Schema 3.3: Erzeugung des oxazolinstabilisierten Siliciumkations (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ und Anreicherung des Diastereomers (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$ mit Hilfe von Acetonitril.

Dies führte zur Bildung von Triphenylmethan (**6**), was als Indiz für eine erfolgreiche Hydridübertragung gilt. Es war jedoch zu beobachten, dass der Hydridübertragungsprozess im Vergleich zur Erzeugung heteroatomfreier Siliciumkationen deutlich mehr Zeit in Anspruch nahm (30 min gegenüber 1 min).[70,75,118] Dies könnte der konkurrierenden, aber reversiblen Koordination des Tritylsalzes **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ an eines der Heteroatome im Hydrosilan (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94** zugeschrieben werden. Der Oxazolinsubstituent scheint demnach großen Einfluss auf die Reaktion zu nehmen.

Die NMR-spektroskopischen Daten von (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ ließ auf zwei Diastereomere schließen, deren ^{29}Si-NMR-Resonanzen mit 25.4 bzw. 26.4 ppm im Vergleich zu den Werten des ferrocenstabilisierten Silylborats *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (vgl. 114.5 ppm, Schema 1.5) und verwandter Kationen (vgl. Abbildung 1.6) deutlich ins Hochfeld verschoben waren.[70,75] Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass das Siliciumkation (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ durch den Oxazolinsubstituenten stabilisiert wird, während das Ferrocenrückgrat an der Stabilisierung vollkommen unbeteiligt ist. In der Konsequenz stellt sich die Frage, welches der Heteroatome die stabilisierende Rolle übernimmt. Um zu klären, ob das Sauerstoff- oder das Stickstoffatom zur Stabilisierung beitrug, wurden ^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR-Experimente durchgeführt, die eine Verschiebung der Resonanzen der Stickstoffkerne um etwa 80 ppm ins Hochfeld ergaben (147.7 und 152.5 ppm für (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ gegenüber 226.4 und 224.3 für (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94**, Schema 3.3). Eine ähnliche Beobachtung wurde von ROBERTS beschrieben, der protonierte Imine untersucht hatte.[126] Die Differenz der ^{15}N-NMR-Verschiebungen zwischen den freien und den protonierten Iminen betrug

[126] M. Allen, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 130–135.

dabei bis zu 150 ppm. Darüber hinaus wurde eine Korrelation der Stickstoffatome zu den an den Siliciumatomen befindlichen Methylgruppen beobachtet (nicht gezeigt). Dies ist nur möglich, wenn eine Koordination bzw. eine Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Siliciumatom besteht.[127] Beide Befunde wurden als belastbare Beweise angesehen, eine Stickstoff- gegenüber einer Sauerstoffstabilisierung anzunehmen. Ein sp^2-hybridisiertes Stickstoffatom erwies sich demnach als besserer LEWIS-Donor für ein trikoordiniertes Siliciumkation als ein sp^3-hybridisiertes Sauerstoffatom.[128]

Aufgrund der Koordination des Stickstoffatoms an das kationische Siliciumzentrum liegt das Auftreten zweier Diastereomere für (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ nahe. Interessanterweise änderte sich das Verhältnis der Stereoisomere bei der Erzeugung des Siliciumkations aus dem Hydrosilan (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94** nur geringfügig (61:39 für (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94** gegenüber 72:28 für (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, Schema 3.3).[129] Entsprechend lagen weiterhin große Mengen des thermodynamisch benachteiligten *syn*-Isomers (S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ vor, bei dem die *tert*-Butylgruppe des Oxazolinsubstituenten in unmittelbarer Nähe zur *tert*-Butylgruppe an der Silylgruppe steht. Das führte zu der Annahme, dass der Hydridtransfer durch das Stickstoffatom assistiert wird oder die Bildung der Silicium–Stickstoff-Bindung konzertiert zur Hydridabstraktion verläuft (nicht gezeigt), wodurch die Anreicherung des thermodynamisch begünstigten *anti*-Isomers verhindert wurde. Die Konsequenz wäre, dass sich in beiden Fällen die Stereochemie am Siliciumatom umkehren, also unter Inversion verlaufen würde. Die gescheiterten Versuche, eines der Diastereomere bei erhöhten Temperaturen anzureichern, waren ein zusätzlicher Hinweis auf die Stabilität der Silicium–Stickstoff-Bindung. Schließlich gelang aber die Anreicherung des thermodynamisch stabileren (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ durch Zusatz der LEWIS-Base Acetonitril (Schema 3.3, rechts). Die Epimerisierung verlief über Nacht bei Raumtemperatur und resultierte in der Bildung des *anti*-Isomers (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in fast diastereomerenreiner Form (dr (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*:S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*) = 97:3). Es wurde angenommen, dass Acetonitril reversibel an das Siliciumatom koordiniert, was zu einem zwischenzeitlichen Bruch der Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Stickstoffatom des Oxazolinsubstituenten führt. Durch die nun vorhandene freie Drehbarkeit um die Silicium–Kohlenstoff-Bindung zwischen Siliciumatom und dem Ferrocenrückgrat ist eine Anreicherung möglich.

[127] Für stickstoffstabilisierte Siliciumkationen siehe: Ref. [61a–c] sowie Kapitel 2.

[128] JUTZI hatte bereits gezeigt, dass sp^3-hybridisierte Stickstoffatome bessere LEWIS-Donoren waren als sp^3-hybridisierte Sauerstoffatome: Ref. [61d,e].

[129] LANDAIS machte ähnliche Beobachtungen mit sauerstoffstabilisierten Siliciumkationen an einem Binaphthylrückgrat: Ref. [62].

Das isomerenreine (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ ermöglichte schließlich die Bestimmung der Relativkonfiguration mit Hilfe von ^{1}H-nOe-NMR-Experimenten (Abbildung 3.1).

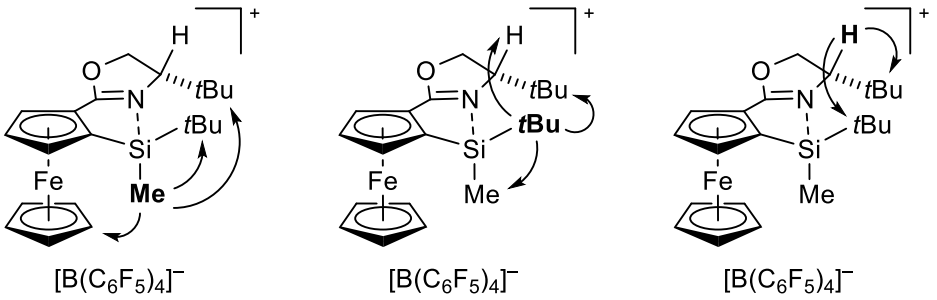
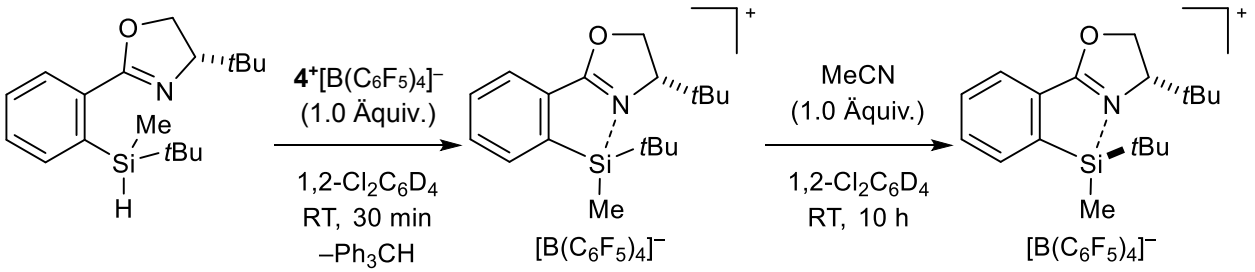


Abbildung 3.1: Aufklärung der Relativkonfiguration von (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$ mit Hilfe von nOe-NMR-Experimenten (die Gruppen, in denen sich die angeregten Protonen befinden, sind fett hervorgehoben, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese nicht ausgezeichnet).

Nach Anregung der Methylgruppe am Siliciumatom waren Korrelationen zu beiden *tert*-Butylgruppen sowie zu den Protonen des unteren Cyclopentadienylrings des Ferrocenrückgrats zu beobachten (Abbildung 3.1, links). Die *tert*-Butylgruppe am Siliciumatom korrelierte sowohl zur Methylgruppe als auch zur zweiten *tert*-Butylgruppe (Abbildung 3.1, Mitte). Wichtiger war jedoch, dass eine Wechselwirkung zum Methinproton des Oxazolinrests vorhanden war, aber keine zu den Protonen des unteren Cyclopentadienylrings des Ferrocenrückgrats. Schließlich zeigte das zuvor erwähnte Proton des Oxazolinrings nur Korrelationen zu beiden *tert*-Butylgruppen, eine Wechselwirkung mit der Methylgruppe war nicht zu beobachten (Abbildung 3.1, rechts). Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ als das thermodynamisch stabilere Isomer, was den qualitativen Betrachtungen unter sterischen Aspekten entspricht. Zudem wurde durch die ^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR-Experimente sowie ^{1}H-nOe-NMR-Experimente die Konfiguration der planaren Chiralität gesichert, die zunächst lediglich durch die Literatur gestützt wurde.[123] Unter Berücksichtigung der gesammelten Ergebnisse war es möglich, auch das *syn*-Isomer (S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ mit den *tert*-Butylgruppen in unmittelbarer Nähe zueinander zu untersuchen, wodurch alle vorangegangenen Annahmen bekräftigt wurden (nicht gezeigt).

Da das Siliciumkation (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ ausschließlich heteroatomstabilisiert zu sein schien, lag der Schluss nahe, dass das entsprechende Kation mit einem Benzolrückgrat vergleichbare Ergebnisse liefern würde. Das Hydrosilan (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**100** wurde demnach ebenfalls den üblichen Bedingungen zur Erzeugung von Siliciumkationen ausgesetzt (vgl. Schema 1.5), was in der Bildung des oxazolinstabilisierten (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ resultierte (Schema 3.4).



(C*S*,Si*RS*)-**100**
dr = 41:59
^{29}Si-NMR (C_6D_6):
δ = –1.6, 2.1 ppm
^{15}N-NMR (C_6D_6):
δ = 232.9, 234.2 ppm

(C*S*,Si*RS*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$
dr (C*S*,Si*S*:C*S*,Si*R*) = 46:54
^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 24.7, 24.2 ppm
^{15}N-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 151.2, 151.3 ppm

(C*S*,Si*S*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$
dr (C*S*,Si*S*:C*S*,Si*R*) = 98:2
^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 24.7, 24.2 ppm
^{15}N-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 151.2, 151.3 ppm

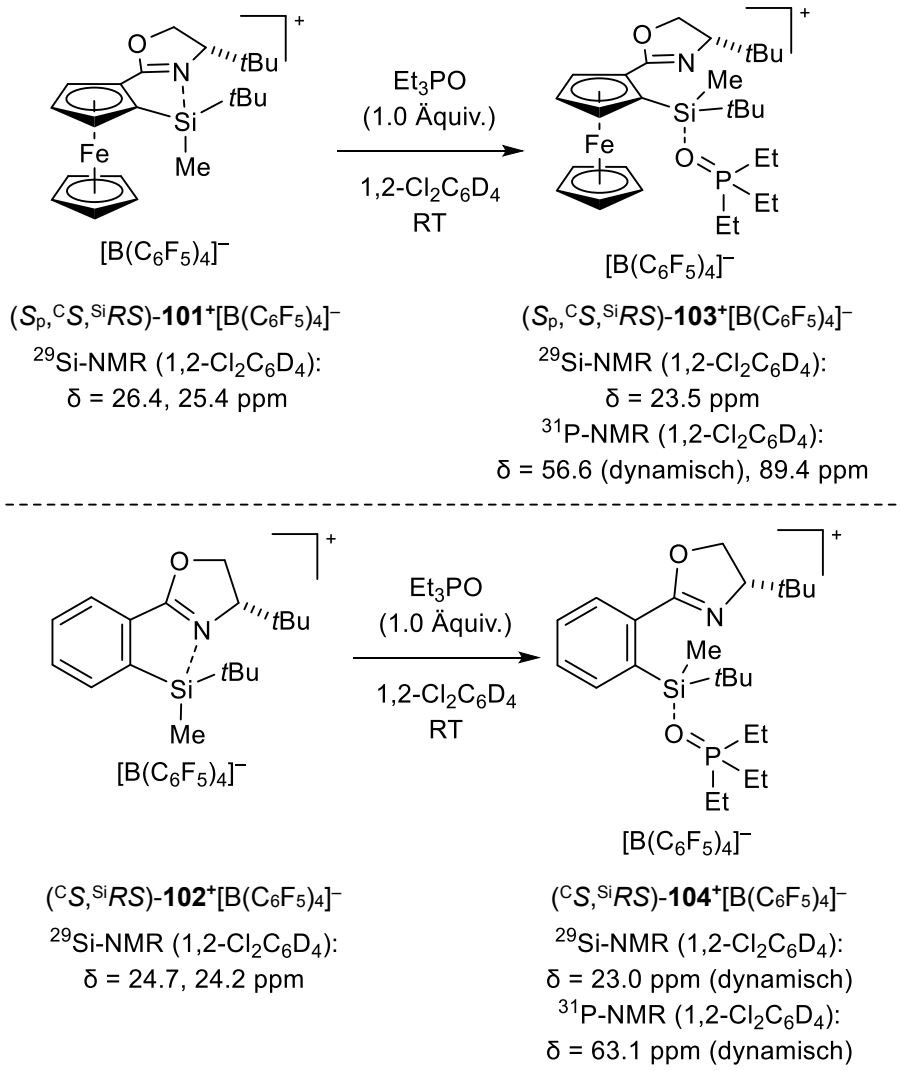
Schema 3.4: Erzeugung des oxazolinstabilisierten Siliciumkations (C*S*,Si*RS*)-**102**$^+$ mit einem Benzolrückgrat und Anreichung des Diastereomers (C*S*,Si*S*)-**102**$^+$ mit Hilfe von Acetonitril.

Ebenso wie bei dem Siliciumkation (*S*$_p$,C*S*,Si*RS*)-**101**$^+$ mit einem Ferrocenrückgrat bedurfte es für die Erzeugung des Kations (C*S*,Si*RS*)-**102**$^+$ längerer Reaktionszeiten (vgl. Schema 1.5 und Schema 3.3). Die Heteroatome beeinflussten auch in diesem Fall die Hydridübertragung, die vermutlich in ähnlicher Weise wie zuvor von der Ausbildung der Silicium–Stickstoff-Bindung begleitet war. Dementsprechend wurden auch für (C*S*,Si*RS*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$ zwei Diastereomere beobachtet, deren Verhältnis sich leicht gegenüber dem des Hydrosilans (C*S*,Si*RS*)-**100** veränderte. Eine fast vollständige Anreicherung des *anti*-Isomers (dr (C*S*,Si*S*:C*S*,Si*R*) = 98:2) gelang in gleicher Weise wie für (*S*$_p$,C*S*,Si*S*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$ durch den Zusatz eines Äquivalents Acetonitril und Rühren bei Raumtemperatur über Nacht. In einem weiteren Experiment wurde versucht, das *anti*-Isomer (C*S*,Si*S*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$ durch Zugabe eines Äquivalents Benzophenon anzureichern (nicht gezeigt). Zwar war dieser Versuch erfolgreich und es wurde eine Anreicherung von dr (C*S*,Si*S*:C*S*,Si*R*) = 55:45 auf dr (C*S*,Si*S*:C*S*,Si*R*) = 70:30 beobachtet, jedoch waren für diesen Grad der Anreicherung zweieinhalb Tage notwendig. Der Prozess war demnach deutlich langsamer, was möglicherweise auf den erhöhten sterischen Anspruch der LEWIS-Base Ketons zurückzuführen ist.

Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der Diastereomere von (C*S*,Si*RS*)-**102**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$ bewegten sich mit 24.7 und 24.2 ppm in der gleichen Größenordnung wie die des Kations mit einem Ferrocenrückgrat (vgl. Schema 3.3). Dies erhärtete nochmals die Vermutung, dass das Ferrocenrückgrat in (*S*$_p$,C*S*,Si*RS*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^–$ in keinerlei Wechselwirkung mit dem kationischen Siliciumzentrum steht. Den Hinweis für die Stickstoffstabilisierung lieferten auch in diesem Fall ^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR-Experimente. Die Änderung der chemischen Verschiebung der

Stickstoffkerne vom Hydrosilan ($^{C}S,^{Si}RS$)-**100** zum Siliciumkation ($^{C}S,^{Si}RS$)-**102**$^{+}$ betrug ebenfalls ca. 80 ppm in Richtung Hochfeld (vgl. Schema 3.3, Schema 3.4).[126] Schließlich war auch für die Diastereomere von ($^{C}S,^{Si}RS$)-**102**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ eine Korrelation der Stickstoffkerne zu den Methylgruppen zu beobachten (nicht gezeigt). Die Relativkonfigurationen von ($^{C}S,^{Si}R$)-**102**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und ($^{C}S,^{Si}S$)-**102**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ wurden mit Hilfe von ^{1}H-nOe-NMR-Experimenten entsprechend den Kationen mit einem Ferrocenrückgrat gesichert (nicht gezeigt).

Um die NMR-spektroskopischen Untersuchungen abzuschließen, wurden die oxazolin-stabilisierten Siliciumkationen ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**101**$^{+}$ und ($^{C}S,^{Si}RS$)-**102**$^{+}$ nach GUTMANN und BECKETT analysiert (Schema 3.5).[93] Dazu wurden die Siliciumkationen ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**101**$^{+}$ und ($^{C}S,^{Si}RS$)-**102**$^{+}$ jeweils mit einem Äquivalent Triethylphosphinoxid versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome der Addukte ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**103**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und ($^{C}S,^{Si}RS$)-**104**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ im ^{31}P-NMR-Spektrum erlauben eine Abschätzung der LEWIS-Aciditäten. Das Gemisch aus Siliciumkation ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**101**$^{+}$ und Triethylphosphinoxid wies zwei Signale im ^{31}P-NMR-Spektrum auf (Schema 3.5, oben). Ein scharfes Signal bei 89.4 ppm war in sehr guter Übereinstimmung mit denen, die für die Addukte ferrocenstabilisierter Siliciumkationen gemessen wurden.[92] Auch entsprach die chemische Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum mit 23.5 ppm den zuvor beobachteten Werten. Die zweite ^{31}P-NMR-Resonanz bei 56.6 ppm war hingegen schwierig einzuordnen. Da es sich um ein verbreitertes Signal handelte, war davon auszugehen, dass dynamische Prozesse stattfanden. Möglich wäre zum Beispiel ein Gleichgewicht zwischen freiem Triethylphosphinoxid (^{31}P-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ = 47.6 ppm)[92] und dem Addukt ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**103**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ oder einer pentakoordinierten Spezies. Allerdings waren keine entsprechenden Resonanzen des Siliciumkations ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**101**$^{+}$ zu beobachten. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse für das Addukt ($^{C}S,^{Si}RS$)-**104**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ mit einem Benzolrückgrat wiesen aufgrund von Signalverbreiterungen ausschließlich auf dynamische Prozesse hin (Schema 3.5, unten). Zwar war das Signal des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum mit 23.0 ppm in derselben Größenordnung wie das des Addukts ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**103**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ mit einem Ferrocenrückgrat. Die chemische Verschiebung des Phosphorkerns von 63.1 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum war allerdings ähnlich schwierig einzuordnen wie das Signal, das bei der Bildung von ($S_p,^{C}S,^{Si}RS$)-**103**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ bei 56.6 ppm detektiert wurde. Da der Wert zwischen dem des freien Triethylphosphinoxids und der erwarteten Verschiebung eines stabilen Addukts lag, wurde erneut angenommen, dass es sich um ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Addukt ($^{C}S,^{Si}RS$)-**104**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und freiem Phosphinoxid handelt. Signale des unkoordinierten Kations ($^{C}S,^{Si}RS$)-**102**$^{+}$, die diese Annahme unterstützen würden, waren aber auch in diesem Fall nicht zu beobachten.



Schema 3.5: GUTMANN–BECKETT-Analyse der oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$ und ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$ durch Adduktbildung mit Triethylphosphinoxid.[130]

Da nur im Falle des Siliciumkations (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$ die teilweise Bildung eines stabilen Addukts erfolgte, wurde darauf geschlossen, dass dessen LEWIS-saures Siliciumzentrum im Vergleich zu dem des Kations ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$ besser zugänglich war.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ zeigen, dass die Stabilisierung des kationischen Siliciumzentrums mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich von den Stickstoffatomen der Oxazolinsubstituenten herrührte und nicht vom Ferrocensubstituenten. Demzufolge ist die Beschaffenheit eines Rückgrats von

[130] Die Diastereomerenverhältnisse der LEWIS-Säure/Base-Addukte (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**103**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und ($^C S$,^{Si}RS)-**104**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde nicht bestimmt.

untergeordneter Bedeutung, solange das kationische Siliciumzentrum intramolekular durch ein Heteroatom stabilisiert werden kann.

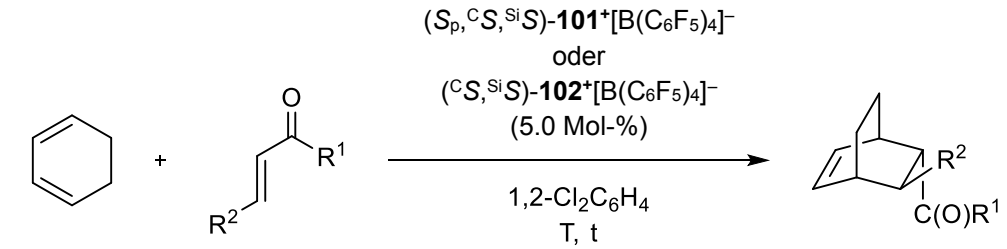
3.1.3 Anwendung oxazolinstabilisierter Siliciumkationen in DIELS–ALDER-Reaktionen

Die eingehend untersuchten, oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ sollten schließlich auf ihre katalytische Aktivität in DIELS–ALDER-Reaktionen hin getestet werden. Zuvor erfolgte allerdings, ungeachtet der Ergebnisse der GUTMANN–BECKETT-Analysen (vgl. Schema 3.5), eine grobe Einordnung der angenommenen LEWIS-Acidität der potenziellen Katalysatoren anhand der ^{29}Si-NMR-Verschiebung der Siliciumkerne.

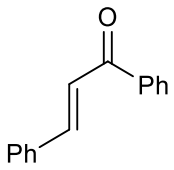
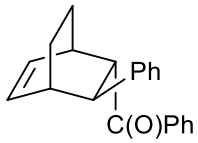
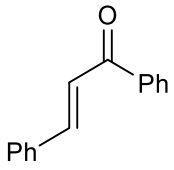
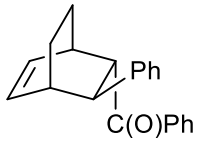
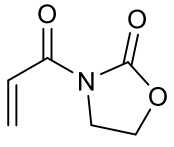
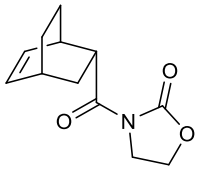
Im Vergleich zu den von GHOSEZ untersuchten Silicium-LEWIS-Säuren Trimethylsilyltriflat (**39**) und Trimethylsilyltriflimid (**40**), deren ^{29}Si-NMR-Signale bei 43.5 ppm bzw. 55.9 ppm lagen (vgl. Schema 1.8),[90] wiesen die oxazolinstabilisierten Kationen (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ mit einer chemischen Verschiebung von ca. 25 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum eine deutlich stärkere Hochfeldverschiebung auf. Entsprechend lag die Vermutung nahe, (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ seien katalytisch inaktiv, insbesondere, da selbst Trimethylsilyltriflat (**39**) in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen unreaktiv ist. Allerdings besteht ein möglicherweise entscheidender Unterschied zwischen den betrachteten LEWIS-Säuren. Anders als Triflat **39** und Triflimid **40** handelt es sich bei (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ um salzartige Verbindungen, deren oxazolinstabilisierte, kationische Siliciumzentren eine potenziell höhere LEWIS-Acidität aufweisen könnten. Es besteht demnach die Möglichkeit, dass (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ trotz der ausgeprägteren Hochfeldverschiebung der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum katalytisch aktiv sind. Dass diese Annahme nicht unbegründet ist, wurde durch den erfolgreichen Einsatz des Silylnitriliumborats (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ als Katalysator in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen bekräftigt. Das ^{29}Si-NMR-Signal dieses intermolekular koordinierten Siliciumkations war mit 29.3 ppm nur unwesentlich weiter ins Tieffeld verschoben als die Signale von (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$. Auch die erfolgreich verlaufenen Experimente zur Anreicherung der thermodynamisch stabileren Diastereomere durch Acetonitril und Benzophenon wiesen darauf hin, dass (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ von externen LEWIS-Basen koordinierten können. Der Einsatz dieser potenziellen Katalysatoren schien somit durchaus aussichtsreich.

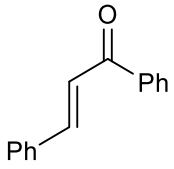
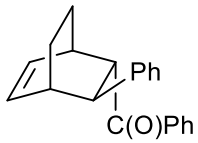
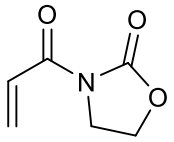
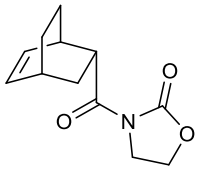
Die katalytische Aktivität der oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$ und ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$ wurde zunächst in DIELS–ALDER-Reaktionen von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) mit verschiedenen Dienophilen getestet (Tabelle 3.1). Bei dem Versuch, die Cycloaddition von **36** und Chalkon (**65**) bei 0°C mit (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ zu katalysieren, wurde auch nach längerer Reaktionszeit (20 h) kein Umsatz des Dienophils festgestellt (Tabelle 3.1, Eintrag 1). Dies konnte auch durch Erhöhen der Reaktionstemperatur nicht geändert werden (Tabelle 3.1, Eintrag 2). Der Wechsel des Dienophils zum Oxazolidinon **47** resultierte in keinerlei Umsatz (Tabelle 3.1, Eintrag 3). Die gleichen Ergebnisse wurden bei dem Einsatz von ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator beobachtet (Tabelle 3.1, Einträge 4 und 5).

Tabelle 3.1: Versuche zur Katalyse anspruchsvoller DIELS–ALDER-Reaktionen mit den oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$ und ($^C S$,^{Si}RS)-**102**$^+$.[a]



36 (2.1 Äquiv.) **47**, **65** (1.0 Äquiv.) **59**, **67**

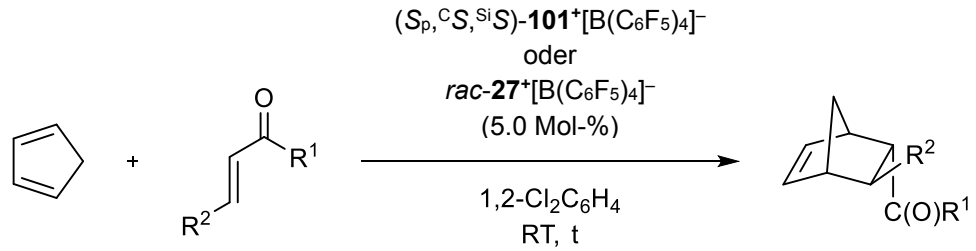
Eintrag	Siliciumkation	Dienophil	Cycloaddukt	Temperatur	t [h]	Umsatz [%][b]
1	(S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$	 **65**	 **67**	0°C	20	0
2	(S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$	 **65**	 **67**	RT	16	0
3	(S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**101**$^+$	 **47**	 **59**	RT	13	0

4	(^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$	 **65**	 **67**	RT	15	0
5	(^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$	 **47**	 **59**	RT	13	0

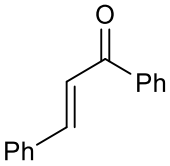
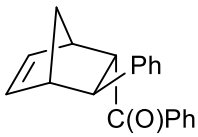
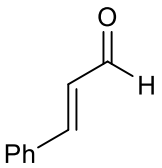
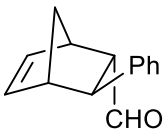
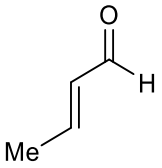
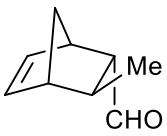
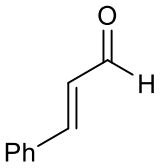
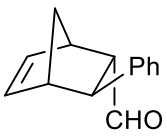
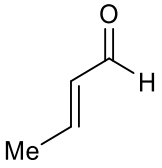
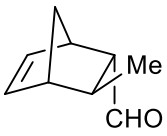
[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach der angegebenen Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard.

Da sich die oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ als nicht hinreichend reaktiv für anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktionen erwiesen, wurde versucht, Dien/Dienophil-Kombinationen mit geringerer Aktivierungsbarriere zu katalysieren (Tabelle 3.2). Dazu wurde zunächst das Dien **36** durch das deutlich reaktivere Cyclopentadien (**41**) ersetzt, während weiterhin das unreaktive Dienophil **65** als Reaktionspartner verwendet wurde. Jedoch zeigte sich (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ auch bei dieser DIELS–ALDER-Reaktion als unreaktiv (Tabelle 3.2, Eintrag 1). Daraufhin wurde versucht, die vergleichsweise leichten Cycloadditionen zwischen Cyclopentadien (**41**) und den Aldehyden **105** bzw. **106** mit (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ zu katalysieren (Tabelle 3.2, Einträge 2 und 3). Nach einer Reaktionszeit von 39 h bei Raumtemperatur wurde ein geringer Umsatz von 7% des Zimtaldehyds (**105**) beobachtet (Tabelle 3.2, Eintrag 2). Crotonaldehyd (**106**) zeigte nach zweieinhalb Tagen sogar einen Umsatz von fast 50% (Tabelle 3.2, Eintrag 3). Allerdings scheinen diese Ergebnisse auf die unkatalysierte Hintergrundreaktion der reaktiven Reaktionspartner zurückzuführen zu sein. Die zur Bestätigung dieser Annahme notwendigen Reaktionen ohne Katalysatoren wurde nicht durchgeführt, allerdings katalysierte das ferrocenstabilisierte Siliciumkation *rac*-**27**$^{+}$ beide Cycloadditionen innerhalb weniger Stunden mit hohen Umsätzen (Tabelle 3.2, Einträge 4 und 5). Dies legt nahe, dass (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ als Katalysator für diese Reaktionen untauglich ist.

Tabelle 3.2: Versuche zur Katalyse der Cycloadditionen von Cyclopentadien (**41**) mit dem oxazolinstabilisierten Siliciumkation (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ und *rac*-**27**$^+$.[a]



41 (2.1 Äquiv.) **65**, **105**, **106** (1.0 Äquiv.) **107**–**109**

Eintrag	Siliciumkation	Dienophil	Cycloaddukt	t [h]	Umsatz [%][b]
1	(S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$	 **65**	 **107**	18	0
2	(S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$	 **105**	 **108**	39	7
3	(S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$	 **106**	 **109**	60	47
4	*rac*-**27**$^+$	 **105**	 **108**	1.5	75
5	*rac*-**27**$^+$	 **106**	 **109**	3	99

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). Die Produkte wurden nicht isoliert. [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach der angegebenen Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard.

Der Einsatz von (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ bzw. (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ als Katalysatoren für die Cycloaddition von Cyclopentadien (**41**) und Acrylsäuremethylester (**37**) resultierte in beiden Fällen zwar in vollständigem Umsatz des Dienophils, jedoch wurden nur geringe Menge an Produkt detektiert (nicht gezeigt). Dies lässt darauf schließen, dass bevorzugt Polymerisationsprozesse ablaufen.

Die Tatsache, dass jedweder Versuch, (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ bzw. (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ als Katalysatoren selbst in einfachen DIELS–ALDER-Reaktionen einzusetzen, scheiterte, war ein Hinweis auf die Untauglichkeit der oxazolinstabilisierten Siliciumkationen, α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen zu aktivieren. Dies war insofern verwunderlich, da sowohl Acetonitril als auch Benzophenon in der Lage waren, an das Siliciumatom unter Bruch der Silicium–Stickstoff-Bindung zu koordinieren (vgl. Schema 3.3 und Schema 3.4). Andererseits schien selbst der starke Donor Triethylphosphinoxid nur bedingt fähig, stabile Addukte zu bilden (vgl. Schema 3.5).

Zwar waren die Versuche, die oxazolinstabilisierten Kationen (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen einzusetzen, erfolglos, die Ergebnisse verhalfen jedoch zu einem besseren Verständnis stabilisierter Siliciumkationen und deren Reaktivität. So zeigte die Inaktivität der oxazolinstabilisierten (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$, dass die Aktivierung α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen nicht unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumatoms über eine pentakoordinierte Spezies verläuft. Stattdessen müsste einer der Liganden dissoziieren, um eine Koordinationsstelle für die Aktivierung eines Dienophils freizugeben.

Unter Berücksichtigung dieser These ließe sich wiederum ein möglicherweise entscheidender Faktor für den Reaktivitätsunterschied der intramolekular oxazolinstabilisierten (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ (vgl. Tabelle 3.1, Einträge 3 und 5) sowie dem intermolekular stabilisierten (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ (vgl. Tabelle 2.3, Eintrag 1) in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen bestimmen: Anders als (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ würde das Silylnitriliumborat (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ während des Aktivierungsprozesses ein Molekül, das stabilisierende Nitril (R_a)-**79**, freisetzen. Der Einsatz des Silylnitriliumborats (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ wäre demnach unter entropischen Aspekten begünstigt.

Die Betrachtung der von GHOSEZ vorgestellten Silicium-LEWIS-Säuren **39** und **40** (vgl. Schema 1.8), der oben diskutierten, intermolekular stabilisierten Kationen (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$ und (S_a,^{Si}RS)-**89**$^{+}$ (vgl. Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3) sowie der intramolekular stabilisierten Kationen (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**101**$^{+}$ und (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ (vgl. Schema 3.3, Schema 3.4 und Tabelle 3.1) weist zudem darauf hin,

dass die Verlässlichkeit der Einschätzung der LEWIS-Acidität von Silicium-LEWIS-Säuren anhand der ^{29}Si-NMR-Verschiebung der Siliciumkerne geringer ist als bisher angenommen. Entscheidender für die katalytische Aktivität scheint vielmehr die Zugänglichkeit des LEWIS-sauren Zentrums zu sein. Diese hängt sowohl von der sterischen Abschirmung des aktiven Zentrums,[131] als auch von der Stärke der Bindung zwischen kationischem Siliciumzentrum und stabilisierender Einheit bzw. Gegenanion ab. Die Stabilität dieser Bindung, die es während des Aktivierungsprozesses zu brechen gilt, scheint wiederum maßgeblich von der Affinität des Siliciumatoms zum Donoratom der stabilisierenden Einheit abzuhängen.[132]

An dem Konzept der Heteroatomstabilisierung festhaltend, bestand die Herausforderung folglich in der Entwicklung eines heteroatomsubstituierten Siliciumkations, dessen Bindung zur intramolekular stabilisierenden Einheit schwach genug ist, um von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen gebrochen werden zu können. Da Sauerstoff (aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Siliciumatoms) und Stickstoff (vgl. oxazolinstabilisierte Siliciumkationen) ungeeignet waren, Siliciumkationen intramolekular zu stabilisieren und gleichzeitig deren katalytische Aktivität zu bewahren, wurde das Schwefelatom als stabilisierendes Heteroatom untersucht (Kapitel 3.2).

3.2 Dithiolan- und dithianstabilisierte Siliciumkationen

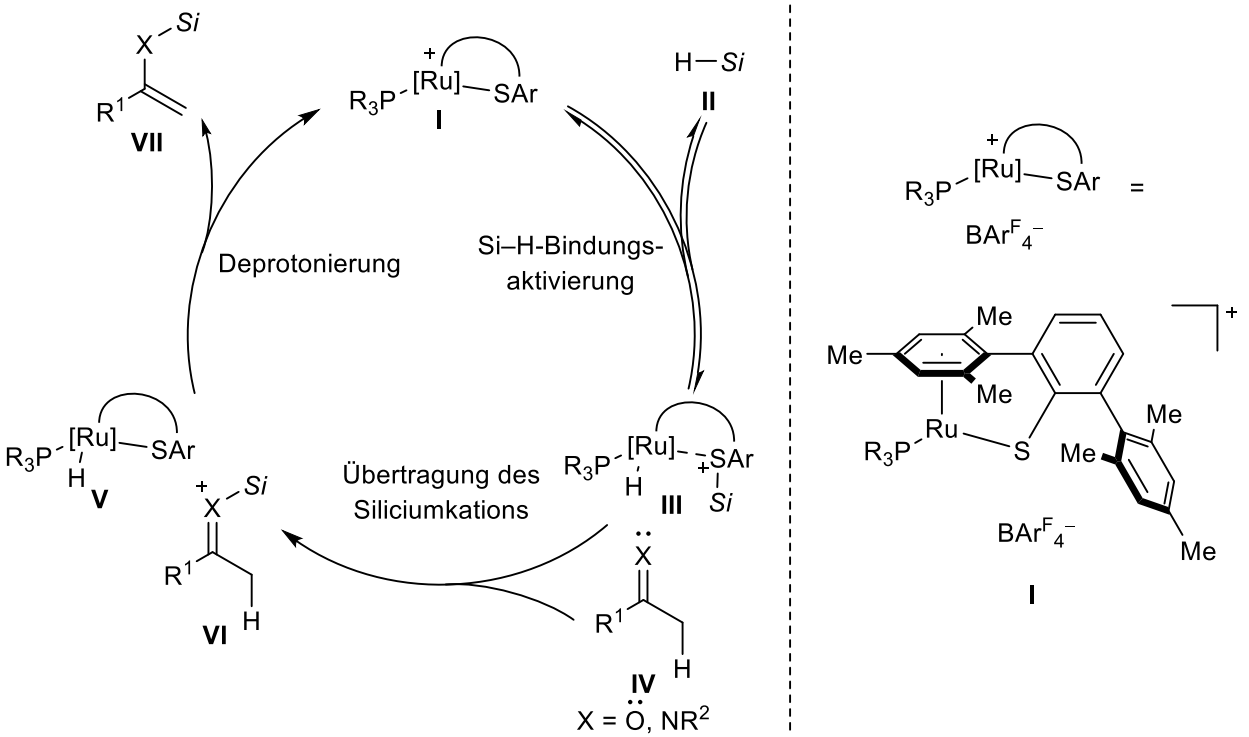
Das Schwefelatom als Donor in stabilisierenden Gruppen zu verwenden, war keine willkürliche Entscheidung. OESTREICH und Mitarbeiter berichteten beispielsweise bereits ausführlich über die Si–H-Bindungsaktivierung mit Hilfe des Rutheniumthiolatkomplexes **I** (Schema 3.6).[133] Der Komplex **I** aktiviert die Si–H-Bindung eines Hydrosilans **II** über eine σ-Bindungsmetathese, was zu einer heterolytischen Spaltung dieser Bindung führt. Das entstandene Hydrid koordiniert in **III** an das Rutheniumatom, während das Siliciumkation durch das Schwefelatom des Thiolatliganden stabilisiert wird. Die Silylgruppe in **III** kann im Folgenden auf LEWIS-basische Verbindungen **IV** übertragen werden, wodurch der neutrale Rutheniumhydridkomplex **V** sowie das Addukt **VI** entstehen. Anschließend reagiert der Rutheniumhydridkomplex **V** unter Freisetzung von

[131] Silyliumborate **1**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und **2**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ sind derart sterisch überladen, dass eine Anwendung in der Katalyse nicht möglich ist (vgl. Abbildung 1.2).

[132] Die Sauerstoffaffinität des Siliciumatoms führt vermutlich dazu, dass Trimethylsilyltriflat (**39**) katalytisch inaktiv ist, während sich das Triflimid **40** als potenter Katalysator erweist. Allerdings müssen in diesem Fall auch weitere Faktoren berücksichtigt werden. Siehe: Ref. [90].

[133] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334 und zitierte Literatur.

Diwasserstoff mit **VI**, wodurch das silylierte Produkt **VII** gebildet sowie der Rutheniumthiolatkomplex **I** zurückgewonnen wird.



Schema 3.6: Rutheniumthiolatkomplex **I** und Katalysekreislauf der dehydrierenden Si–X-Kupplung von Ketonen und Iminen. Das schwach koordinierende Gegenanion $BAr^F{}_4^-$ ist für eine bessere Übersichtlichkeit im Katalysekreislauf nicht gezeigt (Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, R = Alkyl, Aryl, *Si* = $SiAlkyl_nAryl_{3-n}$).[134]

Das [Si–S]$^+$-Strukturmotiv erfüllt demzufolge die Bedingung einer hinreichenden Stabilisierung von Siliciumkationen, während das stabilisierende Schwefelatom dennoch durch andere LEWIS-Donoren verdrängt werden kann. Folglich wurde davon ausgegangen, dass schwefelstabilisierten Siliciumkationen im Gegensatz zu ihren stickstoffstabilisierten Pendants die katalytische Aktivität erhalten bleiben könnte.

Für die folgenden Untersuchungen richtete sich der Blick zunächst auf die Übertragung des in Kapitel 3.1 etablierten Strukturmotivs intramolekular stabilisierender Einheiten auf schwefeltragende Substituenten. Als schwefeltragende Substituenten fiel die Wahl auf die Dithiolan- und die Dithiangruppe. Diese zeichnen sich nicht nur durch ihre strukturelle Ähnlichkeit zum Oxazolin-

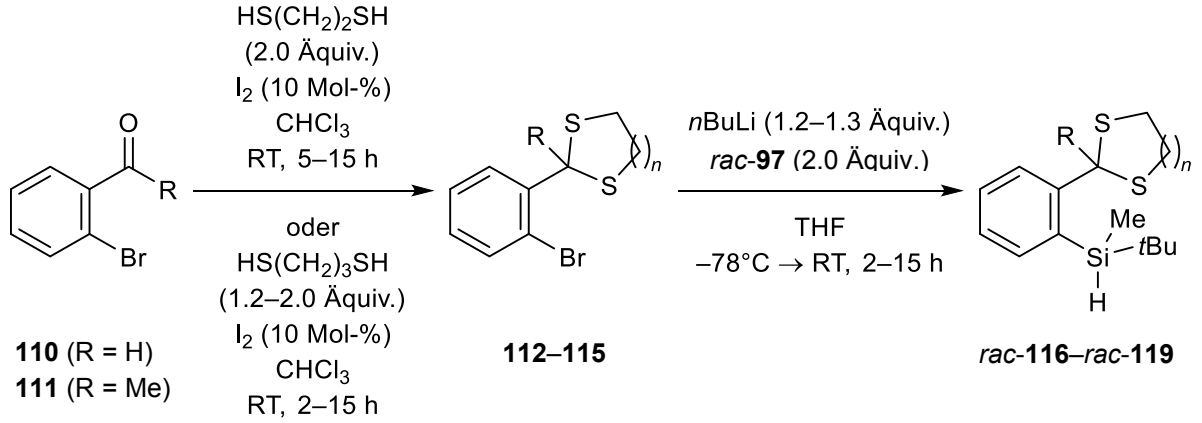
[134] a) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845; b) J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chemistry* **2014**, *20*, 9250–9254.

substituenten aus, sondern auch durch ihre gute Zugänglichkeit und hohe chemische Beständigkeit.

3.2.1 Synthese dithiolan- und dithiansubstituierter Hydrosilane

Zunächst erfolgte die Synthese der dithiolan- sowie dithiansubstituierten Hydrosilane *rac*-**116**–*rac*-**119** in zwei Stufen ausgehend von 2-Brombenzaldehyd (**110**) bzw. 2-Bromacetophenon (**111**, Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Synthese der dithiolan- und dithiansubstituierten Hydrosilane *rac*-**116**–*rac*-**119** mit einem Benzolrückgrat.[a]



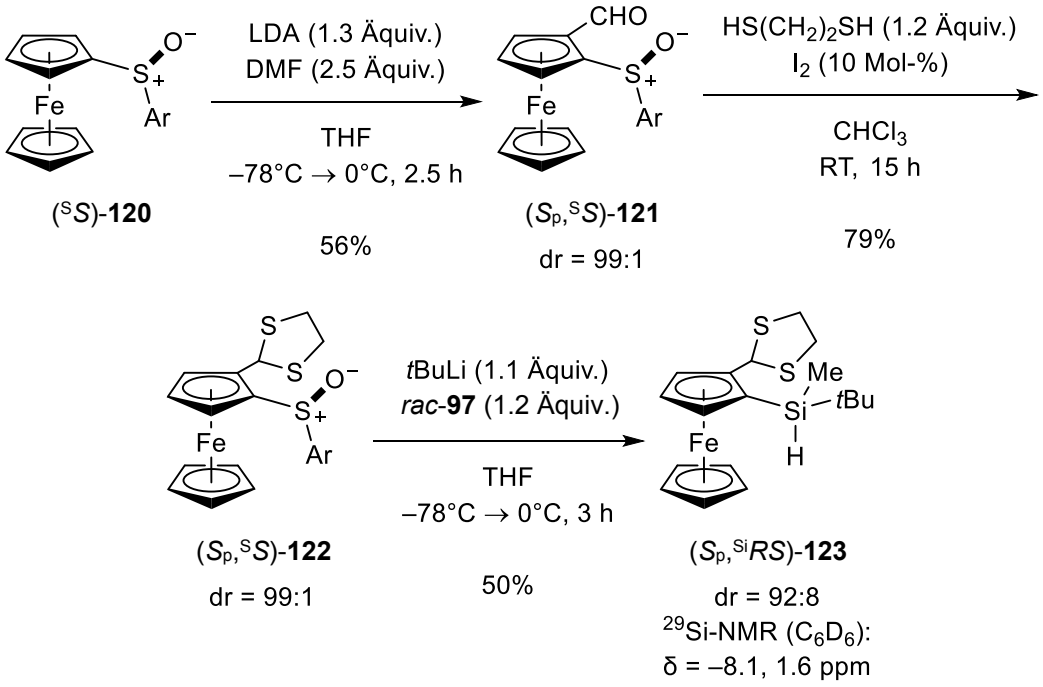
Eintrag	R	*n*	Dithiolan/ Dithian	Ausbeute [%]	Hydrosilan	Ausbeute [%]	^{29}Si-NMR [δ/ppm]
1	H	1	**112**	81	*rac*-**116**	61	–7.5[b]
2	H	2	**113**	79	*rac*-**117**	37	–6.6[b]
3	Me	1	**114**	75	*rac*-**118**	47	–8.2[c]
4	Me	2	**115**	49	*rac*-**119**	45	–8.7[c]

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß den Allgemeinen Arbeitsvorschriften AAV 4 bzw. AAV 5 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Gemessen in $CDCl_3$. [c] Gemessen in C_6D_6.

Einer literaturbekannten Vorschrift folgend lieferten die Reaktionen der Carbonylverbindungen **110** bzw. **111** mit Ethan-1,2-dithiol bzw. Propan-1,3-dithiol die dithiolan- bzw. dithiansubstituierten Bromide **112**–**115** in moderaten bis guten Ausbeuten (Tabelle 3.3, Spalten 4 und 5).[135] Die Bromide **112**–**115** wurden anschließend mit *n*-Butyllithium umgesetzt und die lithiierten Spezies *in situ* mit dem Chlorsilan *rac*-**97** als Elektrophil abgefangen. Die racemischen dithiolan- bzw. dithiansubstituierten Hydrosilane *rac*-**116**–*rac*-**119** wurden in moderaten Ausbeuten erhalten

[135] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. Hazarkhani, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7527–7529.

(Tabelle 3.3, Spalten 6 und 7). Die verschiedenen Ringgrößen sowie die unterschiedlichen Substitutionsmuster in C2-Position der cyclischen Dithioacetale sollten im Folgenden die Möglichkeit eröffnen, den Einfluss dieser strukturellen Merkmale auf die Stabilisierung der entsprechenden Siliciumkationen zu untersuchen (Kapitel 3.2.2). Um darüber hinaus Zugang zu einem chiralen, schwefelstabilisierten Siliciumkation zu erhalten, wurde das dithiolansubstituierte Hydrosilan (S_p,^{Si}RS)-**123** mit einem planar chiralen Ferrocenrückgrat synthetisiert (Schema 3.7). Das für die Darstellung des Hydrosilans (S_p,^{Si}RS)-**123** benötigte Sulfoxid (^{S}S)-**120** wurde zunächst einer literaturbekannten Vorschrift folgend aus Ferrocen (**90**) und kommerziell erhältlichem (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthyl-(–)-(^{S}S)-*para*-toluolsulfinat syn-thetisiert (nicht gezeigt).[136] Die durch das chirale Auxiliar dirigierte Lithiierung mit Lithiumdiiso-propylamid gefolgt vom Abfangen mit *N*,*N*-Dimethylformamid als Elektrophil lieferte den Aldehyd (S_p,^{S}S)-**121** hoch diastereoselektiv. Der Aufbau des Dithiolans (S_p,^{S}S)-**122** erfolgte nach der bereits etablierten Methode in akzeptabler Ausbeute (vgl. Tabelle 3.3).[135] Der Sulfoxid–Lithium-Austausch mit *tert*-Butyllithium und anschließender elektrophiler Substitution mit dem Chlorsilan *rac*-**97** resultierte in der Bildung des Hydrosilans (S_p,^{Si}RS)-**123** in moderater Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität (dr = 92:8).



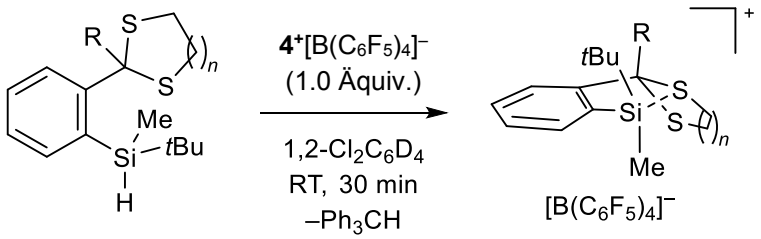
Schema 3.7: Synthese des dithiolansubstituierten Hydrosilans (S_p,^{Si}RS)-**123** mit einem Ferrocenrückgrat (Ar = 4-Tolyl).

[136] O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3511–3514.

3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchung dithiolan- und dithianstabilisierter Siliciumkationen

Die schwefelstabilisierten Siliciumkationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ mit einem Benzolrückgrat wurden aus den Hydrosilanen *rac*-**116**–*rac*-**119** durch Hydridtransfer mit dem Tritylsalz **4**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ erzeugt (vgl. Schema 1.5, Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Erzeugung der schwefelstabilisierten Siliciumkationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ mit einem Benzolrückgrat.[a]



rac-**116**–*rac*-**119** **6** (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ –(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$

Eintrag	R	*n*	Hydrosilan	^{29}Si-NMR [δ/ppm]	Siliciumkation	^{29}Si-NMR [δ/ppm][d]	dr
1	H	1	*rac*-**116**	–7.5[b]	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$	56.7	98:2
2	H	2	*rac*-**117**	–6.6[b]	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**125**$^{+}$	51.3	98:2
3	Me	1	*rac*-**118**	–8.2[c]	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**126**$^{+}$	51.7	99:1
4	Me	2	*rac*-**119**	–8.7[c]	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$	42.3, 48.6	88:12

[a] Alle NMR-spektroskopischen Experimente wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Gemessen in $CDCl_3$. [c] Gemessen in C_6D_6. [d] Gemessen in 1,2-$Cl_2C_6D_4$.

Die chemischen Verschiebungen der Siliciumkationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ im ^{29}Si-NMR-Spektrum lagen im Bereich von 42.3 bis 56.7 ppm und ließen auf eine Schwefelstabilisierung schließen. Darüber hinaus war eine Abhängigkeit der ^{29}Si-NMR-Signale von den strukturellen Unterschieden der Dithioacetalsubstituenten zu beobachten. Die dithiolanstabilisierten Kationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$ und (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**126**$^{+}$ (Tabelle 3.4, Einträge 1 und 3) waren im Vergleich zu den entsprechenden dithianstabilisierten Kationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**125**$^{+}$ und (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ (Tabelle 3.4, Einträge 2 und 4) weiter ins Tieffeld verschoben. Dies war vermutlich auf eine schlechtere Überlappung der Orbitale der Schwefeldonoren in den [3.3.0]-Bicyclen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**126**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ mit deren kationischen Siliciumzentren zurückzuführen. Im Gegensatz dazu schien die n(S)→3p(Si)-Orbitalüberlappung in den [4.3.0]-Bicyclen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**125**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ effizienter zu sein. Die Methylgruppen in C2-

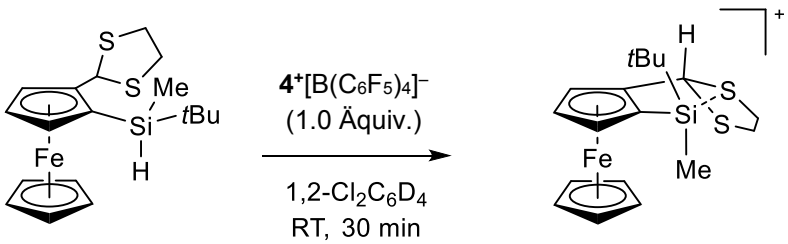
Position der Kationen (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**126**$^{+}$ und (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**127**$^{+}$ übten offenbar einen elektronischen Effekt aus. Der Elektronenschub der Substituenten resultierte im Verhältnis zu den unsubstituierten (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**124**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ und (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**125**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ in einer Hochfeldverschiebung. Da sterische Effekte einen entgegengesetzten Einfluss ausüben würden, schienen diese nicht oder nur geringfügig von Bedeutung zu sein.

Die interessanteste Beobachtung bei der Erzeugung der dithioacetalstabilisierten Siliciumkationen (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**124**$^{+}$–(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**127**$^{+}$ bestand in der stereochemischen Konsequenz der Koordination der Schwefelatome an die Siliciumzentren. Als Folge der Silicium–Schwefel-Wechselwirkung entstehen sowohl an dem koordinierenden Schwefelatom als auch an der C2-Position der schwefeltragenden Substituenten neue Stereozentren. Zusätzlich wird ein Stereozentrum an den asymmetrisch substituierten Siliciumatomen erzeugt. Aus Gründen der Konformation steht allerdings nur je ein freies Elektronenpaar der Schwefelatome für die Koordination zur Verfügung, was wiederum in der Abhängigkeit des Stereozentrums in C2-Position von dem Chiralitätszentrum am Schwefelatom resultierte. Folglich waren für die Kationen (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**124**$^{+}$–(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**127**$^{+}$ jeweils nur vier statt der eigentlich erwarteten acht Stereoisomere möglich. In diesem Zusammenhang war es bemerkenswert, dass die durch die chirale Silylgruppe induzierte Diastereoselektivität der Kationen (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**124**$^{+}$–(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**126**$^{+}$ bei deren Erzeugung mit 98:2 bis 99:1 sehr hoch war (Tabelle 3.4, Einträge 1–3). Einzig die Selektivität bei der Bildung von (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**127**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ war mit 88:12 geringer. Belegt durch ^{1}H-nOe-NMR-Experimente konnte die relative Konfiguration der Hauptmengenisomere auf eine *syn*-Beziehung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Rest R in C2-Position der Dithioacetalsubstituenten festgelegt werden.

Nachdem die Erzeugung der dithioacetalstabilisierten Siliciumkationen (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**124**$^{+}$–(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**127**$^{+}$ mit einem Benzolrückgrat in der Bildung dreier Stereozentren an drei verschiedenen Elementen resultierte, war auch im Falle des entsprechenden Kations mit einem Ferrocenrückgrat von entsprechenden Ergebnissen auszugehen. Zwar wies das Hydrosilan (S_p,${}^{Si}RS$)-**123** mit dem planar chiralen Ferrocenrückgrat ein weiteres Stereozentrum auf, was die Anzahl der theoretisch möglichen Isomere von vier auf acht erhöhen würde,[137] da dieses jedoch definiert war, blieb es auch in diesem Fall bei vier möglichen Stereoisomeren.

[137] Es wurde unterstellt, dass das Stereozentrum der C2-Position wiederum von dem am Schwefelatom abhängig war, wodurch die Anzahl der möglichen Diastereomere verringert wurde.

Der Hydridtransfer vom Hydrosilan (S_p,^{Si}RS)-**123** auf das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ unter den gewohnten Bedingungen (vgl. Schema 1.5) ergab das Kation (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^+$, welches als ein Gemisch aus vier Diastereomeren erhalten wurde (Gleichung 3.3).



(S_p,^{Si}RS)-**123**
dr = 92:8
^{29}Si-NMR (C_6D_6):
δ = 1.6, –8.1 ppm

(S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$
dr = 21:28:19:32
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 50.4, 51.3, 57.3, 57.8 ppm

Gleichung 3.3 Erzeugung des schwefelstabilisierten Siliciumkations (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^+$ mit einem Ferrocenrückgrat.

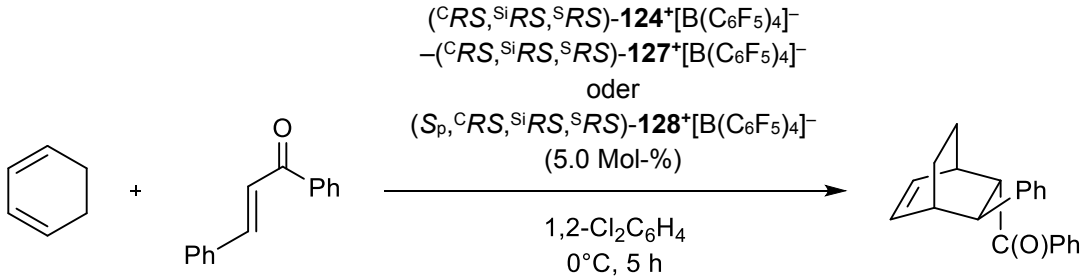
Die chemischen Verschiebungen der Diastereomere im ^{29}Si-NMR-Spektrum variierten von 50.4 bis 57.8 ppm, was auch in diesem Fall auf eine Stabilisierung einzig durch die Koordination des Schwefelatoms an das kationische Siliciumzentrum hindeutete. Das Vorliegen der vier Diastereomere bestätigte die vorangegangenen Überlegungen. Anders jedoch als bei den Kationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^+$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^+$ mit einem Benzolrückgrat war die Selektivität sehr gering, was vermutlich auf den sterischen Anspruch des Ferrocenrückgrats zurückzuführen war. Eine Zuordnung der einzelnen Isomere mit Hilfe verschiedener NMR-spektroskopischer Methoden war nicht möglich. Auch der Versuch, eines der Diastereomere nach der etablierten Methode durch Zusatz von Acetonitril anzureichern (vgl. Schema 3.3 und Schema 3.4), schlug fehl (nicht gezeigt). Das Siliciumkation wurde für weitere Untersuchungen als Gemisch aus Diastereomeren verwendet.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in diesem Fall nicht um GUTMANN–BECKETT-Analysen ergänzt, da sich diese zuletzt als wenig aufschlussreich erwiesen hatten (vgl. Schema 3.5).

3.2.3 Anwendung dithiolan- und dithianstabilisierter Siliciumkationen in DIELS–ALDER-Reaktionen

Die chemischen Verschiebungen der dithioacetalstabilisierten Siliciumkationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ und (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^{+}$ im ^{29}Si-NMR-Spektrum (δ = 42.3–57.8 ppm) befanden sich in einem Bereich, der im Vergleich zu GHOSEZs Triflimid **40** (δ = 55.9 ppm, vgl. Schema 1.8) auf katalytische Aktivität schließen ließen. Die Erfahrungen der Gruppe um OESTREICH bezüglich der Möglichkeit des Si–S-Bindungsbruchs in rutheniumthiolat-katalysierten Silylierungsreaktionen (vgl. Schema 3.6) bekräftigten diese Vermutung. Um (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ sowie (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ als Katalysatoren zu testen, wurde die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Chalkon (**65**) bei 0°C in 1,2-Dichlorbenzol als Modellreaktion verwendet (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** mit Chalkon (**65**) katalysiert durch die dithioacetalstabilisierten Siliciumkationen (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$–(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$ und (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^{+}$.[a,b]



Eintrag	Siliciumkation	R	*n*	Umsatz [%][c]	Ausbeute [%][d]
1	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$	H	1	78	78
2	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**125**$^{+}$	H	2	73	62
3	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**126**$^{+}$	Me	1	59	66
4	(^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**127**$^{+}$	Me	2	64	65
5	(S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^{+}$	–	–	59	46[e]

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Diastereomeren- sowie *endo*:*exo*-Verhältnisse bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach einer Stunde Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [d] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [e] 0% *ee*, bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase.

Alle dithioacetalstabilisierten Siliciumkationen zeigten sich als katalytisch aktiv, allerdings war die Reaktivität im Vergleich zum ferrocenstabilisierten *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ geringer.[118] Nach einer Stunde Reaktionszeit lieferten alle Kationen vergleichbare Umsätze (Tabelle 3.5, Spalte 5), was ebenso in Bezug auf die isolierte Ausbeute der Cycloaddukte **67** nach insgesamt fünf Stunden galt (Tabelle 3.5, Spalte 6). Einzig das Siliciumkation (*S*$_p$,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$ mit einem Ferrocenrückgrat lieferte eine moderate Ausbeute (Tabelle 3.5, Eintrag 5), was möglicherweise auf den erhöhten sterischen Anspruch in unmittelbarer Umgebung des LEWIS-sauren Zentrums zurückzuführen ist. Ansonsten beeinflussten die verschiedenen strukturellen Eigenschaften der Silicium-LEWIS-Säuren (^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**124**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$–(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**127**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ die katalytische Aktivität anscheinend nicht. Hinsichtlich der Enantioselektivität bei dem Einsatz des planar chiralen (*S*$_p$,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ fiel das Cycloaddukt **67** erneut racemisch an.[138]

Zwar waren die Versuche der Enantioinduktion in anspruchsvollen DIELS–Alder-Reaktionen mit inter- oder intramolekular heteroatomstabilisierten, chiralen Siliciumkationen, die sich vom ferrocenstabilisierten *rac*-**27**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ ableiten, gescheitert (vgl. Kapitel 2 und 3). Jedoch eröffnete die während dieser Untersuchungen entwickelte Schwefelstabilisierung die Möglichkeit, dieses leicht zugängliche Stabilisierungsmotiv auf andere chirale Grundkörper zu übertragen. Da das Ferrocenrückgrat als stabilisierende Einheit nicht mehr erforderlich ist und angesichts der großen Anzahl an gescheiterten Versuchen der asymmetrischen Induktion mit derartigen planar chiralen Siliciumkationen,[110b,c] bestand darin der nächste logische Schritt.

