

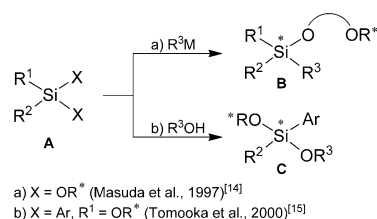
Stereoselektive Synthese siliciumstereogener Aminomethoxysilane: ein einfacher Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten Siloxanen**

Jonathan O. Bauer und Carsten Strohmann*

Abstract: Eine Route zur Synthese *N,O*-funktionalisierter siliciumstereogener Organosilane mit sehr guten optischen Reinheiten wurde entwickelt. Untersuchungen zur Stereokonvergenz und Konfigurationsstabilität eines Aminomethoxysilans lassen auf einen mehrstufigen, kinetisch kontrollierten Substitutionsmechanismus schließen. Der selektive Austausch der Si-N- gegen eine zweite Si-O-Bindung bildet die Grundlage für den kontrollierten Aufbau chiraler Siloxaneinheiten mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen. Folgereaktionen der chiralen Aminomethoxysilane mit Hydroxygruppen stützen einen allgemeingültigen Inversionsmechanismus am asymmetrisch substituierten Siliciumatom *N,O*-funktionalisierter Organosilane.

In den letzten Jahren wurde an eindrucksvollen präparativen Entwicklungen das hohe Potenzial siliciumorganischer Reagentien für die moderne Synthesechemie ersichtlich.^[1,2] Trotz der großen Bedeutung dieser Substanzklasse, wie auch die jüngsten Beispiele auf dem Gebiet der Schutzgruppenchemie,^[3,4] neuer siloxanbasierter Materialien^[5] sowie der medizinischen Chemie^[6] zeigen, ist die Zahl an effizienten Zugängen zu siliciumstereogenen Verbindungen sehr beschränkt.^[7] Steht der Kohlenstoffchemie ein großes Repertoire an Methoden und prochiralen Doppelbindungssystemen zur Verfügung, so ist man in der Siliciumchemie im Allgemeinen auf eine Desymmetrisierung tetrakoordinierter Substrate^[7–20] angewiesen. Wegen der besonderen elektronischen Struktur von Organosiliciumverbindungen lassen sich, anders als bei ihren leichteren Homologen, auch nucleophile Substitutionen für den Aufbau eines asymmetrisch substituierten Siliciumzentrums nutzen.^[14–16a] Nach unserem Wissen finden sich in der Literatur bislang lediglich zwei asymmetrische Substitutionsreaktionen, die unter einer Substratkontrolle^[21] der Diastereoselektivität verlaufen (Schema 1).

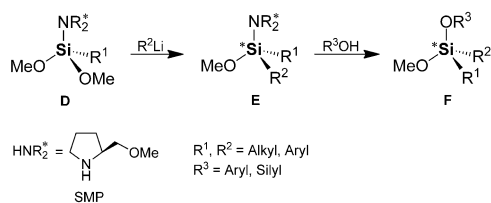
Die erste Reaktion dieser Art wurde von Masuda et al. an *C*₂-symmetrischen cyclischen Alkoxysilanen^[14] durchgeführt und später von Tomooka et al. zu einer enantioselektiven



Schema 1. Bislang bekannte substratkontrollierte diastereoselektive Substitutionsreaktionen (a, b) für den Aufbau asymmetrisch substituierter Siliciumzentren.

