

Diss. ETH Nr. 14793

**Silylierte Cyclohexadiene
als neue Reagenzien in der Radikalchemie**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

STEPHAN JOHANNES AMREIN

Dipl. Chem. ETH

geboren am 19. März 1974

von Willisau Stadt und Land (LU)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Dieter Seebach, Referent

Prof. Dr. Armido Studer, Korreferent

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Korreferent

Zürich 2002

Meiner Freundin Sabine und meinen Eltern gewidmet.

Dem Leiter meiner Doktorarbeit *Prof. Dr. Armido Studer*
danke ich für die herausfordernde Aufgabenstellung
und das stete Interesse an meiner Forschung.

Prof. Dr. Dieter Seebach danke ich für die Möglichkeit,
unter seiner Schirmherrschaft zu promovieren.

Bei *Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher* bedanke ich
mich für die Übernahme des Korreferats.

Dank

Meinen Eltern *Hans* und *Hedy* danke ich für ihre vorbehaltlose Unterstützung während meiner ganzen Ausbildung.

Für die Durchführung von EPR-Experimenten bedanke ich mich bei *Prof. Dr. John C. Walton*.

Meinem ‚lab-mate‘ *Martin Bossart* danke ich für die gute Zusammenarbeit in unseren beiden Labors CHN D65 und A4229 und beim Umzug zwischen beiden.

Tobias Schulte danke ich für die Durchführung der Polymerisationsexperimente. Bei meinen beiden Kollegen in der ‚Untergruppe Cyclohexadiene‘, *Jens Kemper* und *Florian Schleth* möchte ich mich für die enge Zusammenarbeit bedanken. Allen anderen Arbeitskolleginnen und -kollegen der Arbeitskreise Seebach und Studer danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Danken möchte ich auch all den Studentinnen und Studenten, die im Rahmen von Fortgeschrittenenpraktika einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Vertiefungs-Praktikanten *Vincent Kräutler*, *Andreas Timmermann*, *Frank Schmidt* und *Wilfried Hess*.

Folgenden Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie der ETH Zürich und des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg bin ich zu Dank verpflichtet: *Albert K. Beck*, *Silvia Sigrist* und *Daniela Kalbermatter* (Infrastruktur und Sekretariat der Gruppe Seebach); *Rolf Häfliger*, *Hans-Ulrich Hediger*, *Klaus Wittkamp* und *Christoph Kirchner* (Aufnahme von Massenspektren); *Brigitte Brandenburg*, *Philipp Zumbrunnen*, *Gert Häde* und *Alfons Bonimana* (Aufnahme von NMR-Spektren); den Teams von *Hans Iberg* und *Horst Aldag* (Chemikalien- und Glaswarenausgabe) und *Dr. Klaus Steinbach* (Gas-Chromatographie).

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden und Kollegen, die mich in den drei Jahren meiner Doktorarbeit begleitet haben; insbesondere meiner Schwester *Christine* und *Marc-Olivier Ebert*. *Hans Troxler*, *Dr. Hansjörg Schmid* und *PD Dr. Lutz Hesse* verdanke ich viele lehrreiche Diskussionen. Ich danke auch den Mitgliedern des Akademischen Orchesters Zürich, der Stadtmusik Luzern und der Jungen Philharmonie Marburg für die freundliche Aufnahme und die vielen Stunden gemeinsamen Musizierens.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin *Sabine Theiler*, die mich in dieser Zeit in Freuden und Leiden begleitet hat.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

Publikationen

Armido Studer, Stephan Amrein

„Silylated Cyclohexadienes: New Alternatives to Tributyltin Hydride in Free Radical Chemistry”

Angew. Chem., Int. Ed. **2000**, *39*, 3080; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3196.

Stephan Amrein, Andreas Timmermann, Armido Studer

„Radical Transfer Hydrosilylation/Cyclization Using Silylated Cyclohexadienes“

Org. Lett. **2001**, *3*, 2357.

Stephan Amrein, Armido Studer

“Intramolecular radical hydrosilylation – the first radical 5-*endo-dig* cyclisation”

Chem. Commun. **2002**, 1592.

Stephan Amrein, Armido Studer

„Silylated Cyclohexadienes in Radical Chain Hydrosilylations”

Helv. Chim. Acta **2002**, in Druck.

Stephan Amrein, Tobias Schulte, Armido Studer, John C. Walton

„Silylated Cyclohexadienes: New Reducing Agents in Free Radical Chemistry”

In Vorbereitung.

Posterpräsentationen und Vorträge

Stephan Amrein, Armido Studer

„Silylated Cyclohexadienes: New Alternatives to Tributyltin Hydride in Free Radical Chemistry”

Posterpräsentation an der Jahresversammlung des COST-Networks „Radical Cascade Reactions” (D12 0005), 21. – 23. 10. 2000, Fribourg, Schweiz.

Stephan Amrein, Armido Studer

„Silylated Cyclohexadienes as New Radical Reducing Agents”

Posterpräsentation bei der Bayer AG, 6. – 11. 7. 2001, Leverkusen, Deutschland.

Jens Kemper, Stephan Amrein, Armido Studer

„Silylated and Aminated 1,4-Cyclohexadienes as New Reagents for Radical Hydro-silylation and Hydroamination”

Posterpräsentation an der Gordon Conference on Green Chemistry, 8. – 13. 9. 2002, Oxford, England und an der ORCHEM, 12. – 14. 9. 2002, Bad Nauheim, Deutschland.

„Silylated Cyclohexadienes as New Radical Reducing Agents”

Vortrag an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 12. 10. 2001, Zürich, Schweiz.

„Silylated Cyclohexadienes in Radical Reductions and Hydrosilylations”

Vortrag bei der Schering AG, 15. 11. 2001, Berlin, Deutschland.

Curriculum Vitae

1974	Geboren am 19. März als Sohn von Hans und Hedwig Amrein-Affeltranger in Zug. Aufgewachsen in Willisau (LU).
1980 – 1987	Primarschule in Willisau.
1987 – 1991	Gymnasium an der Kantonsschule Willisau.
1991 – 1994	Gymnasium an der Kantonsschule Sursee. Abschluss mit der Matura Typus C.
1994	Rekrutenschule in Bern als Klarinettist im Spiel der Infanterie.
1994 – 1999	Studium der Chemie an der ETH Zürich. Abschluss mit einer Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von <i>Prof. Dr. Dieter Seebach</i> unter Anleitung von <i>Dr. Armido Studer</i> über stereoselektive 1,4- und 1,5-Arylwanderungen von Silicium zu Kohlenstoff.
1999 – 2002	Dissertation unter der Leitung von <i>Prof. Dr. Armido Studer</i> .
September 2000	Wechsel an die Philipps-Universität Marburg als Gastwissenschaftler.

Während meiner Promotionszeit war ich an beiden Universitäten als Assistent in Anfänger- und Fortgeschrittenenpraktika tätig und leitete einen Vordiplomvorbereitungskurs für Studierende. Zudem war ich mitverantwortlich für den Aufbau der Infrastruktur der neuen Arbeitsgruppe Studer. 2001 nahm ich am Doktorandenkurs der *Bayer AG* in Leverkusen teil. Im Herbst 2002 wurde ich von der *Roche AG* zum Roche Symposium nach Basel eingeladen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Summary	3
1 Einleitung	5
1.1 Reaktionen mit Zinn in katalytischen Mengen, spezielle Aufarbeitungsmethoden und modifizierte Zinnhydride	5
1.2 Silane als radikalische Reduktionsmittel	8
1.3 Germaniumhydride als radikalische Reduktionsmittel	12
1.4 Kohlenwasserstoffe als radikalische Reduktionsmittel	14
1.5 Polarity Reversal Catalysis (PRC). Thiole als Reduktionsmittel	18
1.6 P-H-Reagenzien als Zinnhydridersatz	20
1.7 Reduktionen von C-Radikalen durch N-H- oder B-H-Verbindungen	22
1.8 Metallhydride als Zinnhydridersatzreagenzien	24
2 Aufgabenstellung	27
3 Silylierte Cyclohexadiene als radikalische Reduktionsmittel	29
3.1 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (1. Generation)	30
3.2 Radikalische Reduktionen	32
3.3 Cyclisierungen und intermolekulare Additionen an Olefine	37
3.4 Polymerisationsexperimente	39
3.5 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (2. Generation)	41
3.6 Silylierte Cyclohexadiene der 2. Generation als radikalische Reduktionsmittel	43
4 Kinetische Untersuchungen	47
4.1 Kinetik der Reduktion von C-Radikalen mit silylierten Cyclohexadienen	48
4.2 Kinetik der Fragmentierung eines Silylradikals aus silylierten Cyclohexadienylradikalen	51

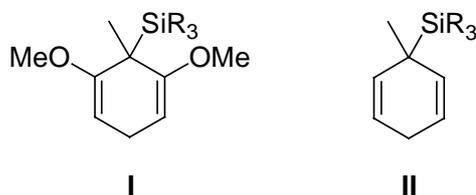
5	Hydrosilylierungen	57
5.1	Einleitung	57
5.1.1	Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung	58
5.1.2	<i>Lewis</i> -Säure-katalysierte Hydrosilylierung	60
5.1.3	Addition von Silicium-Nukleophilen an ungesättigte Verbindungen	61
5.1.4	Radikalische Hydrosilylierung	62
5.2	Hydrosilylierungen mit silylierten Cyclohexadienen	67
5.3	Hydrosilylierung/Cyclisierung	71
5.4	Hydrosilylierung/Fragmentierung	76
5.5	Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen	77
6	Intramolekulare Hydrosilylierung	79
7	Experimenteller Teil	83
7.1	Verwendete Abkürzungen	83
7.2	Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel	84
7.3	Synthese von silylierten Cyclohexadienen (1. Generation)	86
7.4	Radikalische Reduktionen	90
7.5	Cyclisierungen und intermolekulare Additionen an Olefine	93
7.6	Polymerisationsexperimente	96
7.7	Synthese von silylierten Cyclohexadienen (2. Generation)	96
7.8	Kinetische Untersuchungen	100
7.9	Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen	101
7.10	Hydrosilylierung/Cyclisierung	106
7.11	Hydrosilylierung/Fragmentierung	116
7.12	Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen	117
7.13	Intramolekulare Hydrosilylierungen	119
8	Literaturverzeichnis	125

Zusammenfassung

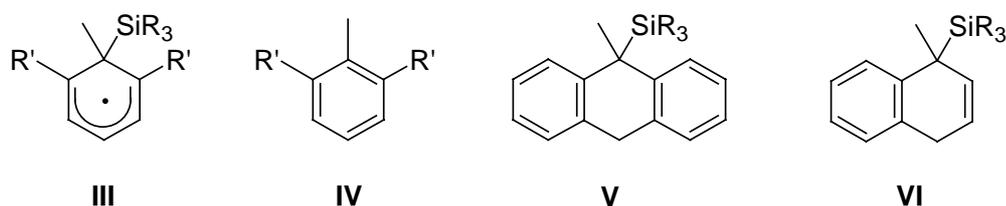
Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese von in 3-Position silylierten 1,4-Cyclohexadienen und der Anwendung dieser neuen Verbindungen als radikalische Reduktionsmittel und Hydrosilylierungsreagenzien.

Im ersten Teil der Arbeit wurde mit der Synthese von silylierten Cyclohexadienen **I** und **II** der Zugang zu einer bis anhin unbekanntem Verbindungsklasse gefunden.

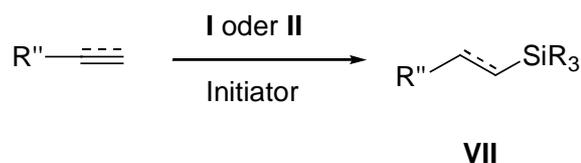
Es konnte gezeigt werden, dass Verbindungen vom Typ **I** und **II** in reduktiven Radikalkettenreaktionen anstelle von toxischen Zinnhydriden wie Bu_3SnH eingesetzt werden können. Typische Radikalreaktionen wie Dehalogenierungen, Deselenierungen, *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen, Cyclisierungen und intermolekulare Additionsreaktionen an Olefine wurden mit **I** und **II** als Reduktionsmittel erfolgreich durchgeführt.



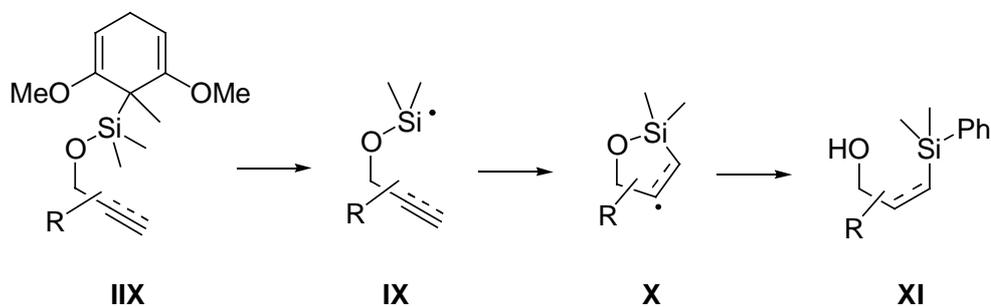
Das zweite Teilprojekt der Arbeit befasst sich mit kinetischen Untersuchungen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von primären Kohlenstoffradikalen durch **I** oder **II** wurden mittels Konkurrenzkinetik-Experimenten ermittelt. Die bei der Reduktion gebildeten stabilisierten Cyclohexadienylradikale **III** ($\text{R}' = \text{OMe}$ oder H) fragmentieren unter Bildung von Aromaten **IV** zu Silylradikalen $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$. Zur Kinetik dieser Fragmentierung liegen erste qualitative Ergebnisse aus EPR-Untersuchungen vor. Für vergleichende Untersuchungen des Fragmentierungsschrittes wurden benzannellierte Silane vom Typ **V** und **VI** hergestellt.



Der dritte Teil beschreibt die Anwendung der silylierten Cyclohexadiene **I** und **II** als radikalische Hydrosilylierungsreagenzien. Alkene und Alkine konnten in die entsprechenden Hydrosilylierungsprodukte **VII** überführt werden. Die Addition erfolgt dabei regioselektiv zu den anti-*Markovnikov*-Produkten. Hydrosilylierung von Alkinen lieferte die entsprechenden Vinylsilane. Die Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen zu silylgeschützten Alkoholen konnte unter analogen Bedingungen durchgeführt werden.



Im vierten Teilprojekt wurde die intramolekulare Hydrosilylierung mit silylierten Cyclohexadienen realisiert. Silylether **IIIX** wurden hergestellt und mit einem Radikalinitiator umgesetzt. Die dabei gebildeten Silylradikale **IX** gehen eine 5-*endo*-Cyclisierung zu Radikalen **X** ein, welche zu den entsprechenden cyclischen Alkoxy-silanen reduziert werden. Ringöffnung lieferte schließlich Alkohole des Typs **XI**.

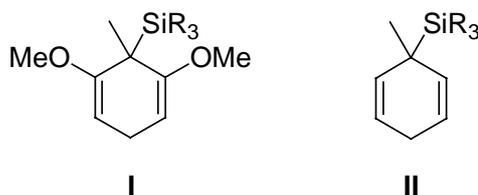


Summary

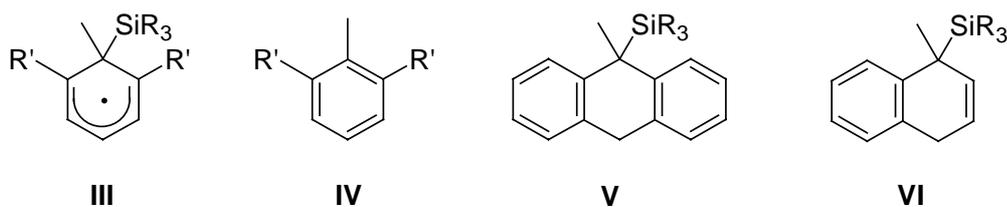
This thesis deals with the synthesis of 3-silylsubstituted 1,4-cyclohexadienes and their application as reagents for radical reductions and hydrosilylations.

In the first part of the work, an efficient synthesis of silylated cyclohexadienes **I** and **II** is described.

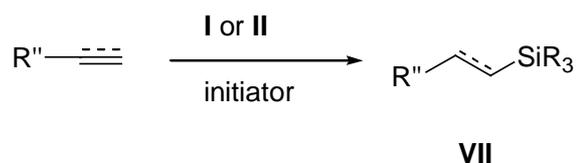
It is shown, that silanes of type **I** and **II** can replace toxic tin hydrides (e. g. Bu_3SnH) in reductive radical chain reactions. Typical radical reactions such as dehalogenations, deselenations, *Barton-McCombie* deoxygenations, cyclisations and intermolecular addition reactions to olefins can be performed using **I** and **II** as reducing agents.



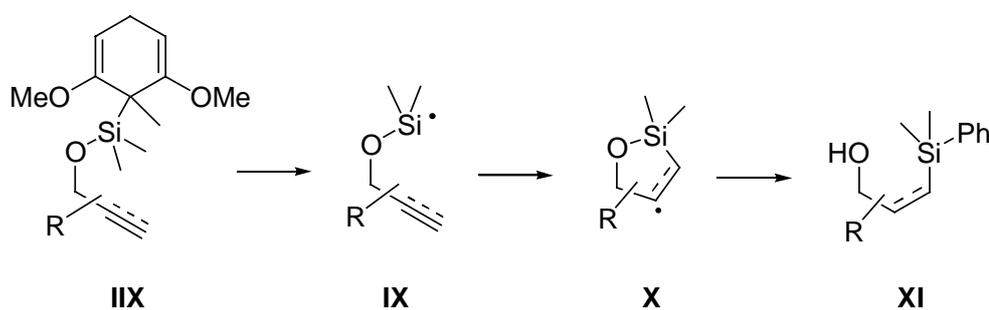
In the second part of the thesis kinetic investigations are reported. The rate constants of the reduction of primary carbon-centered radicals with **I** or **II** were determined using classical radical clock experiments. The cyclohexadienyl radicals **III** ($\text{R}' = \text{OMe}$ or H) occurring as intermediates in the chain reduction fragment to silylradicals $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ under formation of arenes **IV**. Preliminary results of the kinetics on the fragmentation step using EPR-spectroscopy are reported. Benzannelated silanes **V** and **VI** were prepared and used in the kinetic studies.



The third part describes the application of silylated cyclohexadienes **I** and **II** as reagents for radical hydrosilylation. Alkenes and alkynes were converted to the corresponding hydrosilylation products **VII**. Addition occurs regioselectively to deliver the *anti-Markovnikov* products. Hydrosilylation of alkynes affords the corresponding vinylsilanes. Hydrosilylation of aldehydes and ketones could also be accomplished affording directly silyl protected alcohols.



In the fourth part the intramolecular radical hydrosilylation using silylated cyclohexadienes is described. Silylethers **IIIX** were prepared and converted under typical conditions for radical reactions. Initially formed radicals **IX** undergo *5-endo* cyclisation to generate radicals **X**, which after reduction deliver the corresponding cyclic alkoxy-silanes. Ring-opening eventually provided alcohols of type **XI**.



Radicaux, „libres, mais bien domestiqués“

D. H. R. Barton

1 EINLEITUNG

Obwohl die erste Beschreibung eines Radikals durch *Gomberg* schon über hundert Jahre zurückliegt [1], ist die Radikalchemie erst in den letzten dreißig Jahren zu einem wichtigen Werkzeug in der organischen Synthesechemie geworden. Noch Jahre nach ihrer Entdeckung wurden Radikale als ‚Kuriosität‘ betrachtet. Ihre Reaktivität wurde als zu hoch eingeschätzt, um sie als Intermediate in synthetisch brauchbaren Reaktionen zu nutzen. Durch Arbeiten von physikalisch-organischen Chemikern in den siebziger Jahren wurden aber Daten zu Struktur und Reaktivität von Radikalen zugänglich. Dies ermöglichte die kontrollierte Durchführung von Radikalreaktionen und ebnete damit den Weg zur modernen synthetischen Radikalchemie [2-4].

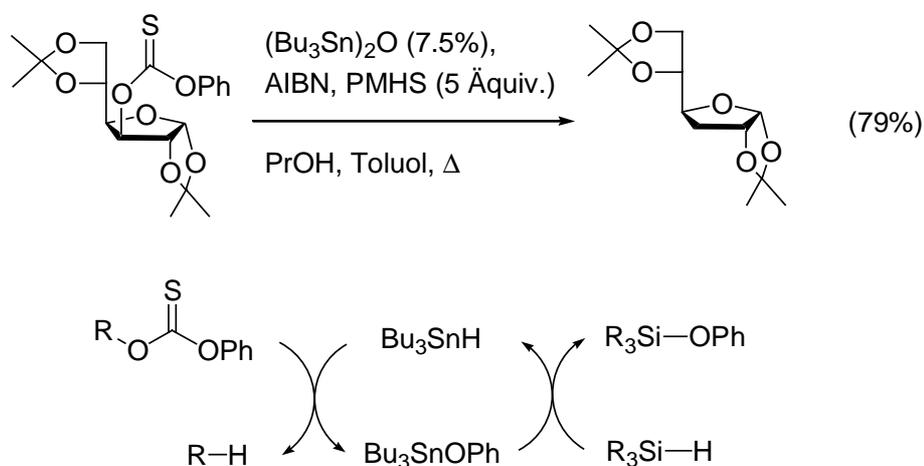
Zinnhydride wie Bu_3SnH , Me_3SnH oder Ph_3SnH zählen zu den wichtigsten Reagenzien zur Durchführung von Radikalreaktionen [5,6]. Unzählige Anwendungen in Naturstoffsynthesen belegen eindrücklich das Potential dieser Verbindungsklasse [7]. Mit diesen Zinnhydriden sind allerdings auch schwerwiegende Nachteile verbunden. Das größte Problem ist die hohe Toxizität organischer Zinnverbindungen [8]. Zudem ist die Abtrennung von Zinn-Nebenprodukten, die meist in stöchiometrischen Mengen anfallen, oftmals erschwert. Die Produktreinigung erfordert langwierige Arbeitsschritte und oft bleiben Spuren von Zinn im Produkt zurück. Diese Nachteile limitieren die Anwendungsbreite von zinnhydridvermittelten Reaktionen erheblich. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass viele Anstrengungen unternommen worden sind, um dieses ‚Zinnproblem‘ zu lösen [9]. Im Folgenden soll ein Überblick über neuere Ansätze, um reduktive Radikalreaktionen mit modifizierten oder gar ohne Zinnverbindungen durchzuführen, gegeben werden. Dabei werden ausschließlich radikalische Kettenprozesse berücksichtigt.

1.1 Reaktionen mit Zinn in katalytischen Mengen, spezielle Aufarbeitungsmethoden und modifizierte Zinnhydride

Die Tatsache, dass Zinnhalogenide mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zu den entsprechenden Zinnhydriden reduziert werden können [6,10], wurde von

Kuivila und *Menapace* bei der Durchführung von radikalischen Dehalogenierungen mit katalytischen Mengen an Tributylzinnhydrid und LiAlH_4 als stöchiometrischem Reduktionsmittel genutzt [11]. Dieses katalytische Verfahren wurde durch *Corey* [12] und *Stork* [13] durch Anwendung der milderer Reduktionsmittel Natriumborhydrid bzw. Natriumcyanoborhydrid an Stelle von LiAlH_4 weiter verbessert.

Kürzlich wurde von *Fu* gezeigt, dass Zinnhydrid-vermittelte Reaktionen katalytisch unter Verwendung von Phenylsilan (PhSiH_3) oder Polymethylhydrosiloxan (PMHS, $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiHMeO})_n-\text{SiMe}_3$) als stöchiometrische Reduktionsmittel durchgeführt werden können [14-18]. Diese Methode kann zum Beispiel bei *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen angewendet werden (*Schema 1*) [14]. Reduktion von Aziden zu Aminen [15] und von Nitroverbindungen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen [16], aber auch reduktive Cyclisierungen von Enalen [17] und Reduktionen von α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen [18] wurden ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Dabei werden die intermediär gebildeten Zinnalkoxide, Zinnamide oder Zinnnitrate durch PhSiH_3 bzw. PMHS wieder ins entsprechende Zinnhydrid überführt. *Maleczka* hat 1999 gezeigt, dass PMHS nach Zugabe von wässrigem KF auch Zinnhalogenide *in situ* wieder in Tributylzinnhydrid überführen kann [19].



Schema 1: Zinn-katalysierte *Barton-McCombie*-Deoxygenierung mit PMHS (Polymethylhydrosiloxan) als stöchiometrischem Reduktionsmittel nach *Fu*.

Neben diesen katalytischen Methoden wurden Protokolle entwickelt, um Zinnverbindungen einfach aus Reaktionsgemischen abzutrennen. Durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit wässrigem Kaliumfluorid [20] oder einem Gemisch aus Cäsiumfluorid und -hydroxid [21] können Zinnverbindungen als Fluoride einfach durch Filtration abgetrennt werden. Aufarbeitungsmethoden mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) [22], Natriumcyanoborhydrid [23] und Trimethylaluminium

[24] wurden vorgeschlagen. Die Abtrennung der Zinn-Nebenprodukte erfolgt dabei mittels Flash-Chromatographie.

Um eine Abtrennung der Zinn-Nebenprodukte zu vereinfachen, wurden modifizierte Zinnhydride entwickelt. Während Bu_3SnH und seine Folgeprodukte durch Extraktion zwischen Acetonitril und Hexan abgetrennt werden können [25], sind die polaren Zinnhydride **1** [26], **2** [27], **3** [28], **4** [29], **5** [30] und deren Folgeprodukte gut löslich in Wasser und können durch wässrige Extraktion oder durch Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden (*Abbildung 1*). Durch Zugabe von NaBH_4 wird **6** ins entsprechende Zinnhydrid überführt und kann in wässriger Lösung Radikalreaktionen vermitteln [31]. Zinnhydrid **7** und dessen Folgeprodukte können durch basische oder saure Hydrolyse in einfach abtrennbare Derivate überführt werden [32]. In Anwendung der Fluorphasen-Methodologie [33] hat *Curran* das fluorierte Zinnhydrid **8** entwickelt [34,35]. Nach Durchführung der Radikalreaktion in Trifluortoluol können alle Zinnverbindungen durch Extraktion zwischen Dichlormethan und Perfluormethylcyclohexan vollständig von den Produkten abgetrennt werden. Das kürzlich vorgestellte pyrensubstituierte Zinnhydrid **9** und seine Folgeprodukte können einfach durch Adsorption an Aktivkohle aus Reaktionsgemischen abgetrennt werden [36].

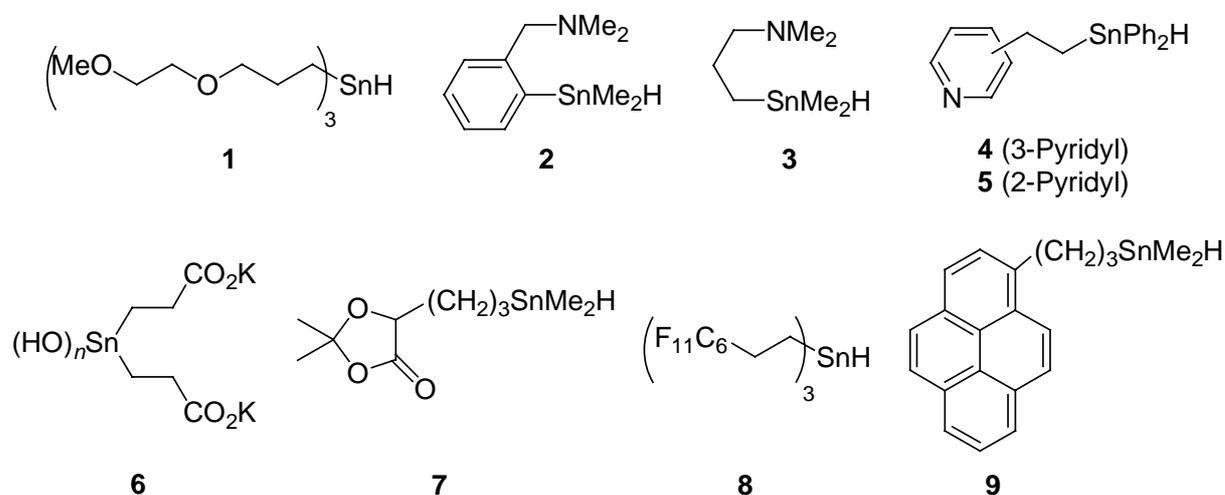


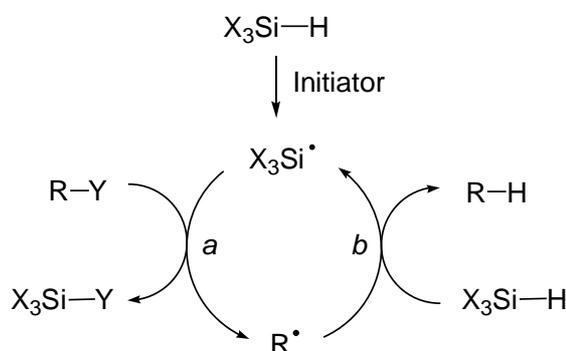
Abbildung 1: Modifizierte Zinnhydride zur einfachen Abtrennung der Zinn-Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch.

Neben diesen Ansätzen wurden auf Polystyrol [37] und anderen Polymeren [38] immobilisierte Zinnhydride eingeführt. Diese immobilisierten Zinnhydride wurden auch mit den oben beschriebenen katalytischen Prozessen kombiniert [38,39].

Die Ausbeuten von Radikalreaktionen mit polymergebundenen Zinnhydriden sind aber in den meisten Fällen tief, da sie von der Diffusion der Reaktanden zu den reaktiven Sn–H-Bindungen im Polymer abhängen.

1.2 Silane als radikalische Reduktionsmittel

Im Vergleich zu Bu_3SnH sind Trialkylsilane wie Et_3SiH untoxisch, billig und einfacher zu lagern, was sie zu idealen Zinnhydrid-Ersatzreagenzien machen würde. Leider erwiesen sie sich aber als schlechte Reduktionsmittel in radikalischen Kettenreaktionen [40]. Während Silylradikale aus vielen Radikalvorläufern Kohlenstoffradikale erzeugen können (*Schema 2*, Schritt *a*) [41-43], ist die Übertragung eines Wasserstoffatoms vom entsprechenden Silan auf ein Kohlenstoffradikal ineffizient (Schritt *b*) [44]. Der Grund dieser niedrigen Reaktivität liegt in der stärkeren Metall–Wasserstoff-Bindung von Silanen im Vergleich zu Stannanen.¹ *Chatgililoglu* konnte zeigen, dass bei der Reaktion von primären Alkylradikalen mit Et_3SiH nur gerade zu 60% eine Si–H-Abstraktion und zu 40% eine C–H-Abstraktion erfolgt, was zu Kettenabbrüchen führt [46].



Schema 2: Kettenreaktion der radikalischen Reduktion mit Silanen. *a)* Erzeugung eines Kohlenstoffradikals R^\bullet aus einem Radikalvorläufer $\text{R}-\text{Y}$. *b)* Reduktionsschritt.

Etwas bessere Reduktionsmittel sind phenylsubstituierte Silane [47]. Silylradikale werden durch Phenylgruppen stabilisiert, was sich in einer tieferen Bindungsdissoziationsenergie der entsprechenden Phenylsilane widerspiegelt.² Die

¹ Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{H}$ beträgt 78 kcalmol^{-1} , diejenige von $\text{Et}_3\text{Si}-\text{H}$ 96 kcalmol^{-1} [45].

² Im Gegensatz zu C-Radikalen, die durch eine Phenylgruppe um 10 kcalmol^{-1} stabilisiert werden, ist die „Silabenzyl“-Stabilisierung mit $1.5 - 2 \text{ kcalmol}^{-1}$ jedoch gering [48].

Geschwindigkeitskonstante k_{H} für die Reduktion von primären C-Radikalen ist aber mit $5.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ für Diphenylsilan noch unter der Grenze für eine synthetisch brauchbare Kettenreaktion [47,49]. Anwendung als radikalische Reduktionsmittel fanden Alkyl- und Arylsilane praktisch ausschließlich in *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen [50]. *Roberts* zeigte, dass dabei intermediär entstehendes COS als Katalysator wirkt [51]. Dieser mit ‚Polarity Reversal Catalysis‘ (PRC) bezeichnete Effekt wird in Abschnitt 1.5 näher diskutiert.

Unabhängig voneinander schlugen *Nishiyama* [52,53] und *Chatgililoglu* [54] 9,10-Dihydro-9-silaanthracene **10** bzw. **11** als radikalische Reduktionsmittel vor (*Abbildung 2*). Für **10b**, **10c** und **10d** betragen die Geschwindigkeitskonstanten k_{H} der Reduktion von primären C-Radikalen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 4.5×10^4 , 4.0×10^4 bzw. $8.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [53]; für **11** wurde $2.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen [55]. Mit **10a** und **11** wurden erfolgreich *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ mit α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) als Initiator durchgeführt. Primäre, sekundäre und tertiäre Bromide lassen sich ebenfalls in guten Ausbeuten mit **10a** reduzieren. Iodide und Chloride konnten hingegen unter gleichen Bedingungen mit **10a** nicht reduziert werden.

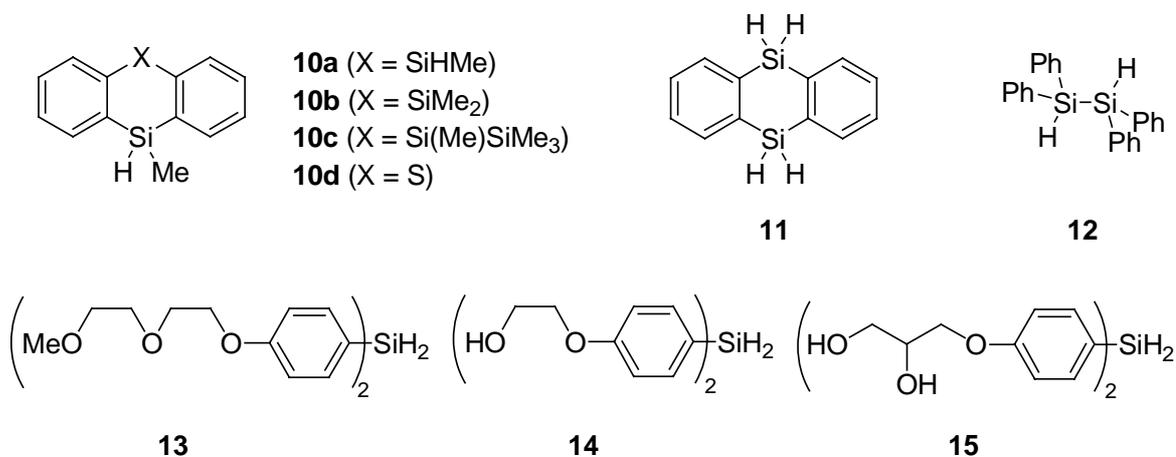


Abbildung 2: Phenylsubstituierte Silane als radikalische Reduktionsmittel: 9,10-Dihydro-9-silaanthracene **10** (*Nishiyama*) und **11** (*Chatgililoglu*), Tetraphenyldisilan **12** (*Togo*) und substituierte Diphenylsilane **13** – **15** (*Togo/Yokoyama*).