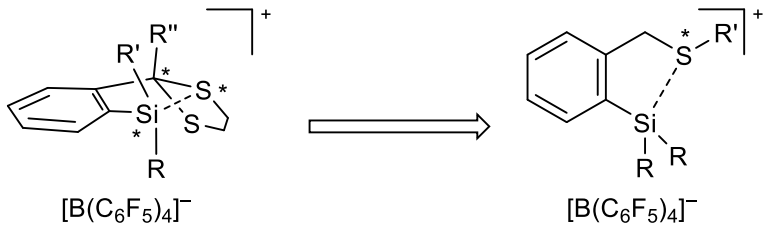
[138] Das Wiederholen der Cycloaddition von **36** und **65** mit (*S*$_p$,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ als Katalysator bei –40°C führte zu einer signifikanten Verringerung der Reaktionsrate (<5% Umsatz nach 22 h).

4 INTRAMOLEKULAR SCHWEFELSTABILISIERTE SILICIUMKATIONEN MIT BINAPHTHYLRÜCKGRAT

Die Tatsache, dass die Koordination eines Schwefelatoms an ein kationisches Siliciumzentrum letzteres hinreichend stabilisiert und gleichzeitig einen Großteil der herausragenden katalytischen Aktivität derartiger LEWIS-Säuren bewahrt, ermöglicht die Übertragung dieses Stabilisierungsmotivs auf andere chirale Grundkörper. Der Fokus der Entwicklung chiraler, schwefelstabilisierter Siliciumkationen lag im Folgenden auf Verbindungen mit einem Binaphthylrückgrat. Neben der generell weit verbreiteten Anwendung von Liganden auf der Basis von Binaphthylrückgraten[99] erwiesen sich LEWIS-Säuren mit Bor, Aluminium oder Titan als reaktivem Zentrum und Binaphthyl- oder Binaphtholsubstituenten bzw. -liganden als potente, selektive Katalysatoren für DIELS–ALDER-Reaktionen.[96–98] Darüber hinaus sind auch Silicium-LEWIS-Säuren mit Binaphthylsubstituenten bekannt, deren erfolgreicher Einsatz in asymmetrischen Cycloadditionsreaktionen die Überlegenheit dieses chiralen Rückgrats unterstreichen.[102,107]

4.1 Orientierende Experimente zur Verwendung einfacher Thioether als stabilisierende Einheit für Siliciumkationen

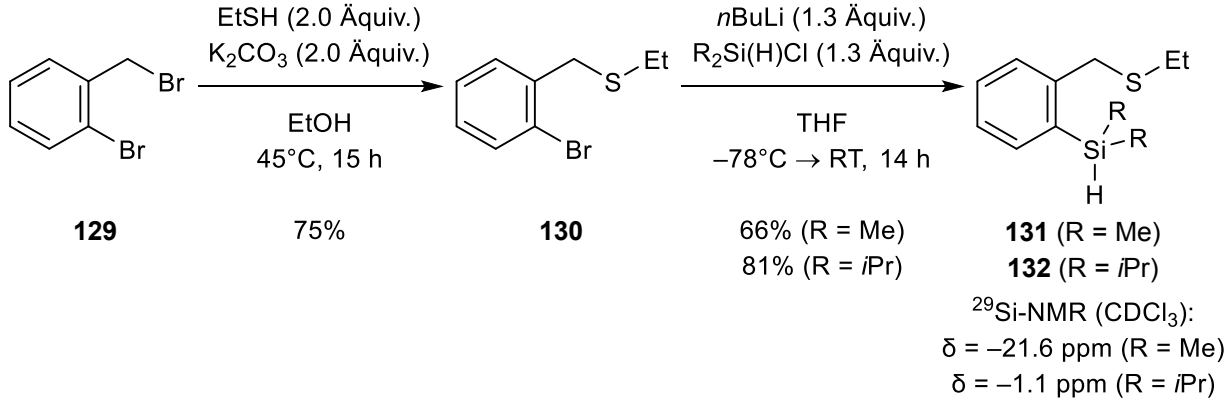
Das in Kapitel 3.2 beschriebene, vielversprechende Konzept der Schwefelstabilisierung barg das Problem, dass aufgrund der Beschaffenheit des schwefeltragenden Substituenten (zwei Schwefelatome sowie ein prochirales Kohlenstoffatom) durch die Koordination des Donoratoms an das kationische Siliciumzentrum zwei neue Stereozentren entstehen (vgl. Kapitel 3.2.2, Schema 4.1, links).



Schema 4.1: Vergleich eines dithioacetalstabilisierten Siliciumkations mit einem Kation stabilisiert durch einen einfachen Thioether.

Des Weiteren resultierte die Wechselwirkung zwischen Schwefel- und Siliciumatom in einem Stereozentrum am Siliciumatom, da dieses in den bisher betrachteten Fällen asymmetrisch substituiert war. Diese Gegebenheiten machen die bisher untersuchten, schwefelstabilisierten Siliciumkationen unnötig komplex und könnten etwaige Stereoselektivität sogar negativ beeinflussen. Um diesen Umstand zu vermeiden, erschien es erstrebenswert, einerseits einfache Thioether statt der Dithioacetale als stabilisierende Einheit zu verwenden (Schema 4.1, rechts) und andererseits auf Hydrosilane zurückzugreifen, deren Siliciumatome nicht chiral waren. Zwar wäre das koordinierende Schwefelatom auch in diesen vereinfachten Motiven durch die Wechselwirkung zum kationischen Siliciumatom asymmetrisch substituiert, dies lässt sich jedoch praktisch nicht vermeiden.

Da nur wenige Kenntnisse über die Kompatibilität einfacher Thioether in Gegenwart von Siliciumkationen vorlagen,[56q] wurden zunächst Modellverbindungen mit einem Benzolrückgrat synthetisiert, bevor sich chiralen Systemen zugewandt wurde. Dazu wurden das dimethylsubstituierte Hydrosilan **131** sowie das diisopropylsubstituierte Hydrosilan **132** ausgehend vom Dibromid **129** in zwei Stufen dargestellt (Schema 4.2).

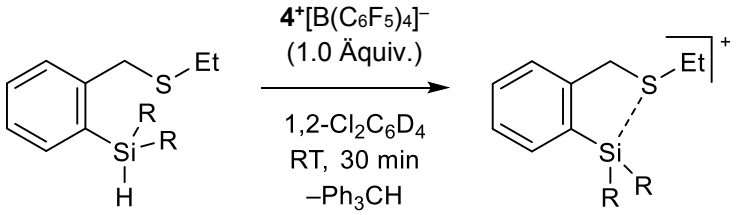


Schema 4.2: Synthese der thioethersubstituierten Hydrosilane **131** und **132**.

Das Bromid in benzylischer Position von **129** wurde basenvermittelt durch eine Thioetherfunktion ersetzt, und der Thioether **130** in guter Ausbeute erhalten.[139] Anschließend erfolgte ein Halogen–Lithium-Austausch, gefolgt vom Abfangen mit dem entsprechenden Dialkylchlorsilan. Das dimethylsubstituierte Hydrosilan **131** sowie das diisopropylsubstituierte Hydrosilan **132** waren auf diesem Weg in guten Ausbeuten zugänglich.

[139] K. C. Nicolaou, R. Hughes, J. A. Pfefferkorn, S. Barluenga, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4296–4310.

Der Hydridtransfer von den Hydrosilanen **131** und **132** unter Verwendung des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ lieferte die schwefelstabilisierten Siliciumkationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ (Schema 4.3).



131 (R = Me)
132 (R = *i*Pr)
^{29}Si-NMR ($CDCl_3$):
δ = –21.6 ppm (R = Me)
δ = –1.1 ppm (R = *i*Pr)

rac-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (R = Me)
rac-**134**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (R = *i*Pr)
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 56.4 ppm (R = Me)
δ = 57.6 ppm (R = *i*Pr)

Schema 4.3: Erzeugung der schwefelstabilisierten Siliciumkationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ mit einem Benzolrückgrat.

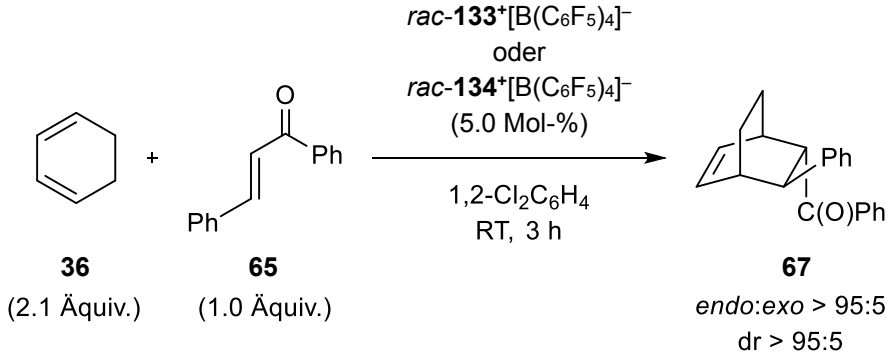
Die größte Aufmerksamkeit bei der Erzeugung der Kationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ kam deren Stabilität zu. Über einen Zeitraum von mehr als zwei Wochen bei Raumtemperatur war für beide Silylborate nur geringe Zersetzung erkennbar. Folglich wurde das Strukturmotiv der intramolekularen Stabilisierung von Siliciumkationen mit einfachen Thioethern als geeignet angesehen.[140] Die ^{29}Si-NMR-Verschiebungen der Siliciumkationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ lagen mit 56.4 bzw. 57.6 ppm am „oberen Ende“ der für die dithioacetalstabilisierten Kationen (*C*RS,*Si*RS,*S*RS)-**124**$^+$–(*C*RS,*Si*RS,*S*RS)-**127**$^+$ und (*S*$_p$,*C*RS,*Si*RS,*S*RS)-**128**$^+$ gefundenen Werte (δ = 42.3–57.8 ppm, vgl. Tabelle 3.4 und Gleichung 3.3). Zudem hatte das Substitutionsmuster an den Siliciumatomen von *rac*-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und *rac*-**134**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ offenbar keinen Einfluss auf den Grad der Tieffeldverschiebung, es zeigten sich allerdings Unterschiede in den ^{1}H-NMR-Spektren. Für beide Kationen war eine Linienverbreiterung für die diastereotopen Methylenprotonen der Substituenten am Schwefelatom zu detektieren, was auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Wechselwirkung eines der freien Elektronenpaare am Schwefelatom mit dem kationischen Siliciumzentrum hindeutete. Die Linienverbreiterung war im Falle des dimethylsubstituierten *rac*-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ jedoch deutlich ausgeprägter und ließ auf eine Abhängigkeit dieses Prozesses vom sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumatom

[140] Der Grund für die Instabilität der zuvor von OLAH untersuchten schwefelstabilisierten Siliciumkationen mochte in der Tatsache darin liegen, dass es sich dabei um intermolekulare Wechselwirkungen handelte (vgl. Schema 1.3); Ref. [56q].

schließen. Die Bereitwilligkeit, mit der dieser Vorgang ablief, unterstreicht die Eignung schwefelatomtragender Gruppen als stabilisierende, aber verdrängbare Donoren.[141]

Um die Tauglichkeit derartig stabilisierter Siliciumkationen als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen zu testen, wurde auf die Cycloaddition von Dien **36** mit Chalkon (**65**) als Modellreaktion zurückgegriffen (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** mit Chalkon (**65**) katalysiert durch *rac*-**133**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ bzw. *rac*-**134**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.[a,b]



36 (2.1 Äquiv.) + **65** (1.0 Äquiv.) → **67** *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5

Eintrag	Siliciumkation	Umsatz [%][c]	Ausbeute [%][d]
1	*rac*-**133**$^+$	79	63
2	*rac*-**134**$^+$	77	52

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Diastereomeren- sowie *endo*:*exo*-Verhältnisse bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach drei Stunden Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [d] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel.

Beide Siliciumkationen erwiesen sich als potente Katalysatoren und lieferten nach einer Reaktionszeit von drei Stunden hohe Umsätze des Dienophils. Ebenso wie bei der chemischen Verschiebung der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum war bei dem Einsatz der LEWIS-Säuren *rac*-**133**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und *rac*-**134**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysatoren kein Einfluss des Substitutionsmusters erkennbar. Aus diesem Grund wurden im Folgenden ausschließlich dimethylsubstituierte Hydrosilane und deren Kationen untersucht.

Durch die erfolgreiche Erzeugung von *rac*-**133**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und *rac*-**134**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde gezeigt, dass einfache Thioethergruppen in Gegenwart kationischer Siliciumzentren nicht zersetzt werden und diese hinreichend stabilisieren. Des Weiteren katalysierten diese schwefelstabilisierten

[141] Um die Silicium–Stickstoff-Bindung in oxazolinstabilisierten Siliciumkationen zu brechen, bedurfte es des Zusatzes eines externen Donors (vgl. Kapitel 3.1.2).

Siliciumkationen die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Chalkon (**65**) in vertretbarer Reaktionsdauer und lieferten hohe Umsätze.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse aufbauend folgten Studien, in denen das nun etablierte Strukturmotiv systematisch am Binaphthylrückgrat untersucht wurde. Die strukturellen Konzeptionen der jeweiligen Zielmoleküle orientierten sich dabei zum Teil an literaturbekannten LEWIS-Säuren mit einem Binaphthylrückgrat[96,102,107] oder wurden anhand der gesammelten Erfahrungen neu ausgearbeitet.

4.2 Schwefelstabilisierte Siliciumkationen mit 2,2‘- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat

Bei den ersten Verbindungen, die in den umfassenden Studien schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat untersucht wurden, handelte es sich um solche mit 2,2‘-substituiertem bzw. 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat (Abbildung 4.1).[142]

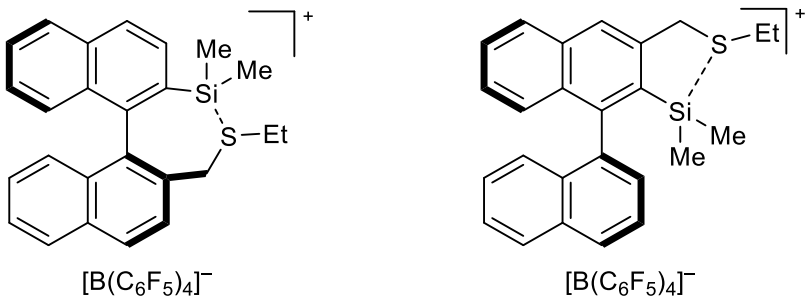


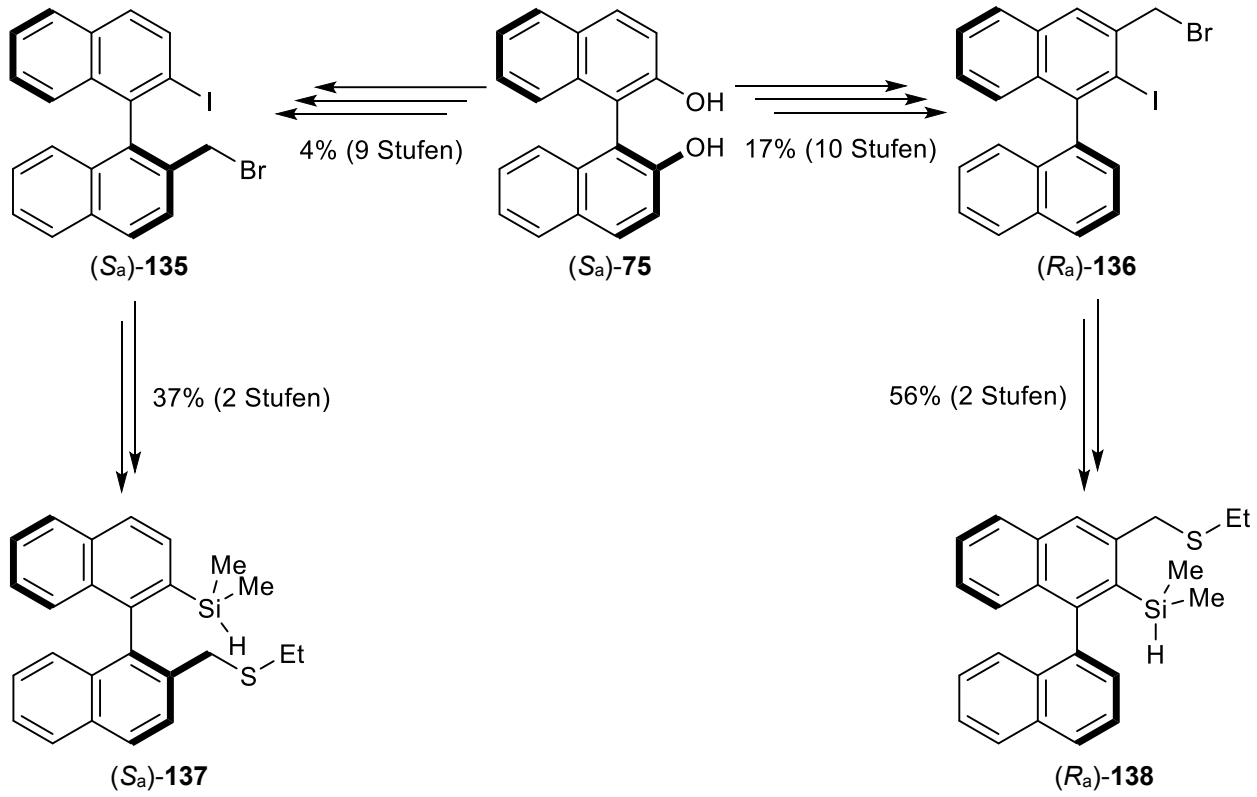
Abbildung 4.1: Siliciumkationen mit einem 2,2‘-substituierten (links) bzw. 2,3-substituierten Binaphthylrückgrat (rechts).

Die Erzeugung des Siliciumkations mit einem 2,2‘-Substitutionsmuster am Binaphthylrückgrat (Abbildung 4.1, links) wird durch die intramolekulare Koordination des Schwefelatoms an das Siliciumzentrum ein siebengliedrigen Ring bilden, wohingegen die Koordination des Schwefelatom an das kationische Siliciumzentrum im Strukturmotiv mit 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat (Abbildung 4.1, rechts) einen fünfgliedrigen Ring hervorbringt.

[142] Die hier ausgewiesenen Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von Frau MARIA MÜLLER unter Anleitung von VOLKER ROHDE und Prof. Dr. MARTIN OESTREICH gesammelt. Für ausführliche Diskussionen und experimentelle Details, siehe: M. F. Müller, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, **2015**.

4.2.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane mit 2,2‘- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat

Die aufwändigen Synthesen der Hydrosilane (S_a)-**137** und (R_a)-**138** erfolgten ausgehend von (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**] (Schema 4.4). Die Syntheserouten für die Hydrosilane (S_a)-**137** und (R_a)-**138**



Schema 4.4: Verkürzt dargestellte Synthese der Hydrosilane (S_a)-**137** und (R_a)-**138**.

wurde vollständig neu entwickelt, einige Umsetzungen erfolgten jedoch auf der Grundlage literaturbekannter Vorschriften zur Funktionalisierung von Binaphthylderivaten.[143] Die Iodide (S_a)-**135** und (R_a)-**136** wurden in neun bzw. zehn Stufen in einer, gemessen an der Anzahl an Schritten, vertretbaren Ausbeute hergestellt. Ausgehend von diesen Halogeniden konnten schließlich die etablierten Syntheseschritte angewandt werden, nach denen bereits die Hydrosilane **131** und **132** dargestellt worden waren (vgl. Schema 4.2). Die zweistufigen Synthesen lieferten das Hydrosilan

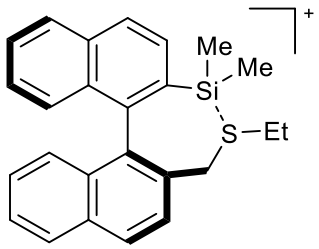
[143] a) H. Sasaki, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 300–302; b) E. Tayama, A. Saito, T. Ooi, K. Maruoka, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8307–8312; c) S. Handa, Y. L. N. Mathota Arachchige, L. M. Slaughter, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5694–5699; d) Ref. [115a,c].

(S_a)-**137** mit einem 2,2'-substituierten und das Hydrosilan (R_a)-**138** mit einem 2,3-substituierten Binaphthylrückgrat in moderaten Ausbeuten.

4.2.2 Erzeugung und Anwendung schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit 2,2'- und 2,3-substituiertem Binaphthylrückgrat

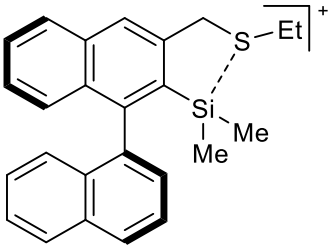
Die von den Hydrosilanen (S_a)-**137** und (R_a)-**138** abgeleiteten Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$ wurden durch den Hydridtransfer auf das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ bei Raumtemperatur in 1,2-$Cl_2C_6D_4$ erzeugt (nicht gezeigt) und die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Experimente denen der Kationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ gegenübergestellt (Tabelle 4.2). Die Hydrosilane (S_a)-**137** und (R_a)-**138** wiesen mit –19.1 bzw. –24.5 ppm ebenso wie das dimethylsubstituierte Hydrosilan **131** (δ = –21.6 ppm) eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf (Tabelle 4.2, Spalte 3). Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne der Kationen im ^{29}Si-NMR-Spektrum bot sich allerdings ein anderes Bild. Während (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ mit einem 2,3-substituierten Binaphthylrückgrat mit einer Verschiebung von 50.7 ppm gegenüber *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ (δ = 56.4 und 57.6 ppm) nur unwesentlich stärker abgeschirmt war, resultierte die Koordination des Schwefelatoms in (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$ an dessen kationisches Siliciumzentrum in einer chemischen Verschiebung von 32.0 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum (Tabelle 4.2, Spalte 5). Der Grund für diesen markanten Unterschied liegt wahrscheinlich in den verschiedenen Ringgrößen, die durch die Wechselwirkung der Schwefeldonoren mit den Siliciumatomen entstanden (Tabelle 4.2, Spalte 6). In den Siliciumkationen *rac*-**133**$^+$, *rac*-**134**$^+$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$ resultierte die Schwefelstabilisierung in der Ausbildung eines fünfgliedrigen Rings mit zwei sp^2-hybridisierten Atomen, wohingegen in (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ ein siebengliedriger Ring entstehen. Obschon letzterer vier sp^2-hybridisierte Atome enthielt, bietet dessen konformative Flexibilität die Möglichkeit einer besseren Orbitalüberlappung zwischen einem der freien Elektronenpaare des Schwefelatoms mit dem leeren p-Orbital des Siliciumatoms. Im Falle der Kationen *rac*-**133**$^+$, *rac*-**134**$^+$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$ war eine vergleichbar enge Annäherung nicht möglich. Entsprechend folgt eine geringere Elektronendichte am Siliciumatom. Diese Beobachtungen wurden durch Studien der Gruppe um MÜLLER gestützt, in denen der Einfluss der Bildung von Ringen mittlerer Größe auf die Stabilisierung von Siliciumkationen untersuchten wurde.[64]

Tabelle 4.2: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten verschiedener schwefelstabilisierter Siliciumkationen.[a]



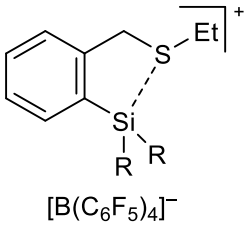
$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
(aus (S_a)-**137**)



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
(aus (R_a)-**138**)



$[B(C_6F_5)_4]^-$

rac-**133**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
(aus **131**, R = Me)
rac-**134**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$
(aus **132**, R = *i*Pr)

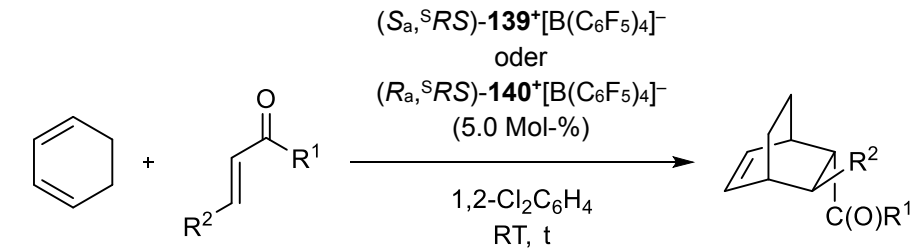
Eintrag	Hydrosilan	^{29}Si-NMR [δ/ppm]	Siliciumkation	^{29}Si-NMR [δ/ppm][b]	Ringgröße	dr
1	(S_a)-**137**	–19.1[c]	(S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$	32.0	7	–[e]
2	(R_a)-**138**	–24.5[c]	(R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$	50.7	5	67:33
3	**131**	–21.6[d]	*rac*-**133**$^+$	56.4	5	–
4	**132**	–1.1[d]	*rac*-**134**$^+$	57.6	5	–

[a] Für experimentelle Details zur Durchführung der NMR-spektroskopischen Experimente, siehe Ref. [142]. [b] Gemessen in 1,2-$Cl_2C_6D_4$. [c] Gemessen in C_6D_6. [d] Gemessen in $CDCl_3$. [e] Aufgrund von dynamischen Prozessen nicht ermittelbar.

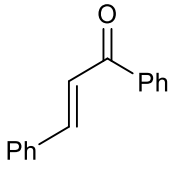
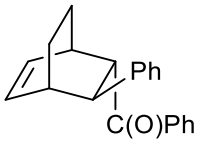
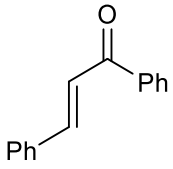
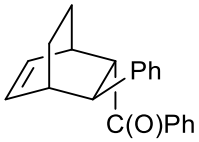
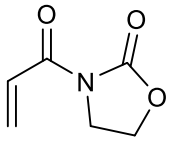
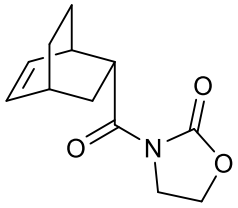
Ebenso wie für die Kationen *rac*-**133**$^+$ und *rac*-**134**$^+$ mit einem Benzolrückgrat resultierte die Koordination des Schwefelatoms an das kationische Siliciumatom in (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ in der Bildung eines neuen Stereozentrums. Da jedoch durch das Binaphthylrückgrat bereits ein Chiralitätszentrum vorhanden war, ging in diesen Fällen ein Diastereomerenpaar hervor, was zum Vorhandensein zweier Signalsätze in den ^{1}H-NMR-Spektren führen sollte. Für (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ mit einem 2,2‘-substituierten Binaphthylrückgrat war allerdings eine Verbreiterung der Signale der diastereotopen Methylenprotonen der Substituenten am Schwefelatom beider Diastereomere im ^{1}H-NMR-Spektrum zu beobachten, was auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren hindeutete. Die Resonanzen der beiden Diastereomere konnten jedoch nicht aufgelöst und demnach kein Verhältnis bestimmt werden. Die Dynamik des Gleichgewichts zwischen den Diastereomeren von (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ war dagegen wenig ausgeprägt, was eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses zuließ. Eines der Stereoisomere von (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ war mit einem Verhältnis von etwa 67:33 bevorzugt, die Zuordnung der relativen Konfiguration durch nOe-NMR-Experimente glückte aber nicht. Auch war lediglich ein Signal im ^{29}Si-NMR-Spektrum detektierbar.

Die Eignung der Silylborate (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ als Katalysatoren sowie deren Fähigkeit zur Enantioinduktion wurden durch den Einsatz in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen getestet (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Versuche der enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen mit (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ als Katalysatoren.[a]



36 (2.1 Äquiv.) **47**, **65** (1.0 Äquiv.) **59**, **67**

Eintrag	Siliciumkation	Dienophil	Cycloaddukt	t [h]	Umsatz [%][b]	*endo*:*exo*[c] (dr)[d]	Ausbeute [%][e]	*ee* [%][f]
1	(S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$	 **65**	 **67**	3	94	>95:5 (>95:5)	70	0
2	(R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$	 **65**	 **67**	3	81	>95:5 (>95:5)	67	0
3	(R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$	 **47**	 **59**	4	–[g]	>95:5	27	0

[a] Für experimentelle Details zur Durchführung der DIELS–ALDER-Reaktionen, siehe Ref. [142]. [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach angegebener Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [d] *trans*:*cis*-Verhältnis. [e] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [f] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. [g] Nicht bestimmt.

Sowohl (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$ als auch (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$ katalysierte die Cycloaddition von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) mit Chalkon (**65**), und hohe Umsätze wurden ermittelt (Tabelle 4.3, Einträge 1 und 2). Das Addukt **67** wurde in beiden Fällen mit hohen *endo*-Selektivitäten und in guten Ausbeuten erhalten. Jedoch induzierten weder (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ noch (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ Enantioselektivität. Der Einsatz von (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in der DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** und Oxazolin **47** ergab eine geringe Ausbeute an **59**. Zwar war auch die *endo*-Selektivität gewohnt hoch, doch lag das Addukt wiederum als racemisches Gemisch vor.

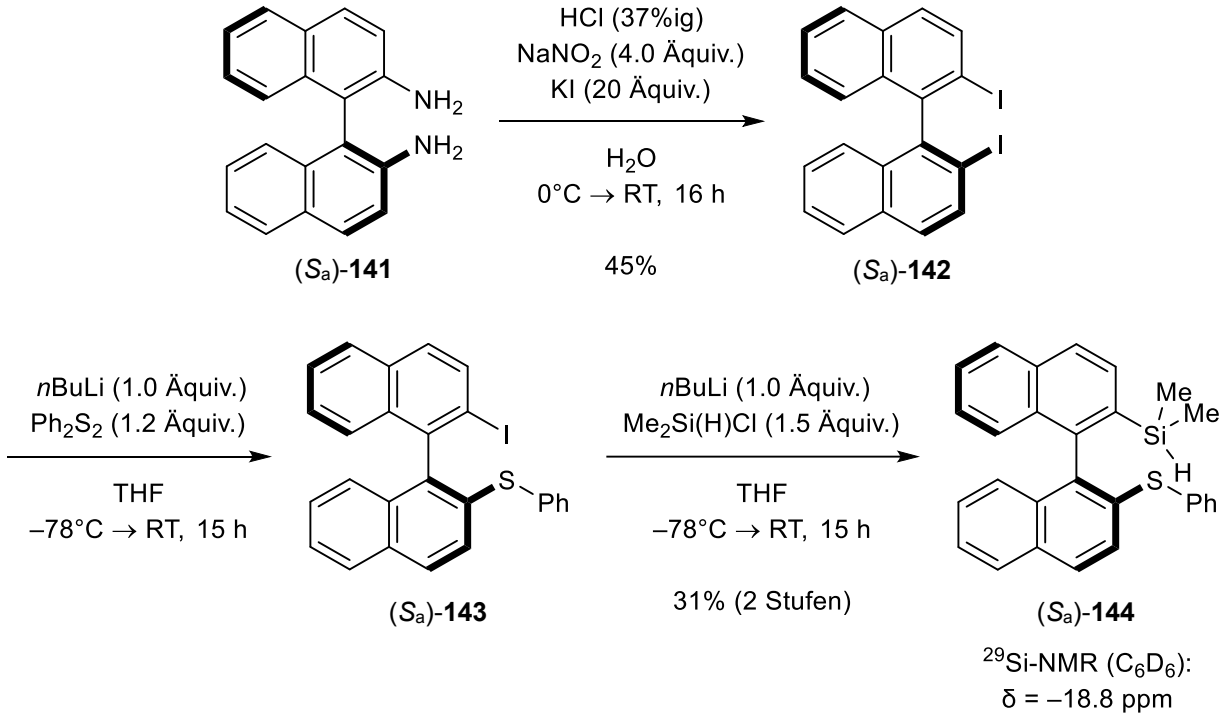
Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$ wiesen interessante Details bezüglich des Einflusses der Ringgröße auf die chemische Verschiebung des Siliciumkerns im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf. Der Unterschied in der Entschirmung der Siliciumatome hatte allerdings keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität der LEWIS-Säuren; beiden erwiesen sich als gute Katalysatoren. Dass jedoch weder der Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ noch von (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysatoren in einem Enantiomerenüberschuss resultierte, war überraschend und „ernüchternd“.

4.3 Alternative 2,2‘-Substitution der schwefelstabilisierten Siliciumkationen am Binaphthylrückgrat

Für ein alternatives 2,2‘-Substitutionsmuster am Binaphthylrückgrat sollte die Thioethergruppe direkt mit dem Binaphthylrückgrat verbunden werden, statt sie durch eine Methyleneinheit anzuknüpfen (vgl. Abbildung 4.1, links). In der Konsequenz führt die Koordination des Schwefelatoms an das kationische Siliciumzentrum zur Bildung eines sechsgliedrigen Rings. Interessant war hierbei, wie sich die ^{29}Si-NMR-Verschiebung dieses schwefelstabilisierten Siliciumkations in die Reihe derer mit fünf- bzw. siebengliedrigem Ring einordnet (vgl. Tabelle 4.2). Aufgrund der Konformation des vier sp^2-hybridisierte Atome enthaltenden Sechsrings nähern sich die Naphthyleinheiten einander stark an.

4.3.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane mit alternativer 2,2'-Substitution am Binaphthylrückgrat

Die Synthese des Hydrosilans (S_a)-**144** begann mit einer Dihalogenierung von (S_a)-BINAM [(S_a)-**141**] in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift (Schema 4.5).[144]



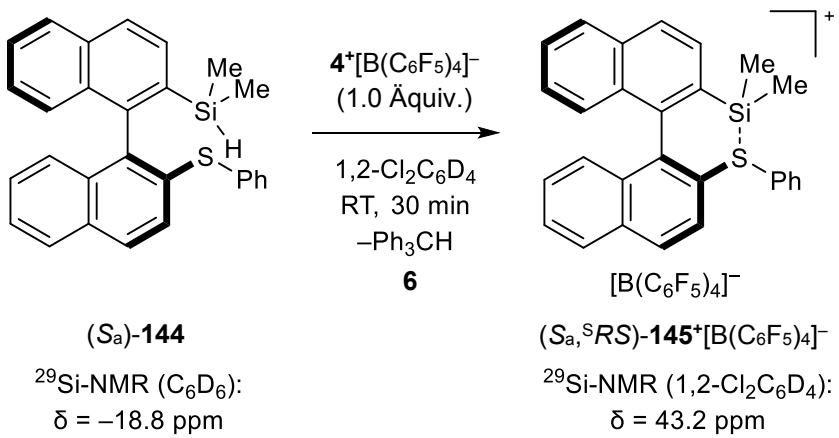
Schema 4.5: Synthese des Hydrosilans (S_a)-**144** mit 2,2'-substituiertem Binaphthylrückgrat.

Das Diiodid (S_a)-**142** wurde in moderater Ausbeute erhalten. Die anschließende Umsetzung mit dem Metallierungsreagenz wurde bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Um eine unerwünschte Dilithiierung zu vermeiden, war darauf zu achten, das Lithiierungsreagenz sehr langsam zum Reaktionsgemisch zu tropfen. Versetzen mit Diphenyldisulfid lieferte den Thioether (S_a)-**143**,[145] der als nicht trennbares Gemisch mit dem disubstituierten Derivat anfiel. Umsetzen des Gemischs mit *n*-Butyllithium und Abfangen der metallierten Spezies mit Dimethylchlorsilan lieferte das Hydrosilan (S_a)-**144** in einer moderaten Ausbeute bezogen auf das Diiodid (S_a)-**142** (zwei Stufen).

[144] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165.
[145] M. Widhalm, C. Aichinger, K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2425–2429.

4.3.2 Erzeugung und Anwendung schwefelstabilisierter Siliciumkationen mit alternativer 2,2‘-Substitution am Binaphthylrückgrat

Die Erzeugung des Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$ aus dem Hydrosilan (S_a)-**144** erfolgte gemäß der etablierten Vorschrift (vgl. Schema 1.5, Gleichung 4.1). Das schwefelstabilisierte Kation erwies sich mindestens für die Dauer der NMR-spektroskopischen Experimente als chemisch stabil. Die Koordination des Schwefelatoms an das kationische Siliciumzentrum resultierte vermutlich in der Bildung eines sechsgliedrigen Rings. Die chemische Verschiebung des Siliciumkerns von 43.2 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum bekräftigte diese Vermutung, denn dieser Wert ließ sich in der Mitte zwischen denen der Kationen mit einem fünfgliedrigen Ring (*rac*-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, *rac*-**134**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, δ = 50.7–57.6 ppm) und dem des Kations mit einem siebengliedrigen Ring [(S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, δ = 32.0 ppm] einordnen. Die These, dass die Größe des durch die Wechselwirkung zwischen Donoratom und LEWIS-saurem Zentrum gebildeten Rings einen Einfluss auf die resultierende Elektronendichte am Siliciumatom hat, wurde demnach für fünf- bis siebengliedrige Ringe gestützt.[64]



(S_a)-**144**

^{29}Si-NMR (C$_6$D$_6$):
δ = –18.8 ppm

(S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

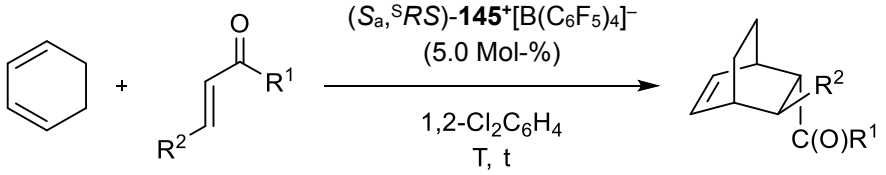
^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 43.2 ppm

Gleichung 4.1: Erzeugung des Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$ mit einem 2,2‘-substituierten Binaphthylrückgrat.

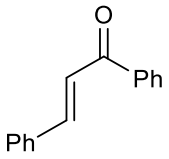
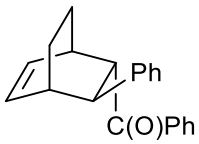
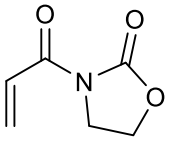
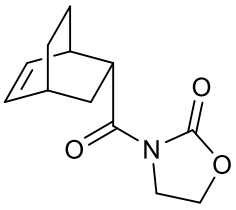
Anders als bei den Silylboraten (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ waren für (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ weder zwei Signalsätze noch eine Linienverbreiterung im ^{1}H-NMR-Spektrum zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ entweder diastereomerenrein gebildet wurde, oder aber beide Diastereomere vorlagen, jedoch auf der ^{1}H-NMR-Zeitskala nicht unterscheidbar waren. Eine Klärung dieses Sachverhalts wurde nicht weiter verfolgt.

Die katalytische Aktivität des Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$ wurde durch den Einsatz in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen getestet (Tabelle 4.4). In der Cycloaddition von Dien **36** mit Chalkon (**65**) erwies sich (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als erstaunlich reaktiv. Das Addukt **67** wurde bei 0°C nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden in quantitativer Ausbeute erhalten. Die *endo*-Selektivität war auch in diesem Fall sehr hoch. Demgegenüber wurde bei der Katalyse von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) mit Oxazolin **47** als Dienophil das Cycloaddukt **59** nur in geringer Ausbeute erhalten, allerdings mit ebenso zufriedenstellender *endo*-Selektivität. Wie bereits erwähnt, war es in Anbetracht der bisher gesammelten Ergebnisse unwahrscheinlich, dass (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ zur Enantioinduktion fähig ist. Diese Vermutung wurde in beiden getesteten DIELS–ALDER-Reaktionen bestätigt.

Tabelle 4.4: Versuche der enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen mit (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator.[a]



36 (2.1 Äquiv.) **47**, **65** (1.0 Äquiv.) **59**, **67**

Eintrag	Dienophil	Cycloaddukt	t [h]	Tempe-ratur	*endo*:*exo*[b] (dr)[c]	Ausbeute [%][d]	*ee* [%][e]
1			2	0°C	>95:5 (>95:5)	99	0
	65	**67**					
2			3	RT	>95:5	25	0
	47	**59**					

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [c] *trans*:*cis*-Verhältnis. [d] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [e] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase.

Das Problem der Katalysatoren (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ mit einem Binaphthylrückgrat schien die freie Drehbarkeit um die Silicium-Binaphthyl-Bindung zu sein. Zwar befindet sich das Siliciumatom in einem starren Ring solange es durch das Schwefelatom koordiniert wird. Sobald letzteres jedoch durch eine α,β-ungesättigte Carbonylverbindung verdrängt wird, ist die Möglichkeit gegeben, dass sich das Substrat in dem intermolekularen Addukt von dem Binaphthylrückgrat abwendet. Folglich bestand der nächste logisch Schritt in der Einbettung des Siliciumatoms in einen Ring, der auch während des Aktivierungsschritts nicht geöffnet werden kann.

4.4 Schwefelstabilisierte Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring

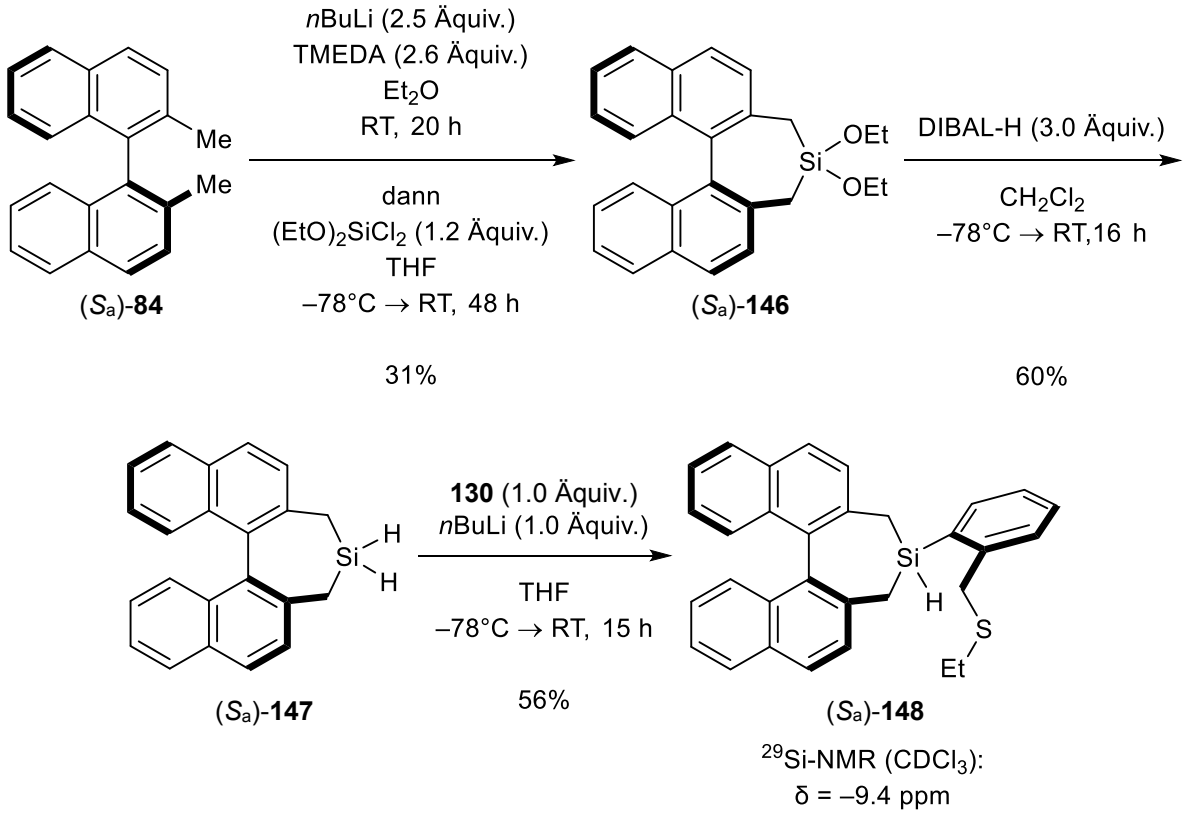
Die Einbettung des Siliciumatoms in ein Dihydrosilepinring an einem Binaphthylrückgrat stellt einen naheliegenden Zugang zu einer Silicium-LEWIS-Säure dar, in der das reaktive Zentrum in einem starren Ring fixiert ist. Dieses Strukturmotiv hatte sich bereits nicht nur in Silicium-LEWIS-säurekatalysierten DIELS–ALDER-Reaktionen als tauglich erwiesen (vgl. Schema 1.10 und Schema 1.12).[102,107] Auch das Borepinmotiv, mit einem Boratom an Stelle des Siliciumatoms, zeigte sich als selektiv in LEWIS-Säure-Katalysen (nicht gezeigt).[146] Entsprechend sollten Derivate synthetisiert werden, die am Silepinsiliciumatom mit einem Thioethersubstituenten versehen sind. Der Vorteil dieses Strukturmotivs liegt in der einfachen Derivatisierbarkeit. Neben der üblichen Möglichkeit der Substitution am Binaphthylrückgrat bietet sich zusätzlich die Thioethergruppe für Variationen an. Durch Veränderung der Thioetherfunktion ließe sich möglicherweise bereits Einfluss auf den stereochemischen Verlauf von DIELS–ALDER-Reaktionen nehmen.

4.4.1 Synthese eines thioethersubstituierten Hydrosilans eingebettet in einen Dihydrosilepinring

Ausgehend von dem dimethylsubstituierten Binaphthylderivat (S_a)-**84** (vgl. Schema 2.4) wurde das Hydrosilan (S_a)-**148** in drei Stufen synthetisiert (Schema 4.6). Es erfolgte zunächst die doppelte Deprotonierung des Dimethylderivats (S_a)-**84** an dessen benzylischen Positionen durch *n*-Butyllithium und *N*,*N*,*N*‘,*N*‘-Tetramethylethylendiamin (TMEDA). Der Ringschluss zum

[146] a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084.

diethoxysubstituierten Dihydrosilepin (*S*a)-**146** resultierte schließlich durch Zugabe von Dichlordiethoxysilan zur dimetallierten Spezies. Die Ausbeute von nur 31% war wenig zufriedenstellend, allerdings lieferten in der Literatur beschriebene, ähnliche Umsetzungen die jeweiligen Produkte in vergleichbar geringen Ausbeuten (nicht gezeigt).[107,147,148] Die Umsetzung von (*S*a)-**146** mit DIBAL-H lieferte das Bis(hydro)dihydrosilepin (*S*a)-**147**, welches auch als Grundbaustein für spätere Derivatisierungen genutzt wurde (vgl. Kapitel 4.4.4). Als Thioethereinheit wurde das in den orientierenden Experimenten bereits als geeignet befundene Benzylethylsulfid verwendet (vgl. Schema 4.3). Das Bromid **130** wurde lithiiert und anschließend mit dem Bis(hydro)dihydrosilepin (*S*a)-**147** versetzt, was das Hydrosilan (*S*a)-**148** in moderater Ausbeute lieferte.

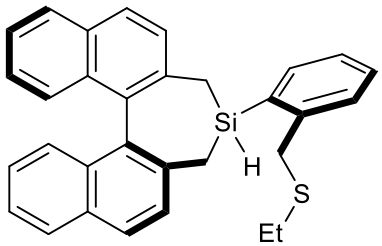


Schema 4.6: Synthese des Hydrosilans (*S*a)-**148** eingebettet in einen Dihydrosilepinring.

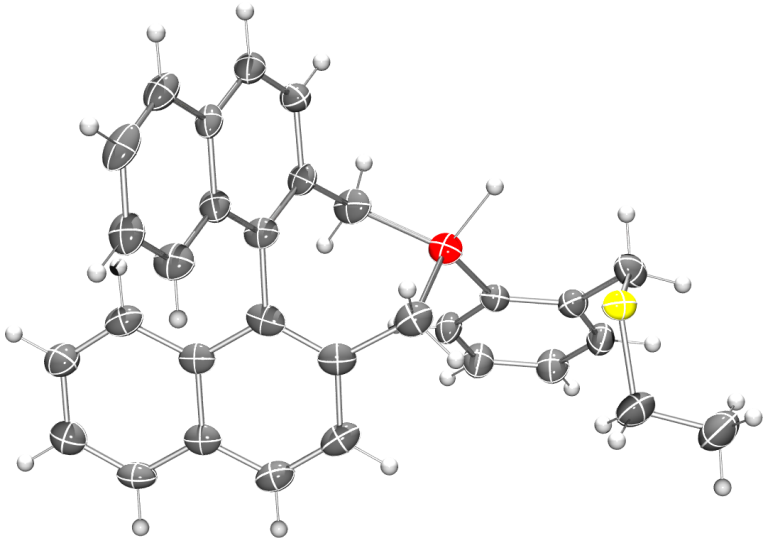
Ein geeigneter Einkristall von (*S*a)-**148** ermöglichte die röntgenografische Untersuchung, wodurch dessen Molekülstruktur gesichert werden konnte (Abbildung 4.2). Die Analysen ergaben eine leichte Unordnung der Thioethergruppe, die aus deren unterschiedlicher Ausrichtung relativ zum Binaphthylrückgrat resultiert (nicht gezeigt). Beiden Konformationsisomeren gemein war, dass sich

[147] M. Mewald, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
[148] A. G. Schafer, J. M. Wieting, T. J. Fisher, A. E. Mattson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11531–11534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11321–11324.

der Thioether dem Siliciumatom zuwendet, statt aus sterischen Gründen den freien Raum zu besetzen.



(S_a)-**148**

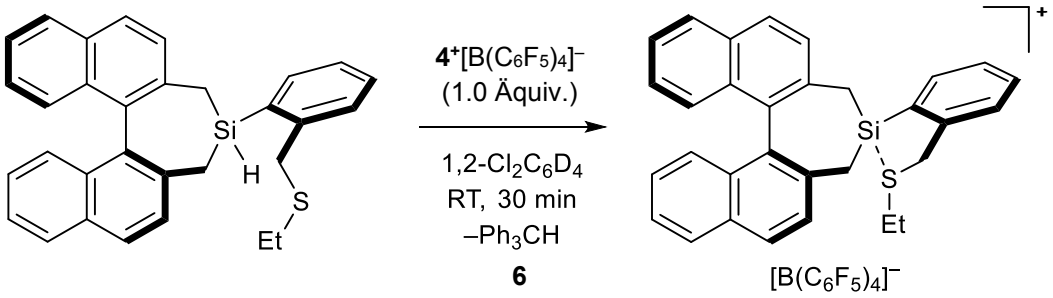


ACS AuthorChoice – Open Access Article:
V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich,
Organometallics, **2015**, *34*, 3358–3373.

Abbildung 4.2: Molekülstruktur des dihydrosilepineingebetteten Hydrosilans (S_a)-**148**.

4.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen eines schwefelstabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring

Die Erzeugung des schwefelstabilisierten Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$ aus dem Hydrosilan (S_a)-**148** gelang unter Verwendung des etablierten Hydridtransfers mit dem Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (vgl. Schema 1.5, Gleichung 4.2). Dem ^{1}H-NMR-Spektrum war zu entnehmen, dass (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Gemisch aus zwei Diastereomeren in einem 75:25-Verhältnis vorlag. Für die chemische Verschiebung der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum war lediglich eine Resonanz zu finden, die mit 46.0 ppm im Vergleich zu denen von *rac*-**133**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, *rac*-**134**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ etwas hochfeldverschoben war (vgl. δ = 50.7–57.6 ppm, Tabelle 4.2). Da es sich in allen Fällen um Siliciumkationen handelt, die durch die Koordination des Schwefelatoms an das Siliciumatom einen fünfgliedrigen Ring bilden, ist dieser Unterschied vermutlich auf elektronische Effekte der Substituenten bzw. der Einbettung des Siliciumatoms in einen Dihydrosilepinring zurückzuführen. Ebenso wie die anderen schwefelstabilisierten Siliciumkationen erwies sich auch (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ über einen längeren Zeitraum als chemisch stabil.



(S_a)-**148**

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$):
δ = –9.4 ppm

(S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$

dr = 75:25
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 46.0 ppm

Gleichung 4.2: Erzeugung des schwefelstabilisierten Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$ eingebettet in einen Dihydrosilepinring.

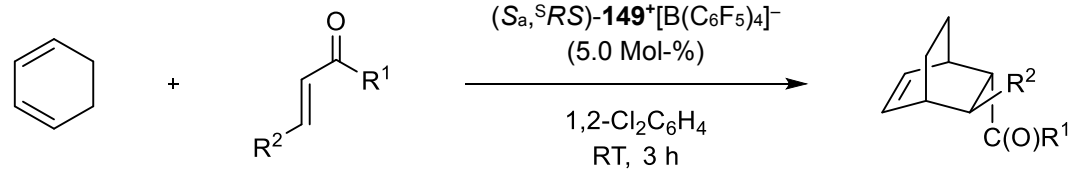
4.4.3 Anwendung eines schwefelstabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring in DIELS–ALDER-Reaktionen

In Anbetracht der Tatsache, dass sich bisher alle Siliciumkationen, stabilisiert durch einen einfachen Thioether, als katalytisch aktiv zeigten, wurde eine ähnliche Reaktivität auch für (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ erwartet. Der Einsatz dieser Silicium-LEWIS-Säure in der Modellreaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) mit Chalkon (**65**) bestätigte diese Annahme (Tabelle 4.5, Eintrag 1). Das Cycloaddukt **67** fiel bei hohem Umsatz des Dienophils und in guter Ausbeute mit hoher *endo*- und Diastereoselektivität an. Erstmals wurde auch ein Enantiomerenüberschuss ermittelt, der mit 11% zwar nur gering, aber vielversprechend war.

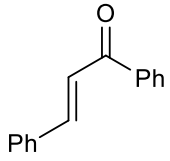
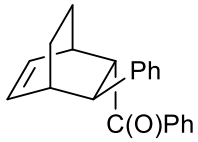
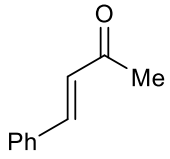
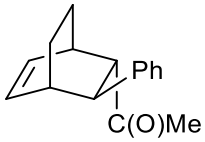
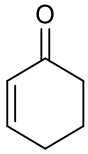
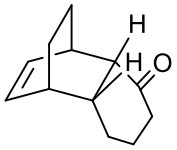
Dieses Ergebnis wurde schließlich zum Anlass genommen, eine erste Einschätzung der Substratbreite für den Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen vorzunehmen (Tabelle 4.5). Die Katalysen wurden bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorbenzol bei einer Reaktionsdauer von drei Stunden durchgeführt. Die Reaktion von Keton **150** mit **36** verlief mit hohem Umsatz und hoher Ausbeute sowie sehr guter *endo*- und Diastereoselektivität, jedoch war der Enantiomerenüberschuss mit 3% deutlich geringer als mit Chalkon (**65**, Tabelle 4.5, Eintrag 2). In Bezug auf Stereoselektivität reagierten die cyclischen Ketone **151** und **152** in ähnlicher Weise wie **150** (Tabelle 4.5, Einträge 3 und 4). Trotz hoher Umsätze waren die Ausbeuten in beiden Fällen sehr gering; was auf konkurrierende Oligomerisierungsreaktionen der Dienophile **151** und **152** hindeutet. Die Cycloaddition von Acrylsäuremethylester (**37**) mit Cyclohexa-1,3-dien (**36**) resultierte in hoher Ausbeute und *endo*-Selektivität (Tabelle 4.5, Eintrag 5). Das Addukt **38** fiel mit einem Enantiomerenüberschuss von

14% an, welcher lediglich beim Einsatz von Oxazolidinon **47** als Dienophil überboten wurde (Tabelle 4.5, Eintrag 6). Mit 24% *ee* lieferte (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ als Katalysator in der DIELS–ALDER-Reaktion von **47** mit Dien **36** das Cycloaddukt **59** die höchste Enantioselektivität, die bisher mit einem Siliciumkation erzielt wurde (vgl. 10% *ee* mit **60**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$, Schema 1.12).[107] Wie ein Vergleich der Ergebnisse der Hochleistungsflüssigkeitschromatogramme zeigte, fiel **59** unter Verwendung von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ mit entgegengesetzter Absolutkonfiguration als bei dem Einsatz von **60**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ an.[149] Die Ausbeute an **59** fiel trotz des hohen Umsatzes nur moderat aus.

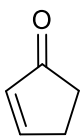
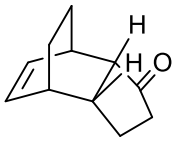
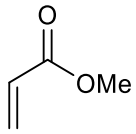
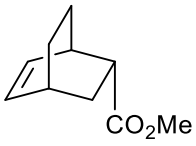
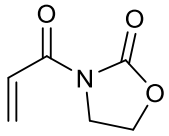
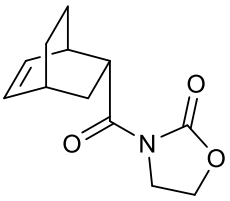
Tabelle 4.5: Anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktionen von Dien **36** mit verschiedenen Dienophilen katalysiert durch (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$.[a]



36 (2.1 Äquiv.) + **37**, **47**, **65**, **150**–**152** (1.0 Äquiv.) → **38**, **59**, **67**, **153**–**155**

Eintrag	Dienophil	Cycloaddukt	Umsatz [%][b]	*endo*:*exo*[c] (dr)[d]	Ausbeute [%][e]	*ee* [%]
1	 **65**	 **67**	87	>95:5 (>95:5)	67	11[f]
2	 **150**	 **153**	99	>95:5 (>95:5)	75	3[f]
3	 **151**	 **154**	96	>95:5 (> 99:1)	32	1[g]

[149] Die Absolutkonfiguration wurde nicht bestimmt, aber die Intensitäten der Signale für das Haupt- und Mindermengenenantiomer der Hochleistungsflüssigkeitschromatogramm kehrten sich bei ähnlichen Messbedingungen im Vergleich zur Literatur um.

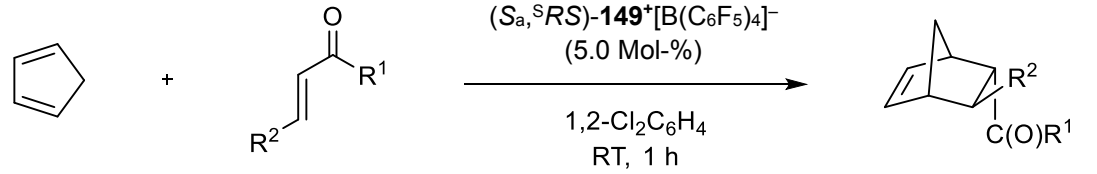
4	 **152**	 **155**	98	92:8 (> 99:1)	30	4[g]
5	 **37**	 **38**	–[h]	95:5	83	14[g]
6	 **47**	 **59**	97	95:5	52	24[f]

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach drei Stunden Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [d] *trans*:*cis*-Verhältnis. [e] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [f] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. [g] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse an chiraler stationärer Phase. [h] Nicht bestimmt, da das Ausgangsmaterial gaschromatografisch nicht detektiert wurde.

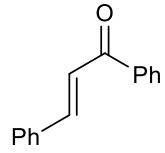
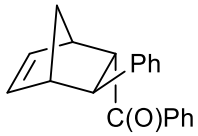
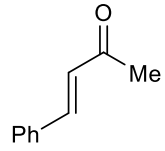
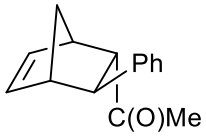
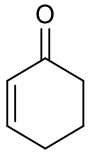
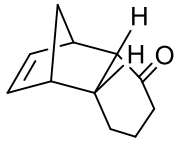
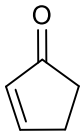
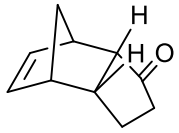
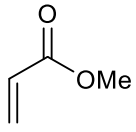
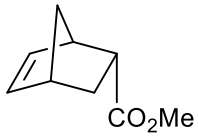
Anschließend wurde (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator für die Cycloadditionen der gleichen Auswahl an Dienophilen mit Cyclopentadien (**41**) verwendet, um zu zeigen, dass (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ auch ein zweckmäßiger Katalysator für weniger anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktionen ist (Tabelle 4.6). Aufgrund der höheren Reaktivität von **41** im Vergleich zu Cyclohexa-1,3-dien (**36**) war für alle Umsetzungen eine Reaktionszeit von einer Stunde hinreichend, um einen hohen Umsatz zu gewährleisten. Die Cycloaddition von Chalkon (**65**) mit **41** resultierte in vergleichbaren Ergebnissen wie zuvor, sowohl in Hinblick auf Umsatz und Ausbeute als auch in Bezug auf Stereoselektivität (Tabelle 4.6, Eintrag 1). Gleiches galt für die Katalyse von 4-Phenylbut-3-enon (**150**), allerdings war die *endo*-Selektivität geringer als zuvor (Tabelle 4.6, Eintrag 2). Ebenfalls mit stark verringerter *endo*-Selektivität fielen die Addukte **157** und **158** der cyclischen Ketone **151** und **152** an (Tabelle 4.6, Einträge 3 und 4). Zwar erhöhten sich in diesen Fällen die Ausbeuten, die Enantiomeren-überschüsse waren jedoch weiterhin nahe null. Der Ester **37** reagierte sauber mit **41** und das entsprechende Cycloaddukt **48** fiel in guter Ausbeute und mit 10% *ee* an (Tabelle 4.6, Eintrag 5). Wiederum die höchste Enantioinduktion wurde bei dem Einsatz von Oxazolidinon **47** beobachtet (Tabelle 4.6, Eintrag 6). Im Vergleich zu den mit dem strukturell ähnlichen Triflimid **49** erzielten Ergebnissen (vgl. 56% *ee* mit **49**, Schema 1.10)[102] sind 20% *ee*

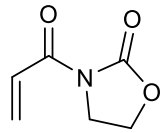
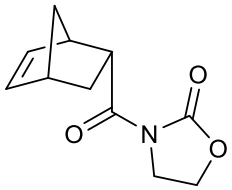
jedoch wenig zufriedenstellend. Allerdings wurde **48**, ebenso wie **59** zuvor, auch in diesem Fall mit umgekehrter Absolut-konfiguration erhalten.[149]

Tabelle 4.6: DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **41** mit verschiedenen Dienophilen katalysiert durch (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.[a]



41 (2.1 Äquiv.) + **37**, **47**, **65**, **150**–**152** (1.0 Äquiv.) → **42**, **48**, **107**, **156**–**158**

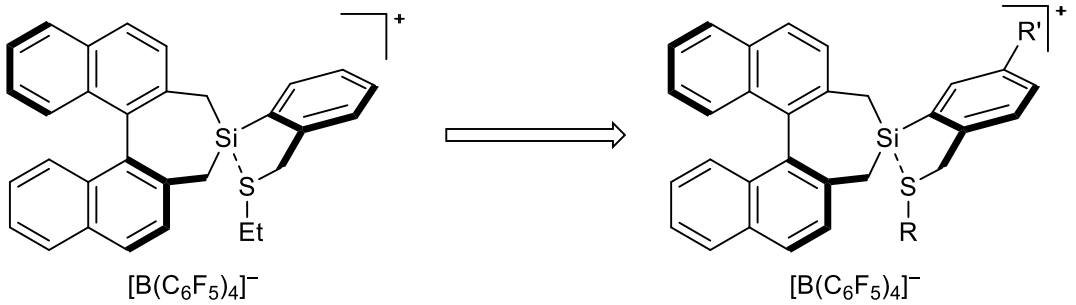
Eintrag	Dienophil	Cycloaddukt	Umsatz [%][b]	*endo*:*exo*[c] (dr)[d]	Ausbeute [%][e]	*ee* [%]
1	 **65**	 **107**	93	>95:5 (>95:5)	80	12[f]
2	 **150**	 **156**	99	74:26 (>95:5)	82	7[f]
3	 **151**	 **157**	99	77:23 (> 99:1)	59	0[g]
4	 **152**	 **158**	99	64:36 (> 99:1)	58	3[g]
5	 **37**	 **42**	–[h]	87:13	72	10[g]

6	 **47**	 **48**	99	>95:5	78	20[f]

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach einer Stunde Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [d] *trans*:*cis*-Verhältnis. [e] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [f] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase. [g] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse an chiraler stationärer Phase. [h] Nicht bestimmt, da das Ausgangsmaterial gaschromatografisch nicht detektiert wurde.