Variante^[16] weiterentwickelt. Die zweite Methode, die außerdem einen eleganten Zugang zu funktionalisierten Silanolen bietet, beruht auf einer diastereoselektiven Desymmetrisierung von Diarylsilanen (Schema 1).^[15] Methoden zur Herstellung von Molekülen, die sowohl ein stereogenes Siliciumzentrum als auch verschiedene reaktive Silicium-Element-Bindungen für Folgereaktionen enthalten, sind allerdings nur in geringer Zahl vorhanden und verlaufen nur in seltenen Fällen unter hoher stereochemischer Kontrolle.^[10,15,22]

Vor kurzem berichteten wir über eine Methode, Si-OMe-Gruppen in Methoxysilanen einstufig in Si-NR₂-Funktionen zu überführen und so gemischte *N,O*-funktionalisierte Silane aufzubauen.^[23] Inspiriert durch die großen Erfolge des chiralen, koordinierendenamins (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (SMP) bei der stereoselektiven α -Deprotonierung von Organosilanen^[24] stellten wir uns daher die Frage, ob dieses Amin auch für eine chirale Induktion bei einer Substitution am Siliciumzentrum sorgt. Wir präsentieren nun einen substratkontrollierten und hoch diastereoselektiven Zugang zu siliciumstereogenen Stickstoff-Sauerstoff-funktionalisierten Organosilanen (**E**; Schema 2) in nur zwei Stufen ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen. Unter Nutzung der unterschiedlichen Reaktivität von Si-N- und Si-O-Bindungen eignen sich die so zugänglichen molekularen Vorstufen **E** dafür, chirale Informationen gezielt in siloxanba-



Schema 2. Siliciumstereogene Aminomethoxysilane (**E**) als vielseitige Synthesebausteine für chirale siloxanbasierte Verbindungen (**F**).

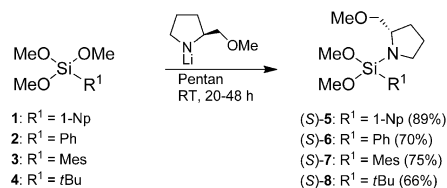
[*] Dipl.-Chem. J. O. Bauer, Prof. Dr. C. Strohmann
Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: mail@carsten-strohmann.de

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307826> zu finden.

sierte Materialien einzubringen. Eine anschließende Abspaltung der chiralen Aminogruppe^[25] durch hydroxyhaltige Reagentien sollte so beispielsweise einen einfachen Zugang zu hoch enantiomerenangereicherten und vielseitig funktionalisierten siliciumstereogenen Siloxanbausteinen **F** ermöglichen (Schema 2).

Als geeignete Ausgangsverbindungen, an denen die nachfolgenden diastereoselektiven Substitutionen durchgeführt werden sollten, wählten wir die auxiliarsubstituierten Dimethoxysilane (*S*)-**5**–(*S*)-**8**. Deren Synthese erfolgte in guten Ausbeuten durch Umsetzung der Trimethoxysilane **1**–**4** mit dem Lithiumamid von SMP (Schema 3).



Schema 3. Synthese der chiralen Ausgangsverbindungen (*S*)-**5**–(*S*)-**8**. Mes = Mesityl, 1-Np = 1-Naphthyl.

Die Aminodimethoxysilane (*S*)-**5**–(*S*)-**8** reagierten anschließend bei tiefen Temperaturen unter langsamem Erwärmen mit Alkyl- und Aryllithiumreagentien hoch chemoselektiv unter Substitution einer Methoxygruppe (Tabelle 1). Die chirale Aminogruppe war nicht nur für eine hohe stereochemische Induktion bei dem diastereotop differenzierenden nucleophilen Angriff verantwortlich, sondern erwies sich zudem gegenüber Organolithiumverbindungen als ungewöhnlich beständig.^[26] Die siliciumstereogenen Silane **9a**–**i** wurden ohne einen vorgelagerten Anreicherungsschritt in hohen bis sehr hohen optischen Reinheiten erhalten. Die

Tabelle 1: Diastereoselektive Synthese siliciumstereogener N,O-funktionalisierter Organosilane.