Togo führte das kristalline und luftstabile Tetraphenyldisilan **12** (TPDS) als radikalisches Reduktionsmittel ein (*Abbildung 2*) [56]. In einer Serie von Veröffentlichungen wurde die Anwendungsbreite von TPDS in Radikalreaktionen aufgezeigt: So konnten Reduktionen [57] und Cyclisierungen [58] von Bromiden, Additionen von Radikalen an Olefine und Heteroaromaten [57], Reduktionen von Seleniden und

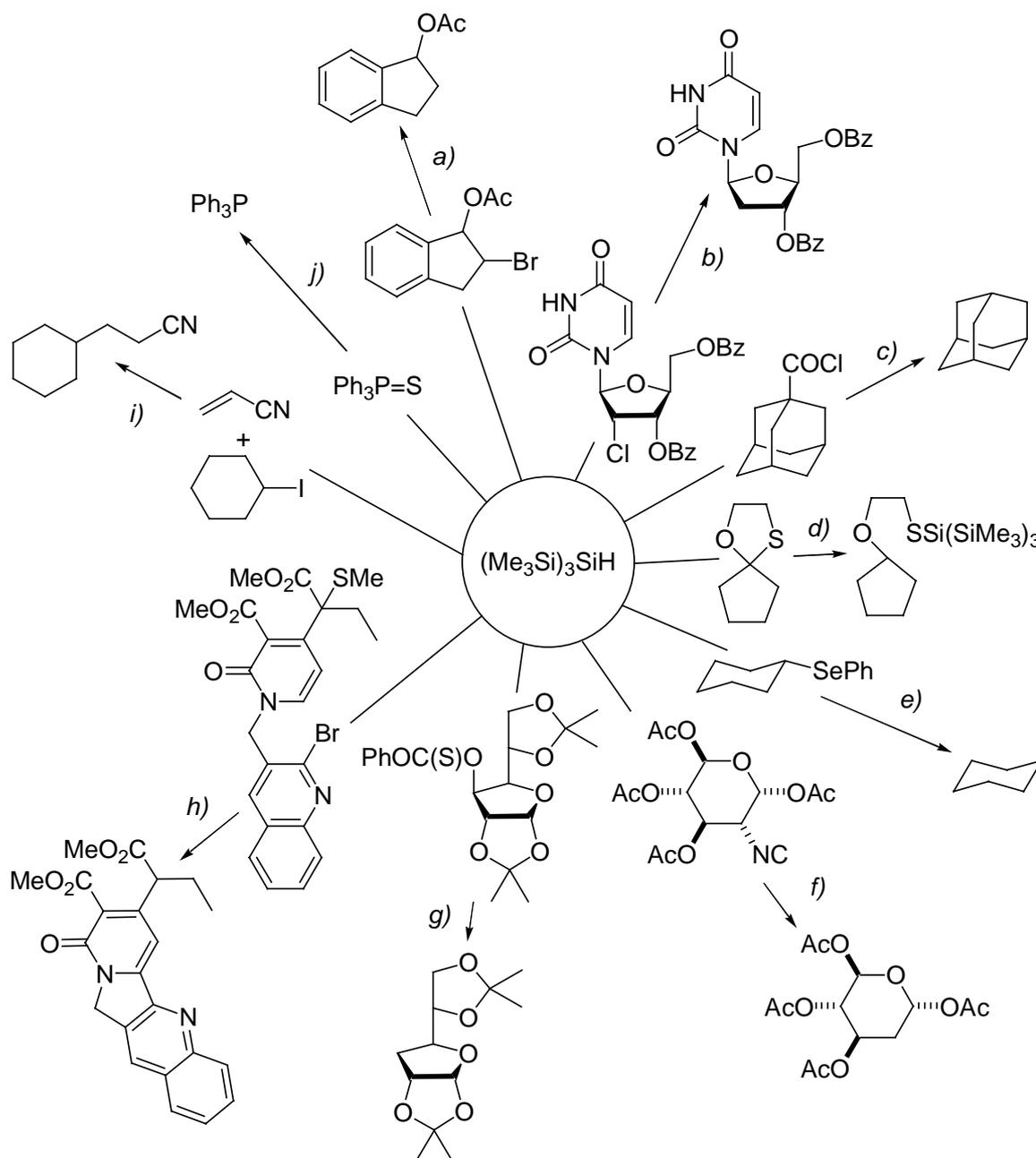
Telluriden [59], *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen [60], S_{H} -i-Reaktionen [61] und *Beckwith-Dowd*-Ringerweiterungen [62] in guten Ausbeuten realisiert werden.

Togo und *Yokoyama* stellten die mit polaren Substituenten versehenen Diphenylsilane **13** – **15** her [63]. In Wasser/Ethanol reduzieren die Silane **13** – **15** wasserlösliche Alkylbromide und Aryliodide in guten Ausbeuten schon bei Raumtemperatur mit Triethylboran/Sauerstoff als Radikalinitiator.

Eine drastische Schwächung der Si–H-Bindungen kann durch sukzessive Substitution der Alkylgruppen in Trialkylsilanen durch Trimethylsilylgruppen erreicht werden [47,64]. Verantwortlich für diesen Effekt ist die Hyperkonjugation zwischen bindenden und/oder antibindenden Orbitalen der β -Si–C-Bindungen und dem Radikalzentrum [65]. In der Tat wurde das 1965 von *Gilman* erstmals beschriebene Tris(trimethylsilyl)silan ((Me_3Si)₃SiH) [66] von *Chatgililoglu* als hervorragendes radikalische Reduktionsmittel ‚wiederentdeckt‘ [40,67,68]. Die Dissoziationsenergie der Metall–Wasserstoffbindung liegt mit 84 kcal mol^{-1} nur unwesentlich über derjenigen von Zinnhydriden [45]. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reduktion von primären C-Radikalen mit (Me_3Si)₃SiH etwa fünf mal langsamer als mit Bu_3SnH abläuft, was aber eher ein Vor- als ein Nachteil ist.³

Die außerordentlich große Anwendungsbreite von (Me_3Si)₃SiH als radikalisches Reduktionsmittel ist anhand einiger Beispiele in *Schema 3* illustriert. Die Reaktionen werden dabei analog wie mit Zinnhydriden in Benzol oder Toluol als Lösungsmittel und mit AIBN oder Triethylboran/Sauerstoff als Initiator durchgeführt. Außer bei der Reduktion von tertiären Nitroverbindungen kann dieses Reagens Zinnhydride in praktisch allen Radikalreaktionen ersetzen. Mit (Me_3Si)₃SiH können in einer sauberen Radikalreaktion Säurechloride decarboxyliert werden (Reaktion *c*, *Schema 3*) [71]. Umsetzung von Säurechloriden mit Bu_3SnH hingegen führt zu Gemischen aus verschiedenen Produkten, bei deren Bildung hauptsächlich ionische Reaktionen beteiligt sind [72]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass mit (Me_3Si)₃SiH Phosphinsulfide und –selenide zu den entsprechenden Phosphinen reduziert werden können (Reaktion *j*, *Schema 3*) [73]. Zu den Nachteilen von (Me_3Si)₃SiH gehören sein hoher Preis, seine Unbeständigkeit gegenüber Luftsauerstoff [74] und seine Reaktivität als Hydrosilylierungsreagens, was bei der Reduktion von Edukten mit C=C-Doppelbindungen zu Nebenprodukten führen kann (siehe Kapitel 5).

³ Die Geschwindigkeitskonstanten k_{H} für Reaktionen mit primären C-Radikalen bei 25 °C betragen $3.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für (Me_3Si)₃SiH [69] und $2.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Bu_3SnH [70]. Bei mehrstufigen (langsamen) Radikalkettenreaktionen muss mit aufwändiger Spritzenpumpentechnik die Zinnhydrid-Konzentration tief gehalten werden, um vorzeitige Reduktion zu vermeiden.



Schema 3: Tris(trimethylsilyl)silan als Zinnhydridersatzreagens. a) Debromierung (83%) [40]. b) Dechlorierung (89%) [40]. c) Decarbonylierung eines Säurechlorids (90%) [71]. d) Reduktive S,O-Acetalsspaltung (84%) [75]. e) Deselenierung (99%) [76]. f) Deaminierung *via* Isonitril (85%) [40]. g) *Barton-McCombie*-Deoxygenierung (95%) [77]. h) Cyclisierung / Sulfidreduktion (65%) [78]. i) *Giese*-Addition (90%) [79]. j) Phosphinsulfid-Reduktion (96%) [73].

Als polymere ‚Varianten‘ von Tris(trimethylsilyl)silan stellte *Chatgililoglu* die Polysilane **16** und **17** her (*Abbildung 3*) [80]. Reduktionen von Bromiden und Chloriden konnten in guten Ausbeuten mit diesen Polymeren als Reduktionsmittel durchgeführt werden. In einigen Beispielen konnte das Reduktionsprodukt durch

Zugabe von Pentan und anschließendes Abfiltrieren des ausgefällten polymeren Materials isoliert werden.

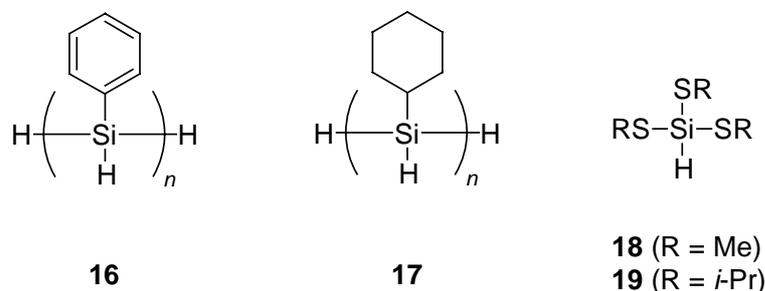


Abbildung 3: Polysilane **16** / **17** und Tris(alkylthio)silane **18** / **19** als radikalische Reduktionsmittel nach *Chatgililoglu*.

DFT-Berechnungen zufolge führt auch die Substitution von Silanen mit Alkylthiogruppen zu schwächeren Si–H-Bindungen [81]. In der Tat reduziert das dreifach thiosubstituierte Silan **18** primäre C-Radikale genau so schnell wie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ [55]. Silane **18** und **19** wurden erfolgreich in Reduktionen von Iodiden, Bromiden, Phenylseleniden und -sulfiden und Isonitrilen eingesetzt [82]. Trotz den überzeugenden Resultaten in Reduktionen von einfachen Modellverbindungen haben aber die Tris(alkylthio)silane **18** und **19** keine breite Anwendung in der Synthese gefunden.

1.3 Germaniumhydride als radikalische Reduktionsmittel

Durch die Lage von Germanium im Periodensystem zwischen Silicium und Zinn sollten Germaniumhydride Eigenschaften von Zinnhydriden und Silanen kombinieren, was sie zu interessanten potentiellen Reduktionsmitteln macht. Die Bindungsdissoziationsenergie von $\text{Bu}_3\text{Ge-H}$ liegt mit 88 kcal mol^{-1} denn auch genau in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten für Si–H- und Sn–H-Bindungen [45]. Auch die Geschwindigkeitskonstanten k_{H} für die Reduktion von C-Radikalen liegen für Germaniumhydride zwischen den Werten von Silanen und Zinnhydriden (*Tabelle 1*).⁴ Während Trialkylsilane zu ‚langsame‘ (Kettenabbrüche) und Zinnhydride oft zu ‚schnelle‘ Reduktionsmittel sind (vorzeitige Reduktion), sind damit Germaniumhydride zur Durchführung langsamer Radikalkettenreaktionen besser geeignet. Der

⁴ Die Reaktivität von Germylradikalen gegenüber Vorläufern von Kohlenstoffradikalen ist dabei etwas höher als von den entsprechenden Stannyradikalen [83].

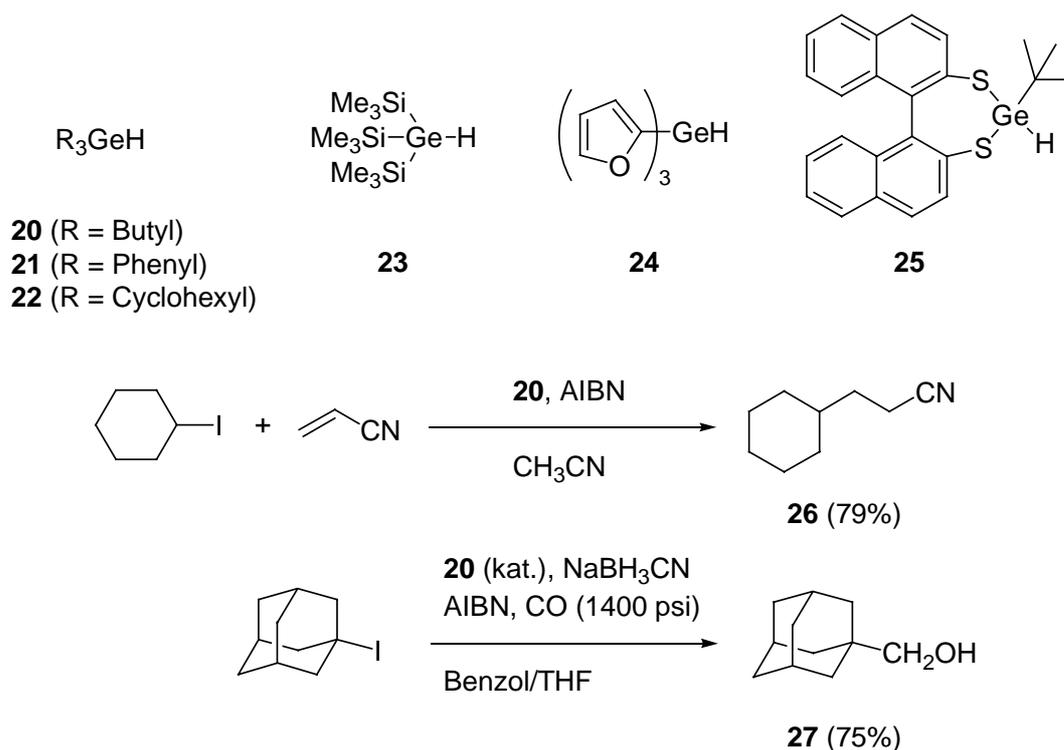
hohe Preis von Germanium verhindert aber eine breitere Anwendung dieser Reagenzien.

R	R ₃ SiH ^{a)}	R ₃ GeH ^{b)}	R ₃ SnH
Alkyl	3.4×10^3	3.8×10^5	6.4×10^6 ^{c)}
Phenyl	4.6×10^4 ^{e)}	3.8×10^6	4.1×10^4 ^{d)}
Me ₃ Si	7.2×10^5 ^{f)}	1.5×10^7 ^{f)}	—

Tabelle 1: Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten k_H (in $M^{-1}s^{-1}$) für die Reduktion primärer C-Radikale bei 80 °C mit verschiedenen Metallhydriden. *a)* Ref. [84]. *b)* Ref. [85]. *c)* Ref. [70]. *d)* Ref. [49]. *e)* Bei 110 °C. *f)* Bei 50 °C. Für weitere kinetische Daten von Germaniumhydriden mit C-Radikalen siehe [86].

In Deiodierungen zeigten sich die Germaniumhydride **20** – **22** etwas weniger reaktiv als Bu₃SnH (*Schema 4*) [87]. *Beckwith* setzte Tributylgermaniumhydrid (**20**) in langsamen Cyclisierungsreaktionen ein [88]. *Hershberger* wendete Germaniumhydrid **20** als Reduktionsmittel in intermolekularen Additionen von Radikalen an Olefine an [87,89]. Beispielsweise führte die Umsetzung von Cyclohexyliodid und Acrylnitril mit Germaniumhydrid **20** zum Additionsprodukt **26** in 79% Ausbeute. Das direkte Reduktionsprodukt Cyclohexan wurde zu weniger als 5% gebildet. Eine interessante Anwendung von **20** ist die Umsetzung von Iodadamantan zum Alkohol **27** [90]. Addition vom Adamantylradikal an CO führt zum homologisierten Acylradikal, welches von **20** zu Adamantancarbaldehyd reduziert wird. Das im Überschuss eingesetzte Natriumcyanoborhydrid reduziert den Aldehyd weiter zum Produkt **27** und überführt gleichzeitig das gebildete Germaniumiodid wieder zum Germaniumhydrid **20**, welches somit katalytisch eingesetzt werden kann.

Das von *Chatgililoglu* in Analogie zu (Me₃Si)₃SiH hergestellte Germaniumhydrid **23** überträgt H-Atome noch schneller als Bu₃SnH [91]. Mit diesem Reagens gelangen Reduktionen von Iodiden, Bromiden, Isonitrilen und Seleniden in Ausbeuten von über 95%. Auch Reduktionen von Chloriden und *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen konnten in nahezu quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden.



Schema 4: Germaniumhydride **20** – **25** als radikalische Reduktionsmittel.

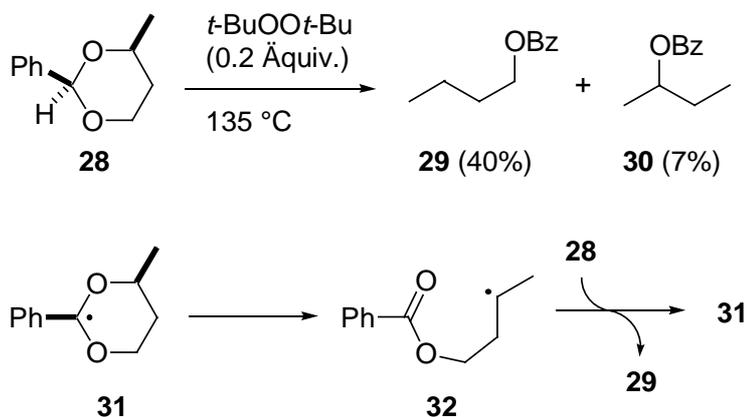
Das kürzlich von *Oshima* vorgestellte Furylderivat **24** zeigte sich als effizientes Reduktionsmittel für Iodide, Bromide und Xanthate in THF oder Wasser [92]. Germaniumhydrid **24** konnte auch erfolgreich in katalytischen Reduktionen mit Natriumborhydrid als stöchiometrischem Reduktionsmittel eingesetzt werden. Mit dem von *Curran* für asymmetrische Hydrogermylierungen entwickelte Biphenyl-derivat **25** konnte Bromadamantan in 88% reduziert werden [93].

1.4 Kohlenwasserstoffe als radikalische Reduktionsmittel

Für die Reduktion von reaktiven C-Radikalen durch Verbindungen mit schwachen C–H-Bindungen gibt es zahlreiche Beispiele. Radikale, die in *Bergmann*-Cyclisierungen [94], Übergangsmetallreaktionen [95,96], Photolysen [97] oder Radikalreaktionen mit stöchiometrisch eingesetztem Initiator [98] erzeugt wurden, konnten mit 1,4-Cyclohexadien, THF, Diethylether, Isopropanol oder Diisopropylether reduziert werden. In diesen Fällen handelt es sich aber nicht um radikalische Kettenprozesse. Die im Reduktionsschritt entstehenden C-Radikale sind meist zu

unreaktiv, um eine Radikalkette zu tragen. Dementsprechend selten sind Beispiele für intermolekulare Reduktionen durch C–H-Bindungen in Radikalkettenreaktionen.⁵

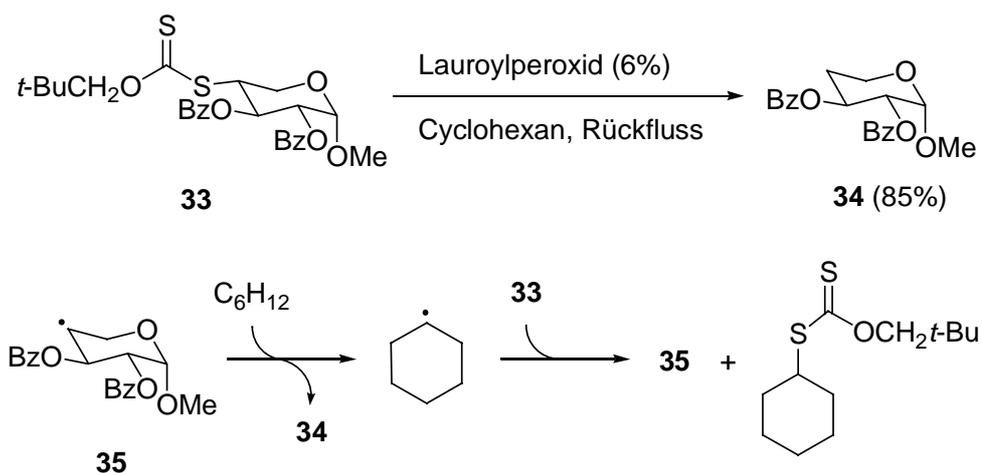
Huysen und *Garcia* beobachteten, dass Benzaldehydacetal **28** beim Erhitzen (135 °C) in Gegenwart von 0.2 Äquivalenten Di-*tert*-butylperoxid zu den Benzoesäureestern **29** und **30** umlagert (*Schema 5*) [100]. Die Reaktion wurde mit folgendem Radikalkettenmechanismus erklärt: Benzylradikal **31** öffnet zum sekundären Radikal **32**. Dieses wiederum wird von einem Eduktmolekül unter Bildung des Kettenträgers **31** zum Produkt **29** reduziert.



Schema 5: Umlagerung von Benzylidenacetalen nach *Huysen* und *Garcia*.

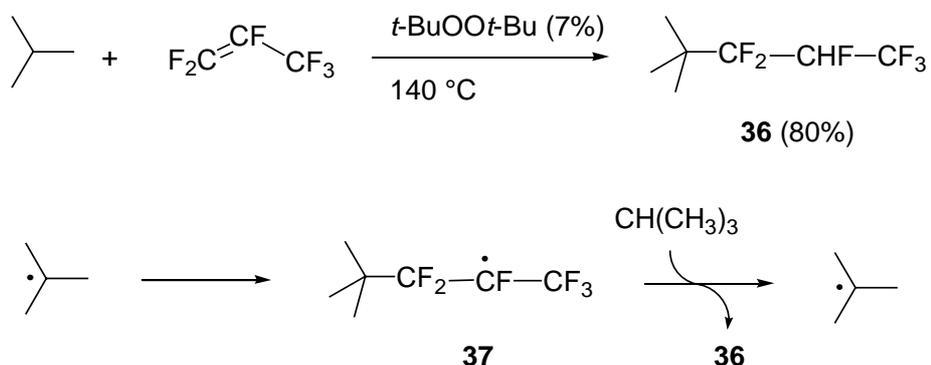
Durch Zufall entdeckte *Zard*, dass Xanthat **33** beim Erhitzen mit Lauroylperoxid vom vermeintlich inerten Lösungsmittel Cyclohexan zum Pyranosederivat **34** reduziert wird (*Schema 6*) [101]. Die unerwartete H-Übertragung von Cyclohexan auf Radikal **35** profitiert dabei von polaren Effekten im Übergangszustand [102]. Begünstigt wird diese erstaunliche Umsetzung zusätzlich dadurch, dass die Reaktion von Radikal **35** mit dem Vorläufer **33** degenerativ ist, was seine Lebensdauer in Lösung formal erhöht. In einer weiteren Arbeit zeigte *Zard*, dass auch Iodide als Radikalvorläufer mit Cyclohexan als Reduktionsmittel reduziert werden können [103].

⁵ Hingegen sind intramolekulare H-Abstraktionen ein nützliches Werkzeug in der präparativen Radikalchemie [99].



Schema 6: Reduktion von Xanthaten mit Cyclohexan nach Zard.

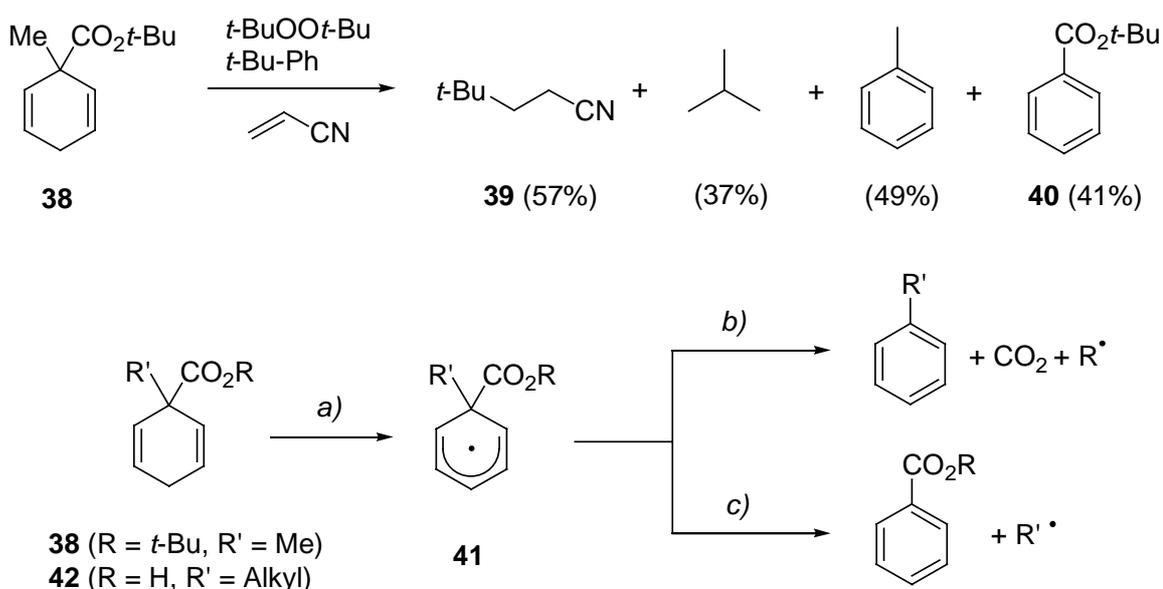
Chambers zeigte kürzlich, dass Isobutan und Hexafluorpropen in einer Radikalkettenreaktion zum Fluorderivat **36** umgesetzt werden können (Schema 7) [104]. Auch bei dieser Reaktion ermöglichen polare Effekte die Reduktion vom elektrophilen Radikal **37** durch Isobutan. Dabei wird das nukleophile Isobutylradikal als Kettenträger wieder gebildet. Analoge Umsetzungen mit sekundären Alkoholen als Reduktionsmittel konnten ebenfalls realisiert werden [105].



Schema 7: Addition von Isobutan an Hexafluorpropen nach Chambers.

Walton zeigte, dass mit geeignet substituierten Cyclohexadienen Radikalkettenreaktionen durchgeführt werden können. Nach Erhitzen (140 °C) von Cyclohexadien **38** in Gegenwart von Acrylnitril und einem Radikalinitiator wurde das Hauptprodukt **39** neben Isobutan, Toluol und Ester **40** isoliert (Schema 8) [106,107]. Im ersten Schritt der Reaktion wird durch H-Abstraktion an der allylischen Methylengruppe ein Cyclohexadienylradikal vom Typ **41** gebildet (Schema 8, Reak-

tion a).⁶ Radikal **41** ($R = t\text{-Bu}$, $R' = \text{Me}$) fragmentiert anschließend zu Toluol, CO_2 und einem *tert*-Butylradikal (Reaktion b).⁷ Das *tert*-Butylradikal wird entweder direkt reduziert (\rightarrow Isobutan) oder addiert an Acrylnitril (\rightarrow **39**). Die treibende Kraft für die Fragmentierung ist die Resonanzenergie des gebildeten Aromaten. Die Fragmentierung tritt jedoch erst bei erhöhten Temperaturen ein und ist unselektiv. Eine beträchtliche Menge an Ester **40** entsteht durch unerwünschte Fragmentierung eines Methylradikals (Reaktion c). Es wurde versucht, die Fragmentierung c) durch Einführen einer Phenyl- anstelle einer Methylgruppe in α -Position zur Carboxylgruppe besser zu unterdrücken [111]. In einem weiteren Ansatz wurden Carbonsäuren **42** hergestellt und mit einem Radikalinitiator umgesetzt. Die entsprechenden Cyclohexadienylradikale fragmentieren jetzt bevorzugt nach c) zu Radikalen R'^{\bullet} , welche in Folgereaktionen zum Produkt reagieren [108,112]. Die Ausbeuten dieser Reaktionen sind allerdings gering.



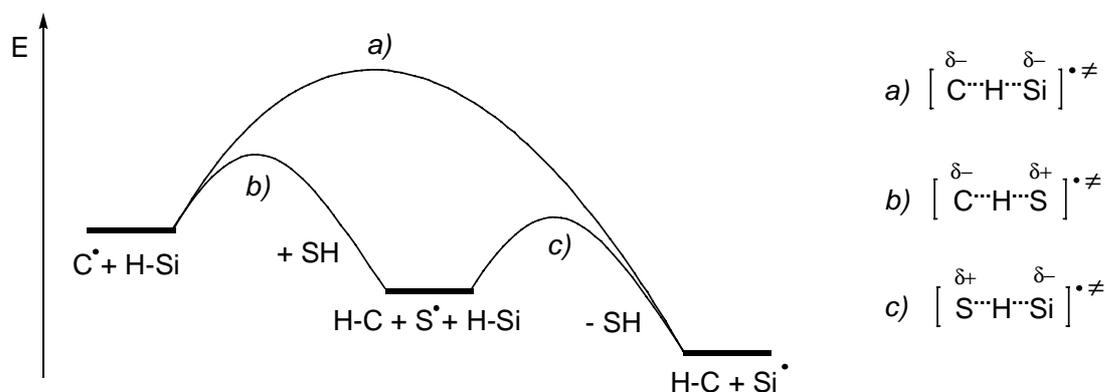
Schema 8: Cyclohexadiene in Radikalkettenreaktionen nach Walton.

⁶ Mit Konkurrenzkinetik-Experimenten wurden Geschwindigkeitskonstanten k_{H} für die Reduktion von primären C-Radikalen mit verschiedenen Cyclohexadienen des Typs **38** ermittelt: $8.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 140°C [106] bzw. $2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 148°C [108].

⁷ Für kinetische Daten zur Fragmentierung von Radikalen **41** aus EPR-Messungen siehe Ref. [109,110].

1.5 Polarity Reversal Catalysis (PRC). Thiole als Reduktionsmittel

Die Aktivierungsenergie einer H-Transfer-Reaktion ist abhängig von der ‚Elektrophilie‘ der beteiligten Radikale. Wenn sowohl ein elektrophiles als auch ein nukleophiles Radikal an der Reaktion beteiligt ist, wird der Übergangszustand durch polare Effekte stabilisiert [102]. Eine Destabilisierung tritt hingegen bei Radikalen gleicher Polarität auf. Dies gilt für Reduktionen von Alkylradikalen durch Sn-H-, Ge-H-, Si-H- oder C-H-Bindungen, da alle beteiligten Stannyl-, Germyl-, Silyl- und Alkyl-Radikale *nukleophilen* Charakter aufweisen. Die Destabilisierung fällt aber nur in den letzten Beispielen ins Gewicht, da diese Reaktionen nur leicht exotherm sind. Die kinetisch ungünstige Reduktion von C-Radikalen durch Silane kann durch zwei aufeinanderfolgende Reduktionsschritte umgangen werden, deren Übergangszustände die richtige Polarität aufweisen. Dabei muss ein elektrophiles Radikal als Intermediat auftreten (*Schema 9*). Das Reduktionsmittel wird im zweiten Schritt regeneriert und kann deshalb in katalytischen Mengen eingesetzt werden. Dieses Konzept wird als ‚Polarity Reversal Catalysis‘ (PRC) bezeichnet [113].



Schema 9: Schematisches Energiediagramm zur Illustration der ‚Polarity Reversal Catalysis‘ (PRC). Die Substituenten an C, S und Si wurden der Übersicht halber weggelassen. a) Elektronisch ungünstiger Übergangszustand der Reduktion eines Kohlenstoffradikals C• durch ein Silan Si-H. b) Reduktion des nukleophilen Radikals C• durch ein Thiol S-H. c) Reduktion des elektrophilen Thiylradikals S• durch Silan Si-H.

Ein potentieller Katalysator muss eine X-H-Bindung mit negativ polarisiertem X aufweisen. Zudem liegt die BDE von X-H idealerweise zwischen denjenigen von

Si–H und C–H. *Roberts* hat gezeigt, dass Thiole diese Bedingungen erfüllen⁸ und in vielen Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden können [113].

Die Dehalogenierung von primären Alkylhalogeniden mit Triethylsilan als stöchiometrischem Reduktionsmittel konnte mit verschiedenen Thiolen als Katalysator in quantitativen Ausbeuten durchgeführt werden [115]. *tert*-Dodecanthiol, 1-Adamantylthiol und Triphenylsilylthiol erwiesen sich als effiziente Katalysatoren. Die Thiole **43** – **45** führen zu noch elektrophileren Thiylradikalen und sind damit noch bessere Katalysatoren (*Schema 10*). Weitere Radikalreaktionen mit Silanen als stöchiometrischen Reduktionsmitteln, in denen Thiole erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt werden können, sind reduktiven Alkylierungen [116] und Hydrosilylierungen von Olefinen (siehe Kapitel 5.1) [117-119].