4.4.4 Derivate thioetherstabilisierter Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring

Die in den Studien zur Substratbreite gesammelten Ergebnisse ließen auf einen nicht unerheblichen Einfluss des sterischen Anspruchs der Thioethergruppe am Siliciumatom auf die Enantioselektivität dieser Silicium-LEWIS-Säure hoffen. Folglich wurden Derivate von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, die mit *tert*-Butylgruppen versehen wurden, untersucht (Schema 4.7).[150]



Schema 4.7: Mögliche Weiterentwicklungen des schwefelstabilisierten Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$.

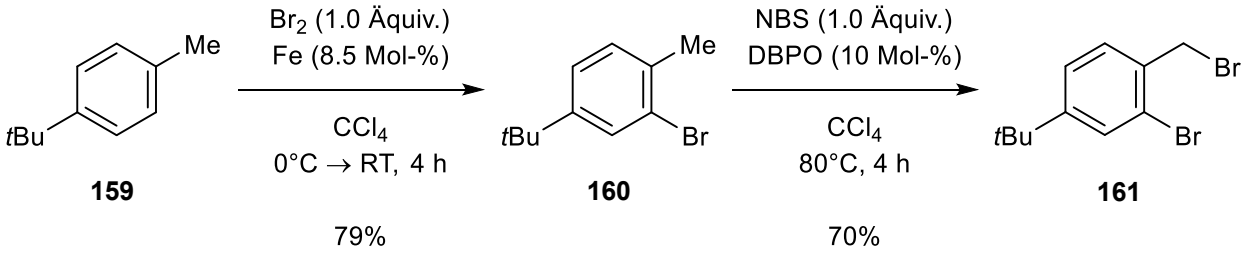
Für diese Studien wurde die Synthese von drei Derivaten von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ angestrebt. Zunächst sollte eine *tert*-Butylgruppe am Phenylring der Thioethereinheit installiert werden. Für diese Derivatisierung wurde die *para*-Position in Bezug auf die Thioethereinheit gewählt. Dieses Molekül wäre nicht nur synthetisch gut zugänglich, es stellte gleichzeitig einen Kompromiss

[150] J. Seliger, Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin, **2015**.

zwischen dem möglichen Einfluss des Substituenten auf die Enantioselektivität und der Wahrung der katalytischen Aktivität, die durch zu hohen sterischen Anspruch beeinträchtigt werden könnte, dar. Eine weitere Möglichkeit der Variation von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ bestand in dem Austausch der Ethylgruppe am Schwefelatom gegen einen *tert*-Butylsubstituenten. Schließlich sollten beide Derivatisierungen in einem dritten Molekül vereint getestet werden.

4.4.4.1 Synthese von thioethersubstituierten, dihydrosilepineingebetteten Hydrosilanen mit *tert*-Butylsubstituenten

Um eine *tert*-Butylgruppe in *meta*-Position zum Siliciumatom in (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ einzuführen, musste zunächst ein Derivat des Dibromids **129** dargestellt werden. Die Synthese der entsprechenden Verbindung **161** erfolgte ausgehend von 4-*tert*-Butyltoluol (**159**) in zwei Stufen (Schema 4.8).

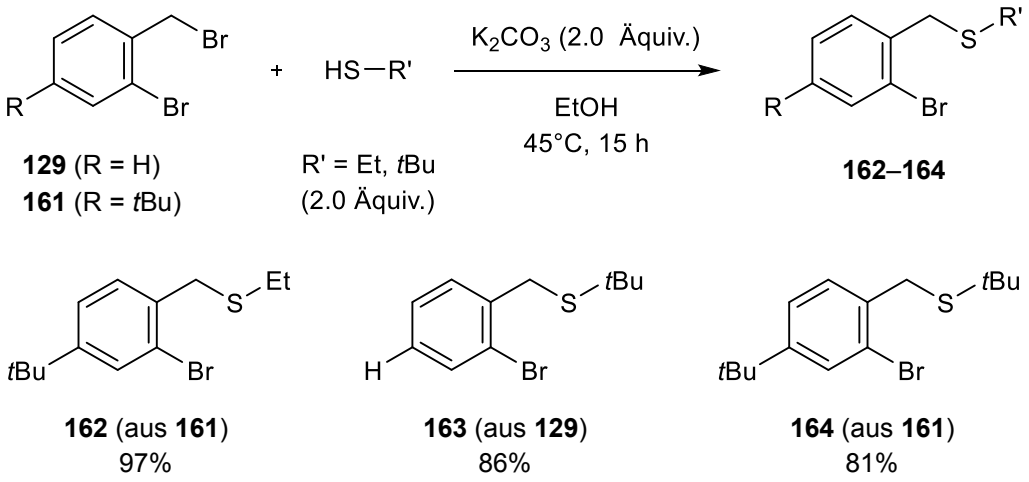


Schema 4.8: Synthese des substituierten Dibromids **161**.

Zunächst wurde **159** in *ortho*-Position zur Methylgruppe nach einer Vorschrift von TASHIRO bromiert.[151] Die anschließende radikalische Bromierung von **160** in benzylischer Position lieferte das Dibromid **161** in guter Ausbeute.

Der bereits etablierten Vorschrift zur Substitution des Bromids in benzylischer Position durch ein Thiolat folgend (vgl. Schema 4.2), wurden die Thioether **162**–**164** aus den Dibromiden **129** und **161** dargestellt (Schema 4.9). Unter den gegebenen Bedingungen wurden alle Produkte in sehr guter Ausbeute erhalten.

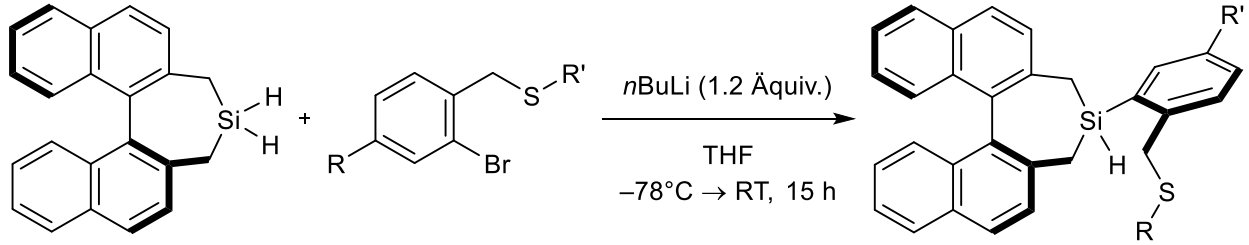
[151] T. Yamato, A. Tsuge, K. Koya, K. Kobayashi, H. Sakamoto, M. Tashiro, *Org. Prep. Proc. Int.* **1987**, *19*, 39–44.



Schema 4.9: Synthese der Thioether **162**–**164**.

Im Folgenden Schritt wurden die Thioether **162**–**164** am Binaphthylrückgrat installiert (Tabelle 4.7). Dazu erfolgte ein Brom–Lithium-Austausch an den Thioethern **162**–**164**. Die lithiierten Spezies wurden anschließend mit dem Bis(hydro)dihydrosilepin (S_a)-**147** versetzt, was die Hydrosilane (S_a)-**165**–(S_a)-**167** in moderaten bis guten Ausbeuten lieferte.

Tabelle 4.7: Darstellung der dihydrosilepineingebetteten Hydrosilane (S_a)-**165**–(S_a)-**167**.[a]



(S_a)-**147**

162–**164**
(1.1 Äquiv.)

(S_a)-**165**–(S_a)-**167**

Eintrag	Thioether	R	R‘	Hydrosilan	Ausbeute [%][b]	^{29}Si-NMR [δ/ppm][c]
1	**162**	*t*Bu	Et	**165**	44	–8.7
2	**163**	H	*t*Bu	**166**	62	–8.7
3	**164**	*t*Bu	*t*Bu	**167**	68	–8.3

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 6 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [c] Gemessen in C_6D_6.

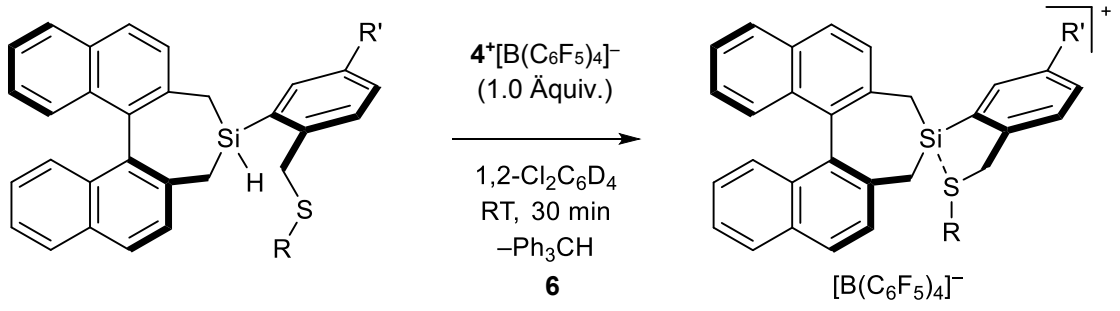
Die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum lagen im Bereich von –8.7 bis –8.3 ppm und waren damit der von (S_a)-**148** ähnlich (vgl. δ = –9.4 ppm, Schema 4.6). Demzufolge scheinen weder die Substituenten am Thioether noch am Phenylring die chemische

Verschiebung der Siliciumatome der Hydrosilane im ^{29}Si-NMR-Spektrum maßgeblich zu beeinflussen.

4.4.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen der *tert*-butylsubstituierten, schwefelstabilisierten Siliciumkationen eingebettet in einen Dihydrosilepinring

Anders als bei den Hydrosilanen (*S*$_a$)-**148** und (*S*$_a$)-**165**–(*S*$_a$)-**167** wurde vermutet, dass sich die Variation der Substituenten deutlich auf die chemische Verschiebung der Siliciumkerne der entsprechenden Kationen im ^{29}Si-NMR-Spektrum auswirken könnten. Um dies zu evaluieren, wurden die Hydrosilane (*S*$_a$)-**165**–(*S*$_a$)-**167** den üblichen Bedingungen zur Erzeugung von Siliciumkationen ausgesetzt (vgl. Schema 1.5, Tabelle 4.8)

Tabelle 4.8: Erzeugung der schwefelstabilisierten Siliciumkationen (*S*$_a$,^{S}*RS*)-**168**$^+$–(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$.[a]



(*S*$_a$)-**165**–(*S*$_a$)-**167**

(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**168**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ –(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

Eintrag	R	R‘	Hydrosilan	^{29}Si-NMR [δ/ppm][b]	Siliciumkation	^{29}Si-NMR [δ/ppm][c]	dr	Stabilität[d]
1	*t*Bu	Et	(*S*$_a$)-**165**	–8.7	(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**168**$^+$	45.1	80:20	stabil
2	H	*t*Bu	(*S*$_a$)-**166**	–8.7	(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**169**$^+$	38.1	84:16	nicht stabil
3	*t*Bu	*t*Bu	(*S*$_a$)-**167**	–8.3	(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$	36.4	74:26	nicht stabil

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Gemessen in C_6D_6. [c] Gemessen in 1,2-$Cl_2C_6D_4$. [d] Bezogen auf die Dauer der NMR-spektroskopischen Messungen (ca. 7 h), ermittelt durch Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren zu Beginn und am Ende der Versuchsreihen.

Die Umsetzung der Hydrosilane (*S*$_a$)-**165**–(*S*$_a$)-**167** mit dem Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ resultierte in der Erzeugung der Siliciumkationen (*S*$_a$,^{S}*RS*)-**168**$^+$–(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$, deren chemische Verschiebungen der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf die vermuteten Effekte der Substituenten schließen ließen. Der *tert*-Butylsubstituent am Phenylring hatte nur einen geringen Einfluss; gegenüber (*S*$_a$,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ war das ^{29}Si-NMR-Signal von (*S*$_a$,^{S}*RS*)-**168**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ um Δδ ≈ 1 ppm ins Hochfeld verschoben (vgl. δ = 46.0 ppm für (*S*$_a$,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, Gleichung 4.2, Tabelle

4.8, Eintrag 1). Dies könnte auf einen geringen elektronenschiebenden Effekt zurückzuführen sein. Anders stellte sich die Situation bei den Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ und (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$ dar, die durch einen *tert*-Butylthioether stabilisiert werden. Möglicherweise durch den +I-Effekt der *tert*-Butylgruppe am Schwefelatom verschoben sich die ^{29}Si-NMR-Signale von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ im Vergleich zu (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ um Δδ ≈ 8 ppm ins Hochfeld (Tabelle 4.8, Einträge 2 und 3). Zudem war wiederum der Einfluss des Substituenten am Phenylring zu beobachten, der eine Hochfeldverschiebung von Δδ ≈ 1 ppm zur Folge hatte.

Ebenso wie (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ lagen auch (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$–(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ als Gemische aus zwei Diastereomeren vor. Die Verhältnisse ließen sich aus den ^{1}H-NMR-Spektren ermitteln und deuten die Bevorzugung eines Isomers in etwa der Größenordnung an, wie sie bereits für (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ beobachtet worden war. Die Dynamik der Gleichgewichte zwischen den Diastereomeren schien vergleichsweise gering, denn die Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren wiesen keine Linienverbreiterung auf. Zudem waren den ^{29}Si-NMR-Spektren von (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$–(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ jeweils nur ein Signal zu entnehmen, welches jeweils mit den Protonen beider Diastereomere korrelierte.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ und (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$ mit einem *tert*-Butylthioether über die Dauer der NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht stabil waren. Im Besonderen fiel auf, dass das ^{1}H-NMR-Signal des Methinprotons des Triphenylmethans (**6**) bei 5.42 ppm, welches charakteristisch für den erfolgreichen Hydridtransfer ist, im Zeitverlauf verschwand (am Beispiel von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, Abbildung 4.3). Andererseits wurden Signale detektiert, die 2-Methylpropan (**173**, Schema 4.10) zugeordnet wurden (δ = 0.81 und 1.60 ppm). Entsprechend verringerte sich die Intensität des Signals der *tert*-Butyleinheit von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (δ = 1.06 ppm). Ein weiteres, sehr intensives Signal wurde bei 1.19 ppm beobachtet, welches allerdings nicht zugeordnet werden konnte. Auffällig war, dass Triphenylmethan (**6**) schneller verbraucht wurde, als 2-Methylpropan (**173**) entstand. Dies ließ vermuten, dass die Übertragung des Hydrids von **6** auf die *tert*-Butyleinheit nicht direkt erfolgte. Zudem war den ^{1}H-NMR-Spektren zu entnehmen, dass der Zersetzungsprozess nach elf Stunden nicht beendet war, nachdem er jedoch sehr schnell begonnen hatte. Dem Kation (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ zugehörige Signale waren immer noch detektierbar.

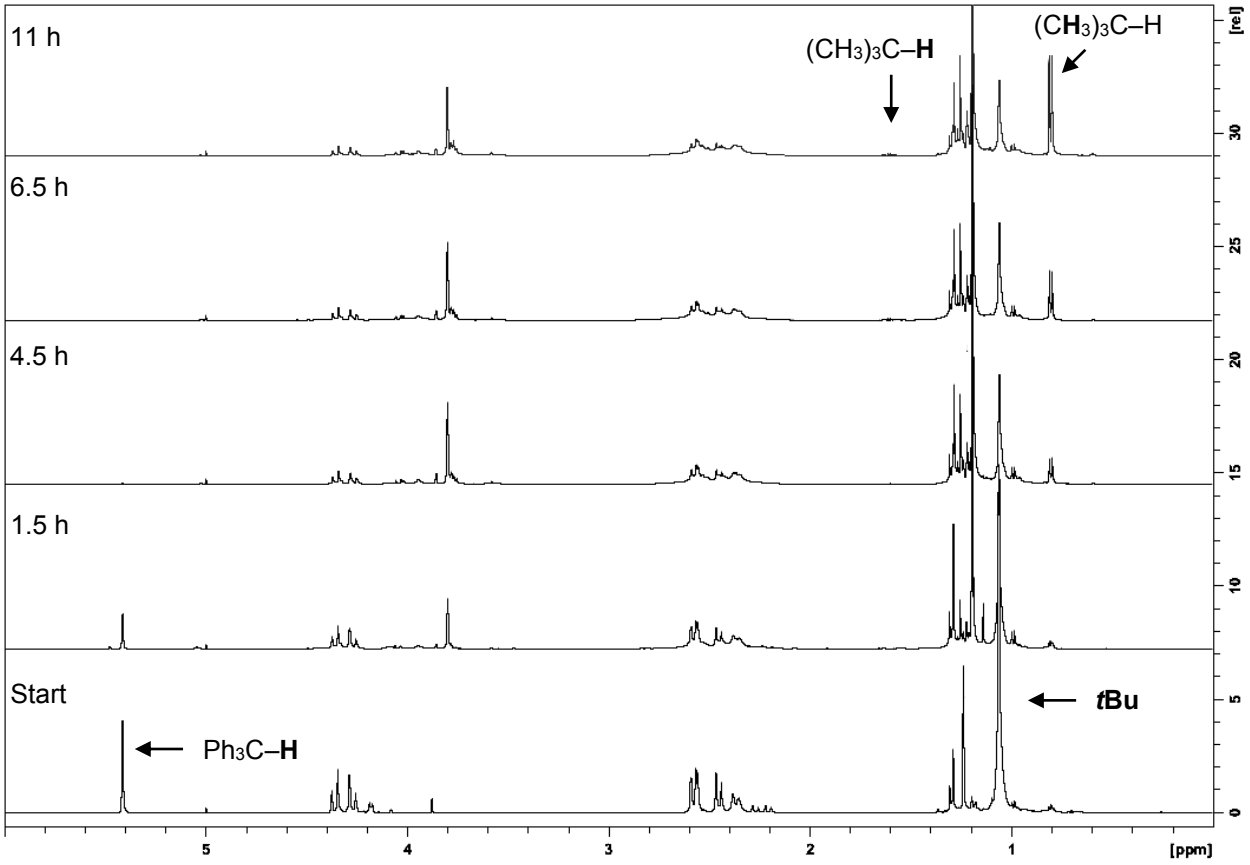
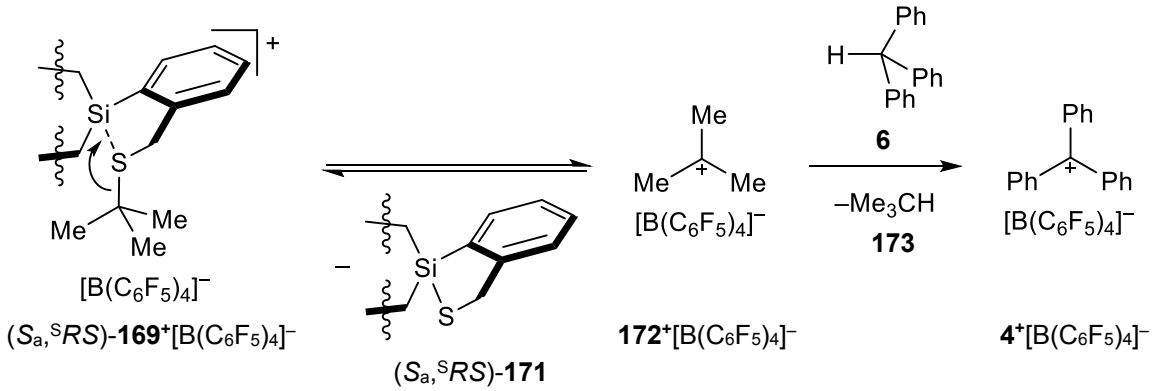


Abbildung 4.3: Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ nach unterschiedlichen Zeiten.

Auf der Basis der Beobachtungen wurde ein möglicher Verlauf für den Zersetzungsprozess vorgeschlagen, der anhand von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ veranschaulicht werden soll (Schema 4.10).



Schema 4.10: Möglicher Verlauf der Zersetzung von Siliciumkationen stabilisiert durch *tert*-Butylthioether.

Die Zersetzung beginnt vermutlich mit dem Bruch der Schwefel–Kohlenstoff-Bindung des *tert*-Butylthioethers, welcher aufgrund der relativ hohen Stabilität des *tert*-Butylkations (**172**$^+$) nicht unwahrscheinlich erscheint. Zudem besteht die Möglichkeit, dass **172**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ durch Koordination des entstandenen Silylthioethers (S_a,^{S}*RS*)-**171** stabilisiert wird.[152] Die Fragmentierung des Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ zum Carbeniumion **172**$^+$ ist mutmaßlich eine Gleichgewichtsreaktion. Während dieser Reaktion bildet sich eine kovalente Silicium–Schwefel-Bindung aus und das Zersetzungsprodukt (S_a,^{S}*RS*)-**171** geht hervor. Im folgenden Schritt reagiert Triphenylmethan (**6**) unter Hydridtransfer mit dem *tert*-Butylkation (**172**$^+$), wodurch 2-Methylpropan (**173**) und das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ gebildet werden. Da es sich bei dem Tritylkation (**4**$^+$) im Vergleich zum *tert*-Butylkation (**172**$^+$) um das stabilere der beiden Carbeniumionen handelt, ist anzunehmen, dass der letzte Schritt klar auf der Seite des Tritylkations (**4**$^+$) liegt.

Zwar scheint dieser mechanistische Ablauf durchaus plausibel, jedoch wird durch ihn nicht erklärt, warum Triphenylmethan (**6**) derart schnell verbraucht wird, während 2-Methylpropan (**173**) nur vergleichsweise langsam entsteht. Offensichtlich werden noch weitere Zwischenstufen durchlaufen, in denen das Hydrid involviert ist. Vermutlich abstrahieren diese Zwischenstufen das Hydrid vom Triphenylmethan (**6**) und binden es, bevor es auf das *tert*-Butylkation übertragen wird. Auch Versuche der Isolierung des vermuteten Zersetzungsprodukts (S_a,^{S}*RS*)-**171** schlugen fehl, wodurch die vorangegangenen Vermutungen hätten bekräftigt werden können. Vermutlich ist der Silylthioether (S_a,^{S}*RS*)-**171** chemisch tendenziell instabil.

Um die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung zu überprüfen, wurde das Siliciumkation (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ erzeugt und unmittelbar ein ^{1}H-NMR- sowie ein ^{29}Si-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung aus (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und 1,2-Dichlorbenzol für 24 Stunden im Gefrierfach bei etwa 0°C gelagert und daraufhin erneut bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass der Zersetzungsprozess deutlich langsamer war (Abbildung 4.4). Während bei Raumtemperatur Triphenylmethan (**6**) bereits nach viereinhalb Stunden vollständig verbraucht war (vgl. Abbildung 4.3), wurden in der bei 0°C gehaltenen Lösung auch nach 24 Stunden noch signifikante Mengen detektiert. Auch waren nach diesem Zeitraum noch keine Signale zu beobachten, die auf die Entstehung von 2-Methylpropan (**173**) hindeuteten. Allerdings zeigten sich dennoch Zersetzungserscheinungen, wie die Verringerung der Intensität des Signals der *tert*-Butyleinheit von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und anderer Signale vermuten ließ. Der Zersetzungsprozess ließ sich bei 0°C offensichtlich nicht unterbinden, jedoch deutlich verlangsamen. Aus diesem Grund wurden

[152] Bei dem Signal um 1.19 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum, welches nicht zugeordnet werden konnte, könnte es sich um ein stabilisiertes *tert*-Butylkation handeln.

DIELS–ALDER-Reaktionen, die durch (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ katalysiert wurden, bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Unter diesen Bedingungen und durch das Vorhandensein weiterer Donormoleküle wurde angenommen, dass die Zersetzungserscheinungen für die Dauer der Katalysen nur eine untergeordnete Rolle spielen würden.

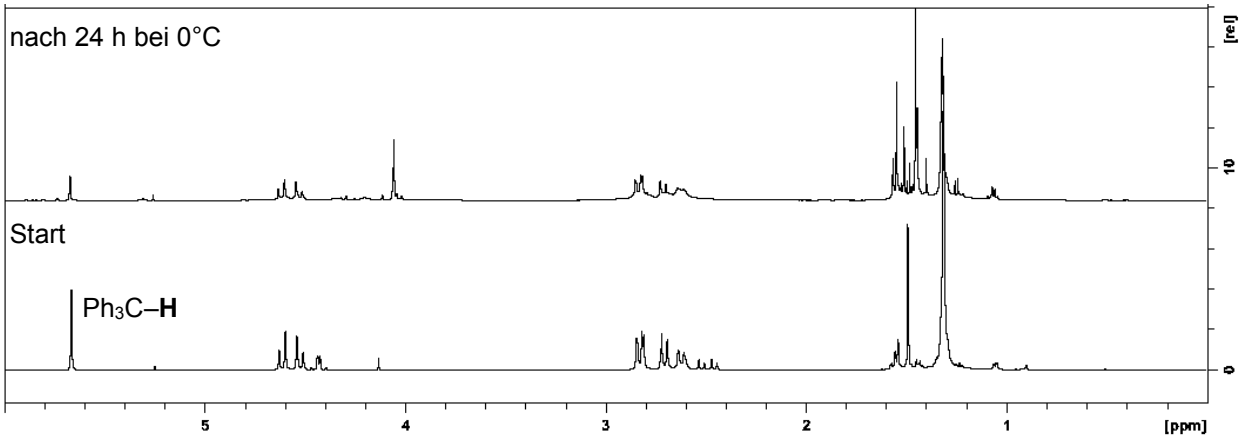
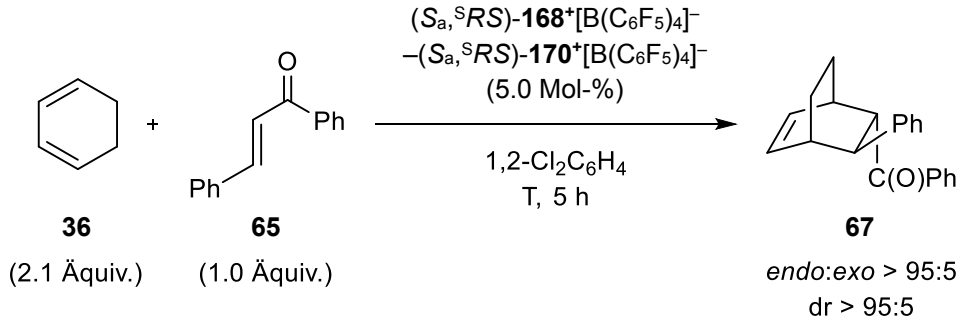


Abbildung 4.4: Verlangsamung der Zersetzung von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ bei 0°C bestimmt durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie.

4.4.4.3 Anwendung schwefelstabilisierter, dihydrosilepineingebetteter Siliciumkationen mit *tert*-Butylsubstituenten als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen

Die katalytische Aktivität sowie die Enantioselektivität der Silicium-LEWIS-Säuren (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$–(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde anhand der Modellreaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Chalkon (**65**) überprüft (Tabelle 4.9). Alle drei Siliciumkationen katalysierten die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion und zeigten hohe bis sehr hohe Umsätze nach einer Reaktionszeit von drei Stunden. Es fiel dabei auf, dass die Kationen (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ und (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$, obschon bei geringerer Temperatur eingesetzt, bessere Resultate lieferten (Tabelle 4.9, Einträge 2 und 3). Das Cycloaddukt **67** fiel in allen Fällen mit hoher *endo*- und Diastereoselektivität an, die Ausbeute war bei dem Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$ bzw. (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$ gut. Dass **67** unter Verwendung von (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator nur in geringer Ausbeute erhalten wurde (Tabelle 4.9, Eintrag 1), ließ eher auf Fehler bei der Durchführung schließen als auf die Untauglichkeit des Katalysators, denn die gaschromatografischen Analysen des Reaktionsgemischs zeigten dem Umsatz entsprechende Mengen des Produkts (nicht gezeigt). Der Enantiomerenüberschuss von 12%, der mit **168**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator erzielt wurde, entsprach etwa dem, der bereits aus dem Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ resultierte (vgl. 11% *ee*, Tabelle 4.5, Eintrag 1). Der *tert*-Butylsubstituent am Phenylring hatte praktisch keinen Einfluss auf die Enantioinduktion.

Tabelle 4.9: DIELS–ALDER-Reaktionen von Dien **36** mit Chalkon (**65**) katalysiert durch die schwefelstabilisierten Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$–(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$.[a,b]



Eintrag	Siliciumkation	Temperatur	Umsatz [%][c]	Ausbeute [%][d]	*ee* [%][e]
1	(S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$	RT	78	28	12
2	(S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$	0°C	99	65	20
3	(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$	0°C	99	62	0

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Diastereomeren- sowie *endo*:*exo*-Verhältnisse bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs. [c] Bestimmt mittels gaschromatografischer Analyse des Reaktionsgemischs nach fünf Stunden Reaktionszeit mit Triphenylmethan als internem Standard. [d] Isolierte Ausbeute analytisch reinen Produkts nach Flashchromatografie an Kieselgel. [e] Bestimmt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie an chiraler stationärer Phase.

Bei der Verwendung von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator fiel das Cycloaddukt **67** mit einem Enantiomerenüberschuss von 20% an (Tabelle 4.9, Eintrag 2). Folglich beeinflusste der sterische Anspruch des Thioethers die Enantioselektivität merklich. Die Tatsache, dass mit (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator Enantioinduktion erzielt wurde, zeigt, dass die Zersetzung des Siliciumkations hinreichend verlangsamt wurde. Mit einer vergleichbaren Enantioselektivität wurde bei dem Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ gerechnet, da sich der *tert*-Butylsubstituent am Phenylring als indifferent erwiesen hatte. Allerdings wurde das Cycloaddukt **67** als racemisches Gemisch erhalten (Tabelle 4.9, Eintrag 3). Anscheinend war in diesem Fall der Zersetzungsprozess vergleichsweise weit fortgeschritten, wodurch die Reaktionslösung signifikante Mengen an achiralen Carbeniumionen enthielt.[153] Dieser Umstand legte die Frage nahe, ob bei dem Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ nicht ebenfalls schon geringe Mengen an Carbeniumionen vorhanden waren, die zu einer unselektiven Hintergrundreaktion führten. Dementsprechend wäre es möglich, dass mit einem Enantiomerenüberschuss von 20% das volle Potenzial von (S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ noch nicht gänzlich ausgeschöpft war. Weitere Untersuchungen sterisch

[153] Für den Einsatz von Carbeniumionen als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen siehe: a) J. Bah, J. Franzén, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1066–1072; b) J. Bah, V. R. Naidu, J. Teske, J. Franzén, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148–158.

anspruchsvoller Substituenten an der Thioethergruppe, die jedoch nicht in stabile Carbeniumionen fragmentieren können, scheinen folglich sehr aussichtsreich für die Erhöhung der Enantioselektivität.

5 Weitere Methoden zur Stabilisierung von Siliciumkationen mit Binaphthylrückgrat

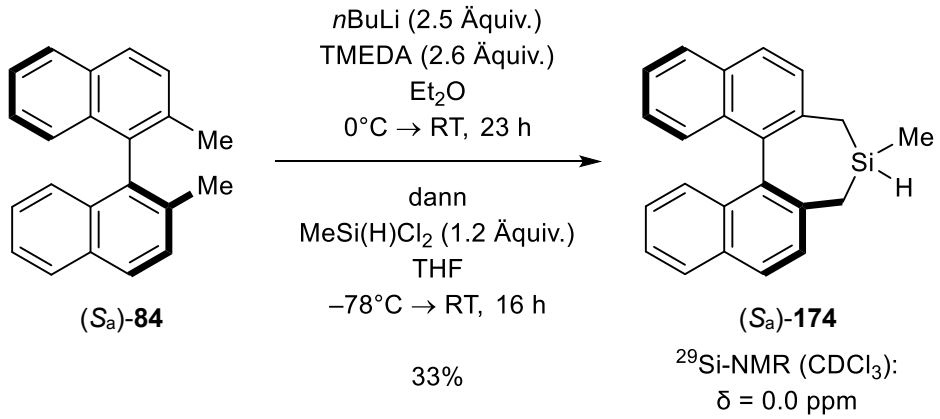
Neben der Möglichkeit, Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat durch schwefelatomtragende Substituenten zu stabilisieren, sollten andere Methoden zur Stabilisierung entsprechender Siliciumkationen evaluiert werden. Speziell sollte überprüft werden, ob Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat durch drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen einerseits und Lösungsmittelmoleküle andererseits stabilisiert werden können.

5.1 Drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierte Siliciumkationen mit Binaphthylrückgrat

Das Konzept der drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung bietet die Möglichkeit, Siliciumkationen sowohl inter- (vgl. **9**$^+$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^-$, Gleichung 1.4)[49,55] als auch intramolekular (vgl. **25**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, Gleichung 1.7)[66] zu stabilisieren. Die Anwendung derartiger Hydroniumionen als Katalysatoren beschränkt sich bisher jedoch auf die von MÜLLER vorgestellte Hydrodefluorierung unter Einsatz von **25**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.[66] Mit dem Binaphthylrückgrat als erwiesenermaßen geeignetem chiralen Grundkörper für die Enantioinduktion in DIELS–ALDER-Reaktionen sollten Siliciumkationen entwickelt werden, die inter- oder intramolekular durch eine Silicium–Wasserstoff–Silicium-drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung stabilisiert werde und potenziell als Katalysator fungieren könnten.

5.1.1 Versuche der Erzeugung eines intermolekular drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierten Siliciumkations eingebettet in einen Dihydrosilepinring

Die Inspiration für die Erzeugung eines Siliciumkations mit einem Binaphthylrückgrat, welches intermolekular durch eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung stabilisiert würde, ging auf das von HELMCHEN und JØRGENSEN vorgestellte Silylnitriliumborat **60**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ zurück (vgl. Schema 1.12).[107,109] Das entsprechende Hydrosilan (S_a)-**174** wurde aus dem Dimethylderivat (S_a)-**84** und Dichlormethylsilan synthetisiert (Gleichung 5.1).

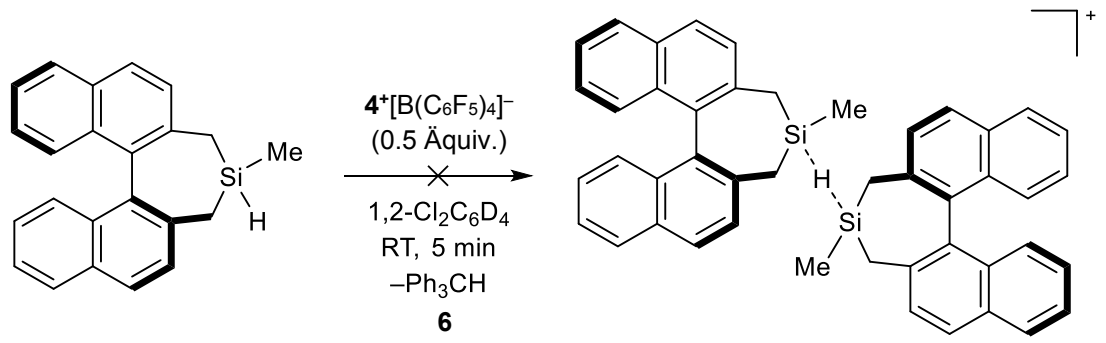


(S_a)-**84** (S_a)-**174**

^{29}Si-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.0 ppm

Gleichung 5.1: Synthese des Hydrosilans (S_a)-**174**.

Für die Erzeugung des Hydroniumions (S_a,S_a)-**175**$^+$ wurde das Hydrosilan (S_a)-**174** in 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur mit einem halben Äquivalent des Tritylsalzes **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ versetzt (Gleichung 5.2).



(S_a)-**174** (S_a,S_a)-**175**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$

Gleichung 5.2: Versuch der Erzeugung des Hydroniumions (S_a,S_a)-**175**$^+$.

Diese Vorgehensweise unterschied sich von der Vorschrift zur Erzeugung des intermolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierten Silylborats **9**$^+$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^-$ (vgl. Gleichung 1.4),[49] bei der auf Lösungsmittel verzichtet wurde. In diesem Fall war dies nicht möglich, da das Hydrosilan (S_a)-**174** als Feststoff vorlag. Die Auswertung des ^{1}H-NMR-Spektrums deutete anhand des charakteristischen Signals des Methinprotons des Triphenylmethans (**6**) bei 5.41 ppm auf einen erfolgreichen Hydridtransfer hin. Die Signale, die dem Siliciumkation (S_a,S_a)-**175**$^+$ zuzuordnen wären, wiesen jedoch eine beträchtliche Linienverbreiterung auf. Dies kann möglicherweise auf dynamische Prozesse zurückgeführt werden. Allerdings ergab die Analyse des ^{29}Si-NMR-Spektrums, dass eine Vielzahl siliciumenthaltender Verbindungen in der Reaktionslösung vorhanden war. Es waren Spezies mit chemischen Verschiebungen von 21.8 bis 93.5 ppm im

^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Spektrum zu beobachten. Wie ein Vergleich dieser Verschiebungen mit der des von REED vorgestellten **9**$^{+}$[$HCB_{11}Cl_{11}$]$^{-}$ vermuten lässt (δ = 82.2, 85.4 ppm, vgl. Gleichung 1.4),[49] könnte es sich bei der Verbindung mit der Resonanz bei 93.5 ppm durchaus um ein intermolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisiertes Siliciumkation handeln. Allerdings wurde darüber hinaus auch ein intensives Signal bei 56.1 ppm detektiert, was vergleichbar mit dem Wert des in Benzol erzeugten, intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierten Silylborats **25**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ von MÜLLER war (δ = 54.4 ppm, vgl. Gleichung 1.7).[66] Dem Signal bei 21.8 ppm waren im ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Spektrum Korrelationen zu Protonen zu entnehmen, die dem Strukturmotiv eines oder mehrerer Silepinringe zugeordnet werden konnten, jedoch war eine eindeutige Strukturaufklärung nicht erfolgreich. Zudem war im ^{1}H-NMR-Spektrum keine Resonanz für das verbrückende Proton detektierbar, welches im Bereich von 3.5–4.5 ppm erwartet wurde. Für das von MÜLLER erzeugte Kation **25**$^{+}$ war das entsprechende Signal des verbrückenden Protons eindeutig zu beobachten und wurde detailliert beschrieben.[66] Auch über einen längeren Zeitraum reicherte sich keine der Verbindungen aus dem Gemisch an, was eine genauere Auswertung ermöglicht hätte; stattdessen waren Zersetzungserscheinungen zu beobachten.

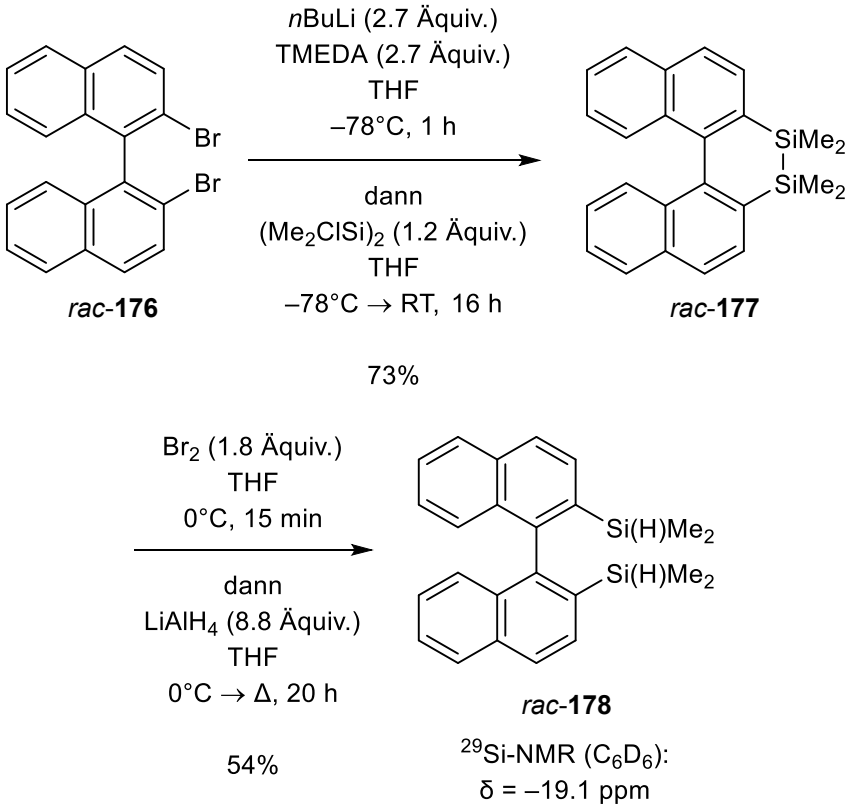
Gründe für das Auftreten eines derart komplexen Gemischs könnten der hohe sterische Anspruch sowie die konformative Fixierung des Hydrosilans (S_a)-**174** sein. Von der Wiederholung des Experiments in anderen Lösungsmittel und unter anderen Bedingungen wurde abgesehen, vor allem, da bei der Verwendung anderer Lösungsmittel die Gefahr der ungewollten Lösungsmittelstabilisierung besteht. Es wurde sich schließlich Versuchen zur Erzeugung eines intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierten Siliciumkations zugewandt.

5.1.2 Versuche der Erzeugung eines intramolekular drei-Zentren-zwei-Elektronen-stabilisierten Siliciumkations mit 2,2‘-substituiertem Binaphthylrückgrat

Die Möglichkeit der Erzeugung eines Siliciumkations, welches intramolekular durch eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung stabilisiert wird, sollte ausgehend von einem Disilan mit einem 2,2‘-substituierten Binaphthylrückgrat überprüft werden. Die Grundidee eines derartigen Siliciumkations geht auf MÜLLER und das von ihm entwickelte **25**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ mit einem Naphthylrückgrat zurück (vgl. Gleichung 1.7).[66] Es besteht jedoch ein nicht unerheblicher Unterschied in der Beschaffenheit der literaturbekannten Verbindung und dem angestrebten Strukturmotiv. Die Silylgruppen des Disilans **24** (vgl. Gleichung 1.7) waren über drei zueinander trigonal planare, sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome miteinander verbunden, wodurch die

Silicium–Wasserstoff–Silicium-Stabilisierung bei der Erzeugung des Siliciumkations **25**$^{+}$ folglich in einem annähernd planaren Sechsring resultierte. In dem angestrebten Motiv würden vier Kohlenstoffatome, die zwar ebenfalls sp^2-hybridisiert, jedoch durch eine drehbare Kohlenstoff–Kohlenstoff-Einfachbindung verdrillt wären, die Silylgruppen trennen. Für eine erfolgreiche intramolekulare Silicium–Wasserstoff–Silicium-Stabilisierung eines entsprechenden Siliciumkations müsste demnach ein Siebenring gebildet werden. Zwar wäre die intramolekulare Stabilisierung entropisch begünstigt, doch könnte die Geometrie der Zielverbindung durchaus ungünstig sein.

Das Disilan *rac*-**178** mit einem 2,2‘-substituierten Binaphthylrückgrat wurde in zwei Stufen ausgehend vom Dibromid *rac*-**176** synthetisiert (Schema 5.1).[154]



Schema 5.1: Synthese des Disilans *rac*-**178** mit einem Binaphthylrückgrat.

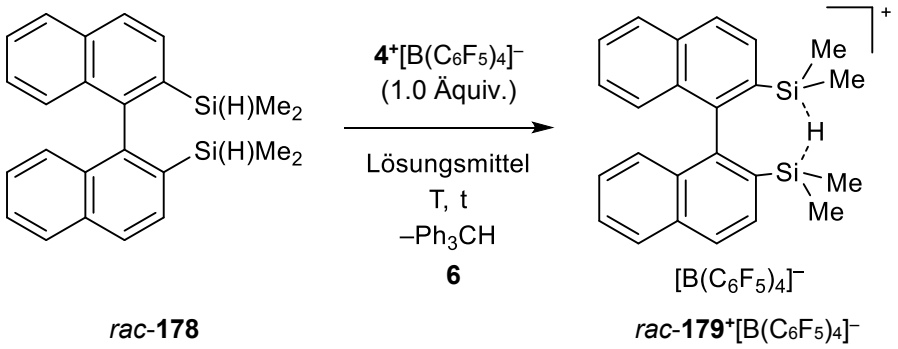
Zunächst fand ein doppelter Halogen–Lithium-Austausch am Dibromid *rac*-**176** statt, gefolgt von der Umsetzung der lithiierten Spezies mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan. Das Disilinan *rac*-

[154] T. Hoshi, T. Nakamura, T. Suzuki, M. Ando, H. Hagiwara, *Organometallics* **2000**, *19*, 3170–3178.

177 wurde in guter Ausbeute erhalten. Der Bruch der Silicium–Silicium-Bindung durch Brom und anschließende Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das Disilan *rac*-**178**.

Die Erzeugung des potenziell Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierten Siliciumkations *rac*-**179**$^+$ wurde in verschiedenen gängigen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen getestet (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: NMR-spektroskopische Daten der Versuche zur Erzeugung des intramolekularen Hydroniumions *rac*-**179**$^+$.[a]



rac-**178** *rac*-**179**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	t	^{29}Si-NMR [δ/ppm][b]
1	C_6D_6	RT	30 min	14.8, 20.3, 98.2
2	1,2-$Cl_2C_6D_4$	RT	4.5 h	–0.8, 15.6, 21.8, 57.7 (31.2, 33.5)[c]
3	C_7D_8	–50°C	2.5 h	–21.0, 33.5 (14.8, 20.3, 56.9)[d]

[a] Alle NMR-spektroskopischen Experimente wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Hauptspezies, ermittelt durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 7.0 Hz). [c] Zusätzlich durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 80 Hz) ermittelte Spezies. [d] Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, ermittelt durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 7.0 Hz).

Unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur resultierte die Reaktion des Disilans *rac*-**178** mit dem Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ in Gemischen aus mehreren siliciumenthaltenden Spezies. In Benzol als Lösungsmittel bedurfte es für den Hydridtransfer nur einer sehr kurzen Reaktionszeit; unmittelbar nach der Erzeugung des Kations waren dem ^{29}Si-NMR-Spektrum drei Signale bei 14.8, 20.3 und 98.2 ppm zu entnehmen (Tabelle 5.1, Eintrag 1). Das Signal bei 98.2 ppm deutete eher auf eine Lösungsmittelstabilisierung hin (vgl. δ = 81.8 ppm für **5**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, Gleichung 1.3). Aufgrund der Stöchiometrie zwischen Disilan *rac*-**178** und Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (1:1) könnte aber nur eines der Hydride aus *rac*-**178** abstrahiert worden sein. Das verbliebene Hydrid müsste im Falle einer Lösungsmittelstabilisierung im ^{1}H-NMR-Spektrum detektiert werden können. Da dem nicht so war, wurde von einer anderen, bisher nicht verstandenen Situation ausgegangen. Dynamische Prozesse, die für das Verschwinden des verbliebenen Hydridsignals verantwortlich sein könnten, wurden ausgeschlossen. Des Weiteren

bestand die Möglichkeit, dass ein Dikation erzeugt wurde. Das $^{1}H,^{29}Si$-HMQC-NMR-Spektrum wies eine Korrelation des Siliciumkerns mit der Verschiebung von 98.2 ppm zu nur einem Signal für Methylprotonen auf (nicht gezeigt). Entsprechend waren alle Methylprotonen dieser Spezies magnetisch äquivalent, was im Falle einer dikationischen Verbindung möglich wäre. Jedoch wäre dies ebenfalls aufgrund der Stöchiometrie zwischen Disilan *rac*-**178** und Tritylsalz **4**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ unwahrscheinlich. Die Signale bei 14.8 und 20.3 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum korrelierten jeweils mit unterschiedlichen Gruppen von Methylprotonen, was darauf schließen ließ, dass die Silylgruppen dieser Spezies magnetisch verschieden waren. Es gelang jedoch nicht, die Strukturen genauer aufzuklären. In keinem der Fälle war ein verbrückendes Proton zu beobachten, und darüber hinaus wurde auch kein verbliebenes Hydrid detektiert. Diese und die Tatsache, dass kein ^{29}Si-NMR-Signal im erwarteten Resonanzbereich auftrat, ließen den Schluss zu, dass kein Hydroniumion erzeugt wurde.

Wurde 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, war eine verlängerte Reaktionszeit für den Hydridtransfer nötig und es traten bei 15.6 und 21.8 ppm Signale im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf, die vermutlich den zuvor in Benzol beobachteten Resonanzen bei 14.8 und 20.3 ppm entsprachen (Tabelle 5.1, Eintrag 2). Das Signal bei 57.7 ppm lag zwar in dem für Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierte Kationen erwarteten Bereich, jedoch fehlte im ^{1}H-NMR-Spektrum jedweder Hinweis auf das verbrückende Proton. In einem $^{1}H,^{29}Si$-HMQC-NMR-Experiment, das auf eine Kopplungskonstante von 80 Hz optimiert war, traten neben den bereits beobachteten zwei weitere Signale auf, die eine chemische Verschiebung von 31.2 und 33.5 ppm aufwiesen. Diese korrelierten mit Protonen, deren Multiplizität und chemische Verschiebung im ^{1}H-NMR-Spektrum durchaus darauf hätten schließen lassen können, dass es sich um verbrückende Protonen handelte. Allerdings war die Intensität dieser Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum im Verhältnis zu denen der anderen Spezies sehr gering.

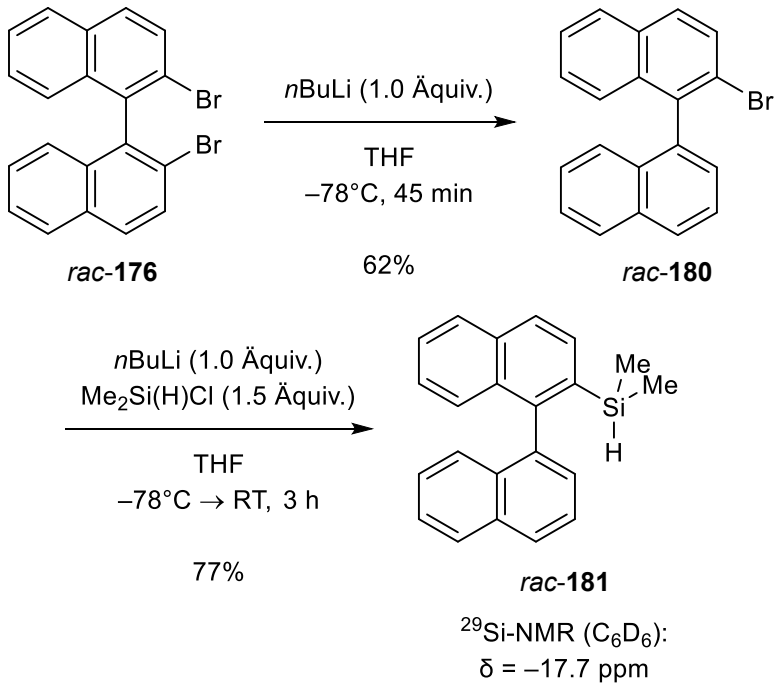
Der Versuch, das Siliciumkation *rac*-**179**$^{+}$ bei tiefen Temperaturen in Toluol als Lösungsmittel zu erzeugen, resultierte in einem Gemisch aus zwei Verbindungen (Tabelle 5.1, Eintrag 3). Die Hauptkomponente war vermutlich das Disilan *rac*-**178** mit einer chemischen Verschiebung von –21.0 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum (vgl. δ = –19.1 ppm in C_6D_6, Schema 5.1). Zu geringen Teilen wurde zudem eine Verbindung mit einem Signal bei 33.5 ppm gebildet, bei der es sich um die Zielverbindung *rac*-**179**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ handeln könnte. Allerdings lagen auch nach verlängerter Reaktionszeit nur Spuren vor und es war nicht möglich, das Signal des verbrückenden Protons zu detektieren.

Die Versuche, ein Siliciumkation, stabilisiert durch eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung, zu erzeugen, lieferten bei unterschiedlichen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln

ausnahmslos Gemische siliciumenthaltender Verbindungen. Zwar wurden Hinweise dafür gefunden, dass *rac*-**179**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ anteilig gebildet wurde, eine saubere Erzeugung in der Art, wie es MÜLLER gelang,[66] war jedoch nicht möglich. Wie eingangs erwähnt, bestand ein großer struktureller Unterschied zwischen den Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierten Siliciumkationen **25**$^+$ und *rac*-**179**$^+$. Möglicherweise gewährt der Siebenring, der im Falle von *rac*-**179**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ entstünde, nicht die nötigen Winkel für eine optimale Überlappung der Orbitale in einer Silicium–Wasserstoff–Silicium-drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung. Eine genauere Erklärung war nicht möglich, da die NMR-spektroskopischen Daten nicht voll verstanden sind.

5.2 Lösungsmittelstabilisierte Siliciumkationen mit Binaphthylrückgrat

Da bei den Versuchen zur Erzeugung inter- bzw. intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierter Siliciumkationen Hinweise auf Lösungsmittelstabilisierung gefunden wurden, sollte diese Art der Stabilisierung gezielt angewandt werden. Für diese Untersuchungen wurde das Hydrosilan *rac*-**181** mit einem 2-substituierten Binaphthylrückgrat synthetisiert (Schema 5.2).

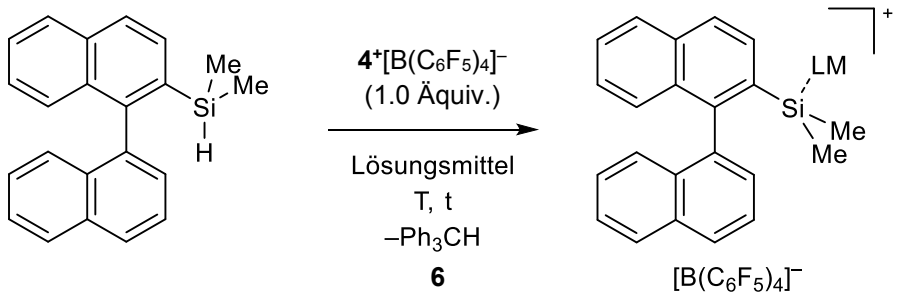


Schema 5.2: Synthese des Hydrosilans *rac*-**181** mit einem Binaphthylrückgrat.

Für dessen Darstellung wurde zunächst das Dibromid *rac*-**176** einseitig defunktionalisiert und anschließend nach Halogen–Lithium-Austausch mit Chlordimethylsilan silyliert.

Ebenso wie bei den Versuchen der Erzeugung des intramolekular stabilisierten *rac*-**179**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde das Hydrosilan *rac*-**181** dem Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: NMR-spektroskopische Daten der Versuche zur Erzeugung lösungsmittelstabilisierter Siliciumkationen *rac*-**182**$^+$ (LM = Lösungsmittel).[a]



rac-**181** *rac*-**182**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	t	^{29}Si-NMR [δ/ppm][b]
1	C_6D_6	RT	30 min	53.0 (–8.6, 92.8)[c]
2	1,2-$Cl_2C_6D_4$	RT	30 min	–8.6, 53.8[d]
3	C_7D_8	–50°C	1 h	–20.3, 0.8, 57.7 (–7.0, 14.8, 52.2, 78.7)[e]

[a] Alle NMR-spektroskopischen Experimente wurden gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 3 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Hauptspezies, ermittelt durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 7.0 Hz). [c] Zusätzlich durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 5.0 Hz) ermittelte Spezies. [d] Nach ca. sechs Stunden lag ausschließlich die Spezies mit der chemischen Verschiebung von –8.6 ppm vor. [e] Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, ermittelt durch ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experimente (optimiert auf J = 7.0 Hz).

In Benzol lag zunächst nur eine Verbindung vor, deren Signale sowohl im ^{1}H- als auch im ^{29}Si-NMR-Spektrum die höchste Intensität aufwies (Tabelle 5.2, Eintrag 1). Daneben waren allerdings Verunreinigungen vorhanden, deren ^{29}Si-NMR-Signale durch Optimieren der Kopplungskonstante im ^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR-Experiment deutlicher wurden. Die chemische Verschiebung des Siliciumkerns der Hauptkomponente im ^{29}Si-NMR-Spektrum war mit 53.0 ppm im Vergleich zu denen anderer lösungsmittelstabilisierter Siliciumkationen relativ stark hochfeldverschoben (vgl. δ = 81.8 ppm für **5**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$, Gleichung 1.3). Es handelte sich bei *rac*-**182**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ im Gegensatz zu **5**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ allerdings um ein arylsubstituiertes Siliciumkation, was diesen Unterschied erklären könnte. Der Einfluss von Arylsubstituenten auf die chemische Verschiebung von Siliciumkationen wurde von OESTREICH anhand einer Familie ferrocenstabilisierter Kationen diskutiert (vgl. Abbildung 1.6).[75] Bei der Verbindung mit dem ^{29}Si-NMR-Signal bei 53.0 ppm könnte es sich demnach um das lösungsmittelstabilisierte *rac*-**182**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ handeln.

Interessanterweise war auch bei der Verwendung von 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel ein Signal bei 53.8 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum zu detektieren (Tabelle 5.2, Eintrag 2). 1,2-Dichlorbenzol zeichnet sich jedoch durch seine geringere Bereitschaft aus, über sein π-System an Siliciumkationen zu koordinieren. Dementsprechend handelte es sich in diesem Fall wahrscheinlich nicht um ein lösungsmittelstabilisiertes Siliciumkation. Diese Schlussfolgerung stellte folglich die Vermutung in Frage, ob bei der Verwendung von Benzol ein entsprechend stabilisiertes Kation erzeugt wurde, da die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne in den ^{29}Si-NMR-Spektren sowohl in Benzol als auch in 1,2-Dichlorbenzol sehr ähnlich waren und auf die gleiche Art von Verbindung hinwiesen. Anders als in Benzol erwies sich diese Spezies in 1,2-Dichlorbenzol als instabil, was in der Anreicherung einer ebenfalls nicht charakterisierten Verbindung mit einem Signal bei –8.6 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum resultierte.

Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen verlief, ähnlich wie bei den Versuchen *rac*-**179**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ unter diesen Bedingungen zu erzeugen, zunächst unvollständig (Tabelle 5.2, Eintrag 3). Es waren große Mengen des Hydrosilans *rac*-**181** zu beobachten sowie geringe Mengen zweier weiterer Verbindungen. Nach dem Erwärmen resultierte ein Gemisch aus vier Spezies, dessen Hauptkomponente eine chemische Verschiebung von 52.2 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum aufwies. Dabei könnte es sich wiederum um die gleiche Verbindung handeln, die bereits in Benzol und 1,2-Dichlorbenzol beobachtet wurde. Da die chemische Verschiebung unabhängig vom gewählten Lösungsmittel schien, bestand die Möglichkeit, dass es sich um ein intramolekular stabilisiertes Kation handelte (Abbildung 5.1). Dazu müsste sich die unsubstituierte Naphthylgruppe des Binaphthylrückgrats der Silyliumgruppe zugewandt haben, was als durchaus möglich erachtet wurde. Da dieser Umstand jedoch nicht zur Zufriedenheit geklärt werden konnte, wurde von einer Verwendung dieses Kations als Katalysator in DIELS–ALDER-Reaktionen abgesehen.

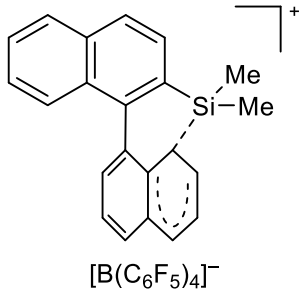


Abbildung 5.1: Mögliche intramolekulare Stabilisierung des aus dem Hydrosilan *rac*-**181** erzeugten Kations.

Die Versuche, Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat durch andere Methoden zu stabilisieren, ergaben keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Es ließen sich weder inter- bzw.

intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierte noch lösungsmittelstabilisierte Siliciumkationen erzeugen und eindeutig charakterisieren. Diese Resultate unterstrichen die Überlegenheit der Schwefelstabilisierung. Schwefelstabilisierte Siliciumkationen erwiesen sich als robust und unter inerten Bedingungen als langfristig stabil, ohne dabei zu sehr an katalytischer Aktivität einzubüßen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

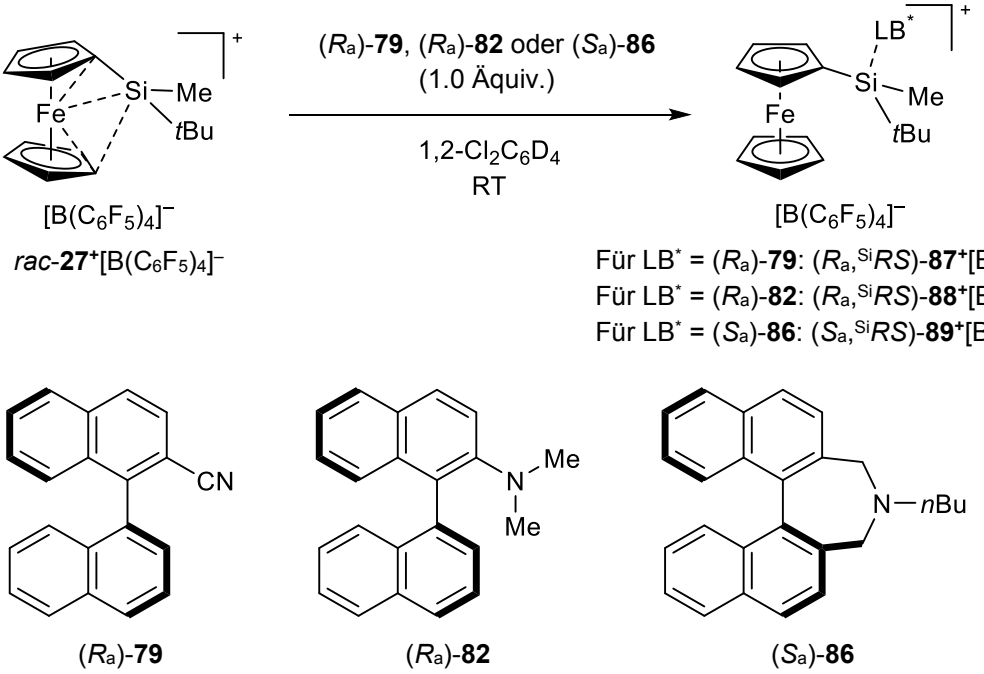
Trikoordinierte, tetravalente Siliciumverbindungen weisen eine außergewöhnlich hohe Elektrophilie auf, was sich in der ausgeprägten Bereitschaft dieser Kationen, mit Nukleophilen zu wechselwirken, ausdrückt (Kapitel 1.1). In der hohen Reaktivität begründet sich die Attraktivität derartiger Verbindungen als Katalysatoren für die LEWIS-Säure-Katalyse. Es bedarf allerdings einer stabilisierenden Einheit, die die Freisetzung des Katalysators am Ende der Umsetzung sicherstellt. Die Stabilisierung kann dabei sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen. Seit Methoden zur gezielten Erzeugung stabilisierter Siliciumkationen etabliert wurden, richtete sich die Aufmerksamkeit auf deren Einsatz als LEWIS-Säure-Katalysatoren (Kapitel 1.2).[76]

Bei der Anwendung von Silicium-LEWIS-Säuren als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen handelt es sich um ein viel beachtetes Forschungsgebiet, insbesondere deshalb, weil kationische Siliciumverbindungen sich als derart potent erwiesen, dass selbst anspruchsvolle Dien/Dienophil-Kombinationen zur Reaktion gebracht werden können.[70,107,118] Im Hinblick auf eine asymmetrische Reaktionsführung unter Einsatz von Siliciumkationen als Katalysatoren ist hingegen bisher nur wenig bekannt, was ein Ausdruck der Schwierigkeit dieses Unterfangens ist (Kapitel 1.3.2). Bei der von HELMCHEN und JØRGENSEN beschriebenen Anwendung des lösungsmittelstabilisierten Siliciumkations **60**$^{+}$ handelte es sich für lange Zeit um das einzige Beispiel einer asymmetrisch geführten DIELS–ALDER-Reaktion, die durch eine kationische Siliciumverbindung katalysiert wird.[107] Spätere Versuche von OESTREICH, chirale, ferrocenstabilisierte Siliciumkationen als enantioselektive Katalysatoren einzusetzen, blieben erfolglos.[110]

An dieser Stelle knüpft die vorliegende Arbeit an, deren zentrale Zielsetzung in der Eröffnung eines Zugangs zu chiralen Siliciumkationen sowie deren Einsatz in asymmetrischen DIELS–ALDER-Reaktionen bestand. Um diese Herausforderung anzugehen, wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Zunächst lag der Schwerpunkt auf der Synthese chiraler LEWIS-Basen, die in Gegenwart einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumkerns der LEWIS-Säure an diese koordinieren und somit eine chirale Umgebung für die Enantioinduktion schaffen sollten (Kapitel 2). Weiterhin kam der Synthese planar chiraler, heteroatomstabilisierter Siliciumkationen mit einem Ferrocenrückgrat große Aufmerksamkeit zu (Kapitel 3). Die gefundenen Erkenntnisse wurden schließlich genutzt, um das neuartige Stabilisierungsmotiv auf das Binaphthylrückgrat als chiralem Grundkörper zu

übertragen (Kapitel 4). Zuletzt wurde die Zugänglichkeit von Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat untersucht, die durch eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung bzw. durch ein Lösungsmittelmolekül stabilisiert werden sollten (Kapitel 5).