Nr.	R^1	R^2	9	Ausb. [%] ^[a]	d.r. ^[c]
1	1-Np	Ph	9a	93	88:12 ^[d]
2	1-Np	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	9b	75	92:8
3	1-Np	2-(CH ₂ NMe ₂)C ₆ H ₄	9c	77	91:9 ^[e]
4	1-Np	<i>n</i> Bu	9d	86	91:9
5	1-Np	<i>i</i> Pr	9e	91	95:5
6	Ph	1-Np	9a	83	88:12
7	Mes	Ph	9f	81	≥ 99:1
8	Mes	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	9g	84	99:1
9	Mes	<i>i</i> Pr	9h	94	91:9
10	<i>t</i> Bu	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	9i	36 ^[b]	96:4

[a] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] 50% Umsatz nach 4 Tagen.

[c] Das Diastereomerenverhältnis wurde anhand der ¹H-NMR-Spektren bestimmt. [d] Nach Umkristallisation aus Pentan wurde **9a** diastereomerenrein (d.r. ≥ 99:1) erhalten. [e] **9c** wurde in Form des BH₃-Adduktes diastereomerenrein (d.r. ≥ 99:1) erhalten.

besten Ergebnisse (Tabelle 1, Nr. 7 und 8) wurden ausgehend von dem Mesitylsilan (*S*)-**7** mit Phenyllithium und 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyllithium erzielt (**9f** und **9g**; d.r. ≥ 99:1).

Das Hauptdiastereomer des Aminomethoxysilans **9a** (d.r. = 88:12) kristallisierte aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁ und konnte dadurch in optisch reiner Form erhalten werden (d.r. ≥ 99:1; Abbildung 1, oben). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse

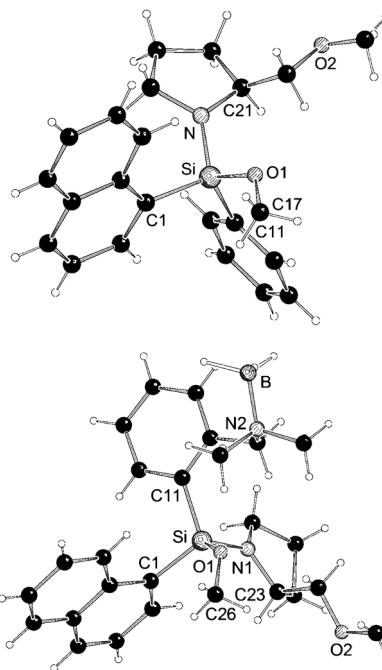
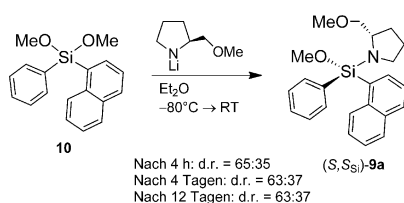


Abbildung 1. Molekülstrukturen der Verbindungen (*S,S*_{si})-**9a** (oben) und (*S,S*_{si})-**9c**-BH₃ (unten) im Kristall.^[28]

wurde die absolute Konfiguration am Siliciumzentrum von **9a** als (*S*_{si}) aufgeklärt. Von **9c** (d.r. = 91:9) konnten erst nach Derivatisierung zu dem Aminoboran **9c**-BH₃ optisch reine Einkristalle des Hauptdiastereomers erhalten werden, die ebenso eine Zuordnung der absoluten Konfiguration ermöglichten (Abbildung 1, unten).^[27]

Bemerkenswert ist, dass sowohl (*S*)-**5** mit Phenyllithium (Tabelle 1, Nr. 1) wie auch (*S*)-**6** mit 1-Naphthyllithium (Tabelle 1, Nr. 6) in einer stereokonvergenten Reaktion zum gleichen (*S,S*_{si})-konfigurierten Hauptdiastereomer von **9a** reagierten und dabei das gleiche Diastereomerenverhältnis von 88:12 lieferten. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die beiden Reaktionen nicht über denselben Mechanismus verlaufen können. Das Mindermengendiastereomer (*S,R*_{si})-**9a** ist konfiguratativ stabil und ließ sich nach Kristallisation von (*S,S*_{si})-**9a** in optisch angereicherter Form isolieren. Dadurch kann ein durch die intramolekulare Methoxymethylgruppe eingeleiteter Epimerisierungsprozess als Erklärung für das Auftreten von Stereokonvergenz ausgeschlossen werden.