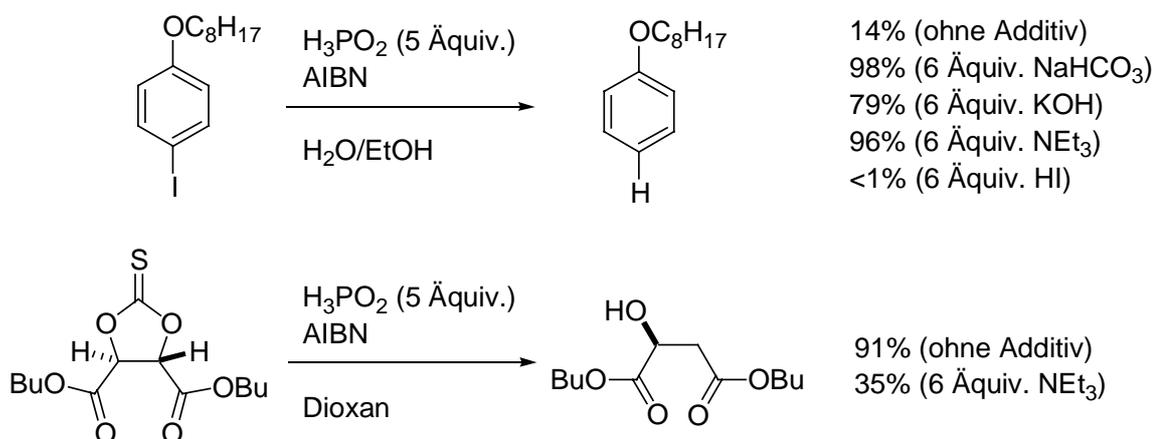
Auch die Reduktion von C-Radikalen mit reaktiven C–H-Bindungen kann mit Thiolen katalysiert werden. So lief die Umlagerung von Acetal **28** in Gegenwart von 10% *tert*-Dodecanthiol quantitativ ab (*Schema 5*) [120]. Die Hydroacylierung von Butyraldehyd mit Propenylacetat zum Aldolacetat **46** konnte mit Thiol **43** effizient katalysiert werden (*Schema 10*) [121]. Weitere Beispiele für thiolkatalysierte Reduktionen sind die Cyclisierung von δ,ϵ -ungesättigten Dithioacetalen [122], die Deoxygenierung von tertiären Methoxymethylethern [123] und die Racemisierung von chiralen sekundären Ethern [124].

Als stöchiometrische Reduktionsmittel wurden Thiole kaum in Radikalkettenreaktionen eingesetzt. Der Grund ist die fehlende Reaktivität von Thiylradikalen gegenüber Vorläufern von C-Radikalen wie Halogeniden. Eine Ausnahme bilden Reaktionen mit *O*-Acylthiohydroxamaten [125] oder *N*-Alkoxydithiocarbamaten [126]. Aus diesen Vorläufern können C- oder O-Radikale unter Bildung eines Disulfids erzeugt werden.

Die Silanthiole **47** und **48** wurden in unabhängigen Arbeiten von *Luszyk/Maillard* [127] und *Chatgililoglu* [128] hergestellt (*Schema 10*). Diese Reagenzien vereinigen in einem Molekül die Fähigkeit von Thiolen, Wasserstoff auf C-Radikale zu übertragen, mit der Eigenschaft von Silylradikalen, Halogenatome zu abstrahieren. Silylradikale werden dabei über eine 1,2-Silylwanderung erzeugt. Sekundäre Bromide und Iodide konnten mit Silan **48** quantitativ reduziert werden. Eine etwas verminderte Ausbeute wurde in der Reduktion von Isonitrilen erzielt. Silan **47** erwies sich ebenfalls als gutes Reduktionsmittel für Halogenide. Selbst Chloride ließen sich dabei in Ausbeuten von über 75% reduzieren.

⁸ Eine eingehende Diskussion zu den Bindungsdissoziationsenergien von Thiolen und Silanen führt *Roberts* in Ref. [113]. Alkanthiole reduzieren primäre C-Radikale mit $k_H \sim 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 50 °C [44,114].

heit von anorganischen Basen oder Aminen unerlässlich für hohe Ausbeuten ist (Schema 11). Zugabe von Salz- oder Iodwasserstoffsäure inhibierte hingegen die Bildung der Reduktions- bzw. Cyclisierungsprodukte vollständig. Die Rolle der Base geht offenbar über den Schutz von säurelabilen Substraten hinaus. *Oshima* postulierte gar, dass ein Phosphitanion als eigentliches Reduktionsmittel wirkt. Im Gegensatz zu diesen Resultaten beobachtete *Jang* tiefere Ausbeuten bei Zugabe von Triethylamin bei der Reduktion von cyclischen Thionocarbonaten von Weinsäureestern zu den entsprechenden Äpfelsäurederivaten [136].



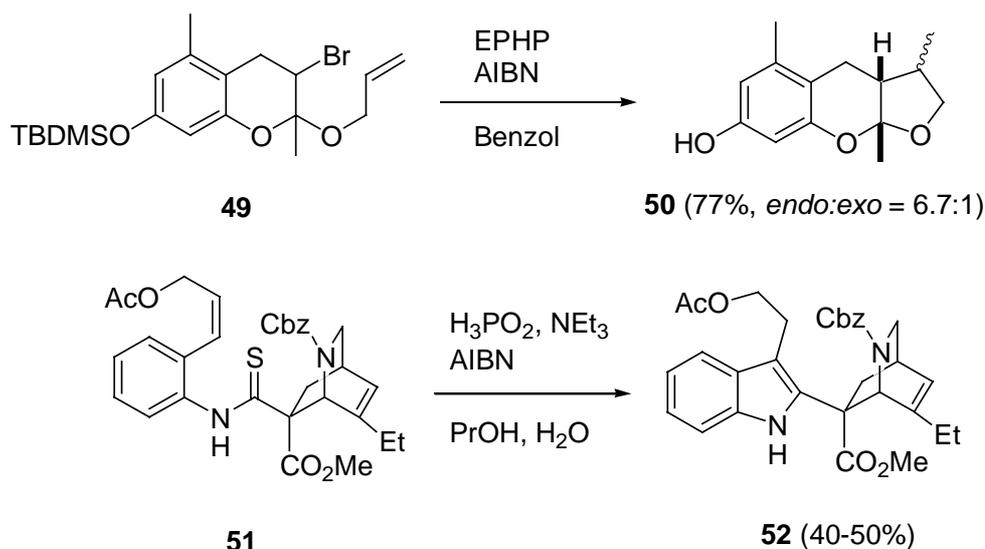
Schema 11: Zugabe von Basen in Reduktionen mit Hypophosphorsäure.

Auch reines Wasser eignet sich als Lösungsmittel zur Durchführung von Phosphit-vermittelten Radikalreaktionen [137,138]. Um auch hydrophobe Substrate reduzieren zu können, wurden Detergenzien wie Cetyltriethylammoniumbromid zur wässrigen Reaktionslösung zugegeben [137]. *Oshima* führte radikalische Deuterierungen mit D₃PO₂ in Deuteriumoxid als Lösungsmittel durch [135].

Gerade in jüngster Zeit haben Phosphite als umweltfreundliche Reduktionsmittel viel Aufmerksamkeit erlangt. Anwendung fanden diese Reagenzien auch in Radikalreaktionen mit anspruchsvollen, hochsubstituierten Verbindungen wie etwa bei der Deoxygenierung von Nukleosiden [139], der Synthese von Derivaten des Naturstoffs Erythromycin [140] oder der Totalsynthese von (±)-Dihydrosesamin [141]. Zwei weitere Beispiele sind in *Schema 12* dargestellt. *Murphy* setzte in der letzten Stufe einer Epialboatin-Synthese den Radikalvorläufer **49** mit EPHP als Reduktionsmittel um [142]. Unter den Reaktionsbedingungen wurde gleichzeitig die Silylschutzgruppe im Cyclisierungsprodukt abgespalten. In 77% Ausbeute konnte das Produkt **50** als Diastereoisomerengemisch isoliert werden. *Fukuyama* wendete die radikalische Cyclisierung von Thioamid **51** zum Indol **52** als Schlüsselschritt in der

Synthese des Naturstoffs (\pm)-Catharanthin an [143]. Mit Hypophosphorsäure als Reduktionsmittel gelang diese Umsetzung in bis zu 50% Ausbeute. Mit Bu_3SnH als Reduktionsmittel konnte das Cyclisierungsprodukt **52** in höchstens 22% Ausbeute isoliert werden.

Weitere Anwendungen als radikalische Reduktionsmittel fanden Phosphite bei Cyclisierungen [144] und bei der Hydrophosphorylierung von Alkenen [145].



Schema 12: Radikalische Cyclisierungen in der Synthese von Epialboatrin (*Murphy*) und (\pm)-Catharanthin (*Fukuyama*). EPHP = *N*-Ethylpiperidiniumphosphit.

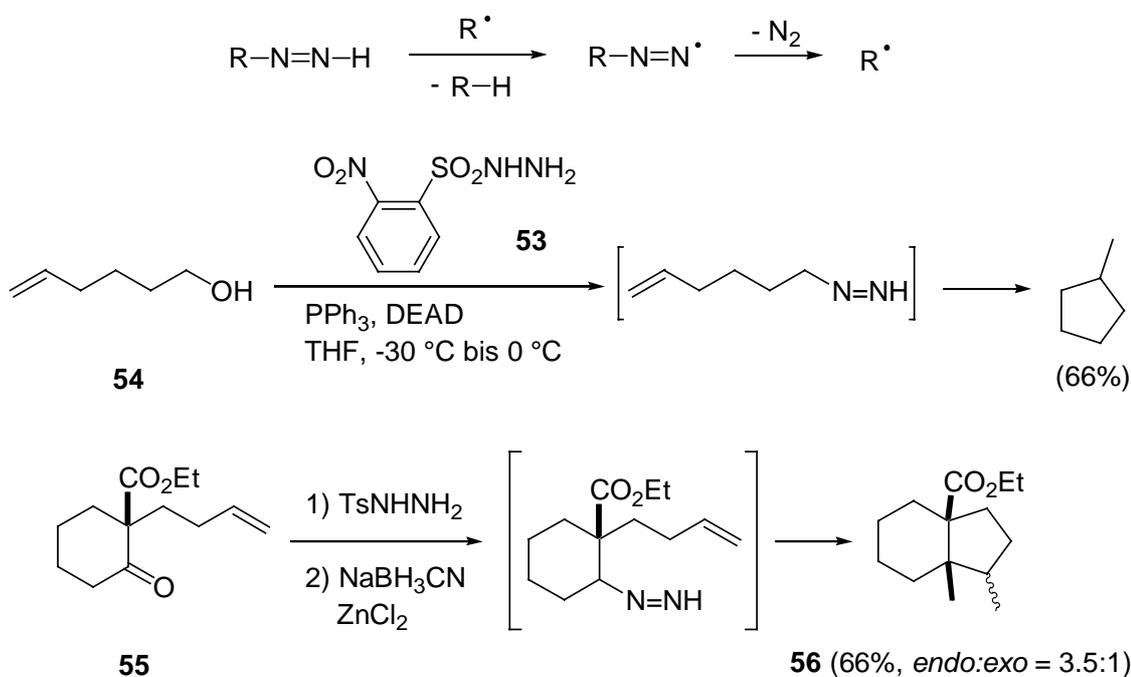
1.7 Reduktionen von C-Radikalen durch N-H- oder B-H-Verbindungen

Monoalkyl- und Monoaryldiazene sind instabile Verbindungen, die zu den entsprechenden Alkanen oder Aromaten und molekularem Stickstoff zerfallen [146,147]. Schon in den siebziger Jahren wurde für den Zerfall ein radikalischer Mechanismus in Betracht gezogen [147,148]. Dabei reduziert das Diazen C-Radikale unter Bildung eines Diazenylradikals, welches nach Abspaltung von N_2 wieder ein C-Radikal liefert (*Schema 13*). *Myers* überführte primäre und sekundäre Alkohole unter *Mitsunobu*-Bedingungen mit Sulfonylhydrazid **53** und anschließender *in situ*-Eliminierung bei 0 °C in die entsprechenden Alkyldiazene. Nach weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur fragmentierten diese zu den deoxygenierten Produkten. Die intermediär gebildeten Radikale konnten auch zur Knüpfung neuer C-C-

Bindungen genutzt werden. Beispielsweise lieferte die Umsetzung des Alkohols **54** mit Hydrazid **53** das Cyclisierungsprodukt Methylcyclopentan in 66% Ausbeute.

Taber erzeugte Diazene aus Aryl- und Alkylketonen [149]. Auch er konnte den radikalischen Zerfall zur Knüpfung neuer C–C-Bindungen nutzen. Zum Beispiel führte die Umsetzung von Keton **55** mit Tosylhydrazin und anschließende Reduktion mit Natriumcyanoborhydrid/ ZnCl_2 [150] zum Cyclisierungsprodukt **56** in 66% Ausbeute (*endo:exo* = 3.5:1).

Interessante Derivate stellen silylierte Diazene dar, da ihr Zerfall zu Silylradi- kalen führen sollte. Trimethylsilyldiazene konnte aus silyliertem Toluolsulfonylhydra- zin erzeugt werden und scheint tatsächlich eine Quelle für Silylradikale zu sein [151]. Systematische Untersuchungen zu Radikalreaktionen von Silyldiazenen sind aber unseres Wissens nie durchgeführt worden.



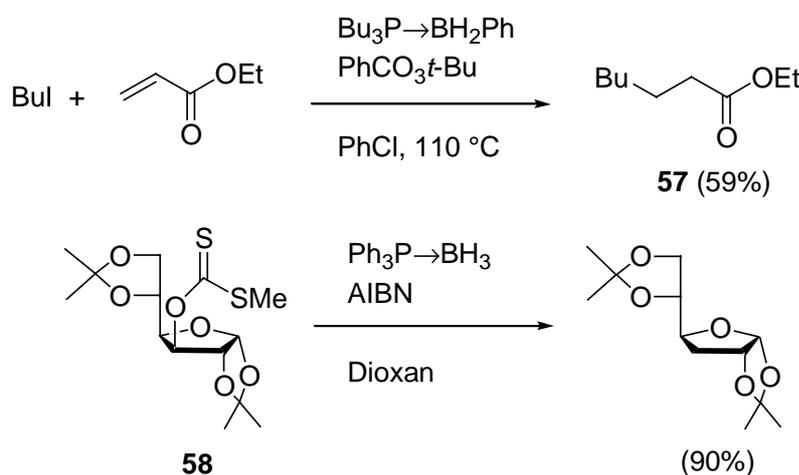
Schema 13: Diazene in reduktiven Radikalreaktionen.

Roberts untersuchte als erster komplexierte Borane $\text{L} \rightarrow \text{BH}_3$ ($\text{L} = \text{NR}_3$, PR_3 oder SR_2) als radikalische Reduktionsmittel [152,153]. O-Radikale, aber auch elektrophile C-Radikale konnten mit komplexierten Boranen reduziert werden. Im Gegensatz dazu werden nukleophile C-Radikale nur sehr langsam reduziert.¹⁰ Dies schränkt die

¹⁰ Für die Reduktion von primären C-Radikalen bei 80 °C wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{H} = $3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für $\text{Bu}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_3$ gemessen [154]. Die Reduktion ist damit langsamer als mit Triethylsilan. $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ und $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{BH}_3$ reduzieren primäre C-Radikale gar noch langsamer.

präparative Nützlichkeit von komplexierten Boranen als radikalische Reduktionsmittel erheblich ein. Hingegen zeigen Radikale $L \rightarrow BH_2^\bullet$ eine ähnlich hohe Reaktivität in Halogenabstraktionen wie Silyl- oder Stannyradikale [155].

Für präparative Anwendungen wurden komplexierte Borane selten eingesetzt. *Lucarini* brauchte zehn Äquivalente $Bu_3P \rightarrow BH_3$, um Bromadamantan bei 120 °C in 91% Ausbeute zu dehalogenieren [154]. Beim Einsatz von $Et_3N \rightarrow BH_3$ und $Me_3N \rightarrow BH_3$ konnten keine signifikanten Mengen an Reduktionsprodukt isoliert werden. *Roberts* setzte komplexierte Borane für intermolekulare Additionen von Alkyljodiden an Olefine ein [152]. Zum Beispiel konnte Butyliodid und Ethylacrylat in Gegenwart von acht Äquivalenten $Bu_3P \rightarrow BH_2Ph$ zum Additionsprodukt **57** umgesetzt werden (Schema 14). *Barton* konnte Xanthat **58** mit $Ph_3P \rightarrow BH_3$ in 90% Ausbeute reduzieren [156].



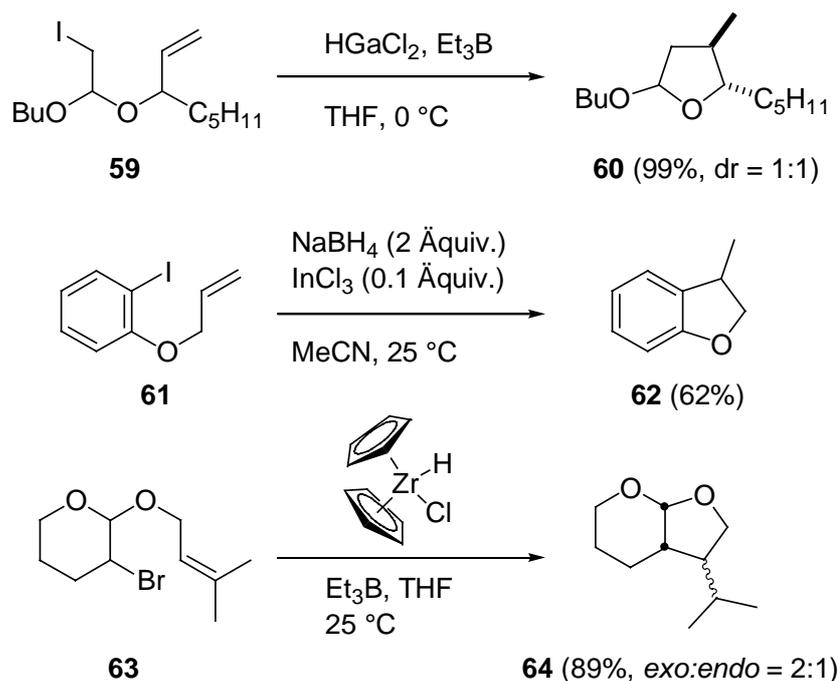
Schema 14: Phosphin-komplezierte Borane als radikalische Reduktionsmittel.

1.8 Metallhydride als Zinnhydridersatzreagenzien

Oshima zeigte kürzlich, dass Dichlorgalliumhydrid ($HGaCl_2$) an Stelle von Bu_3SnH reduktive Radikalreaktionen vermitteln kann [157]. *In situ* aus Galliumtrichlorid hergestelltes $HGaCl_2$ reduzierte Iodide, Bromide und Xanthate in guten Ausbeuten in Anwesenheit von Triethylboran als Initiator. Auch Cyclisierungen wie die in *Schema 15* dargestellte Umsetzung von Iodid **59** zum Tetrahydrofuran **60** konnten durchgeführt werden. Die Reaktion gelang auch mit katalytischen Mengen Galliumtrichlorid mit Natriumborhydrid als stöchiometrischem Reduktionsmittel.

Baba führte Radikalreaktionen mit Indiumhydriden durch [158-160]. Dichlorindiumhydrid (Cl_2InH) wurde durch Umsetzung von Indiumtrichlorid mit Bu_3SnH

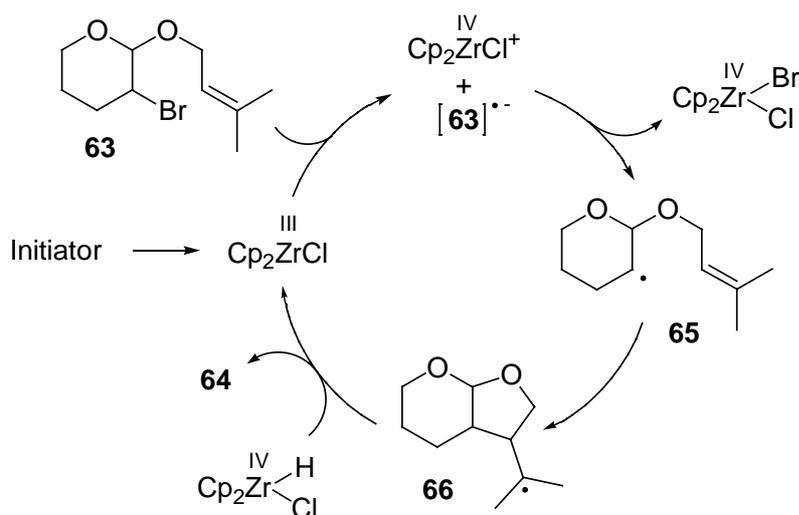
in THF hergestellt und zur Reduktion von Carbonylverbindungen, aber auch von Alkylbromiden eingesetzt [158]. Für den letzten Fall wurde ein radikalischer Mechanismus postuliert, da Zugabe von Radikalinhibitoren wie Galvinoxyl die Reduktion vollständig unterdrückten. Des Weiteren zeigte *Baba*, dass Indiumtrichlorid als Initiator in Zinnhydrid-vermittelten Reaktionen eingesetzt werden kann [159]. Dabei ist allerdings unklar, ob durch Reduktion mit Bu_3SnH gebildetes Cl_2InH als Reduktionsmittel wirkt, oder lediglich durch Bildung von Stannylnradikalen Radikal Ketten initiiert. Schließlich führte *Baba* Reduktionen mit Natriumborhydrid und katalytischen Mengen an Indiumtrichlorid durch [160]. Reduktionen von Alkyljodiden und -bromiden gelangen in Acetonitril als Lösungsmittel in guten Ausbeuten. Umsetzung des Allylethers **61** unter identischen Bedingungen lieferte das Cyclisierungsprodukt **62** in 62% Ausbeute. Da Natriumborhydrid keine Radikalreaktionen vermitteln kann, muss intermediär gebildetes Cl_2InH als radikalisches Reduktionsmittel in diesen Reaktionen wirken.



Schema 15: Radikalische Cyclisierungen mit Gallium-, Indium- und Zirconiumhydriden als Reduktionsmittel.

Dass auch das *Schwartz*-Reagens (Cp_2ZrHCl) als radikalisches Reduktionsmittel eingesetzt werden kann, wurde k\u00fcrzlich von *Oshima* demonstriert [161]. Bromadamantan konnte in quantitativer Ausbeute mit Cp_2ZrHCl und Triethylboran als Initiator bei 25 °C dehalogeniert werden. Umsetzung von Bromid **63** unter

gleichen Bedingungen lieferte den Bicyclus **64** in 89% Ausbeute (*Schema 15*). Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Reaktion ist in *Schema 16* dargestellt. Ein aus dem Initiator gebildetes Ethylradikal wird von Cp_2ZrHCl unter Bildung von Cp_2ZrCl reduziert. Dieses radikalische Intermediat überträgt ein Elektron auf Bromid **63**. Das dabei gebildete Radikalanion dissoziiert zum Radikal **65** und Br^- . Das cyclisierte Radikal **66** wird wiederum von Cp_2ZrHCl zum Produkt **64** reduziert, wobei die kettentragende Zr(III)-Spezies regeneriert wird.



Schema 16: Vorgeschlagener Mechanismus der radikalischen Cyclisierung mit Cp_2ZrHCl als Reduktionsmittel nach *Oshima*.

2 AUFGABENSTELLUNG

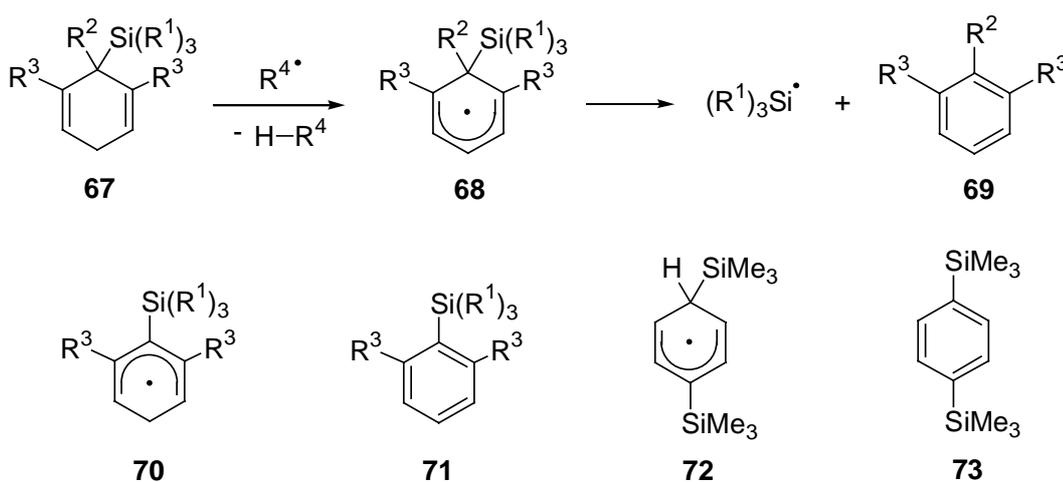
Cyclohexadiene können bekanntermaßen Alkylradikale reduzieren. Das durch H-Übertragung gebildete Cyclohexadienylradikal ist aber nicht in der Lage, Radikalketten weiterzutragen. Wir vermuteten, dass silylierte Cyclohexadiene geeignet sind, um Radikalkettenreaktionen durchzuführen. Die bei der H-Übertragung entstehenden silylsubstituierten Cyclohexadienylradikale sollten zu Silylradikalen fragmentieren, welche ihrerseits aus Radikalvorläufern C-Radikale erzeugen können.

Ziel dieser Arbeit war es, in 3-Position silylierte 1,4-Cyclohexadiene herzustellen. Dabei sollte eine Synthesemethode erarbeitet werden, die einen effizienten Zugang zu diesen Verbindungen im Multigramm-Maßstab erlaubt. Es sollte getestet werden, ob sich diese silylierten Cyclohexadiene als Zinnhydrid-Ersatzreagenzien für reduktive Radikalkettenreaktionen eignen. Der Einfluss verschiedener Substituenten am Silylrest und am Cyclohexadiengerüst auf die Reaktivität sollte untersucht werden. Mittels Konkurrenzkinetik-Experimenten und EPR-Untersuchungen sollten zudem kinetische Daten zum Reduktions- und Fragmentierungsschritt gesammelt werden.

In einem weiteren Teilprojekt sollte versucht werden, die silylierten Cyclohexadiene für radikalische Hydrosilylierungsreaktionen zu nutzen.

3 SILYLIERTE CYCLOHEXADIENE ALS RADIKALISCHE REDUKTIONSMITTEL

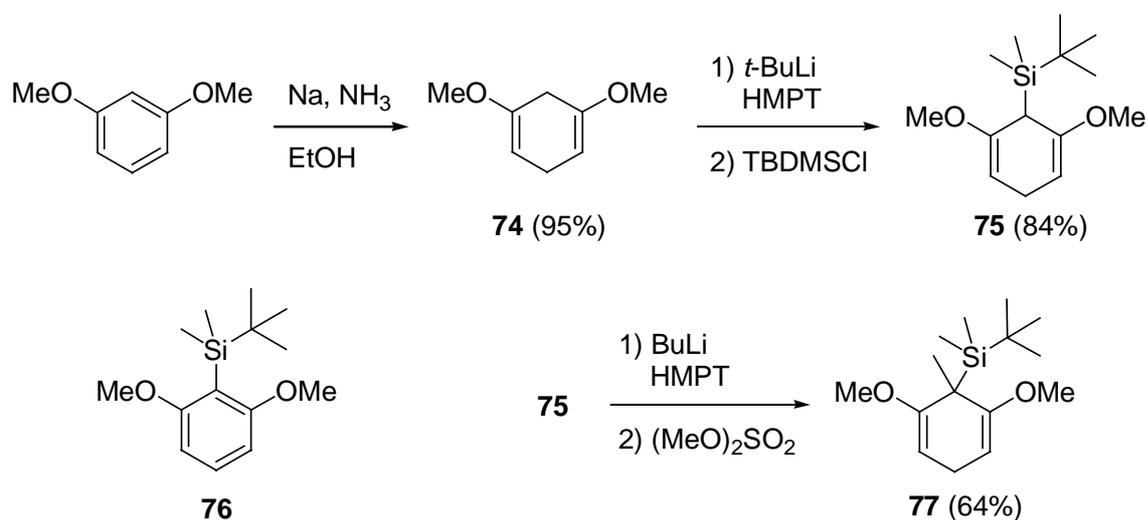
In *Schema 17* ist die voraussichtliche Reaktivität von silylierten Cyclohexadienen unter radikalischen Bedingungen gezeigt. Ein C-Radikal $R^{4\bullet}$ sollte durch die bisallylische Methylengruppe in Cyclohexadien **67** reduziert werden. Das dabei gebildete Cyclohexadienylradikal **68** sollte zu einem Aromaten **69** und einem Silylradikal $(R^1)_3Si^\bullet$ fragmentieren. Dieses kann durch Folgereaktionen wieder C-Radikale erzeugen und somit eine Radikalkette aufrecht erhalten. Die treibende Kraft für die Fragmentierung ist die Resonanzenergie des gebildeten Aromaten **69**. Wir vermuteten, dass für die beschriebene Reaktion eine Methylgruppe als Substituent R^2 ideal ist. Im Fall von $R^2 = H$ kann im Reduktionsschritt neben Radikal **68** auch **70** gebildet werden, was zu Kettenabbrüchen führt. Aber auch Radikal **68** ($R^2 = H$) wird vermutlich zum Aromat **71** oxidiert, statt unter Bildung von $(R^1)_3Si^\bullet$ zu fragmentieren. *Sakurai* zeigte, dass das Trimethylsilyl-substituierte Radikal **72** bei 0 °C hauptsächlich zum Aromaten **73** oxidiert wird [162]. Fragmentierung zum Trimethylsilylradikal wurde erst bei höheren Temperaturen beobachtet.



Schema 17: Voraussichtliche Reaktivität von silylierten Cyclohexadienen **67** unter radikalischen Bedingungen.

3.1 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (1. Generation)

Ein erster Zugang zu Verbindungen des Typs **67** gelang mit dem Methoxyderivat **77** in einer dreistufigen Synthese. Dabei wurde zuerst Resorcindimethylether unter *Birch*-Bedingungen zum Cyclohexadien **74** reduziert (95%, *Schema 18*) [163]. Regioselektive Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) in Gegenwart von einem Äquivalent Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) [164] bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF und Umsetzung mit *tert*-Butyldimethylchorsilan (TBDMSCI) führte zum silylierten Produkt **75** (84%). Die anschließende Einführung einer Methylgruppe in α -Stellung zum Silicium erwies sich als schwierig. Umsetzung von **75** mit Alkyl-lithiumverbindungen und Methyljodid lieferte unter den getesteten Bedingungen nur Edukt **75** und das Oxidationsprodukt **76**. Eine ähnliche Rearomatisierung von hoch substituierten 9,10-Dihydroanthracenen mit Butyllithium (BuLi) und Methyljodid wurde kürzlich von *Takahashi* beschrieben [165]. Zu unserer Freude konnte aber nach Deprotonieren von **75** mit BuLi/HMPT und Zugabe von Dimethylsulfat an Stelle von Methyljodid das gewünschte Produkt **77** in 64% isoliert werden. Bei Durchführung der Reaktion unter Luftausschluss konnten keine aromatischen Produkte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie im Rohgemisch nachgewiesen werden. Auch regioisomere Produkte wurden nicht beobachtet.

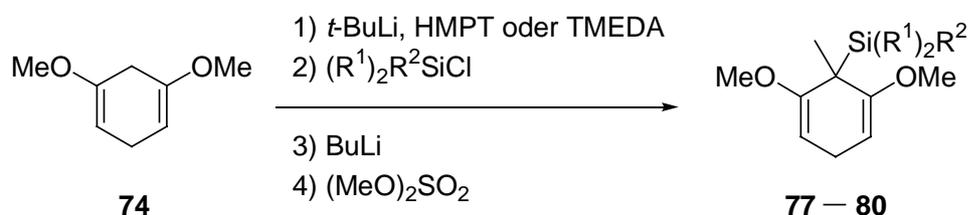


Schema 18: Birch-Reduktion von Resorcindimethylether und anschließende Silylierung/Methylierung.

Es zeigte sich, dass die Silylierung und Methylierung im Eintopfverfahren durchgeführt werden können. Das durch Deprotonierung/Silylierung nach den oben beschriebenen Bedingungen erhaltene Silan **75** wurde ohne Aufarbeitung bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

erneut mit BuLi deprotoniert und mit Dimethylsulfat versetzt. Mit diesem Eintopfverfahren konnte Silan **77** selbst im 30 g-Maßstab in 85% Ausbeute hergestellt werden (Schema 19). Das kristalline Produkt **77** kann unter Argon bei 4 °C über Jahre aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur an der Luft zersetzt es sich aber innerhalb von Tagen. Das bei der Synthese benötigte kanzerogene Cosolvens HMPT kann auch durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ersetzt werden. Die Eintopfsynthese von Silan **77** mit TMEDA als Cosolvens wurde ebenfalls im Multigramm-Maßstab durchgeführt und lieferte unter leicht modifizierten Bedingungen das Produkt **77** in 78% Ausbeute.

Durch analoge Silylierung/Methylierung wurden die Derivate **78** – **80** hergestellt. Umsetzung von Cyclohexadien **74** mit *t*-BuLi/HMPT und Dimethylthexylchlorosilan und anschließende Methylierung (BuLi/Dimethylsulfat) lieferte **78** jedoch nur in 33% Ausbeute. Bei der Synthese des Cyclohexadiens **79** wurde bei Anwendung der gleichen Methode eine noch schlechtere Ausbeute erzielt. Daher wurde bei diesem Derivat auf die Eintopfstrategie verzichtet. Das nach der Silylierung gebildete Zwischenprodukt wurde isoliert und anschließend analog der Herstellung von **77** methyliert (34% über zwei Stufen). Das ebenfalls in zwei Stufen hergestellte Trimethylsilylderivat **80** (69%) erwies sich im Gegensatz zu den Verbindungen **77** – **79** als nicht stabil. Selbst bei 4 °C unter Schutzgasatmosphäre zersetzte es sich innerhalb von Tagen.



R ¹	R ²	Cosolvens	Produkt	Ausbeute (%)
Me	<i>t</i> -Bu	HMPT	77	85
Me	<i>t</i> -Bu	TMEDA	77	78
Me	Thexyl	HMPT	78	33
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	HMPT	79	34 ^{a)}
Me	Me	HMPT	80	69 ^{a)}

Schema 19: Synthese der silylierten Cyclohexadiene **77** – **80**. a) Nach dem Silylierungsschritt wurde das Zwischenprodukt isoliert.