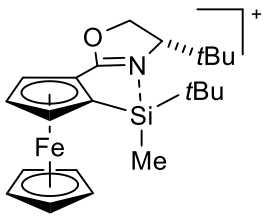
Das Konzept der LEWIS-Basen-Aktivierung von LEWIS-Säuren[15] bot einen ersten Ansatzpunkt für den Zugang zu chiralen Siliciumkationen (Kapitel 2). Eine chirale LEWIS-Base sollte an das ferrocenstabilisierte Siliciumkation *rac*-**27**$^+$ koordinieren, und das resultierende LEWIS-Säure/Base-Addukt unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Siliciumkerns mit einem Substratmolekül reagieren. Dafür war es entscheidend, dass während der Aktivierung einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung ein pentakoordiniertes Addukt durchlaufen wird. Um dies sicherzustellen, wurden orientierende Experimente durchgeführt, bei denen *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ verschiedenen LEWIS-Basen in unterschiedlichen Mengen ausgesetzt und die resultierenden Addukte NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Zwar zeigten sich auch in Gegenwart großer Überschüsse der LEWIS-Basen Acetonitril oder/und Benzophenon nur geringe Anzeichen des Vorliegens pentakoordinierter Verbindungen, die Studien wurden aber dennoch mit chiralen Stickstoff-LEWIS-Basen fortgeführt. Dazu wurden das Nitril (R_a)-**79** sowie die tertiären Amine (R_a)-**82** und (S_a)-**86** synthetisiert (Schema 2.3 und Schema 2.4) und deren Kompatibilität mit *rac*-**27**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ durch NMR-spektroskopische Experimente untersucht (Schema 6.1).



Schema 6.1: Versuche zur Erzeugung des LEWIS-Säure/Base-Addukte (R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$, (R_a,^{Si}RS)-**88**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ und (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.

Dabei stellten sich die Addukte (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ als stabil heraus, während der Einsatz von (*R*a)-**82** aufgrund dessen vermutlich zu hoher BRØNSTED-Basizität in der Zersetzung des Siliciumkations *rac*-**27**$^{+}$ resultierte. Die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne in den ^{29}Si-NMR-Spektren von (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ deuteten dabei klar auf die Koordination der jeweiligen LEWIS-Base hin (δ = 29.3 ppm für (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ bzw. δ = 42.9 ppm für (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$). Angesichts der Inkompatibilität von (*R*a)-**82** mit *rac*-**27**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurden lediglich das Silylnitriliumborat (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ sowie das Silylammoniumborat (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ auf ihre Tauglichkeit als Katalysatoren in anspruchsvollen, enantioselektiven DIELS–ALDER-Reaktionen geprüft. Beide Siliciumkationen erwiesen sich als potente Katalysatoren, allerdings traten erhebliche Reaktivitätsunterschiede auf. Diese Beobachtung wurde so gedeutet, dass während des Aktivierungsprozesses lediglich eine tetrakoordinierte Spezies durchlaufen, die chirale Stickstoff-LEWIS-Base also durch das Substrat verdrängt wird. Da es sich bei dem Amin (*S*a)-**86** gegenüber dem Nitril (*R*a)-**79** um den stärkeren Donor handelt, erfordert der Stickstoff–Silicium-Bindungsbruch im Falle des Addukts (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ eine höhere Aktivierungsenergie. Das Oxazolidinon **47** ist im Vergleich zum Amin (*S*a)-**86** ein schwächerer LEWIS-Donor, wodurch es nur bedingt in der Lage ist, das stabilisierende Amin zu verdrängen. Entsprechend ließe sich der Reaktivitätsunterschied zwischen (*R*a,^{Si}*RS*)-**87**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (*S*a,^{Si}*RS*)-**89**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ erklären. Den beiden Siliciumkationen gemein ist ihr Unvermögen Enantioselektivität zu induzieren, was unter der Annahme der Dissoziation des chiralen Liganden nicht überrascht.

Angeregt durch den von GHOSEZ beobachteten Selektivitätsunterschied zwischen den terpenabgeleiteten Silicium-LEWIS-Säuren **43** und **44** wurden Derivate des Siliciumkations *rac*-**27**$^{+}$ mit heteroatomtragenden Substituenten synthetisiert (Kapitel 3). Zunächst wurden dabei Verbindungen untersucht, die durch einen chiralen Oxazolinrest substituiert waren (Kapitel 3.1). Bei den NMR-spektroskopischen Studien des Kations (*S*p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^{+}$ stellte sich heraus, dass das Siliciumkation intramolekular durch das Stickstoffatom des Oxazolinsubstituenten stabilisiert wird, wodurch das Ferrocen als stabilisierende Einheit ersetzt und ein Zugang zu Siliciumkationen der Art (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^{+}$ ohne ein Ferrocenrückgrat geschaffen wurde. Die Koordination der Stickstoffatome an die kationischen Siliciumzentren in (*S*p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ führte zur Bildung jeweils zweier Diastereomere. Durch den Einsatz von Acetonitril als externe LEWIS-Base konnten die thermodynamisch stabileren *anti*-Isomere allerdings in hohem Maße angereichert werden (Abbildung 6.1).



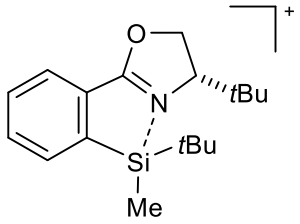
$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

dr (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*:S_p,^{C}*S*,^{Si}*R*) = 97:3

^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):

δ = 26.4, 25.4 ppm



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(^{C}*S*,^{Si}*S*)-**102**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

dr (^{C}*S*,^{Si}*S*:^{C}*S*,^{Si}*R*) = 98:2

^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):

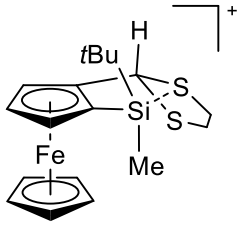
δ = 24.7, 24.2 ppm

Abbildung 6.1: Annähernd diastereomerenreine, oxazolinstabilisierte Siliciumkationen (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$ und (^{C}*S*,^{Si}*S*)-**102**$^+$.

Die Signale der Siliciumkerne der oxazolinstabilisierten Siliciumkationen (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ und (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^+$ in den ^{29}Si-NMR-Spektren lagen im Bereich von 25 ppm und waren gegenüber dem ferrocenstabilisierten *rac*-**27**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ deutlich ins Hochfeld verschoben (vgl. δ = 114.5 ppm für *rac*-**27**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$). Die Versuche ($S_p$,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ bzw. (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen einzusetzen blieben erfolglos, was sowohl für anspruchsvolle als auch für vermeintlich leichte Dien/Dienophil-Kombinationen galt (Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2). Die Bindung zwischen dem kationischen Siliciumzentrum und dem Stickstoffatom des Oxazolinsubstituenten ist demnach zu stark, um durch die Koordination einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung gebrochen zu werden. Folglich bekräftigte diese Beobachtung die Annahme, dass bei der Aktivierung eines Substratmoleküls keine pentakoordinierte Spezies am Siliciumatom durchlaufen wird.

In Anlehnung an das Strukturmotiv der oxazolinstabilisierten (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und aufbauend auf den Erfahrungen von OESTREICH mit intermediär gebildeten, schwefelstabilisierten Siliciumkationen in der Rutheniumkatalyse[133] wurden die schwefelstabilisierten Siliciumkationen (S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$ und (^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**124**$^+$–(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**127**$^+$ dargestellt (Kapitel 3.2, Abbildung 6.2). Mit Blick auf die Übertragung des Stabilisierungsmotivs auf schwefeltragende Substituenten wurden verschiedene dithiolan- und dithianstabilisierte Siliciumkationen mit Benzolrückgrat synthetisiert, um den Einfluss der verschiedenen Substitutionsmuster auf die Stabilisierung zu evaluieren. Aber auch ein planar chirales, dithiolanstabilisiertes Siliciumkation mit Ferrocenrückgrat wurde erzeugt. Aufgrund zweier Schwefelatome und eines prochiralen Acetalkohlenstoffatoms in den Substituenten führte die Koordination eines der Schwefelatome an das kationische Siliciumzentrum wiederum in der Bildung von Diastereomerengemischen. Während die Erzeugung von (S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-

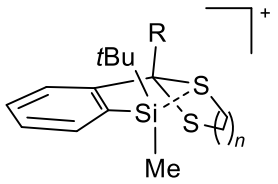
128^{+}[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ in diesem Zusammenhang praktisch unselektiv verlief, fielen (^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**124**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$–(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**127**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ mit hoher bis sehr hoher Diastereoselektivität an. Die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne in den ^{29}Si-NMR-Spektren bewegten sich in dem relativ großen Bereich von 42.3 bis 57.8 ppm, was gegenüber den Werten der oxazolinstabilisierten (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ und (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**102**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ allerdings eine klare Entschirmung bedeutet.



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

(S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

dr = 21:28:19:32
^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 50.4, 51.3, 57.3, 57.8 ppm



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

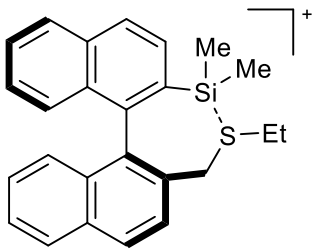
(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**124**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$
–(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**127**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

dr = 88:12–99:1
^{29}Si-NMR (1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$):
δ = 42.3–56.7 ppm

Abbildung 6.2: Schwefelstabilisierte Siliciumkationen mit einem Ferrocen- bzw. einem Benzolrückgrat (R = H, Me; *n* = 1, 2).

In Hinblick auf die katalytische Aktivität brachte der Wechsel vom Stickstoff- zum Schwefelatom als stabilisierendes Heteroatom den gewünschten Erfolg; alle schwefelstabilisierten Siliciumkationen katalysierten die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Chalkon (**65**). Der Einsatz des planar chiralen (S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ erbrachte allerdings in keinem Enantiomerenüberschuss.

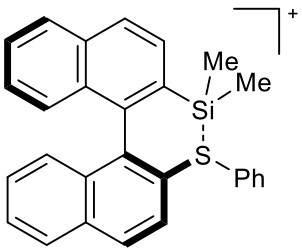
Um unnötig komplexe Stereoisomerengemische, die sich zwangsläufig aus der Wechselwirkung der Schwefelatome der cyclischen Dithioacetale mit den kationischen Siliciumzentren ergeben, zu vermeiden, wurde die Tauglichkeit einfacherer Thioether für die Stabilisierung untersucht (Kapitel 4.1). Die ethylthioetherstabilisierten Siliciumkationen *rac*-**133**$^{+}$ und *rac*-**134**$^{+}$ erwiesen sich nicht nur über einen langen Zeitraum als chemisch stabil, sie waren auch katalytisch aktiv. Dies eröffnete den Zugang zu thioetherstabilisierten Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat als chiralem Grundkörper (Kapitel 4.2 bis Kapitel 4.4). Zunächst wurden die Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^{+}$,[142] (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^{+}$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^{+}$[142] mit unterschiedlich substituierten Binaphthylrückgraten erzeugt (Abbildung 6.3).



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

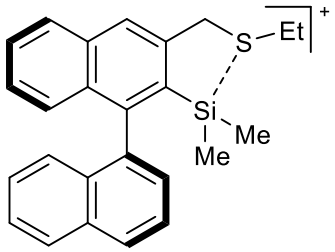
^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 32.0 ppm
siebengliedriger Ring



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 43.2 ppm
sechsgliedriger Ring



$[B(C_6F_5)_4]^-$

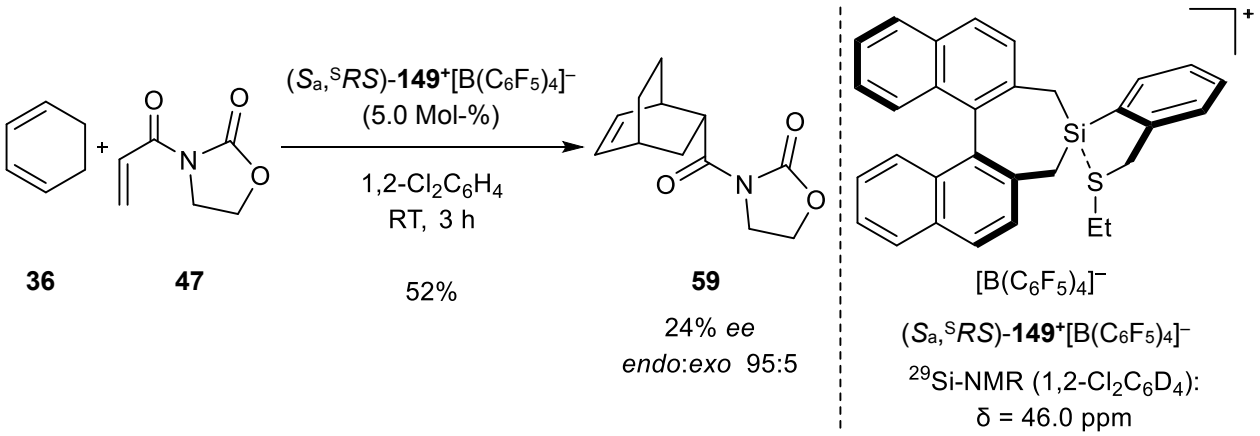
(R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

^{29}Si-NMR (1,2-$Cl_2C_6D_4$):
δ = 50.7 ppm
fünfgliedriger Ring

Abbildung 6.3: Die schwefelstabilisierten Siliciumkationen (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$,[142] (S_a,^{S}*RS*)-**145**$^+$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$.[142]

Die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne von (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$, ($S_a$,^{S}*RS*)-**145**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ in den ^{29}Si-NMR-Spektren reichten von 32.0 bis 50.7 ppm und korrelierten direkt mit der Größe der Ringe, die durch die Koordination der Schwefelatome an die kationischen Siliciumzentren entstanden. Ebenso wie alle bis *dato* untersuchten schwefelstabilisierten Siliciumkationen waren auch (S_a,^{S}*RS*)-**139**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$, ($S_a$,^{S}*RS*)-**145**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ und (R_a,^{S}*RS*)-**140**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ in der anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**36**) und Chalkon (**65**) katalytisch aktiv, jedoch wurde in keinem Fall Enantioinduktion beobachtet.

Es wurde vermutet, dass das Ausbleiben jedweder Enantioselektivität auf die freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen Siliciumatom und Binaphthylrückgrat nach Aufhebung der Schwefel–Silicium-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde sich dem Dihydrosilepinmotiv zugewandt, mit welchem HELMCHEN und JØRGENSEN bereits einen initialen Erfolg verzeichnet hatten.[107] In diesem Fall war das Siliciumatom in einen Ring eingegliedert, wodurch freie Drehbarkeit auch während der Koordination einer α,β-ungesättigten Carbonylverbindung unterbunden ist. Die Stabilisierung des entsprechenden Kations wurde durch den Benzylethylthioether als dritten Substituenten am Siliciumatom gewährleistet. Das dihydrosilepineingebettete, schwefelstabilisierte Siliciumkation (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$ wurde in gewohnter Weise erzeugt und wies eine ^{29}Si-NMR-Verschiebung des Siliciumkerns von 46.0 ppm auf (Schema 6.2).

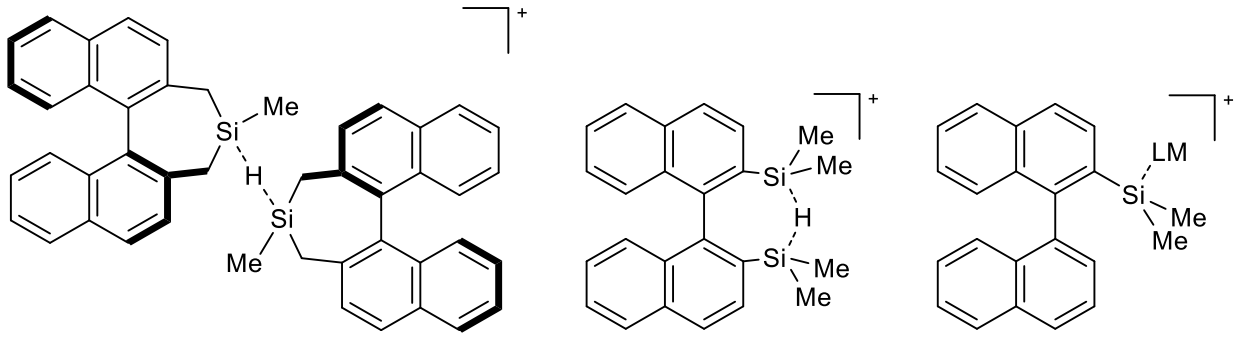


Schema 6.2: DIELS–ALDER-Reaktion von Dien **36** und Oxazolidinon **47** katalysiert durch (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$.

Der Einsatz von (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ als Katalysator in der anspruchsvollen Cycloaddition von Dien **36** mit Oxazolidinon **47** lieferte das Addukt **59** mit 24% *ee*, was die bis heute höchste Enantioselektivität in einer durch ein Siliciumkation katalysierten DIELS–ALDER-Reaktion darstellt (vgl. 10% *ee* bei Verwendung von **60**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ in der gleichen Reaktion).[107] Die kationische Silicium-LEWIS-Säure (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde darüber hinaus als Katalysator in einer ganzen Reihe weiterer Dien/Dienophil-Kombinationen eingesetzt. Zwar wurde der Enantiomerenüberschuss von 24% nicht überboten, dennoch fielen die meisten Cycloaddukte mit zumindest geringem *ee* an.

Auf diesen Resultaten aufbauend wurden erste Modifikationen des schwefelstabilisierten Siliciumkations (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$ vorgenommen (Kapitel 4.4.4). Durch die Untersuchung der Derivate (S_a,^{S}*RS*)-**168**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$–(S_a,^{S}*RS*)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde herausgefunden, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Thioethergruppe einen positiven Einfluss auf die Enantioselektivität in DIELS–ALDER-Reaktionen hat. Hingegen scheinen sterisch anspruchsvolle Substituenten am Phenylring der stabilisierenden Einheit ohne jeglichen Einfluss zu sein, sowohl in Hinblick auf Enantioinduktion als auch in Bezug auf die katalytische Aktivität.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde sich mit der Erzeugung von Siliciumkationen mit einem Binaphthylrückgrat beschäftigt, die inter- oder intramolekular durch eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung oder durch ein Lösungsmittelmolekül stabilisiert werden sollten (Kapitel 5, Abbildung 6.4).



$[B(C_6F_5)_4]^-$ $[B(C_6F_5)_4]^-$ $[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_a,S_a)-**175**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ *rac*-**179**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ *rac*-**182**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

Abbildung 6.4: Angestrebte, inter- (S_a,S_a)-**175**$^+$ bzw. intramolekulare Hydroniumionen *rac*-**179**$^+$ sowie das anvisierte, lösungsmittelstabilisierte Siliciumkation *rac*-**182**$^+$ (LM = Lösungsmittel).

Obschon Hinweise auf die erfolgreiche Bildung entsprechender Kationen vorlagen, blieben die Bemühungen jedoch insgesamt erfolglos. In keinem Fall war es möglich, ein derartig stabilisiertes Siliciumkation zu erzeugen und eindeutig zu charakterisieren.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse resultierten die umfangreichen Untersuchungen heteroatomstabilisierter Siliciumkationen in einem besseren Verständnis dieser hochreaktiven Klasse an LEWIS-Säuren. Insbesondere ist hervorzuheben, dass die chemische Verschiebung der Siliciumkerne im ^{29}Si-NMR-Spektrum keine eindeutigen Hinweise auf die LEWIS-Acidität und damit auch katalytischen Aktivität der zugrunde liegenden Silicium-LEWIS-Säure liefert. Vielmehr ist die Zugänglichkeit des LEWIS-sauren Zentrums und somit die Stabilität der Bindung zwischen dem kationischen Siliciumatom und der stabilisierenden Einheit, unabhängig ob neutral oder anionisch, entscheidend. Eine stärkere Stabilisierung ist damit nicht *per se* gleichzusetzen mit einer stärkeren Herabsetzung der LEWIS-Acidität, wie die hohe katalytische Aktivität schwefelstabilisierter Siliciumkationen beweist.

Mit dem schwefelstabilisierten (S_a,^{S}*RS*)-**149**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ gelang die Entwicklung eines potenten Katalysators sowohl für anspruchsvolle als auch einfache DIELS–ALDER-Reaktionen, der geringe, aber vielversprechende Enantioinduktion hervorbrachte. Die strukturelle Beschaffenheit dieses Katalysators erlaubt einfache Modifikationen, sowohl an der Thioethergruppe als auch am Binaphthylrückgrat, wodurch weiterführende Untersuchungen dieses Systems äußerst vielversprechend erscheinen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Alle Reaktionen wurden in zuvor im Vakuum, erzeugt durch eine Drehschieber-Vakuumpumpe, ausgeheizten Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre mittels konventioneller SCHLENK-Technik oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in ein *i*PrOH/KOH-Bad eingelegt, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und bei 120°C getrocknet. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen bzw. bei 120°C gelagerte Glasspritzen und Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden mit einem Kryostaten „EK 90“ der Fa. *Haake*, in einem Aceton bzw. Ethanol/Trockeneisbad oder in einem Eisbad durchgeführt.

Lösungsmittel

Dichlormethan (CH_2Cl_2), Diethylether (Et_2O), 1,2-Dichlorbenzol ($1,2\text{-}Cl_2C_6H_4$) und *n*-Pentan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde über KOH abdestilliert, anschließend unter Stickstoffatmosphäre über Kalium am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Toluol wurde über Natrium und *n*-Hexan über Kalium unter Stickstoffatmosphäre erhitzt und abdestilliert. Wurde Wasser (H_2O) als Lösungsmittel verwendet, wurde es einem Wasserleitungsnetz für deionisiertes Wasser entnommen. Die zur Extraktion und Flashchromatografie verwendeten technischen Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Cyclohexan, Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Essigsäureethylester wurden zuvor unter vermindertem Druck destilliert. Für die Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC) wurden Lösungsmittel entsprechenden Reinheitsgrades verwendet: *n*-Heptan (Fa. *Sigma-Aldrich*), Isopropanol (*i*PrOH, Fa. *Sigma-Aldrich*), Acetonitril (MeCN, Fa. *Sigma-Aldrich*) sowie doppelt deionisiertes Wasser (Fa. *Sigma-Aldrich*).

Destillation

Destillationen wurden üblicherweise mit Mikrodestillationsapparaturen über eine 10 cm-VIGREUX-Kolonne durchgeführt. Für Vakuumdestillationen wurden folgende Vakuumquellen eingesetzt:

- Regelbarer Pumpenstand mit einer Membranpumpe der Fa. *Vacuubrand* (Minimaldruck mit angeschlossener Apparatur etwa 15 mbar).
- Ölpumpenvakuum am Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler mit einer Vakuumpumpe des Typs RZ6 der Fa. *Vacuubrand* (Druck mit angeschlossener Apparatur etwa 1×10^{-1} mbar).

Physikalische Daten

Siedepunkte (Sdp.) wurden am Destillationskopf gemessen und sind nicht korrigiert. Bei Angabe eines Drucks wurde dieser direkt über das angeschlossene Manometer bestimmt.

Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Fa. *Stuart Scientific* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatografie

Qualitative Dünnschichtchromatografie (DC) wurde auf Glasplatten beschichtet mit Kieselgel 60 F_{254} der Fa. *Merck KGaA* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach verschiedenen Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht (λ = 254 nm) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $KMnO_4$ (3 g), K_2CO_3 (20 g) und KOH (0.3 g) in deionisiertem H_2O (300 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

Als stationäre Phase für die **Flashchromatografie** wurde Kieselgel 60 der Fa. *Grace GmbH* mit einer Korngröße von 40–63 µm, 230–400 mesh, ASTM verwendet. Bei der Durchführung der Flashchromatografie wurde die mobile Phase mit einem Stickstoffstrom durch die stationäre Phase mit einem Druck von maximal 0.5 bar gedrückt. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(h × d, A:B = a:b, C, D, #n–m)“ angegeben, wobei h die Füllhöhe und d der Säulendurchmesser an stationärer Phase ist. A und B gibt die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und a:b deren Volumenverhältnis an. C ist das Vorlaufvolumen, D die Fraktionsgröße in mL und #n–m entspricht den Fraktionsnummern, in welchen sich die jeweilige Substanz befand.

Analytische **Gaschromatografie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatografen des Typs GC-17A der Fa. *Shimadzu*, ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs FS-SE-54 der Fa. *CS-Chromatographie Service* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 µm), oder des Typs 7820A der Fa. *Agilent Technologies*, ausgestattet mit einer Kapillarsäule HP-5 der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 µm) oder IVAdex-1 der Fa. *IVA Analysentechnik GmbH & Co. KG* (Länge: 25 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 µm), durchgeführt. Zur Analyse wurden folgende Methoden verwendet:

- Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C für 1 min, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.
- Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C für 1 min, Heizrate: 5°C/min, Endtemperatur: 115°C für 30 min.
- Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 80 min.
- Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 200 min.

Analytische Trennungen per **Hochleistungsflüssigkeitschromatografie** (HPLC) wurden an einer analytischen HPLC-Anlage Series 1200 oder Infinity 1290 der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt. Als chirale stationäre Phasen wurden eingesetzt:

- Daicel Chiralcel AD-H (Normalphase)
- Daicel Chiralcel OD-H (Normalphase)

Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* an den Geräten AV 400, AV 500 und AV 700 der Fa. *Bruker*. Für luftempfindliche Substanzen wurden entweder NMR-Röhrchen mit einem YOUNG-Hahn oder mit einem Schraubgewindedeckel mit PTFE/Silikon-Septum verwendet. Als Lösungsmittel dienten $CDCl_3$ (Fa. *Eurisotop*), C_6D_6 (Fa. *Eurisotop*) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (Fa. *Deutero GmbH*). Die

angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^{1}H-NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im $CDCl_3$ enthaltenen $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm), des im C_6D_6 enthaltenen C_6D_5H (δ = 7.16 ppm) und des im 1,2-$Cl_2C_6D_4$ enthaltenen 1,2-$Cl_2C_6D_3H$ (δ = 6.94 ppm) kalibriert. Die ^{13}C-NMR-Spektren sind auf den mittleren Peak des deuteriumgekoppelten ^{13}C-Tripletts des $CDCl_3$ (δ = 77.16 ppm), des C_6D_6 (δ = 128.06 ppm) und des ^{13}C-Singuletts des 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (δ = 132.4 ppm) kalibriert.[155] Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^{1}H-NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale) geräteintern referenziert. Dieses Verfahren entspricht der IUPAC-Empfehlung von 2001.[156] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett) und m_c (zentrosymmetrisches Multiplett), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Steht ein „br“ vor einer dieser Bezeichnungen, handelt es sich um ein breites Signal. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalmittelpunkt und bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Kopplungskonstanten in den ^{1}H-NMR-Spektren wurden jeweils über alle auftretenden Werte in dem Signal des betreffenden H-Atoms gemittelt; die entsprechenden Werte des Kopplungspartners wurden nicht zusätzlich berücksichtigt, weshalb unterschiedliche Werte für die Kopplung zweier Wasserstoffatome auftreten können. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch ^{13}C{^{1}H}-DEPT oder ^{13}C{^{1}H}-APT und Korrelationsspektren wie ^{1}H,^{1}H-COSY, ^{1}H,^{13}C-HSQC (oder auch ^{1}H,^{13}C-HMQC), ^{1}H,^{13}C-HMBC sowie ^{1}H,^{29}Si-HMQC vorgenommen. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen („*“, „**“, „***“, ^{4}*,… ^{10}*) gekennzeichnet und können untereinander vertauscht werden, wobei teilweise lediglich Integration und eventuelle Signalaufspaltung mit ablesbaren Kopplungskonstanten angegeben wurden. Die Bezeichnung „Ar“ bezieht sich auf nicht näher zugeordnete Protonen oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Die Bezeichnung „Fc“ bezieht sich auf nicht näher zugeordnete Protonen oder Kohlenstoffatome einer Ferroceneinheit. Der Index "$_{quart}$" in der Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren steht für "quartär" und bezeichnet nicht weiter zugeordnete quartäre Kohlenstoffatome. Die diastereotopen Protonen von AB-Signalen werden mit „A“ und „B“ bezeichnet, wobei „A“ für das ins Hochfeld verschobene und „B“ für das ins Tieffeld verschobene Proton steht. Bei der Auswertung von Diastereomerengemischen erfolgte die Integration auf das

[155] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[156] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

Hauptmengendiastereomer. Aus diesem Grund und aufgrund von Signalüberlappungen wurden für einige Signale ungerade Integrale angegeben.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am Institut für Chemie, Technische Universität Berlin durchgeführt. Hierbei wurden die Molekülmassen mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) durch Elektronenstoßionisation (EI) an dem Gerät Finnigan MAT 95S sowie durch Elektrosprayionisation (ESI) oder durch chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) am Gerät Orbitrap LTQ XL der Fa. *Thermo Scientific* bestimmt. Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist bei der Beschreibung der Experimente angegeben. Auf eine detaillierte Angabe der Fragmentierung wurde verzichtet und lediglich der Molekülionenpeak oder charakteristische Molekülfragmente berücksichtigt.

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent Technologies* gemessen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen. In der Auswertung erfolgt die Angabe der charakteristischen Banden der entsprechenden Verbindung in Wellenzahl [cm^{-1}], wobei für die Angabe der Bandenintensität die Abkürzungen w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark) und br (breit) verwendet wurden.

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden vom Messzentrum für anorganische und organische Chemie am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin an einem Gerät des Typs Flash EA 1112 Organic Elemental Analyzer der Fa. *Thermo* durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von der Abteilung für Kristallstrukturbestimmung am Institut für Chemie, Technische Universität Berlin durchgeführt. Hierbei wurde ein *Agilent SuperNova* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und grafitmonochromatischer Cu-K_α-Strahlung (λ = 1.5418 Å) verwendet. Geeignete Kristalle wurden mit

Perfluorpolyalkylether-Öl auf einem Glasfaden befestigt und während der Messung auf 150 K gekühlt.

Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen und Diastereomerenverhältnissen

Enantiomerenüberschüsse (ee) wurden mittels HPLC an chiraler stationärer Phase oder gaschromatografischer Analyse an chiraler stationärer Phase bestimmt. Die Diastereomerenverhältnisse (dr) wurden durch Integration geeigneter basisliniengetrennter Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren bestimmt.

Drehwerte

Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurden mit einem Polatronic H532 der Fa. *Schmidt+Haensch* bestimmt. Die Analyten wurden als Lösung in $CHCl_3$ in 1 dm-Küvetten vermessen. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_\lambda^\vartheta$ wurden nach folgender Formel berechnet:

$$[\alpha]_\lambda^\vartheta = \frac{[\alpha] \times 100}{c \times d}$$

Hier ist λ die Wellenlänge in nm, ϑ die Messtemperatur in °C, [α] der am Polarimeter ermittelte Drehwert, *c* die Konzentration in g/100 mL und d die Länge der Messküvette in dm. Die Verwendung der Natrium-D-Linie (λ = 589 nm) als Lichtquelle ist mit „$_D$“ gekennzeichnet.

Software

Die Aufnahme und Auswertung von GC-Daten erfolgte mit dem Programm GCsolution Analysis (Version 2.41.00) der Fa. *Shimdazu* sowie mit dem Programm EZChrom Elite Compact (Version 3.3.2 SP2) Fa. *Agilent Technologies*. NMR-spektroskopische Daten wurden mit Topspin 3.2 der Fa. *Bruker* gemessen und ausgewertet. Das Programm Mass++ 2.4.0 der Firmen *Shimadzu Corporation* und *Eisai Co., Ltd.* wurde zur Analyse von EI-, ESI- und APCI-Daten verwendet. Die Aufnahme und Auswertung von HPLC-Daten erfolgte mit dem Programm ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Aufnahme und Auswertung von IR-Spektren wurden Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde zur Datensammlung das Programm CrysAlis CCD verwendet, für

die Zelloptimierung und Datenkomprimierung das Programm CrysAlis PRO.[157] Das Programm SHELXS-97[158] diente zur Strukturlösung und SHELXL-97[159] wurde für die Optimierung der Struktur verwendet. Die Position der Wasserstoffatome wurde berechnet und deren Temperaturfakturen isotrop verfeinert. Zur grafischen Darstellung wurden die Programme Ortep-3[160] und POV-Ray[161] angewendet. Die Erstellung von Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw 14.0 der Fa. *CambridgeSoft*. Zur Literaturverwaltung wurde Citavi 4 der Fa. *Swiss Academic Software GmbH* verwendet. Diese Arbeit wurde mit Microsoft Office 2013 der Fa. *Microsoft* erstellt.

Reagenzien

Acetonitril	Fa. *Sigma-Aldrich*
Acetophenon	Fa. *Fluka*
Acrylsäuremethylester	Fa. *Acros*
Benzophenon	Fa. *Acros*
Benzoylchlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Benzylamin	Fa. *ABCR*
Benzylidenacetophenon	Fa. *Sigma-Aldrich*
(S_a)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol [(S_a)-BINOL]	Fa. *RCA*
rac-(±)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin [*rac*-BINAP]	Fa. *Alfa Aesar*
[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)-Chlorid	Fa. *ABCR*
Brom	Fa. *Merck*
2'-Bromacetophenon	Fa. *Alfa Aesar*
2-Brombenzaldehyd	Fa. *Fluka*
1-Brom-2-(brommethyl)benzol	eigene Abfüllung
N-Bromsuccinimid	Fa. *Merck*
n-Butyllithium, Lösung in Hexanfraktion	Fa. *Sigma-Aldrich*
tert-Butyllithium, Lösung in *n*-Pentan	Fa. *Sigma-Aldrich*

[157] Agilent CrysAlis PRO, **2014**, Agilent Technologies, Yarnton, UK.
[158] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1990**, *46*, 467–473.
[159] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122.
[160] L. J. Farrugia *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
[161] Persistence of Vision Pty. Ltd. http://povray.org.

tert-Butylthiol	Fa. *Sigma-Aldrich*
4-*tert*-Butyltoluol	Fa. *TCI*
Cäsiumcarbonat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Chlorameisensäureethylester	Fa. *Fluka*
Chlordiisopropylsilan	Fa. *ABCR*
Chlordimethylsilan	Fa. *Sigma-Aldrich*
Crotonaldehyd	Fa. *Merck*
Cyclohexa-1,3-dien	Fa. *ABCR*
Cyclohex-2-enon	Fa. *Sigma-Aldrich*
Cyclopent-2-enon	Fa. *Sigma-Aldrich*
(S_a)-(–)-2,2'-**D**iamino-1,1'-binaphthalin	Fa. *Carbolution*
Dibenzoylperoxid	Fa. *ABCR*
Dichlordiethoxysilan	Fa. *ABCR*
Dichlormethylsilan	Fa. *Sigma-Aldrich*
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan	Fa. *Sigma-Aldrich*
Dicyclopentadien	Fa. *Sigma-Aldrich*
Diisobutylaluminiumhydrid, Lösung in Toluol	Fa. *Acros*
Diphenyldisulfid	Fa. *Merck*
Eisen-Pulver	eigene Abfüllung
Ethan-1,2-dithiol	Fa. *Sigma-Aldrich*
Ethanthiol	Fa. *Sigma-Aldrich*
Ethyldiisopropylamin	Fa. *ABCR*
Ferrocen	Fa. *Alfa Aesar*
Iod	Fa. *Sigma-Aldrich*
Kalium-*tert*-butanolat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Kaliumcarbonat	Fa. *Sigma-Aldrich*

Kaliumiodid	Fa. *ABCR*
(^{C}S)-*tert*-**L**eucin	Fa. *Degussa*
Lithiumaluminiumhydrid	Fa. *ABCR*
(1*R*,2*S*,5*R*)-**M**enthyl-(–)-(^{S}S)-*para*-toluolsulfinat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Methyliodid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Methylmagnesiumbromid, Lösung in Diethylether	Fa. *Acros*
Natriumnitrit	Fa. *Sigma-Aldrich*
Natriumsulfat-decahydrat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Palladium auf Aktivkohle	Fa. *Sigma-Aldrich*
Palladium(II)-Acetat	Fa. *ABCR*
Propan-1,3-dithiol	Fa. *Sigma-Aldrich*
Pyridin	Fa. *Alfa Aesar*
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Fa. *Sigma-Aldrich*
N,*N*,*N*‘,*N*‘-Tetramethylethylendiamin (TMEDA)	Fa. *Sigma-Aldrich*
Thionylchlorid	eigene Abfüllung
para-Toluolsulfonsäurechlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Triethylamin	Fa. *Sigma-Aldrich*
Triethylphosphinoxid	Fa. *ABCR*
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	Fa. *ABCR*
Trimethylaluminium, Lösung in Toluol	Fa. *Sigma-Aldrich*
Zimtaldehyd	Fa. *ABCR*
Zink(II)-Cyanid	Fa. *Sigma-Aldrich*

Literaturbekannte Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: 3-Acryloyloxazolidin-2-on (**47**)[162] und Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (**4**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$).[163]

Vorliegende Verbindungen wurden zur Verfügung gestellt: 1-Brom-2-(brommethyl)benzol (**129**),[164] 2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthalin (*rac*-**176**),[165]

Nomenklatur

Die Benennung der Verbindungen wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen, obschon diese weitgehend berücksichtigt wurden.

[162] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 30–36.
[163] a) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2559–2565; b) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.
[164] S. Rendler, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.
[165] J. Mohr, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, **2012**.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

Die Substrat- und Lösungsmittelmengen sowie Reaktionsdauern für die Durchführung der Reaktionen sind den einzelnen Reaktionsvorschriften zu entnehmen. Die Allgemeinen Arbeitsvorschriften wurden in Ausnahmefällen geringfügig abgewandelt. Reaktionskontrollen, insbesondere der katalytischen Umsetzungen, wurden üblicherweise durch analytische Gaschromatografie vorgenommen. Alternativ wurde qualitative Dünnschichtchromatografie oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie verwendet. Für die gaschromatografische Analyse wurde mit einer Spritze eine kleine Menge der Reaktionsmischung (0.1–0.2 mL) entnommen und diese über eine kleine Kieselgelsäule (3 × 0.5 cm, Pasteurpipette) mit einem geeigneten Lösungsmittel (2 mL) in ein Probengläschen gespült. Für die NMR-spektroskopische Analyse wurde die Probe der Reaktionsmischung (0.1–0.2 mL) mit Wasser versetzt, die Phasen getrennt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in deuteriertem Lösungsmittel (0.6 mL) aufgenommen.

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung intermolekular stabilisierter Siliciumkationen (AAV 1)

In einer Glovebox wird eine Lösung des entsprechenden Hydrosilans (1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wird für 1–30 min gerührt und anschließend mit einer Lösung der entsprechenden LEWIS-Base (1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wird die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur siliciumkationen-katalysierten DIELS–ALDER-Reaktion (AAV 2)

In einer Glovebox wird in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuum-Doppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz

4$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wird in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus dem entsprechenden Hydrosilan (5.5 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 1–30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung des Diens (2.1 Äquiv.), des Dienophils (1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wird für die angegebene Dauer bei der angegebenen Reaktionstemperatur (0°C bis Raumtemperatur) gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (1 ×) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase liefert die DIELS–ALDER-Produkte.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung intramolekular stabilisierter Siliciumkationen (AAV 3)

In einer Glovebox wird eine Lösung des entsprechenden Hydrosilans (1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (1.0–1.1 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wird für 1–30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dithioacetal-substituierter Phenylbromide (AAV 4)

In Anlehnung an die Vorschrift von FIROUZABADI und IRANPOOR[135] werden Ethan-1,2-dithiol (1.2 Äquiv.) oder Propan-1,3-dithiol (1.2–2.0 Äquiv.) und Iod (10 Mol-%) zu einer Lösung der entsprechenden Carbonylverbindung (1.0 Äquiv.) und Chloroform (0.20–0.23M) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2–15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (1 ×) gewaschen, über

Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase oder Umkristallisation aus Ethanol liefern die Dithioacetale.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dithioacetal-substituierter Phenylsilane (AAV 5)

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wird zu einer Lösung aus den entsprechenden Bromiden (1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (0.10–0.11M) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 1.29–1.30 Äquiv.) getropft. Nach 1 h Rühren bei –78°C wird das Reaktionsgemisch mit einer Lösung aus *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 1.83–2.00 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (0.36–0.51M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2–15 h gerührt, während es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird mit *tert*-Butylmethylether verdünnt und mit deionisiertem Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (1 ×) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase liefert die dithioacetalsubstituierten Hydrosilane.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen werden die Hydrosilane mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck getrocknet (3 ×).

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dihydrosilepin-eingebetteter Hydrosilane (AAV 6)

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wird zu einer Lösung des entsprechenden Thioethers (1.0–1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (0.03–0.04M) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.2–2.9M in Hexanfraktion, 1.0–1.1 Äquiv.) getropft und die Reaktionslösung für 1 h bei –78°C gerührt. Anschließend wird eine auf –78°C gekühlte Lösung des Dihydrosilepins (S_a)-**147** und Tetrahydrofuran (0.11M) zügig zugetropft, die Reaktionsmischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3–4 x) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (1 ×) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan-Gemischen als mobile Phase liefert die dihydrosilepineingebetteten Hydrosilane.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen werden die Hydrosilane mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck getrocknet (3 ×).

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Thioethern (AAV 7)

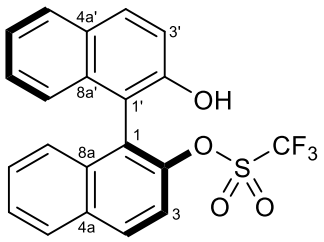
In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden das entsprechende Benzylbromid (1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (2.0 Äquiv.) und Ethanol (0.2–0.5M) vorgelegt. Das entsprechende Thiol (2.0 Äquiv.) wird zu der Reaktionslösung getropft und das Gemisch für 15 h bei 45°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt, mit deionisiertem Wasser versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2–4 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 1 ×) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (1 ×) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan-Gemischen als mobile Phase liefert die Thioether.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 LEWIS-Basen-koordinierte Siliciumkationen

3.1.1 Synthese chiraler Stickstoff-LEWIS-Basen

3.1.1.1 (S_a)-2'-Hydroxy-1,1'-binaphthalin-2-yltrifluormethansulfonat [(S_a)-76]



(S_a)-**76**

$C_{21}H_{13}F_3O_4S$
M = 418.39 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**, 2.0 g, 7.0 mmol, 1.0 Äquiv.] in Dichlormethan (10 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden nacheinander Pyridin (0.85 mL, 0.83 g, 11 mmol, 1.5 Äquiv.) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.3 mL, 2.2 g, 7.7 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 16 h gerührt und die Lösungsmittel wurden anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 1:1, 25 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #31–64) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**76** (1.9 g, 4.6 mmol, 65%) als gelbliches Harz.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Dichlormethan = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 26.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 4.53 (s, 1H, 2'-OH), 6.93 (m_c, 1H, H-7'), 6.99 (m_c, 1H, H-3'), 7.02 (m_c, 1H, H-7), 7.06–7.10 (m, 2H, H-6', H-8'), 7.13 (m_c, 1H, H-6), 7.32 (m_c, 1H, H-3), 7.38 (m_c, 1H, H-8), 7.46 (m_c, 1H, H-4), 7.51 (m_c, 1H, H-5'), 7.60 (m_c, 2H, H-4', H-5).

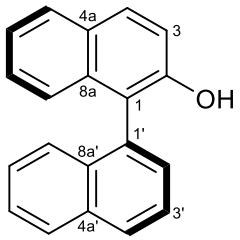
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 112.5 (C-1'), 118.2 (C-3'), 118.8 (q, $^1J_{C,F}$ = 319.8 Hz, CF_3), 120.1 (C-3), 124.0 (C-6'), 124.6 (C-8'), 126.0 (C-1), 127.0 (C-8), 127.4 (C-6)*, 127.5 (C-7)*, 128.3 (C-7')**, 128.4 (C-5)**, 128.6 (C-5'), 129.5 (C-4a'), 131.4 (C-4), 131.6 (C-4'), 133.1 (C-4a), 133.8 (C-8a')***, 133.9 (C-8a)***, 146.5 (C-2), 152.4 (C-2').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3546 (w), 3061 (w), 1621 (m), 1596 (m), 1416 (s), 1345 (m), 1203 (s), 1133 (s), 1066 (m), 973 (m), 930 (s), 808(s), 746 (s), 675 (m).

APCI-MS für $C_{21}H_{13}F_3O_4S$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	418.0487
	gef.	418.0476

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[143c]

3.1.1.2 (R_a)-1,1'-Binaphthalin-2-ol [(R_a)-77]



(R_a)-**77**
$C_{20}H_{14}O$
M = 270.33 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde Palladium auf Aktivkohle (10 Gew.-%, 0.48 g, 0.45 mmol, 10 Mol-%) in Methanol (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde nacheinander mit Ethyldiisopropylamin (1.5 mL, 1.2 g, 9.1 mmol, 2.0 Äquiv.) und dem Monotriflat (S_a)-**76** (1.9 g, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoffballon) für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite® filtriert und der Rückstand

mit Essigsäureethylester gewaschen. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1, 25 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #5–23) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**77** (1.0 g, 3.8 mmol, 85%) als weißen Feststoff.

Smp.: 170–172°C (Cyclohexan:Essigsäureethylester).

R_f = 0.33 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1).

GC (HP-5): t_R = 25.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.93 (s, 1H, 2-OH), 7.13 (m_c, 1H, H-8), 7.22–7.29 (m, 1H, H-7), 7.31–7.39 (m, 3H, H-3, H-6, H-7'), 7.40–7.44 (m, 1H, H-8'), 7.52–7.59 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.67 (m_c, 1H, H-3'), 7.89 (m_c, 1H, H-5), 7.93 (m_c, 1H, H-4), 8.00 (m_c, 1H, H-5'), 8.04 (m_c, 1H, H-4').

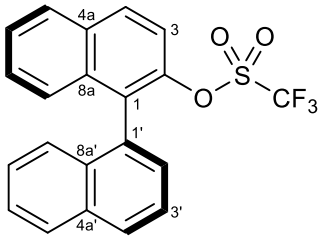
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 117.6 (C-3), 118.9 (C-1), 123.5 (C-6), 125.1 (C-8), 125.9 (C-3'), 126.2 (C-8'), 126.7 (C-6', C-7), 127.0 (C-7'), 128.2 (C-5), 128.6 (C-5'), 129.1 (C-4a), 129.4 (C-4'), 129.8 (C-4), 130.0 (C-2'), 131.6 (C-1'), 133.0 (C-8a'), 134.0 (C-8a), 134.4 (C-4a'), 151.1 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3542 (br), 1617 (m), 1589 (m), 1501 (m), 1467 (w), 1437 (w), 1383 (m), 1346 (w), 1269 (m), 1253 (m), 1187 (m), 1164 (w), 1142 (m), 1124 (m), 1013 (w), 970 (m), 937 (w), 802 (s), 779 (s), 751 (s), 723 (m), 680 (m).

APCI-MS für $C_{20}H_{14}O$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	270.1039
	gef.	270.1038

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[115a]

3.1.1.3 (R_a)-1,1'-Binaphthalin-2-yltrifluormethansulfonat [(R_a)-78]



(R_a)-**78**

$C_{21}H_{13}F_3O_3S$
M = 402.39 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde der Alkohol (R_a)-**77** (1.0 g, 3.7 mmol, 1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden nacheinander Pyridin (0.45 mL, 0.44 g, 5.6 mmol, 1.5 Äquiv.) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.69 mL, 1.6 g, 4.1 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1, 15 × 3 cm, 100 mL Vorlauf, 15 mL, #4–15) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**78** (1.5 g, 3.7 mmol, 99%) als gelbliches Harz.

R_f = 0.43 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1).

GC (HP-5): t_R = 24.9 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 6.91 (m_c, 1H, H-7), 7.01 (m_c, 1H, H-6')*. 7.12 (m_c, 1H, H-7')*, 7.18 (m_c, 1H, H-6), 7.25–7.33 (m, 3H, H-Ar), 7.34–7.38 (m, 2H, H-3, H-Ar), 7.47 (m_c, 1H, H-4), 7.52 (m_c, 1H, H-5), 7.66 (m_c, 1H, H-Ar), 7.71 (m_c, 1H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 118.8 (q, $^1J_{C,F}$ = 321.1 Hz, CF_3), 119.8 (C-3), 125.6 (C-Ar), 126.0 (C-6')*, 126.4 (C-Ar), 126.9 (2C, C-Ar), 127.1 (C-7')*, 127.4 (C-Ar), 127.8 (C-7),

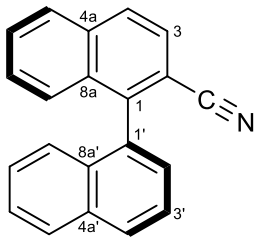
128.3 (C-5), 128.7 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 130.6 (C-4), 131.0 (C_{quart}-Ar), 132.8 (C_{quart}-Ar), 132.9 (C_{quart}-Ar), 134.1 (C_{quart}-Ar), 134.3 (C-8a), 145.3 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3063 (w), 1623 (w), 1590 (w), 1418 (s), 1380 (m), 1203 (s), 1132 (s), 1074 (m), 1045 (m), 938 (s), 830 (s), 801 (s), 771 (s), 750 (s), 685 (m).

APCI-MS für $C_{21}H_{13}F_3O_3S$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 402.0537

gef. 402.0537

3.1.1.4 (R_a)-1,1'-Binaphthalin-2-carbonitril [(R_a)-79]



(R_a)-**79**

$C_{21}H_{13}N$

M = 279.34 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurden Triflat (R_a)-**78** (0.50 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.14 g, 0.12 mmol, 10 Mol-%) und Zink(II)-Cyanid (0.18 g, 1.5 mmol, 1.2 Äquiv.) in *N*,*N*-Dimethylformamid (2 mL) suspendiert und das Reaktionsgemisch für 23 h auf 140°C erhitzt. Das Gemisch wurde mit Essigsäureethylester (20 mL) verdünnt und nacheinander mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 × 20 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (2 × 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel wurden bei vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1, 25 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–16) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**79** (0.22 g, 0.80 mmol, 65%) als gelblichen Feststoff.

Vor der Verwendung mit Siliciumkationen wurde (R_a)-**79** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Smp.: 128–131°C (Benzol).

R_f = 0.29 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 27.0 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 7.13–7.21 (m, 1H, H-Ar), 7.29–7.35 (m, 1H, H-6), 7.35–7.42 (m, 2H, H-Ar), 7.47–7.58 (m, 2H, H-2', H-Ar)*, 7.59–7.71 (m, 2H, H-Ar), 7.76–7.83 (m, 1H, H-4), 7.94–8.01 (m, 2H, H-Ar), 8.01–8.10 (m, 2H, H-3, H-8)*.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 111.2 (CN), 118.6 (C_{quart}-Ar) , 125.5 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.3 (C-6), 126.8 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.9 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 132.4 (C-4a), 132.6 (C_{quart}-Ar), 133.8 (C_{quart}-Ar), 134.2 (C_{quart}-Ar), 134.8 (C-8a), 145.2 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3060 (w), 2222 (vs), 1591 (w), 1503 (m), 1370 (m), 1329 (m), 1259 (m), 1026 (w), 950 (m), 821 (s), 803 (s), 773 (s), 745 (s), 681 (m).

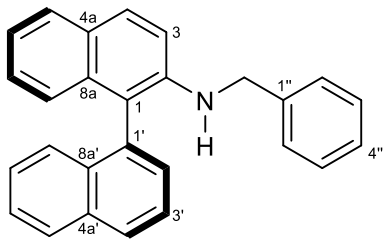
APCI-MS für $C_{21}H_{14}N$ $[(M+H)^+]^+$:	ber.	280.1126
	gef.	280.1123

$[\alpha]_D^{20}$ = 92.0 (*c* = 3.52, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[166]

[166] Y. L. Tnay, C. Chen, Y. Y. Chua, L. Zhang, S. Chiba, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3550–3553.

3.1.1.5 (R_a)-*N*-Benzyl-1,1'-binaphthalin-2-amin [(R_a)-80]



(R_a)-**80**

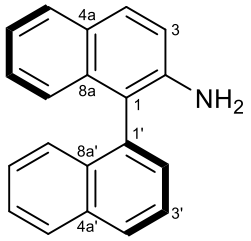
$C_{27}H_{21}N$
M = 359.47 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurden Triflat (R_a)-**78** (0.72 g, 1.8 mmol, 1.0 Äquiv.), Palladium(II)-Acetat (0.10 g, 0.45 mmol, 0.25 Äquiv.), Cäsiumcarbonat (1.6 g, 5.0 mmol, 2.8 Äquiv.), *rac*-BINAP (0.21 g, 0.54 mmol, 30 Mol-%) und Benzylamin (2.0 mL, 1.9 g, 18 mmol, 10 Äquiv.) in Toluol (7 mL) suspendiert und das Reaktionsgemisch für 4 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch über Celite® filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 25 × 3.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #24–44) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**80** (0.34 g, 0.96 mmol, 53%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.29 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.00 (m_c, 1H, NH), 4.39 (m_c, 2H, CH_2), 6.94 (m_c, 1H, H-Ar), 7.11–7.25 (m, 8H, H-Ar), 7.33 (m_c, 1H, H-Ar), 7.42 (m_c, 1H, H-Ar), 7.47–7.54 (m, 2H, H-Ar), 7.65 (m_c, 1H, H-Ar), 7.75 (m_c, 1H, H-Ar), 7.80 (m_c, 1H, H-Ar), 7.96 (m_c, 1H, H-Ar), 7.98 (m_c, 1H, H-Ar).

3.1.1.6 (R_a)-1,1'-Binaphthalin-2-amin [(R_a)-81]



(R_a)-**81**

$C_{20}H_{15}N$
M = 269.35 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurden Palladium auf Aktivkohle (10 Gew.-%, 0.10 g, 95 µmol, 10 Mol-%) und Benzylamin (R_a)-**80** (0.34 g, 0.95 mmol, 1.0 Äquiv.) in Essigsäureethylester (15 mL) suspendiert und unter Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoffballon) für 16 h bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Umkristallisation (Cyclohexan/Dichlormethan) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**81** (0.19 g, 0.71 mmol, 75%) als weißen Feststoff.

Smp.: 205–207°C (Cyclohexan/Dichlormethan).

GC (HP-5): t_R = 26.8 min.

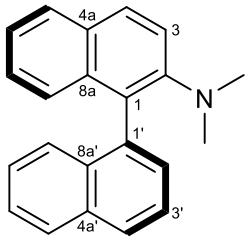
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 2.94 (br s, 2H, NH_2), 6.68 (m_c, 1H, H-3), 6.99–7.07 (m, 2H, H-Ar), 7.10 (m_c, 1H, H-Ar), 7.18 (m_c, 1H, H-Ar), 7.24 (m_c, 1H, H-Ar), 7.32–7.37 (m, 2H, H-Ar), 7.55 (m_c, 1H, H-Ar), 7.63 (m_c, 1H, H-4), 7.69 (m_c, 1H, H-Ar), 7.71–7.77 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 117.2 (C_{quart}-Ar), 118.2 (C-3), 122.4 (C-Ar), 124.9 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 128.3 (C-5), 128.5 (C_{quart}-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 133.2 (C_{quart}-Ar), 134.8 (C_{quart}-Ar), 135.2 (C-8a), 135.6 (C_{quart}-Ar), 142.5 (C-2).

APCI-MS für $C_{20}H_{16}N$ [$(M+H)^+$]: ber. 270.1283

gef. 270.1280

3.1.1.7 (R_a)-*N*,*N*-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2-amin [(R_a)-82]



(R_a)-**82**

$C_{22}H_{19}N$
M = 297.40 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurden Amin (R_a)-**81** (0.19 g, 0.71 mmol, 1.0 Äquiv.), Methyliodid (0.13 mL, 0.30 g, 2.1 mmol, 3.0 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (0.21 g, 1.6 mmol, 2.2 Äquiv.) in *N*,*N*-Dimethylformamid (2 mL) suspendiert und das Gemisch für 10 min mit einem Stickstoffstrom gespült. Die Suspension wurde für 15 h bei 50°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit *tert*-Butylmethylether (20 mL) verdünnt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend nacheinander mit deionisiertem Wasser (2 × 20 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1) lieferte die Titelverbindung (R_a)-**82** (0.16 g, 0.55 mmol, 78%) als gelblichen Feststoff.

Vor der Verwendung mit Siliciumkationen wurde (R_a)-**82** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Smp.: 142–145°C (Benzol).

GC (HP-5): t_R = 26.0 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.53 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 7.09–7.23 (m, 2H, H-7, H-Ar), 7.27–7.36 (m, 2H, H-Ar), 7.37–7.44 (m, 1H, H-Ar), 7.45–7.58 (m, 3H, H-Ar), 7.63 (m_c, 1H, H-Ar), 7.85 (m_c, 1H, H-5), 7.90–8.01 (m, 3H, H-4, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 44.0 ($N(CH_3)_2$), 119.9 (C-Ar), 123.7 (2C, C-Ar), 125.7 (2C, C-Ar), 125.8 (2C, C-Ar), 125.9 (C-Ar), 126.1 (C-4)*, 127.6 (C-Ar), 127.8 (C-5), 127.9 (C_{quart}-Ar), 128.9 (C-Ar), 129.1 (C-7)*, 129.8 (C_{quart}-Ar), 133.2 (C_{quart}-Ar), 133.9 (C_{quart}-Ar), 134.4 (C-8a), 137.3 (C_{quart}-Ar), 150.0 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2958 (w), 2832 (w), 2794 (w), 1618 (m), 1594 (m), 1503 (m), 1475 (m), 1451 (m), 1366 (m), 1332 (m), 1255 (w), 1202 (w), 1171 (w), 1129 (m), 1074 (w), 1045 (w), 985 (m), 820 (s), 779 (s), 750 (s), 689 (m).

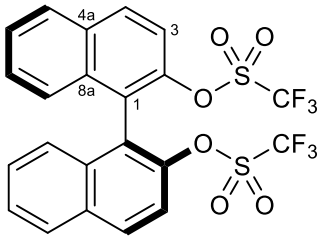
APCI-MS für $C_{22}H_{20}N$ [$(M+H)^+$]:	ber.	298.1596
	gef.	298.1592

$[\alpha]_D^{20}$ = 5.2 (*c* = 3.17, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[167]

[167] D. Schaarschmidt, M. Grumbt, A. Hildebrandt, H. Lang, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6676–6685.

3.1.1.8 (S_a)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis(trifluormethansulfonat) [(S_a)-83]



(S_a)-**83**

$C_{22}H_{12}F_6O_6S_2$
M = 550.44 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurden zu einer Lösung aus (S_a)-BINOL [(S_a)-**75**, 5.0 g, 18 mmol, 1.0 Äquiv.] und Dichlormethan (25 mL) bei 0°C Pyridin (4.2 mL, 4.2 g, 53 mmol, 3.0 Äquiv) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (6.5 mL, 11 g, 39 mmol, 2.2 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 5 h gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Filtration an einer kurzen Kieselgelsäule (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**83** (9.4 g, 17 mmol, 98%) als weißen Feststoff.

Smp.: 84°C (Cyclohexan).

R_f = 0.42 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 22.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 6.92 (m_c, 2H, H-6), 7.10 (m_c, 2H, H-7), 7.21 (m_c, 2H, H-5), 7.37 (m_c, 2H, H-3), 7.47–7.51 (m, 4H, H-4, H-8).

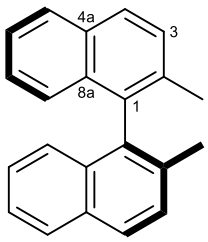
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 118.8 (q, $^{1}J_{C,F}$ = 320.7 Hz, 2C, CF_3), 119.7 (C-3), 124.0 (C-1), 127.1 (C-5), 127.4 (C-7), 128.2 (C-6), 128.5 (C-8), 132.3 (C-4), 132.7 (C-8a), 133.6 (C-4a), 145.9 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3067 (w), 2942 (w), 1906 (w), 1854 (w), 1586 (m), 1508 (m), 1401 (s), 1203 (vs), 1174 (s), 1132 (vs), 956 (s), 869 (m), 831 (vs), 751 (s), 702 (s).