Um zuletzt noch ein Eingreifen von Lithiummethanolat in den stereochemischen Verlauf der Substitutionsreaktionen



Schema 4. Reagenskontrolle der Diastereoselektivität führt zu einer Abnahme der stereochemischen Induktion.

auszuschließen, wurde der Versuch unternommen, **9a** auch über einen reagenskontrollierten Weg zu synthetisieren (Schema 4). Dazu wurde das prochirale Naphthylphenylsilan **10** bei tiefen Temperaturen mit lithiertem SMP zur Reaktion gebracht, wobei nach dem Erwärmen die Mischung noch zwölf Tage an Raumtemperatur weitergerührt wurde. Während dieser Zeit beobachteten wir keine merkliche Veränderung des Diastereomerenverhältnisses, das mit 63:37 konstant blieb und deutlich unter dem Verhältnis von 88:12 lag, das aus einer substratinduzierten Diastereoselektivität (vgl. Tabelle 1) hervorging. Das stereochemische Ergebnis der Substitutionen lässt sich folglich nicht auf einen thermodynamischen Epimerisierungsprozess zurückführen. Alle Beobachtungen stützen vielmehr einen mehrstufigen Substitutionsmechanismus, in dessen Verlauf stabile Intermediate auftreten, sodass vermutlich in eine detaillierte mechanistische Betrachtung auch die Kinetik einer gegenseitigen Umwandlung höherkoordinierter Spezies,^[16a,29] zum Beispiel langlebiger pentakoordinierter Siliciumintermediate, einfließen muss.

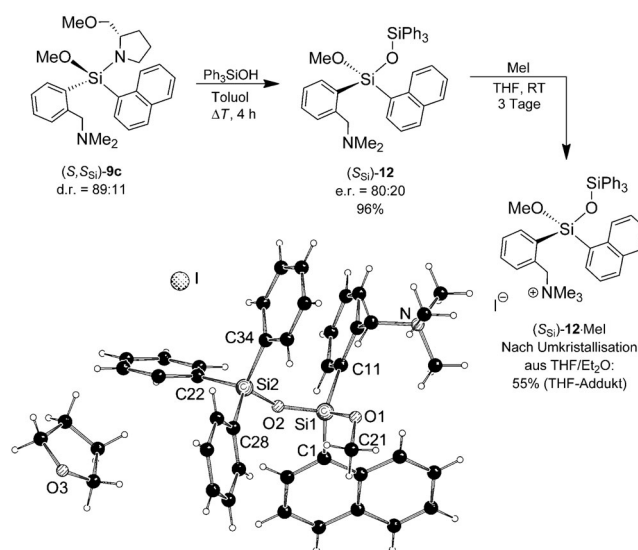
Um die neuen siliciumstereogenen Stickstoff-Sauerstoff-funktionalisierten Silane als Syntheseintermediate, beispielsweise für Oberflächenfunktionalisierungen,^[30] einsetzen zu können, müssen nachfolgende Transformationen an ihnen zwei Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen sowohl chemoselektiv verlaufen als auch ein hohes Maß an Stereoselektivität aufweisen. Wir untersuchten deshalb, ob sich die chirale Aminogruppe ohne Verlust der stereochemischen Einheitlichkeit am Siliciumzentrum wieder entfernen ließ, um so zu hoch enantiomerenangereicherten funktionellen Alkoxysiloxanen zu gelangen. Die Umsetzung von (*S,S*)-**9a** (d.r. \geq 99:1) mit drei hydroxyhaltigen Reagentien in siedendem Toluol führte binnen 4 h zu einer vollständigen Substitution der Aminofunktion. Mittels HPLC an einer chiralen stationären Phase konnte nachgewiesen werden, dass diese Reaktionen an N,O-funktionalisierten Organosilanen hoch stereoselektiv erfolgten (Tabelle 2).