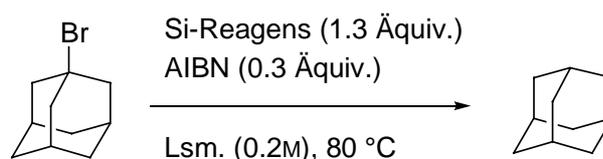
3.2 Radikalische Reduktionen

Um zu testen, ob diese neuen Reagenzien tatsächlich gemäß *Schema 17* reagieren, wurde als Modellreaktion die Dehalogenierung von 1-Bromadamantan untersucht. 1-Bromadamantan, Silan **77** (1.3 Äquiv.) und AIBN (0.3 Äquiv.) wurden in Benzol gelöst (0.2M) und in einem druckstabilen Glasgefäß unter Argon auf 80 °C erhitzt. Mittels Gas-Chromatographie (GC) konnte die saubere Umsetzung zu Adamantan und dem Rearomatisierungsprodukt 2-Methylresorcindimethylether verfolgt werden. Die Reduktion lief jedoch nicht vollständig ab. Die Ausbeute wurde durch GC-Analyse unter Verwendung von Tetradecan als interner Standard bestimmt. In 14 Stunden Reaktionszeit wurde Adamantan in 88% Ausbeute gebildet (*Schema 20*, Eintrag 1). Da Silylradikale an Benzol addieren können [166], laufen radikalische Kettenreaktionen, bei denen Silylradikale auftreten, in Benzol generell schlecht ab.

Wie erwartet, wurde bei der Durchführung der gleichen Reaktion in Hexan ein besseres Resultat erzielt (Eintrag 2). Bereits nach 5.5 Stunden Reaktionsdauer wurde Adamantan quantitativ gebildet. In Toluol, THF, *tert*-Butanol und *tert*-Butylmethylether (MTBE) hingegen konnten nur mäßige Ausbeuten des Reduktionsproduktes erzielt werden (Einträge 3 – 6). Bei der Durchführung der Reaktion in Toluol führt die Addition von Silylradikalen ans Lösungsmittel zu Kettenabbrüchen. In polaren Lösungsmitteln zersetzt sich das Reagens **77** vermutlich unter den Reaktionsbedingungen. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden alle folgenden Reaktionen mit silylierten Cyclohexadienen in Hexan als Lösungsmittel durchgeführt.

Mit dem Thexyldimethylsilylderivat **78** (Eintrag 7) und dem Triisopropylsilylderivat **79** (Eintrag 8) konnte Bromadamantan ebenfalls effizient reduziert werden. Nach 5 bzw. 4.5 Stunden Reaktionszeit konnte vollständiger Umsatz von Bromadamantan zum dehalogenierten Produkt mittels Gas-chromatographischer Analyse nachgewiesen werden. Nur gerade 35% Ausbeute an Adamantan wurden hingegen in der Reduktion mit dem Trimethylsilylderivat **80** erhalten (Eintrag 9). Das schon bei der Lagerung instabile Derivat zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen.

In einem Kontrollexperiment wurde untersucht, ob tatsächlich eine Methylgruppe in α -Stellung zum Si-Atom für eine effiziente Radikalkettenreaktion notwendig ist. Tatsächlich lieferte die Umsetzung von 1-Bromadamantan mit dem Derivat **75** unter sonst identischen Reaktionsbedingungen Adamantan in nur 27% Ausbeute (Eintrag 10). Mittels $^1\text{H-NMR}$ konnte im Reaktionsgemisch neben Resorcindimethylether auch der durch unerwünschte Oxidation des Reagenses **75** gebildete Aromat **76** (*Schema 18*) nachgewiesen werden. Dies zeigt klar, dass die Bildung von Silylradikalen aus dem unmethylierten Derivat **75** ineffizient ist. Die in *Schema 17* bei der Reaktion mit diesem Derivat vermuteten Nebenreaktionen führen zu Kettenabbrüchen.

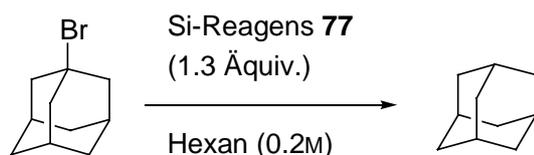


Eintrag	Si-Reagens	Lsm.	Zeit (h)	Ausbeute (%)
1	77	Benzol	14	88
2	77	Hexan	5.5	99
3	77	Toluol	14	28
4	77	THF	14	78
5	77	<i>t</i> -BuOH	14	42
6	77	MTBE	14	60
7	78	Hexan	5	99
8	79	Hexan	4.5	99
9	80	Hexan	7	35
10	75	Hexan	8	27

Schema 20: Dehalogenierung von 1-Bromadamantan mit silylierten Cyclohexadienen in verschiedenen Lösungsmitteln. Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse unter Verwendung von Tetradecan als interner Standard ermittelt. MTBE = *tert*-Butylmethylether.

Neben AIBN wurden noch andere Systeme zur Initiierung der Reduktion von 1-Bromadamantan mit Si-Reagens **77** (1.3 Äquiv.) getestet. Mit 0.1 Äquivalenten Triethylboran unter Sauerstoffatmosphäre [167] wurde in siedendem Hexan (0.2M) Adamantan in 82% Ausbeute gebildet (*Schema 21*). Mit 0.2 Äquivalenten Triethylboran wurde Bromadamantan quantitativ zu Adamantan umgesetzt. Leider gelang die Reduktion von Bromadamantan bei Raumtemperatur unter sonst identischen Bedingungen nicht. Die Reduktion des Adamantylradikals mit Cyclohexadien **77** ist zu langsam, um bei dieser Temperatur eine Kettenreaktion aufrecht zu erhalten. Durch kinetische Untersuchungen konnte dies bestätigt werden (siehe Kapitel 4).

In siedendem Hexan kann Sauerstoff auch in Abwesenheit von Triethylboran die Reduktion von 1-Bromadamantan mit Si-Reagens **77** initiieren. In reiner Sauerstoff-Atmosphäre (Ballontechnik) wurden allerdings nicht reproduzierbare Ergebnisse mit Ausbeuten von 50 – 99% erzielt. Bei Durchführung der Reaktion unter Luftatmosphäre (ca. 20% Sauerstoff) lief die Reduktion jedoch quantitativ ab.



Reaktionsbedingungen	Zeit (h)	Ausbeute (%)
0.1 Äquiv. Et ₃ B, O ₂ , Rückfluss	5	82
0.2 Äquiv. Et ₃ B, O ₂ , Rückfluss	4	99
0.1 Äquiv. Et ₃ B, O ₂ , Raumtemperatur	14	<1
O ₂ -Atmosphäre, Rückfluss	5	50 - 99
Luft, Rückfluss	9	99

Schema 21: Triethylboran/Sauerstoff zur Initiierung der Reduktion von Bromadamantan mit Si-Reagens 77. Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse unter Verwendung von Tetradecan als interner Standard ermittelt.

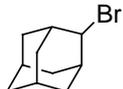
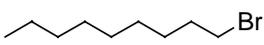
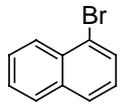
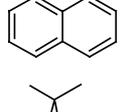
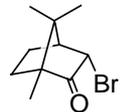
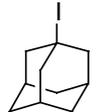
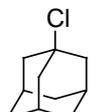
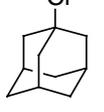
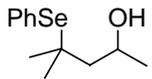
Um die Anwendungsbreite der neuen Reduktionsmittel 77 und 79 zu untersuchen, wurden typische Radikalvorläufer unter den optimierten Bedingungen (1.3 Äquiv. Si-Reagens, 0.3 Äquiv. AIBN in siedendem Hexan) umgesetzt (*Schema 22*). Sowohl primäre als auch sekundäre Bromide wurden mit den Reagenzien 77 oder 79 quantitativ zu den entsprechenden Alkanen reduziert (Einträge 1 – 4). Umsetzung von 1-Bromnaphthalin mit Reagens 77 lieferte Naphthalin ebenfalls in quantitativer Ausbeute (Eintrag 5). Die analoge Reaktion mit Reagens 79 lieferte Naphthalin in 92% Ausbeute (Eintrag 6). Etwas weniger effizient verlief die Reduktion von α -Brom-D-campher mit Reagens 79 (76%, Eintrag 7). Im Gegensatz zu Zinnhydrid-vermittelten Reaktionen lassen sich die Produkte einfach isolieren. Das Rohprodukt wurde jeweils ohne wässrige Aufarbeitung direkt am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

Wie erwartet, lief die Reduktion von 1-Iodadamantan schneller ab als die entsprechende Reduktion von 1-Bromadamantan. Mit Reagens 77 konnte bereits nach zwei Stunden quantitativer Umsatz zu Adamantan nachgewiesen werden (Eintrag 8). Hingegen lief die Dehalogenierung von 1-Chloradamantan nicht vollständig ab. Auch bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Reagens 77 und 0.6 Äquivalenten AIBN wurde Adamantan in nur 58% gebildet (Eintrag 9). Mit drei Äquivalenten des Si-Reagens 79 und einem Äquivalent AIBN gelang die Reduktion von 1-Chloradamantan in 93% Ausbeute (Eintrag 10).

Auch Phenylselenide sind geeignete Substrate für die Reaktion mit silylierten Cyclohexadienen. So konnte Selenid 81 mit Si-Reagens 77 unter den Standardbedingungen in 63% Ausbeute zu 4-Methyl-2-pentanol umgesetzt werden (Eintrag 11).

$$\text{R-X} \xrightarrow[\text{Hexan (0.2M)}]{\text{77 oder 79 (1.3 \u00c4quiv.)}} \text{R-H}$$

AIBN (0.3 \u00c4quiv.)
R\u00fcckfluss

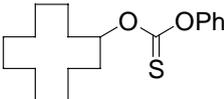
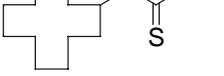
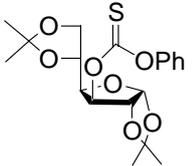
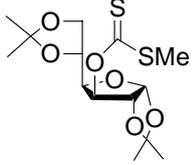
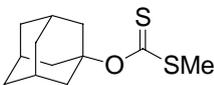
Eintrag	Edukt	Si-Reagens	Zeit (h)	Ausbeute (%) ^{a)}
1		77	3.5	99
2		79	4	99
3		77	5	98
4		79	3.5	99
5		77	18	99 ^{b)}
6		79	15	92 ^{b)}
7		79	7.5	76 ^{b)}
8		77	2	99
9 ^{c)}		77	15	58
10 ^{d)}		79	16	93
11	 81	77	5	63 ^{b)}

Schema 22: Reduktion von verschiedenen Substraten mit den Si-Reagenzien **77** und **79**. *a)* Bestimmt mittels GC-Analyse unter Verwendung von Tetradecan als interner Standard. *b)* Isoliertes Produkt. *c)* 2.0 \u00c4quiv. **77**, 0.6 \u00c4quiv. AIBN. *d)* 3.0 \u00c4quiv. **79**, 1.0 \u00c4quiv. AIBN.

Eine der am h\u00e4ufigsten angewendeten Radikalreaktionen ist die *Barton-McCombie*-Deoxygenierung [168]. Vor allem sekund\u00e4re Alkohole k\u00f6nnen nach \u00dcberf\u00fchren in die entsprechenden Xanthate oder Phenylthionocarbonate [169] unter radikalischen Bedingungen deoxygeniert werden. Es zeigte sich, dass sich die silylierten Cyclohexadiene **77** und **79** unter den Standardbedingungen (1.3 \u00c4quiv. Si-Reagens, 0.3 \u00c4quiv. AIBN in siedendem Hexan) zur Durchf\u00fchrung von *Barton-McCombie*-Deoxygenierungen eignen (*Schema 23*). Thionocarbonat **82** konnte mit Si-Reagens **77** in 74% Ausbeute zu Cyclododecan reduziert werden (Eintrag 1). Si-Reagens **79** er-

wies sich in der gleichen Reaktion als reaktiver. Nach Umsetzung von Thioncarbonat **82** mit diesem Derivat unter sonst identischen Bedingungen konnte Cyclododecan in 92% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 2). Die Reduktion des Glucosederivats **83** gelang mit Si-Reagens **77** in 91% Ausbeute (Eintrag 3). Etwas weniger effizient war die Reduktion des entsprechenden Methylxanthats **58** unter gleichen Reaktionsbedingungen (70%, Eintrag 4). Im Gegensatz zu diesen Resultaten lief die Reduktion des Methylxanthats **84** schlecht ab (Eintrag 5). Nach 18 Stunden konnte mittels Gas-chromatographischer Analyse nur 13% Umsatz zu Adamantan beobachtet werden.



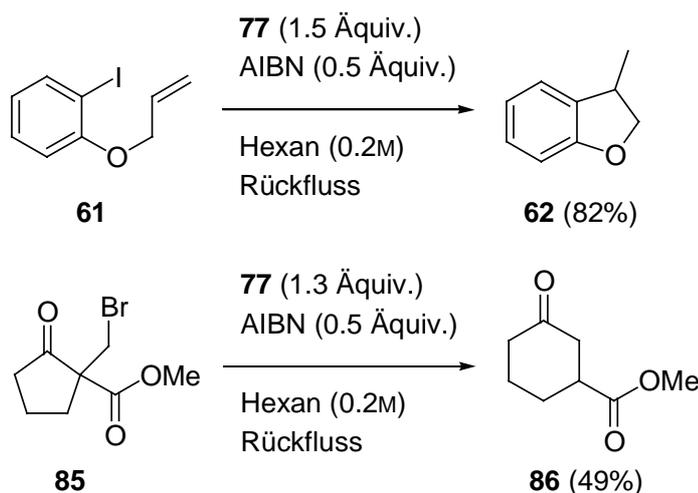
Eintrag	Edukt	Si-Reagens	Zeit (h)	Ausbeute (%)
1		77	15	74
2		79	15	92
3		77	18	91
4		77	18	70
5		77	18	13 ^{a)}

Schema 23: Barton-McCombie-Deoxygenierungen mit den Si-Reagenzien **77** und **79**. a) Bestimmt mittels GC-Analyse unter Verwendung von Tetradekan als interner Standard.

3.3 Cyclisierungen und intermolekulare Additionen an Olefine

Intermolekulare radikalische Additionsreaktionen und Cyclisierungen sind wichtige Reaktionen zur Knüpfung neuer C–C-Bindungen. Mit Zinnhydriden können diese Prozesse effizient durchgeführt werden [2,4,170]. Es zeigte sich, dass auch in diesen komplexeren Reaktionen silylierte Cyclohexadiene eine Alternative zu den toxischen Zinnhydriden sind. Umsetzung des Iodids **61** mit 1.5 Äquiv. Si-Reagens **77** lieferte das Dihydrobenzofuran **62** in 82% Ausbeute (Schema 24). Dabei konnte allerdings das Produkt mittels FC nicht vom Nebenprodukt 2-Methylresorcindimethylether abgetrennt werden.

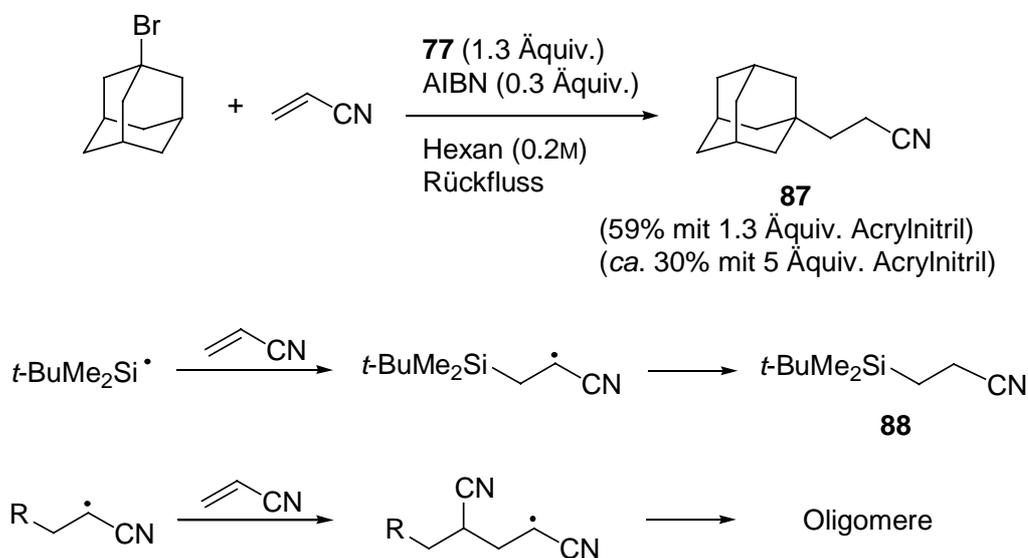
Auch die *Beckwith-Dowd*-Ringerweiterung [171] konnte mit Si-Reagens **77** problemlos durchgeführt werden. Umsetzung von Bromid **85** lieferte das ringerweiterte Cyclohexanon **86** in 49% Ausbeute.



Schema 24: 5-*exo*-Cyclisierung und *Beckwith-Dowd*-Ringerweiterung mit Si-Reagens **77**.

Intermolekulare radikalische Additionsreaktionen an Olefine mit Zinnhydriden müssen generell mit großen Überschüssen an Olefin und unter langsamer Zugabe des Zinnhydrids mittels Spritzenpumpentechnik durchgeführt werden [170]. Es zeigte sich, dass intermolekulare Additionsreaktionen mit Si-Reagens **77** weder eine spezielle Arbeitstechnik noch große Überschüsse an Olefin erfordern. So lieferte die Umsetzung von 1-Bromadamantan und Acrylnitril (1.3 Äquiv.) unter den Standardbedingungen (1.3 Äquiv. Si-Reagens **77**, 0.3 Äquiv. AIBN in siedendem Hexan) das Additionsprodukt **87** in 59% Ausbeute (Schema 25).

Bei der Durchführung der Reaktion mit fünf Äquivalenten Acrylnitril unter sonst identischen Bedingungen konnte das Produkt **87** hingegen nur in ca. 30% Ausbeute isoliert werden. Als Nebenprodukt wurde das Hydrosilylierungsprodukt **88** gebildet, welches sich nicht vom Produkt **87** abtrennen ließ. Es ist bekannt, dass Silylradikale ähnlich schnell mit Acrylnitril [166] wie mit tertiären Bromiden [42] reagieren. Große Überschüsse an Acrylnitril begünstigen somit die Bildung des Hydrosilylierungsproduktes **88** (Schema 25). Als weitere Nebenprodukte wurden Oligomere gebildet. Dies zeigt, dass die Reduktion von C-Radikalen mit Si-Reagens **77** viel langsamer verläuft als mit Bu_3SnH . Durch die in Kapitel 4 beschriebenen kinetischen Untersuchungen wurde dies bestätigt.

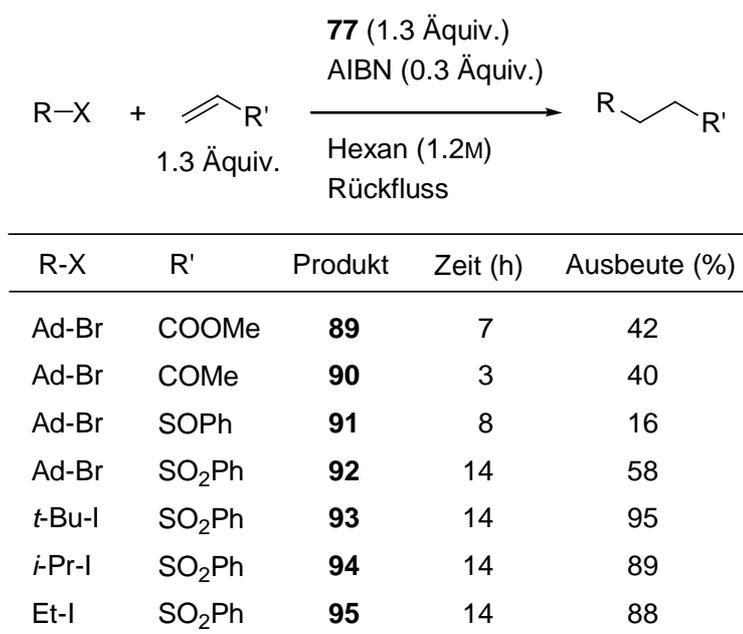


Schema 25: Addition von 1-Bromadamantan an Acrylnitril mit Si-Reagens **77**. Bei der Durchführung der Reaktion mit fünf Äquivalenten Acrylnitril entstehen in Nebenreaktionen Oligomere und das Hydrosilylierungsprodukt **88**.

Unter den optimierten Bedingungen wurden weitere Additionsreaktionen durchgeführt. Umsetzung von 1-Bromadamantan mit Methylacrylat (1.3 Äquiv.) führte zum Additionsprodukt **89** in 42% Ausbeute (Schema 26). Die analoge Umsetzung mit Methylvinylketon lieferte Produkt **90** in 40% Ausbeute. Phenylvinylsulfoxid erwies sich als schlechter Radikalakzeptor. Nach Umsetzung von 1-Bromadamantan mit diesem Derivat konnten nur 16% Additionsprodukt **91** isoliert werden. Mit Phenylvinylsulfon hingegen wurde das Additionsprodukt **92** in 58% erhalten.

Wie erwartet, erwiesen sich Iodide als bessere Radikalvorläufer für intermolekulare Additionsreaktion mit Si-Reagens **77**. Iodabstraktion durch Silylradikale

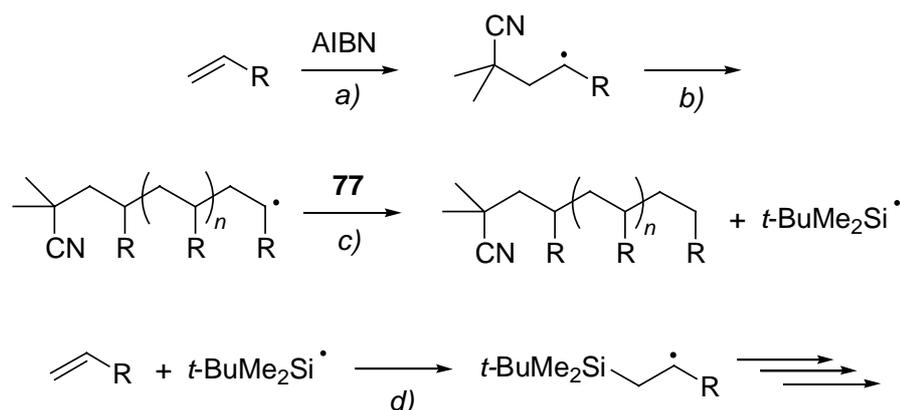
ist um *ca.* eine Größenordnung schneller als die entsprechende Bromabstraktion [42], was die Bildung von Hydrosilylierungsprodukten verhindert. Umsetzung von Phenylvinylsulfon mit *tert*-Butyliodid (\rightarrow **93**, 95%), Isopropyliodid (\rightarrow **94**, 89%) und Ethyliodid (\rightarrow **95**, 88%) führte in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Additionsprodukten.



Schema 26: Intermolekulare Additionen an Olefine mit Si-Reagens **77**. Ad = 1-Adamantyl.

3.4 Polymerisationsexperimente

Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, treten bei der intermolekularen Addition von Radikalen an Olefine oligomere Produkte auf. Wir vermuteten daher, dass sich Si-Reagens **77** mit AIBN als Initiator auch zur kontrollierten Durchführung von Polymerisationen eignen könnte. Ein durch Thermolyse von AIBN gebildetes Radikal addiert an ein Olefin und initiiert damit die Polymerisation (*Schema 27*, Schritt *a*). In Abwesenheit von Si-Reagens **77** wird das Kettenwachstum (Schritt *b*) durch zufällige Radikal-Radikal-Reaktionen abgebrochen, was zu einer breiten Verteilung der Polymer-Kettenlängen führt. In Anwesenheit von Si-Reagens **77** sollte hingegen die Terminierung einer Polymerkette durch Reduktion mit Si-Reagens **77** erfolgen (Schritt *c*). Dabei wird ein Silylradikal gebildet, welches durch Reaktion mit einem Monomeren eine weitere Polymerisation initiieren kann (Schritt *d*). Durch geeignete Wahl der Konzentration von Si-Reagens **77** sollte eventuell eine Kontrolle der Länge und der Molgewichtsverteilung des gebildeten Polymers möglich sein.



Schema 27: Kontrollierte radikalische Polymerisation mit Si-Reagens **77** und AIBN. a) Initiierung. b) Kettenwachstum. c) Terminierung einer Polymerkette. d) Kettenübertragung.

Als Beispiel wurde die Polymerisation von Styrol mit Si-Reagens **77** untersucht. Styrol wurde mit je einem Molprozent **77** und AIBN versetzt. Das Gemisch wurde entgast und während sechs Stunden auf 80 °C erhitzt. Das Polymerisat wurde anschließend mittels Gel-Permeations-Chromatographie analysiert. Über Polystyrol-Eichstandards wurden die zahlenmittlere Molmasse ($M_n = 8.0 \times 10^3$) und die Polydispersität (PD = 2.51) ermittelt¹¹ (Tabelle 2, Eintrag 1). Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt (86%). Das Kontrollexperiment ohne Si-Reagens **77** unter sonst identischen Bedingungen (Eintrag 2) ergab wie erwartet bei vollständigem Umsatz längere Polymere ($M_n = 1.29 \times 10^4$) mit einer breiteren Molgewichtsverteilung (PD = 5.01). Der gleiche Trend wurde bei Experimenten mit 0.50, 0.39, 0.28 und 0.16 Äquivalenten AIBN beobachtet. Zugabe von einem Molprozent **77** zum Reaktionsgemisch führte jeweils zu deutlich kürzeren Polymerketten mit engerer Molgewichtsverteilung im Vergleich zum jeweiligen Kontrollexperiment ohne Zugabe von **77** (Einträge 3 – 10). Interessanterweise wurden bei der Polymerisation mit 0.05 Äquiv. AIBN und 1 Äquiv. **77** längere Polymere bei höherem Umsatz

¹¹ Zahlenmittlere Molmasse (M_w), gewichtsmittlere Molmasse (M_n) und Polydispersität (PD) sind durch die nebenstehenden Formeln definiert [172]. Dabei ist n_i die Anzahl Teilchen mit der Molmasse M_i , m_i ist die Massenfraktion der Molmasse M_i .

PD ist ein Maß für die Molgewichtsverteilung: Für ein Polymer mit gleichen Kettenlängen (monodisperses Polymer) gilt definitionsgemäß PD = 1. Mit zunehmender Verteilungsbreite nimmt auch PD zu. Bei einer *Poisson*-Verteilung kann PD auch über die Varianz ν ausgedrückt werden.

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}$$

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$\text{PD} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{\nu}{(\nu - 1)^2}$$

erhalten (Eintrag 11) als beim entsprechenden Kontrollexperiment (Eintrag 12). Die Molgewichtsverteilung folgt indes dem allgemeinen Trend (PD = 2.08 mit 1% **77**; PD = 3.35 ohne **77**).

Die erzielten Polydispersitäten zeigen, dass eine gewisse Kontrolle der Polymerisation durch Si-Reagens **77** erfolgt. Im Gegensatz dazu wurde bei der Styrol-Polymerisation mit einem Molprozent Triethylsilan keinerlei Kontrolle der Kettenlänge beobachtet (Tabelle 2, Eintrag 13). Die Resultate sind jedoch bescheiden im Vergleich zu lebenden radikalischen Polymerisationen, bei denen Polydispersitäten von unter 1.2 erzielt werden können [173].

Eintrag	AIBN (mol%)	77 (mol%)	Umsatz (%)	M_n	PD
1	1.00	1	86	8.0×10^3	2.51
2	1.00	—	>95	1.29×10^4	5.01
3	0.50	1	86	1.96×10^4	2.08
4	0.50	—	>95	3.86×10^4	4.18
5	0.39	1	93	2.48×10^4	2.06
6	0.39	—	93	4.56×10^4	4.23
7	0.28	1	77	2.44×10^4	2.02
8	0.28	—	87	4.05×10^4	4.91
9	0.16	1	59	3.19×10^4	2.02
10	0.16	—	87	6.17×10^4	3.39
11	0.05	1	46	4.63×10^4	2.08
12	0.05	—	39	4.03×10^4	3.35
13	0.50	1% Et ₃ SiH	91	1.99×10^4	4.71

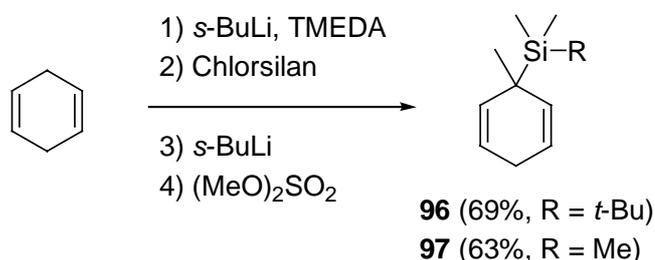
Tabelle 2: Umsatz, zahlenmittlere Molmasse (M_n) und Polydispersität (PD) der Polymerisation von Styrol (6 ml) mit variierenden Mengen AIBN und Silan **77** bei 80 °C (6 h).

3.5 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (2. Generation)

Obwohl die Cyclohexadiene **77** und **79** als effiziente Reagenzien in verschiedensten Radikalreaktionen eingesetzt werden konnten, erfüllt diese „erste Generation“ silylierter Cyclohexadiene nicht alle Bedingungen, die an breit anwendbare Reagenzien gestellt werden. Zur Herstellung der stabilsten Derivate **77** und **79**

wurden teure Silylchloride benötigt; das mit billigem Trimethylchlorsilan hergestellte Derivat **80** erwies sich als nicht stabil. Um dieses Problem zu lösen, und um den Effekt von Substituenten am Cyclohexadiengerüst auf die Reaktivität dieser Reagenzien zu untersuchen, wurden weitere Derivate von silylierten Cyclohexadienen hergestellt und als radikalische Reduktionsmittel getestet.

Woerpel stellte kürzlich silylierte Cyclohexadiene durch Deprotonierung von 1,4-Cyclohexadien mit *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) in Anwesenheit von TMEDA und anschließender Umsetzung mit Chlorsilanen her [174]. Nach dieser Methode hergestelltes 3-*tert*-Butyldimethylsilyl-1,4-cyclohexadien wurde ohne Aufarbeitung mit einem weiteren Äquivalent *s*-BuLi und Dimethylsulfat umgesetzt (Schema 28). Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass Cyclohexadien **96** als einziges Produkt gebildet wurde.¹² Nach Reinigung mittels Destillation konnte das Produkt **96** in 69% Ausbeute isoliert werden. Die analoge Synthese des Derivats **97** mit Trimethylchlorsilan als Silylierungsmittel gelang in 63% Ausbeute. Beide Derivate konnten über Monate bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Damit sind diese Verbindungen merklich stabiler als die entsprechenden Dimethoxyderivate **77** und **80**.

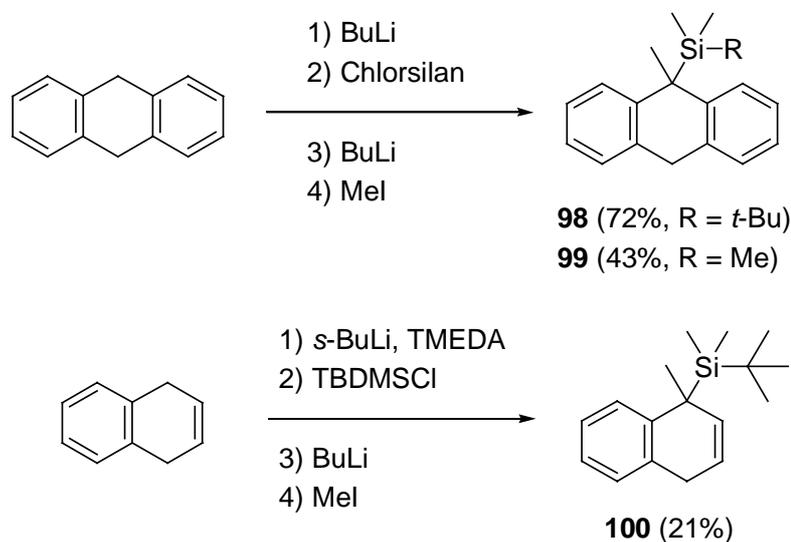


Schema 28: Eintopf-Synthese der silylierten Cyclohexadiene **96** und **97**.

Die gleiche Methode ließ sich auch mit 9,10-Dihydroanthracen und 1,4-Dihydronaphthalin anwenden. Zur Deprotonierung von 9,10-Dihydroanthracen mit BuLi musste kein Cosolvens verwendet werden. Das lithiierte Anthracenderivat wurde mit TBDMSCl silyliert und *in situ* mit BuLi und Methyljodid zum Derivat **98** umgesetzt (72%, Schema 29). Die Synthese des literaturbekannten Derivats **99** [176] wurde in Analogie durchgeführt. Das Naphthalinderivat **100** wurde nicht im Eintopf-Verfahren hergestellt. Das nach Silylierung mit *s*-BuLi/TMEDA und TBDMSCl

¹² Die vollständige Regioselektivität dieser Reaktion sowohl bei der Silylierung als auch bei der Methylierung ist erstaunlich. Im Gegensatz zu diesen Resultaten führte die Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien mit *s*-BuLi/TMEDA und Aldehyden als Elektrophilen zu Gemischen von regioisomeren Produkten [175].

erhaltene Produkt wurde isoliert und anschließend mit BuLi und Methylodid weiter zu **100** umgesetzt (21% über 2 Stufen). Die Ausbeute wurde nicht optimiert.



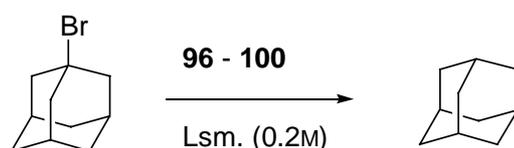
Schema 29: Synthese der benzannellierten Derivate **98** – **100**.

3.6 Silylierte Cyclohexadiene der 2. Generation als radikalische Reduktionsmittel

Zunächst wurden die silylierten Cyclohexadiene **96** und **97** als radikalische Reduktionsmittel getestet. Erste Reaktionen mit diesen Verbindungen verliefen jedoch enttäuschend. Umsetzung von 1-Bromadamantan unter den für die Reagenzien **77** – **80** optimierten Bedingungen (1.3 Äquiv. Si-Reagens **96**, 0.3 Äquiv. AIBN in siedendem Hexan) führte in nur 6% Ausbeute zum dehalogenierten Produkt (Schema 30, Eintrag 1). Durch Einsatz von zwei Äquivalenten Cyclohexadien **96** und einem Äquivalent AIBN konnte die Ausbeute an Adamantan nur auf 50% gesteigert werden (Eintrag 2). Die durch Thermolyse von AIBN gebildeten stabilisierten Radikale werden von **96** offensichtlich nur langsam reduziert, was die Initiierung mit AIBN ineffizient macht. Aus diesem Grund wurden weitere Initiatoren getestet.