ESI-MS für $C_{22}H_{12}F_6O_6S_2$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	549.9979
	gef.	549.9976

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[168]

3.1.1.9 (S_a)-2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin [(S_a)-84]



(S_a)-**84**

$C_{22}H_{18}$
M = 282.39 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)-Chlorid (0.30 g, 0.55 mmol, 5.0 Mol-%) vorgelegt und mit einer Lösung aus Ditriflat (S_a)-**83** (6.0 g, 11 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diethylether (55 mL) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0°C gekühlt und Methylmagnesiumbromid (3.0M in Diethylether, 11 mL, 33 mmol, 3.0 Äquiv.) langsam unter Rühren zugetropft. Das Kältebad wurde durch ein Ölbad ersetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0°C gekühlt und vorsichtig mit verdünnter, wässriger Salzsäure (2.0M, 35 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether

[168] a) Y. Uozumi, A. Tanahashi, S. Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1948; b) T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.

(3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (80 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 9 × 7.5 cm, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #13–64) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**84** (3.0 g, 11 mmol, 98%, 99% *ee*) als gelben Feststoff.

Smp.: 74°C (Cyclohexan).

R_f = 0.35 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 21.6 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.94 (s, 6H, CH_3), 7.00 (m_c, 2H, H-7), 7.21 (m_c, 2H, H-6), 7.24 (m_c, 2H, H-8), 7.33 (m_c, 2H, H-3), 7.74 (m_c, 2H, H-4), 7.76 (m_c, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 20.1 (CH_3), 125.4 (C-6), 126.1 (C-8), 126.7 (C-7), 127.9 (C-4), 128.4 (C-5), 129.1 (C-3), 132.9 (C-4a), 133.4 (C-8a), 134.5 (C-2), 135.8 (C-1).

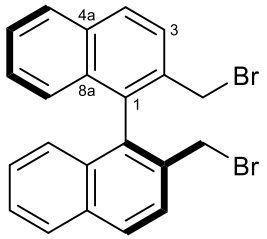
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3046 (w), 2913 (w), 1921 (w), 1560 (w), 1503 (m), 1438 (w), 1375 (w), 1259 (w), 1218 (w), 1142 (w), 1024 (m), 950 (w), 897 (w), 866 (m), 811 (vs), 781 (m), 744 (vs), 695 (m).

ESI-MS für $C_{22}H_{18}$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	282.1409
	gef.	282.1416

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Hexan, Fließrate 0.50 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 20.1 min [(S_a)-**84**], t_R = 24.7 min [(R_a)-**84**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[169]

3.1.1.10 (S_a)-2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthalin [(S_a)-85]



(S_a)-**85**

$C_{22}H_{16}Br_2$
M = 440.18 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden Binaphthylderivat (S_a)-**84** (0.74 g, 2.6 mmol, 1.0 Äquiv.), *N*-Bromsuccinimid (1.03 g, 5.8 mmol, 2.2 Äquiv.) und Dibenzoylperoxid (63 mg, 0.26 mmol, 10 Mol-%) in Tetrachlorkohlenstoff (10 mL) gelöst und die Reaktionslösung wurde für 16 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *tert*-Butylmethylether aufgenommen. Die Lösung wurde mit deionisiertem Wasser (20 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Umkristallisation (Cyclohexan/Dichlormethan) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**85** (0.81 g, 1.9 mmol, 71%) als weißen Feststoff.

Smp.: 158–160°C (Zersetzung).

GC (HP-5): t_R = 33.9 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 3.99 (d, $^2J_{CH_2A,\ CH_2B}$ = 10.2 Hz, 2H, CH_2A), 4.04 (d, $^2J_{CH_2B,\ CH_2A}$ = 10.2 Hz, 2H, CH_2B), 6.94 (m_c, 2H, H-6), 7.12 (m_c, 2H, H-5), 7.17 (m_c, 2H, H-7), 7.47 (m_c, 2H, H-3), 7.61 (m_c, 2H, H-8), 7.66 (m_c, 2H, H-4).

[169] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.

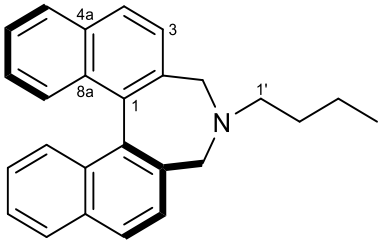
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 32.6 (CH_2Br), 127.1 (C-5)*, 127.3 (C-6)*, 127.4 (C-7)*, 128.3 (C-3)**, 128.4 (C-8)**, 129.7 (C-4), 133.1 (C-4a), 133.8 (C-8a), 134.6 (C-1)***, 134.8 (C-2)***.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3053 (w), 2377 (w), 1761 (w), 1686 (w), 1507 (m), 1432 (m), 1326 (w), 1210 (s), 1025 (w), 998 (w), 867 (w), 820 (s), 751 (s), 721 (m), 685 (m).

APCI-MS für $C_{22}H_{16}Br_2$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 437.9619

gef. 437.9616

3.1.1.11 (S_a)-4-Butyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]azepin [(S_a)-86]



(S_a)-**86**

$C_{26}H_{25}N$
M = 351.49 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden Dibromid (S_a)-**85** (0.72 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (0.68 g, 4.9 mmol, 3.0 Äquiv.) in Acetonitril (7 mL) suspendiert und das Gemisch für 15 min mit einem Stickstoff gespült. Zu dieser Suspension wurde *n*-Butylamin (0.18 mL, 0.13 g, 1.8 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht am Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit Essigsäureethylester (30 mL) verdünnt und nacheinander mit deionisiertem Wasser (2 × 30 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (2 × 30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 30 × 3 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #20–50) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**86** (0.39 g, 1.1 mmol, 68%) als gelbes Harz.

Vor der Verwendung mit Siliciumkationen wurde (*S*a)-**86** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.48 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 2:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.86 (t, $^3J_{4',3'}$ = 7.2 Hz, 3H, H-4‘), 1.28 (m_c, 2H, H-3‘), 1.52 (m_c, 2H, H-2‘), 2.30 (m_c, 1H, H-1‘A), 2.48 (m_c, 1H, H-1‘B), 3.08 (d, $^2J_{CH_2A,CH_2B}$ = 12.3 Hz, 2H, 2-CH_2A), 3.62 (d, $^2J_{CH_2B,CH_2A}$ = 12.3 Hz, 2H, 2-CH_2B), 7.12–7.19 (m, 2H, H-7), 7.31–7.41 (m, 4H, H-6, H-8), 7.45 (m_c, 2H, H-3), 7.81–7.88 (m, 4H, H-4, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.2 (C-4‘), 21.0 (C-3‘), 30.5 (C-2‘), 55.4 (C-1‘), 55.6 (2-CH_2), 125.5 (C-6)*, 125.8 (C-7), 127.6 (C-8)*, 128.0 (C-3), 128.4 (C-4)**, 128.5 (C-5)**, 131.5 (C-8a), 133.3 (C-4a), 133.7 (C-2), 135.1 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3041 (w), 2956 (w), 2926 (m), 2865 (w), 2797 (m), 1508 (m), 1459 (m), 1359 (w), 1240 (w), 1098 (m), 1066 (w), 1027 (w), 950 (w), 906 (w), 814 (s), 749 (s), 664 (w).

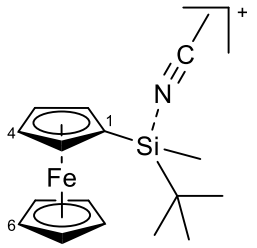
APCI-MS für $C_{26}H_{26}N$ [$(M+H)^+$]: ber. 352.2065

gef. 352.2064

$[\alpha]_D^{20}$ = 342.8 (*c* = 3.50, $CHCl_3$).

3.1.2 Erzeugung LEWIS-Basen-koordinierter Siliciumkationen[170]

3.1.2.1 *tert*-Butylferrocenylmethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat Acetonitriladdukt (**71**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$)



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

71$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

C$_{41}$H$_{24}$BF$_{20}$FeNSi
M = 1005.36 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 22.9 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 1 min gerührt und anschließend mit Acetonitril (ca. 4.2 µL, 3.3 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = 0.60 (s, 3H, SiCH$_3$), 0.99 (s, 9H, SiC(CH$_3$)$_3$), 2.19 (br s, 3H, NCCH$_3$), 4.00 (s, 5H, H-6), 4.02 (s, 2H, H-2, H-5)*, 4.41 (s, 2H, H-3, H-4)*.

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = –5.5 (SiCH$_3$), 18.2 (Si*C*(CH$_3$)$_3$), 25.3 (SiC(*C*H$_3$)$_3$), 69.3 (C-6), 73.4 (C-2, C-5)*, 74.1 (C-3, C-4)*, 80.8 (C-1), 115.4 (CN, über ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR-Spektroskopie detektiert), 124.4 (br s, *i*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 136.4 (d, $^1J_{C,F}$ = 244 Hz, *m*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$),

[170] In manchen Fällen war es aufgrund der Instabilität der Addukte nicht möglich, ein sauberes ^{13}C-NMR-Spektrum zu erhalten, weswegen an entsprechender Stelle auf die Auswertung verzichtet wurde.

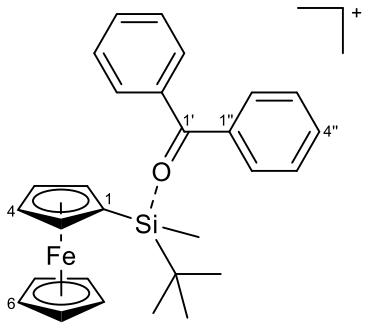
138.3 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 241 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.4 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 241 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$). Das Signal für das Methylkohlenstoffatom des Acetonitrils war nicht detektierbar.

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.1 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.8 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 33.0.

$^{1}H,^{29}$Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.97, 1.36/33.0.

3.1.2.2 *tert*-Butylferrocenylmethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat Benzophenonaddukt (**73**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$)



$[B(C_6F_5)_4]^-$

73$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{52}H_{31}BF_{20}FeOSi$
M = 1146.53 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 22.9 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 1 min gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Benzophenon (14.6 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

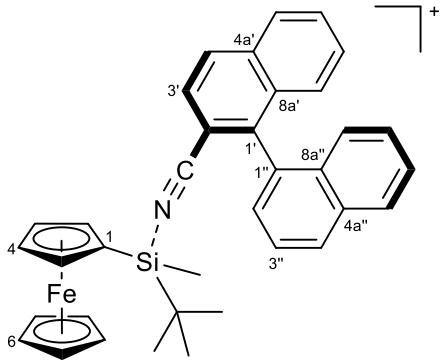
^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.60 (s, 3H, $SiCH_3$), 1.17 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.49 (s, 1H, H-3)*, 3.96 (s, 5H, H-6), 4.04 (s, 1H, H-2)**, 4.18 (s, 1H, H-5)**, 4.35 (s, 1H, H-4)*, 7.31 (m_c, 4H, H-3''), 7.52 (m_c, 4H, H-2''), 7.64 (m_c, 2H, H-4'').

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.2 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.96, 1.54/44.2.

3.1.2.3 *tert*-Butylferrocenylmethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat 1,1'-Binaphthalin-2-carbonitriladdukt [(R_a,^{Si}RS)-87$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(R_a,^{Si}RS)-**87**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{63}H_{34}BF_{20}FeNSi$
M = 1243.65 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 22.9 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 1 min gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Nitril (R_a)-**79** (22.3 mg, 79.8 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.24 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.58 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.63 (br s, 1H, H-Fc), 3.76 (s, 1H, H-Fc), 3.91 (s, 5H, H-6), 4.31 (s, 1H, H-Fc), 6.34 (s, 1H, H-Fc), 7.23–7.29 (m, 3H, H-Ar), 7.31–7.35 (m, 1H, H-Ar), 7.38 (m_c, 1H, H-Ar), 7.46 (m_c, 1H, H-Ar), 7.53–7.59 (m, 2H, H-Ar), 7.65–7.69 (m, 1H, H-Ar), 7.78 (m_c, 1H, H-Ar), 7.85 (m_c, 1H, H-Ar), 7.90 (m_c, 1H, H-Ar), 8.00 (m_c, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.1.

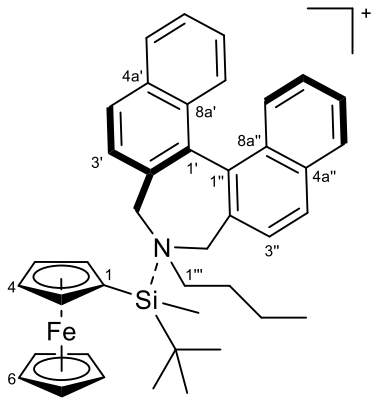
Ausgewählte ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten: $^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –5.9 ($SiCH_3$), 18.2 ($SiC(CH_3)_3$), 24.9 ($SiC(CH_3)_3$), 69.3 (C-6), 69.7 (C-Fc), 73.4 (C-Fc), 73.8 (C-Fc), 124.4 (C-Ar), 124.9 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 124.8 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 129.0 (C-Ar), 129.2 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 132.2 (C-Ar), 134.0 (C-Ar), 136.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 239 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 137.5 (C-Ar), 138.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 245 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 243 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.9 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.0 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.6 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 29.3.

^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.24, 0.58/29.3.

3.1.2.4 *tert*-Butylferrocenylmethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat 4-Butyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]azepinaddukt [(S_a,^{Si}RS)-89$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$]



[B(C_6F_5)$_4$]$^-$

(S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$

$C_{65}H_{46}BF_{20}FeNSi$
M = 1315.80 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 22.9 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 1 min gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Amin (S_a)-**86** (28.1 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.26 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.39 (s, 2.5H, $SiCH_3$), 1.25 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.35 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.96 (s, 6H, H-Fc), 4.03 (s, 6H, H-Fc).

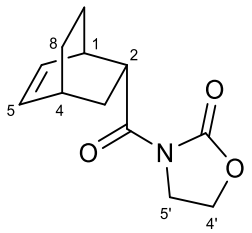
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.7 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –161.8 (m_c, 4F, *p*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$).

$^{1}H,^{29}Si$-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.26, 1.25, 1.35/42.6.

3.1.3 DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch LEWIS-basenkoordinierte Siliciumkationen

3.1.3.1 *endo*-3-(Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carbonyl)oxazolidin-2on (59)



59

$C_{12}H_{15}NO_3$
M = 221.26 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silylnitriliumborat (R_a,^{Si}RS)-**87**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$*

In Anlehnung an AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ (22.4 mg, 24.3 µmol, 5.00 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C_6F_5)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 7.7 mg, 27 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 1 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Nitril (R_a)-**79** (7.5 mg, 27 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt und für 5 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Oxazolidinon **47** (69 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (3 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (3 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels

Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 25 × 2 cm, kein Vorlauf, 20 mL, #18–31) lieferte das Cycloaddukt **59** (77 mg, 0.35 mmol, 72%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 28.4 min, t_R = 30.6 min.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silylammoniumborat (S_a,^{Si}RS)-**89**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

In Anlehnung an AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (22.4 mg, 24.3 µmol, 5.00 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus *tert*-Butylferrocenylmethylsilan (**26**, 7.70 mg, 26.9 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 1 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Nitril (S_a)-**86** (8.5 mg, 27 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt und für 5 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Oxazolidinon **47** (69 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 11 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (3 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (3 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 30 × 2 cm, kein Vorlauf, 20 mL, #18–31) lieferte das Cycloaddukt **59** (31 mg, 0.14 mmol, 29%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 28.4 min, t_R = 30.6 min.

R_f = 0.15 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1).

GC (HP-5): t_R = 17.4 min (*exo*-**59**), t_R = 17.5 min (*endo*-**59**).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.23–1.29 (m, 2H, H-7A, H-8A), 1.49–1.55 (m, 1H, H-8B), 1.58–1.64 (m, 1H, H-3A), 1.66–1.73 (m, 1H, H-7B), 1.84 (m_c, 1H, H-3B), 2.58–2.63 (m, 1H, H-4), 2.80–2.84 (m, 1H, H-1), 3.74 (m_c, 1H, H-2), 3.96 (t, $^3J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, 2H, H-4'), 4.34–4.40 (m, 2H, H-5'), 6.14 (m_c, 1H, H-6), 6.33 (m_c, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 24.1 (C-8), 25.8 (C-7), 29.6 (C-4), 30.3 (C-3), 32.9 (C-1), 42.2 (C-2), 43.1 (C-4'), 62.0 (C-5'), 131.5 (C-6), 135.1 (C-5), 153.4 (C-2'), 176.1 (CO).

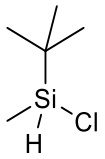
ESI-MS für $C_{12}H_{16}NO_3$ [$(M+H)^+$]:	ber.	222.1125
	gef.	222.1122

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[107]

3.2 Oxazolinstabilisierte Siliciumkationen

3.2.1 Synthese oxazolinsubstituierter Hydrosilane

3.2.1.1 *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-97)



rac-**97**

$C_5H_{13}ClSi$
M = 136.69 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Dichlormethylsilan (8.4 mL, 9.2 g, 80 mmol, 1.0 Äquiv.) und *n*-Pentan (80 mL) auf 0°C gekühlt und über eine Spritzenpumpe (ca. 30 mL/h) mit *tert*-Butyllithium (1.7M in *n*-Pentan, 47 mL, 80 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die ausgefallenen Salze wurden anschließend unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert und mit *n*-Pentan (3 × 10 mL) gewaschen. Fraktionierte Destillation der vereinigten Filtrate lieferte die Titelverbindung *rac*-**97** mit Di-*tert*-Butylmethylsilan als Verunreinigung (6.1g, 95 Gew.-%, 53%) als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Sdp.: 90°C.

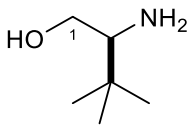
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.15 (d, $^3J_{CH_3,SiH}$ = 3.1 Hz, 3H, CH_3), 0.86 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 4.60 (q, $^3J_{SiH,CH_3}$ = 3.1 Hz, 1H, SiH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –3.3 ($SiCH_3$), 18.4 ($C(CH_3)_3$), 25.2 ($C(CH_3)_3$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 19.6.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[171]

3.2.1.2 (^{C}*S*)-2-Amino-3,3-dimethylbutan-1-ol [(^{C}*S*)-96]



(^{C}*S*)-**96**
$C_6H_{15}NO$
M = 117.19 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde eine Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (3.80 g, 100 mmol, 2.00 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (200 mL) auf 0°C gekühlt und portionsweise mit *tert*-Leucin [(^{C}*S*)-**95**, 6.56 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.] versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0°C gerührt und anschließend für 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde das Gemisch nacheinander mit deionisiertem Wasser (3.8 mL), wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 3.8 mL) und deionisiertem Wasser (11.4 mL) versetzt, woraufhin sich ein grauer Niederschlag bildete. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und anschließend in Tetrahydrofuran (50 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde für 10 min am Rückfluss erhitzt und der Feststoff erneut abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (80 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Titelverbindung (^{C}*S*)-**96** (4.5 g, 38 mmol, 77%) als farblose Flüssigkeit, die ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

GC (HP-5): t_R = 6.0 min.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.91 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.04–2.19 (br s, 3H, OH, NH_2), 2.54 (dd, $^{3}J_{2,1A}$ = 10.3 Hz, $^{3}J_{2,1B}$ = 3.9 Hz, 1H, H-2), 3.23 (dd, $^{3}J_{1A,2}$ = 10.3 Hz, $^{2}J_{1A,1B}$ = 3.9 Hz, 1H, H-1A), 3.72 (dd, $^{3}J_{1B,2}$ = 10.3 Hz, $^{2}J_{1B,1A}$ = 3.9 Hz, 1H, H-1B).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 26.3 ($C(CH_3)_3$), 33.2 ($C(CH_3)_3$), 62.1 (C-2), 62.5 (C-1).

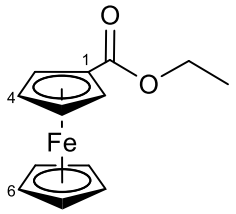
[171] R. West, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3983–3987.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3296 (br), 2952 (s), 2868 (m), 1590 (w), 1474 (m), 1364 (m), 1042 (s), 994 (m), 909 (m), 854 (m).

ESI-MS für $C_6H_{16}NO$ [$(M+H)^+$]:	ber.	118.1226
	gef.	118.1225

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[172]

3.2.1.3 Ethylferrocenylcarboxylat (91)[122]



91

$C_{13}H_{14}FeO_2$
M = 258.10 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Suspension aus Ferrocen (**90**, 0.50 g, 2.7 mmol, 1.0 Äquiv.), Kalium-*tert*-butanolat (30 mg, 0.27 mmol, 10 Mol-%) und THF (3 mL) bei –78°C tropfenweise mit *tert*-Butyllithium (1.8M in *n*-Pentan, 1.5 mL, 2.7 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C und nach Entfernen des Kältebads 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf –78°C wurde zu der Reaktionslösung Chlorameisensäureethylester (0.38 mL, 0.44 g, 4.0 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Das Gemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohe-

[172] Y. N. Belokon, D. A. Chusov, T. V. Skrupskaya, D. A. Bor`kin, L. V. Yashkina, K. A. Lyssenko, M. M. Il`in, T. V. Strelkova, G. I. Timofeeva, A. S. Peregudov, M. North, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*. **2008**, *57*, 1981–1988.

xan:Essigsäureethylester = 20:1, 8 × 4 cm, kein Vorlauf, 20 mL, #13–26) lieferte die Titelverbindung **91** (0.55 g, 2.2 mmol, 80%) als braunes Öl.

R_f = 0.57 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 16.0 min.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.07 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.1 Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.01 (s, 5H, H-6), 4.02 (m_c, 2H, H-2, H-5), 4.14 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.1 Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.88 (m_c, 2H, H-3, H-4).

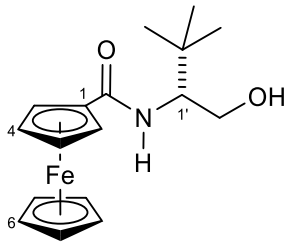
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.7 (CH_2CH_3), 60.0 (CH_2CH_3), 70.0 (C-6), 70.6 (C-3, C-4), 71.3 (C-2, C-5), 72.6 (C-1), 170.9 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3110 (w), 2961 (w), 1691 (s), 1455 (m), 1374 (m), 1273 (s), 1169 (w), 1129 (s), 999 (m), 915 (w), 821 (m), 778 (m).

ESI-MS für $C_{13}H_{15}FeO_2$ [$(M+H)^+$]:	ber.	259.0416
	gef.	259.0415

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[120]

3.2.1.4 (^{C}S)-*N*-(1-Hydroxy-3,3-dimethylbutan-2-yl)ferrocenylcarboxamid [(^{C}S)-92][122]



(^{C}S)-**92**
$C_{17}H_{23}FeNO_2$
M = 329.22 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde eine Lösung aus (^{C}S)-*tert*-Leucinol [(^{C}S)-**96**, 1.31 g, 11.2 mmol, 1.21 Äquiv.] und Toluol (25 mL) bei 0°C tropfenweise mit Trimethylaluminium (2.0M in Toluol, 10 mL, 20 mmol, 2.2 Äquiv.) versetzt. Nach Entfernen des Kältebads wurde zu dem Reaktionsgemisch eine Lösung aus Ester **91** (2.4 g, 9.3 mmol, 1.0 Äquiv.) und Toluol (25 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 14 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Dichlormethan (30 mL) verdünnt und mit wässriger Kaliumnatriumtatratlösung (1.3M, 40 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (2 × 20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Essigsäureethylester:Cyclohexan = 2:1, 16.5 × 4.5 cm, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #16–59) lieferte die Titelverbindung (^{C}S)-**92** (2.3 g, 6.9 mmol, 76%) als orangenen Feststoff.

Smp.: 175°C (Benzol).

R_f = 0.23 (Essigsäureethylester:Cyclohexan = 2:1).

GC (HP-5): t_R = 19.4 min.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.04 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.69 (m_c, 1H, OH), 3.60–3.69 (m, 1H, H-2'A), 3.91–3.99 (m, 2H, H-1', H-2'B), 4.23 (s, 5H, H-6), 4.37 (m_c, 2H, H-3, H-4), 4.67 (m_c, 1H, H-2)*, 4.70 (m_c, 1H, H-5)*, 5.86 (d, $^3J_{NH,H-1'}$ = 8.2 Hz, 1H, NH).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 27.2 ($C(CH_3)_3$), 33.6 ($C(CH_3)_3$), 59.8 (C-1'), 63.7 C-2'), 68.0 (C-2), 68.6 (C-5), 69.9(C-6), 70.7 (C-3, C-4), 76.1 (C-1), 172.0 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3227 (br), 3083 (w), 2946 (m), 1609 (m), 1549 (s), 1465 (w), 1367 (w), 1305 (s), 1256 (w), 1183 (w), 1105 (w), 1053 (m), 999 (m), 892 (w), 806 (m), 670 (w).

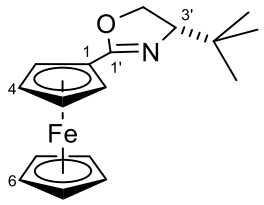
ESI-MS für $C_{17}H_{24}FeNO_2$ [$(M+H)^+$]: ber. 330.1151

gef. 330.1149

$[\alpha]_D^{20}$ = –21.8 (*c* = 0.8, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[120]

3.2.1.5 (^{C}*S*)-4-*tert*-Butyl-2-ferrocenyl-4,5-dihydrooxazol [(^{C}*S*)-93][122]



(^{C}*S*)-**93**
$C_{17}H_{21}FeNO$
M = 311.21 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Amid (^{C}*S*)-**92** (1.5 g, 4.6 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dichlormethan (15 mL) bei 0°C mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (1.1 g, 5.9 mmol, 1.3 Äquiv.) und anschließend mit Triethylamin (1.4 mL, 1.0 g, 10 mmol, 2.2 Äquiv.) versetzt. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionslösung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Versetzen mit gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung (15 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel

(Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 17 × 5.5 cm, 550 mL Vorlauf, 50 mL, #1–48) lieferte die Titelverbindung (^{C}*S*)-**93** (1.0 g, 3.3 mmol, 73%) als braunen Feststoff.

Smp.: 139°C (Benzol).

R_f = 0.06 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 19.4 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.91 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.78 (dd, $^3J_{3',4'B}$ = 10.2 Hz, $^3J_{3',4'A}$ = 8.2 Hz, 1H, H-3'), 3.87 (dd, $^2J_{4'A,4'B}$ = 8.4 Hz, $^3J_{4'A,3'}$ = 8.2 Hz, 1H, H-4'A), 3.92 (dd, $^3J_{4'B,3'}$ = 10.2 Hz, $^2J_{4'B,4'A}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4'B), 4.02 (m_c, 2H, H-3, H-4), 4.09 (s, 5H, H-6), 4.90 (m_c, 1H, H-2), 4.94 (m_c, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 26.2 ($C(CH_3)_3$), 33.6 ($C(CH_3)_3$), 68.2 (C-4'), 69.6 (C-2, C-5), 69.8 (C-6), 70.3 (C-3), 70.4 (C-4), 72.0 (C-1), 76.8 (C-3'), 165.2 (C-1').

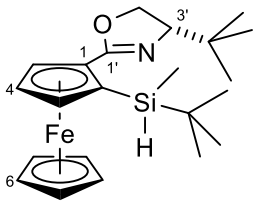
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3092 (w), 2954 (s), 1658 (s), 1473 (m), 1356 (m), 1307 (m), 1265 (m), 1195 (m), 1103 (s), 1017 (s), 967 (s), 811 (s).

ESI-MS für $C_{17}H_{22}FeNO$ [$(M+H)^+$]:	ber.	312.1045
	gef.	312.1053

$[\alpha]_D^{20}$ = –183.8 (*c* = 0.86, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[120]

3.2.1.6 (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)ferrocenyl)methylsilan [(S_p,$^C S$,^{Si}RS)-94][122]



(S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**94**

$C_{22}H_{33}FeNOSi$

M = 411.44 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus Ferrocenyloxazolin ($^C S$)-**93** (0.14 g, 0.45 mmol, 1.0 Äquiv.), *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin (0.89 mL, 68 mg, 0.59 mmol, 1.3 Äquiv.) und *n*-Hexan (10 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.4M in Hexanfraktion, 0.43 mL, 0.59 mmol, 1.3 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei –78°C gerührt und anschließend über einen Zeitraum von 1 h auf 0°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde zu der Reaktionslösung *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 87 mg, 0.63 mmol, 1.4 Äquiv.) getropft. Das Gemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 20 h gerührt und anschließend mit *tert*-Butylmethylether (15 mL) verdünnt. Nach Versetzen mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (20 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (15 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1 (520 mL), Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1, 10.5 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #8–25) lieferte die Titelverbindung (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**94** (0.17 g, 0.42 mmol, 92%, dr = 61:39) als braunes Öl.Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan (S_p,$^C S$,^{Si}RS)-**94** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen bei 0.38 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 0.78 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

R_f = 0.17 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

Analytische Daten für das Hauptmengendiastereomer

GC (HP-5): t_R = 22.2 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.38 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.92 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.13 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.71 (dd, $^3J_{3',4'}$ = 10.2 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 8.2 Hz, 1H, H-3‘), 3.83–3.90 (m, 2H, H-4‘), 4.04–4.06 (m, 1H, H-3), 4.10 (s, 5H, H-6), 4.19–4.24 (m, 1H, H-5), 4.94 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.8 Hz, 1H, SiH), 5.04–5.08 (m, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –6.5 ($SiCH_3$), 18.0 ($SiC(CH_3)_3$), 26.2 ($SiC(CH_3)_3$), 28.2 ($C(CH_3)_3$), 33.5 ($C(CH_3)_3$), 68.0 (C-4‘), 68.3 (C-2), 70.3 (C-6), 72.8 (C-5), 73.8 (C-4), 76.9 (C-3‘), 77.0 (C-1), 77.2 (C-3), 165.2 (C-1‘).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.92, 3.71/226.4.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –6.1.

Analytische Daten für das Mindermengendiastereomer

GC (HP-5): t_R = 22.1 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.78 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.7 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.90 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.15 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.68 (dd, $^3J_{3',4'A}$ = 9.7 Hz, $^3J_{3',4'B}$ = 8.5 Hz, 1H, H-3‘), 3.72 (dd, $^3J_{4'A,3'}$ = 10.1 Hz, $^2J_{4'A,4'B}$ = 8.1 Hz, 1H, H-4‘A), 3.82 (dd, $^3J_{4'B,3'}$ = 8.5 Hz, $^2J_{4'B,4'A}$ = 8.1 Hz, 1H, H-4‘B), 4.14 (s, 5H, H-6), 4.19–4.24 (m, 1H, H-5), 4.29–4.33 (m, 1H, H-3), 4.47 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.6 Hz, 1H, SiH), 5.04–5.08 (m, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.0 ($SiCH_3$), 18.0 ($SiC(CH_3)_3$), 26.2 ($SiC(CH_3)_3$), 28.2 ($C(CH_3)_3$), 33.5 ($C(CH_3)_3$), 68.0 (C-4‘), 68.3 (C-2), 70.2 (C-6), 72.6 (C-5), 74.1 (C-4), 76.9 (C-3‘), 77.0 (C-1), 79.7 (C-3), 165.2 (C-1‘).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.90/224.3.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.8.

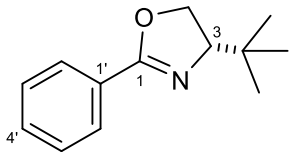
Analytische Daten für das Diastereomerengemisch

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3096 (w), 2951 (m), 2852 (m), 2139 (w), 1637 (m), 1547 (w), 1462 (m), 1360 (m), 1248 (m), 1139 (m), 1056 (w), 996 (m), 870 (m), 813 (s), 719 (m).

ESI-MS für $C_{22}H_{34}FeNOSi$ [$(M+H)^+$]:	ber.	412.1754
	gef.	412.1738

$[\alpha]_D^{20}$ = 160.0 (*c* = 0.58, $CHCl_3$).

3.2.1.7 (*C**S*)-4-*tert*-Butyl-2-phenyl-4,5-dihydrooxazol [(*C**S*)-99][122]



(*C**S*)-**99**
$C_{13}H_{17}NO$
M = 203.29 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Benzoylchlorid (**98**, 1.0 g, 7.1 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dichlormethan (20 mL) bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung aus Triethylamin (1.0 mL, 0.72 g, 7.1 mmol, 1.0 Äquiv.), (*C**S*)-*tert*-Leucinol [(*C**S*)-**96**, 0.84 g, 7.2 mmol, 1.0 Äquiv.] und Dichlormethan (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 12 h gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde anschließend in Thionylchlorid (1.6 mL, 2.5 g, 21 mmol, 3.0 Äquiv.) aufgenommen. Das Gemisch wurde für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 0°C abgekühlt und mit *tert*-Butylmethylether (10 mL) verdünnt. Nach vorsichtiger Neutralisation mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, ca. 20 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Kugelrohrdestillation (125–148°C, 1.1–1.7 mbar) lieferte die Titelverbindung (^{C}*S*)-**99** (0.91 g, 4.5 mmol, 63%) als farblosen Feststoff.

Sdp.: 125–148°C (1.1–1.7 mbar).

Smp.: 33°C (Benzol).

GC (HP-5): t_R = 13.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.88 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 3.83–3.94 (m, 3H, H-3, H-4), 7.06–7.12 (m, 3H, H-3', H-4'), 8.19–8.26 (m, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 26.0 (C(*C*H_3)$_3$), 34.0 (*C*(CH_3)$_3$), 68.6 (C-4), 76.7 (C-3), 128.5 (C-2')*, 128.7 (C-3'), 129.0 (C-1'), 131.2 (C-4')*, 163.1 (C-1).

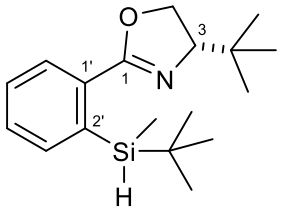
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2954 (m), 2901 (w), 2867 (w), 1648 (s), 1578 (m), 1492 (m), 1449 (m), 1355 (s), 1340 (s), 1258 (m), 1083 (m), 1053 (m), 1021 (s), 966 (s), 929 (w), 898 (m), 782 (m), 723 (m), 692 (s).

ESI-MS für $C_{13}H_{18}NO$ [$(M+H)^+$]:	ber.	204.1383
	gef.	204.1373

$[\alpha]_D^{20}$ = –9.4 (*c* = 0.26, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[125]

3.2.1.8 (^{C}S,^{Si}RS)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)phenyl)methylsilan [(^{C}S,^{Si}RS)-**100**][122]



(^{C}S,^{Si}RS)-**100**

$C_{18}H_{29}NOSi$
M = 303.52 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus Phenyloxazolin (^{C}S)-**99** (0.55 g, 2.7 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diethylether (22 mL) bei 0°C langsam *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 2.7 mL, 4.1 mmol 1.5 Äquiv.) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0°C gerührt und anschließend mit *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 0.44 g, 3.3 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 12 h gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels zweimaliger Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 15:1, 15 × 4 cm, kein Vorlauf, 20 mL, #11–23 und Cyclohexan:Essigsäureethylester = 100:1, 27.5 × 4.5 cm, 1500 mL Vorlauf, 20 mL, #16–110) lieferte die Titelverbindung (^{C}S,^{Si}RS)-**100** (0.30 g, 0.99 mmol, 37%, dr = 59:41) als gelbliches Öl.Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan (^{C}S,^{Si}RS)-**100** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen bei 0.40 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 0.51 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

R_f = 0.15 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1).

Analytische Daten für das Hauptmengendiastereomer

GC (HP-5): t_R = 17.8 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.51 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.88 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.12 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.80–3.92 (m, 3H, H-3, H-4), 4.62 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.7 Hz, 1H, SiH), 7.11–7.15 (m, 2H, H-4', H-6'), 7.72–7.75 (m, 1H, H-3'), 8.12–8.16 (m, 1H, H-5').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –4.9 ($SiCH_3$), 18.0 ($SiC(CH_3)_3$), 26.2 ($SiC(CH_3)_3$), 28.7 ($C(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_3$), 68.4 (C-4), 77.1 (C-3), 129.4 (C-4'), 129.4 (C-6'), 129.7 (C-5'), 135.0 (C-1'), 137.1 (C-2'), 137.4 (C-3'), 164.6 (C-1).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.88, 3.80–3.92/234.2.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –1.6.

Analytische Daten für das Mindermengendiastereomer

GC (HP-5): t_R = 17.7 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.40 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.89 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.13 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.80–3.92 (m, 3H, H-3, H-4), 4.77 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.8 Hz, 1H, SiH), 7.11–7.15 (m, 2H, H-4', H-6'), 7.64–7.68 (m, 1H, H-3'), 8.12–8.16 (m, 1H, H-5').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.4 ($SiCH_3$), 18.0 ($SiC(CH_3)_3$), 26.2 ($SiC(CH_3)_3$), 28.6 ($C(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_3$), 68.4 (C-4), 77.2 (C-3), 129.4 (C-4'), 129.4 (C-6'), 129.7 (C-5'), 135.0 (C-1'), 137.1 (C-2'), 137.4 (C-3'), 164.3 (C-1).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.89, 3.80–3.92/232.9.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 2.1.

Analytische Daten für das Diastereomerengemisch

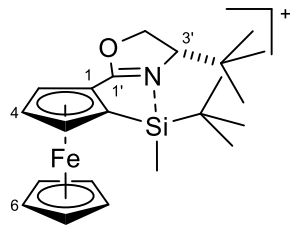
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2954 (w), 2277 (w), 1653 (w), 1543 (m), 1471 (w), 1358 (s), 1173 (w), 1062 (s), 1023 (s), 848 (w), 735 (w), 706 (s).

ESI-MS für $C_{18}H_{30}NOSi$ [$(M+H)^+$]:	ber.	304.2091
	gef.	304.2079

$[\alpha]_D^{20}$ = 41.3 (*c* = 0.96, $CHCl_3$).

3.2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen oxazolinstabilisierter Siliciumkationen

3.2.2.1 (*S*$_p$,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)ferrocenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(*S*$_p$,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$][122]



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

(*S*$_p$,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

$C_{46}H_{32}BF_{20}FeNOSi$
M = 1089.48 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (*S*$_p$,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94** (20.6 mg, 50.1 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (50.7 mg, 55.0 µmol, 1.10 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr (S_p,^{C}S,^{Si}S:S_p,^{C}S,^{Si}R) = 74:26) wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom bei 0.71 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 1.17 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

Spektroskopische Daten für (S_p,^{C}S,^{Si}S)-101^{+}[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.71 (s, 9H, SiC(CH_3)$_3$), 0.79 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.81 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 3.79 (dd, $^{3}J_{3',4'B}$ = 10.0 Hz, $^{3}J_{3',4'A}$ = 8.1 Hz, 1H, H-3'), 4.17 (s, 5H, H-6), 4.58–4.64 (m, 1H, H-4'A), 4.71–4.80 (m, 2H, H-4, H-4'B), 4.82–4.88 (m, 2H, H-3, H-5).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –2.8 ($SiCH_3$), 18.9 (Si*C*(CH_3)$_3$), 25.0 (SiC(*C*H_3)$_3$), 25.5 (C(*C*H_3)$_3$), 33.3 (*C*(CH_3)$_3$), 66.9 (C-3'), 69.5 (C-4), 71.8 (C-6), 72.3 (C-1), 74.4 (C-2), 77.9 (C-3), 78.8 (C-4'), 80.6 (C-5), 124.7 (br s, *i*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *m*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), 138.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 239 Hz, *p*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 245 Hz, *o*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), 188.1 (C-1').

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.79/147.7.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.7 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$), –131.4 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 26.4.

Spektroskopische Daten für (S_p,^{C}S,^{Si}R)-101^{+}[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.22 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.82 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 1.17 (s, 9H, SiC(CH_3)$_3$), 3.62–3.68 (m, 1H, H-3'), 4.19 (s, 5H, H-6), 4.65–4.70 (m, 1H, H-4'A), 4.72–4.76 (m, 1H, H-4), 4.76–4.80 (m, 1H, H-4'B), 4.82–4.88 (m, 2H, H-3, H-5).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

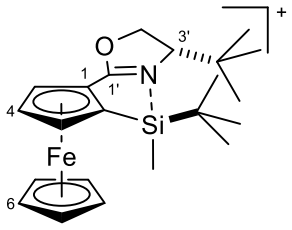
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –4.5 ($SiCH_3$), 18.9 ($SiC(CH_3)_3$), 21.0 ($C(CH_3)_3$), 24.9 ($SiC(CH_3)_3$), 26.8 ($C(CH_3)_3$), 66.5 (C-3'), 69.5 (C-4), 72.2 (C-6), 72.3 (C-1), 75.7 (C-2), 78.2 (C-3), 79.4 (C-4'), 80.7 (C-5), 124.7 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 239 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 245 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 188.6 (C-1').

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.22/152.5.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.7 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.4 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 25.4.

3.2.2.2 (S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)ferrocenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_p,^{C}*S*,^{Si}*S*)-**101**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{46}H_{32}BF_{20}FeNOSi$
M = 1089.48 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**94** (32.9 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und die Bildung des Siliciumkations (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**101**$^+$ mittels NMR-

Spektroskopie bestätigt (dr (S_p,^{C}S,^{Si}S:S_p,^{C}S,^{Si}R) = 78:22). Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Acetonitril (ca. 4.2 µL, 3.3 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) versetzt, für 10 h bei Raumtemperatur ohne Rühren stehen gelassen und erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das Siliciumkation (S_p,^{C}S,^{Si}S)-**101**$^{+}$ wurde in einem Diastereomerenverhältnis von dr (S_p,^{C}S,^{Si}S:S_p,^{C}S,^{Si}R) = 97:3 erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.71 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 0.79 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.81 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.80 (dd, $^{3}J_{3',4'B}$ = 10.0 Hz, $^{3}J_{3',4'A}$ = 8.1 Hz, 1H, H-3'), 4.17 (s, 5H, H-6), 4.66 (m_c, 1H, H-4'A), 4.72–4.80 (m, 2H, H-4, H-4'B), 4.84 (s, 1H, H-3)*, 4.87 (s, 1H, H-5)*.

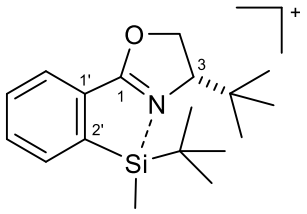
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –2.8 ($SiCH_3$), 18.9 (Si*C*$(CH_3)_3$), 25.0 ($SiC(CH_3)_3$), 25.5 ($C(CH_3)_3$), 33.3 (*C*$(CH_3)_3$), 66.9 (C-3'), 69.5 (C-4), 71.8 (C-6), 72.3 (C-1), 74.4 (C-2), 77.9 (C-3), 78.8 (C-4'), 80.6 (C-5), 124.7 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 239 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 245 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 188.1 (C-1').

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.7 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.4 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 26.4.

3.2.2.3 (^{C}S,^{Si}RS)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)phenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$][122]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{42}H_{28}BF_{20}NOSi$
M = 981.56 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (^{C}S,^{Si}RS)-**100** (23.9 mg, 78.7 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (77.0 mg, 83.5 µmol, 1.06 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr (^{C}S,^{Si}S:^{C}S,^{Si}R) = 46:54) wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen bei 0.61 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 0.51 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

Spektroskopische Daten für (^{C}S,^{Si}S)-**102**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.61 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.77 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.81 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 4.08 (dd, $^{3}J_{3,4B}$ = 10.1 Hz, $^{3}J_{3,4A}$ = 7.8 Hz, 1H, H-3), 4.86 (dd, $^{2}J_{4A,4B}$ = 10.0 Hz, $^{3}J_{4A,3}$ = 8.0 Hz, 1H, H-4A), 5.00 (dd, $^{3}J_{4B,3}$ = 10.4 Hz, $^{2}J_{4B,4A}$ = 10.2 Hz, 1H, H-4B), 7.36–7.42 (m, 1H, H-3')**, 7.42–7.57 (m, 2H, H-4', H-5')*, 7.62–7.66 (m, 1H, H-6')*.

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –5.1 ($SiCH_3$), 18.7 ($SiC(CH_3)_3$), 25.3 ($C(CH_3)_3$, $SiC(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_3$), 71.1 (C-3), 79.1 (C-4), 124.6 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 126.4 (C-1')*, 132.4 (C-6'), 133.5 (C-3')*, 134.2 (C-4')*, 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 238 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 137.2 (C-5'), 138.7

(d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *p*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 140.9 (C-2‘), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 181.8 (C-1).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.61, 4.86, 5.00/151.2.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –162.3 (m_c, 4F, *p*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 24.7.

Spektroskopische Daten für (^{C}*S*,^{Si}*R*)-102$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.51 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.85 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.89 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 4.04 (dd, $^{3}J_{3,4A}$ = 12.6 Hz, $^{3}J_{3,4B}$ = 9.6 Hz, 1H, H-3), 4.64 (dd, $^{3}J_{4A,3}$ = 12.7 Hz, $^{2}J_{4A,4B}$ = 9.6 Hz, 1H, H-4A), 4.92 (dd, $^{2}J_{4B,4A}$ = 9.6 Hz, $^{3}J_{4B,3}$ = 9.6 Hz, 1H, H-4B), 7.36–7.42 (m, 1H, H-3‘), 7.42–7.57 (m, 2H, H-4‘, H-5‘), 7.57–7.61 (m, 1H, H-6‘).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

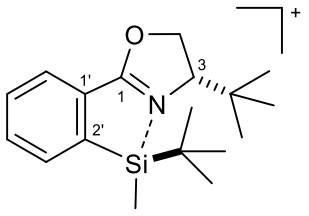
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –8.6 ($SiCH_3$), 20.2 ($SiC(CH_3)_3$), 26.0 ($C(CH_3)_3$, $SiC(CH_3)_3$), 32.0 ($C(CH_3)_3$), 73.0 (C-3), 77.7 (C-4), 124.6 (br s, *i*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 125.8 (C-1‘), 127.7 (C-6‘), 133.5 (C-3‘)*, 134.2 (C-4‘)*, 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 238 Hz, *m*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 137.3 (C-5‘), 138.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *p*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 142.3 (C-2‘), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 182.9 (C-1).

^{1}H,^{15}N-HMQC-NMR (700/71 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.51, 0.85, 4.92/151.3.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –162.3 (m_c, 4F, *p*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 24.2.

3.2.2.4 (^{C}S,^{Si}S)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)phenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(^{C}S,^{Si}S)-**102**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4]^{-}$]



$[B(C_6F_5)_4]^{-}$

(^{C}S,^{Si}S)-**102**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^{-}$

$C_{42}H_{28}BF_{20}NOSi$
M = 981.56 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (^{C}S,^{Si}RS)-**100** (22 mg, 71 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^{-}$ (65 mg, 71 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und die Bildung des Siliciumkations (^{C}S,^{Si}RS)-**102**$^{+}$ mittels NMR-Spektroskopie bestätigt (dr (^{C}S,^{Si}S:^{C}S,^{Si}R) = 40:60). Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Acetonitril (ca. 3.7 µL, 2.9 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) versetzt, für 10 h bei Raumtemperatur ohne Rühren stehen gelassen und erneut mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das Siliciumkation (^{C}S,^{Si}S)- **102**$^{+}$ wurde in einem Diastereomerenverhältnis von dr (^{C}S,^{Si}S:^{C}S,^{Si}R) = 98:2 erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.60 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.76 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.80 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 4.07 (dd, $^{3}J_{3,4B}$ = 10.0 Hz, $^{3}J_{3,4A}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 4.85 (dd, $^{2}J_{4A,4B}$ = 9.9 Hz, $^{3}J_{4A,3}$ = 8.0 Hz, 1H, H-4A), 4.99 (dd, $^{2}J_{4B,4A}$ = 10.1 Hz, $^{3}J_{4B,3}$ = 10.1 Hz, 1H, H-4B), 7.35 (m_c, 1H, H-Ar), 7.43–7.47 (m, 1H, H-Ar), 7.52 (m_c, 1H, H-Ar), 7.60 (m_c, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

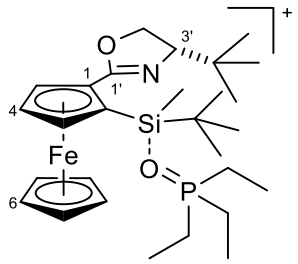
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –5.1 ($SiCH_3$), 18.7 ($SiC(CH_3)_3$), 25.3 ($C(CH_3)_3$, $SiC(CH_3)_3$), 33.9 ($C(CH_3)_3$), 71.1 (C-3), 79.1 (C-4), 124.6 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^{-}$), 126.4 (C-1')*, 132.4

(C-6‘), 133.5 (C-3‘)*, 134.2 (C-4‘)*, 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 238 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 137.2 (C-5‘), 138.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 140.9 (C-2‘), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 181.8 (C-1).

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.3 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 24.7.

3.2.2.5 (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)ferrocenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat Triethylphosphinoxidaddukt [(S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**103**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**103**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{52}H_{47}BF_{20}FeNO_2PSi$
M = 1223.64 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von (S_p,^{C}S,^{Si}RS)-**94** (32.9 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Triethylphosphinoxid (10.7 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.75 (s, 5.7H, $SiC(CH_3)_3$)*, 0.76–0.83 (m, 10.1H, $P(CH_2CH_3)_3$), 0.87 (s, 8.6H, $SiC(CH_3)_3$)*, 0.97–1.07 (m, 16.6H, $SiC(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$, $SiCH_3$)*, 1.58–1.74 (m, 6.4H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.74–185 (m, 3.6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 4.03–4.11 (m, 5.8H, H-Fc).

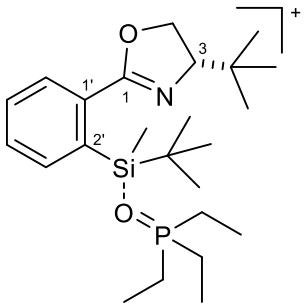
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.9 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.0 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 23.5 (d, $^{2}J_{Si,P}$ = 19.2 Hz).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 56.6 (br s), 89.4 (s).

3.2.2.6 (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-*tert*-Butyl(2-(4-*tert*-butyloxazolin-2-yl)phenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat Triethylphosphinoxidaddukt [(^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**104**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**104**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{48}H_{50}BF_{20}NO_2PSi$
M = 1115.71 g/mol

Gemäß AAV 1 wurde in einer Glovebox eine Lösung von (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**100** (24.3 mg, 80.1 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^{+}$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Triethylphosphinoxid (10.7 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$

(0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 5 min wurde die Reaktionsmischung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.58 (br s, 3H, $SiCH_3$), 0.82 (s, 10H, $SiC(CH_3)_3$)*, 0.87 (s, 8H, $C(CH_3)_3$)*, 0.90–1.00 (m, 14H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.54–1.65 (m, 8H, $P(CH_2CH_3)_3$), 3.84–4.26 (m, 1H, H-3)*, 4.26–5.12 (m, 2H, H-4)*, 7.39 (m_c, 1H, H-Ar), 7.43–7.54 (m, 2H, H-Ar), 7.73 (m_c, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.2 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.4 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.8 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

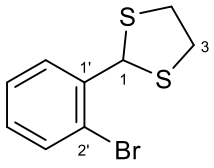
^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.58, 0.82/23.0 (br s).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 63.1 (br s).

3.3 Dithioacetalstabilisierte Siliciumkationen

3.3.1 Synthese dithioacetalsubstituierter Hydrosilane

3.3.1.1 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dithiolan (112)



112

$C_9H_9BrS_2$
M = 261.20 g/mol

Gemäß AAV 4 wurden Ethan-1,2-dithiol (0.91 mL, 1.0 g, 11 mmol, 2.0 Äquiv.) und Iod (0.14 g, 0.54 mmol, 10 Mol-%) zu einer Lösung aus Aldehyd **110** (0.63 mL, 1.0 g, 5.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und Chloroform (23 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 14 × 7 cm, kein Vorlauf, 100 mL, #9–20) lieferte die Titelverbindung **112** (1.1 g, 4.4 mmol, 81%) als farbloses Öl.

R_f = 0.47 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 30:1).

GC (HP-5): t_R = 17.7 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 2.64–2.71 (m, 2H, H-3A, H-4A), 2.74–2.81 (m, 2H, H-3B, H-4B), 6.15 (s, 1H, H-1), 6.60 (m_c, 1H, H-4‘), 6.93 (m_c, 1H, H-5‘), 7.26 (m_c, 1H, H-3‘), 7.85 (m_c, 1H, H-6‘).

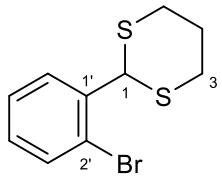
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 39.6 (C-3, C-4), 55.6 (C-1), 124.5 (C-2‘), 127.7 (C-5‘), 129.2 (C-4‘), 129.8 (C-6‘), 133.0 (C-3‘), 141.0 (C-1‘).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3053 (w), 2918 (w), 2826 (w), 1458 (m), 1435 (m), 1273 (m), 1239 (w), 1158 (w), 1111 (w), 1018 (s), 843 (m), 729 (s), 683 (m).

ESI-MS für $C_9H_9BrS_2$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 261.9309

gef. 261.9264

3.3.1.2 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dithian (113)



113

$C_{10}H_{11}BrS_2$
M = 275.22 g/mol

Gemäß AAV 4 wurden Propan-1,3-dithiol (1.1 mL, 1.2 g, 11 mmol, 2.0 Äquiv.) und Iod (0.14 g, 0.54 mmol, 10 Mol-%) zu einer Lösung aus Aldehyd **110** (0.63 mL, 1.0 g, 5.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und Chloroform (23 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Umkristallisation (Ethanol) lieferte die Titelverbindung **113** (1.2 g, 4.3 mmol, 79%) als farblosen Feststoff.

Smp.: 98°C (Benzol).

GC (HP-5): t_R = 18.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.31–1.39 (m, 1H, H-4A), 1.60 (m_c, 1H, H-4B), 2.26–2.33 (m, 2H, H-3A, H-5A), 2.51–2.60 (m, 2H, H-3B, H-5B), 5.81 (s, 1H, H-1), 6.56 (m_c, 1H, H-4'), 6.84 (m_c, 1H, H-5'), 7.26 (m_c, 1H, H-3'), 7.91 (m_c, 1H, H-6').

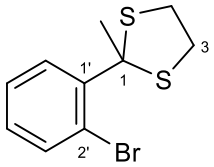
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 25.2 (C-4), 32.1 (C-3, C-5), 51.3 (C-1), 123.4 (C-2'), 128.3 (C-5'), 129.9 (C-4'), 130.4 (C-6'), 133.2 (C-3'), 139.2 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3071 (w), 2929 (m), 2896 (m), 2831 (m), 1465 (m), 1417 (s), 1274 (s), 1175 (s), 1111 (w), 910 (m), 875 (m), 741 (s), 667 (s).

ESI-MS für $C_{10}H_{11}BrS_2$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	275.9465
	gef.	275.9600

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[173]

3.3.1.3 2-(2-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dithiolan (114)



114

$C_{10}H_{11}BrS_2$
M = 275.22 g/mol

Gemäß AAV 4 wurden Ethan-1,2-dithiol (0.17 mL, 0.19 g, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und Iod (26 mg, 0.10 mmol, 10 Mol-%) zu einer Lösung aus Keton **111** (0.14 mL, 0.20 g, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Chloroform (4.3 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 10 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-

[173] R. S. Paley, J. M. Liu, B. R. Lichtenstein, V. L. Knoedler, T. T. Sanan, D. J. Adams, J. Fernández, P. R. Rablen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 309–312.

lösung (10 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte die Titelverbindung **114** (0.21 g, 0.76 mmol, 75%) als farbloses Öl. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 17.9 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.60–2.67 (m, 2H, H-3A, H-4A), 2.76–2.83 (m, 2H, H-3B, H-4B), 6.63 (m_c, 1H, H-4‘), 6.91 (m_c, 1H, H-5‘), 7.44 (dd, $^3J_{3',4'}$ = 7.9 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.4 Hz, 1H, H-3‘), 8.21 (dd, $^3J_{6',5'}$ = 8.0 Hz, $^4J_{6',4'}$ = 1.7 Hz, 1H, H-6‘).

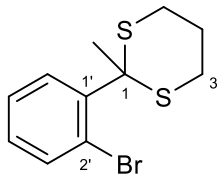
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 31.3 (C-3, C-4), 40.0 (CH_3), 70.4 (C-1), 123.8 (C-2‘), 127.2 (C-4‘)*, 128.7 (C-5‘, C-6‘)*, 136.0 (C-3‘), 144.8 (C-1‘).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3054 (w), 2965 (m), 2917 (m), 2854 (m), 2719 (w), 2368 (w), 2281 (w), 2097 (w), 1922 (w), 1804 (w), 1454 (s), 1418 (s), 1369 (m), 1274 (m), 1184 (m), 1123 (w), 1051 (m), 1016 (s), 947 (m), 848 (m), 804 (w), 756 (s), 730 (s), 663 (s).

ESI-MS für $C_{10}H_{12}BrS_2$ [$(M+H)^+$]: ber. 276.9538

gef. 276.9538

3.3.1.4 2-(2-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dithian (115)



115

$C_{11}H_{13}BrS_2$
M = 289.25 g/mol

Gemäß AAV 4 wurden Propan-1,3-dithiol (0.18 mL, 0.20 g, 1.8 mmol, 1.2 Äquiv.) und Iod (38 mg, 0.15 mmol, 10 Mol-%) zu einer Lösung aus Keton **111** (0.20 mL, 0.30 g, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) und Chloroform (7.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 10 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (15 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1, 9.5 × 4 cm, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #1–4) lieferte die Titelverbindung **115** (0.25 g, 0.87 mmol, 58%) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 19.0 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.25–1.32 (m, 1H, H-4A), 1.55–1.65 (m, 1H, H-4B), 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.15–2.22 (m, 2H, H-3A, H-5A), 2.31–2.40 (m, 2H, H-3B, H-5B), 6.67 (m_c, 1H, H-4'), 6.98 (m_c, 1H, H-5'), 7.54 (m_c, 1H, H-3'), 8.24 (m_c, 1H, H-6').

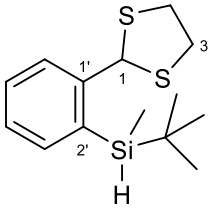
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 24.4 (C-4), 28.7 (C-3, C-5), 29.1 (CH_3), 54.1 (C-1), 123.3 (C-2'), 127.0 (C-5'), 128.8 (C-4'), 132.6 (C-6'), 137.3 (C-3'), 141.4 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3055 (w), 2899 (m), 2231 (w), 2087 (w), 1922 (w), 1811 (w), 1579 (w), 1419 (s), 1259 (m), 1181 (m), 1120 (m), 1056 (m), 1015 (s), 907 (m), 735 (s), 662 (s).

ESI-MS für $C_{11}H_{13}BrS_2$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 289.9622

gef. 289.9572

3.3.1.5 *rac-tert*-Butyl(2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenyl)methylsilan (*rac*-116)



rac-**116**
$C_{14}H_{22}S_2Si$
M = 282.54 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Bromid **112** (0.20 g, 0.77 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (7 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 0.66 mL, 1.0 mmol, 1.3 Äquiv.) getropft. Nach 1 h Rühren bei –78°C wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung aus *rac-tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 0.21 g, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 2 h gerührt, anschließend mit *tert*-Butylmethylether (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 22.5 × 4.5 cm, 500 mL Vorlauf, 20 mL, #6–13) lieferte die Titelverbindung *rac*-**116** (0.13 g, 0.47 mmol, 61%) als gelbliches Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan *rac*-**116** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1).

GC (HP-5): t_R = 19.0 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.39 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.98 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 3.33–3.41 (m, 2H, H-3A, H-4A), 3.51–3.61 (m, 2H, H-3B, H-4B), 4.44 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.7 Hz, 1H, SiH), 5.98 (s, 1H, H-1), 7.23 (m_c, 1H, H-4‘)*, 7.37–7.43 (m, 2H, H-3‘, H-5‘)*, 7.94 (m_c, 1H, H-6‘).

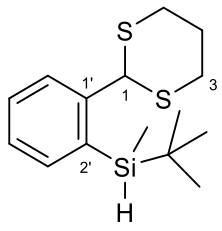
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –7.1 ($SiCH_3$), 17.2 (Si*C*$(CH_3)_3$), 27.5 ($SiC(CH_3)_3$), 40.7 (C-3)*, 40.8 (C-4)*, 56.5 (C-1), 127.1 (C-4‘)**, 128.9 (C-6‘), 130.2 (C-5‘)**, 134.5 (C-2‘), 135.3 (C-3‘), 146.3 (C-1‘).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –7.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3051 (w), 2923 (s), 2852 (s), 2111 (s), 1587 (w), 1463 (m), 1427 (m), 1360 (w), 1253 (m), 1119 (m), 1067 (w), 1007 (m), 887 (s), 822 (s), 725 (s).

ESI-MS für $C_{14}H_{22}S_2Si$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	283.0966
	gef.	283.1010

3.3.1.6 *rac-tert*-Butyl(2-(1,3-dithian-2-yl)phenyl)methylsilan (*rac*-117)



rac-**117**
$C_{15}H_{24}S_2Si$
M = 296.56 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Bromid **113** (0.20 g, 0.73 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (7 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 0.63 mL, 0.95 mmol, 1.3 Äquiv.) getropft. Nach 1 h Rühren bei –78°C wurde das

Reaktionsgemisch mit einer Lösung aus *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 0.20 g, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 15 h gerührt, anschließend mit *tert*-Butylmethylether (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 30:1, 21.5 × 5 cm, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #23–25) lieferte die Titelverbindung *rac*-**117** (81 mg, 0.27 mmol, 37%) als farbloses Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan *rac*-**117** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1).

GC (HP-5): t_R = 19.8 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.41 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 1.00 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.95 (m_c, 1H, H-4A), 2.14–2.21 (m, 1H, H-4B), 2.86–2.95 (m, 2H, H-3A, H-5A), 3.03 (m_c, 2H, H-3B, H-5B), 4.38 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.6 Hz, 1H, SiH), 5.36 (s, 1H, H-1), 7.24–7.29 (m, 1H, H-4‘)*, 7.40 (m_c, 1H, H-5‘)*, 7.45 (m_c, 1H, H-3‘), 7.69 (m_c, 1H, H-6‘).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –7.2 ($SiCH_3$), 17.3 ($SiC(CH_3)_3$), 25.3 (C-4), 27.4 ($SiC(CH_3)_3$), 32.5 (C-3)*, 32.8 (C-5)*, 52.7 (C-1), 127.5 (C-4‘)*, 128.3 (C-6‘), 130.2 (C-5‘)*, 133.8 (C-2‘), 136.1 (C-3‘), 145.1 (C-1‘).

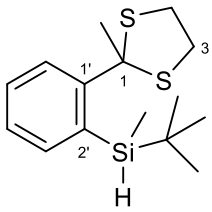
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –6.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3053 (w), 2925 (m), 2891 (m), 2852 (m), 2109 (s), 1586 (w), 1465 (m), 1421 (m), 1273 (m), 1170 (w), 1121 (m), 1066 (w), 1006 (w), 885 (s), 820 (s), 730 (s), 674 (m).