Bislang liegen nur wenige Informationen zur Stereochemie der Si-N-Funktion vor.^[31] Nach Umsetzung des diastereomerenangereicherten Silans (*S,S*)-**9c** (d.r. = 89:11) mit Triphenylsilanol und anschließender N-Methylierung von **12** mit Methyljodid konnten jedoch anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse des quartären Ammoniumsalzes (*S_S*)-**12**·MeI·THF die absolute Konfiguration des Siloxans **12** und mithin der stereochemische Verlauf des N/O-Austausches an Aminomethoxysilanen aufgeklärt werden (Schema 5). Ein Substitutionsmechanismus unter Inversion der Konfiguration am stereogenen Siliciumzentrum wurde kürzlich auch von

Tabelle 2: Stereoselektiver Aufbau hoch enantiomerenangereicherter alkoxyfunktionalisierter Siloxane.

Nr.	R	(<i>S_S</i>)- 11	Ausb. [%] ^[b]	e.r. ^[c]
1	SiPh ₃	(<i>S_S</i>)- 11 a ^[a]	85	99:1 ^[d]
2	1-Np	(<i>S_S</i>)- 11 b	92	95:5
3	Ph	(<i>S_S</i>)- 11 c	84	97:3

[a] Die racemische Verbindung (*rac*)-**11 a** wurde in einkristalliner Form erhalten.^[28] [b] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [c] Das Enantiomerenverhältnis wurde durch HPLC an einer chiralen stationären Phase ermittelt. [d] Nach Umkristallisation aus Et₂O/Pentan 1:1; Rohprodukt: e.r. = 95:5.



Schema 5. Aufklärung des stereochemischen Verlaufs der N/O-Substitution (oben) und Molekülstruktur der Verbindung (*S_S*)-**12**·MeI·THF im Kristall (unten).^[28]

Oestreich und Mewald an Aminotriorganosilanen^[31d] bestätigt.

Wir haben einen neuen Zugang zu N,O-funktionalisierten siliciumstereogenen Organosilanen mit sehr guten bis exzellenten optischen Reinheiten eröffnet. Studien zur Stereokonvergenz und zur Konfigurationsstabilität des Aminomethoxysilans **9a** legen einen mehrstufigen Substitutionsmechanismus unter kinetischer Kontrolle nahe. Der selektive Austausch der Si-N- gegen eine zweite Si-O-Bindung liefert die Grundlage für den kontrollierten Aufbau von chiralen Siloxaneinheiten mit unterschiedlichen Sauerstofffunktionen, wie sie auch in polymeren Strukturen aufzufinden sind. Ferner konnte durch die hier ausgeführten Folgereaktionen der chiralen Aminomethoxysilane mit Hydroxyfunktionen ein genereller Inversionsmechanismus am asymmetrisch substituierten Siliciumatom gestützt werden.

Eingegangen am 5. September 2013
Online veröffentlicht am 2. Dezember 2013

Stichwörter: Aminomethoxysilane · Chirale Siloxane · Diastereoselektivität · Silicium · Substitutionen