Beim Einsatz von Di-*tert*-butylperoxid (0.3 Äquiv.) als Initiator und 2.0 Äquivalenten Cyclohexadien **96** konnte 1-Bromadamantan in Decan bei 140 °C in quantitativer Ausbeute dehalogeniert werden (Eintrag 3). Der Initiator Di-*tert*-butylhypodinitrit (*t*-BuON=NO*t*-Bu, TBHN) [177-179] dissoziiert wie Di-*tert*-butylperoxid zu hoch reaktiven *tert*-Butoxyradikalen, jedoch schon bei wesentlich tieferen Tem-

peraturen.¹³ Die Reduktion von 1-Bromadamantan mit diesem Initiator (0.3 Äquiv.) und Cyclohexadien **96** (1.3 Äquiv.) lief bei 70 °C bereits in weniger als einer Stunde quantitativ ab (Eintrag 4). Das Trimethylsilyl-substituierte Cyclohexadien **97** wurde ebenfalls als Reduktionsmittel mit den Initiatoren Di-*tert*-butylperoxid und TBHN getestet (Einträge 5 und 6). Mit beiden Initiatoren wurden hohe Ausbeuten erzielt.



Eintrag	Si-Reagens (Äquiv.)	Initiator (Äquiv.)	Reaktionsbedingungen	Ausbeute (%)
1	96 (1.3)	AIBN (0.3)	Hexan, 70 °C, 5 h	6
2	96 (2.0)	AIBN (1.0)	Hexan, 70 °C, 7.5 h	50
3	96 (2.0)	<i>t</i> -BuOO <i>t</i> -Bu (0.3)	Decan, 140 °C, 2.5 h	99
4	96 (1.3)	TBHN (0.3)	Hexan, 70 °C, 0.8 h	99
5	97 (2.0)	<i>t</i> -BuOO <i>t</i> -Bu (1.0)	Decan, 140 °C, 1.5 h	90
6	97 (2.0)	TBHN (1.0)	Hexan, 70 °C, 4 h	86
7	98	diverse Reaktionsbedingungen		0
8	99	diverse Reaktionsbedingungen		0
9	100 (1.3)	AIBN (0.3)	Hexan, 80 °C, 14 h	25

Schema 30: Dehalogenierung von 1-Bromadamantan mit den silylierten Cyclohexadienen **96** – **100**. TBHN = *tert*-Butylhypodinitrit (*t*-BuON=NO*t*-Bu). Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse unter Verwendung von Tetradecan als interner Standard bestimmt.

Auch mit den benzannelierten Derivaten **98** und **99** wurde versucht, Bromadamantan zu dehalogenieren. Nach Umsetzung von 1-Bromadamantan unter verschiedensten Bedingungen mit Dihydroanthracen **98** und den Initiatoren AIBN, Di-*tert*-butylperoxid oder TBHN konnte jedoch Adamantan mittels Gas-chromatographischer Analyse nicht nachgewiesen werden. Versuche mit **99** ergaben das gleiche Resultat. Die Anthracen-Derivate **98** und **99** sollten gute H-Donoren in radikalischen Reduktionen sein, da das dabei entstehende Radikal durch zwei

¹³ Bei 150 °C hat Di-*tert*-butylperoxid eine Halbwertszeit von einer Stunde [4,170]. TBHN zerfällt schon bei 65 °C mit $t_{1/2} = 29$ Minuten [178].

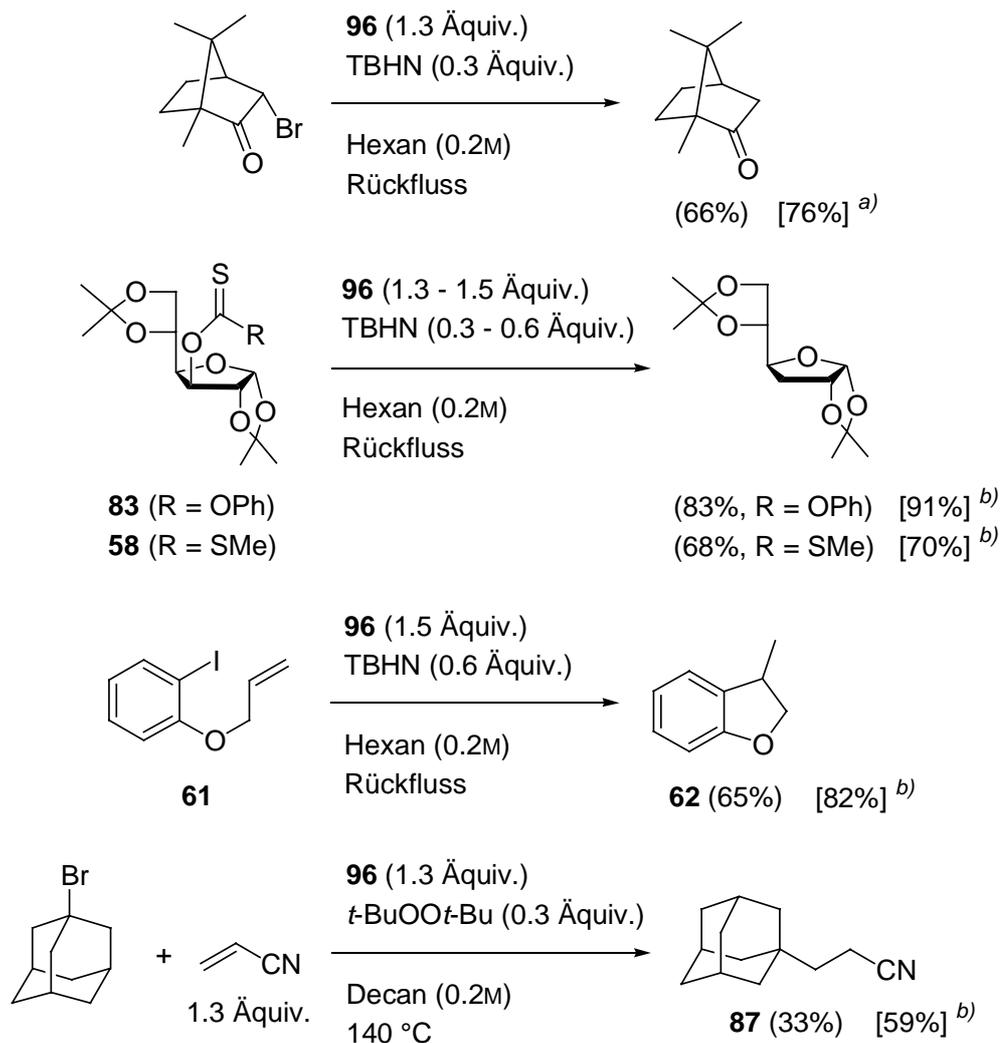
Phenylgruppen stabilisiert ist.¹⁴ Wir vermuteten daher, dass der Fragmentierungsschritt bei diesen Derivaten das Problem darstellt. Dies konnte später anhand von EPR-Studien belegt werden (siehe Abschnitt 4.2).

Die Reaktivität des Naphthalin-Derivats **100** sollte zwischen derjenigen von Cyclohexadien **96** und dem Anthracen-Derivat **98** liegen. Tatsächlich konnte die Reduktion von 1-Bromadamantan mit **100** (1.3 Äquiv.) und AIBN (0.3 Äquiv.) durchgeführt werden. Allerdings wurde dabei Adamantan nur in geringer Ausbeute gebildet (25%, *Schema 30*, Eintrag 9). Es wurden keine weiteren Experimente mit dem Derivat **100** durchgeführt.

Von den silylierten Cyclohexadienen der 2. Generation erwies sich das Derivat **96** in Kombination mit dem Initiator TBHN als optimales Reagens zur Reduktion von 1-Bromadamantan. Diese Kombination wurde deshalb auch bei den folgenden präparativen Radikalreaktionen angewendet (*Schema 31*). Mit 1.3 Äquiv. **96** und 0.3 Äquiv. TBHN konnte α -Brom-D-campher in 66% Ausbeute dehalogeniert werden. Die *Barton-McCombie*-Deoxygenierung von Phenylthionocarbonat **83** gelang unter den optimierten Bedingungen in 83% Ausbeute. Das entsprechende Methylxanthat **58** wurde in 68% Ausbeute deoxygeniert, wobei allerdings 1.5 Äquiv. Si-Reagens **96** und 0.5 Äquiv. TBHN eingesetzt wurden. Umsetzung von Iodid **61** führte zum Cyclisierungsprodukt **62** in 65% Ausbeute. Schließlich wurde eine intermolekulare Addition von Bromadamantan an Acrylnitril mit Cyclohexadien **96** und Di-*tert*-butylperoxid als Initiator bei 140 °C durchgeführt. Das Additionsprodukt **87** konnte aber nur in 33% Ausbeute isoliert werden.

In allen durchgeführten präparativen Reaktionen erwies sich das Cyclohexadien **96** als weniger effizientes Reagens als die in Abschnitt 3.1 eingeführten Methoxy-substituierten Derivate. Zum Vergleich sind in *Schema 31* die durchwegs besseren Ausbeuten aus den entsprechenden Reaktionen mit den Si-Reagenzien **77** bzw. **79** in eckigen Klammern angegeben.

¹⁴ Für unsubstituiertes 9,10-Dihydroanthracen wurde eine Bindungsdissoziationsenergie von 75 kcalmol⁻¹ berechnet [180].

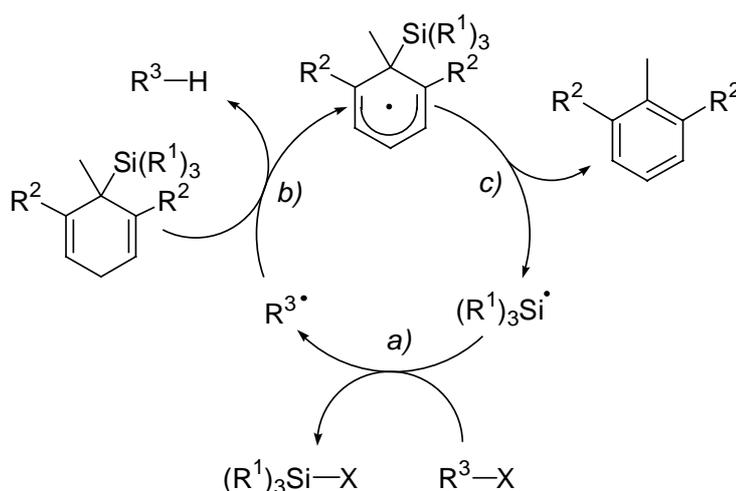


Schema 31: Präparative Radikalreaktionen mit Si-Reagens **96**. *a)* Ausbeute der entsprechenden Reaktion mit Si-Reagens **79** und AIBN. *b)* Ausbeute der entsprechenden Reaktion mit Si-Reagens **77** und AIBN.

4 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

In der Radikalchemie kommt dem Wissen über Kinetiken eine hohe Bedeutung zu. Dies gilt nicht nur für mechanistische Untersuchungen, sondern auch für die Synthesepfung von Radikalreaktionen. Für die Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen ist zumindest ein qualitatives Verständnis der Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Elementarreaktionen unabdingbar [170].

Schon bei der Reduktion eines Alkylhalogenids mit silylierten Cyclohexadienen sind drei Reaktionsschritte an der Kettenreaktion beteiligt (*Schema 32*). Für eine synthetisch brauchbare Reaktion müssen alle drei Schritte genügend schnell, d. h. schneller als Neben- und Kettenabbruchreaktionen ablaufen. Zur Kinetik der Reaktion von Silylradikalen mit Alkylhalogeniden und anderen Vorläufern zur Erzeugung von C-Radikalen (Schritt *a*) liegen bereits viele Daten vor [41,42,67,84,166]. Kinetische Daten zu Schritt *b* (Reduktion von C-Radikalen mit silylierten Cyclohexadienen) sollten mittels Konkurrenzkinetik-Experimenten zugänglich sein. Diese Resultate sind in Abschnitt 4.1 dargestellt. Qualitative Resultate aus EPR-Untersuchungen zu Schritt *c* (Fragmentierungsschritt) finden sich in Abschnitt 4.2.

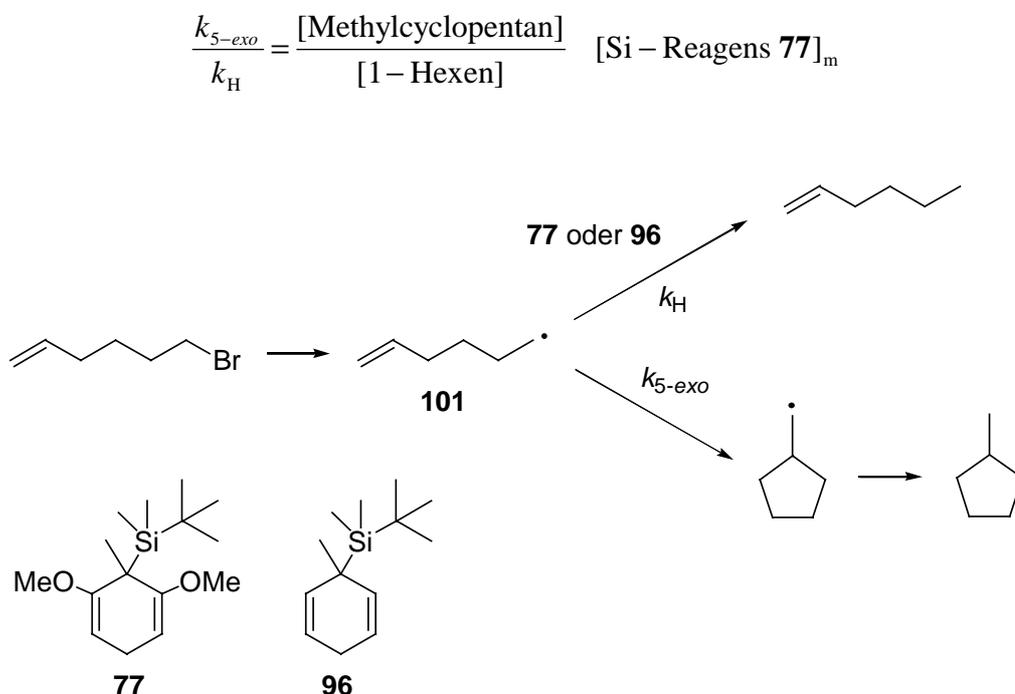


Schema 32: Kettenreaktion bei der Reduktion eines Alkylhalogenids R^3-X zu R^3-H . *a)* Halogenabstraktion. *b)* Reduktionsschritt. *c)* Fragmentierungsschritt.

4.1 Kinetik der Reduktion von C-Radikalen mit silylierten Cyclohexadienen

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion eines primären C-Radikals durch die Si-Reagenzien **77** und **96** wurden mittels Konkurrenzkinetik-Experimenten [181] bestimmt. Als ‚radical clock‘ wurde die Cyclisierung des Radikals **101** gewählt [70,182]. Dazu wurde in mehreren Ansätzen 6-Brom-1-hexen mit Si-Reagens **77** (5 bis 10 Äquiv.) und AIBN (0.5 Äquiv.) in Tetradecan (0.2M) gelöst und auf 70 °C erhitzt (Schema 33). Nach 20 bis 60 Minuten (16 bis 99% Umsatz) wurde die Reaktion abgebrochen. Die Ausbeute und das Verhältnis der Produkte 1-Hexen und Methylcyclopentan wurden mittels Gas-chromatographischer Analyse bestimmt, wobei Decan als interner Standard verwendet wurde.

Da die Reaktion jeweils mit großem Überschuss an Si-Reagens **77** durchgeführt wurde, kann der bimolekulare Reduktionsschritt mit einer Kinetik *pseudo*-erster Ordnung behandelt werden. Aus dem Verhältnis der beiden Produkte, der durchschnittlichen Konzentration des Reagenses **77** während der Reaktion und aus der bekannten Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung ($k_{5-exo} = 1.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei 70 °C [70]) kann k_H direkt berechnet werden.



Schema 33: Konkurrenzkinetik-Experiment zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_H mit Radikal **101** als ‚radical clock‘. Die Geschwindigkeitskonstante k_{5-exo} für die Cyclisierung von Radikal **101** beträgt $1.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei 70 °C [70].

Als Mittelwert über die einzelnen Experimente wurde für die Reduktion des primären Radikals **101** durch Si-Reagens **77** die Geschwindigkeitskonstante $k_H = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt.

Die Experimente wurden mit Cyclohexadien **96** als Reduktionsmittel und TBHN als Initiator wiederholt. Für die Reduktion mit diesem Derivat wurde eine Geschwindigkeitskonstante $k_H = 7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 70 °C ermittelt. Zum Vergleich sind in *Tabelle 3* analoge Literaturwerte für weitere Cyclohexadiene angegeben.

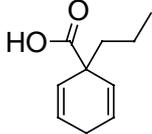
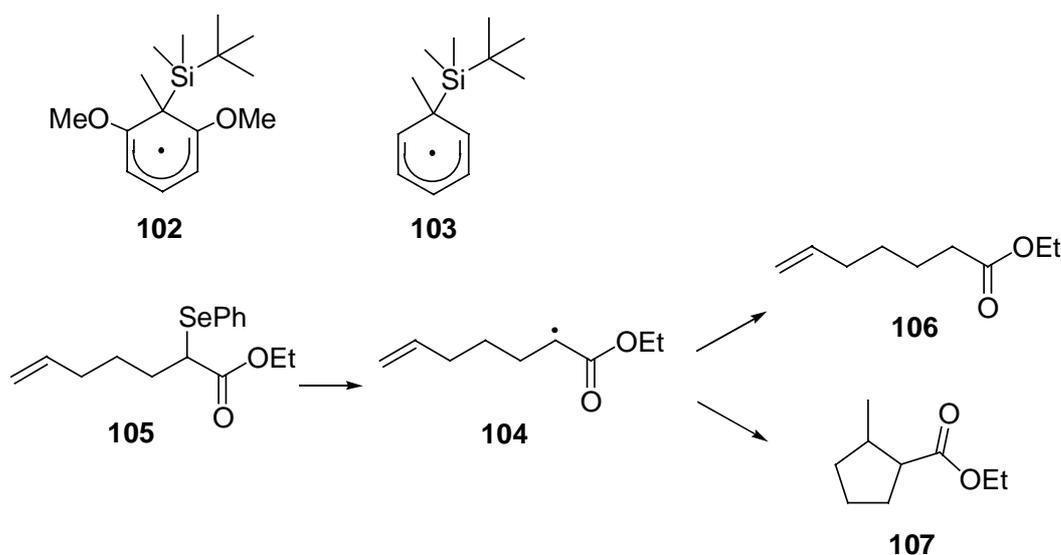
Cyclohexadien	Radikal	Temp. (° C)	$k_H (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
77	101	70	1×10^5
96	101	70	7×10^4
	101	50	2.3×10^4 ^{a)}
	Et [•]	27	5.8×10^4 ^{b)}
	Pr [•]	27	0.8×10^4 ^{c)}

Tabelle 3: Geschwindigkeitskonstanten k_H der Reaktion der Si-Reagenzien **77** und **96** mit Radikal **101**. Zum Vergleich sind die entsprechenden Konstanten für weitere Cyclohexadiene aufgeführt. a) Ref. [44]. b) Ref. [183]. c) Ref. [109].

Die ermittelten Werte zeigen, dass die H-Übertragungen von silylierten Cyclohexadienen langsame Prozesse sind. Si-Reagens **77** reagiert ca. 50-mal langsamer mit primären C-Radikalen als Bu_3SnH , 10-mal langsamer als $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und praktisch ebenso schnell wie Bu_3GeH (vgl. *Tabelle 1*, S. 13).

Wie erwartet, erwies sich die Reduktion mit Si-Reagens **96** als langsamer als mit dem Dimethoxy-Derivat **77**. Hingegen erstaunt der kleine Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten, zumal die beiden Derivate bei präparativen Reaktionen beträchtliche Unterschiede in ihrer Reaktivität zeigten. Wir vermuteten, dass polare Effekte für diese Unterschiede verantwortlich sind. Durch die beiden Methoxy-Substituenten hat das aus Si-Reagens **77** gebildete Radikal **102** im Vergleich zum unsubstituierten Radikal **103** *nukleophilen* Charakter, was die Reduktion von elektro-

philen C-Radikalen erleichtern sollte (Schema 34). In der Tat erwies sich Si-Reagens **96** vor allem bei der Reduktion von elektrophilen C-Radikalen als schlechtes Reduktionsmittel.¹⁵ Um dies zu verifizieren, wurden weitere kinetische Untersuchungen mit dem elektrophilen Radikal **104** als ‚radical clock‘ durchgeführt. Selenid **105** wurde in Analogie zu den oben beschriebenen Experimenten mit den Si-Reagenzien **77** bzw. **96** bei 70 °C in Hexan umgesetzt. Mittels Gas-chromatographischer Analyse wurde das Verhältnis der Produkte **106** und **107** bestimmt, wobei Tetradecan als interner Standard verwendet wurde. Aus dem Produktverhältnis und der bekannten Cyclisierungsgeschwindigkeit $k_{5-exo} = 1.28 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei 70 °C von Radikal **104** [184] wurde k_H abgeschätzt. Erste Resultate zeigen, dass das Radikal **104** von Si-Reagens **77** ca. halb so schnell reduziert wird wie ein primäres C-Radikal. Si-Reagens **96** dagegen reduziert Radikal **104** ca. 9-mal langsamer als ein primäres C-Radikal. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_H sind allerdings weitere Experimente notwendig.



Schema 34: Konkurrenzkinetik-Versuche mit dem elektrophilen Radikal **104** als ‚radical clock‘.

¹⁵ Ein Beispiel für diesen Effekt sind die Versuche mit AIBN als Initiator (vgl. Abschnitt 3.6). Die durch Thermolyse von AIBN entstehenden elektrophilen Cyanopropyl-Radikale konnten Radikalreaktionen mit Si-Reagens **77** effizient initiieren. Die AIBN-Initiierung von Reaktionen mit Si-Reagens **96** war indes ineffizient.

4.2 Kinetik der Fragmentierung eines Silylradikals aus silylierten Cyclohexadienylradikalen

Zur Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens von silylierten Cyclohexadienen wurden EPR-Experimente in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. J. C. Walton* an der University of St. Andrews (UK) durchgeführt. Im Folgenden sind diese Resultate dargestellt.

Si-Reagens **77** wurde mit Di-*tert*-butylperoxid in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Die Lösungen wurden entgast und direkt in der Messzelle eines EPR-Spektrometers bei verschiedenen Temperaturen mit ungefiltertem Licht einer 500 W Hochdruck-Natriumdampfampe bestrahlt.

Das EPR-Spektrum in Propan bei 102 K zeigt als Folge von ausgefallenen Feststoffen breite Signale (*Abbildung 5*, Spektrum *a*). Im Spektrum sind Signale sichtbar, die im Folgespektrum bei 145 K nicht mehr vorhanden sind. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Signale von Cyclohexadienylradikal **102** stammen; für eine Zuordnung ist aber die Auflösung des Spektrums zu gering. Bei 145 K besteht das EPR-Spektrum hauptsächlich aus sieben breiten Signalen mit einem Abstand von 6.4 G (Spektrum *b*). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um das Spektrum des Silylradikals $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$. Der Abstand der Signale ist in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten EPR-Spektrum des Trimethylsilylradikals, das eine Hyperfeinkopplung zu den Methylprotonen von $a = 6.3$ G aufweist [185]. Bei 315 K zeigt das EPR-Spektrum sieben scharfe Signale mit einer Hyperfeinkopplung von 20 G (in Spektrum *c* sind davon die mittleren fünf Signale gezeigt). Diese Struktur ist vereinbar mit dem silylierten Ketylradikal **108** (*Abbildung 4*). Bei der Photolyse von Di-*tert*-butylperoxid werden stets geringe Mengen Aceton gebildet. Durch die schnelle Addition von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ an Aceton entsteht schließlich Radikal **108** [41].

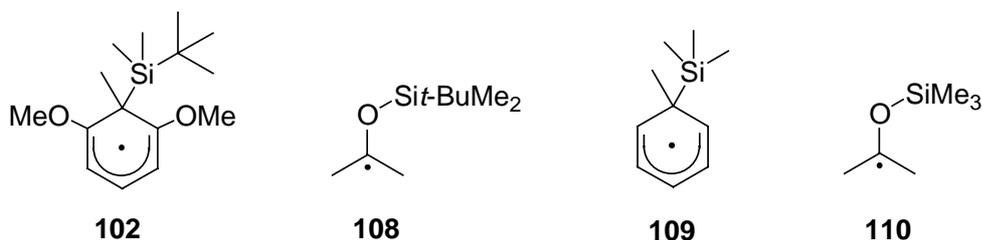


Abbildung 4.

Da auch bei der tiefsten mit der verwendeten Apparatur erreichbaren Temperatur (102 K) kein eindeutiges Spektrum von Radikal **102** erhalten werden konnte,

ist die Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung von Radikal **102** nicht über eine *steady state*-Approximation zugänglich. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich konnten nur die EPR-Spektren des Fragmentierungsprodukts $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ oder des Aceton-Addukts **108** erhalten werden. Dies zeigt, dass die Fragmentierung von Cyclohexadienylradikal **102** selbst bei 102 K sehr schnell abläuft.

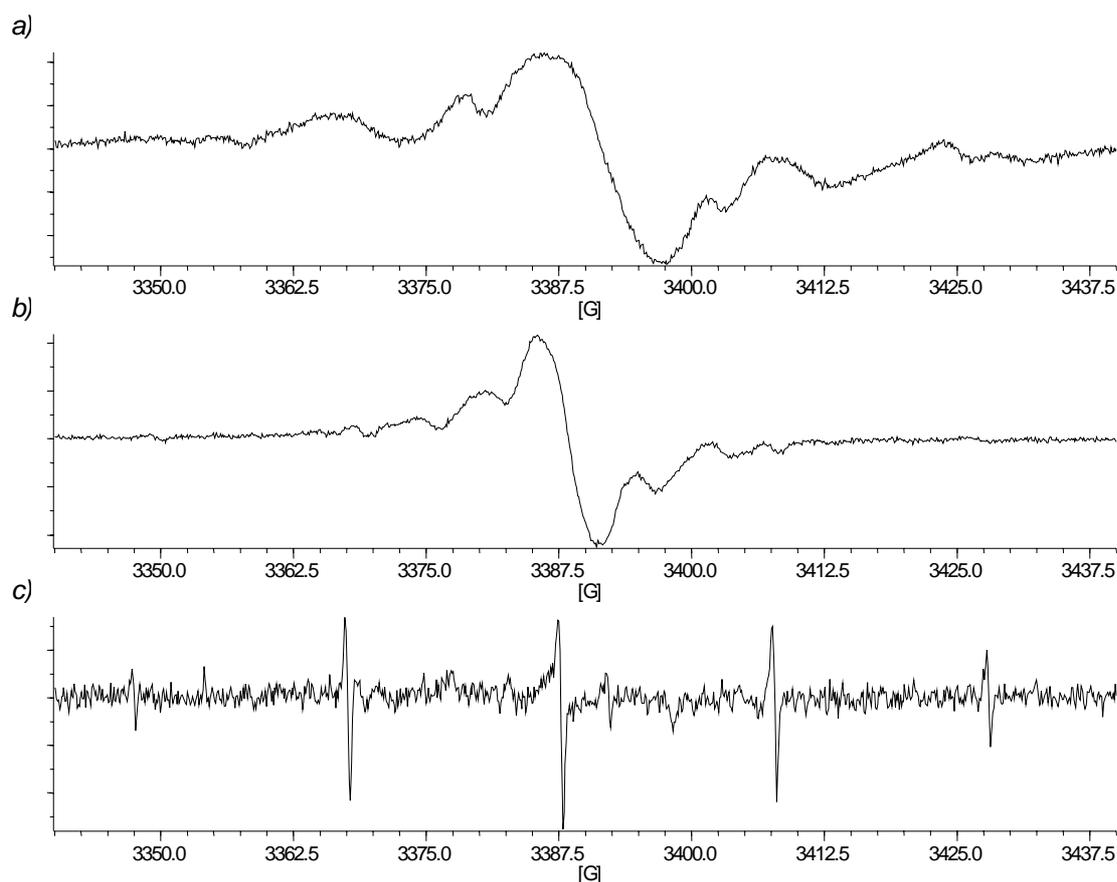


Abbildung 5: EPR-Spektren, die durch Belichtung von Si-Reagens **77** und Di-*tert*-butylperoxid bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. *a)* Spektrum bei 102 K in Propan als Lösungsmittel. *b)* Spektrum bei 145 K in Propan als Lösungsmittel. *c)* Spektrum bei 315 K in reinem Di-*tert*-butylperoxid.

In gleicher Weise wurde das silylierte Cyclohexadien **97** untersucht. Die durch Belichtung von Cyclohexadien **97** und Di-*tert*-butylperoxid gebildeten Radikale wurden mittels EPR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen detektiert (**Abbildung 6**). Im Temperaturbereich zwischen 150 und 260 K konnte das Spektrum des Cyclohexadienylradikals **109** erhalten werden (Spektrum *a*). Eine Simulation mit für Cyclohexadienylradikale typischen Hyperfeinkopplungen $a(1\text{H}) = 12.45$, $a(2\text{H}) = 8.4$ und $a(2\text{H}) = 2.4$ G ist mit diesem Spektrum in guter Übereinstimmung (**Abbildung**

6b) [162,186]. Bei höheren Temperaturen wurde das Spektrum von Radikal **109** schwach (Spektrum c) und ging ab 360 K zum Spektrum des Adduktradikals **110** aus $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ und Aceton über (Spektren d und e), ohne dass dazwischen Signale von $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ selbst erhalten werden konnten.

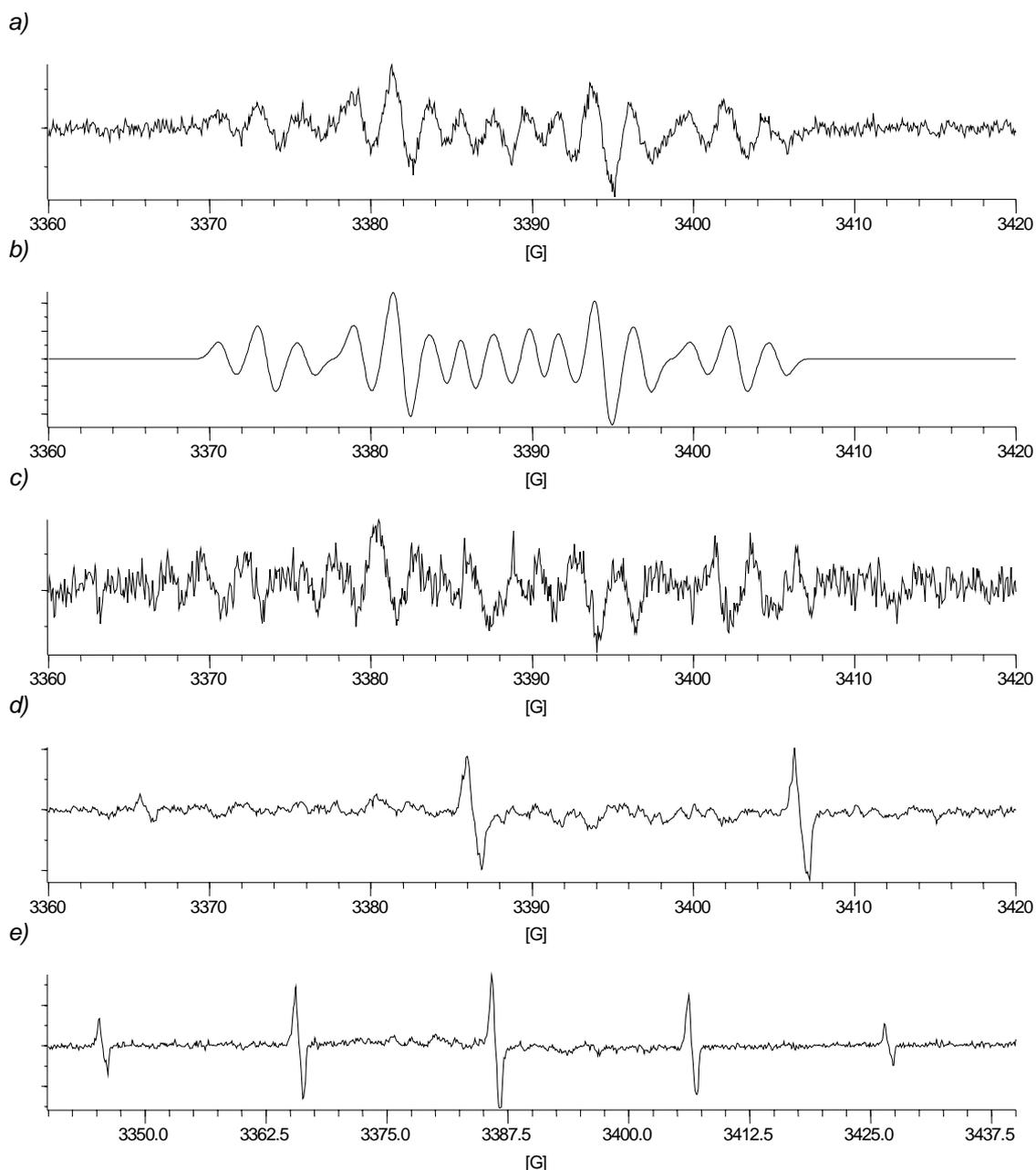


Abbildung 6: EPR-Spektren, die durch Belichtung von Si-Reagens **97** und Di-*tert*-butylperoxid bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. a) Spektrum bei 250 K. b) Simulation mit $a(1\text{H}) = 12.45$, $a(2\text{H}) = 8.4$ und $a(2\text{H}) = 2.4$ G. c) Spektrum bei 350 K. d) Bei 360 K. e) Bei 370 K.

Das Fragmentierungsverhalten von Radikal **109** zeigt beträchtliche Unterschiede im Vergleich zum Radikal **102**. Im Temperaturbereich zwischen 105 und 260 K wurde ausschließlich das Spektrum von Radikal **109** erhalten. Erst ab 360 K zeigen die Spektren das Adduktradikal **110** von $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ an Aceton. Die Fragmentierung von Radikal **109** findet demnach bei mehr als 200 K höheren Temperaturen statt als die Fragmentierung des Methoxy-substituierten Radikals **102**!