ESI-MS für $C_{15}H_{24}S_2Si$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 297.1122

gef. 297.1169

3.3.1.7 *rac-tert*-Butylmethyl(2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)phenyl)silan (*rac*-118)



rac-**118**
$C_{15}H_{24}S_2Si$
M = 296.56 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Bromid **114** (0.30 g, 1.1 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (10 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 0.92 mL, 1.4 mmol, 1.3 Äquiv.) getropft. Nach 1 h Rühren bei –78°C wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung aus *rac-tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 0.30 g, 2.2 mmol, 2.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 15 h gerührt, anschließend mit *tert*-Butylmethylether (15 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (35 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 18 × 5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #27–39) lieferte die Titelverbindung *rac*-**118** (0.15 g, 0.52 mmol, 47%) als rötliches Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan *rac*-**118** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1).

GC (HP-5): t_R = 19.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.41 (d, $^{3}J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.6 Hz, 3H, $SiCH_3$), 1.08 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.59–2.69 (m, 2H, H-3A, H-4A), 2.75–2.87 (m, 2H, H-3B, H-4B), 5.15 (q, $^{3}J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.5 Hz, 1H, SiH), 7.04 (m_c, 1H, H-4‘), 7.12 (m_c, 1H, H-5‘), 7.58 (m_c, 1H, H-3‘), 8.28 (m_c, 1H, H-6‘).

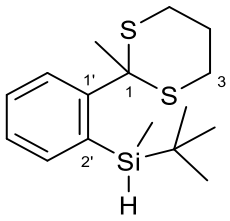
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.5 ($SiCH_3$), 18.1 ($SiC(CH_3)_3$), 28.9 ($SiC(CH_3)_3$), 34.5 (CH_3), 38.5 (C-3)*, 39.5 (C-4)*, 72.2 (C-1), 125.9 (C-4‘), 126.7 (C-6‘), 128.4 (C-5‘), 136.5 (C-2‘, C-3‘), 153.2 (C-1‘).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3048 (w), 2923 (s), 2852 (s), 2146 (s), 1927 (w), 1580 (w), 1458 (s), 1440 (m), 1361 (m), 1247 (s), 1089 (m), 1065 (m), 1008 (m), 842 (s), 716 (s).

ESI-MS für $C_{15}H_{25}S_2Si$ [$(M+H)^+$]:	ber.	297.1167
	gef.	297.1162

3.3.1.8 *rac-tert*-Butylmethyl(2-(2-methyl-1,3-dithian-2-yl)phenyl)silan (*rac*-119)



rac-**119**
$C_{16}H_{26}S_2Si$
M = 310.59 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Bromid **115** (0.40 g, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (13 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (1.5M in Hexanfraktion, 1.2 mL, 1.8 mmol, 1.3 Äquiv.) getropft. Nach 1 h Rühren bei –78°C wurde das Reaktionsgemisch mit einer Lösung aus *rac-tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 0.35 g, 2.5 mmol, 1.8 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (7 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem

Erwärmen auf Raumtemperatur für 15 h gerührt, anschließend mit *tert*-Butylmethylether (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 21 × 4 cm, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #6–15) lieferte die Titelverbindung *rac*-**119** (0.19g, 0.62 mmol, 45%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan *rac*-**119** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 20.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.37 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.5 Hz, 3H, $SiCH_3$), 1.10 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.34–1.41 (m, 1H, H-4A), 1.61 (m_c, 1H, H-4B), 2.09 (s, 3H, CH_3), 2.15–2.30 (m, 3H, H-3A, H-3B, H-5A)*, 2.41 (m_c, 1H, H-5B)*, 5.35 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.4 Hz, 1H, SiH), 7.07 (m_c, 1H, H-4‘), 7.14–7.19 (m, 1H, H-5‘), 7.68 (m_c, 1H, H-3‘), 8.19 (m_c, 1H, H-6‘).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.2 ($SiCH_3$), 18.5 ($SiC(CH_3)_3$), 24.3 (C-4), 28.3 (C-3)*, 28.8 (C-5)*, 29.1 ($SiC(CH_3)_3$), 32.4 (CH_3), 55.9 (C-1), 125.9 (C-4‘), 128.5 (C-5‘), 129.3 (C-6‘), 137.1 (C-3‘), 137.8 (C-2‘), 150.3 (C-1‘).

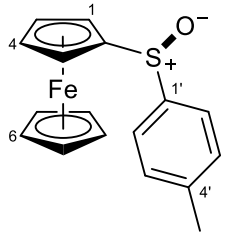
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2930 (s), 2851 (s), 2197 (s), 2111 (w), 1582 (w), 1449 (m), 1244 (m), 1125 (w), 1058 (s), 1003 (w), 818 (s), 713 (s).

ESI-MS für $C_{16}H_{27}S_2Si$ [$(M+H)^+$]: ber. 311.1323

gef. 311.1320

3.3.1.9 (^{S}*S*)-Ferrocenyl-4-tolylsulfoxid [(^{S}*S*)-120]



(^{S}*S*)-**120**

$C_{17}H_{16}FeOS$

M = 324.22 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Suspension aus Ferrocen (**90**, 0.50 g, 2.7 mmol, 1.0 Äquiv.), Kalium-*tert*-butanolat (30 mg, 0.27 mmol, 10 Mol-%) und Tetrahydrofuran (8 mL) bei –78°C *tert*-Butyllithium (1.5M in *n*-Pentan, 1.7 mL, 2.6 mmol, 0.94 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei –78°C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer auf –78°C gekühlten Lösung aus (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthyl-(–)-(^{S}*S*)-*para*-toluolsulfinat (0.79 g, 2.7 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (8 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 16 h gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 2:1, 13.5 × 5 cm, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #11–22) lieferte die Titelverbindung (^{S}*S*)-**120** (0.59 g, 1.8 mmol, 67%, 93% *ee*) als orangenen Feststoff.

Smp.: 142°C (Cyclohexan/Essigsäureethylester).

R_f = 0.40 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1).

GC (FS-SE-54): t_R = 24.1 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.37 (s, 3H, CH_3), 4.32 (m_c, 1H, H-1)*, 4.36 (m_c, 2H, H-4, H-5)*, 4.37 (s, 5H, H-6), 4.61 (m_c, 1H, H-3)*, 7.25 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.2 Hz, 2H, H-3'), 7.52 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.2 Hz, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 21.5 (CH_3), 65.4 (C-3)*, 68.0 (C-4, C-5)*, 70.0 (C-6), 70.1 (C-1)*, 94.7 (C-2, über ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR-Spektroskopie detektiert), 124.5 (C-2'), 129.8 (C-3'), 141.1 (C-4'), 143.1 (C-1', über ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR-Spektroskopie detektiert).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3075 (m), 3029 (w), 2915 (w), 2161 (w), 2074 (w), 1918 (w), 1653 (w), 1595 (w), 1491 (m), 1446 (w), 1402 (m), 1159 (m), 1083 (m), 1043 (s), 890 (w), 808 (s), 704 (m).

ESI-MS für $C_{17}H_{17}FeOS$ [$(M+H)^+$]:	ber.	325.0305
	gef.	325.0341

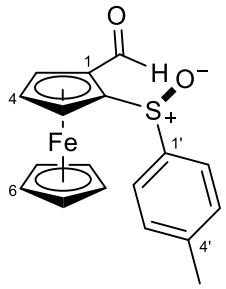
HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 18.7 min [(^{S}*R*)-**120**], t_R = 22.1 min [(^{S}*S*)-**120**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 284.4 (*c* = 0.93, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[174]

[174] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502–2505.

3.3.1.10 (S_p,$^S S$)-1-Formyl-2-((4-methylphenyl)sulfinyl)ferrocen [(S_p,$^S S$)-121]



(S_p,$^S S$)-**121**
$C_{18}H_{16}FeO_2S$
M = 352.23 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus Ferrocenylsulfoxid ($^S S$)-**120** (0.50 g, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (7.7 mL) bei –78°C frisch hergestelltes Lithiumdiisopropylamid (0.88M in Tetrahydrofuran, 2.3 mL, 2.0 mmol, 1.3 Äquiv) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei –78°C gerührt und anschließend mit *N*,*N*-Dimethylformamid (0.30 mL, 0.28 g, 3.9 mmol, 2.5 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 30 min bei –78°C und 1.5 h bei 0°C wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1, 14.5 × 5 cm, 450 mL Vorlauf, 100 mL, #6–15) lieferte die Titelverbindung (S_p,$^S S$)-**121** (0.31 g, 0.87 mmol, 56%, 96% *ee*) als dunkelbraunen Feststoff.

Smp.: 148°C (Cyclohexan/Essigsäureethylester).

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.37 (s, 3H, CH_3), 4.49 (s, 5H, H-6), 4.71 (m_c, 1H, H-3), 4.76 (m_c, 1H, H-4), 5.02 (m_c, 1H, H-5), 7.25 (d, $^3J_{3',4'}$ = 6.6 Hz, 2H, H-3‘), 7.50 (d, $^3J_{4',3'}$ = 7.5 Hz, 2H, H-2‘), 10.49 (s, 1H, CHO).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 21.5 (CH_3), 70.7 (C-5), 71.8 (C-6), 73.1 (C-3), 74.2 (C-4), 78.7 (C-1), 97.4 (C-2), 124.3 (C-2‘), 130.0 (C-3‘), 141.4 (C-4‘), 142.4 (C-1‘), 192.9 (CHO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3320 (w), 3092 (w), 2818 (w), 2320 (w), 1667 (s), 1594 (w), 1434 (m), 1225 (m), 1162 (m), 1029 (s), 814 (s), 752 (s).

ESI-MS für $C_{18}H_{17}FeO_2S$ [$(M+H)^+$]:	ber.	353.0254
	gef.	353.0294

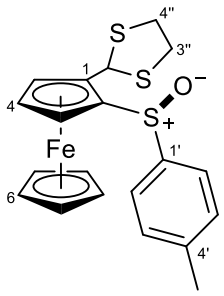
HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 80:20, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 21.4 min [(S_p,^{S}*S*)-**121**], t_R = 28.8 min [(R_p,^{S}*R*)-**121**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 223.5 (*c* = 0.74, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[175]

[175] L. Bernardi, B. F. Bonini, E. Capitò, G. Dessole, C. Femoni, M. Fochi, M. Comes-Franchini, A. Mincio, A. Ricci, *ARKIVOC* **2004**, 72–90.

3.3.1.11 (S_p,$^S S$)-1-(1,3-Dithiolan-2-yl)-2-((4-methylphenyl)sulfinyl)ferrocen [(S_p,$^S S$)-122]



(S_p,$^S S$)-**122**
$C_{20}H_{20}FeOS_3$
M = 428.40 g/mol

Ethan-1,2-dithiol (75 µL, 80 mg, 0.85 mmol, 1.2 Äquiv.) und Iod (18 mg, 71 µmol, 10 Mol-%) wurden zu einer Lösung aus Aldehyd (S_p,$^S S$)-**121** (0.25 g, 0.71 mmol, 1.0 Äquiv.) und Chloroform (3.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 8 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 8 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 2:1, 10.5 × 5 cm, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #4–6) lieferte die Titelverbindung (S_p,$^S S$)-**122** (0.24 g, 0.56 mmol, 79%, 97% *ee*) als orangenen Feststoff.

Smp.: 144°C (Cyclohexan/Essigsäureethylester).

R_f = 0.50 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:1).

GC (FS-SE-54): t_R = 32.1 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.98 (s, 3H, CH_3), 2.50–2.57 (m, 1H, H-3‘‘A)*, 2.64 (m_c, 2H, H-4‘‘A, H-4‘‘B)*, 2.73–2.80 (m, 1H, H-3‘‘B)*, 3.95 (m_c, 1H, H-4), 4.24 (m_c, 1H, H-5)**, 4.44 (s, 5H, H-6), 4.53 (m_c, 1H, H-3)**, 6.70 (s, 1H, H-1‘‘), 6.96 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.0 Hz, 2H, H-3‘), 7.64 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.3 Hz, 2H, H-2‘).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 21.2 (CH_3), 39.4 (C-3‘‘)*, 40.0 (C-4‘‘)*, 49.6 (C-1‘‘), 69.3 (C-4), 70.1 (C-3)**, 70.6 (C-5)**, 71.6 (C-6), 90.0 (C-2), 92.1 (C-1), 124.9 (C-2‘), 129.8 (C-3‘), 140.1 (C-4‘), 143.9 (C-1‘).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3037 (w), 2919 (w), 2299 (w), 2064 (w), 1893 (w), 1717 (w), 1491 (m), 1408 (m), 1276 (w), 1229 (m), 1180 (w), 1083 (m), 1034 (s), 804 (s), 701 (m).

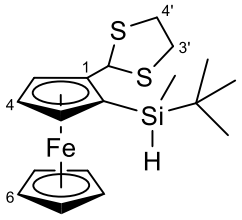
ESI-MS für $C_{20}H_{21}FeOS_3$ [$(M+H)^+$]: ber. 429.0104

gef. 429.0095

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 90:10, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 19.5 min [(S_p,^{S}*S*)-**122**], t_R = 50.9 min [(R_p,^{S}*R*)-**122**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 455.1 (*c* = 0.89, $CHCl_3$).

3.3.1.12 (S_p,^{Si}*RS*)-*tert*-Butyl(2-(1,3-dithiolan-2-yl)ferrocenyl)methylsilan [(S_p,^{Si}*RS*)-123]



(S_p,^{Si}*RS*)-**123**

$C_{18}H_{26}FeS_2Si$

M = 390.46 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus Ferrocenyldithiolan (S_p,^{S}*S*)-**122** (0.25 g, 0.58 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3 mL) bei –78°C tropfenweise *tert*-Butyllithium (1.5M in *n*-Pentan, 0.43 mL, 0.64 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei –78°C gerührt und anschließend mit einer Lösung aus *rac*-*tert*-Butylchlormethylsilan (*rac*-**97**, 96 mg, 0.70 mmol, 1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (4 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 20 h gerührt und anschließend mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) versetzt. Die Phasen wurden

getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1, 15 × 3.5 cm, kein Vorlauf, 50 mL, #2–4) lieferte die Titelverbindung (S_p,^{Si}*RS*)-**123** (0.11 g, 0.29 mmol, 50%, 97% *ee*, dr = 92:8) als braunes Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan (S_p,^{Si}*RS*)-**123** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1).

Analytische Daten für das Hauptmengendiastereomer

GC (FS-SE-54): t_R = 24.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.49 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.9 Hz, 3H, $SiCH_3$), 1.09 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 2.69–2.77 (m, 2H, H-3'A, H-4'A), 2.84–2.92 (m, 2H, H-3'B, H-4'B), 4.08 (m_c, 1H, H-3)*, 4.19 (s, 5H, H-6), 4.24 (m_c, 1H, H-4)*, 4.32 (q, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.9 Hz, 1H, SiH), 4.82 (m_c, 1H, H-5), 5.76 (s, 1H, H-1').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –6.5 ($SiCH_3$), 17.5 ($SiC(CH_3)_3$), 27.7 ($SiC(CH_3)_3$), 39.9 (C-3')*, 40.3 (C-4')*, 54.0 (C-1'), 65.8 (C-1), 70.1 (C-6), 71.0 (C-5), 72.2 (C-4)**, 76.4 (C-3)**, 94.6 (C-2).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –1.6.

Ausgewählte analytische Daten für das Mindermengendiastereomer

GC (FS-SE-54): t_R = 24.6 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.29 (d, $^{3}J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.7 Hz, 3H, $SiCH_3$), 1.07 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 2.69–2.77 (m, 2H, H-3'A, H-4'A), 2.84–2.92 (m, 2H, H-3'B, H-4'B), 3.86 (m_c, 1H, H-3)*, 4.17 (s, 5H, H-6), 4.24 (m_c, 1H, H-5), 4.49 (q, $^{3}J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.4 Hz, 1H, SiH), 4.84 (m_c, 1H, H-4)*, 5.89 (s, 1H, H-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.1.

Analytische Daten für das Diastereomerengemisch

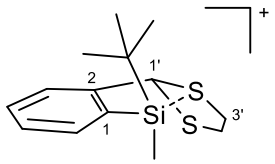
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3090 (w), 2922 (m), 2850 (m), 2366 (w), 2098 (m), 1462 (m), 1418 (w), 1390 (w), 1248 (m), 1145 (m), 1037 (m), 1000 (m), 873 (m), 814 (s), 723 (s).

EI-MS für $C_{18}H_{26}FeS_2Si$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	390.0595
	gef.	390.0591

$[\alpha]_D^{20}$ = 199.2 (*c* = 0.72, $CHCl_3$).

3.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen dithioacetalstabilisierter Siliciumkationen

3.3.2.1 (C*RS*,Si*RS*,S*RS*)-*tert*-Butyl(2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(C*RS*,Si*RS*,S*RS*)-124$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$]



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

(C*RS*,Si*RS*,S*RS*)-**124**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

$C_{38}H_{21}BF_{20}S_2Si$

M = 960.57 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan *rac*-**116** (14.1 mg, 49.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (50.7 mg, 55.0 µmol, 1.10 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = 0.67 (s, 3H, SiCH$_3$), 0.81 (s, 9H, SiC(CH$_3$)$_3$), 2.39 (ddd, $^2J_{3'A,3'B}$ = 13.3 Hz, $^3J_{3'A,4'A}$ = 10.2 Hz, $^3J_{3'A,4'B}$ = 5.7 Hz, 1H H-3'A), 3.20 (ddd, $^2J_{3'B,3'A}$ = 13.3 Hz, $^3J_{3'B,4'A}$ = 5.2 Hz, $^3J_{3'B,4'B}$ = 3.1 Hz, 1H, H-3'B), 3.44 (ddd, $^2J_{4'A,4'B}$ = 11.9 Hz, $^3J_{4'A,3'A}$ = 10.2 Hz, $^3J_{4'A,3'B}$ = 5.2 Hz, 1H, H-4'A), 3.49 (ddd, $^2J_{4'B,4'A}$ = 11.9 Hz, $^3J_{4'B,3'A}$ = 5.7 Hz, $^3J_{4'B,3'B}$ = 3.1 Hz, 1H, H-4'B), 6.20 (s, 1H, H-1'), 7.18–7.22 (m, 1H, H-4), 7.25 (m$_c$, 1H, H-3), 7.31–7.35 (m, 1H, H-6), 7.39 (m$_c$, 1H, H-5).

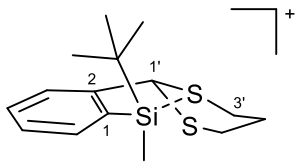
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-Cl$_2$C$_6$D$_4$): δ/ppm = –6.2 (SiCH$_3$), 20.0 (Si*C*(CH$_3$)$_3$), 24.7 (SiC(*C*H$_3$)$_3$), 36.8 (C-3')*, 46.1 (C-4')*, 71.8 (C-1'), 124.7 (br s, *i*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 127.2 (C-6), 128.1 (C-2), 131.8 (C-4), 133.8 (C-5), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *m*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 243 Hz, *p*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 142.5 (C-3), 143.0 (C-1), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 243 Hz, *o*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$).

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.1 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.8 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 56.7.

3.3.2.2 (^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-*tert*-Butyl(2-(1,3-dithian-2-yl)phenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**125**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**125**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{39}H_{27}BF_{20}S_2Si$
M = 974.60 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan *rac*-**117** (14.9 mg, 50.2 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (51.0 mg, 55.3 µmol, 1.10 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.53 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.81 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.79–1.87 (m, 2H, H-3'A, H-5'A), 2.19–2.32 (m, 2H, H-3'B, H-5'B), 2.42–2.50 (m, 1H, H-4'A), 2.67 (m_c, 1H, H-4'B), 5.44 (s, 1H, H-1'), 7.30–7.34 (m, 1H, H-5), 7.37–7.40 (m, 1H, H-3), 7.50 (m_c, 1H, H-4), 7.60 (m_c, 1H, H-6).

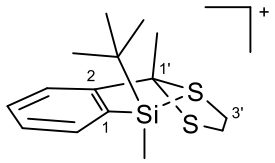
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –9.1 ($SiCH_3$), 21.0 ($SiC(CH_3)_3$), 22.7 (C-3')*, 22.9 (C-5')*, 24.9 ($SiC(CH_3)_3$), 31.5 (C-4'), 59.3 (C-1'), 124.7 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 128.1 (C-6), 130.1 (C-5), 134.1 (C-4), 134.8 (C-3), 136.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 240 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 140.2 (C-2), 142.5 (C-1), 148.8 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 240 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.2 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 51.3.

3.3.2.3 (${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-*tert*-Butylmethyl(2-(2-methyl-1,3-dithiolan-2-yl)phenyl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**126**$^+[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(${}^{C}RS,{}^{Si}RS,{}^{S}RS$)-**126**$^+[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{39}H_{23}BF_{20}S_2Si$
M = 974.60 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan *rac*-**118** (23.7 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.62 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.85 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 2.04 (s, 3H, CH_3), 2.36 (ddd, $^2J_{3'A,3'B}$ = 13.5 Hz, $^3J_{3'A,4'B}$ = 11.6 Hz, $^3J_{3'A,4'A}$ = 4.8 Hz, 1H, H-3'A), 3.18 (ddd, $^2J_{3'B,3'A}$ = 13.5 Hz, $^3J_{3'B,4'B}$ = 5.0 Hz, $^3J_{3'B,4'A}$ = 1.6 Hz, 1H, H-3'B), 3.49 (ddd, $^2J_{4'A,4'B}$ = 12.0 Hz, $^3J_{4'A,3'A}$ = 5.0 Hz, $^3J_{4'A,3'B}$ = 1.4 Hz, 1H, H-4'A), 3.63 (ddd, $^2J_{4'B,4'A}$ = 11.8 Hz, $^3J_{4'B,3'A}$ = 11.8 Hz, $^3J_{4'B,3'B}$ = 5.0 Hz, 1H, H-4'B), 7.18–7.20 (m, 1H, H-3), 7.25 (m_c, 1H, H-5), 7.31–7.35 (m, 1H, H-6), 7.41 (m_c, 1H, H-4).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

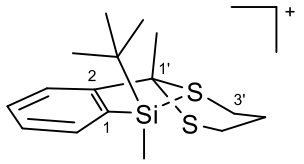
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –6.1 ($SiCH_3$), 19.6 ($SiC(CH_3)_3$), 25.1 ($SiC(CH_3)_3$), 29.1 (CH_3), 38.5 (C-3'), 48.4 (C-4'), 92.6 (C-1'), 124.5 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 125.8 (C-6), 128.1

(C-1), 130.4 (C-5), 131.6 (C-3), 134.0 (C-4), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 249 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 243 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 149.6 (C-2).

$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.1 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –132.0 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 51.7.

3.3.2.4 (^C*RS*,^Si*RS*,^S*RS*)-*tert*-Butylmethyl(2-(2-methyl-1,3-dithian-2-yl)phenyl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(^C*RS*,^Si*RS*,^S*RS*)-**127**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(^C*RS*,^Si*RS*,^S*RS*)-**127**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{40}H_{25}BF_{20}S_2Si$

M = 988.62 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan *rac*-**119** (24.9 mg, 80.2 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 88:11) wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen der Methylgruppen am Siliciumatom bei 0.59 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 0.65 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.59 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.92 (s, 9H, $SiC(CH_3)_3$), 1.56–1.63 (m, 1H, H-5'A)*, 1.70–1.79 (m, 1H, H-5'B)*, 1.76 (s, 3H, CH_3), 2.23–2.34 (m, 1H, H-4'A)*, 2.35–2.43 (m, 1H, H-4'B)*, 2.64 (m_c, 1H, H-3'A)*, 2.97–3.04 (m, 1H, H-3'B)*, 7.26–7.31 (m, 1H, H-5), 7.31–7.34 (m, 1H, H-3), 7.42–7.48 (m, 2H, H-4, H-6).

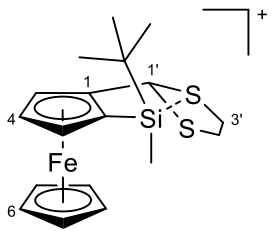
^{11}B-NMR (225 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –6.1 ($SiCH_3$), 19.7 (C-5')*, 20.1 ($SiC(CH_3)_3$), 25.2 (C-4')*, 26.3 ($SiC(CH_3)_3$), 33.6 (CH_3), 34.9 (C-3')*, 73.8 (C-1'), 125.0 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 126.0 (C-6)**, 128.1 (C-1), 130.3 (C-5), 134.0 (C-4)**, 134.2 (C-3), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 237 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 147.7 (C-2), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{19}F{^{1}H}-NMR (659 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.7 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (139 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 42.3, 48.6.

3.3.2.5 (S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-*tert*-Butyl(2-(1,3-dithiolan-2-yl)ferrocenyl)methylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_p,^{C}*RS*,^{Si}*RS*,^{S}*RS*)-**128**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{42}H_{25}BF_{20}FeS_2Si$
M = 1068.49 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (S_p,^{Si}*RS*)-**123** (31.2 mg, 79.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (73.8 mg, 80.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 21:28:19:32) wurde durch Integration der annähernd basisliniengetrennten Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom bei 0.80, 0.86, 0.98 und 1.09 ppm aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.53 (s, 1.4H, $SiCH_3$), 0.54 (s, 3.2H, $SiCH_3$), 0.80 (s, 6.4H, $SiC(CH_3)_3$), 0.86 (s, 8.8H, $SiC(CH_3)_3$), 0.87 (s, 2.7H, $SiCH_3$), 0.90, (s, 3.4H, $SiCH_3$), 0.98 (s, 4.2H, $SiC(CH_3)_3$), 1.09 (s, 10H, $SiC(CH_3)_3$), 2.97 (m_c, 2.0H, H-3‘, H-4‘)*, 3.18 (m_c, 1.4H, H-3‘, H-4‘)*, 3.23–3.33 (m, 2.5H, H-3‘, H-4‘)*, 3.34–3.43 (m, 2.0H, H-3‘, H-4‘)*, 3.45–3.48 (m, 1.7H, H-3‘, H-4‘)*, 3.48–3.51 (m, 2.0H, H-3‘, H-4‘)*, 3.51–3.59 (m, 4.0H, H-3‘, H-4‘)*, 3.59–3.65 (m, 1.8H, H-3‘, H-4‘)*, 4.03–4.04 (m, 1.6H, H-Fc), 4.05 (s, 4.4H, H-6), 4.06 (s, 5.0H, H-6), 4.10–4.11 (m, 1.2H, H-Fc), 4.14 (s, 2.9H, H-6), 4.17 (s, 0.7H, H-Fc), 4.34–4.41 (m, 2.1H, H-Fc), 4.47–4.51 (m, 3.0H, H-Fc), 4.52–4.55 (m, 2.3H, H-Fc), 5.66 (s, 0.6H, H-1’), 6.00 (s, 1.0H, H-1’), 6.07 (s, 1.0H, H-1‘).

^{11}B-NMR (225 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.4.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –3.0 ($SiCH_3$), –2.2 ($SiCH_3$), –0.60 ($SiCH_3$), –0.62 ($SiCH_3$), 19.9 (Si*C*$(CH_3)_3$), 20.3 (Si*C*$(CH_3)_3$), 21.3 (Si*C*$(CH_3)_3$), 22.8 (Si*C*$(CH_3)_3$), 24.9 (SiC(*C*$H_3)_3$), 26.0 (SiC(*C*$H_3)_3$), 26.1 (SiC(*C*$H_3)_3$), 26.2 (SiC(*C*$H_3)_3$), 37.3 (2C, C-3’, C-4’)*, 41.4 (2C, C-3’, C-4’)*, 42.0 (2C, C-3’, C-4’)*, 42.4 (2C, C-3’, C-4’)*, 42.7 (2C, C-3’, C-4’)*, 42.9 (2C, C-3’, C-4’)*, 43.1 (2C, C-3’, C-4’)*, 44.4 (2C, C-3’, C-4’)*, 63.6 (C-Fc), 64.6 (C-Fc), 68.6 (C-1’), 69.3 (2C, C-1’, C-Fc), 69.6 (2C, C-1’, C-Fc), 70.8 (C-Fc), 70.9 (C-Fc), 71.1 (C-Fc), 71.3 (C-Fc), 71.5 (C-Fc), 71.8 (C-Fc), 74.1 (C-Fc), 76.7 (C-Fc), 77.5 (C-Fc), 78.2 (C-Fc), 78.5 (C-Fc), 78.7 (C-Fc), 80.0 (C-Fc), 85.1 (C-Fc), 85.8 (C-Fc), 87.8 (C-Fc), 96.7 (C-Fc), 124.6 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 136.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.6 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 243 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 148.7 (d, $^{1}J_{C,F}$ = 237 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

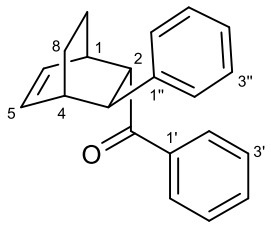
^{19}F{^{1}H}-NMR (659 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.1 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.2 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.9 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{1}H,^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.53, 0.98/50.4, 0.86, 09.0/51.3, 0.80, 0.87/57.3, 0.54, 1.09/57.8.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 50.4, 51.3, 57.8 (57.3 nicht detektierbar).

3.3.3 DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch dithioacetalstabilisierte Siliciumkationen

3.3.3.1 *endo-trans*-Phenyl-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (67)



67

$C_{21}H_{20}O$
M = 288.39 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**124**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan *rac*-**116** (7.8 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 27.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #7–13) lieferte das Cycloaddukt **67** (0.11 g, 0.38 mmol, 78%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**125**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan *rac*-**117** (8.2 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 27.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #7–12) lieferte das Cycloaddukt **67** (90 mg, 0.31 mmol, 62%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**126**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan *rac*-**118** (8.2 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit

gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 27.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #8–14) lieferte das Cycloaddukt **67** (96 mg, 0.33 mmol, 66%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat ($^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS$)-**127**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan *rac*-**119** (8.5 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 27.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #7–13) lieferte das Cycloaddukt **67** (94 mg, 0.32 mmol, 65%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat ($S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS$)-**128**$^{+}$[B(C$_6F_5$)$_4$]$^{-}$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan ($S_p,^{Si}RS$)-**123** (10.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%)

und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 27.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #8–13) lieferte das Cycloaddukt **67** (67 mg, 0.23 mmol, 46%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 9.7 min, t_R = 11.3 min.

R_f = 0.33 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 21.6 min (*exo*-**67**), t_R = 21.9 min (*endo*-**67**).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.10–1.18 (m, 1H, H-7A), 1.50 (m_c, 1H, H-8A), 1.81–1.88 (m, 1H, H-7B)*, 1.88–1.96 (m, 1H, H-8B)*, 2.66–2.71 (m, 1H, H-1), 2.97–3.01 (m, 1H, H-4), 3.48–3.52 (m, 1H, H-2), 3.82 (dd, $^3J_{3,2}$ = 6.5 Hz, $^3J_{3,4}$ = 1.3 Hz, 1H, H-3), 6.13 (m_c, 1H, H-5), 6.58 (m_c, 1H, H-6), 7.20–7.25 (m, 1H, H-4‘‘), 7.29–7.36 (m, 4H, H-2‘‘, H-3‘‘), 7.38–7.43 (m, 2H, H-3‘), 7.49–7.54 (m, 1H, H-4‘), 7.86–7.91 (m, 2H, H-1‘).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.7 (C-7), 26.6 (C-8), 34.7 (C-4), 36.6 (C-1), 44.9 (C-2), 51.1 (C-3), 126.3 (C-4’’), 128.2 (C-2’’)*, 128.5 (C-2’)*, 128.6 (C-3’, C-3’’), 130.8 (C-5), 132.8 (C-4’), 136.4 (C-6), 136.6 (C-1’), 143.0 (C-1’’), 200.9 (CO).

ESI-MS für $C_{21}H_{21}O$ [$(M+H)^+$]: ber. 289.1587

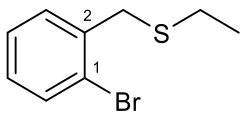
gef. 289.1582

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4 Thioetherstabilisierte Siliciumkationen

3.4.1 Synthese thioethersubstituierter Hydrosilane

3.4.1.1 (2-Brombenzyl)(ethyl)sulfid (130)



130

$C_9H_{11}BrS$
M = 231.15 g/mol

Gemäß AAV 7 wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler Benzylbromid **129** (1.0 g, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (1.1 g, 8.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und Ethanol (8 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde Ethanthiol (0.59 mL, 0.50 g, 8.0 mmol, 2.0 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch für 15 h bei 45°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (15 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 10 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 9 × 6 cm, 1100 mL Vorlauf, 50 mL, #9–43) lieferte die Titelverbindung **130** (0.69 g, 3.0 mmol, 75%) als farbloses Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 13.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.27 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.4 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 2.52 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.5 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 3.85 (s, 2H, 2-CH_2), 7.10 (m_c, 1H, H-5), 7.27 (m_c, 1H, H-4), 7.37 (dd, $^3J_{3,4}$ = 7.6 Hz, $^4J_{3,5}$ = 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.56 (dd, $^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.1 Hz, 1H, H-6).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.7 ($SCH_2\mathit{C}H_3$), 25.8 ($S\mathit{C}H_2CH_3$), 36.3 (2-CH_2), 124.6 (C-1), 127.5 (C-4), 128.6 (C-5), 130.8 (C-3), 133.2 (C-6), 138.2 (C-2).

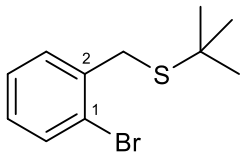
IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3056 (w), 2965 (m), 2922 (m), 2868 (w), 1918 (w), 1798 (w), 1565 (m), 1437 (s), 1374 (m), 1264 (m), 1234 (m), 1157 (w), 1109 (w), 1022 (s), 970 (w), 871 (w), 817 (w), 732 (s), 693 (m).

APCI-MS für $C_9H_{11}BrS$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	229.9765
	gef.	229.9760

Elementaranalyse:	ber.	C 46.77	H 4.80	S 13.87
	gef.	C 46.65	H 4.94	S 14.10

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[176]

3.4.1.2 (2-Brombenzyl)(*tert*-butyl)sulfid (163)[150]



163

$C_{11}H_{15}BrS$
M = 259.21 g/mol

Gemäß AAV 7 wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler Benzylbromid **129** (0.75 g, 3.0 mmol, 1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (0.83 g, 6.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und Ethanol (6 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde *tert*-Butylthiol (0.68 mL, 0.54 g, 6.0 mmol, 2.0 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch für 15 h bei 45°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan

[176] A. Padwa, J. E. Cochran, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3706–3714.

(4 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 10 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Titelverbindung **163** (0.66 g, 2.6 mmol, 85%) als farbloses Öl, welches ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

R_f = 0.13 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 13.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.39 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.89 (s, 2H, 2-CH_2), 7.08 (m_c, 1H, H-5), 7.25 (m_c, 1H, H-4), 7.45 (m_c, 1H, H-3), 7.53 (m_c, 1H, H-6).

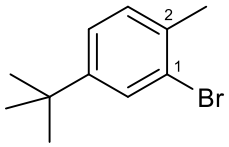
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 31.0 ($C(CH_3)_3$), 33.7 (2-CH_2), 43.4 ($C(CH_3)_3$), 124.5 (C-1), 127.7 (C-4), 128.6 (C-5), 131.2 (C-3), 133.1 (C-6), 138.1 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3062 (w), 2959 (m), 2937 (w), 2925 (w), 2896 (w), 2961 (w), 1566 (w), 1467 (m), 1437 (m), 1362 (m), 1158 (m), 1023 (s), 735 (vs).

ESI-MS für $C_{11}H_{16}BrS$ [$(M+H)^+$]: ber. 259.0156

gef. 258.99.69

3.4.1.3 2-Brom-4-*tert*-butyltoluol (160)[150]



160

$C_{11}H_{15}Br$
M = 227.15 g/mol

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 4-*tert*-Butyltoluol (**159**, 10 g, 68 mmol, 1.0 Äquiv.), Eisenpulver (0.32 g, 5.7 mmol, 8.5 Mol-%) und Tetrachlorkohlenstoff (10 mL) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Die Suspension wurde bei 0°C über einen Zeitraum von 2 h mit einer Lösung aus Brom (11 g, 67 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrachlorkohlenstoff (5 mL) versetzt und nach beendeter Zugabe für 2 h bei 0°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in wässrige Natriumhydroxidlösung (10%ig, 125 mL) eingetragen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit deionisiertem Wasser (100 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels fraktionierter Destillation im Vakuum (114°C, 15 mbar) lieferte die Titelverbindung **160** (12.2 g, 53.5 mmol, 79%) als farbloses Öl.

Sdp.: 114°C (15 mbar)

R_f = 0.56 (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.29 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.36 (s, 3H, CH_3), 7.15 (m_c, 1H, H-4), 7.21 (m_c, 1H, H-3), 7.53 (m_c,1H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 22.4 (CH_3), 31.4 ($C(\mathit{C}H_3)_3$), 34.6 ($\mathit{C}(CH_3)_3$), 124.5 (C-4), 124.9 (C-1), 129.5 (C-2), 130.5 (C-5), 134.9 (C-6), 151.0 (C-3).

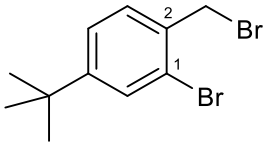
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2962 (m), 2870 (w), 1604 (w), 1558 (w), 1494 (s), 1477 (m), 1381 (m), 1361 (m), 1259 (s), 1202 (w), 1114 (m), 1036 (s), 992 (w), 877 (m), 861 (s), 817 (vs), 691 (s).

APCI-MS für $C_{11}H_{16}Br$ [$(M+H)^+$]: ber. 227.0435

gef. 227.0252

Elementaranalyse:	ber.	C 58.17	H 6.66
	gef.	C 57.32	H 6.77

3.4.1.4 2-Brom-1-(brommethyl)-4-(*tert*-butyl)benzol (161)[150]



161

$C_{11}H_{14}Br_2$

M = 306.04 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde eine Lösung aus 2-Brom-*tert*-Butyltoluol (**160**, 0.83 mL, 1.0 g, 4.4 mmol, 1.0 Äquiv.), *N*-Bromsuccinimid (0.78 g, 4.4 mmol, 1.0 Äquiv.), Dibenzoylperoxid (0.11 g, 0.44 mmol, 10 Mol-%) und Tetrachlorkohlenstoff (3.5 mL) für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 40:1, 12 × 6 cm, 175 mL Vorlauf, 50 mL, #8–14) lieferte die Titelverbindung **161** (0.94 g, 3.1 mmol, 70%) als farbloses Öl.

R_f = 0.56 (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1).

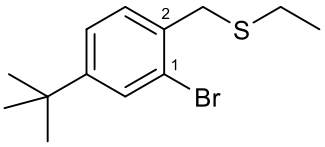
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.30 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 4.60 (s, 2H, CH_2), 7.31 (m_c, 1H, H-4), 7.38 (m_c, 1H, H-3), 7.57 (m_c, 1H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 31.2 ($C(CH_3)_3$), 33.6 (CH_2), 34.9 ($C(CH_3)_3$), 124.5 (C-1), 125.3 (C-4), 130.6 (C-6), 131.0 (C-3), 134.1 (C-2), 154.1 (C-5).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2962 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1694 (vs), 1598 (vs), 1547 (m), 1488 (m), 1476 (m), 1462 (m), 1384 (vs), 1362 (m), 1297 (s), 1259 (vs), 1230 (s), 1204 (s), 1147 (m), 1113 (m), 1036 (vs), 924 (m), 875 (s), 829 (s), 778 (m), 733 (m), 698 (s), 659 (s).

Elementaranalyse:	ber.	C 43.17	H 4.61
	gef.	C 43.37	H 4.68

3.4.1.5 (2-Brom-4-*tert*-butylbenzyl)(ethyl)sulfid (162)[150]



162

$C_{13}H_{19}BrS$

M = 287.26 g/mol

Gemäß AAV 7 wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler Dibromid **161** (0.36 g, 1.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (0.32 g, 2.3 mmol, 2.0 Äquiv.) und Ethanol (6 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde Ethanthiol (0.17 mL, 0.15 g, 2.3 mmol, 2.0 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch für 15 h bei 45°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1, 5.5 × 5.5 cm, 75 mL Vorlauf, 100 mL, #2–4) lieferte die Titelverbindung **162** (0.32 g, 1.1 mmol, 97%) als farbloses Öl.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.24 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.4 Hz, 3H, SCH_2CH_3) 1.26 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 2.49 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.4 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 3.79 (s, 2H, 2-CH_2), 7.22–7.24 (m, 2H, H-3, H-4), 7.52 (m_c, 1H, H-6).

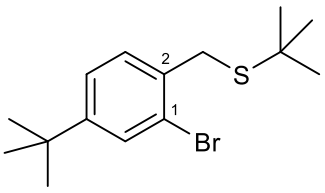
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.7 (SCH_2CH_3), 25.9 (SCH_2CH_3), 31.3 ($C(CH_3)_3$), 34.7 ($C(CH_3)_3$), 35.9 (2-CH_2), 124.4 (C-1), 124.7 (C-4), 130.3 (C-6), 130.4 (C-3), 135.1 (C-2), 152.2 (C-5).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2962 (vs), 2925 (m), 2868 (m), 1601 (m), 1545 (m), 1479 (s), 1383 (vs), 1260 (vs), 1203 (m), 1112 (m), 1035 (vs), 970 (w), 865 (vs), 828 (vs), 748 (m), 715 (s), 686 (s).

ESI-MS für $C_{13}H_{19}BrS$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 286.0391
gef. 286.0339

Elementaranalyse:	ber.	C 54.36	H 6.67	S 11.16
	gef.	C 54.35	H 6.80	S 10.93

3.4.1.6 (2-Brom-4-*tert*-butylbenzyl)(*tert*-butyl)sulfid (164)[150]



164
$C_{15}H_{23}BrS$
M = 315.31 g/mol

Gemäß AAV 7 wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler Dibromid **161** (0.45 g, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (0.41 g, 3.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und Ethanol (6 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde *tert*-Butylthiol (0.33 mL, 0.27 g, 3.0 mmol, 2.0 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch für 15 h bei 45°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser

(20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger Natriumhydroxidlösung (2M, 20 mL) und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1, 5.5 × 5 cm, kein Vorlauf, 100 mL, #3–4) lieferte die Titelverbindung **164** (0.38 g, 1.2 mmol, 81%) als farbloses Öl.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:Dichlormethan = 10:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.28 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) 1.39 (s, 9H, $SC(CH_3)_3$), 3.86 (s, 2H, CH_2), 7.26 (m_c, 1H, H-4), 7.35 (m_c, 1H, H-3), 7.53 (m_c, 1H, H-6).

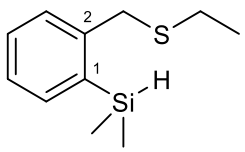
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 31.0 ($SC(\mathit{C}H_3)_3$), 31.3 ($C(\mathit{C}H_3)_3$), 33.2 (CH_2), 34.7 ($\mathit{C}(CH_3)_3$), 43.3 ($S\mathit{C}(CH_3)_3$), 124.3 (C-1), 124.9 (C-4), 130.1 (C-6), 130.7 (C-3), 134.8 (C-2), 152.2 (C-5).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2960 (vs), 2898 (m), 2863 (m), 1601 (m), 1546 (m), 1458 (s), 1385 (s), 1362 (vs), 1259 (s), 1159 (vs), 1116 (m), 1036 (s), 930 (w), 865 (s), 830 (s), 760 (w), 714 (m).

APCI-MS für $C_{15}H_{23}BrS$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 314.0704
gef. 314.0701

Elementaranalyse:	ber.	C 57.14	H 7.35	S 10.17
	gef.	C 57.10	H 7.57	S 10.19

3.4.1.7 (2-(Ethylthiomethyl)phenyl)dimethylsilan (131)



131

$C_{11}H_{18}SSi$
M = 210.41 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Thioether **130** (0.10 g, 0.43 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (5 mL) bei –78°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (3.9M in Hexanfraktion, 0.15 mL, 0.56 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C gerührt und anschließend mit Chlordimethylsilan (63 µL, 53 mg, 0.56 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (5 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 20:1, 11 × 3 cm, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #15–19) lieferte die Titelverbindung **131** (60 mg, 0.29 mmol, 66%) als farbloses Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan **131** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.20 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 13.0 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.40 (d, $^3J_{SiCH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 6H, $Si(CH_3)_2$), 1.26 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.6 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 2.51 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.4 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 3.88 (s, 2H, 2-CH_2), 4.63 (sept, $^3J_{SiH,SiCH_3}$ = 3.8 Hz, 1H, SiH), 7.24 (m_c, 1H, H-5), 7.31–7.36 (m, 2H, H-3, H-4), 7.50 (m_c, 1H, H-6).

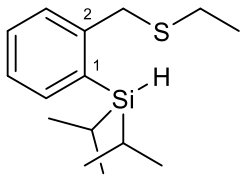
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.6 ($SiCH_3$), 14.7 (SCH_2CH_3), 26.0 (SCH_2CH_3), 36.5 (2-CH_2), 126.5 (C-5), 129.4 (C-4)*, 129.5 (C-3)*, 135.1 (C-6), 137.0 (C-1), 144.1 (C-2).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –21.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055 (w), 2959 (m), 2924 (m), 2319 (w), 2120 (m), 1924 (w), 1578 (w), 1435 (m), 1248 (m), 1194 (w), 1119 (m), 1069 (w), 972 (w), 878 (vs), 835 (s), 722 (s).

ESI-MS für $C_{11}H_{19}SSi$ [$(M+H)^+$]:	ber.	211.0997
	gef.	211.0991

3.4.1.8 (2-(Ethylthiomethyl)phenyl)diisopropylsilan (132)



132

$C_{15}H_{26}SSi$
M = 266.52 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Thioether **130** (0.20 g, 0.87 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (8.7 mL) bei –78°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.8M in Hexanfraktion, 0.64 mL, 1.1 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei –78°C gerührt und anschließend mit Chlordiisopropylsilan (0.19 mL, 0.17 g, 1.1 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 18 × 2.5 cm, kein Vorlauf, 20 mL, #2–44) lieferte die Titelverbindung **132** (0.19 g, 0.70 mmol, 81%) als farbloses Öl.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan **132** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.31 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 16.4 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.99 (d, $^3J_{CH_3,CH}$ = 7.2 Hz, 6H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.10 (d, $^3J_{CH_3,CH}$ = 7.2 Hz, 6H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.23–1.30 (m, 5H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$, SCH_2CH_3), 2.50 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.4 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 3.86 (s, 2H, 2-CH_2), 4.19 (t, $^3J_{SiH,Si(CH(CH_3)_2)_2}$ = 3.5 Hz, 1H, SiH), 7.21 (m_c, 1H, H-5), 7.31 (m_c, 1H, H-4), 7.35–7.39 (m, 1H, H-3), 7.43 (m_c, 1H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.5 ($Si(CH(CH_3)_2)_2$), 14.9 (SCH_2CH_3), 19.1 ($Si(CH(CH_3)_2)_2$), 26.0 (SCH_2CH_3), 36.9 (2-CH_2), 126.1 (C-5), 129.2 (C-4), 129.6 (C-3), 134.3 (C-1), 135.9 (C-6), 144.8 (C-2).

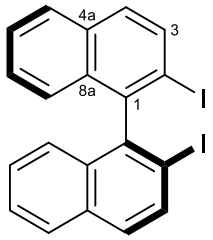
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –1.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055 (w), 2937 (m), 2861 (m), 2113 (m), 1923 (w), 1811 (w), 1587 (w), 1460 (m), 1381 (w), 1261 (m), 1117 (m), 1069 (m), 1002 (s), 918 (w), 878 (m), 786 (vs), 734 (s).

ESI-MS für $C_{15}H_{26}SSi$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 266.1524

gef. 266.1526

3.4.1.9 (*S*a)-2,2'-Diiod-1,1'-binaphthalin [(*S*a)-142]



(*S*a)-**142**

$C_{20}H_{12}I_2$
M = 506.12 g/mol

Eine Suspension aus (*S*a)-(–)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin [(*S*a)-**141**, 0.63 g, 2.2 mmol, 1.0 Äquiv.) und konzentrierte, wässrige Salzsäure (35%ig, 2 mL) wurde bei 0°C tropfenweise mit einer auf 0°C vorgekühlten Lösung aus Natriumnitrit (0.61 g, 8.8 mmol, 4.0 Äquiv.) und deionisiertem Wasser (12 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 1.5 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde direkt zu einer Lösung aus Kaliumiodid (7.3 g, 44 mmol, 20 Äquiv.) und deionisiertem Wasser (40 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit gesättigter, wässriger Natriumsulfitlösung (30 mL) versetzt und mit Dichlormethan (4 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 100:1, 11.5 × 5 cm, 150 mL Vorlauf, 50 mL, #1–20) lieferte die Titelverbindung (*S*a)-**142** (0.51 g, 1.0 mmol, 45%) als gelblichen Feststoff.

Smp.: 215–217°C (Cyclohexan).

R_f = 0.37 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 32.5 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 6.90 (m_c, 2H, H-6)*, 7.13 (m_c, 2H, H-7)*, 7.16 (m_c, 2H, H-5)**, 7.27 (m_c, 2H, H-4), 7.56 (m_c, 2H, H-8)**, 7.91 (m_c, 2H, H-3).

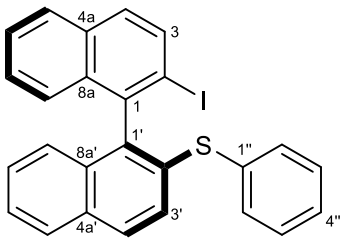
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 100.3 (C-2), 126.7 (C-7)*, 126.8 (C-5)**, 127.6 (C-6)*, 128.5 (C-8)**, 129.9 (C-4), 133.5 (C-4a)***, 133.6 (C-8a)***, 136.1 (C-3), 145.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3059 (m), 3042 (m), 2930 (m), 2855 (m), 1963 (w), 1752 (w), 1573 (s), 1497 (s), 1418 (w), 1346 (w), 1302 (m), 1255 (m), 1111 (m), 1097 (m), 1045 (m), 939 (m), 827 (m), 806 (s), 780 (s), 746 (s), 685 (m), 664 (m).

APCI-MS für $C_{20}H_{12}I_2$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 505.9028

gef. 505.9016

3.4.1.10 (S_a)-2'-Iod-2-phenylthio-1,1'-binaphthalin [(S_a)-143]



(S_a)-**143**

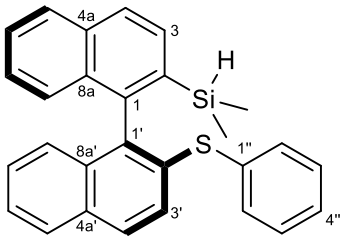
$C_{26}H_{17}IS$

M = 488.39 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Diiodid (S_a)-**142** (0.25 g, 0.49 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (1.5 mL) auf –78°C gekühlt und über eine Spritzenpumpe (ca. 0.35 mL/h) mit *n*-Butyllithium (2.2M in Hexanfraktion, 0.23 mL, 0.49 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C gerührt und anschließend mit einer Lösung aus Diphenyldisulfid (0.13 g, 0.59 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht wurde das Gemisch mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (5 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 16.5 × 3.5 cm, 125 mL Vorlauf, 20 mL, #4–12) lieferte ein Gemisch aus der Titelverbindung (S_a)-**143** und dem disubstituierten Derivat (0.17 g, Verhältnis ca. 1:1, ermittelt durch gaschromatogra-

fische Analyse des flashchromatografierten Gemischs), welches ohne weitere Aufreinigung für den Folgeschritt eingesetzt wurde.

3.4.1.11 (S_a)-Dimethyl(2'-phenylthio-1,1'-binaphthalin-2-yl)silan [(S_a)-144]



(S_a)-**144**

$C_{28}H_{24}SSi$
M = 420.65 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus dem verunreinigten Thioether (S_a)-**143** (0.17 g, ca. 1:1 Gemisch mit dem entsprechenden Dithioether) und Tetrahydrofuran (2.3 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.2M in Hexanfraktion, 0.16 mL, 0.35 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C gerührt und anschließend mit Chlordimethylsilan (58 µL, 49 mg, 0.52 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (5 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 7 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 50:1, 18 × 3.5 cm, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #44–68) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**144** (65 mg, 0.15 mmol, 31% berechnet auf Diiodid (S_a)-**142**) als gelbliches Harz.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan **131** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.24 (Cyclohexan:Dichlormethan = 20:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.02 (d, $^{3}J_{CH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 0.15 (d, $^{3}J_{CH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), 4.34 (sept, $^{3}J_{SiH,CH_3}$ = 3.8 Hz, 1H, SiH), 6.90–6.98 (m, 4H, H-Ar), 7.03–7.07 (m, 1H, H-Ar), 7.13 (m_c, 1H, H-Ar), 7.20–7.26 (m, 2H, H-Ar), 7.34–7.37 (m, 2H, H-Ar), 7.38–7.40 (m, 1H, H-Ar), 7.44–7.47 (m, 1H, H-Ar), 7.53 (m_c, 1H, H-Ar), 7.57 (m_c, 1H, H-Ar), 7.75 (m_c, 1H, H-Ar), 7.80–7.83 (m, 1H, H-Ar), 7.85–7.88 (m, 1H, H-Ar).

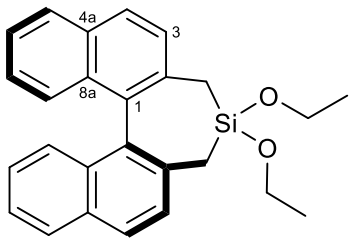
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.1 ($SiCH_3$), –2.9 ($SiCH_3$), 125.8 (C-Ar), 125.9 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 132.2 (C-Ar), 133.4 (C-Ar), 134.4 (C_{quart}-Ar), 134.7 (C_{quart}-Ar), 134.8 (C_{quart}-Ar), 135.2 (C_{quart}-Ar), 135.3 (C_{quart}-Ar), 136.5 (C_{quart}-Ar), 136.8 (C_{quart}-Ar), 137.0 (C_{quart}-Ar), 137.1 (C_{quart}-Ar), 138.6 (C_{quart}-Ar), 143.8 (C_{quart}-Ar).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 18.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055 (m), 2862 (m), 2280 (w), 2168 (m), 2113 (br), 1949 (w), 1579 (m), 1499 (m), 1474 (m), 1438 (m), 1308 (w), 1246 (m), 1125 (w), 1023 (m), 946 (m), 885 (s), 810 (s), 765 (m), 738 (s), 687 (s).

ESI-MS für $C_{28}H_{23}SSi$ [$(M–H)^+$]:	ber.	419.1290
	gef.	419.1279

3.4.1.12 (S_a)-4,4-Diethoxy-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin [(S_a)-146]



(S_a)-**146**

$C_{26}H_{26}O_2Si$
M = 398.58 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde *n*-Butyllithium (2.2M in Hexanfraktion, 2.1 mL, 4.4 mmol, 2.5 Äquiv.) vorgelegt und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (5 mL) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden eine Lösung aus dem Dimethylderivat (S_a)-**84** (0.50 g, 1.8 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diethylether (5 mL) sowie *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin (0.68 mL, 0.52 g, 4.5 mmol, 2.6 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Tetrahydrofuran (12 mL) verdünnt und auf –78°C gekühlt. Das Gemisch wurde anschließend mit einer Lösung aus Dichlordiethoxysilan (0.36 mL, 0.40 g, 2.1 mmol, 1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (8 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (40 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 12.5 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #3–6) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**146** (0.22 g, 0.55 mmol, 31%) als weißen Feststoff.

Smp.: 195°C (Cyclohexan).

R_f = 0.15 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 25.9 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.04 (t, $^{3}J_{CH_3,CH_2}$ = 7.0 Hz, 6H, OCH_2CH_3), 2.11 (d, $^{2}J_{2\text{-}CH_2A,2\text{-}CH_2B}$ = 13.7 Hz, 2H, 2-CH_2A), 2.18 (d, $^{2}J_{2\text{-}CH_2B,2\text{-}CH_2A}$ = 13.8 Hz, 2H, 2-CH_2B), 3.57 (q, $^{3}J_{CH_2,CH_3}$ = 7.0 Hz, 4H, OCH_2CH_3), 6.96 (m_c, 2H, H-6), 7.17–7.19 (m, 2H, H-7), 7.36 (m_c, 2H, H-5), 7.39 (m_c, 2H, H-3), 7.71–7.75 (m, 4H, H-4, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 18.6 (OCH_2CH_3), 21.6 (2-CH_2), 59.0 (OCH_2CH_3), 124.9 (C-7), 126.5 (C-6), 127.1 (C-5), 128.3 (C-4), 128.5 (C-8), 128.7 (C-3), 132.5 (C-4a), 133.4 (C-8a), 133.5 (C-2), 135.4 (C-1).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –6.8.

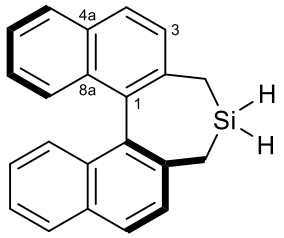
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3034 (br w), 2969 (m), 2919 (w), 2884 (w), 2728 (w), 2200 (w), 2118 (w), 2008 (w), 1901 (w), 1821 (w), 1723 (w), 1590 (w), 1503 (m), 1434 (w), 1386 (m), 1354 (m), 1289 (w), 1239 (w), 1145 (m), 1077 (vs), 944 (m), 864 (m), 822 (s), 772 (s), 744 (vs).

ESI-MS für $C_{26}H_{26}O_2Si$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 398.1702

gef. 398.1697

Elementaranalyse:	ber.	C 78.35	H 6.58
	gef.	C 78.45	H 6.52

3.4.1.13 (*S*a)-4,5-Dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin [(*S*a)-147]



(*S*a)-**147**
$C_{22}H_{18}Si$
M = 310.47 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde zu einer Lösung aus Diethoxydihydrosilepin (*S*a)-**146** (0.20 g, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und Dichlormethan (5 mL) bei –78°C Diisobutylaluminiumhydrid (2.0M in Toluol, 1.3 mL, 1.5 mmol, 3.0 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit Natriumsulfat-decahydrat (ca. 1 g) versetzt. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und die Feststoffe wurden abfiltriert und mit Dichlormethan (20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 9.5 × 4 cm, 300 mL Vorlauf, 100 mL, #3–7) lieferte die Titelverbindung (*S*a)-**147** (94 mg, 0.30 mmol, 60%) als weißen Feststoff.

Smp.: 175°C (Cyclohexan).

R_f = 0.21 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 23.8 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.05–2.17 (m, 4H, 2-CH_2), 4.10 (tt, $^3J_{SiH_2,2\text{-}CH_2A}$ = 5.1 Hz, $^3J_{SiH_2,2\text{-}CH_2B}$ = 1.4 Hz, 2H, SiH_2), 7.09 (m_c, 2H, H-5), 7.19 (m_c, 2H, H-6), 7.38 (m_c, 2H, H-7), 7.46 (m_c, 2H, H-3), 7.88 (m_c, 4H, H-4, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.0 (2-CH_2), 124.7 (C-7), 126.1 (C-6), 126.4 (C-5), 127.4 (C-3), 128.2 (C-4)*, 128.4 (C-8)*, 132.2 (C-4a)**, 132.6 (C-8a)**, 132.8 (C-1), 136.1 (C-2).

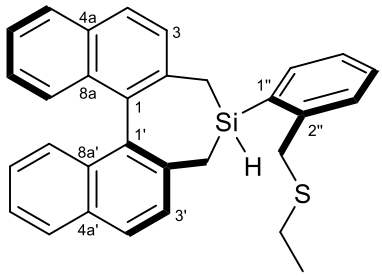
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –22.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3039 (w), 2922 (w), 2849 (w), 2316 (w), 2127 (m), 1926 (w), 1588 (w), 1504 (m), 1408 (m), 1352 (m), 1237 (m), 1219 (w), 1143 (m), 1091 (w), 1053 (w), 1023 (w), 932 (m), 822 (vs), 736 (s), 673 (s).

EI-MS für $C_{22}H_{18}Si$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 310.1178
gef. 310.1172

Elementaranalyse:	ber.	C 85.11	H 5.84
	gef.	C 85.19	H 5.90

3.4.1.14 (*S*$_a$)-4-(2-(Ethylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1′,2′-*e*]silepin [(*S*$_a$)-148]



(*S*$_a$)-**148**
$C_{31}H_{28}SSi$
M = 460.71 g/mol

Gemäß AAV 6 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Thioether **130** (0.10 g, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (15 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.2M in Hexanfraktion, 0.20 mL, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) getropft und die Reaktionslösung für 1 h bei –78°C gerührt. Anschließend wurde eine auf –78°C vorgekühlte Lösung des Dihydrosilepins (*S*$_a$)-**147** (0.14 g, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (4 mL) zügig zugetropft, die Reaktionsmischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt und mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit

gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1, 9.5 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #9–24) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**148** (0.11 g, 0.24 mmol, 56%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen wurde das Hydrosilan (S_a)-**148** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Geeignete Kristalle für Röntgenbeugungsexperimente wurden durch langsames Verdampfen eines Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisches (ca. 50:1) erhalten.

Smp.: 162°C (Benzol).

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.21 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.4 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 2.30–2.40 (m, 4H, 2-CH_2, 2'-CH_2), 2.43 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.3 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 3.83 (s, 2H, 2''-CH_2), 4.84 (m_c, 1H, SiH), 7.08–7.14 (m, 3H, H-4'', H-Ar), 7.15–7.23 (m, 3H, H-Ar), 7.27–7.33 (m, 3H, H-3', H-3'', H-Ar), 7.39 (m_c, 2H, H-Ar), 7.55 (m_c, 1H, H-3), 7.82 (m_c, 1H, H-4'), 7.89–7.92 (m, 3H, H-4, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.7 (SCH_2CH_3), 20.8 (2-CH_2), 20.9 (2'-CH_2), 26.0 (SCH_2CH_3), 37.0 (2''-CH_2), 124.6 (C-Ar), 126.0 (2C, C-Ar), 126.5 (2C, C-Ar), 126.6 (2C, C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.0 (C-3)*, 128.2 (2C, C-Ar)*, 128.3 (C-Ar)*, 128.6 (C-3'), 129.7 (C-3''), 130.0 (C-Ar), 132.1 (C-4a)**, 132.2 (C-4a')**, 132.7 (2C, C-1, C-1')*, 132.8 (C-8a)*, 132.9 (C-8a')*, 133.7 (C-1''), 136.0 (C-6''), 136.1 (C-2)***, 136.2 (C-2')***, 144.2 (C-2'').

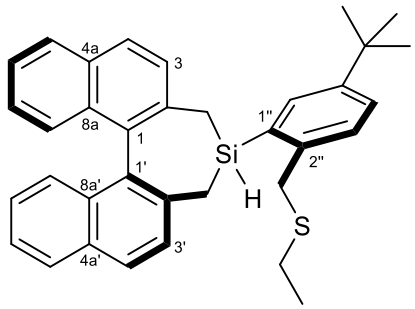
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –9.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3042 (w), 2961 (w), 2921 (w), 2127 (m), 1917 (m), 1829 (w), 1589 (w), 1505 (m), 1423 (w), 1354 (w), 1327 (w), 1239 (m), 1147 (m), 1069 (w), 1024 (w), 961 (w), 923 (w), 850 (s), 817 (vs), 736 (vs).