- [1] Übersichtsartikel zum Einsatz von Organosiliciumverbindungen in Kreuzkupplungen: a) S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3040–3049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978–2986; Anwendungen von Allylsilanen: b) A. W. Schmidt, H.-J. Knölker, *Synlett* **2010**, 2207–2239; c) M. S. Dowling, C. D. Vanderwal, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6908–6922; d) M. Binanzer, G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4360–4364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4264–4268; Anwendungen von Organosilanen in Cyclisierungen: e) N. M. Leonard, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6915–6923; f) J. W. Yu, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18440–18446.
- [2] Arbeiten zu silanolvermittelten C-H-Funktionalisierungen: a) C. Huang, B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12406–12409; b) C. Huang, N. Ghavtadze, B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17630–17633; c) C. Wang, H. Ge, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14371–14374; d) Highlight: M. Mewald, J. A. Schiffrer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1797–1799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1763–1765.
- [3] Ausgewählte Arbeiten zur stereoselektiven Silylierung von Alkoholen: a) Y. Zhao, J. Rodrigo, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Nature* **2006**, *443*, 67–70; b) Y. Zhao, A. W. Mitra, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8623–8626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8471–8474; c) Highlight: S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 248–250; d) Z. You, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 555–558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 547–550; e) A. Weickgenannt, M. Mewald, T. W. T. Muesmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2269–2272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2223–2226.
- [4] Si-O-Kupplungen mit siliciumstereogenen Silanen: a) S. Rendler, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7793–7797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7620–7624; b) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9496–9499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9335–9338.
- [5] a) A. Shimojima, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4191–4194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4057–4060; b) J. Suzuki, A. Shimojima, Y. Fujimoto, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 973–980; c) C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmman, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8218–8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074–8077; d) R. Wakabayashi, K. Kawahara, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5401–5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5273–5277; e) R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10896–10899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10708–10711.
- [6] a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543; b) S. M. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311–322; c) S. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, *68*, 156–163; d) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388–405; Beispiel der medizinischen Anwendung siliciumstereogener Silane: e) M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, E. Mutschler, C. Strohmman, R. Tacke, G. Lambrecht, J. Christophe, *Eur. J. Pharmacol.* **1991**, *206*, 95–103.
- [7] Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendung siliciumstereogener Silane: a) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1643; b) L.-W. Xu, L. Li, G.-Q. Lai, J.-X. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1777–1790; c) S. Rendler, G. Auer, M. Keller, M. Oestreich, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1171–1182.
- [8] Asymmetrische Si-O-Kupplungen von Dihydrosilanen mit Alkoholen: a) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4469–4472; b) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 337–346; c) D. R. Schmidt, S. J. O'Malley, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1190–1191.
- [9] Asymmetrische Hydrosilylierung von Ketonen: a) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C51–C54; b) T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 331–334; c) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 19–33; d) T. Ohta, M. Ito, A. Tsuneto, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2525–2526.
- [10] Kürzlich wurde über die erste enantioselektive Synthese von Alkenylhydrosilanen berichtet: K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12917–12920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12745–12748.
- [11] Eine asymmetrische Iridium-katalysierte Carbenoid-Insertion in eine Si-H-Bindung: Y. Yasutomi, H. Suematsu, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4510–4511.
- [12] Desymmetrisierungen von Silacyclobutanen: a) R. Shintani, K. Moriya, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16440–16443; b) R. Shintani, K. Moriya, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2902–2905.
- [13] Kürzlich wurde eine Dibenzosilolsynthese durch intramolekulare, desymmetrisierende C-C-Kupplung von Arenen beschrieben: a) R. Shintani, H. Otomo, K. Ota, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7305–7308; Desymmetrisierung von Diarylsilanen über Transmetallierung: b) R. Shintani, E. E. Maciver, F. Tamakuni, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16955–16958; c) Highlight: L.-W. Xu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13106–13108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12932–12934.
- [14] K. Kobayashi, T. Kato, M. Unno, S. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1393–1401.
- [15] K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408–409.
- [16] a) K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132–16133; b) K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 740–743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728–731.
- [17] Enzymatische Racematspaltungen chiraler Silane: a) R. Tacke, K. Fritsche, A. Tafel, F. Wuttke, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 47–55; b) R. Tacke, S. Brakmann, F. Wuttke, J. Fooladi, C. Syldat, D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 29–41; c) T. Fukui, T. Kawamoto, A. Tanaka, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 73–82; d) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39.
- [18] Beispiel einer enantioselektiven enzymatischen Synthese chiraler Silane: A.-H. Djerourou, L. Blanco, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6325–6326.
- [19] Racematspaltungen chiraler Silane mithilfe von HPLC an einer chiralen stationären Phase: a) A. Mori, F. Toriyama, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1999**, 549–550; b) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343–4346.
- [20] Durch Racematspaltung erhaltene, hoch enantiomerenangereicherte Silane und ihre Folgereaktionen: a) C. Strohmman, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767; b) C. Strohmman, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1029–1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1011–1014; c) C. Strohmman, C. Däschlein, M. Kellert, D. Auer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4864–4866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4780–4782; d) C. Däschlein, S. O. Bauer, C. Strohmman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1454–1465.
- [21] Unter Substratkontrolle der Diastereoselektivität wird hier der asymmetrische Aufbau eines stereogenen Siliciumzentrums in