Analoge Experimente wurden mit dem benzannellierten Si-Derivat **99** durchgeführt (Abbildung 7). Im Temperaturbereich zwischen 240 und 360 K wurde jeweils das gleiche EPR-Spektrum erhalten. Vermutlich handelt es sich um das Spektrum von Radikal **111**; eine eindeutige Zuordnung konnte allerdings wegen der schwachen Intensität der Signale nicht vorgenommen werden. Es wurden jedoch bis 360 K keine Signale von $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ oder des Aceton-Addukts **110** gefunden. Die Fragmentierung des Radikals **111** scheint deshalb sehr langsam zu sein und erst bei Temperaturen über 360 K stattzufinden.

Im Gegensatz dazu konnte bei Belichtung des Naphthalinderivats **100** in Di-*tert*-butylperoxid ab ca. 340 K die Bildung von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ beobachtet werden. Die Fragmentierung von Radikal **112** beginnt damit im gleichen Temperaturbereich wie die Fragmentierung des Cyclohexadienylradikals **109**.

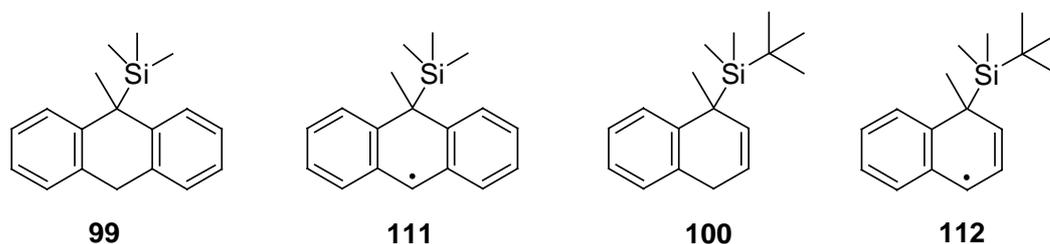


Abbildung 7.

Die Resultate aus den kinetischen Untersuchungen lassen folgende Schlüsse zu: Die H-Abstraktion vom Dimethoxy-substituierten Cyclohexadien **77** ist im Vergleich zu Bu_3SnH langsam. Deshalb sind Reaktionen mit diesem Derivat bei Temperaturen unter 80 °C ineffizient. Hingegen ist die anschließende Fragmentierung eines Silylradikals schon bei -170 °C ein schneller Prozess.

Die H-Abstraktion vom unsubstituierten Cyclohexadien **96** ist noch etwas langsamer als mit **77**, wobei die Unterschiede bei der Reduktion von elektrophilen Radikalen am größten sind. Im Vergleich zu **77** ist der Fragmentierungsschritt bei den unsubstituierten Derivaten **96** und **97** viel langsamer. Erst bei ca. 80 °C konnten

mittels EPR-Spektroskopie die Folgeprodukte der Fragmentierung detektiert werden.

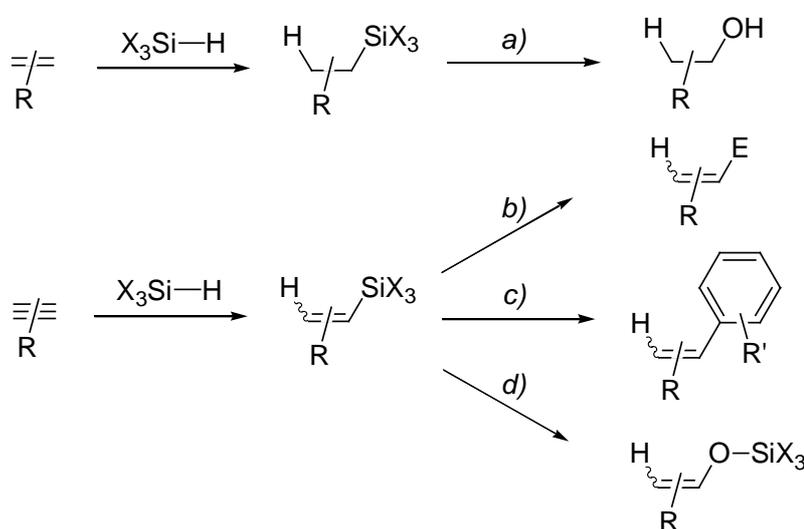
Die H-Abstraktion der benzannelierten Derivate **99** und **100** wurde nicht untersucht, sollte aber dank der Stabilisierung der dabei gebildeten Radikale durch die Phenylgruppen schnell ablaufen.¹⁶ Für das Anthracenderivat **99** konnte mittels EPR bis 90 °C keine Fragmentierung festgestellt werden. Hingegen wurden für das Naphthalinderivat **100** ab ca. 80 °C Folgeprodukte der Fragmentierung detektiert.

¹⁶ Für die Reaktion von 9,10-Dihydroanthracen mit *tert*-Butoxylradikalen wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{H}} = 3.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 21 °C gemessen [187]. Die entsprechende Reaktion mit 1,4-Cyclohexadien ist mit $k_{\text{H}} = 3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei gleicher Temperatur etwas langsamer.

5 HYDROSILYLIERUNGEN

5.1 Einleitung

Die Addition von Silanen X_3Si-H an eine π -Bindung wird als Hydrosilylierung bezeichnet. Als Substrate dienen dabei meist Olefine oder Acetylene, aber auch die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen und anderen funktionellen Gruppen wurde beschrieben. Seit ihrer Entdeckung vor fünfzig Jahren [188-190] hat sich die Hydrosilylierung als eine der wichtigsten Methoden zur Knüpfung von Kohlenstoff-Silicium-Bindungen etabliert [191-194]. Die große Bedeutung dieser Reaktion in der organischen Synthese liegt vor allem in der weiteren Funktionalisierung der Hydrosilylierungsprodukte (*Schema 35*). Dieser Abschnitt gibt eine Übersicht über verschiedene Methoden und Anwendungen der Hydrosilylierungsreaktion.

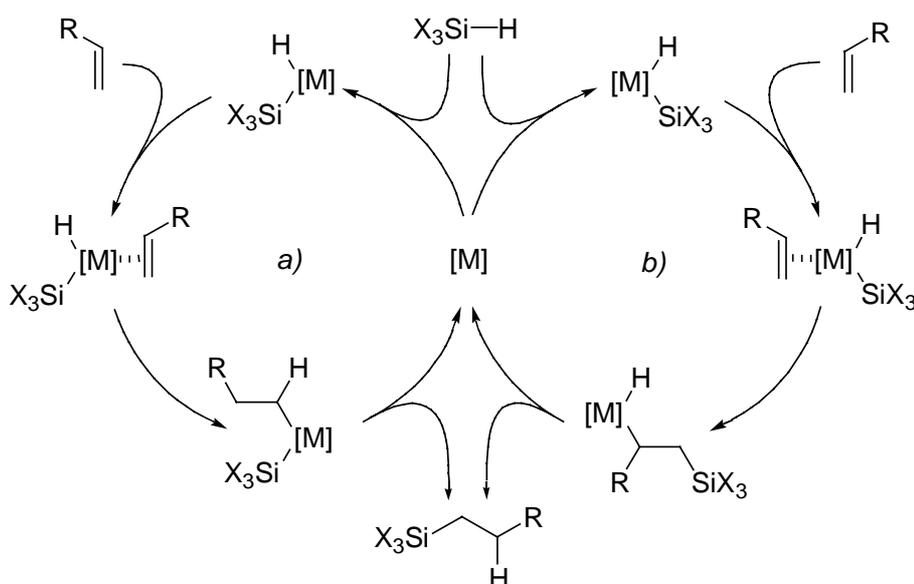


Schema 35: Schematische Darstellung der Hydrosilylierung von Olefinen und Acetylenen mit einigen präparativ nützlichen Folgereaktionen. *a)* Tamao-Fleming-Oxidation [195]. *b)* Substitution mit Elektrophilen [196]. *c)* Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit Aryliodiden (*Hiyama-Kupplung*) [197]. *d)* Oxidation zu Silylenolethern [196]. Die Folgereaktionen *a) – d)* laufen alle unter Retention der Konfiguration ab.

5.1.1 Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung

In den fünfziger Jahren testete *Speier* verschiedene Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren zur Hydrosilylierung von terminalen Olefinen mit Dichlormethylsilan [198]. Als aktiver Katalysator erwies sich Hexachloroplatinat (H_2PtCl_6). Mit nur 5×10^{-8} Mol H_2PtCl_6 pro Mol Olefin konnten Hydrosilylierungsprodukte in über 80% Ausbeute erhalten werden. Seither wurden unzählige Übergangsmetallkomplexe beschrieben, die erfolgreich als Katalysatoren für Hydrosilylierungen von Olefinen und Acetylenen eingesetzt werden können [192-194]. Das größte Anwendungsspektrum haben dabei Platin- und Rhodiumkomplexe gefunden.

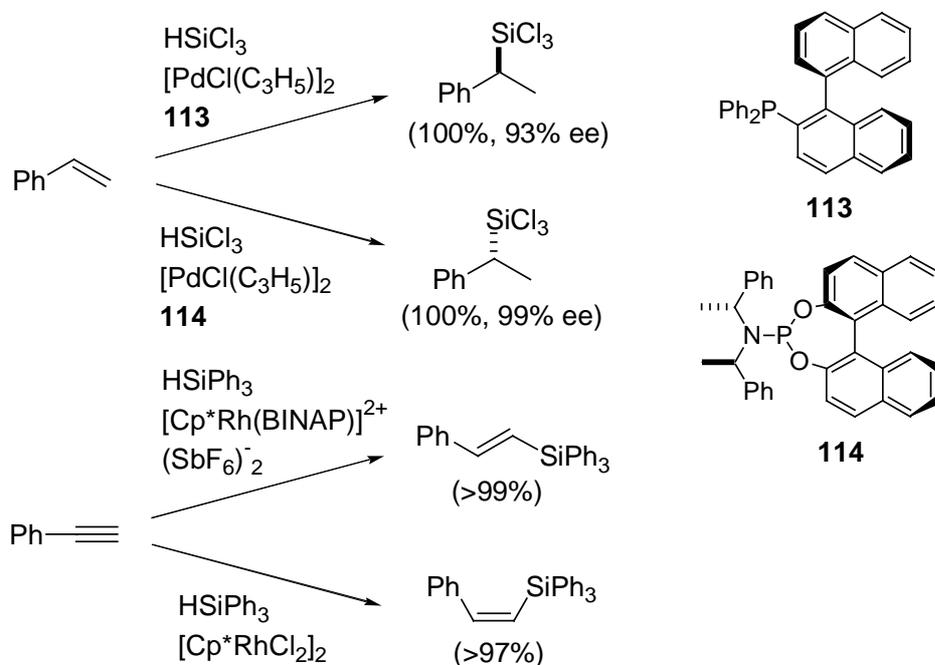
Der noch heute akzeptierte Mechanismus für die Platin-katalysierte Hydrosilylierung wurde 1965 von *Chalk* und *Harrod* formuliert (*Schema 36*, Zyklus *a*) [199]. In einem ersten Schritt erfolgt oxidative Addition eines Silans $\text{X}_3\text{Si-H}$ an einen koordinativ ungesättigten Pt-Komplex. Durch Hydroplatiniierung des Olefins entsteht anschließend ein Pt-Alkylkomplex. Reduktive Eliminierung führt schließlich zum Hydrosilylierungsprodukt und regeneriert den Katalysator. Für die Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung wurde ein modifizierter Mechanismus postuliert (*Schema 36*, Zyklus *b*) [200]. In den durch oxidative Addition eines Silans gebildeten Rhodiumkomplex wird ein Olefin nicht in die Rh-H-, sondern in die Rh-Si-Bindung eingeschoben. Ähnliche Mechanismen werden für die Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung von Acetylenen angenommen [201].



Schema 36: Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung. *a)* Mechanismus nach *Chalk* und *Harrod* für $M = \text{Platin}$. *b)* Modifizierter *Chalk-Harrod*-Mechanismus für $M = \text{Rhodium}$. Für eine Übersicht über weitere mechanistische Untersuchungen siehe Ref. [194].

Im Allgemeinen führen Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungen bevorzugt zu anti-Markovnikov-Produkten. Durch die Vielzahl verwendeter Übergangsmetallkomplexe in unterschiedlichen Oxidationsstufen ist es jedoch schwierig, ein einheitliches Bild der zu erwartenden Regio- und Stereoselektivitäten der Reaktion zu zeichnen [192]. Insbesondere durch die Wahl der Liganden kann die Reaktivität der Katalysatoren maßgeschneidert werden. Komplexe mit chiralen Liganden bieten zudem die Möglichkeit, enantioselektive Hydrosilylierungen durchzuführen [202]. Zur Illustration sind in *Schema 37* zwei kürzlich publizierte Beispiele für hoch enantioselektive Pd-katalysierte Hydrosilylierungen mit Phosphin **113** [203] und Phosphoramidit **114** [204] als Liganden dargestellt.

Bei der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung von Alkinen entstehen durch *syn*-Addition hauptsächlich *trans*-Vinylsilane. Mit einigen Rhodiumkatalysatoren können aber auch stereoselektiv *cis*-Vinylsilane erhalten werden [205]. Je ein Beispiel zur *cis*- respektive *trans*-selektiven Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit unterschiedlichen Rhodiumkatalysatoren ist in *Schema 37* dargestellt [206]. Kürzlich wurde von *Trost* berichtet, dass auch die Regioselektivität der Hydrosilylierung von terminalen Alkinen durch den Katalysator umgekehrt werden kann [207]. Mit Rutheniumkomplexen als Katalysatoren konnten terminale Alkine selektiv zu den entsprechenden *Markovnikov*-Produkten hydrosilyliert werden.

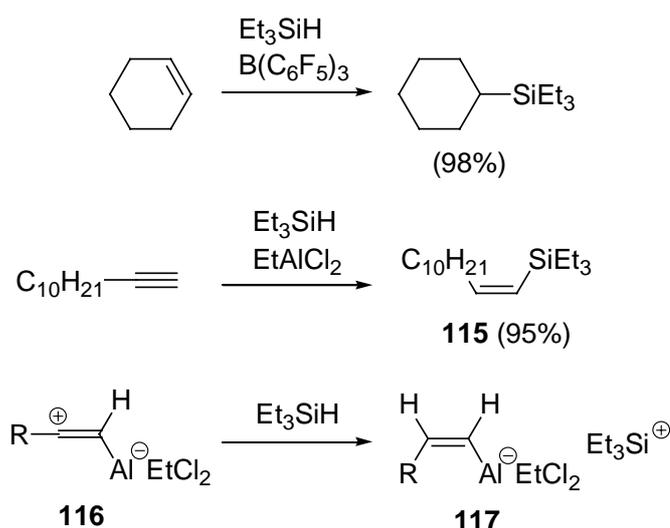


Schema 37: Enantioselektive Hydrosilylierung von Styrol mit chiralen Palladiumkomplexen und diastereoselektive Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Rhodiumkomplexen. BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl. Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

5.1.2 Lewis-Säure-katalysierte Hydrosilylierung

1985 berichteten *Oertle* und *Wetter* über die Hydrosilylierung von tetrasubstituierten Olefinen mit Dimethylchlorsilan und Aluminiumtrichlorid (AlCl_3) als Katalysator [208]. Als Mechanismus schlugen sie eine Hydroaluminierung durch eine intermediär gebildete H-Al-Spezies gefolgt von Ummetallierung auf Silicium vor. *Yamamoto* zeigte aber, dass die AlCl_3 -katalysierte Hydrosilylierung von Olefinen unter *anti*-Addition abläuft, was mit diesem Mechanismus nicht vereinbar ist [209]. Wahrscheinlicher ist eine Aktivierung des Silans durch teilweise oder vollständige Hydridübertragung zu AlCl_3 . Die positiv polarisierte Silylgruppe greift anschließend die C=C-Bindung an, was zu einem stabilisierten β -Silylcarbeniumion führt. Das Produkt wird schließlich durch Hydridübertragung von einem Aluminiumhydrid oder vom Silan gebildet [209,210].

In jüngster Zeit hat die Hydrosilylierung mit Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) als Katalysator einige Aufmerksamkeit erlangt. Es wurde gezeigt, dass diese *Lewis*-Säure die Hydrosilylierung von Olefinen [211], aber auch von Carbonylverbindungen [212] und Iminen [213] sehr effizient katalysiert. Als Beispiel ist die Hydrosilylierung von Cyclohexen mit Triethylsilan in Gegenwart von 5 Molprozent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in *Schema 38* dargestellt. Es wird angenommen, dass die katalytische Wirkung dieser *Lewis*-Säure wie im Fall von AlCl_3 auf der Erzeugung eines Silyleniumions durch Hydridabstraktion beruht.



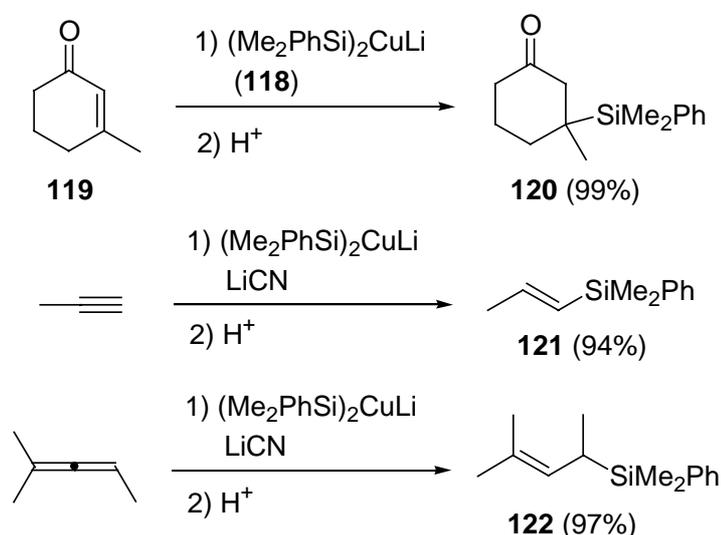
Schema 38: Lewis-Säure-katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen.

Über *Lewis*-Säure-katalysierte Hydrosilylierungen von Acetylenen wurde schon in den achtziger Jahren berichtet [214]. *Yamamoto* zeigte, dass Acetylene mit

Triethylsilan in Gegenwart von *Lewis*-Säuren wie AlCl_3 oder Ethylaluminiumdichlorid (EtAlCl_2) *anti*-Hydrosilylierung eingehen [215,216]. Beispielsweise konnte 1-Dodecin regio- und stereoselektiv zum *cis*-Vinylsilan **115** umgesetzt werden. Als Mechanismus wurde der Angriff von EtAlCl_2 an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zum zwitterionischen Intermediat **116** vorgeschlagen [216]. Durch anschließende Hydridübertragung von Triethylsilan entsteht der At-Komplex **117**. Ummetallierung führt schließlich unter Regeneration des Katalysators zum Produkt **115**.

5.1.3 Addition von Silicium-Nukleophilen an ungesättigte Verbindungen

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Hydrosilylierungsprodukten ist die Addition von Silylanionen an elektrophile π -Bindungen mit anschließender Protonierung. *Still* führte Additionen von Trimethylsilyllithium an α,β -ungesättigte Ketone in Gegenwart von HMPT durch [217]. *Fleming* verbesserte dieses System, indem er das einfacher herzustellende Dimethylphenylsilyllithium zu den entsprechenden Silylcupraten [218,219] oder Silylzinkaten [220] ummetallierte. Mit Silylcuprat **118** konnte zum Beispiel Enon **119** in quantitativer Ausbeute zum β -Silylketon **120** umgesetzt werden (*Schema 39*) [219].

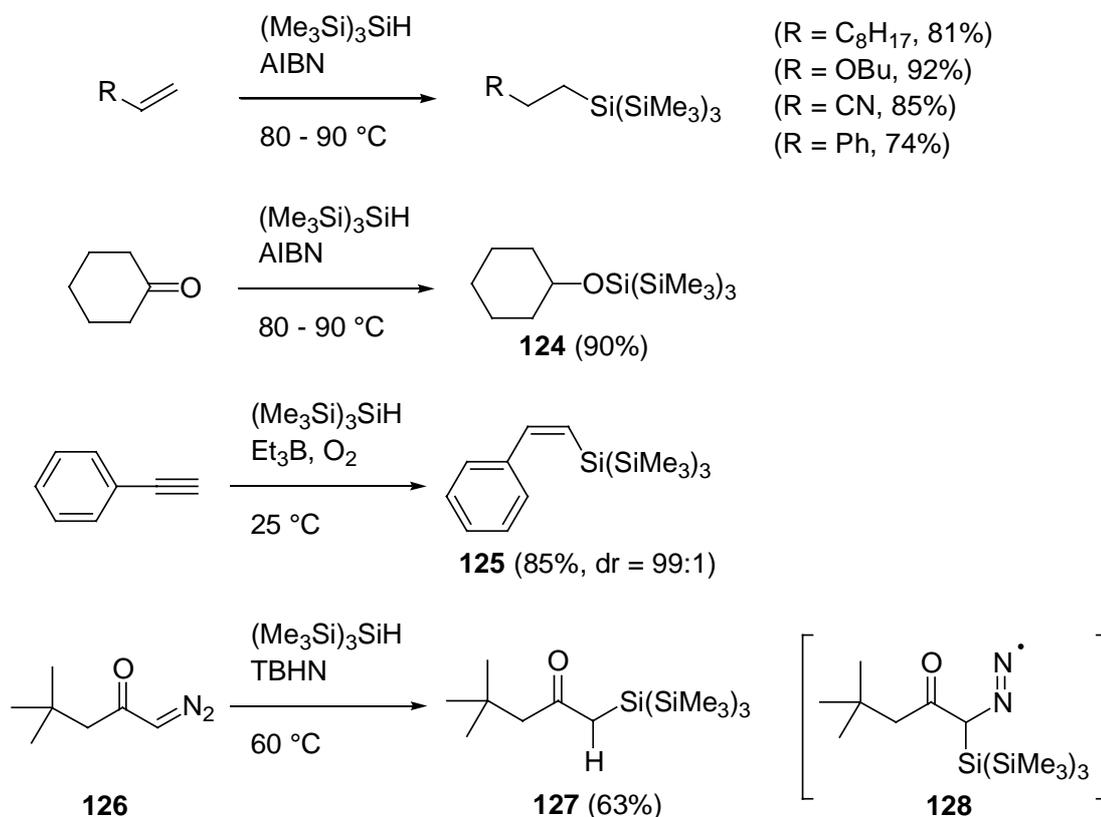


Schema 39: Hydrosilylierung durch Addition von Silylcupraten an elektrophile π -Bindungen nach *Fleming*.

Mit Silylcupraten können auch Acetylene regio- und stereoselektiv hydrosilyliert werden [221]. Die Umsetzung von Methylacetylen mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$ und anschließende Hydrolyse führte in 94% Ausbeute zum *trans*-konfigurierten

Vinylsilane nur in schlechten Ausbeuten [227] mit leichter Bevorzugung der *cis*-Isomeren [228].

Radikalische Hydrosilylierungen mit Silanen wie Methylchlorosilan [189], Triethoxysilan [224], Dichlorsilan [229] oder Triethylsilan [224,230] gelangen nicht oder nur in bescheidenen Ausbeuten. Wie in Abschnitt 1.2 gezeigt wurde, sind Silane schlechte radikalische Reduktionsmittel, was auch bei dieser Reaktion zu ineffizienten Radikalketten führt. Hingegen sollten Silane mit niedriger Si–H-Bindungsdissoziationsenergie gute Hydrosilylierungsreagenzien sein [231]. In der Tat konnten mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ unter milden Bedingungen Hydrosilylierungen durchgeführt werden [68,76,232,233]. Umsetzung von terminalen Olefinen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und AIBN führte in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Hydrosilylierungsprodukten (*Schema 41*). Diese Reaktion ist nicht auf alkylsubstituierte Olefine beschränkt. Auch die Umsetzung von Enothern, Acrylnitril und Styrol gelang unter identischen Reaktionsbedingungen [232]. Die Hydrosilylierung von Ketonen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und AIBN liefert silylgeschützte Alkohole. Als Beispiel ist die Reaktion von Cyclohexanon zum Silylether **124** in *Schema 41* dargestellt [233].

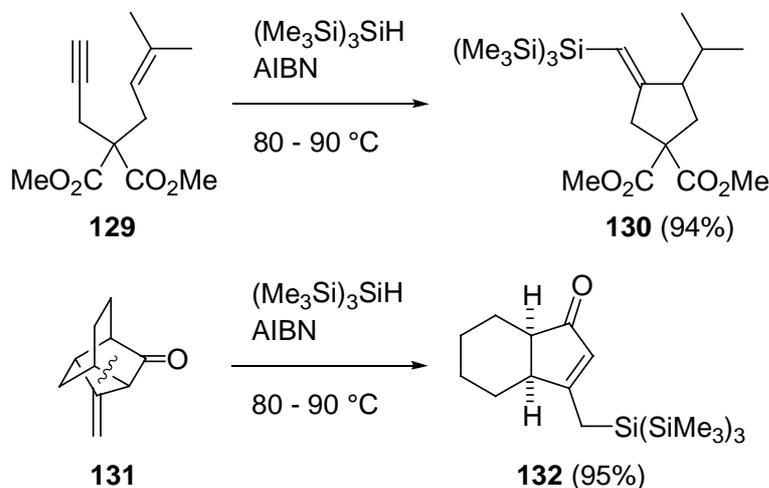


Schema 41: Hydrosilylierungen von verschiedenen Substraten mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$. TBHN = Di-*tert*-butylhypodinitrit (*t*-BuON=NO*t*-Bu).

Auch die Hydrosilylierung von Alkinen zu Vinylsilanen gelang mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ in guten Ausbeuten [232]. Beispielsweise konnte durch Umsetzung von Phenylacetylen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ bei 25 °C mit $\text{Et}_3\text{B}/\text{O}_2$ als Initiator das *cis*-Produkt **125** (85%, dr = 99:1) erhalten werden.

Eine interessante Variante ist die Reaktion von Diazoketonen mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, die zu geminalen Hydrosilylierungsprodukten führt. Beispielsweise lieferte die Umsetzung von Diazoketon **126** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und TBHN als Initiator das α -Silylketon **127** in 63% Ausbeute [234]. Das durch Angriff eines Silylradikals gebildete Diazenylradikal **128** fragmentiert zu einem α -Silylradikal, welches anschließend zum Produkt **127** reduziert wird.

Die Hydrosilylierung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ kann auch mit C–C-Verknüpfungen oder -Spaltungen kombiniert werden. Beispielsweise führte die Umsetzung von Enin **129** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ und AIBN zum cyclischen Produkt **130** (94%, *Schema 42*) [235]. Das nach Addition des Silylradikals an die Dreifachbindung gebildete Vinylradikal geht eine 5-*exo*-Cyclisierung zu einem tertiären C-Radikal ein, welches schließlich reduziert wird. Umsetzung von Tricyclus **131** unter identischen Bedingungen führte zum Enon **132** (95%) [236]. Das durch Angriff eines Silylradikals gebildete C-Radikal geht eine β -Eliminierung unter Spaltung der im Edukt **131** markierten Bindung ein.



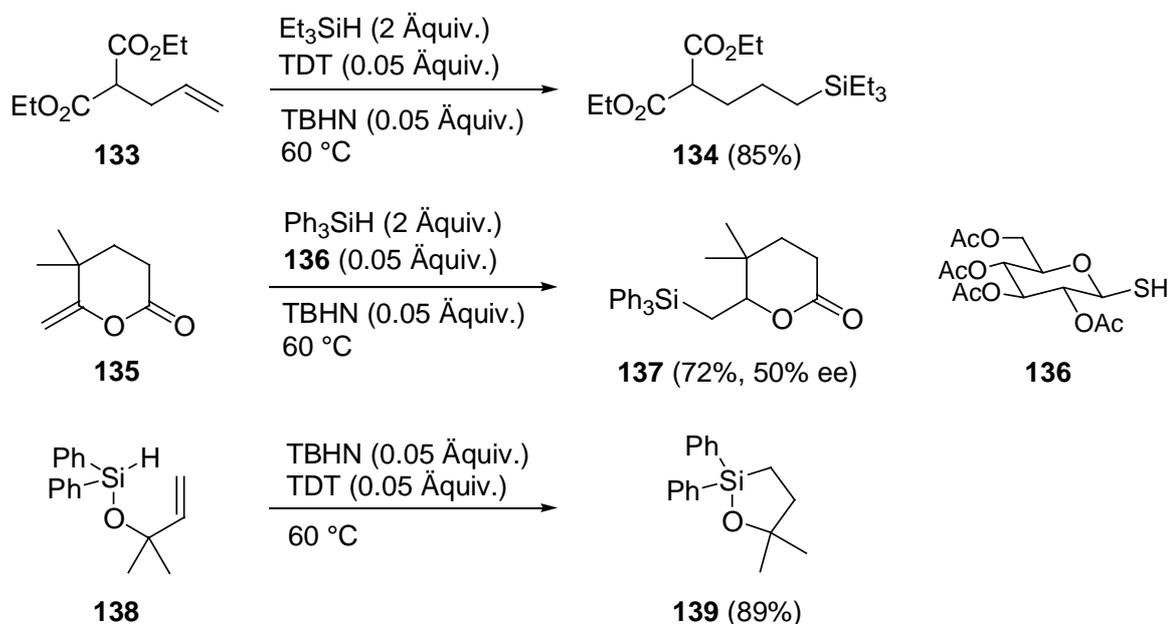
Schema 42: Radikalische Hydrosilylierung in Kombination mit C–C-Bindungsknüpfung oder -spaltung.

Roberts zeigte, dass das in Abschnitt 1.5 beschriebene Konzept der ‚Polarity Reversal Catalysis‘ (PRC) auch bei der Hydrosilylierung von Olefinen mit Trialkylsilanen angewendet werden kann [117-119]. Das durch Addition eines Silylradikals an ein Olefin gebildete C-Radikal wird nicht direkt vom Silan, sondern von einem

katalytisch eingesetzten Thiol reduziert. Das dabei gebildete Thiylradikal erzeugt in einem zweiten Schritt ein Silylradikal, wobei das Thiol regeneriert wird. Wie Silylradikale können auch Thiylradikale an Olefine addieren. Diese Addition ist aber reversibel [237], was eine Voraussetzung für das Gelingen von Hydrosilylierungen mit PRC ist. Wenn das durch Angriff eines Thiylradikals an eine C=C-Bindung gebildete Radikal aber eine Cyclisierung eingehen kann, wird die Radikalkette unterbrochen. Aus diesem Grund sind Hydrosilylierungen/Cyclisierungen mit Thiolen als Katalysatoren nicht durchführbar.

In *Schema 43* sind einige Beispiele für Thiol-katalysierte Hydrosilylierungen dargestellt. Der Malonester **133** konnte mit Triethylsilan, TBHN als Initiator und *tert*-Dodecanthiol (TDT) als Katalysator in 85% Ausbeute zu Trialkylsilan **134** umgesetzt werden [119]. Durch Anwendung von chiralen Thiolen sind enantioselektive Hydrosilylierungen möglich. Die Umsetzung von Lacton **135** mit Triphenylsilan, TBHN und dem Glucopyranosederivat **136** als Katalysator lieferte das enantiomerenangereicherte Hydrosilylierungsprodukt **137** (72%) [118]. Mit 50% ee ist die Enantioselectivität dieser Reaktion allerdings bescheiden.¹⁷

Mit PRC sind auch intramolekulare Hydrosilylierungen durchführbar. Beispielsweise konnte nach Erhitzen des Silylethers **138** mit je 5 Molprozent TBHN und *tert*-Dodecanthiol das cyclische Hydrosilylierungsprodukt **139** in 89% Ausbeute isoliert werden [117].



Schema 43: Hydrosilylierung mit ‚Polarity Reversal Catalysis‘. TDT = *tert*-Dodecanthiol. TBHN = Di-*tert*-butylhypodinitrit (*t*-BuON=NO*t*-Bu).

¹⁷ Die Konfiguration des Hauptenantiomeren wurde nicht zugeordnet.

Eine interessante radikalische Hydrosilylierung wurde kürzlich von *Ito* vorgestellt [97]. Als Hydrosilylierungsreagens verwendete er Silylboran **140** (Abbildung 8). Silylradikale werden dabei durch photolytische Spaltung der schwachen Si–B-Bindung von **140** in Diethylether erzeugt. Als Reduktionsmittel dient das Lösungsmittel. *Nishiyama* setzte zur Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen Silylselenid **141** zusammen mit Bu_3SnH und AIBN ein [238]. Silylradikale werden dabei durch homolytische Substitution von Stannylradikalen am Selen erzeugt.

In einem eleganten Ansatz baute *Clive* durch radikalische Kaskadenreaktionen tricyclische Verbindungen vom Typ **142** auf [239]. In der Kaskade wird durch intramolekulare H-Abstraktion von Vinylradikal **143** ein Silylradikal **144** erzeugt, welches anschließend eine intramolekulare Hydrosilylierung eingeht. Die Reduktion zum Produkt **132** erfolgt durch Bu_3SnH .

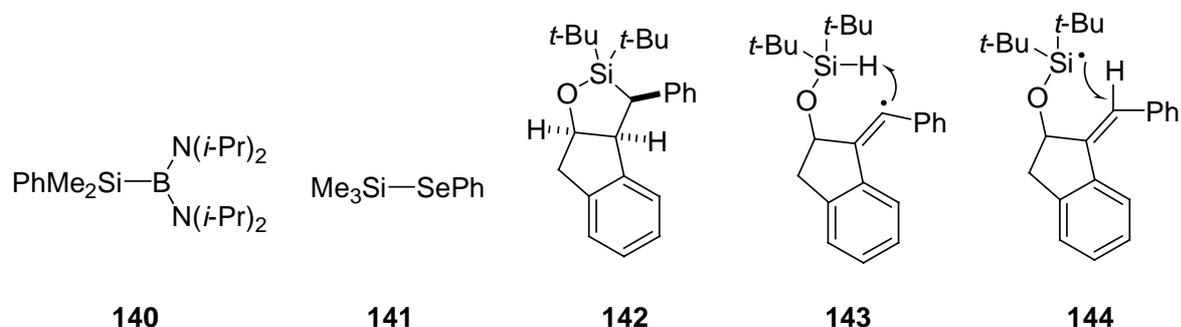
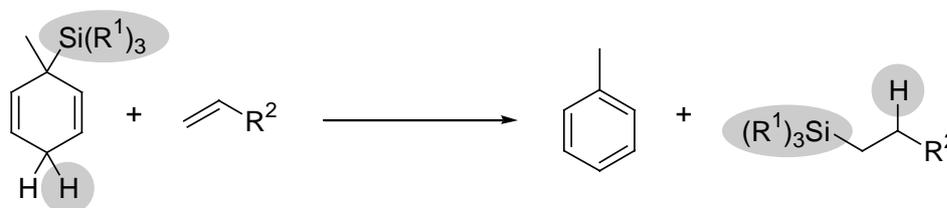


Abbildung 8: Erzeugung von Silylradikalen durch Photolyse von Silylboran **140** (*Ito*), durch homolytische Substitution am Silylselenid **141** (*Nishiyama*) oder durch intramolekulare H-Abstraktion (*Clive*).