ESI-MS für $C_{31}H_{28}SSi$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	460.1681
	gef.	460.1676

Elementaranalyse:	ber.	C 80.82	H 6.13	S 6.96
	gef.	C 80.94	H 6.37	S 6.80

3.4.1.15 (S_a)-4-(5-(*tert*-Butyl)-2-(ethylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin [(S_a)-165][150]



(S_a)-**165**

$C_{35}H_{36}SSi$
M = 516.82 g/mol

Gemäß AAV 6 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Thioether **162** (0.11 g, 0.39 mmol, 1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (11 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.9M in Hexanfraktion, 0.12 mL, 0.35 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft und die Reaktionslösung für 1 h bei –78°C gerührt. Anschließend wurde eine auf –78°C vorgekühlte Lösung des Dihydrosilepins (S_a)-**147** (0.10g, 0.32 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3 mL) zügig zugetropft, die Reaktionsmischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt und mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1, 19 × 3 cm, 100 mL Vorlauf, 10 mL, #8–16) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**165** (73 mg, 0.14 mmol, 44%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen wurde das Hydrosilan (S_a)-**165** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.02 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.4 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 1.13 (s, 9H, 5''-$C(CH_3)_3$), 2.19 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.4 Hz, 2H, SCH_2CH_3), 2.25 (d, $^2J_{2'\text{-}CH_2A,2'\text{-}CH_2B}$ = 13.6 Hz, 1H, 2-CH_2A)*, 2.33 (dd, $^2J_{2\text{-}CH_2A,2\text{-}CH_2B}$ = 13.3 Hz, $^3J_{2\text{-}CH_2A,SiH}$ = 1.6 Hz, 1H, 2'-CH_2A)*, 2.41 (dd, $^2J_{2'\text{-}CH_2B,2'\text{-}CH_2A}$ = 13.6 Hz, $^3J_{2'\text{-}CH_2B,SiH}$ = 3.1 Hz, 1H, 2-CH_2B)**, 2.50 (dd, $^2J_{2\text{-}CH_2B,2\text{-}CH_2A}$ = 13.2 Hz, $^3J_{2\text{-}CH_2B,SiH}$ = 7.4 Hz, 1H, 2'-CH_2B)**, 3.72 (s, 2H, 2''-CH_2), 5.04–5.06 (m, 1H, SiH), 6.97 (m_c, 2H, H-6, H-6'), 7.17 (m_c, 1H, H-3''), 7.16–7.20 (m, 2H, H-7, H-7'), 7.23 (m_c, 1H, H-4''), 7.28 (m_c, 1H, H-3'), 7.32 (m_c, 1H, H-6''), 7.36 (m_c, 1H, H-5)***, 7.41 (m_c, 1H, H-5')***, 7.45 (m_c, 1H, H-3), 7.70 (m_c, 1H, H-4), 7.74 (m_c, 1H, H-8), 7.77 (m_c, 1H, H-8'), 7.78 (m_c, 1H, H-4').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.7 (SCH_2CH_3), 21.0 (2-CH_2)*, 21.6 (2'-CH_2)*, 26.0 (SCH_2CH_3), 31.4 (5''-$C(CH_3)_3$), 34.7 (5''-$C(CH_3)_3$), 36.8 (2''-CH_2), 124.9 (C-7)**, 125.0 (C-7')**, 126.4 (C-6)***, 126.5 (C-6')***, 126.9 (C-5)[4]*, 127.0 (C-5')[4]*, 127.1 (C-4''), 128.1 (C-4)[5]*, 128.2 (C-3)[6]*, 128.4 (C-4')[5]*, 128.6 (C-8)[5]*, 128.7 (C-8')[5]*, 129.0 (C-3')[6]*, 129.9 (C-3''), 132.6 (C-8a)[7]*, 132.8 (C-8a')[7]*, 133.1 (C-6''), 133.2 (C4a)[8]*, 133.3 (C-1)[9]*, 133.4 (C-1')[9]*, 133.5 (C-4a')[8]*, 133.6 (C-1''), 136.5 (C-2)[10]*, 136.6 (C-2')[10]*, 141.6 (C-2''), 149.0 (C-5'').

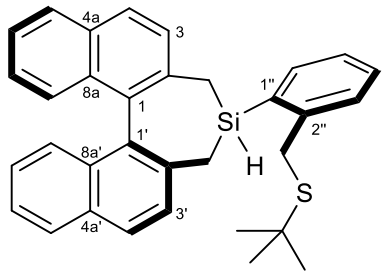
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3492 (w), 3047 (w), 2958 (m), 2864 (m), 2652 (w), 2288 (w), 2138 (m), 1908 (m), 1590 (m), 1505 (s), 1358 (m), 1238 (m), 1138 (s), 1069 (m), 1024 (w), 968 (w), 923 (m), 833 (s), 813 (vs), 744 (s).

APCI-MS für $C_{35}H_{35}SSi$ [$(M–H)^+$]: ber. 515.2229
gef. 515.2219

Elementaranalyse:	ber.	C 81.34	H 7.02	S 6.20
	gef.	C 80.61	H 7.14	S 5.89

3.4.1.16 (S_a)-4-(2-(*tert*-Butylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-silepin [(S_a)-166][150]



(S_a)-**166**
$C_{33}H_{32}SSi$
M = 488.76 g/mol

Gemäß AAV 6 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Thioether **163** (0.12 g, 0.48 mmol, 1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (13.5 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.9M in Hexanfraktion, 0.15 mL, 0.45 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft und die Reaktionslösung für 1 h bei –78°C gerührt. Anschließend wurde eine auf –78°C vorgekühlte Lösung des Dihydrosilepins (S_a)-**147** (0.12 g, 0.40 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3.5 mL) zügig zugetropft, die Reaktionsmischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt und mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1, 19 × 4 cm, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #32–52) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**166** (0.12 g, 0.25 mmol, 62%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen wurde das Hydrosilan (S_a)-**166** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.17 (s, 9H, $SC(CH_3)_3$), 2.22 (dd, $^2J_{2'\text{-}CH_2A,2'\text{-}CH_2B}$ = 13.2 Hz, $^3J_{2'\text{-}CH_2A,SiH}$ = 1.2 Hz, 1H, 2'-CH_2A)*, 2.40 (s, 2H, 2-CH_2)*, 2.47 (dd, $^2J_{2'\text{-}CH_2B,2'\text{-}CH_2A}$ = 13.2 Hz, $^3J_{2'\text{-}CH_2B,SiH}$ = 7.5 Hz, 1H, 2'-CH_2B)*, 3.73 (d, $^2J_{2''\text{-}CH_2A,2''\text{-}CH_2B}$ = 11.0 Hz, 1H, 2''-CH_2A), 3.80 (d,

$^{2}J_{2''\text{-}CH_2B,2''\text{-}CH_2A}$ = 10.9 Hz, 1H, 2''-CH_2B), 5.03 (m_c, 1H, SiH), 6.90 (m_c, 1H, H-5''), 6.96–7.01 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.02–7.05 (m, 1H, H-6''), 7.11 (m_c, 1H, H-4''), 7.17–7.22 (m, 2H, H-7, H-7'), 7.18 (m_c, 1H, H-3')**, 7.32 (m_c, 1H, H-3''), 7.37 (m_c, 1H, H-5)***, 7.42 (m_c, 1H, H-5')***, 7.44 (m_c, 1H, H-3)**, 7.62 (m_c, 1H, H-4), 7.71 (m_c, 1H, H-8), 7.76 (m_c, 1H, H-8'), 7.77 (m_c, 1H, H-4').

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 20.7 (2'-CH_2)*, 21.2 (2-CH_2)*, 30.8 (SC(CH_3)$_3$), 34.5 (2''-CH_2), 43.0 (S*C*(CH_3)$_3$), 124.9 (C-7)**, 125.0 (C-7')**, 126.4 (C-6)***, 126.5 (C-6')***, 126.6 (C-5''), 126.9 (C-5)[4]*, 127.0 (C-5')[4]*, 128.1 (C-4)[5]*, 128.3 (C-3')[6]*, 128.5 (C-4')[5]*, 128.6 (C-8)[5]*, 128.7 (C-8')[5]*, 128.8 (C-3)[6]*, 130.4 (C-4''), 130.6 (C-3''), 132.7 (C-4a)[7]*, 132.8 (C-4a')[7]*, 133.2 (C-1)[8]*, 133.3 (C-1')[8]*, 133.4 (C-8a)[9]*, 133.5 (C-8a')[9]*, 133.8 (C-1''), 136.0 (C-6''), 136.4 (C-2)[10]*, 136.5 (C-2')[10]*, 144.0 (C-2'').

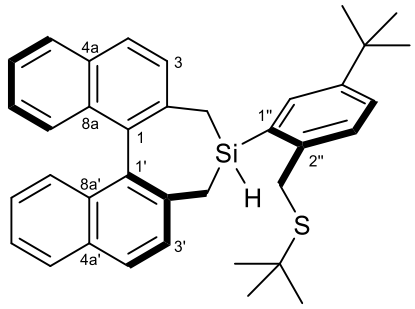
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3042 (m), 2966 (m), 2937 (m), 2899 (m), 2858 (m), 2377 (m), 2289 (m), 2090 (s), 1589 (m), 1505 (m), 1446 (m), 1362 (m), 1326 (m), 1240 (m), 1148 (s), 1110 (m), 1062 (m), 1024 (m), 968 (m), 924 (m), 838 (vs), 810 (vs), 738 (s).

APCI-MS für $C_{33}H_{31}SSi$ [$(M–H)^+$]:	ber.	487.1916
	gef.	487.1908

Elementaranalyse:	ber.	C 81.09	H 6.60	S 6.56
	gef.	C 80.96	H 6.73	S 6.45

3.4.1.17 (S_a)-4-(5-(*tert*-Butyl)-2-(*tert*-butylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin [(S_a)-167][150]



(S_a)-**167**

$C_{37}H_{40}SSi$
M = 544.87 g/mol

Gemäß AAV 6 wurde in einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben zu einer Lösung aus Thioether **164** (0.12 g, 0.39 mmol, 1.2 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (11 mL) bei –78°C *n*-Butyllithium (2.9M in Hexanfraktion, 0.12 mL, 0.35 mmol, 1.1 Äquiv.) getropft und die Reaktionslösung für 1 h bei –78°C gerührt. Anschließend wurde eine auf –78°C vorgekühlte Lösung des Dihydrosilepins (S_a)-**147** (0.10 g, 0.32 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (3 mL) zügig zugetropft, die Reaktionsmischung unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h gerührt und mit deionisiertem Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1, 19 × 4 cm, 100 mL Vorlauf, 10 mL, #35–53) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**167** (0.12 g, 0.25 mmol, 68%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung der entsprechenden Siliciumkationen wurde das Hydrosilan (S_a)-**167** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.43 (Cyclohexan:Dichlormethan = 5:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.12 (s, 9H, 5''-C$(CH_3)_3$), 1.21 (s, 9H, SC$(CH_3)_3$), 2.36 (d, $^2J_{2\text{-}CH_2A,2\text{-}CH_2B}$ = 13.6 Hz, 1H, 2-CH_2A)*, 2.37 (dd, $^2J_{2'\text{-}CH_2A,2'\text{-}CH_2B}$ = 13.3 Hz, $^3J_{2'\text{-}CH_2A,SiH}$ = 1.5 Hz, 1H,

2'-CH_2-A)*, 2.44 (dd, $^2J_{2'\text{-}CH_2B,2'\text{-}CH_2A}$ = 13.6 Hz, $^3J_{2'\text{-}CH_2B,SiH}$ = 2.9 Hz, 1H, 2'-CH_2B)**, 2.54 (dd, $^2J_{2\text{-}CH_2B,2\text{-}CH_2A}$ = 13.3 Hz, $^3J_{2\text{-}CH_2B,SiH}$ = 7.3 Hz, 1H, 2-CH_2B)**, 3.82 (d, $^2J_{2''\text{-}CH_2A,2''\text{-}CH_2B}$ = 10.9 Hz, 1H, 2''-CH_2A), 3.86 (d, $^2J_{2''\text{-}CH_2B,2''\text{-}CH_2A}$ = 10.9 Hz, 1H, 2''-CH_2B), 5.10–5.12 (m, 1H, SiH), 6.97 (m_c, 2H, H-6, H-6'), 7.19 (m_c, 2H, H-7, H-7'), 7.26 (m_c, 1H, H-4''), 7.27 (m_c, 1H, H-3')***, 7.30 (m_c, 1H, H-6''), 7.36 (m_c, 1H, H-3''), 7.37 (m_c, 1H, H-5)[4]*, 7.41 (m_c, 1H, H-5')[4]*, 7.48 (m_c, 1H, H-3)***, 7.69 (m_c, 1H, H-8)[5]*, 7.74 (m_c, 1H, H-4)[6]*, 7.76 (m_c, 1H, H-4')[6]*, 7.78 (m_c, 1H, H-8')[5]*.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 21.2 (2'-CH_2)*, 21.5 (2-CH_2)*, 30.8 (SC(CH_3)$_3$), 31.4 (5''-C(CH_3)$_3$), 34.1 (2''-CH_2), 34.6 (5''-*C*(CH_3)$_3$), 43.0 (S*C*(CH_3)$_3$), 124.9 (C-7, C7'), 126.5 (C-6, C-6'), 126.9 (C-5, C-5'), 127.6 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.6 (C-4''), 128.7 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 130.5 (C-3''), 132.6 (C-8a, C8a'), 132.8 (C-6''), 133.3 (C-1, C-1'), 133.4 (C-1''), 133.5 (C-4a, C-4a'), 136.5 (C-2), 136.6 (C-2'), 140.9 (C-2''), 149.0 (C-5'').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –8.3.

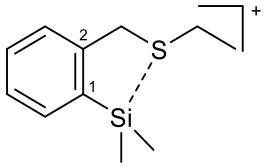
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3044 (m), 2954 (s), 2896 (m), 2858 (m), 2124 (m), 1908 (m), 1590 (m), 1505 (m), 1457 (m), 1112 (m), 1359 (s), 1238 (m), 1219 (m), 1140 (s), 1067 (m), 1023 (m), 967 (w), 923 (m), 834 (vs), 813 (vs), 744 (vs), 672 (s).

APCI-MS für $C_{37}H_{39}SSi$ [$(M–H)^+$]: ber. 543.2542
gef. 543.2536

Elementaranalyse:	ber.	C 81.56	H 7.40	S 5.88
	gef.	C 80.85	H 7.40	S 5.43

3.4.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen schwefelstabilisierter Siliciumkationen

3.4.2.1 *rac*-2-(Ethylthiomethyl)phenyl)dimethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (*rac*-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$)



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

rac-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$

$C_{35}H_{17}BF_{20}SSi$
M = 888.44 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan **131** (11 mg, 50 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (46 mg, 50 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.66 (s, 6H, Si(CH$_3$)$_2$), 1.14 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.4 Hz, 3H, SCH$_2$C*H*$_3$), 2.41–2.68 (br s, 2H, 2-CH$_2$), 3.97–4.41 (br s, 2H, SC*H*$_2$CH$_3$), 7.09–7.11 (m, 1H, H-Ar), 7.20–7.23 (m, 1H, H-Ar), 7.28 (m$_c$, 1H, H-Ar), 7.35 (m$_c$, 1H, H-Ar).

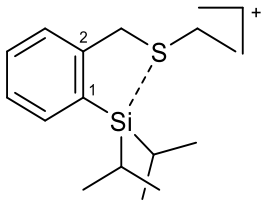
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –3.6 (br s, SiCH$_3$), –1.7 (br s, SiCH$_3$), 11.5 (SCH$_2$*C*H$_3$), 31.1 (2-CH$_2$), 42.0 (S*C*H$_2$CH$_3$), 124.8 (br s, *i*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 130.4 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *m*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 138.3 (C$_{quart}$-Ar), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *p*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$), 139.6 (C$_{quart}$-Ar), 142.4 (C-Ar), 143.3 (C-Ar), 148.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *o*-C-[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$).

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.8 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 56.4.

3.4.2.2 *rac*-2-(Ethylthiomethyl)phenyl)diisopropylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (*rac*-**134**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$)



$[B(C_6F_5)_4]^-$

rac-**134**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{39}H_{25}BF_{20}SSi$
M = 944.55 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan **132** (21 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (74 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.82–0.91 (m, 6H, Si(CH(CH_3)$_2$)$_2$), 0.96–1.08 (m, 6H, Si(CH(CH_3)$_2$)$_2$), 1.24 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.3 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 1.38 (sept, $^3J_{CH,CH_3}$ = 7.5 Hz, 2H, Si(C*H*(CH$_3$)$_2$)$_2$), 2.53–2.66 (m, 1H, 2-CH_2A), 2.71–2.83 (m, 1H, 2-CH_2B), 4.03–4.16 (m, 1H, SCH_2CH$_3$A), 4.26–4.37 (m, 1H, SCH_2CH$_3$B), 7.10–7.12 (m, 1H, H-Ar), 7.24–7.29 (m, 1H, H-Ar), 7.31–7.35 (m, 1H, H-Ar), 7.36–7.40 (m, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

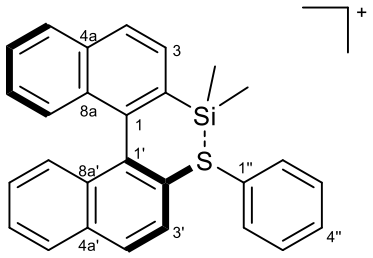
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 11.9 (SCH_2CH_3), 13.2 (Si(*C*H(CH$_3$)$_2$)$_2$), 13.4 (Si(*C*H(CH$_3$)$_2$)$_2$), 16.9 (Si(CH(*C*H$_3$)$_2$)$_2$), 17.0 (2×Si(CH(*C*H$_3$)$_2$)$_2$), 17.4 (Si(CH(*C*H$_3$)$_2$)$_2$), 31.3 (2-CH_2),

42.8 (SCH_2CH_3), 124.8 (br s, *i*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 126.1 (C_{quart}-Ar), 129.7 (C-Ar), 130.6 (C-Ar, über ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR-Spektroskopie detektiert), 133.3 (C-Ar), 134.0 (C-Ar), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *m*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 138.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *p*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 139.5 (C_{quart}-Ar), 148.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *o*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.9 (m_c, 8F, *m*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$), –162.0 (m_c, 4F, *p*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 57.6.

3.4.2.3 (*S*$_a$,^{S}*RS*)-Dimethyl(2'-phenylthio-1,1'-binaphthalin-2-yl)silylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat [(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**145**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{52}H_{23}BF_{20}SSi$
M = 1098.68 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (*S*$_a$)-**144** (21 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (74 mg, 80 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.18 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.94 (s, 3H, $SiCH_3$), 6.69–6.73 (m, 1H, H-Ar), 6.78 (m_c, 1H, H-Ar), 6.88 (m_c, 1H, H-Ar), 7.03 (m_c, 1H, H-Ar), 7.09–7.14 (m, 2H, H-Ar), 7.14–7.22 (m, 4H, H-Ar), 7.37–7.42 (m, 1H, H-Ar), 7.61–7.71 (m, 2H, H-Ar), 7.81–7.89 (m, 3H, H-Ar), 8.01 (m_c, 1H, H-Ar).

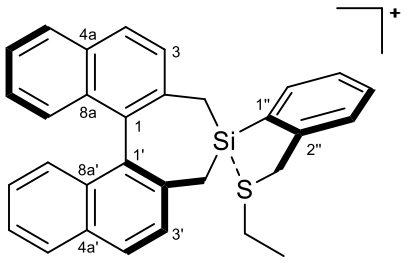
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.0.

Ausgewählte ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten: ^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –4.1 ($SiCH_3$), –3.1 ($SiCH_3$), 114.6 (C-Ar), 120.0 (C-Ar), 123.7 (C-Ar), 124.3 (br s, *i*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 125.9 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.9 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 131.4 (C-Ar), 131.8 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 136.3 (C-Ar), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 245 Hz, *m*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 138.4 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *p*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$), 140.0 (C-Ar), 148.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-[$B(C_6F_5)_4]^-$).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –165.8 (m_c, 8F, *m*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$), –161.9 (m_c, 4F, *p*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$), –131.5 (m_c, 8F, *o*-CF-[$B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 43.2.

3.4.2.4 (*S*$_a$,^{S}*RS*)-4-(2-(Ethylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1′,2′-*e*]-silepinyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat [(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$]



[$B(C_6F_5)_4]^-$

(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{55}H_{27}BF_{20}SSi$
M = 1138.74 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (*S*$_a$)-**148** (15 mg, 33 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$ (30 mg, 33 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 75:25) wurde durch Integration der annähernd basisliniengetrennten Signale der 2''-CH_2-Protonen bei 4.55 ppm (Hauptmengendiastereomer) und 4.49 ppm (Mindermengendiastereomer) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

Spektroskopische Daten für das Hauptmengendiastereomer

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.96 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.1 Hz, 3H, SCH_2CH_3), 2.38–2.58 (m, 6H, 2-CH_2, 2'-CH_2, SCH_2CH_3), 4.18 (d, $^2J_{2''\text{-}CH_2A,2''\text{-}CH_2B}$ = 16.0 Hz, 1H, 2''-CH_2A), 4.55 (d, $^2J_{2''\text{-}CH_2B,2''\text{-}CH_2A}$ = 12.7 Hz, 1H, 2''-CH_2B), 7.08–7.19 (m, 3H, H-Ar), 7.20–7.25 (m, 1H, H-Ar), 7.30–7.35 (m, 2H, H-Ar), 7.35–7.42 (m, 4H, H-Ar), 7.45–7.52 (m, 1H, H-Ar), 7.81–7.89 (m, 3H, H-Ar), 7.89–7.95 (m, 1H, H-Ar), 7.97–8.02 (m, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 11.6 (SCH_2CH_3), 19.5 (2-CH_2), 21.7 (2'-CH_2), 32.1 (SCH_2CH_3), 42.5 (2''-CH_2), 124.8 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 125.9 (C-Ar), 126.0 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.6 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 130.5 (C-Ar), 132.1 (C-Ar), 132.5 (C-Ar), 132.6 (C-Ar), 132.7 (C-Ar), 133.1 (C-Ar), 133.5 (C-Ar), 133.8 (C-Ar), 134.0 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 136.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 139.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 236 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 142.3 (C-Ar), 143.2 (C-Ar), 148.9 (d, $^1J_{C,F}$ = 240 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

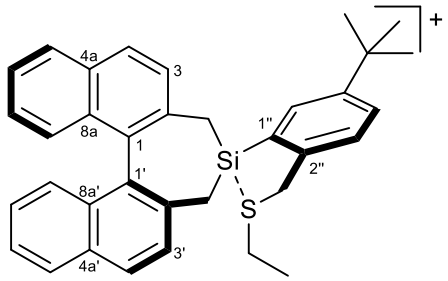
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.2 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 46.0.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Mindermengendiastereomer

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.76–0.91 (m, 3H, SCH_2CH_3), 2.76 (m_c, 1H, SCH_2CH_3A), 3.07 (m_c, 1H, SCH_2CH_3B), 4.48 (m_c, 1H, 2''-CH_2B).

3.4.2.5 (*S*a,^{S}*RS*)-4-(5-(*tert*-Butyl)-2-(ethylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepinyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat [(*S*a,^{S}*RS*)-**168**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$][150]



[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

(*S*a,^{S}*RS*)-**168**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$

$C_{59}H_{35}BF_{20}SSi$
M = 1194.85 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (*S*a)-**165** (25.8 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^{+}$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^{-}$ (46.1 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 74:26) wurde durch Integration der annähernd basisliniengetrennten Signale der Protonen der Signale der 2''-CH_2-Gruppen bei 4.18 bzw. 4.57 ppm (Hauptmengendiastereomer im Folgenden mit X gekennzeichnet) und 4.18 bzw. 4.50 ppm (Mindermengendiastereomer im Folgenden mit Y gekennzeichnet) bestimmt.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 0.98 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.2 Hz, 3H, SCH_2CH_3X), 1.11 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.6 Hz, 0.90H, SCH_2CH_3Y), 1.14 (s, 2.70H, $SC(CH_3)_3Y$), 1.22 (s, 9H, $SC(CH_3)_3X$), 2.39–2.58 (m, 5H, SCH_2CH_3X, 2-CH_2X, 2'-CH_2X)*, 2.39–2.58 (m, 1.85H, SCH_2CH_3Y, 2-CH_2Y, 2'-CH_2Y)**, 2.64 (m$_c$, 1H, 2'-CH_2BX)*, 2.75 (m$_c$, 0.35H, 2'-CH_2BY)**, 4.18 (m$_c$, 1H, 2''-CH_2AX), 4.19 (m$_c$, 0.32H, 2''-CH_2AY), 4.50 (m$_c$, 0.33H, 2''-CH_2BY), 4.57 (m$_c$, 1H, 2''-CH_2BX), 7.07–7.20 (m, 4H, H-Ar), 7.33–7.35 (m, 1H, H-Ar), 7.37–7.38 (m, 2H, H-Ar), 7.41 (m$_c$, 1H, H-Ar), 7.46 (m$_c$, 2H, H-Ar), 7.47 (m$_c$, 1H, H-Ar), 7.85 (m$_c$, 1H, H-Ar), 7.90 (m$_c$, 1H, H-Ar), 7.93 (m$_c$, 1H, H-Ar), 8.07 (m$_c$, 1H, H-Ar).

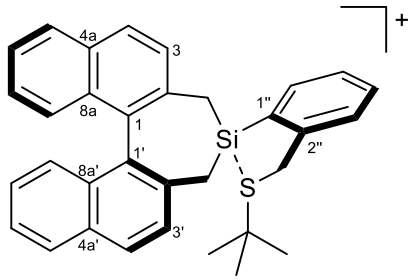
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 11.7 (SCH_2CH_3X), 19.8 (2'-CH_2X)*, 21.8 (2-CH_2X)*, 30.8 ($SC(CH_3)_3X$), 30.8 ($SC(CH_3)_3Y$), 32.1 (SCH_2CH_3X), 34.8 ($SC(CH_3)_3Y$), 34.9 ($SC(CH_3)_3X$), 42.6 (2''-CH_2X), 124.5 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 126.0 (C_{quart}-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.4 (C_{quart}-Ar), 127.5 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 131.6 (C-Ar), 132.2 (C_{quart}-Ar), 132.6 (C_{quart}-Ar), 132.7 (C_{quart}-Ar), 132.8 (C_{quart}-Ar), 133.1 (C_{quart}-Ar), 133.6 (C_{quart}-Ar), 134.8 (C_{quart}-Ar), 136.6 (C_{quart}-Ar), 136.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 235 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 139.6 (C_{quart}-Ar), 142.4 (C-Ar), 143.2 (C-Ar), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 153.5 (C-5''X).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.1 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 44.5.

3.4.2.6 (S_a,^{S}*RS*)-4-(2-(*tert*-Butylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-silepinyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat [(S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$][150]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(S_a,^{S}*RS*)-**169**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{57}H_{31}BF_{20}SSi$
M = 1166.80 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (S_a)-**166** (24.4 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (46.1 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$

(2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 84:16) wurde durch Integration der annähernd basisliniengetrennten Signale der Protonen der Signale der 2''-CH_2-Gruppen bei 4.31 bzw. 4.39 ppm (Hauptmengendiastereomer im Folgenden mit X gekennzeichnet) und 4.19 bzw. 4.24 ppm (Mindermengendiastereomer im Folgenden mit Y gekennzeichnet) bestimmt.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 1.10 (s, 9H, $SC(CH_3)_3X$), 1.27 (s, 1.93H, $SC(CH_3)_3Y$), 2.24 (m_c, 0.25H, 2-CH_2AY)*, 2.31 (m_c, 0.25H, 2'-CH_2AY)*, 2.40 (m_c, 1H, 2-CH_2AX)**, 2.41 (m_c, 0.25H, 2-CH_2BY)*, 2.49 (m_c, 0.25H, 2'-CH_2BY)*, 2.49 (m_c, 1H, 2'-CH_2AX)**, 2.61 (m_c, 1H, 2-CH_2BX)**, 2.62 (m_c, 1H, 2'-CH_2BX)**, 4.19 (m_c, 0.22H, 2''-CH_2AY), 4.24 (m_c, 0.21H, 2''-CH_2BY), 4.31 (m_c, 1H, 2''CH_2AX), 4.39 (m_c, 1H, 2''-CH_2BX), 6.87 (m_c, 1H, H-Ar), 7.10–7.19 (m, 5H, H-Ar), 7.29 (m_c, 1H, H-Ar), 7.35 (m_c, 2H, H-Ar), 7.38–7.40 (m, 2H, H-Ar), 7.49 (m_c, 1H, H-Ar), 7.88 (m_c, 2H, H-Ar), 7.95 (m_c, 1H, H-Ar), 7.97 (m_c, 1H, H-Ar).

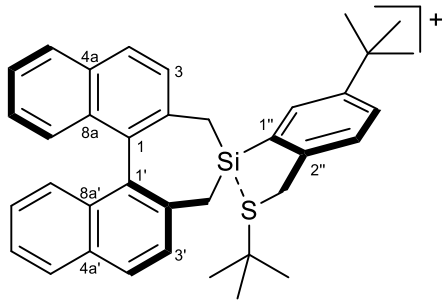
^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 22.4 (2'-CH_2X)*, 22.9 (2-CH_2X)*, 28.7 ($SC(CH_3)_3X$), 39.8 (2''-CH_2X), 60.7 ($SC(CH_3)_3X$), 124.5 (br s, *i*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 125.3 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.5 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 132.2 (C_{quart}-Ar), 132.7 (C_{quart}-Ar), 133.1 (C_{quart}-Ar), 133.6 (C_{quart}-Ar), 133.7 (C-Ar), 133.9 (C-Ar), 134.7 (C_{quart}-Ar), 136.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 235 Hz, *m*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 138.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *p*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 139.1 (C_{quart}-Ar), 139.4 (C_{quart}-Ar), 139.6 (C-Ar), 141.3 (C_{quart}-Ar), 141.5 (C-Ar), 142.0 (C-Ar), 142.2 (C-Ar), 142.4 (C-Ar), 142.6 (C_{quart}-Ar), 143.2 (C-Ar), 143.4 (C-Ar), 144.1 (C_{quart}-Ar), 148.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-$[B(C_6F_5)_4]^-$), 151.0 (C-5''X).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –162.1 (m_c, 4F, *p*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-$[B(C_6F_5)_4]^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 37.9.

3.4.2.7 (*S*$_a$,^{S}*RS*)-4-(5-(*tert*-Butyl)-2-(*tert*-butylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepinyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat [(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$][150]



$[B(C_6F_5)_4]^-$

(*S*$_a$,^{S}*RS*)-**170**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$

$C_{61}H_{39}BF_{20}SSi$
M = 1222.91 g/mol

Gemäß AAV 3 wurde in einer Glovebox eine Lösung von Hydrosilan (*S*$_a$)-**167** (27.2 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) zu einer Suspension des Tritylsalzes **4**$^+$$[B(C_6F_5)_4]^-$ (46.1 mg, 50.0 µmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (0.2 mL) getropft und mit 1,2-$Cl_2C_6D_4$ (2 × 0.1 mL) nachgespült. Die Reaktionslösung wurde für 30 min gerührt, in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Diastereomerenverhältnis (dr = 80:20) wurde durch Integration der annähernd basisliniengetrennten Signale der Protonen der Signale der 2''-CH_2-Gruppen bei 4.30 bzw. 4.41 ppm (Hauptmengendiastereomer im Folgenden mit X gekennzeichnet) und 4.20 bzw. 4.25 ppm (Mindermengendiastereomer im Folgenden mit Y gekennzeichnet) bestimmt.

Ausgewählte spektroskopische Daten für das Diastereomerengemisch

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 1.13 (s, 9H, $SC(CH_3)_3X$), 1.16 (s, 9H, 5''-$C(CH_3)_3X$), 1.22 (s, 2.75H, $SC(CH_3)_3Y$), 1.29 (s, 1.50H, $SC(CH_3)_3Y$), 2.22 (m_c, 0.25H, 2-CH_2AY)*, 2.35 (m_c, 0.30H, 2'-CH_2AY)*, 2.42 (m_c, 0.25H, 2-CH_2BY)*, 2.44 (m_c, 1H, 2-CH_2AX)**, 2.49 (m_c, 1H, 2'-CH_2AX)**, 2.58 (m_c, 0.3H, 2'-CH_2BY)*, 2.62 (m_c, 1H, 2'-CH_2BX)**, 2.71 (m_c, 1H, 2-CH_2BX)**, 4.20 (m_c, 0.19H, 2''-CH_2AY), 4.25 (m_c, 0.17H, 2''-CH_2BY), 4.30 (m_c, 1H, 2''-CH_2AX), 4.41 (m_c, 1H, 2''-CH_2BX), 6.90 (m_c,1H, H-6''X), 7.10–7.15 (m, 2H, H-3''X, H-Ar), 7.19–7.20 (m, 2H, H-Ar),

7.33–7.35 (m, 2H, H-3X, H-Ar)***, 7.39–7.41 (m, 2H, H-3'X, H-Ar)***, 7.45–7.48 (m, 1H, H-4''X), 7.48 (m_c, 1H, H-Ar), 7.88 (m_c, 1H, H-Ar), 7.92 (m_c, 1H, H-Ar), 7.95 (m_c, 1H, H-Ar), 8.02 (m_c, 1H, H-Ar).

^{11}B-NMR (160 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –16.2.

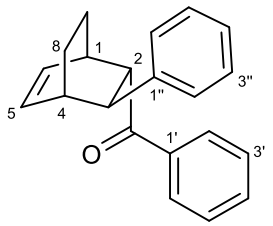
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 22.4 (2-CH_2X)*, 23.2 (2'-CH_2X)*, 28.7 (SC(CH_3)$_3$X), 30.2 (SC(CH_3)$_3$Y), 30.8 (5''-C(CH_3)$_3$X), 31.3 (5''-C(CH_3)$_3$Y), 34.5 (5''-*C*(CH_3)$_3$Y), 34.8 (5''-*C*(CH_3)$_3$X), 39.6 (2''-CH_2X), 57.2 (S*C*(CH_3)$_3$Y), 60.0 (S*C*(CH_3)$_3$X), 124.5 (br s, *i*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 125.1 (C-Ar), 125.2 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.6 (C-3''), 126.9 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 130.3 (C-6''), 130.4 (C_{quart}-Ar), 130.6 (C_{quart}-Ar), 131.4 (C-4''), 132.2 (C_{quart}-Ar), 132.7 (C_{quart}-Ar), 133.1 (C_{quart}-Ar), 133.6 (C_{quart}-Ar), 135.0 (C_{quart}-Ar), 136.1 (C_{quart}-Ar), 136.7 (d, $^1J_{C,F}$ = 235 Hz, *m*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 138.6 (d, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, *p*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 139.4 (C_{quart}-Ar), 139.6 (C_{quart}-Ar), 139.9 (C-Ar), 141.3 (C_{quart}-Ar), 141.5 (C-Ar), 142.0 (C-Ar), 142.3 (C-Ar), 143.2 (C-Ar), 143.4 (C-Ar), 144.0 (C_{quart}-Ar), 148.8 (d, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, *o*-C-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), 151.0 (C_{quart}-Ar), 153.1 (C-5''X).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = –166.0 (m_c, 8F, *m*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –162.2 (m_c, 4F, *p*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$), –131.7 (m_c, 8F, *o*-CF-[B(C_6F_5)$_4$]$^-$).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 36.0.

3.4.3 DIELS–ALDER-Reaktionen, katalysiert durch schwefelstabilisierte Siliciumkationen

3.4.3.1 *endo-trans*-Phenyl-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (67)



67

$C_{21}H_{20}O$
M = 288.39 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat rac-**133**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan **131** (5.8 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 24 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #7–13) lieferte das Cycloaddukt **67** (91 mg, 0.32 mmol, 63%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat rac-**134**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan **132** (7.3 mg, 28 µmol, 5.5 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 24 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #10–16) lieferte das Cycloaddukt **67** (75 mg, 0.26 mmol, 52%, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**145**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**144** (21 mg, 50 µmol, 10 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (4 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 24 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #6–12) lieferte das Cycloaddukt **67** (0.15 g, 0.50 mmol, 99%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 9.7 min, t_R = 11.3 min.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 22 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #10–17) lieferte das Cycloaddukt **67** (96 mg, 0.33 mmol, 67%, 11% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 9.7 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 11.3 min (Mindermengenenantiomer).

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**168**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$*[150]

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**165** (14.2 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20.5 × 3 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #4–8) lieferte das Cycloaddukt **67** (40 mg, 0.14 mmol, 28%, 12% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate 0.40 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 17.3 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 20.0 min (Mindermengenenantiomer).

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**169**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$*[150]

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert, die Suspension auf 0°C gekühlt und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**166** (13.4 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0°C gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-

$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20.5 × 3 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #4–10) lieferte das Cycloaddukt **67** (93 mg, 0.32 mmol, 65%, 20% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.35 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 19.0 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 21.4 min (Mindermengenenantiomer).

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**170**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$*[150]

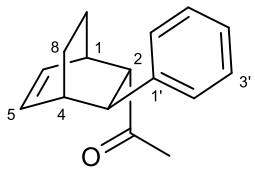
Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert, die Suspension auf 0°C gekühlt und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**167** (15.0 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0°C gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (5 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 23 × 3 cm, 200 mL

Vorlauf, 20 mL, #5–15) lieferte das Cycloaddukt **67** (90 mg, 0.31 mmol, 62%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.35 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 19.2 min, t_R = 21.5 min.

Die analytischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den zuvor ermittelten überein (Kapitel 3.3.3.1).

3.4.3.2 *endo-trans*-1-(3-Phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)ethanon (153)



153

$C_{16}H_{18}O$
M = 226.32 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), 4-Phenylbut-3-en-2-on (**150**, 73.1 mg, 0.500 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #10–18) lieferte das Cycloaddukt **153** (85 mg, 0.38 mmol, 75%, 3% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 13.2 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 14.3 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 16.2 min (*exo*-**153**), t_R = 16.7 min (*endo*-**153**).

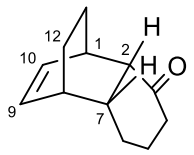
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.00–1.08 (m, 1H, H-7A), 1.41–1.49 (m, 1H, H-8A), 1.65–1.76 (m, 2H, H-7B, H-8B), 2.03 (s, 3H, CH_3), 2.51–2.55 (m, 1H, H-4), 2.92–2.95 (m, 1H, H-2), 3.00–3.04 (m, 1H, H-1), 3.10–3.14 (m, 1H, H-3), 6.21 (m_c, 1H, H-6), 6.47 (m_c, 1H, H-5), 7.23 (m_c, 1H, H-4‘), 7.27–7.31 (m, 2H, H-2‘), 7.32–7.38 (m, 2H, H-3‘).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.5 (C-7), 26.1 (C-8), 28.4 (CH_3), 32.7 (C-4), 37.3 (C-1), 45.6 (C-2), 56.6 (C-3), 126.5 (C-4‘), 128.2 (C-2‘), 128.6 (C-3‘), 131.6 (C-5), 136.1 (C-6), 142.8 (C-1‘), 208.9 (CO).

ESI-MS für $C_{16}H_{19}O$ [$(M+H)^+$]:	ber.	227.1430
	gef.	227.1429

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.3 *endo-cis*-Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-9-en-3-on (154)



154

$C_{12}H_{16}O$
M = 176.26 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-on (**151**, 49 µL, 48 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 20 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–15) lieferte das Cycloaddukt **154** (28 mg, 0.16 mmol, 32%, 1% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 99:1) als gelbliches Harz.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 80 min): t_R = 56.0 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 58.2 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.25 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 13.1 min (*endo*-**154**).

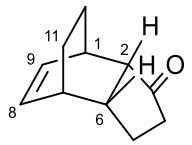
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.91–0.98 (m, 1H, H-6A), 1.26–1.30 (m, 2H, H-11A, H-12A), 1.48–1.53 (m, 1H, H-11B), 1.54–1.60 (m, 1H, H-12B), 1.72–1.81 (m, 3H, H-5, H-6B), 2.03–2.11 (m, 1H, H-4A), 2.32–2.46 (m, 3H, H-4B, H-7, H-8), 2.48–2.53 (m, 1H, H-2), 3.06–3.11 (m, 1H, H-1), 6.12 (m_c, 1H, H-9), 6.26 (m_c, 1H, H-10).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 20.9 (C-5), 24.1 (C-11), 26.1 (C-12), 29.7 (C-6), 31.3 (C-1), 36.0 (C-8), 38.9 (C-4), 42.3 (C-7), 53.1 (C-2), 133.2 (C-9), 134.6 (C-10), 214.6 (C-3).

ESI-MS für $C_{12}H_{17}O$ [$(M+H)^+$]:	ber.	177.1274
	gef.	177.1270

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[70]

3.4.3.4 *endo-cis*-Tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3-on (155)



155

$C_{11}H_{14}O$
M = 162.23 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL,

84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Cyclopent-2-en-1-on (**152**, 42 µL, 41 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 19 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #9–16) lieferte das Cycloaddukt **155** (24 mg, 0.15 mmol, 30%, 4% *ee*, *endo*:*exo* = 92:8, dr > 99:1) als gelbliches Öl.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 200 min): t_R = 104.3 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 106.1 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 11.7 min (*endo*-**155**), t_R = 11.9 min (*exo*-**155**).

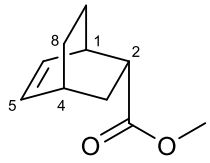
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.20–1.30 (m, 2H, H-10A, H-11A), 1.44–1.50 (m, 3H, H-5A, H-10B, H-11B), 1.94–2.12 (m, 3H, H-4, H-5B), 2.33–2.38 (m, 1H, H-2), 2.50–2.58 (m, 1H, H-6), 2.61–2.67 (m, 1H, H-7), 2.91–2.96 (m, 1H, H-1), 6.13–6.17 (m, 1H, H-9), 6.20 (m_c, 1H, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 24.2 (C-10), 24.9 (C-11), 26.2 (C-5), 32.6 (C-1), 35.6 (C-7), 38.3 (C-4), 39.7 (C-6), 52.5 (C-2), 133.7 (C-9), 133.8 (C-8), 222.8 (C-3).

ESI-MS für $C_{11}H_{15}O$ [$(M+H)^+$]:	ber.	163.1117
	gef.	163.1112

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[70]

3.4.3.5 *endo*-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carbonsäuremethylester (38)



38

$C_{10}H_{14}O_2$
M = 166.22 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Acrylsäuremethylester (**37**, 45 µL, 43 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 22.5 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #9–17) lieferte das Cycloaddukt **38** (69 mg, 0.42 mmol, 83%, 14% *ee*, *endo*:*exo* = 95:5) als farbloses Öl.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 30 min): t_R = 33.3 min (Mindermengenenantiomer), t_R = 33.6 min (Hauptmengenenantiomer).

R_f = 0.40 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 9.6 min (*exo*-**38**), t_R = 9.8 min (*endo*-**38**).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.21–1.32 (m, 2H, H-7A, H-8A), 1.44–1.50 (m, 1H, H-8B), 1.53–1.59 (m, 1H, H-7B), 1.63–1.69 (m, 1H, H-3A), 1.71–1.77 (m, 1H, H-3B), 2.56–2.64 (m, 2H, H-2, H-4), 2.86–2.93 (m, 1H, H-1), 3.63 (s, 3H, CH_3), 6.14 (m_c, 1H, H-6), 6.30 (m_c, 1H, H-5).

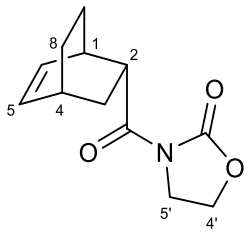
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 24.5 (C-8), 25.5 (C-7), 29.5 (C-4), 30.0 (C-3), 32.6 (C-1), 42.8 (C-2), 51.7 (CO_2CH_3), 131.5 (C-6), 135.3 (C-5), 176.1 (CO_2CH_3).

ESI-MS für $C_{10}H_{15}O_2$ [$(M+H)^+$]: ber. 167.1067

gef. 167.1060

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.6 *endo*-3-(Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-carbonyl)oxazolidin-2-on (59)



59

$C_{12}H_{15}NO_3$
M = 221.26 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**145**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und

anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**144** (11.6 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.14 mL, 0.12 g, 1.5 mmol, 3.0 Äquiv.), Oxazolidinon **47** (71 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (4 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 18.5 × 3 cm, 80 mL Vorlauf, 20 mL, #28–36) lieferte das Cycloaddukt **59** (28 mg, 0.13 mmol, 25%, 0% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 28.5 min, t_R = 30.8 min.

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

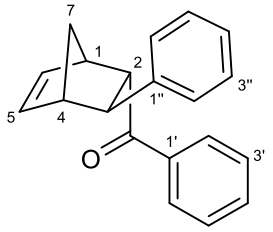
Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4]^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclohexa-1,3-dien (**36**, 0.10 mL, 84 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Oxazolidinon **47** (70 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 19.5 × 2.5 cm, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #17–28) lieferte das Cycloaddukt **59** (58 mg, 0.26 mmol, 52%, 24% *ee*, *endo*:*exo* = 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 28.4 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 30.6 min (Mindermengenenantiomer).

Die analytischen Daten stimmten mit den zuvor ermittelten überein (Kapitel 3.1.3.1).

3.4.3.7 *endo-trans*-Phenyl-(3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)methanon (107)



107
$C_{20}H_{18}O$
M = 274.36 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Chalkon (**65**, 104 mg, 0.499 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether

(2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 21 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #8–17) lieferte das Cycloaddukt **107** (0.11 g, 0.40 mmol, 80%, 12% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5, dr > 95:5) als weißen Feststoff.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 9.2 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 10.5 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.40 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

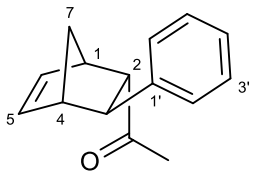
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.63 (m_c, 1H, H-7A), 2.01 (br d, $^2J_{7B,7A}$ = 8.6 Hz, 1H, H-7B), 3.09–3.13 (m, 1H, H-1), 3.32 (m_c, 1H, H-4), 3.46 (dd, $^3J_{2,3}$ = 5.0 Hz, $^4J_{2,7A}$ = 1.6 Hz, 1H, H-2), 3.89 (dd, $^3J_{3,2}$ = 5.1 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.5 Hz, 1H, H-3), 5.89 (dd, $^3J_{5,6}$ = 5.7 Hz, $^3J_{5,4}$ = 2.8 Hz, 1H, H-5), 6.45 (dd, $^3J_{6,5}$ = 5.5 Hz, $^3J_{6,1}$ = 3.4 Hz, 1H, H-6), 7.15–7.21 (m, 1H, H-4‘‘), 7.27–7.32 (m, 4H, H-2‘‘, H-3‘‘), 7.42–7.46 (m, 2H, H-3‘), 7.53–7.57 (m, 1H, H-4‘), 7.92–7.97 (m, 2H, H-2‘).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 46.0 (C-2), 48.1 (C-7), 48.6 (C-1), 48.7 (C-4), 56.3 (C-3), 126.1 (C-4‘‘), 127.6 (C-2‘‘)*, 128.5 (C-2‘), 128.7 (C-3‘, C-3‘‘)*, 132.9 (C-4‘), 133.1 (C-5), 137.4 (C-1‘), 139.3 (C-6), 144.8 (C-1‘‘), 200.1 (CO).

EI-MS für $C_{20}H_{18}O$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	274.1363
	gef.	274.1352

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.8 *endo-trans*-1-(3-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethanon (156)



156

$C_{15}H_{16}O$
M = 212.29 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), 4-Phenylbut-3-en-2-on (**150**, 73 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 18.5 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–15) lieferte das Cycloaddukt **156** (87 mg, 0.41 mmol, 82%, 7% *ee*, *endo*:*exo* = 74:26, dr > 95:5) als farbloses Harz.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 10.4 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 12.9 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.18 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 15.1 min (*exo*-**156**), t_R = 15.5 min (*endo*-**156**).

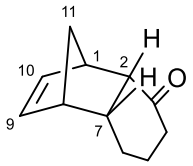
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.60 (m_c, 1H, H-7A), 1.85 (br d, $^2J_{7B,7A}$ = 8.6 Hz, 1H, H-7B), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.99–3.02 (m, 1H, H-1), 3.04–3.07 (m, 1H, H-3), 3.16–3.19 (m, 1H, H-2), 3.30–3.34 (m, 1H, H-4), 6.02 (dd, $^3J_{5,6}$ = 5.7 Hz, $^3J_{5,4}$ = 2.6 Hz, 1H, H-5), 6.39 (dd, $^3J_{6,5}$ = 5.7 Hz, $^3J_{6,1}$ = 3.4 Hz, 1H, H-6), 7.12–7.15 (m, 1H, H-4‘), 7.17–7.19 (m, 1H, H-Ar), 7.22–7.24 (m, 1H, H-Ar), 7.26–7.30 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 29.3 (CH_3), 45.4 (C-2), 46.6 (C-4), 47.7 (C-7), 48.7 (C-1), 61.2 (C-3), 126.1 (C-4‘), 127.6 (C-2‘)*, 128.6 (C-3‘)*, 133.3 (C-5), 139.5 (C-6), 144.6 (C-1‘), 208.1 (CO).

ESI-MS für $C_{15}H_{17}O$ [$(M+H)^+$]:	ber.	213.1274
	gef.	213.1269

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.9 *endo-cis*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3-on (157)



157

$C_{11}H_{14}O$
M = 162.23 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und

1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Cyclohex-2-en-1-on (**151**, 49 µL, 48 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 17.5 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–13) lieferte das Cycloaddukt **157** (48 mg, 0.30 mmol, 59%, 0% *ee*, *endo*:*exo* = 77:23, dr > 99:1) als gelbliches Öl.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 80 min): t_R = 52.7 min, t_R = 54.3 min.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 11.4 min (*exo*-**157**), t_R = 11.5 min (*endo*-**157**).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.76 (m_c, 1H, H-6A), 1.28–1.32 (m, 1H, H-11A), 1.42–1.46 (m, 1H, H-11B), 1.64–1.74 (m, 1H, H-4A), 1.75–1.82 (m, 1H, H-4B), 1.88–1.96 (m, 2H, H-5A, H-6B), 2.27–2.35 (m, 1H, H-5B), 2.62–2.74 (m, 2H, H-2, H-7), 2.85–2.89 (m, 1H, H-8), 3.24–3.29 (m, 1H, H-1), 6.00 (dd, $^3J_{9,10}$ = 5.6 Hz, $^3J_{9,8}$ = 2.9 Hz, 1H, H-9), 6.17 (dd, $^3J_{10,9}$ = 5.9 Hz, $^3J_{10,1}$ = 3.0 Hz, 1H, H-10).

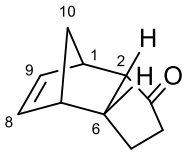
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 22.0 (C-4), 28.1 (C-6), 39.5 (C-5), 41.6 (C-7), 45.4 (C-1), 46.7 (C-8), 48.5 (C-11), 51.8 (C-2), 135.1 (C-9), 137.8 (C-10), 215.6 (C-3).

ESI-MS für $C_{11}H_{14}O$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 162.1045

gef. 162.1039

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.10 *endo-cis*-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3-on (158)



158

$C_{10}H_{12}O$

M = 148.21 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C_6F_5)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Cyclopent-2-en-1-on (**152**, 42 µL, 41 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 17.5 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #13–20) lieferte das Cycloaddukt **158** (43 mg, 0.29 mmol, 58%, 3% *ee*, *endo*:*exo* = 64:36, dr > 99:1) als gelbliches Öl.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 80 min): t_R = 29.8 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 32.0 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.15 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 10.0 min (*exo*-**158**), t_R = 10.1 min (*endo*-**158**).

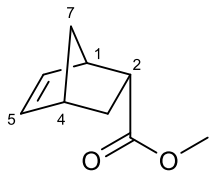
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.41–1.43 (m, 1H, H-10A), 1.47–1.56 (m, 2H, H-5A, H-10B), 1.93–2.04 (m, 2H, H-4A, H-5B), 2.09–2.18 (m, 1H, H-4B), 2.82–2.88 (m, 1H, H-2), 2.93–2.99 (m, 1H, H-6), 2.99–3.02 (m, 1H, H-7), 3.17–3.22 (m, 1H, H-1), 6.12 (dd, $^3J_{8,9}$ = 5.5 Hz, $^3J_{8,7}$ = 3.1 Hz, 1H, H-8), 6.21 (dd, $^3J_{9,8}$ = 5.7 Hz, $^3J_{9,1}$ = 2.9 Hz, 1H, H-9).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 22.8 (C-5), 40.7 (C-4), 41.4 (C-6), 47.2 (C-1), 47.6 (C-7), 52.4 (C-10), 54.5 (C-2), 134.9 (C-9), 136.3 (C-8), 222.4 (C-3).

EI-MS für $C_{10}H_{12}O$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	148.0885
	gef.	148.0883

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[118]

3.4.3.11 *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester (42)



42

$C_9H_{12}O_2$
M = 152.19 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde in 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Acrylsäuremethylester (**37**, 45 µL, 43 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-Cl$_2$C$_6$H$_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 20 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #9–18) lieferte das Cycloaddukt **42** (55 mg, 0.36 mmol, 72%, 10% *ee*, *endo*:*exo* = 87:13) als farbloses Öl.

Chirale Gaschromatografie (IVAdex-1, Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, 115°C isotherm für 30 min): t_R = 21.8 min (Mindermengenenantiomer), t_R = 22.4 min (Hauptmengenenantiomer).

R_f = 0.25 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 7.8 min (*exo*-**42**), t_R = 7.9 min (*endo*-**42**).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.25–1.29 (m, 1H, H-7A), 1.39–1.44 (m, 2H, H-3A, H-7B), 1.90 (ddd, $^2J_{3B,3A}$ = 12.4 Hz, $^3J_{3B,2}$ = 8.7 Hz, $^3J_{3B,4}$ = 3.7 Hz, 1H, H-3B), 2.88–2.91 (m, 1H, H-4), 2.94 (m_c, 1H, H-2), 3.18–3.21 (m, 1H, H-1), 3.62 (s, 3H, CH_3), 5.92 (dd, $^3J_{6,5}$ = 5.8 Hz, $^3J_{6,1}$ = 2.8 Hz, 1H, H-6), 6.18 (dd, $^3J_{5,6}$ = 5.8 Hz, $^3J_{5,4}$ = 3.0 Hz, 1H, H-5).

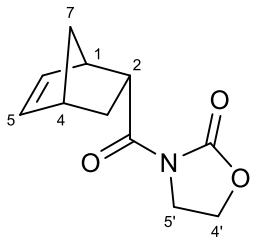
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 29.4 (C-3), 42.7 (C-4), 43.3 (C-2), 45.8 (C-1), 49.7 (C-7), 51.6 (CO_2CH_3), 132.5 (C-6), 137.9 (C-5), 175.4 (CO_2CH_3).

ESI-MS für $C_9H_{13}O_2$ [$(M+H)^+$]: ber. 153.0910

gef. 153.0907

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[98c]

3.4.3.12 *endo*-3-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonyl)oxazolidin-2-on (48)



48

$C_{11}H_{13}NO_3$
M = 207.23 g/mol

*DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Silyliumborat (S_a,^{S}RS)-**149**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$*

Gemäß AAV 2 wurde in einer Glovebox in einem zuvor ausgeheizten 10 mL-SCHLENK-Rohr das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ (23 mg, 25 µmol, 5.0 Mol-%) eingewogen, das Reaktionsrohr mit einem Septum verschlossen und außerhalb der Glovebox mit einem Stickstoff/Vakuumdoppelverteiler verbunden. Das Tritylsalz **4**$^+$[$B(C_6F_5)_4$]$^-$ wurde in 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL) suspendiert und anschließend mit einer Lösung aus Hydrosilan (S_a)-**148** (12.7 mg, 27.5 µmol, 5.50 Mol-%) und

1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Lösung aus Cyclopentadien (**41**, 87 µL, 69 mg, 1.1 mmol, 2.1 Äquiv.), Oxazolidinon (**47**, 70 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$Cl_2C_6H_4$ (0.2 mL + 2 × 0.1 mL) zur Katalysatorlösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 mL) versetzt und das Gemisch mit *tert*-Butylmethylether (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 2 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (4 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 12.5 × 2.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #9–20) lieferte das Cycloaddukt **48** (81 mg, 0.39 mmol, 78%, 20% *ee*, *endo*:*exo* > 95:5) als gelbliches Öl.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate 0.70 mL/min, λ = 254 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 30.4 min (Hauptmengenenantiomer), t_R = 39.8 min (Mindermengenenantiomer).

R_f = 0.12 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1).

GC (HP-5): t_R = 16.0 min (*endo*-**48**).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.38–1.43 (m, 1H, H-7A), 1.43–1.47 (m, 1H, H-7B), 1.47–1.51 (m, 1H, H-3A), 1.96 (ddd, $^2J_{3B,3A}$ = 11.4 Hz, $^3J_{3B,2}$ = 8.1 Hz, $^3J_{3B,4}$ = 3.8 Hz, 1H, H-3B), 2.92–2.96 (m, 1H, H-4), 3.29–3.33 (m, 1H, H-1), 3.92–4.02 (m, 3H, H-2, H-5‘), 4.37–4.42 (m, 2H, H-4‘), 5.92 (dd, $^3J_{6,5}$ = 5.5 Hz, $^3J_{6,1}$ = 2.8 Hz, 1H, H-6), 6.24 (dd, $^3J_{5,6}$ = 5.8 Hz, $^3J_{5,4}$ = 3.0 Hz, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 29.7 (C-3), 43.0 (C-2)*, 43.1 (C-5‘), 43.3 (C-4)*, 46.5 (C-1), 50.3 (C-7), 62.1 (C-4‘), 131.8 (C-6), 138.2 (C-5), 153.5 (C-2‘), 175.4 (CO).

EI-MS für $C_{11}H_{13}NO_3$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 207.0897

gef. 207.0890

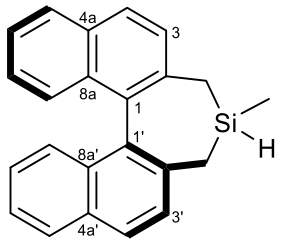
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[177]

[177] Y. Liu, K. Mo, Y. Cui, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10286–10291.

3.5 Synthese weiterer Hydrosilane mit einem Binaphthylrückgrat

3.5.1 Synthese des Hydrosilans (S_a)-174

3.5.1.1 (S_a)-4-Methyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]silepin [(S_a)-174]



(S_a)-**174**

$C_{23}H_{20}Si$
M = 324.50 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde *n*-Butyllithium (1.6M in Hexanfraktion, 6.6 mL, 11 mmol, 2.5 Äquiv.) vorgelegt und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (9 mL) aufgenommen und die Lösung auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden eine Lösung des Dimethylderivats (S_a)-**84** (1.2 g, 4.3 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diethylether (9 mL) sowie *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin (1.6 mL, 1.3 g, 11 mmol, 2.6 Äquiv.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur für 22.5 h gerührt, mit Tetrahydrofuran (12 mL) verdünnt und auf –78°C gekühlt. Das Gemisch wurde anschließend tropfenweise mit Dichlormethylsilan (0.53 mL, 0.59 g, 5.1 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt, mit *tert*-Butylmethylether (30 mL) verdünnt und mit deionisiertem Wasser (30 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (60 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 25 × 4 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #65–78) lieferte die Titelverbindung (S_a)-**174** (0.46 g, 1.4 mmol, 33%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan (S_a)-**174** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Smp.: 138–142°C (Benzol).

R_f = 0.31 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 27.8 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.11–0.17 (m, 3H, $SiCH_3$), 1.81–1.90 (m, 1H, 2-CH_2A)*, 1.93–2.00 (m, 1H, 2-CH_2B)*, 2.08–2.18 (m, 2H, 2'-CH_2)*, 4.27 (m_c, 1H, SiH), 7.10–7.16 (m, 2H, H-5, H-5'), 7.16–7.24 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.34–7.44 (m, 4H, H-3, H-3', H-7, H-7'), 7.84–7.94 (m, 4H, H-4, H-4', H-8, H-8').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –6.0 ($SiCH_3$), 20.7 (2'-CH_2)*, 21.2 (2-CH_2)*, 124.5 (C-7')**, 124.6 (C-7)**, 125.9 (C-6')***, 126.0 (C-6)***, 126.4 (C-5)^4*, 126.5 (C-5')^4*, 127.6 (C-3)^5*, 127.9 (C-3')^5*, 128.0 (C-8)^5*, 128.1 (C-8')^5*, 128.2 (C-4, C-4')^5*, 132.0 (2C, C_{quart}-Ar), 132.4 (C_{quart}-Ar), 132.6 (C_{quart}-Ar), 132.8 (2C, C_{quart}-Ar), 136.0 (C_{quart}-Ar), 137.1 (C_{quart}-Ar).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.0.

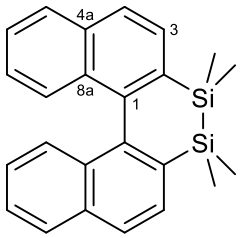
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3047 (w), 3010 (w), 2922 (m), 2911(w), 2656 (w), 2108 (s), 1616 (m), 1590 (m), 1561 (m), 1506 (m), 1406 (m), 1352 (m), 1328 (m), 1239 (m), 1140 (s), 1054 (m), 1023 (m), 875 (s), 846 (s), 823 (s), 743 (s), 699 (s), 675 (m).

APCI-MS für $C_{23}H_{20}Si$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	324.1334
	gef.	324.1327

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[107]

3.5.2 Synthese des Disilans *rac*-178

3.5.2.1 *rac*-3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-dihydrodinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*][1,2]disilin (*rac*-177)



rac-**177**

$C_{24}H_{24}Si_2$
M = 368.63 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Dibromid *rac*-**176** (0.21 g, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (5 mL) bei –78°C nacheinander mit *N*,*N*,*N*‘,*N*‘-Tetramethylethylendiamin (0.20 mL, 0.15 g, 1.3 mmol, 2.7 Äquiv.) und *n*-Butyllithium (1.1M in Hexanfraktion, 1.2 mL, 1.4 mmol, 2.7 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C gerührt, mit Tetrahydrofuran (5 mL) verdünnt und mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0.20 mL, 0.22 g, 1.2 mmol, 2.4 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (25 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 17 × 3.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #1–26) lieferte die Titelverbindung *rac*-**177** (0.13 g, 0.36 mmol, 73%) als bräunlichen Feststoff.

Smp.: 190–192°C (Cyclohexan).