- Verbindungen mit einer bereits im Rückgrat vorhandenen chiralen Information verstanden.
- [22] Nur wenige Beispiele für difunktionalisierte siliciumstereogene Verbindungen sind bislang bekannt: a) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4740–4741; b) J. F. Klebe, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7255–7261; c) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, G. L. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 35–49; d) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 7–17; e) A. Kawachi, H. Maeda, K. Mitsudo, K. Tamao, *Organometallics* **1999**, *18*, 4530–4533; f) J. W. A. Kinnaird, P. Y. Ng, K. Kubota, X. Wang, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7920–7921; g) N. Oka, M. Nakamura, N. Soeda, T. Wada, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2171–2178; Lit. [10] und [15].
- [23] J. O. Bauer, C. Strohmman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [24] a) C. Strohmman, K. Lehmen, K. Wild, D. Schildbach, *Organometallics* **2002**, *21*, 3079–3081; b) C. Strohmman, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3196–3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3136–3139; c) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901–11911; d) C. Unkelbach, B. C. Abele, K. Lehmen, D. Schildbach, B. Waerder, K. Wild, C. Strohmman, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2492–2494.
- [25] Übersichtsartikel zu entfernbaren dirigierenden Gruppen in der Synthese: G. Rousseau, B. Breit, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2498–2543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2450–2494.
- [26] Wada und Mitarbeiter berichteten in diesem Zusammenhang über eine Ringöffnung an 1,3-Oxazasilacyclopentanen mit Grignard-Reagentien, die ausschließlich mit einem Silicium-Stickstoff-Bindungsbruch einherging (Lit. [22g]).
- [27] Die unterschiedlichen relativen Konfigurationen von (*S,S*_{Si})-**9a** und (*S,S*_{Si})-**9c**·BH₃ lassen keinen Analogieschluss über die absoluten Konfigurationen am Siliciumzentrum der Silane **9b** und **9d–i** zu.
- [28] CCDC 957860 [(*rac*)-**11a**], CCDC 957861 [(*S,S*_{Si})-**9a**], CCDC 957862 [(*S,S*_{Si})-**9c**·BH₃] und CCDC 957863 [(*S*_{Si})-**12**·MeI·THF] enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [29] Eine aktuelle Arbeit zu Umwandlungsmechanismen pentakoordinierter Intermediate: a) E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127–18140; b) Highlight: C. Moberg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10473–10475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10290–10292.
- [30] a) D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3896–3902; b) C. Zapilko, M. Widenmeyer, I. Nagl, F. Estler, R. Anwender, G. Raudaschl-Sieber, O. Groeger, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16266–16276; c) S. Marx, D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 768–776; d) T. Deschner, Y. Liang, R. Anwender, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22603–22609.
- [31] a) L. H. Sommer, J. D. Citron, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5797–5801; b) D. Terunuma, K. Murakami, M. Kokubo, K. Senda, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 789–794; c) D. Terunuma, K. Senda, M. Sanazawa, H. Nohira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 924–927; d) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084.