Trotz diesen zahlreichen Ansätzen fand die radikalische Hydrosilylierung keine breite Anwendung in der organischen Synthese [240]. Keine der hier vorgestellten Methoden bietet die Möglichkeit, beliebig substituierte Silane unter milden Bedingungen an Olefine oder Acetylene zu addieren. In Bezug auf die Anwendbarkeit, aber auch auf die Stereoselektivität ist die Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung der radikalischen Variante weit überlegen.

5.2 Hydrosilylierungen mit silylierten Cyclohexadienen

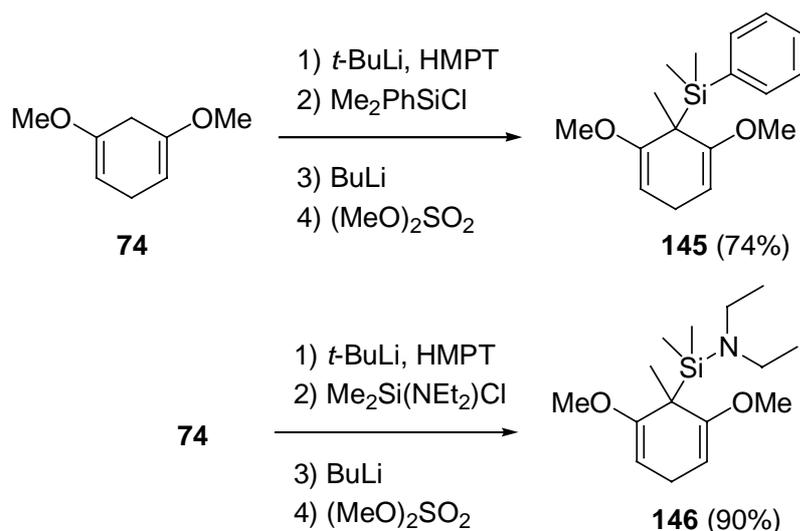
In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass aus silylierten Cyclohexadienen unter milden Bedingungen Silylradikale erzeugt werden können. Aus diesem Grund sollten sich diese Reagenzien zur Durchführung von radikalischen Hydrosilylierungen eignen. Durch Addition eines Silylradikals an eine Doppelbindung wird ein β -Silylradikal gebildet, welches von der Methylengruppe des Si-Reagens zum Hydrosilylierungsprodukt reduziert wird. Das dabei entstehende Cyclohexadienylradikal liefert durch Fragmentierung wieder ein Silyl-Radikal, das die Radikalkette weiterträgt. Diese Reaktion kann als *Transfer*-Hydrosilylierung aufgefasst werden, da aus dem Si-Reagens in einer *Retro*-Hydrosilylierung ein Aromat entsteht (*Schema 44*).



Schema 44: Konzept der *Transfer*-Hydrosilylierung mit silylierten Cyclohexadienen.

Gegenüber den im Kapitel 5.1.4 vorgestellten Methoden zur radikalischen Hydrosilylierung hat dieser Ansatz den Vorteil, dass durch Variieren der Silylsubstituenten im Reagens unterschiedlich substituierte Hydrosilylierungsprodukte hergestellt werden können. In der Hydrosilylierung sollten deshalb verschiedene Si-Reagenzien getestet werden. Neben den bereits in Kapitel 3 diskutierten silylierten Cyclohexadienen wurden dazu weitere Derivate hergestellt. Hydrosilylierung mit dem Phenylsilylderivat **145** und dem Aminosilylderivat **146** sollte Produkte liefern, die durch *Tamao-Fleming*-Oxidation bzw. nukleophile Substitution am Silicium weiter funktionalisiert werden können (*Schema 45*).

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, erlaubt die Syntheseroute zu silylierten Cyclohexadienen die einfache Variation des Silylrests. Durch Silylierung von Cyclohexadien **74** mit Dimethylphenylchlorsilan und anschließender Methylierung im Eintopfverfahren konnte das Phenylsilylderivat **145** in 74% Ausbeute hergestellt werden. Die analoge Synthese mit (Diethylamino)dimethylchlorsilan als Silylierungsmittel lieferte das aminosilylsubstituierte Cyclohexadien **146** in 90% Ausbeute.

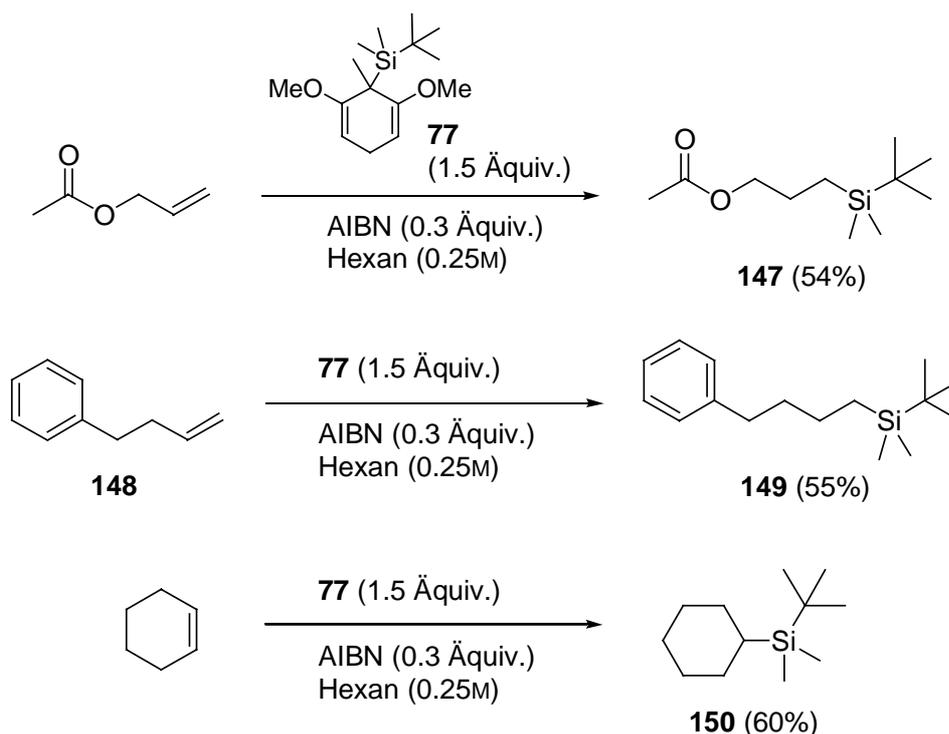


Schema 45: Eintopf-Synthese der Si-Reagenzien **145** und **146**.

Erste Hydrosilylierungen von nicht aktivierten Olefinen wurden mit dem silylierten Cyclohexadien **77** durchgeführt, welches sich als reaktivstes Derivat bei der Reduktion von Halogeniden erwiesen hat (siehe Kapitel 3). Allylacetat wurde mit Si-Reagens **77** und AIBN in Hexan (0.2M) gelöst und in einem druckstabilen Glasgefäß auf 80 – 85 °C erhitzt. Die besten Resultate wurden mit 1.5 Äquivalenten Si-Reagens **77** und 0.3 Äquivalenten AIBN erzielt. Unter Anwendung dieser Bedingungen konnte das terminale Hydrosilylierungsprodukt **147** in 54% Ausbeute isoliert werden (Schema 46). Unter denselben Bedingungen konnte Olefin **148** zum Tetraalkylsilan **149** umgesetzt werden (55%).

Diese Methode ist nicht auf die Hydrosilylierung von terminalen Olefinen beschränkt. Die Umsetzung von Cyclohexen unter den optimierten Bedingungen lieferte das entsprechende Silan **150** in 60% Ausbeute. Die analoge Reaktion mit tetra-substituierten Olefinen gelang allerdings nicht. Zum Beispiel wurde nach Umsetzung von Tetramethylethylen unter den untersuchten Bedingungen jeweils nur das Edukt zurückgewonnen. Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Auch leicht polymerisierbare Olefine konnten nicht hydrosilyliert werden. Umsetzung von Styrol und Acrylnitril unter den Standardbedingungen lieferte ausschließlich oligomere Produkte.¹⁸

¹⁸ Zur Verwendung von Reagens **77** als Initiator/Regulator bei der Polymerisation siehe Kapitel 3.4.

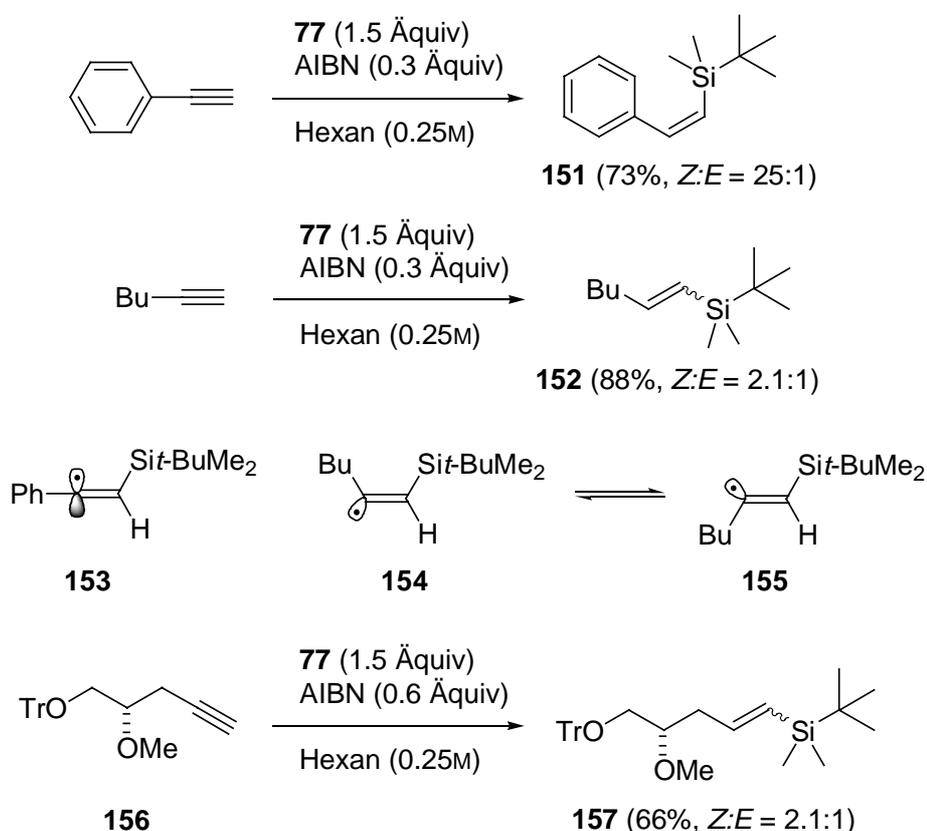


Schema 46: Hydrosilylierung von Alkenen mit Si-Reagens **77**.

Als nächstes wurde die Hydrosilylierung von Acetylenen untersucht. Terminale Alkine wurden unter den für Alkene optimierten Bedingungen (1.5 Äquiv. Si-Reagens, 0.3 Äquiv. AIBN, Hexan (0.25M), druckstabiles Gefäß, 80 – 85 °C) umgesetzt. Die Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Si-Reagens **77** ergab das Vinylsilan **151** in 73% Ausbeute als Diastereoisomeregemisch ($Z:E = 25:1$, Schema 47). Eine noch bessere Ausbeute wurde bei der Hydrosilylierung von 1-Hexin erzielt (\rightarrow **152**, 88%). Die Selektivität war indes in diesem Fall viel niedriger ($Z:E = 2.1:1$). Es ist bekannt, dass Phenyl-substituierte Vinylradikale hoch stereoselektiv reduziert werden können [241]. π -Radikale, wie das durch Addition von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ an Phenylacetylen gebildete Radikal **153**, haben eine lineare Struktur. Die Stereoselektivität des Reduktionsschrittes wird bestimmt durch die Größe des Silyl-Substituenten in β -Position. Hingegen entstehen beim Angriff von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ an 1-Hexin nichtkonjugierte Vinylradikale **154/155**. Diese sind sp^2 -hybridisiert, invertieren aber mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie [242]. Das Produktverhältnis wird in diesem Fall nicht nur durch die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion bestimmt, sondern auch durch die Gleichgewichtskonstante der beiden invertierenden Vinylradikale **154/155**. Im Allgemeinen werden bei der Reduktion solcher σ -Radikale niedrigere Selektivitäten erzielt als bei der Reduktion von π -Typ-Vinylradikalen.

Es zeigte sich, dass die Hydrosilylierung von Phenylacetylen auch ohne AIBN durchgeführt werden kann. Umsetzung mit Si-Reagens **77** unter Luftatmosphäre lieferte das Vinylsilan **151** in 55% Ausbeute (Rückfluss, 24 h, $Z:E = 29:1$). Hingegen wurde bei der Durchführung der Reaktion mit $\text{Et}_3\text{B}/\text{O}_2$ als Initiator bei Raumtemperatur kein Hydrosilylierungsprodukt gebildet.

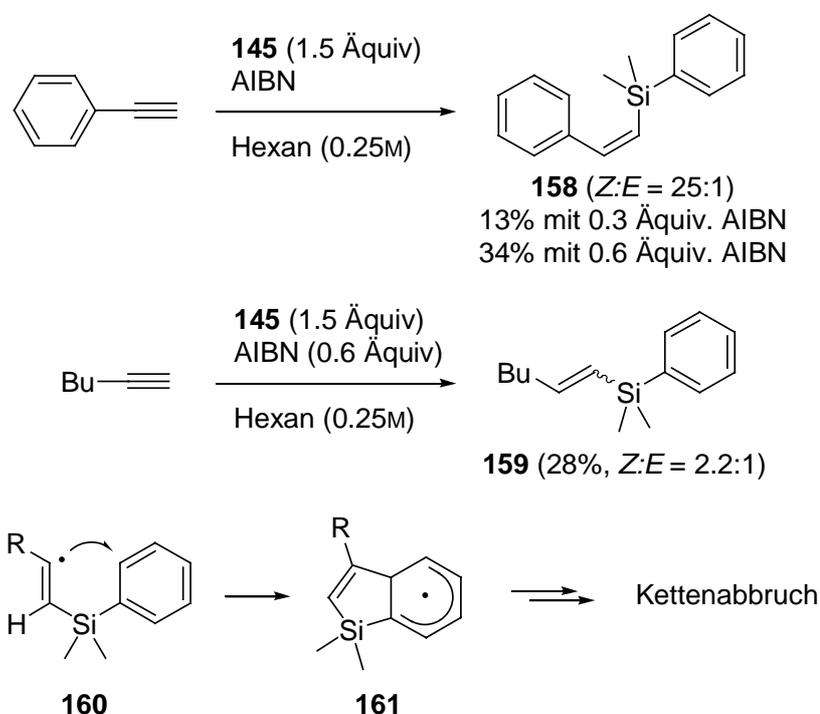
Dass die Hydrosilylierung auch mit funktionalisierten Molekülen durchgeführt werden kann, wurde mit Alkin **156** demonstriert. Umsetzung von diesem Derivat mit Si-Reagens **77** lieferte das Produkt **157** in 66% Ausbeute ($Z:E = 2.1:1$). Für vollständigen Umsatz des Eduktes mussten allerdings 0.6 Äquiv. AIBN eingesetzt werden.



Schema 47: Hydrosilylierung von Alkinen mit Si-Reagens **77**. Tr = Triphenylmethyl.

Die Hydrosilylierung von Phenylacetylen wurde mit dem Dimethylphenylsilyl-substituierten Reagens **145** wiederholt. Unter Standardbedingungen (1.5 Äquiv. Si-Reagens, 0.3 Äquiv. AIBN) wurde das Produkt **158** wiederum in hoher Selektivität ($Z:E = 25:1$), jedoch nur in 13% Ausbeute gebildet (Schema 48). Auch bei der Durchführung der Reaktion mit 0.6 Äquiv. AIBN konnte das Produkt **158** nur in 34% Ausbeute isoliert werden. Erhöhung der Menge an Initiator auf 0.9 Äquiv. führte

hingegen zu keiner weiteren Verbesserung der Ausbeute. Ein ähnliches Resultat wurde bei der Hydrosilylierung von 1-Hexin mit Si-Reagens **145** erhalten. Das entsprechende Vinylsilan **159** konnte nur in 28% Ausbeute isoliert werden ($Z:E = 2.2:1$). Im Gegensatz zur effizient ablaufenden Hydrosilylierung mit Si-Reagens **77** ist die analoge Reaktion mit dem Phenylsilyl-Derivat **145** kein präparativ brauchbarer Prozess. Wir vermuten, dass das Radikal **160**, welches durch Addition von $\text{PhMe}_2\text{Si}^\bullet$ an ein Acetylen gebildet wird, für Kettenabbrüche verantwortlich ist. Radikal **160** kann intramolekular mit der Phenylgruppe am Silicium reagieren, wobei das Cyclohexadienylradikal **161** gebildet wird. Dieses Radikal ist zu stabil, um eine Radikalkette weiterzutragen. Eine ähnliche Nebenreaktion wurde von *Ando* bei der Addition von phenylsubstituierten Silylradikalen an Fulleren C_{60} beobachtet [243].



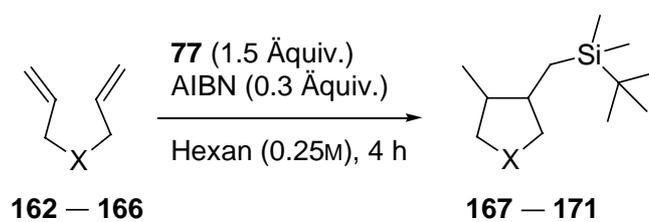
Schema 48: Hydrosilylierung von Alkinen mit Si-Reagens **145**.

5.3 Hydrosilylierung/Cyclisierung

Die Hydrosilylierung unter gleichzeitiger Cyclisierung ist ein gut untersuchter Prozess. Kationische Platinkomplexe [244], Palladiumkomplexe [245], aber auch Metallocenkomplexe von Neodymium [246] oder Yttrium [247] k\u00f6nnen die Hydrosilylierung/Cyclisierung effizient katalysieren. F\u00fcr radikalische Hydrosilylierungen unter gleichzeitiger Cyclisierung gibt es aber nur wenige Beispiele [68,97,235]. Silylierte

Cyclohexadiene sollten gut geeignet sein, um solche Reaktionen effizient durchzuführen. Um dies zu prüfen, wurden Diene hergestellt und mit Si-Reagens **77** umgesetzt.

Zu unserer Freude lieferte die Umsetzung von Dien **162** mit Si-Reagens **77** (1.5 Äquiv.) und AIBN (0.3 Äquiv.) das Cyclisierungsprodukt **167** in 80% Ausbeute (Schema 49). Das durch Angriff des *tert*-Butyldimethylsilylradikals an die Doppelbindung gebildete β -Silylradikal geht eine 5-*exo*-Cyclisierung zu einem primären Radikal ein, welches seinerseits vom Reagens **77** zum Produkt **167** reduziert wird. Das Diastereoisomerenverhältnis (*cis:trans* = 4.3:1) wurde mittels Gas-chromatographischer Analyse am Rohprodukt bestimmt. Die Zuordnung der relativen Konfiguration wurde durch Vergleich von ¹H-NMR-Daten mit Literaturwerten vorgenommen [235]. Die bevorzugte Bildung des *cis*-Isomeren ist in Übereinstimmung mit dem *Beckwith-Houk*-Modell für 5-*exo*-Cyclisierungen [248].



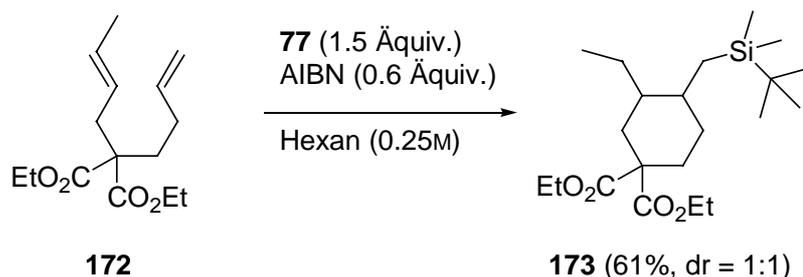
X	Edukt	Produkt	Ausbeute (%)	dr (<i>cis:trans</i>) ^{a)}
C(CO ₂ Et) ₂	162	167	80	4.3 : 1
O	163	168	71	2.5 : 1
NTos	164 ^{b)}	169	76	2.0 : 1
	165 ^{c)}	170	62	2.3 : 1
	166	171	72	2.6 : 1

Schema 49: Hydrosilylierung/Cyclisierung von verschiedenen Dienen. *a)* Das Diastereoisomerenverhältnis wurde mittels GC-Analyse am Rohprodukt bestimmt. *b)* 7 h Reaktionsdauer. *c)* 3 Äquiv. Si-Reagens **77**; 0.6 Äquiv. AIBN.

In gleicher Weise konnte Diallylether **163** zum Tetrahydrofuranderivat **168** umgesetzt werden (71%, *cis:trans* = 2.5:1). Das tosylierte Pyrrolidin **169** wurde in 76% Ausbeute ausgehend von *N,N*-Diallylsulfonamid **164** erhalten (*cis:trans* = 2.0:1). Die

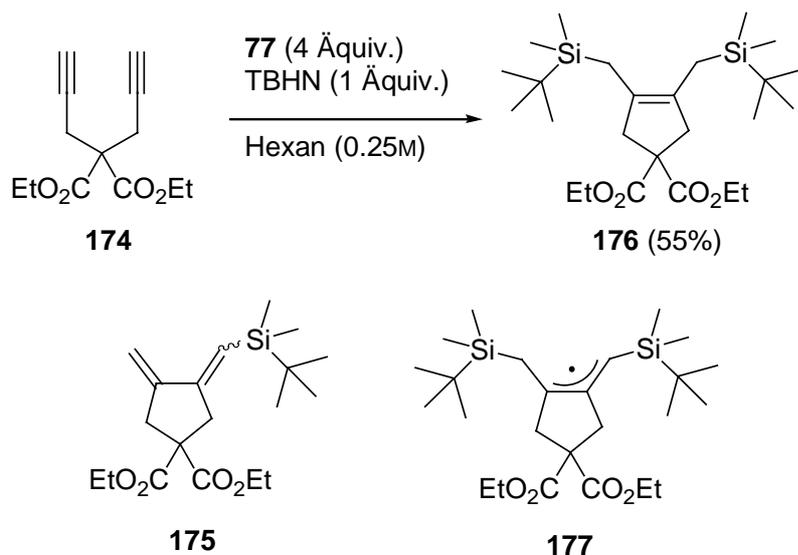
Hydrosilylierung von Diol **165** lief unter den Standardbedingungen nicht vollständig ab. Mit drei Äquivalenten Si-Reagens **77** und 0.6 Äquivalenten AIBN unter sonst identischen Bedingungen wurde jedoch ein hoher Umsatz erzielt. Das Produkt **170** konnte in 62% mit einem Diastereoisomerenverhältnis von 2.3:1 (*cis:trans*) isoliert werden. Schließlich ergab die Hydrosilylierung von Acetonid **166** unter den Standardbedingungen das bicyclische Produkt **171** in 72% Ausbeute (*cis:trans* = 2.6:1).

Da silylierte Cyclohexadiene C-Radikale nur langsam reduzieren (siehe Abschnitt 4.1), sollten sie auch geeignet sein, um langsame Cyclisierungen durchzuführen. Tatsächlich konnte auch die Hydrosilylierung/Cyclisierung von Dien **172** durchgeführt werden. Nach Umsetzung dieses Diens unter Standardbedingungen mit Si-Reagens **77** konnte das Cyclisierungsprodukt **173** in 61% Ausbeute isoliert werden (*Schema 50*). Der regioselektive Angriff des Silylradikals an die terminale C=C-Bindung wird gefolgt von einer relativ langsamen 6-*exo*-Cyclisierung. Die Cyclisierung läuft allerdings in diesem Fall nicht stereoselektiv ab. Die Gaschromatographische Analyse des Rohproduktes ergab für das Produkt **173** ein Diastereoisomerenverhältnis von 1:1.



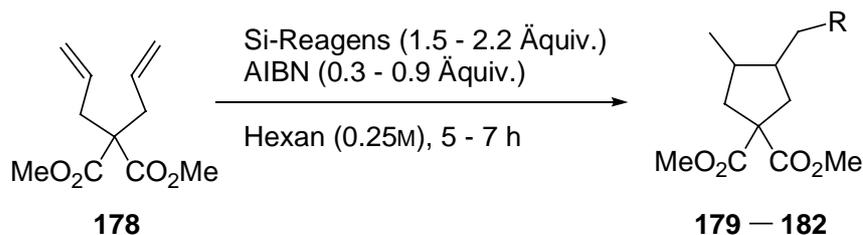
Schema 50: Radikalische Hydrosilylierung mit 6-*exo*-Cyclisierung.

Als nächstes wurde untersucht, ob auch Diene cyclisiert werden können. Diin **174** wurde unter den Standardbedingungen umgesetzt (*Schema 51*). Es zeigte sich, dass die Reaktion nur langsam ablief. Zudem konnte nur ein Gemisch aus dem erwarteten Cyclisierungsprodukt **175** und dem literaturbekannten bis-silylierten Produkt **176** [249] isoliert werden. Die Dien-Einheit des direkten Cyclisierungsprodukts **175** wird nochmals von einem Silylradikal angegriffen, was zum Allylradikal **177** führt. Dieses wird regioselektiv an der sterisch weniger gehinderten Position zum Bisaddukt **176** reduziert. Bei der Durchführung der Reaktion mit vier Äquivalenten **77** und einem Äquivalent TBHN als Initiator konnte das Bisaddukt **176** als Hauptprodukt erhalten und in 55% Ausbeute isoliert werden.



Schema 51: Hydrosilylierung/Cyclisierung von Diin **174**.

Die Synthesestrategie der silylierten Cyclohexadiene erlaubt es, die Silylgruppe durch die Anwendung beliebiger Silylchloride einfach zu variieren. Durch die Hydrosilylierung mit dem entsprechenden silylierten Cyclohexadien können diese Silylgruppen in einfacher Weise auf Olefine übertragen werden. Um dies zu demonstrieren, führten wir die Silylierung/Cyclisierung von Dien **178** mit verschiedenen Silyl-substituierten Cyclohexadienen durch (Schema 52). Es zeigte sich, dass die Art des Silylrests einen großen Einfluss auf die Reaktivität ausübt. Mit dem Standard-Reagens **77** konnte die Hydrosilylierung/Cyclisierung unter den oben beschriebenen Bedingungen (1.3 Äquiv. Si-Reagens, 0.3 Äquiv. AIBN, Hexan (0.25M), 80 – 85 °C) zum Produkt **179** in gewohnt guter Ausbeute durchgeführt werden (84%, *cis:trans* = 3.8:1). Das Phenyltrimethylsilyl-Reagens **145** war indes unter identischen Bedingungen in der Hydrosilylierung/Cyclisierung von Dien **178** weniger effizient. Trotz Anwendung von 1.8 Äquiv. Si-Reagens **145** und 0.9 Äquiv. AIBN konnte das gewünschte Produkt **180** nur in 57% Ausbeute isoliert werden. Das Si-Reagens **79** mit dem sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylrest lieferte unter den Standardbedingungen das Produkt **181** nur in 44% Ausbeute (*cis:trans* = 3.8:1). Bei Durchführung der Reaktion bei 140 °C mit Di-*tert*-butylperoxid als Initiator konnte aber das Produkt **181** in 82% Ausbeute isoliert werden. Bei dieser Temperatur wurde allerdings eine leicht verminderte Stereoselektivität festgestellt (*cis:trans* = 2.6:1). Das Trimethylsilylderivat **97** wurde ebenfalls bei 140 °C mit Dien **178** umgesetzt. Das entsprechende Cyclisierungsprodukt **182** konnte dabei in 81% Ausbeute als Diastereoisomerenmisch isoliert werden (*cis:trans* = 3.1:1).

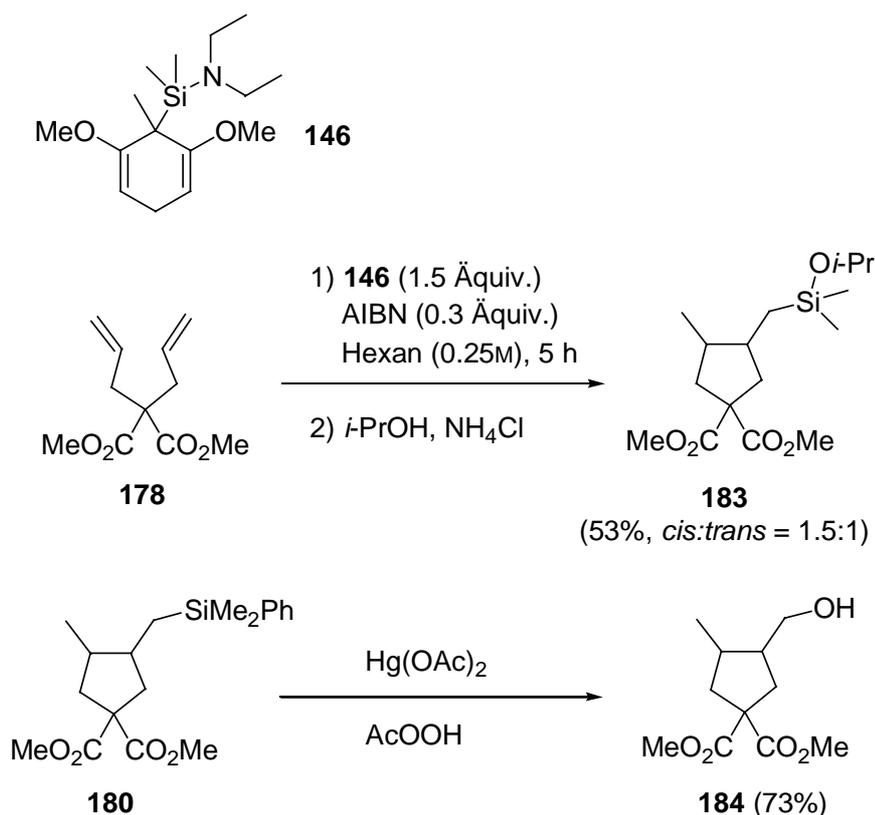


Reagens	R	Produkt	Ausbeute (%)	dr (<i>cis:trans</i>) ^{a)}
77	SiMe ₂ <i>t</i> -Bu	179	84	3.8 : 1
145	SiMe ₂ Ph	180	57	4.4 : 1
79 ^{b)}	Si(<i>i</i> -Pr) ₃	181	82	2.6 : 1
97 ^{b)}	SiMe ₃	182	81	3.1 : 1

Schema 52: Hydrosilylierung/Cyclisierung von Dien **178** mit verschiedenen Si-Reagenzien. a) Das Diastereoisomerenverhältnis wurde mittels GC-Analyse am Rohprodukt bestimmt. b) *t*-BuOO*t*-Bu (0.5 Äquiv.) wurde als Initiator bei 140 °C eingesetzt.

Ein interessantes Hydrosilylierungsreagens ist Cyclohexadien **146**. Die Silylgruppe sollte in Analogie zu den bereits erwähnten Reagenzien unter Radikalbedingungen auf ein Olefin übertragen werden können. Durch den Aminosubstituenten sollten aber auch nukleophile Substitutionen am Silicium möglich sein. Umsetzung von Dien **178** mit Si-Reagens **146** (1.5 Äquiv.) und AIBN (0.3 Äquiv.) lief sauber ab. Die Isolierung des gewünschten Hydrosilylierungsproduktes erwies sich aber als schwierig. Deshalb wurde das Rohprodukt direkt mit Isopropanol und einer katalytischen Menge Ammoniumchlorid weiter umgesetzt. Der dadurch gebildete Silyl-ether **183** konnte in 53% Ausbeute isoliert werden (*cis:trans* = 1.5:1). Mit dieser Reaktion wurde demonstriert, dass die Silylgruppe in Reagens **146** erst radikalisch übertragen und anschließend mit einem Nukleophil weiter funktionalisiert werden kann. Die umgekehrte Reihenfolge – nukleophile Substitution und anschließende radikalische Hydrosilylierung – mit diesem Reagens ist ebenfalls möglich (siehe Kapitel 6).

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung von Hydrosilylierungsprodukten wurde am Beispiel des Dimethylphenylsilylderivats **180** demonstriert. Mittels *Tamao-Fleming*-Oxidation [195] konnte **180** in den Alkohol **184** überführt werden (73%). Die gleiche Umsetzung wurde bereits von *Widenhoefer* beschrieben [250].



Schema 53: Funktionalisierung von Hydrosilylierungsprodukten durch nukleophile Substitution am Silicium und durch *Tamao-Fleming*-Oxidation.

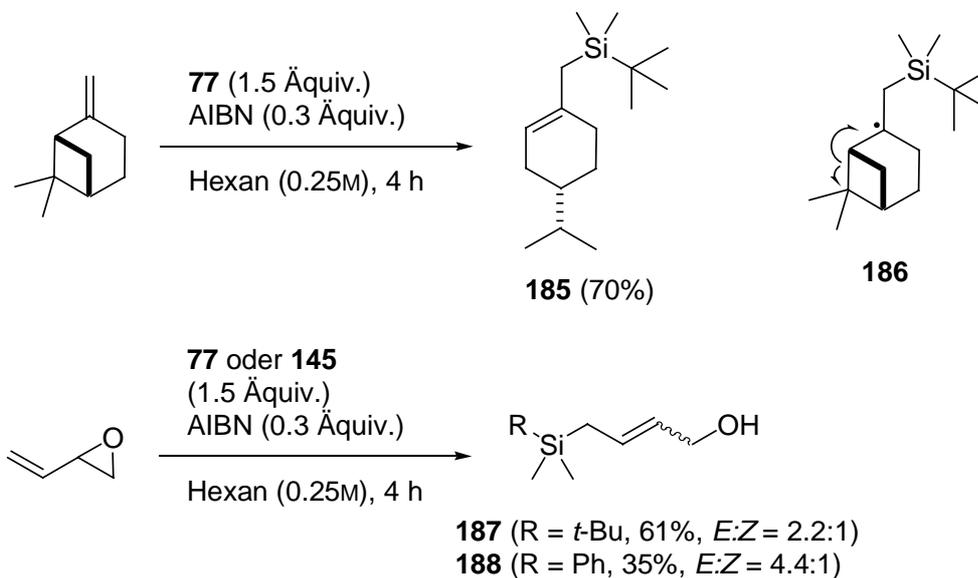
5.4 Hydrosilylierung/Fragmentierung

Da die Reduktion von C-Radikalen durch silylierte Cyclohexadiene langsam ist, sollte es auch möglich sein, die Hydrosilylierung mit anderen Radikalreaktionen wie Bindungsspaltungen zu kombinieren. Die Kombination von radikalischer Hydrosilylierung und β -Fragmentierung führt direkt zu Allylsilanen, einer Klasse wichtiger Zwischenprodukte in der organischen Synthese [196].