R_f = 0.33 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 27.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –0.26 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.42 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 6.88 (m_c, 2H, H-6)*, 7.18 (m_c, 2H, H-7)*, 7.32 (m_c, 2H, H-8), 7.73 (m_c, 2H, H-5), 7.76 (m_c, 2H, H-3), 7.83 (m_c, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –5.6 ($Si(CH_3)_2$), –5.3 ($Si(CH_3)_2$), 126.1 (C-6)*, 126.2 (C-7)*, 127.4 (C-8)**, 127.6 (C-4)**, 128.5 (C-5), 130.4 (C-3), 133.4 (C-8a), 134.8 (C-2)***, 134.9 (C-4a)***, 144.6 (C-1).

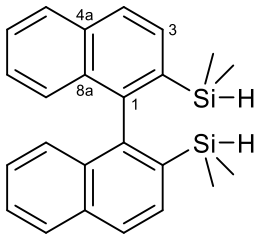
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –25.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3050 (m), 2955 (m), 2896 (w), 2785 (w), 2050 (w), 1925 (w), 1579 (w), 1548 (w), 1499 (m), 1449 (w), 1399 (w), 1308 (m), 1242 (s), 1121 (w), 1026 (m), 873 (m), 860 (w), 779 (s), 743 (s), 691 (m), 665 (s).

APCI-MS für $C_{24}H_{25}Si_2$ [$(M+H)^+$]:	ber.	369.1495
	gef.	369.1488

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[154]

3.5.2.2 *rac*-2,2'-Bis(dimethylsilyl)-1,1'-binaphthalin (*rac*-178)



rac-**178**

$C_{24}H_{26}Si_2$
M = 370.64 g/mol

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde eine Lösung aus dem Disilinan *rac*-**177** (0.10 g, 0.27 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (2 mL) bei 0°C mit Brom (25 µL, 78 mg, 0.48 mmol, 1.8 Äquiv.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 15 min bei 0°C gerührt. Zur Reaktionslösung wurde Lithiumaluminiumhydrid (90 mg, 2.4 mmol, 8.8 Äquiv.) gegeben und das Gemisch für weitere 30 min bei 0°C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 19 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde zum Gemisch tropfenweise verdünnte, wässrige Salzsäure (2M, 4 mL) gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (15 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 14 × 3.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #13–18) lieferte die Titelverbindung *rac*-**178** (54 mg, 0.15 mmol, 54%) als weißen Feststoff.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Disilan *rac*-**178** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

Smp.: 59–61°C (Benzol).

R_f = 0.41 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 26.2 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –0.24 (d, $^{3}J_{CH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 6H, $Si(CH_3)_2$), 0.05 (d, $^{3}J_{CH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 6H, $Si(CH_3)_2$), 4.17 (sept, $^{3}J_{SiH,CH_3}$ = 3.9 Hz, 2H, SiH), 6.96 (m_c, 2H, H-6)*, 7.21 (m_c, 2H, H-7)*, 7.28 (m_c, 2H, H-8), 7.72 (m_c, 2H, H-5), 7.74 (m_c, 2H, H-3), 7.82 (m_c, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –3.2 ($Si(CH_3)_2$), –2.9 ($Si(CH_3)_2$), 126.4 (C-6)*, 126.7 (C-7)*, 127.5 (C-8)**, 127.6 (C-4)**, 128.2 (C-5), 130.8 (C-3), 134.0 (C-8a), 134.3 (C-2)***, 135.9 (C-4a)***, 146.2 (C-1).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –19.1.

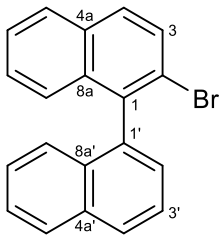
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3053 (w), 2951 (m), 2900 (w), 2167 (m), 2123 (m), 2093 (m), 1981 (w), 1953 (w), 1545 (w), 1499 (m), 1451 (w), 1306 (m), 1245 (m), 1165 (w), 1022 (m), 949 (w), 880 (s), 819 (s), 748 (s), 725 (s), 690 (m).

APCI-MS für $C_{24}H_{26}Si_2$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	370.1573
	gef.	370.1624

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[154]

3.5.3 Synthese des Hydrosilans *rac*-181

3.5.3.1 *rac*-2-Brom-1,1'-binaphthalin (*rac*-180)



rac-**180**

$C_{20}H_{13}Br$
M = 333.23 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Dibromid *rac*-**176** (0.80 g, 1.9 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (10 mL) bei –78°C über eine Spritzenpumpe (ca. 2 mL/h) mit *n*-Butyllithium (1.4M in Hexanfraktion, 1.4 mL, 1.9 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 45 min bei –78°C gerührt und anschließend mit gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung (10 mL) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 16.5 × 4.5 cm, 1000 mL Vorlauf, 50 mL, #7–15) lieferte die Titelverbindung *rac*-**180** (0.40 g, 1.2 mmol, 62%) als farbloses Harz.

R_f = 0.25 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 26.3 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 6.91 (m_c, 1H, H-7), 7.03 (m_c, 1H, H-6)*, 7.14 (m_c, 1H, H-6')*, 7.21 (m_c, 1H, H-7'), 7.23–7.27 (m, 2H, H-8, H-Ar), 7.33–7.37 (m, 2H, H-Ar), 7.40 (m_c, 1H, H-4), 7.56 (m_c, 1H, H-5), 7.66 (m_c, 1H, H-3), 7.72 (m_c, 1H, H-Ar), 7.74 (m_c, 1H, H-Ar).

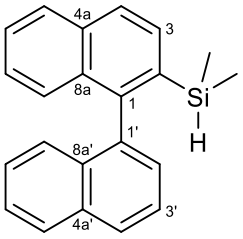
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 123.2 (C-2), 125.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.2 (C-5), 128.6 (C-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.6 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 132.7 (C-4a)*, 132.8 (C_{quart}-Ar)*, 134.3 (C-8a'), 135.0 (C-8a), 137.9 (C_{quart}-Ar), 138.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3053 (m), 2920 (w), 2851 (w), 2291 (w), 1819 (w), 1579 (m), 1500 (m), 1371 (m), 1309 (w), 1254 (m), 1112 (m), 1068 (w), 942 (m), 833 (m), 800 (s), 769 (s), 742 (s), 684 (m), 664 (m).

APCI-MS für $C_{20}H_{13}Br$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	332.0201
	gef.	332.0189

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[178]

3.5.3.2 *rac*-1,1'-Binaphthalin-2-yldimethylsilan (*rac*-181)



rac-**181**

$C_{22}H_{20}Si$

M = 312.49 g/mol

In einem ausgeheizten SCHLENK-Kolben wurde eine Lösung aus Bromid *rac*-**180** (0.20 g, 0.60 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetrahydrofuran (6 mL) bei –78°C mit *n*-Butyllithium (1.4M in Hexanfraktion, 0.43 mL, 0.60 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –78°C gerührt und anschließend mit Chlordimethylsilan (0.10 mL, 85 mg, 0.90 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei –78°C und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und mit deionisiertem Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige

[178] Y. Nishikawa, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8432–8435.

Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung (30 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatografie an Kieselgel (Cyclohexan, 11 × 3.5 cm, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–15) lieferte die Titelverbindung *rac*-**181** (0.14 g, 0.46 mmol, 77%) als farbloses Harz.

Vor der Erzeugung des entsprechenden Siliciumkations wurde das Hydrosilan *rac*-**181** mittels azeotroper Destillation durch Zugabe von Benzol und Entfernen des Lösungsmittels (3 × 1 mL) unter vermindertem Druck getrocknet.

R_f = 0.35 (Cyclohexan).

GC (HP-5): t_R = 25.2 min.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –0.11 (d, $^3J_{CH_3,SiH}$ = 3.8 Hz, 3H, $SiCH_3$), –0.08 (d, $^3J_{CH_3,SiH}$ = 3.6 Hz, 3H, $SiCH_3$), 4.30 (sept, $^3J_{SiH,CH_3}$ = 3.8 Hz, 1H, SiH), 6.99 (m_c, 2H, H-Ar), 7.19 (m_c, 1H, H-Ar), 7.23 (m_c, 1H, H-Ar), 7.28–7.34 (m, 3H, H-Ar), 7.37 (m_c, 1H, H-Ar), 7.68–7.76 (m, 3H, H-Ar), 7.80–7.86 (m, 2H, H-3, H-4).

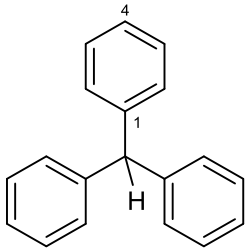
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –3.0 ($SiCH_3$), –2.7 ($SiCH_3$), 125.4 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 133.6 (C_{quart}-Ar), 133.9 (C_{quart}-Ar), 134.2 (C_{quart}-Ar), 134.5 (C_{quart}-Ar), 135.4 (C-2), 139.2 (C_{quart}-Ar), 146.1 (C-1).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –17.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3046 (m), 2955 (m), 2899 (w), 2379 (w), 2109 (br), 1499 (m), 1353 (m), 1246 (m), 1165 (w), 1111 (w), 1023 (m), 883 (s), 762 (s), 687 (s), 670 (m).

APCI-MS für $C_{22}H_{20}Si$ [$M^{\bullet+}$]:	ber.	312.1334
	gef.	312.1326

3.6 Triphenylmethan (6)



6

$C_{19}H_{16}$
M = 244.34 g/mol

Als Nebenprodukt des Hydridtransfers einer jeden Erzeugung eines Siliciumkations wurde Triphenylmethan (**6**) als Nebenprodukt gebildet.

^{1}H-NMR (500 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 5.45 (s, 1H, CH), 7.07 (m_c, 6H, H-2), 7.13 (m_c, 3H, H-4), 7.17 (m_c, 6H, H-3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, 1,2-$Cl_2C_6D_4$): δ/ppm = 57.2 (CH), 126.4 (C-4), 128.4 (C-3), 129.6 (C-2), 144.1 (C-1).

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

(S_a)-4-(2-(Ethylthiomethyl)phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1′,2′-e]silepin [(S_a)-148]

Strukturanalyse cu-1097 V. H. G. Rohde/M. Oestreich

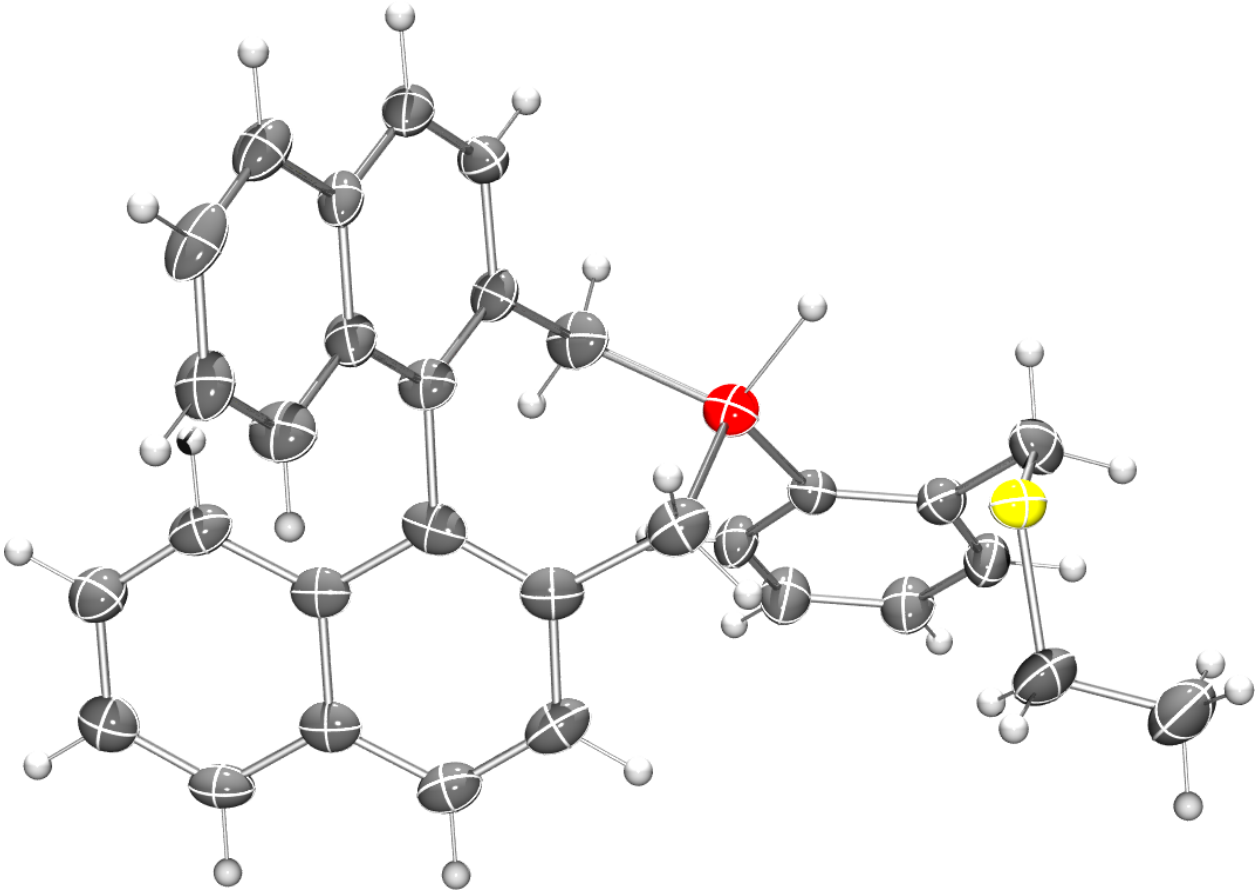


Abbildung A1.1: Molekülstruktur von (S_a)-**148**

Tabelle A1.1: Crystal data und structure refinement for cu-1097.

Identification code	cu-1097
Empirical formula	C_{31} H_{28} S Si
Formula weight	460.68
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å

Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1$	
Unit cell dimensions	a = 8.5421(3) Å	α = 90°
	b = 33.3539(12) Å	β = 99.854(3)°
	c = 8.7758(2) Å	γ = 90°
Volume	2463.43(14) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.242 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.745 mm^{-1}	
F(000)	976	
Crystal size	0.16 × 0.09 × 0.03 mm^3	
Theta range for data collection	2.65 to 67.48°	
Index ranges	–8<=h<=10, –39<=k<=36, –8<=l<=10	
Reflections collected	9345	
Independent reflections	6699 [R(int) = 0.0545]	
Completeness to theta = 67.48°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9495 and 0.7677	
Refinement method	Full-matrix least squares an F^2	
Data / restraints / parameters	6699 / 65 / 655	
Goodness-of-fit on F^2	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1141	
R indices (all data)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1341	
Absolute structure parameter	0.02(3)	
Largest diff. peak and hole	0.344 and –0.314 e.Å^{-3}	

Tabelle A1.2: Atomic coordinates (× 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (Å^2 × 10^3) for cu-1097. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	7875(2)	5394(1)	10795(2)	28(1)
C(1)	7795(6)	4831(2)	10575(6)	31(1)
Si(2)	1882(2)	7343(1)	4894(2)	31(1)
C(2)	9308(6)	4685(2)	10092(6)	31(1)
C(3)	10473(7)	4488(2)	11197(7)	39(1)
C(4)	11851(7)	4354(2)	10807(8)	45(2)
C(5)	12198(7)	4429(2)	9310(8)	44(2)
C(6)	11072(6)	4633(2)	8223(7)	39(2)
C(7)	9596(6)	4750(2)	8612(6)	32(1)
C(8)	13676(7)	4303(2)	8883(11)	63(2)
C(9)	14006(9)	4395(2)	7472(12)	75(3)
C(10)	12914(8)	4613(2)	6379(9)	63(2)
C(11)	11480(7)	4718(2)	6745(7)	53(2)
C(12)	8519(7)	5580(2)	8964(6)	35(1)
C(13)	7858(6)	5327(2)	7567(6)	33(1)
C(14)	6678(7)	5495(2)	6414(6)	37(1)
C(15)	5985(7)	5278(2)	5153(6)	43(2)
C(16)	6416(6)	4875(2)	4986(6)	33(1)
C(17)	7604(6)	4698(2)	6122(6)	32(1)
C(18)	8348(6)	4938(2)	7419(5)	28(1)

C(19)	5631(7)	4638(2)	3743(6)	42(2)
C(20)	6025(7)	4245(2)	3641(6)	43(2)
C(21)	7178(7)	4065(2)	4766(6)	40(2)
C(22)	7956(7)	4290(2)	5965(6)	39(1)
C(23)	5876(6)	5589(2)	11087(5)	25(1)
C(24)	4542(6)	5366(2)	10429(6)	31(1)
C(25)	3017(6)	5473(2)	10616(7)	41(2)
C(26)	2790(7)	5812(2)	11427(7)	47(2)
C(27)	4093(6)	6041(2)	12089(7)	40(1)
C(28)	5631(6)	5931(2)	11947(5)	27(1)
C(29)	6984(6)	6179(2)	12778(6)	32(1)
S(1)	7969(10)	6461(4)	11530(16)	46(2)
C(30)	6412(18)	6769(5)	10446(17)	44(2)
C(31)	5465(16)	6558(4)	9051(13)	48(3)
S(1A)	8387(10)	6379(4)	11532(16)	31(1)
C(30A)	7033(17)	6679(5)	10221(17)	40(2)
C(31A)	6616(16)	7083(4)	10911(14)	47(3)
C(32)	2065(7)	7906(2)	4958(6)	37(1)
C(33)	2586(6)	8052(2)	3495(5)	28(1)
C(34)	1465(6)	8241(2)	2334(6)	31(1)
C(35)	1882(6)	8366(2)	963(5)	32(1)
C(36)	3436(6)	8301(2)	663(5)	28(1)
C(37)	4581(6)	8119(2)	1816(5)	29(1)
C(38)	4139(6)	8003(2)	3263(5)	29(1)
C(39)	3869(7)	8411(2)	–768(5)	34(1)
C(40)	5371(8)	8334(2)	–1050(6)	40(2)
C(41)	6507(7)	8160(2)	79(5)	36(1)
C(42)	6121(7)	8049(2)	1486(6)	38(1)
C(43)	3794(7)	7170(2)	4259(6)	36(1)
C(44)	5178(6)	7429(2)	4961(5)	33(1)
C(45)	6318(7)	7260(2)	6167(5)	36(1)
C(46)	7569(7)	7482(2)	6887(6)	35(1)
C(47)	7785(6)	7881(2)	6489(5)	31(1)
C(48)	6641(6)	8060(2)	5269(5)	28(1)
C(49)	5355(6)	7819(2)	4510(5)	33(1)
C(50)	9035(6)	8118(2)	7235(6)	35(1)
C(51)	9198(7)	8510(2)	6845(6)	37(1)
C(52)	8091(6)	8682(2)	5661(6)	38(1)
C(53)	6848(7)	8467(2)	4908(6)	33(1)
C(54)	1641(6)	7153(2)	6867(5)	26(1)
C(55)	2369(6)	7374(2)	8156(5)	30(1)
C(56)	2221(7)	7264(2)	9661(6)	38(1)
C(57)	1383(7)	6925(2)	9882(6)	37(1)
C(58)	669(7)	6696(2)	8631(6)	36(1)
C(59)	775(6)	6810(2)	7110(6)	30(1)
C(60)	–72(6)	6557(2)	5810(6)	36(1)
S(2)	1233(6)	6372(1)	4433(5)	30(1)
C(61)	2615(16)	6077(4)	5771(15)	45(2)
C(62)	1961(17)	5694(4)	6228(17)	56(3)
S(2A)	1203(7)	6243(2)	4919(5)	37(1)

C(61A)	2321(16)	5956(4)	6509(17)	44(2)
C(62A)	3779(14)	6180(4)	7331(14)	44(2)

Tabelle A1.3: Bond lengths [Å] for cu-1097.

Si(1)–C(23)	1.885(5)	C(30)–C(31)	1.519(19)
Si(1)–C(1)	1.887(6)	S(1A)–C(30A)	1.791(17)
Si(1)–C(12)	1.891(5)	C(30A)–C(31A)	1.542(18)
C(1)–C(2)	1.508(7)	C(32)–C(33)	1.511(7)
Si(2)–C(32)	1.884(7)	C(33)–C(38)	1.386(7)
Si(2)–C(54)	1.888(5)	C(33)–C(34)	1.421(7)
Si(2)–C(43)	1.903(6)	C(34)–C(35)	1.376(7)
C(2)–C(7)	1.380(7)	C(35)–C(36)	1.413(7)
C(2)–C(3)	1.426(7)	C(36)–C(39)	1.416(7)
C(3)–C(4)	1.356(8)	C(36)–C(37)	1.419(7)
C(4)–C(5)	1.418(9)	C(37)–C(42)	1.414(7)
C(5)–C(6)	1.409(9)	C(37)–C(38)	1.438(6)
C(5)–C(8)	1.440(8)	C(38)–C(49)	1.506(7)
C(6)–C(7)	1.416(7)	C(39)–C(40)	1.372(8)
C(6)–C(11)	1.427(8)	C(40)–C(41)	1.389(8)
C(7)–C(18)	1.498(7)	C(41)–C(42)	1.381(7)
C(8)–C(9)	1.351(11)	C(43)–C(44)	1.508(8)
C(9)–C(10)	1.420(11)	C(44)–C(49)	1.375(8)
C(10)–C(11)	1.364(8)	C(44)–C(45)	1.427(7)
C(12)–C(13)	1.516(7)	C(45)–C(46)	1.364(8)
C(13)–C(18)	1.376(8)	C(46)–C(47)	1.397(8)
C(13)–C(14)	1.415(7)	C(47)–C(50)	1.397(8)
C(14)–C(15)	1.370(8)	C(47)–C(48)	1.447(7)
C(15)–C(16)	1.407(8)	C(48)–C(53)	1.414(8)
C(16)–C(19)	1.420(8)	C(48)–C(49)	1.431(7)
C(16)–C(17)	1.424(8)	C(50)–C(51)	1.366(8)
C(17)–C(22)	1.405(8)	C(51)–C(52)	1.402(7)
C(17)–C(18)	1.446(7)	C(52)–C(53)	1.355(8)
C(19)–C(20)	1.361(9)	C(54)–C(59)	1.397(7)
C(20)–C(21)	1.403(8)	C(54)–C(55)	1.403(7)
C(21)–C(22)	1.369(8)	C(55)–C(56)	1.397(7)
C(23)–C(24)	1.400(7)	C(56)–C(57)	1.372(8)
C(23)–C(28)	1.403(7)	C(57)–C(58)	1.389(7)
C(24)–C(25)	1.388(7)	C(58)–C(59)	1.406(7)
C(25)–C(26)	1.367(8)	C(59)–C(60)	1.502(7)
C(26)–C(27)	1.392(8)	C(60)–S(2A)	1.785(8)
C(27)–C(28)	1.391(7)	C(60)–S(2)	1.883(7)
C(28)–C(29)	1.504(7)	S(2)–C(61)	1.808(13)
C(29)–S(1)	1.763(15)	C(61)–C(62)	1.478(19)
C(29)–S(1A)	1.878(13)	S(2A)–C(61A)	1.821(14)
S(1)–C(30)	1.816(17)	C(61A)–C(62A)	1.524(18)

Tabelle A1.4: Bond angles [°] for cu-1097.

C(23)–Si(1)–C(1)	109.8(2)	C(31)–C(30)–S(1)	113.6(11)
C(23)–Si(1)–C(12)	113.8(2)	C(30A)–S(1A)–C(29)	99.6(6)
C(1)–Si(1)–C(12)	104.5(2)	C(31A)–C(30A)–S(1A)	113.8(10)
C(2)–C(1)–Si(1)	109.4(4)	C(33)–C(32)–Si(2)	109.4(4)
C(32)–Si(2)–C(54)	109.2(2)	C(38)–C(33)–C(34)	119.4(4)
C(32)–Si(2)–C(43)	103.9(3)	C(38)–C(33)–C(32)	121.1(5)
C(54)–Si(2)–C(43)	113.6(2)	C(34)–C(33)–C(32)	119.5(5)
C(7)–C(2)–C(3)	119.8(5)	C(35)–C(34)–C(33)	121.1(5)
C(7)–C(2)–C(1)	120.9(5)	C(34)–C(35)–C(36)	120.6(5)
C(3)–C(2)–C(1)	119.3(5)	C(35)–C(36)–C(39)	121.5(5)
C(4)–C(3)–C(2)	121.0(6)	C(35)–C(36)–C(37)	119.1(4)
C(3)–C(4)–C(5)	120.2(6)	C(39)–C(36)–C(37)	119.4(5)
C(6)–C(5)–C(4)	119.1(5)	C(42)–C(37)–C(36)	118.5(4)
C(6)–C(5)–C(8)	119.5(7)	C(42)–C(37)–C(38)	122.1(5)
C(4)–C(5)–C(8)	121.5(7)	C(36)–C(37)–C(38)	119.5(5)
C(5)–C(6)–C(7)	120.2(5)	C(33)–C(38)–C(37)	120.1(4)
C(5)–C(6)–C(11)	117.8(5)	C(33)–C(38)–C(49)	120.0(4)
C(7)–C(6)–C(11)	122.0(6)	C(37)–C(38)–C(49)	119.9(4)
C(2)–C(7)–C(6)	119.6(5)	C(40)–C(39)–C(36)	120.3(5)
C(2)–C(7)–C(18)	120.2(5)	C(39)–C(40)–C(41)	120.7(5)
C(6)–C(7)–C(18)	120.2(5)	C(42)–C(41)–C(40)	120.3(6)
C(9)–C(8)–C(5)	120.2(8)	C(41)–C(42)–C(37)	120.7(5)
C(8)–C(9)–C(10)	121.3(6)	C(44)–C(43)–Si(2)	111.0(4)
C(11)–C(10)–C(9)	119.0(7)	C(49)–C(44)–C(45)	119.5(5)
C(10)–C(11)–C(6)	122.2(7)	C(49)–C(44)–C(43)	122.8(5)
C(13)–C(12)–Si(1)	112.5(4)	C(45)–C(44)–C(43)	117.7(6)
C(18)–C(13)–C(14)	119.8(5)	C(46)–C(45)–C(44)	120.6(6)
C(18)–C(13)–C(12)	121.6(5)	C(45)–C(46)–C(47)	121.9(5)
C(14)–C(13)–C(12)	118.6(6)	C(46)–C(47)–C(50)	122.9(5)
C(15)–C(14)–C(13)	121.7(6)	C(46)–C(47)–C(48)	118.4(5)
C(14)–C(15)–C(16)	120.3(6)	C(50)–C(47)–C(48)	118.7(6)
C(15)–C(16)–C(19)	121.0(5)	C(53)–C(48)–C(49)	123.4(5)
C(15)–C(16)–C(17)	119.4(5)	C(53)–C(48)–C(47)	117.8(5)
C(19)–C(16)–C(17)	119.5(6)	C(49)–C(48)–C(47)	118.8(5)
C(22)–C(17)–C(16)	118.2(5)	C(44)–C(49)–C(48)	120.7(5)
C(22)–C(17)–C(18)	122.7(5)	C(44)–C(49)–C(38)	120.0(5)
C(16)–C(17)–C(18)	119.1(6)	C(48)–C(49)–C(38)	119.2(5)
C(13)–C(18)–C(17)	119.7(5)	C(51)–C(50)–C(47)	121.7(5)
C(13)–C(18)–C(7)	121.3(5)	C(50)–C(51)–C(52)	119.5(6)
C(17)–C(18)–C(7)	118.9(5)	C(53)–C(52)–C(51)	121.2(6)
C(20)–C(19)–C(16)	119.9(6)	C(52)–C(53)–C(48)	121.1(5)
C(19)–C(20)–C(21)	121.1(6)	C(59)–C(54)–C(55)	118.7(5)
C(22)–C(21)–C(20)	119.8(6)	C(59)–C(54)–Si(2)	123.9(4)
C(21)–C(22)–C(17)	121.5(6)	C(55)–C(54)–Si(2)	117.4(4)
C(24)–C(23)–C(28)	117.9(5)	C(56)–C(55)–C(54)	121.7(5)
C(24)–C(23)–Si(1)	116.9(4)	C(57)–C(56)–C(55)	118.9(5)
C(28)–C(23)–Si(1)	125.1(4)	C(56)–C(57)–C(58)	120.7(5)
C(25)–C(24)–C(23)	121.9(5)	C(57)–C(58)–C(59)	120.7(5)
C(26)–C(25)–C(24)	119.6(6)	C(54)–C(59)–C(58)	119.2(5)

C(25)–C(26)–C(27)	119.8(5)	C(54)–C(59)–C(60)	122.9(5)
C(28)–C(27)–C(26)	121.2(6)	C(58)–C(59)–C(60)	117.9(5)
C(27)–C(28)–C(23)	119.5(5)	C(59)–C(60)–S(2A)	114.4(4)
C(27)–C(28)–C(29)	118.0(5)	C(59)–C(60)–S(2)	114.3(4)
C(23)–C(28)–C(29)	122.4(5)	S(2A)–C(60)–S(2)	18.92(15)
C(28)–C(29)–S(1)	113.6(5)	C(61)–S(2)–C(60)	98.8(5)
C(28)–C(29)–S(1A)	115.3(5)	C(62)–C(61)–S(2)	114.3(10)
S(1)–C(29)–S(1A)	13.7(5)	C(60)–S(2A)–C(61A)	104.6(5)
C(29)–S(1)–C(30)	104.0(7)	C(62A)–C(61A)–S(2A)	112.6(10)

Tabelle A1.5: Anisotropic displacement parameters (Å^2 × 10^3) for cu-1097. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \ldots + 2\,h\,k\,a^*\,b^*\,U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si(1)	23(1)	33(1)	28(1)	–2(1)	6(1)	–1(1)
C(1)	33(3)	31(3)	30(3)	3(2)	8(2)	2(3)
Si(2)	34(1)	38(1)	21(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(2)	27(3)	28(3)	38(3)	–3(2)	5(2)	–5(2)
C(3)	40(3)	32(3)	43(3)	1(3)	0(3)	4(3)
C(4)	26(3)	29(4)	79(4)	4(3)	1(3)	10(3)
C(5)	28(3)	24(3)	84(5)	–17(3)	18(3)	–8(3)
C(6)	23(3)	43(4)	53(3)	–22(3)	13(3)	–5(3)
C(7)	26(3)	32(3)	39(3)	–8(3)	8(2)	–3(2)
C(8)	27(3)	34(4)	131(7)	–23(4)	21(4)	–7(3)
C(9)	43(4)	51(5)	144(8)	–44(5)	53(5)	–12(4)
C(10)	45(4)	62(5)	94(5)	–39(5)	43(4)	–25(4)
C(11)	35(3)	72(5)	58(4)	–31(4)	26(3)	–23(3)
C(12)	38(3)	33(3)	37(3)	–7(3)	15(2)	–5(3)
C(13)	31(3)	42(4)	27(2)	2(3)	14(2)	–7(3)
C(14)	44(3)	38(4)	30(3)	8(3)	8(2)	2(3)
C(15)	55(4)	49(4)	25(3)	8(3)	10(3)	–5(3)
C(16)	36(3)	41(4)	25(2)	1(3)	11(2)	–5(3)
C(17)	34(3)	39(3)	27(3)	–1(3)	14(2)	–7(3)
C(18)	24(2)	37(3)	26(3)	–4(2)	8(2)	–10(2)
C(19)	50(4)	52(4)	25(3)	–2(3)	8(3)	–12(3)
C(20)	44(3)	57(5)	28(3)	–11(3)	9(3)	–16(3)
C(21)	42(3)	45(4)	37(3)	–13(3)	18(3)	–10(3)
C(22)	37(3)	47(4)	35(3)	–3(3)	11(3)	–6(3)
C(23)	27(3)	24(3)	26(2)	2(2)	8(2)	4(2)
C(24)	30(3)	27(3)	37(3)	–6(3)	5(2)	0(3)
C(25)	30(3)	39(4)	52(3)	–8(3)	–1(3)	0(3)
C(26)	26(3)	41(4)	74(4)	–17(4)	10(3)	–1(3)
C(27)	33(3)	38(4)	48(3)	–8(3)	7(3)	5(3)
C(28)	27(3)	29(3)	24(2)	3(2)	0(2)	–1(2)
C(29)	32(3)	34(3)	30(3)	–1(2)	11(2)	0(3)
S(1)	36(5)	63(7)	36(2)	4(4)	1(4)	–24(4)
C(30)	56(6)	34(5)	41(4)	9(4)	3(4)	3(5)
C(31)	60(6)	38(6)	44(5)	7(4)	5(4)	–1(5)
S(1A)	26(4)	37(3)	32(2)	1(2)	8(3)	–3(2)
C(30A)	50(6)	31(5)	39(4)	6(4)	6(4)	3(5)

C(31A)	55(6)	34(5)	53(5)	8(4)	10(5)	15(5)
C(32)	40(3)	50(4)	27(3)	10(3)	16(2)	3(3)
C(33)	33(3)	30(3)	21(2)	6(2)	10(2)	–2(2)
C(34)	27(3)	34(3)	31(3)	7(2)	4(2)	0(2)
C(35)	39(3)	33(3)	22(2)	5(2)	–4(2)	–7(3)
C(36)	37(3)	30(3)	15(2)	4(2)	2(2)	–10(3)
C(37)	34(3)	34(3)	19(2)	3(2)	2(2)	–6(3)
C(38)	33(3)	37(3)	16(2)	3(2)	8(2)	3(3)
C(39)	53(4)	29(3)	21(2)	2(2)	6(2)	–1(3)
C(40)	72(4)	33(3)	19(2)	3(2)	18(3)	–4(3)
C(41)	46(3)	42(4)	24(2)	1(3)	14(2)	–6(3)
C(42)	43(3)	50(4)	23(2)	5(3)	9(2)	3(3)
C(43)	43(3)	38(4)	29(3)	1(3)	10(2)	5(3)
C(44)	35(3)	37(3)	26(2)	–5(3)	9(2)	8(3)
C(45)	49(3)	34(3)	28(2)	4(3)	13(2)	12(3)
C(46)	40(3)	39(4)	27(2)	5(3)	10(2)	11(3)
C(47)	31(3)	41(4)	23(2)	–1(2)	12(2)	8(3)
C(48)	30(3)	40(3)	18(2)	0(2)	11(2)	7(3)
C(49)	28(3)	53(4)	19(2)	1(3)	11(2)	5(3)
C(50)	30(3)	48(4)	25(2)	5(3)	2(2)	11(3)
C(51)	35(3)	46(4)	32(3)	–2(3)	11(2)	3(3)
C(52)	41(3)	43(4)	31(3)	8(3)	6(2)	1(3)
C(53)	40(3)	37(3)	23(2)	4(3)	9(2)	9(3)
C(54)	26(3)	27(3)	24(2)	–3(2)	3(2)	2(2)
C(55)	39(3)	28(3)	22(2)	5(2)	5(2)	–6(3)
C(56)	49(3)	38(4)	23(2)	0(2)	–1(2)	–9(3)
C(57)	47(3)	41(4)	23(3)	3(3)	5(2)	–5(3)
C(58)	41(3)	31(3)	33(3)	5(3)	0(2)	–8(3)
C(59)	30(3)	28(3)	31(3)	1(2)	4(2)	2(2)
C(60)	31(3)	36(3)	39(3)	–8(3)	3(2)	–2(3)
S(2)	32(2)	31(2)	25(2)	–4(2)	2(2)	4(2)
C(61)	51(5)	31(5)	51(5)	4(4)	7(4)	10(4)
C(62)	66(6)	37(6)	66(6)	12(5)	11(5)	8(5)
S(2A)	42(2)	37(3)	30(2)	–8(2)	3(2)	6(2)
C(61A)	53(5)	28(5)	52(5)	6(4)	9(4)	9(4)
C(62A)	51(5)	28(5)	53(5)	7(5)	9(4)	11(4)

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Δ	Rückflusstemperatur
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Å	Angström
APCI	*Atomospheric Pressure Chemical Ionization*
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ber.	berechnet
br	breit
*n*BuLi	*n*-Butyllithium
*t*Bu	*tert*-Butyl
*t*BuLi	*tert*-Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
°**C**	Grad Celsius
3c-2e	drei-Zentren-zwei-Elektronen
3c-4e	drei-Zentren-vier-Elektronen
COSY	^{1}H,^{1}H-Korrelationsspektroskopie
d	Dublett
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatografie
DEPT	*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid

dr	Diastereomerenverhältnis
ee	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
Fa.	Firma
Fc	Ferrocenyl
g	Gramm
GC	Gaschromatografie
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
HMBC	*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*
HMQC	*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-chromatografie
Hrsg.	Herausgeber
HSQC	*Heteronuclear Single Quantum Coherence*
Hz	Hertz
i	iso
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

J	Kopplungskonstante
LB	LEWIS-BASE
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	molar
M	Molekülion
m	*meta*
m	Multiplett (NMR), mittelstark (IR)
m_c	zentrosymmetrisches Multiplett
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NMR	Kernmagnetische Resonanz
nOe	Kern-OVERHAUSER-Effekt
o	*ortho*
OTf	1,1,1-Trifluormethansulfonat
p	*para*
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
q	Quratett
qurat	quarter
R	organischer Rest
rac	racemisch
Ref.	Referenz
R_f	Retadierungsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
Sdp.	Siedepunkt
sept	Septett
Si	Triorganosilylgruppe
Smp.	Schemlzpunkt
T	Temperatur
t	Zeit, Triplett (NMR)
Tol	Toluyl
t_R	Retentionszeit
tert	tertiär
UV	ultraviolet
vgl.	vergleiche
vs	sehr stark
w	schwach
X	Heteroatom

A3 LITERATURVERZEICHNIS

[1] S. A. Arrhenius, PhD Thesis, Stockholm University, **1884**.

[2] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pay. B.* **1923**, *42*, 718–728.

[3] T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 1048–1052.

[4] a) G. N. Lewis, *J. Franklin I.* **1938**, *226*, 293–313; b) G. N. Lewis, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1886–1894.

[5] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868–934.

[6] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, **1923**.

[7] *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[8] V. Rauniyar, D. G. Hall in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 187–239.

[9] T. Taguchi, H. Yanai in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 241–345.

[10] I. Shiina, H. Fukui in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 517–550.

[11] a) C. Ogawa, Y. Gu, M. Boudou, S. Kobayashi in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 589–634; b) Y. Yuan, K. Ding, G. Chen in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 721–823; c) K.-i. Kanno, T. Takahashi in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 825–858; d) S. Iwasa, H. Nishiyama in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 859–901; e) L. M. Stanley, M. P. Sibiin *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 903–985; f) A. Yanagisawa in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 987–1018.

[12] A. Hosomi, K. Miura in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 469–516.

[13] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.

[14] a) H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 421–422; b) K. N. Houk, *Chemtracts Org. Chem.* **1993**, *6*, 360–363.

[15] a) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; c) M. Kira, L. C. Zhang in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K.-y. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 147–169; d) D. Kost, I. Kalikhman in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1339–1445; e) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950; f) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.

[16] Die IUPAC schlägt für Kationen, die durch Hydridabstraktion aus der Stammverbindung erzeugt wurden, die Endung *ylium* vor: N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**. Da kationische, tetravalente Siliciumverbindungen aufgrund ihrer starken Elektrophilie jedoch nur in Ausnahmefällen einem tatsächlich freien, trikoordinierten Silyliumion entsprechen, wird in dieser Arbeit die Bezeichnung Siliciumkation verwendet. Handelt es sich um Verbindungen, in denen die positive Ladung tatsächlich am Siliciumatom lokalisiert ist und nicht durch Koordination einer LEWIS-Base stabilisiert wird, wird von Silyliumionen gesprochen.

[17] Übersichten zu Siliciumkationen: a) T. Müller in *Science of Synthesis, Knowledge Updates 2013/3* (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2013**, S. 1–41; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi in *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, Jr.), Wiley, New York, **2007**, S. 47–120; c) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 557–594.

[18] Carbeniumionen sind in kondensierter Phase seit über einem Jahrhundert bekannt. Für einen Überblick über Carbeniumionen siehe: a) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943–5957; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.

[19] Für einen Überblick über die Chemie von Siliciumkationen in der Gasphase siehe: H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445–510.

[20] Für eine Übersicht über die Geschichte der Erzeugung von Siliciumkationen siehe: a) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, I. S. Ignatyev, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1331–1340; b) H. Čičak, *Kem. Ind.* **2010**, *59*, 111–124; c) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; d) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 95–110; e) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215; f) J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370–379; g) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; h) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201; i) R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1–28.

[21] Für eine detaillierte Gegenüberstellung von Silicium und Kohlenstoff: J. Y. Corey in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1–56.

[22] D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715–5720.

[23] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1982**, *1*, 1705–1708.

[24] Aufgrund der schwachen π-Bindungen galten siliciumbasierte, ungesättigte Verbindungen mit Silicium–Silicium-Mehrfachbindung lange Zeit für nicht zugänglich. Es ist mittlerweile jedoch gelungen, Silene (mit einer Kohlenstoff–Silicium-Doppelbindung) und Disilene (mit einer Silicium–Silicium-Doppelbindung) zu synthetisieren: G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, S. 1015–1142.

[25] Lösungsmittelstabilisierte Siliciumkationen: a) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383–384; b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics*

1994, *13*, 2430–2443; Kristallstruktur eines toluolstabilisierten Siliciumkations: c) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.

[26] Für Studien zu lösungsmittelstabilisierten Siliciumkationen siehe: a) L. Olsson, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460–7479; b) M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120–5131.

[27] Für Perchlorat (ClO_4^-) als an Siliciumkationen koordinierendes Gegenanion siehe: a) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238; b) U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 783–784; c) U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *302*, 185–198.

[28] Für Carborate der Form $[HCB_{11}R_5X_6]^-$ als an Siliciumkationen koordinierende Gegenanionen siehe: a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404; b) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941; c) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928; d) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349; für Carborate der Form $[HCB_9H_4Br_5]^-$ als an Siliciumkationen koordinierende Gegenanionen siehe: e) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384–386.

[29] J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1277–1280.

[30] G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.

[31] Über die Charakterisierung von Kristallviolett: a) E. Q. Adams, L. Rosenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36*, 1452–1473; Diskussionen über das Siliciumanalogon: b) H. Gilman, M. A. Plunkett, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1686–1688; c) U. Wannagat, F. Brandmair, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 223–240.

[32] Über die Herstellung und die Charakterisierung von Dibenzotropylium- und Dihydrodibenzotropyliumionen: a) J. J. Looker, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1304–1306; Versuche zur Synthese entsprechender Siliciumanaloga und deren Diskussionen, siehe: b) Ref. [27a].

[33] G. A. Olah, D. H. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1725–1728.

[34] G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. Y. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 701–706.

[35] a) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, **1965**; b) L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44; c) R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau in *Topics in Stereochemistry, Vol. 15* (Hrsg.: E. L. Eliel), Wiley, New York, **1984**, S. 43–198.

[36] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.

[37] C. Schade, H. Mayr, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 477–482.

[38] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400–401; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001–5008.

[39] A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929.

[40] Für zusammenfassende Beiträge zur kontrovers geführten Diskussion über Silylperchlorate siehe: a) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 173–177; b) J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578–2584; c)

G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7737–7742.

[41] Übersichtsartikel über schwach koordinierende Anionen: a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.

[42] Für den Einsatz von *closo*-Carboratclustern in der Siliciumkationenchemie siehe: $[HCB_{11}H_5X_6]^-$: a) Ref. [28a–c]; $[HCB_{11}Me_5X_6]^-$: b) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; $[RCB_{11}F_{11}]^-$: c) S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225; d) Ref. [28d].

[43] a) S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695; b) A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493; c) M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.

[44] Für weitere Informationen über die Aromatizität von Boratclustern siehe: R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.

[45] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.

[46] J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8537–8539.

[47] a) E. Kraka, C. P. Sosa, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 9–16; b) T. Müller, Y. Zhao, J. B. Lambert, *Organometallics* **1998**, *17*, 278–280.

[48] a) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.

[49] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.

[50] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.

[51] R. J. Wehmschulte, K. K. Laali, G. L. Borosky, D. R. Powell, *Organometallics* **2014**, *33*, 2146–2149.

[52] Der beobachtete Silicium–Kohlenstoff$_{ipso}$–Kohlenstoff$_{para}$-Winkel des Lösungsmittel-addukts liegt bei 104°, welcher weder einem π- noch einem σ-Komplex zuzuordnen ist. Für einen reinen π-Komplex beträgt der Silicium–Kohlenstoff$_{ipso}$–Kohlenstoff$_{para}$-Winkel 90°, für einen reinen σ-Komplex 125°.

[53] Für eine Diskussion über die Art der Komplexierung durch aromatische Lösungsmittel an Siliciumkationen siehe: a) P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471–1473; b) L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433–443; c) L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983; d) G. A. Olah, G. Rasul, X. Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983–984; e) J. B. Lambert, S. Zhang, *Science* **1994**, *263*, 984–985; f) C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, *263*, 985–986.

[54] Die Stabilisierung von Siliciumkationen durch ein freies Elektronenpaar oder eine drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung wird im Folgenden durch eine gestrichelte Linie veranschaulicht. Gegebenenfalls vorhandene weitere freie Elektronenpaare werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

[55] a) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.

[56] Für Silylnitriliumionen siehe: a) Ref. [28e]; b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514–4519; c) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153–156; für Silylpyridiniumionen siehe: d) K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725–726; e) S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989–2000; für Silyloxoniumionen siehe: f) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700; g) G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8962–8966; h) G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 271–277; für Silylcarboxoniumionen siehe: i) G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 119–123; j) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1297–1301; k) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6251–6254; für Silylammonium- und Silylphosphoniumionen siehe: l) J. F. Bald, A. G. MacDiarmid, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C22–C24; für Silylphosphoniumionen, siehe: m) H. Schaefer, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 848–856; n) M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366–2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2308–2310; o) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594–6607; p) W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch., B* **2012**, *67b*, 987–994; für Silylsulfoniumionen siehe: q) G. K. S. Prakash, S. Bae, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646–7649.

[57] S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1743–1746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1719–1722.

[58] Für weitere Beispiele intramolekular π-stabilisierter Siliciumkationen, siehe: a) H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 626–628; b) T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158–2168.

[59] a) P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828–7829; b) P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11844–11846.

[60] Für ein weiteres Beispiel eines intramolekular halogenstabilisierten Siliciumkations siehe: R. Ramírez-Contreras, N. Bhuvanesh, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10503–10505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10313–10315.

[61] Für trikoordinierte Siliciumkationen, die von zwei heteroatomtragenden Einheiten unter Aufweitung der Koordinationssphäre am Siliciumatom stabilisiert sind, siehe: a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372–1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311–1313; b) C. Breliere, F. Carre, R. Corriu, M. W. C. Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333–2334; c) J. Belzner, D. Schaer, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840–1843; d) U.-H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2071–2073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048–2050; e) A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1326–1334.

[62] P. Ducos, V. Liautard, F. Robert, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11573–11578.

[63] Das Diastereomerenverhältnis bezieht sich für das Hydrosilan **18** und für das Siliciumkation **19⁺** auf die Stereochemie am Siliciumatom. Das Sauerstoffatom im Siliciumkation **19⁺** ist ebenfalls asymmetrisch substituiert, die Koordination des Sauerstoffatoms an das kationische Siliciumatom verlief laut den Autoren allerdings diastereoselektiv.

[64] M. Reißmann, A. Schäfer, R. Panisch, M. Schmidtmann, M. Bolte, T. Müller, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2393–2402.

[65] T. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123–3126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033–3036.

[66] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676–9682.

[67] Für weitere Beispiele intramolekular Silicium–Wasserstoff–Silicium-stabilisierte Siliciumkationen siehe: a) A. Sekiguchi, Y. Murakami, N. Fukaya, Y. Kabe, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 530–531; b) A. Y. Khalimon, Z. H. Lin, R. Simionescu, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4614–4617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4530–4533; c) S. Tussupbayev, G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1199–1209.

[68] Für eine Übersicht über ferrocen- und verwandter metallocenstabilisierter Carbeniumionen siehe: a) C. Bleiholder, F. Rominger, R. Gleiter, *Organometallics* **2009**, *28*, 1014–1017; b) R. Gleiter, C. Bleiholder, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 4850–4859; c) A. A. Koridze, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 113–126.

[69] Für eine Übersicht übergangsmetallstabilisierter Borane siehe: a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; b) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

[70] H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9241–9243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077–9079.

[71] a) J. Y. Corey, D. Gust, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C7–C8; für eine Diskussion über die Art des gebildeten Salzes siehe: b) P. Bickart, F. M. Llort, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, C1–C2.

[72] K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12442–12444.

[73] U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 89–98.

[74] B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857–867.

[75] K. Müther, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594.

[76] a) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184; b) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528; c) T. Heckel, R. Wilhelm in *Comprehensive Enantioselective Organocatalysis* (Hrsg.: P. I. Dalko) Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 431–462.

[77] Konzepte zur Erhöhung der Reaktivität neben der Ionisation sind zum Beispiel: kombinierte Säurekatalyse („Designer-Säuren“): a) H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1958–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924–1942; spannungsinduzierte LEWIS-Acidität (strain-release LEWIS acidity): b) A. G. Myers, S. E. Kephart, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7922–7923; c) K. Matsumoto, K.

Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7152–7155; d) S. E. Denmark, B. D. Griedel, D. M. Coe, M. E. Schnute, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7026–7043; e) X. Zhang, K. N. Houk, J. L. Leighton, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 960–963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 938–941; f) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2915–2927; LEWIS-Basenaktivierung von LEWIS-Säuren: g) Ref. [15a].

[78] a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; für die Übertragung des Konzeptes auf Kohlenstoffdioxid siehe: b) Ref. [50].

[79] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729–2736.

[80] K. Müther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334–336.

[81] K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643–6646.

[82] a) V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853; b) C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190; c) C. Douvris, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4946–4953; d) W. Gu, O. V. Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2726–2728.

[83] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1578–1587.

[84] K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.

[85] In einer zuvor von MUKAIYAMA veröffentlichten Arbeit ist fraglich, ob es sich bei der katalytisch aktiven Spezies tatsächlich um ein Siliciumkation handelt: M. Yanagisawa, T. Shimamura, D. Iida, J.-i. Matsuo, T. Mukaiyama, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 1838–1840.

[86] a) K. Ishihara, Y. Hiraiwa, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2002**, 1564–1565; b) Y. Hiraiwa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1837–1844.

[87] M. Sai, M. Akakura, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15206–15208.

[88] Cyclohexa-1,3-dien (**36**) ist im Vergleich zu Cyclopentadien (**41**) ungefähr 500 Mal weniger reaktiv.

[89] Hier und in allen folgenden Fällen wird in Schemata und Tabellen zur besseren Übersicht immer nur eines der möglichen Enantiomere abgebildet, welches nicht notwendigerweise dem Hauptmengenenantiomer der asymmetrischen Umsetzung entspricht.

[90] a) B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5497–5500; b) B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8219–8226.

[91] G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.

[92] A. R. Nödling, K. Müther, V. H. G. Rohde, G. Hilt, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 302–308.

[93] a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255; c) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polym. Commun.* **1996**, *37*, 4629–4631; d) M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1768–1772.

[94] G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7071–7075.

[95] a) E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1724–1741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1650–1667; b) L. C. Dias, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289–332; c) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019; d) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840–854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 876–889.

[96] K. Ishihara, K. Inanaga, S. Kondo, M. Funahashi, H. Yamamoto, *Synlett* **1998**, 1053–1056.

[97] a) T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3510–3512; b) D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 568–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 545–546; c) K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1561–1562; d) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3049–3050.

[98] a) C. Chapuis, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 436–440; b) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310–312; c) K. Maruoka, A. B. Concepcion, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3501–3503; d) J. Bao, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814–3815; e) D. P. Heller, D. R. Goldberg, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10551–10552; f) K. Ishihara, J. Kobayashi, K. Inanaga, H. Yamamoto, *Synlett* **2001**, 394–396.

[99] a) T. Wabnitz, O. Reiser in *Organic Synthesis Highlights IV* (Hrsg.: H.-G. Schmalz), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 155–165; b) P. Kočovský, A. V. Malkov, Š. Vyskočil, G. C. Lloyd-Jones, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1425–1433; c) S. Akutagawa, *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, *128*, 171–207; d) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350.

[100] a) B. Mathieu, L. de Fays, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9561–9564; b) Z. Tang, B. Mathieu, B. Tinant, G. Dive, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8449–8462.

[101] Für DIELS–ALDER-Reaktionen, katalysiert durch vergleichbare Bor-LEWIS-Säuren, siehe: a) J. M. Hawkins, S. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7794–7795; b) J. M. Hawkins, S. Loren, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1657–1660; c) J. M. Hawkins, M. Nambu, S. Loren, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4293–4295.

[102] Y. Sakaguchi, Y. Iwade, T. Sekikawa, T. Minami, Y. Hatanaka, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11173–11175.

[103] HATANAKA berichtete darüber hinaus über binaphtholabgeleitete, pentakoordinierte Silicium-LEWIS-Säuren, die DIELS–ALDER-Reaktionen von Oxazolidinon **47** und verwandten Dienophilen mit sehr hohen Selektivitäten (bis zu 94% *ee*) zu katalysieren vermochten. Dies wurde auf die beim Einsatz von heteroatomsubstituierten Silyltriflimiden mögliche Zweipunktanbindung zurückgeführt: Ref. [102].

[104] Ein von HAGIWARA vorgestelltes, ebenfalls binaphthylbasiertes Disilyldiiodid zeigte sich in der DIELS–ALDER-Reaktion eines Aldehyds mit Cyclopentadien (**41**) zwar reaktiv, aber vollkommen unselektiv: T. Hoshi, H. Shionoiri, M. Katano, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2167–2175.

[105] K. Kubota, C. L. Hamblett, X. Wang, J. L. Leighton, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11397–11401. Es wurden keine Angaben zur *endo*/*exo*-Selektivität gemacht.

[106] E. J. Corey, T. W. Lee, *Chem. Commun.* **2001**, 1321–1329.

[107] M. Johannsen, K. A. Jørgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637–7638.

[108] In einer Hetero-DIELS–ALDER-Reaktion, katalysiert durch Siliciumkation **60**$^{+}$, wurde das Cycloaddukt als racemisches Gemisch erhalten.

[109] G. A. Olah, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9615–9617.

[110] a) H. F. T. Klare, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**; b) R. K. Schmidt, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**; c) R. K. Schmidt, H. F. T. Klare, R. Fröhlich, M. Oestreich, zur Veröffentlichung eingereicht.

[111] S. E. Denmark, D. M. Coe, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6161–6163.

[112] a) S. E. Denmark, J. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12021–12022; b) S. E. Denmark, J. Fu, D. M. Coe, X. Su, N. E. Pratt, B. D. Griedel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1513–1522; c) S. E. Denmark, J. Fu, M. J. Lawler, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1523–1536.

[113] Von CORRIU dargestellte Siliciumkationen, die intramolekular durch zwei Aminogruppen koordiniert wurden, wiesen eine chemische Verschiebung von –4.1 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum auf: Ref. [61a].

[114] Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von KIRA und SAKURAI gemacht: Ref. [56c].

[115] a) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293–4302; b) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369–4378; c) T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139–5151; d) M. Jiang, S.-F. Zhu, Y. Yang, L.-Z. Gong, X.-G. Zhou, Q.-L. Zhou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 384–387; e) P. C. B. Page, M. M. Farah, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4424–4430.

[116] Siehe dazu Kapitel 2.1 für Nitrile und Ref. [61a] für Aminogruppen.

[117] T. Dohi, A. Maruyama, N. Takenaga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3847–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787–3790.

[118] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421–4428.

[119] Entsprechend sollte einmal mehr darauf verwiesen werden, dass die chemische Verschiebung des Siliciumkerns einer Silicium-LEWIS-Säure im ^{29}Si-NMR-Spektrum kaum Auskunft über dessen LEWIS-Acidität bzw. Reaktivität gibt.

[120] K. H. Ahn, C.-W. Cho, H.-H. Baek, J. Park, S. Lee, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4937–4943.

[121] S. Ozçubukçu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407–1409.

[122] P. Pommerening, Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin, **2013**.

[123] a) T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6002–6003; b) T. Sammakia, H. A. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1629–1635.

[124] Bei der Angabe von Diastereomerenverhältnissen von Hydrosilanen, Siliciumkationen oder Cycloaddukten erfolgt eine Zuordnung der einzelnen Diastereomere zu den Verhältniszahlen nur dann, wenn die Konfigurationen eindeutig bestimmt wurden.

[125] G. Bernardinelli, S. Gillet, E. P. Kündig, R. Liu, A. Ripa, L. Saudan, *Synthesis* **2001**, 2040–2054.

[126] M. Allen, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 130–135.

[127] Für stickstoffstabilisierte Siliciumkationen siehe: Ref. [61a–c] sowie Kapitel 2.

[128] JUTZI hatte bereits gezeigt, dass sp^3-hybridisierte Stickstoffatome bessere LEWIS-Donoren waren als sp^3-hybridisierte Sauerstoffatome: Ref. [61d,e].

[129] LANDAIS machte ähnliche Beobachtungen mit sauerstoffstabilisierten Siliciumkationen an einem Binaphthylrückgrat: Ref. [62].

[130] Die Diastereomerenverhältnisse der LEWIS-Säure/Base-Addukte (S_p,^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**103**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und (^{C}*S*,^{Si}*RS*)-**104**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ wurde nicht bestimmt.

[131] Silyliumborate **1**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ und **2**$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ sind derart sterisch überladen, dass eine Anwendung in der Katalyse nicht möglich ist (vgl. Abbildung 1.2).

[132] Die Sauerstoffaffinität des Siliciumatoms führt vermutlich dazu, dass Trimethylsilyltriflat (**39**) katalytisch inaktiv ist, während sich das Triflimid **40** als potenter Katalysator erweist.

Allerdings müssen in diesem Fall auch weitere Faktoren berücksichtigt werden. Siehe: Ref. [90].

[133] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334 und zitierte Literatur.

[134] a) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2842–2845; b) J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chemistry* **2014**, *20*, 9250–9254.

[135] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. Hazarkhani, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7527–7529.

[136] O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3511–3514.

[137] Es wurde unterstellt, dass das Stereozentrum der C2-Position wiederum von dem am Schwefelatom abhängig war, wodurch die Anzahl der möglichen Diastereomere verringert wurde.

[138] Das Wiederholen der Cycloaddition von **36** und **65** mit (S_p,^{C}RS,^{Si}RS,^{S}RS)-**128**$^{+}$[$B(C_6F_5)_4$]$^{-}$ als Katalysator bei –40°C führte zu einer signifikanten Verringerung der Reaktionsrate (<5% Umsatz nach 22 h).

[139] K. C. Nicolaou, R. Hughes, J. A. Pfefferkorn, S. Barluenga, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4296–4310.

[140] Der Grund für die Instabilität der zuvor von OLAH untersuchten schwefelstabilisierten Siliciumkationen mochte in der Tatsache darin liegen, dass es sich dabei um intermolekulare Wechselwirkungen handelte (vgl. Schema 1.3); Ref. [56q].

[141] Um die Silicium–Stickstoff-Bindung in oxazolinstabilisierten Siliciumkationen zu brechen, bedurfte es des Zusatzes eines externen Donors (vgl. Kapitel 3.1.2).

[142] Die hier ausgewiesenen Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von Frau MARIA MÜLLER unter Anleitung von VOLKER ROHDE und Prof. Dr. MARTIN OESTREICH gesammelt. Für ausführliche Diskussionen und experimentelle Details, siehe: M. F. Müller, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, **2015**.

[143] a) H. Sasaki, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 300–302; b) E. Tayama, A. Saito, T. Ooi, K. Maruoka, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8307–8312; c) S. Handa, Y. L. N. Mathota Arachchige, L. M. Slaughter, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5694–5699; d) Ref. [115a,c].

[144] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165.

[145] M. Widhalm, C. Aichinger, K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2425–2429.

[146] a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084.

[147] M. Mewald, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.

[148] A. G. Schafer, J. M. Wieting, T. J. Fisher, A. E. Mattson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11531–11534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11321–11324.

[149] Die Absolutkonfiguration wurde nicht bestimmt, aber die Intensitäten der Signale für das Haupt- und Mindermengenenantiomer der Hochleistungsflüssigkeitschromatogramm kehrten sich bei ähnlichen Messbedingungen im Vergleich zur Literatur um.

[150] J. Seliger, Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin, **2015**.

[151] T. Yamato, A. Tsuge, K. Koya, K. Kobayashi, H. Sakamoto, M. Tashiro, *Org. Prep. Proc. Int.* **1987**, *19*, 39–44.

[152] Bei dem Signal um 1.19 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum, welches nicht zugeordnet werden konnte, könnte es sich um ein stabilisiertes *tert*-Butylkation handeln.

[153] Für den Einsatz von Carbeniumionen als Katalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen siehe: a) J. Bah, J. Franzén, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1066–1072; b) J. Bah, V. R. Naidu, J. Teske, J. Franzén, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148–158.

[154] T. Hoshi, T. Nakamura, T. Suzuki, M. Ando, H. Hagiwara, *Organometallics* **2000**, *19*, 3170–3178.

[155] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[156] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

[157] Agilent CrysAlis PRO, **2014**, Agilent Technologies, Yarnton, UK.

[158] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A.* **1990**, *46*, 467–473.

[159] G. M. Sheldrick *Acta Crystallogr., Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122.

[160] L. J. Farrugia *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

[161] Persistence of Vision Pty. Ltd. http://povray.org.

[162] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 30–36.

[163] a) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2559–2565; b) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.

[164] S. Rendler, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2007**.

[165] J. Mohr, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, **2012**.

[166] Y. L. Tnay, C. Chen, Y. Y. Chua, L. Zhang, S. Chiba, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3550–3553.

[167] D. Schaarschmidt, M. Grumbt, A. Hildebrandt, H. Lang, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6676–6685.

[168] a) Y. Uozumi, A. Tanahashi, S. Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945–1948; b) T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.

[169] S. Sengupta, M. Leite, D. S. Raslan, C. Quesnelle, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4066–4068.

[170] In manchen Fällen war es aufgrund der Instabilität der Addukte nicht möglich, ein sauberes ^{13}C-NMR-Spektrum zu erhalten, weswegen an entsprechender Stelle auf die Auswertung verzichtet wurde.

[171] R. West, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3983–3987.

[172] Y. N. Belokon, D. A. Chusov, T. V. Skrupskaya, D. A. Bor`kin, L. V. Yashkina, K. A. Lyssenko, M. M. Il`in, T. V. Strelkova, G. I. Timofeeva, A. S. Peregudov, M. North, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed*. **2008**, *57*, 1981–1988.

[173] R. S. Paley, J. M. Liu, B. R. Lichtenstein, V. L. Knoedler, T. T. Sanan, D. J. Adams, J. Fernández, P. R. Rablen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 309–312.

[174] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502–2505.

[175] L. Bernardi, B. F. Bonini, E. Capitò, G. Dessole, C. Femoni, M. Fochi, M. Comes-Franchini, A. Mincio, A. Ricci, *ARKIVOC* **2004**, 72–90.

[176] A. Padwa, J. E. Cochran, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3706–3714.

[177] Y. Liu, K. Mo, Y. Cui, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10286–10291.

[178] Y. Nishikawa, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8432–8435.