Durch Umsetzung von β -Pinen mit Si-Reagens **77** unter Standardbedingungen konnte das Hydrosilylierungsprodukt **185** in 70% Ausbeute erhalten werden (*Schema 54*). Das durch Addition von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ an die terminale Doppelbindung gebildete Radikal **186** geht dabei eine schnelle Öffnung des gespannten Cyclobutanrings ein. Die Fragmentierung erfolgt regioselektiv unter Bildung eines tertiären Radikals.

Die Hydrosilylierung kann auch mit der Spaltung von C-Heteroatom-Bindungen kombiniert werden. Umsetzung von Vinyloxiran mit Si-Reagens **77** führte zum Allylsilan **187** (61%). Die Umsetzung von Vinyloxiran mit Si-Reagens **145** lieferte aber das entsprechende Allylsilan **188** in nur 35% Ausbeute. Vermutlich führt in diesem Fall ein intramolekularer Angriff des β -Silylradikals an den Phenylring zu

Kettenabbrüchen, wie dies schon bei der Hydrosilylierung von Acetylenen mit Si-Reagens **145** diskutiert wurde.



Schema 54: Hydrosilylierung/Ringöffnung mit den Si-Reagenzien **77** und **145**.

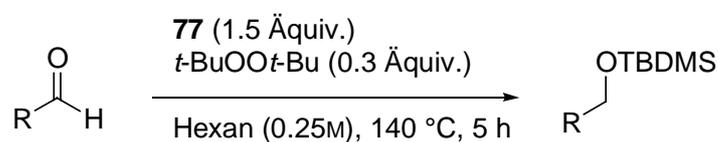
5.5 Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen

Der Angriff von Silylradikalen an Carbonylgruppen ist ein schneller Prozess [41]. Bei den in Abschnitt 1.4 diskutierten EPR-Experimenten mit silylierten Cyclohexadienen konnten bereits Addukte von Silylradikalen an Aceton beobachtet werden. Es wurde deshalb untersucht, ob die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen auch im präparativen Maßstab realisiert werden kann.

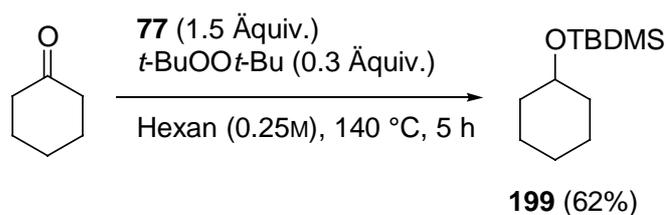
Die Umsetzung von Aldehyden mit Si-Reagens **77** unter Standardbedingungen (1.5 Äquiv. Si-Reagens, 0.3 Äquiv. AIBN, Hexan (0.25M), 80 – 85 °C) ergab nur minimalen Umsatz an Aldehyd. Angriff von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ am Carbonylsauerstoff führt zu einem nukleophilen α -Silyloxyradikal. Bei 80 °C ist offensichtlich die Reduktion dieses Radikals durch das Si-Reagens **77** für einen effizienten Kettenprozess zu langsam. Nach Umsetzung von Cyclohexancarbaldehyd (**189**) bei 140 °C (Di-*tert*-butylperoxid (0.3 Äquiv.) als Initiator, Hexan, druckstabiles Gefäß) konnte aber das silylierte Cyclohexylcarbinol **194** in quantitativer Ausbeute isoliert werden (Schema 55). Aldehyd **190** konnte unter identischen Bedingungen ebenfalls quantitativ in den Silylether **195** überführt werden. Umsetzung von Isobutyraldehyd (**191**) lieferte den entsprechenden Silylether **196** in etwas verminderter Ausbeute (70%). Dieses Resultat kann aber mit einem Verlust des relativ flüchtigen Produkts bei der

Reinigung erklärt werden. Ebenfalls leicht verminderte Ausbeuten wurden bei der Umsetzung der phenylsubstituierten Aldehyde **192** (\rightarrow **197**, 88%) und **193** (\rightarrow **198**, 67%) mit Si-Reagens **77** erhalten. Vermutlich ist der Angriff von Silylradikalen an die Phenylsubstituenten in diesen Derivaten dafür verantwortlich, dass diese Aldehyde nicht quantitativ hydrosilyliert werden. Wie erwartet, gelang die Hydrosilylierung von Benzaldehyd unter analogen Bedingungen nicht. Das durch Angriff von $t\text{-BuMe}_2\text{Si}^\bullet$ an Benzaldehyd entstehende Benzylradikal ist zu stabil, um von Reagens **77** reduziert zu werden.

Die Hydrosilylierung kann auch auf Ketone angewendet werden. Unter den oben beschriebenen Bedingungen konnte ausgehend von Cyclohexanon der Silylether **199** in 62% Ausbeute erhalten werden.



R	Edukt	Produkt	Ausbeute (%)
C_6H_{11}	189	194	99
$t\text{-Bu}$	190	195	99
$i\text{-Pr}$	191	196	70
PhCH_2CH_2	192	197	88
$\text{BnO}(\text{CH}_2)_3$	193	198	67

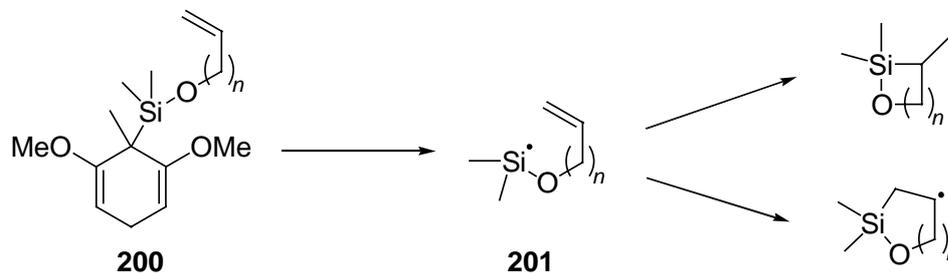


Schema 55: Hydrosilylierung von Aldehyden und Cyclohexanon mit Si-Reagens **77**.

Insgesamt ist die Hydrosilylierungsreaktion mit silylierten Cyclohexadienen ein effizienter Prozess. Eine breite Palette von unges\u00e4tigten Verbindungen kann hydrosilyliert werden, wobei Alkyl-, Vinyl- oder Allylsilane bzw. Silyl-gesch\u00fctzte Alkohole entstehen. Die zu \u00fcbertragende Silylgruppe kann durch die einfach zug\u00e4nglichen silylierten Cyclohexadiene variiert werden.

6 INTRAMOLEKULARE HYDROSILYLIERUNG

Wie in Kapitel 5 beschrieben wurde, bietet das Si-Reagens **146** die Möglichkeit, die Silylgruppe in silylierten Cyclohexadienen weiter zu funktionalisieren. Durch Substitution der Aminogruppe mit ungesättigten Alkoholen sollten Silylether vom Typ **200** zugänglich sein (Schema 56). Diese Silylether sind Vorläufer zu Silylradikalen **201**, welche cyclisieren können. Roberts zeigte, dass Radikale vom Typ **201** ($n = 2$) sowohl 6-*endo*- als auch 5-*exo*-Cyclisierung eingehen können¹⁹, was zu Produktgemischen führt [117]. Hingegen gehen um eine Methylengruppe verkürzte Silylradikale des Typs **201** ($n = 1$) selektiv *endo*-Cyclisierung ein. Aus diesem Grund entschlossen wir uns, Silylether des Typs **200** mit $n = 1$ herzustellen und anhand dieser Verbindungen die intramolekulare Hydrosilylierung zu studieren.

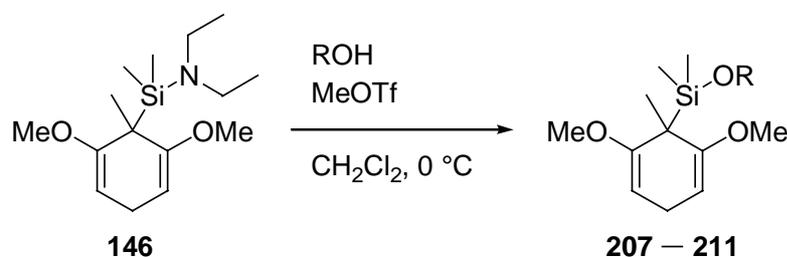


Schema 56: Konzept der intramolekularen Hydrosilylierung mit silylierten Cyclohexadienen.

Zur Umsetzung von Aminosilan **146** mit Allylalkohol (**202**) wurden verschiedene Methoden getestet. Zunächst wurde das Aminosilan **146** mit Acetylchlorid in Dichlormethan bei -78 °C in das entsprechende Chlorsilan überführt [254]. Da sich die Isolierung des Chlorsilans als schwierig erwies, wurde das Lösungsmittel bei -78

¹⁹ Dieses Resultat erstaunt, ist doch die 5-*exo*-Cyclisierung von ‚normalen‘ 5-Hexenylradikalen um zwei Größenordnungen schneller als die 6-*endo*-Cyclisierung (‚Beckwith-Baldwin-Regel‘ [251]). Die bevorzugte 6-*endo*-Cyclisierung von 1-Sila-5-hexenylradikale wurde schon von Ingold [252] und Barton [253] mittels Produkt- und EPR-Studien nachgewiesen und mit verlängerten Bindungen von Silicium und der stärkeren Pyramidalisierung von Silylradikalen im Vergleich zu Alkylradikalen erklärt.

°C am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in DMF gelöst und mit Allylalkohol und Imidazol bei 0 °C umgesetzt. Mit dieser Methode konnte Silylether **207** in 37% Ausbeute erhalten werden. Es zeigte sich, dass das Produkt **207** instabil ist und sich sowohl unter den Reaktionsbedingungen, als auch bei der Aufarbeitung und Reinigung teilweise zersetzt. N-Methylierung von Aminosilan **146** mit Methyljodid in Toluol bei 80 °C [255] und anschließende Umsetzung mit Allylalkohol lieferte den gewünschten Silylether **207** in nur leicht verbesserter Ausbeute (41%). Durch Methylierung von Aminosilan **146** mit Methyltriflat (MeOTf) bei -5 °C in Dichlormethan (30 min) mit anschließender Zugabe von Allylalkohol wurde der Silylether **207** in 45% Ausbeute erhalten. Unter optimierten Bedingungen (Zugabe von Methyltriflat zu einer Lösung von Aminosilan **146** und Allylalkohol bei 0 °C) konnte schließlich Silylether **207** in 70% Ausbeute hergestellt werden (Schema 57).

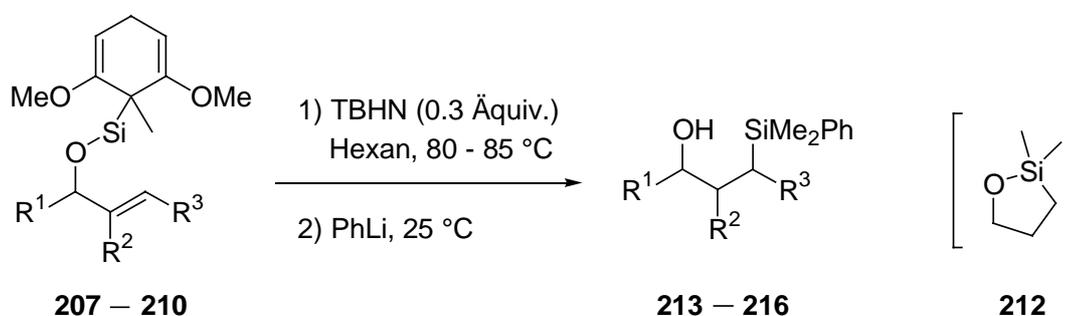


	ROH	Produkt	Ausbeute (%)
202		207	70
203		208	53
204		209	64
205		210	32
206		211	50

Schema 57: Synthese der Silylether **207** – **211**.

Durch analoge Umsetzung von Aminosilan **146** mit den sekundären Alkoholen **203** (\rightarrow **208**, 53%) und **204** (\rightarrow **209**, 64%) konnten die entsprechenden Silylether hergestellt werden. Umsetzung mit dem sterisch gehinderten Allylalkohol **205** lieferte den Silylether **210** jedoch nur in 32% Ausbeute. Schließlich wurde Silylether **211** in gleicher Weise aus Propargylalkohol **206** und Aminosilan **146** hergestellt (50%).

Erste Versuche zur intramolekularen Hydrosilylierung wurden mit dem Silylether **207** durchgeführt. Dieses Derivat wurde mit 0.3 Äquiv. TBHN in Hexan gelöst und in einem druckstabilen Gefäß auf 80 – 85 °C erhitzt. Da das Cyclisierungsprodukt **212** flüchtig und hydrolyseempfindlich ist, wurde das Rohprodukt direkt mit einem Überschuss Phenyllithium weiter umgesetzt (*Schema 58*). Nach Hydrolyse konnte der Alkohol **213** in 47% Ausbeute isoliert werden. Bemühungen, diese Reaktion zu optimieren, blieben erfolglos. Vermutlich tritt unter den Reaktionsbedingungen eine Zersetzung des Ausgangsmaterials ein. Als weitere Nebenreaktion ist eine konkurrierende H-Abstraktion des intermediär gebildeten Alkoxy-silylradikals von der OCH₂-Gruppe des Edukts **207** denkbar, was zu Kettenabbrüchen führt [117]. Der Initiator AIBN erwies sich als nicht geeignet für diese Reaktion. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Experimente mit TBHN als Initiator durchgeführt.



Edukt	R ¹	R ²	R ³	Produkt	Ausbeute (%)
207	H	H	H	213	47
208	Me	H	H	214	43
209	Me	H	Me	215	20 (dr = 2:1)
210	Me	Me	H	216	14 (dr = 1:1)

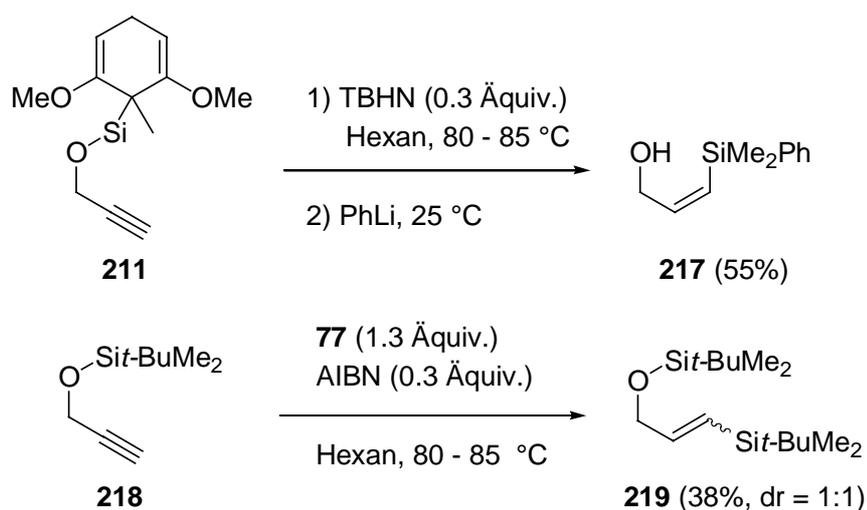
Schema 58: Intramolekulare Hydrosilylierung ausgehend von silylierten Allylalkoholen. Die Diastereoisomenverhältnisse der Produkte **215** und **216** wurde mittels GC-Analyse am Rohprodukt bestimmt. Die relative Konfiguration des Hauptdiastereoisomeren von Alkohol **215** wurde nicht zugeordnet. PhLi = Phenyllithium.

Die Umsetzung von Silylether **208** mit TBHN und Phenyllithium lieferte den Alkohol **214** in 43% Ausbeute. Hingegen wurde bei der analogen Umsetzung des Silylethers **209** eine schlechtere Ausbeute erzielt (→ **215**, 20%, dr = 2:1²⁰). Mög-

²⁰ Die relative Konfiguration des Hauptdiastereoisomeren wurde nicht zugeordnet.

licherweise ist der Cyclisierungsschritt bei diesem Derivat langsamer. Auch die Umsetzung von Silylether **210** lieferte das gewünschte Produkt **216** nur in 14% Ausbeute. Mittels Gas-chromatographischer Analyse am Rohprodukt wurde gezeigt, dass die beiden Diastereoisomeren in gleichen Mengen gebildet wurden.

Mit dem Propargylderivat **211** wurde untersucht, ob die Durchführung einer 5-*endo-dig*-Cyclisierung mit silylierten Cyclohexadienen möglich ist.²¹ Umsetzung unter den oben beschriebenen Bedingungen (0.3 Äquiv. TBHN, Hexan, 80 – 85 °C, anschließende Behandlung mit Phenyllithium) lieferte das diastereoisomerenreine *Z*-Vinylsilan **217** in 55% Ausbeute. Um auszuschließen, dass dieses Produkt über einen intermolekularen Prozess entsteht, wurde in einem Kontrollexperiment der Silylether **218** mit Reagens **77** umgesetzt. Das in 38% Ausbeute isolierte Produkt **219** wurde als 1:1-Gemisch der Diastereoisomeren erhalten. Dies zeigt eindeutig, dass das Produkt **217** *via* intramolekularer Silylübertragung aus dem Silylether **211** gebildet wurde.



Schema 59: Intramolekulare Hydrosilylierung des silylierten Propargylalkohols **211**.

Mit diesen Experimenten konnte gezeigt werden, dass ausgehend von silylierten Cyclohexadienen auch die Durchführung von intramolekularen Hydrosilylierungen möglich ist. Im Gegensatz zu der intermolekularen Variante stellt diese Reaktion jedoch keine präparativ nützliche Methode dar. Die als Radikalvorläufer dienenden Silylether erwiesen sich als sehr instabil, was zu niedrigen Ausbeuten sowohl bei ihrer Herstellung als auch bei ihrer Umsetzung führt.

²¹ Radikalische 5-*endo-dig*-Cyclisierungen wurden bereits zur Erklärung von Produkten aus Pyrolyse-Experimenten postuliert [256]. Weitere Beispiele für radikalische 5-*endo-dig*-Prozesse sind uns aber nicht bekannt.

Nihil est in intellectu, quod non fuerit prius in sensu.

Thomas von Aquin

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Verwendete Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Lsg.	Lösung
AIBN	α,α' -Azoisobutyronitril	Lsm.	Lösungsmittel
Anal.	Analyse	MeLi	Methylithium
aromat.	aromatisch	MHz	Megahertz
BuLi	Butyllithium	Mikrodest.	Mikrodestillationsapparatur
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium	min	Minute(n)
conc.	konzentriert	MS	Massenspektrum
DC	Dünnschichtchromatographie	MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
DIPA	Diisopropylamin	<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MsCl	Methansulfochlorid
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin	M_n	zahlenmittlere Molmasse
dr	Diastereoisomerenverhältnis	M_w	gewichtsmittlere Molmasse
d	Tag(e)	NEt ₃	Triethylamin
EI	Electron Impact Ionization (MS)	NMR	Kernresonanzspektrum
Ether	Diethylether	org.	organisch
EtOH	Ethanol	PD	Polydispersität
eq.	Äquivalent(e)	PhLi	Phenyllithium
FC	Flash-Chromatographie	ppm	parts per million
GC	Gas-Chromatographie	RT	Raumtemperatur
ges.	gesättigt	RV	Rotationsverdampfer
GPC	Gelpermeations-Chromatographie	Sdp.	Siedepunkt
h	Stunde(n)	Smp.	Schmelzpunkt
HMPT	Hexamethylphosphoramid	TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
HRMS	Hochauflösendes MS	TBHN	Di- <i>tert</i> -butylhypodinitrit
HV	Hochvakuum	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot-Spektrum	TIPSCl	Triisopropylsilylchlorid
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-diamin
LDA	Lithiumdiisopropylamid	TMSCl	Trimethylsilylchlorid

7.2 Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel

IR-Spektren wurden auf einem *Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrometer, Bruker IFS 200 Interferometer* oder einem *Nicolet Magna-IR 750* aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden (*s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *br.* = breites Signal) ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

^1H -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 auf einem *Bruker AMX 500*, (500 MHz), *AMX 400* (400 MHz), *ARX 300* (300 MHz), *ARX 200* (200 MHz) oder einem *Varian Gemini 300* (300 MHz) bzw. *200* (200 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Duplett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *sex* (Sextett) und *m* (Multiplet) bezeichnet. Breite Signale werden mit *br.* charakterisiert. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hz angegeben.

^{13}C -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 auf einem *Bruker AMX 500* (125 MHz), *AMX 400* (100 MHz), *ARX 300* (75 MHz) oder einem *Varian Gemini 300* (75 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Die Zuordnung zu CH_3 , CH_2 , CH und C erfolgte mittels DEPT- oder APT-Spektren. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hz angegeben.

EPR-Spektren wurden auf einem *Bruker EMX 10/12* Spektrometer bei 9.5 GHz mit 100 kHz Modulation aufgenommen. Die Proben wurden in Quarzküvetten gemischt, mit Stickstoff entgast und anschließend in der Messzelle des Spektrometers mit einer 500 W Hochdruck-Natriumlampe bestrahlt. Simulationen von EPR-Spektren wurden mit dem Programm *Bruker Simfonia* durchgeführt.

Massenspektren wurden als Elektronenstoß-Ionisations-Spektren (EI-Spektren) auf einem *VG Tribid* oder einem *Varian CH7* aufgenommen. Elektronenspray-Ionisations-Spektren (ESI-Spektren) wurden auf einem *IonSpec Ultima, Finnigan MAT TSQ 700* oder einem *Finnigan MAT 95S* aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen *m/z* werden in *u*, die relativen Intensitäten in % bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der ETH Zürich oder des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Die berechneten und gefundenen Werte sind Angaben in Gewichtsprozent.

Dünnschicht-Chromatographie (DC): Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Die Entwicklung der DC-Platten erfolgte neben der Detektion der Fluoreszenzlöschung bei $\lambda = 254$ nm durch Eintauchen in eine aus 5 g NaHCO₃, 1.5 g KMnO₄ und 400 ml H₂O oder aus 25 g Phosphormolybdänsäure, 10 g Ce(SO₂)₂·H₂O, 60 ml conc. H₂SO₄ und 940 ml H₂O hergestellte Lösung mit anschließendem Erwärmen mit dem Heißluftfön.

Flash-Chromatographie (FC): An Kieselgel 60 (Fluka oder Merck), Korngrösse 40 – 63 μm , bei RT mit einem Überdruck von ca. 0.4 bar.

Gas-Chromatographie (GC): Carlo Erba HRGC 5160 oder Hewlett Packard 6890. Säulen: Macherey-Nagel Optima δ -3 (30 m \times 0.25 mm, Schichtdicke 0.35 μm), Hewlett Packard HP-5 (30 m \times 0.32 mm) oder Supelco γ -DEX 120 (30 m \times 0.32 mm, Schichtdicke 0.25 μm). Injektortemp.: 220 °C; Detektortemp.: 250 °C (FID); Trägergas: ca. 1.0 bar H₂.

Gelpermeations-Chromatographie (GPC): Pumpe: Merck Hitachi L-6200 A. Säulen: Polymer Laboratories PL gel 5 μm MIXED-C (300 \times 7.5 mm). Vorsäule: Polymer Laboratories PL gel 5 μm GUARD (50 \times 7.5 mm). Brechungsindex-Detektor: Shodex RI-101. Mobile Phase: THF bei einem Fluss von 1 ml/min. M_w , M_n und PD wurden über Kalibrierungen mittels Polystyrol-Standards bestimmt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Software-Paket Cirrus GPC Online (Version 1.0) von Polymer Laboratories.

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparatur Büchi 510 oder Büchi SMP-20 mit 50 °C- oder 250 °C-Anschützthermometern, nicht korrigiert.

Lösungsmittel: Lsm. für Reaktionen wurden jeweils frisch destilliert eingesetzt: Benzol über Natriumdraht; THF über Kalium; Methylenchlorid über CaH₂; Diethylether über Kalium-Natrium-Legierung; Ethanol über Phthalsäurediethylester/Natrium, Methanol über Magnesium; Aceton über BaO₂. Für FC wurden Lsm. technischer Qualität verwendet, wobei Ether über FeSO₄ und NaOH destilliert wurde.

Reaktionen unter wasser- oder sauerstofffreier Atmosphäre wurden in ausgeheizten Kolben mit Mehrweghahntechnik unter Argonatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Reagenzien wurden durch Serumstopfen mittels Spritzen transferiert. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC verfolgt. Alle chiralen Verbindungen wurden als Racemate hergestellt. Bei Reaktionen mit enantiomerenangereicherten Edukten wurde der Enantiomerenüberschuss der Produkte nicht bestimmt. Der Gehalt von lithiumorganischen Reagenzien in org. Lsm. wurde mittels Titration bestimmt [257].

7.3 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (1. Generation)

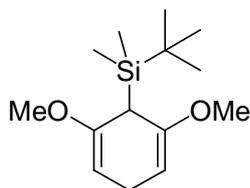
1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (74)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Resorcindimethylether hergestellt [163].

AAV 1: Herstellung der silylierten Cyclohexadiene.

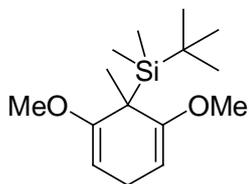
1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (74) wurde in THF gelöst. Die Lsg. wurde auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von *t*-BuLi und 10 min Rühren wurde HMPT oder TMEDA zugegeben. Die resultierende rote oder orange Lsg. wurde 60 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Eine Lsg. von Silylchlorid in THF wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 60 min bei -50 bis $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. BuLi wurde zugegeben. Nach weiteren 60 min Rühren bei derselben Temp. wurde $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen. Pentan und H_2O wurden zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels FC, Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

3-*tert*-Butyldimethylsilyl-2,4-dimethoxy-1,4-cyclohexadien (75)



1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (74) (2.88 g, 21 mol) wurde in THF (50 ml) gelöst. Die Lsg. wurde auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit *t*-BuLi-Lsg. (14 ml, 1.6M in Hexan, 23 mmol) versetzt. Während 30 min wurde bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde HMPT (4.2 ml, 24 mmol) zugegeben, wobei sich die Lsg.

rot färbte, und weitere 10 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wurde eine Lsg. von TBDMSCl (3.5 g, 23 mmol) in THF (10 ml) langsam zugetropft, worauf sich die rote Lsg. direkt entfärbte. Nach 5 min wurde das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Pentan und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O (2×100 ml) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels Destillation (Mikrodest., 0.15 mbar, $62 - 63\text{ }^{\circ}\text{C}$) lieferte 75 (4.13 g, 84%) als farbloses Öl. IR (CHCl_3): 2999 m , 2954 s , 2856 s , 1680 s , 1649 w , 1463 s , 1440 m , 1355 s , 1139 s , 1029 m , 994 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.49$ ($d \times d$, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 2 H, OCH); 3.49 (s , 6 H, OCH_3); 2.83–2.78 (m , 2 H, CH_2); 2.45 ($d \times d$, $J_1 = 6.1$ Hz, $J_2 = 4.0$ Hz, 1 H, SiCH); 0.92 (s , 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0.08 (s , 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.1$ (C), 88.0 (CH), 53.7 (CH_3), 33.0 (CH), 26.8 (CH_3), 24.7 (CH_2), 17.3 (C), -6.1 (CH_3). MS (EI): 254.2 (90, $[\text{M}]^+$), 239.2 (41, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 197.1 (33), 195.1 (100), 165.1 (41), 139.1 (60), 138.1 (94), 135.1 (65), 73.0 (40). Anal. berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ (254.44): C 66.09, H 10.30. Gefunden: C 66.10, H 10.30.

3-tert-Butyldimethylsilyl-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (77)*Vorschrift mit HMPT als Cosolvens*

Gemäß AAV 1 mit Cyclohexadien 74 (21 g, 0.15 mol) in THF (500 ml), *t*-BuLi-Lsg. (103 ml, 1.6M in Hexan, 0.165 mol), HMPT (31.5 ml, 0.18 mol), TBDMSCl (25 g, 0.17 mol) in THF (40 ml), BuLi-Lsg. (110 ml, 1.52M in Hexan, 0.165 mol) und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (14.8 ml, 0.18 mol). Es resultierte ein Öl, das bei 4 °C kristallisierte.

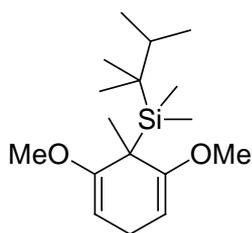
Nach Waschen des Feststoffs mit kaltem MeOH und Trocknen am HV wurde 77 (24 g, 71%) als farbloser Feststoff erhalten. Das Filtrat wurde nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV mittels FC (Ether/Pentan 1:200) gereinigt, worauf weitere 5 g (14%) 77 isoliert werden konnten. Smp. 32–33 °C. IR (CHCl_3): 2934s, 2855s, 1677s, 1643w, 1464m, 1344m, 1127s, 1076m, 977w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.46 (t, J = 3.7 Hz, 2 H, CH); 3.45 (s, 6 H, OCH_3); 2.83–2.82 (m, 2 H, CH_2); 1.32 (s, 3 H, CH_3); 0.85 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.00 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 158.9 (C), 88.4 (CH), 53.7 (CH_3), 35.7 (C), 27.3 (CH_3), 24.5 (CH_2), 19.8 (CH_3), 19.3(C), –4.9 (CH_3). MS (ED): 268.2 (15, $[\text{M}]^+$), 253.1 (7, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 179.1 (4), 153.1 (29), 152.1 (55), 138.1 (9), 122.1 (21), 121.1 (12), 107.0 (19), 91.0 (11), 89.0 (20), 73.0 (100), 59.0 (16). Anal. berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ (268.47): C 67.11, H 10.51. Gefunden: C 67.16, H 10.69.

3-tert-Butyldimethylsilyl-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (77)*Vorschrift mit TMEDA als Cosolvens*

1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (74) (21.0 g, 0.150 mol) wurde in THF (450 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf –65 °C gekühlt. *t*-BuLi-Lsg. (94 ml, 1.76M in Pentan, 0.165 mol) wurde in 40 min zugegeben, wobei die Temp. zwischen –60 und –65 °C gehalten wurde. Die erhaltene gelbe Lsg. wurde 5 min bei derselben Temp. gerührt und innerhalb von 5 min mit TMEDA (24.7 ml, 0.165 mol) versetzt. Die gelbe Lösung wurde weitere 90 min bei –65 °C gerührt. Eine Lösung von TBDMSCl (24.9 g, 0.165 mol) in THF (30 ml) wurde in 15 min zugegeben, wobei die Temp. unter –60 °C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad weggezogen und das Reaktionsgemisch auf RT aufwärmen gelassen (ca. 30 min). Bei RT wurde weitere 60 min gerührt und anschließend auf –20 °C abgekühlt. BuLi-Lsg. (102.5 ml, 1.61M in Hexan, 0.165 mol) wurde innerhalb von 30 min zugegeben, wobei sich die Lsg. orange färbte. Nach weiteren 75 min Rühren bei –15 bis –20 °C wurde $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (15.7 ml, 0.165 mol) innerhalb von 5 min zugegeben. Während der Zugabe entfärbte sich die Lösung und erwärmte sich auf 20 °C. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wurde mit H_2O (3×100 ml) und ges. NaCl-Lsg. (20 ml)

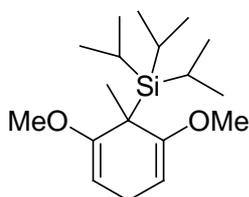
gewaschen. Die org. Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Destillation (Mikrodest., 1.2 mbar, ca. 85 °C) lieferte das Rohprodukt (37.89 g, 92% Reinheit nach GC-Analyse). Das Produkt kristallisierte beim Stehen über Nacht bei 0 °C unter Argon-Atmosphäre. Waschen der Kristalle mit eiskaltem Methanol (2×20 ml) und Trocknen am HV lieferte **77** (31.46 g, 0.117 mol, 78%, >99% Reinheit nach GC-Analyse) als farblose Kristalle.

2,4-Dimethoxy-3-methyl-3-thexyldimethylsilyl-1,4-cyclohexadien (**78**)



Gemäß AAV 1 mit Cyclohexadien **74** (2.72 g, 20 mmol) in THF (70 ml), *t*-BuLi-Lsg. (14.8 ml, 1.5M in Hexan, 22 mmol), HMPT (4.2 ml, 24 mmol), Thexyldimethylsilylchlorid (4.3 ml, 22 mmol), BuLi-Lsg. (13.5 ml, 1.63M in Hexan, 22 mmol) und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (4.32 ml, 22 mmol). Reinigung mittels FC (Petrolether) lieferte **78** (2.1 g, 33%) als farbloses Öl. IR (CHCl_3): 3066 w , 2952 s , 2904 s , 2831 m , 1677 s , 1643 m , 1466 s , 1344 m , 1123 s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.47–4.46 (*m*, 2 H, CH); 3.46 (*s*, 6 H, OCH_3); 2.85–2.81 (*m*, 2 H, CH_2); 1.93 (*Septett*, J = 6.8 Hz, 1 H, CH); 1.35 (*s*, 3 H, CH_3); 0.80 (*s*, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0.78 (*d*, J = 6.8 Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.10 (*s*, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.1 (C), 88.2 (CH), 53.6 (CH_3), 35.9 (C), 32.9 (CH), 26.0 (C), 24.6 (CH_2), 20.6 (CH_3), 18.6 (CH_3), –6.1 (CH_3). MS (EI): 297.3 (<1, $[\text{M}]^+$), 296.3 (1, $[\text{M}-\text{H}]^+$), 212.2 (19), 153.2 (20), 152.2 (47, $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})]^+$), 89.1 (12), 73.1 (100), 59.1 (13), 28.11 (20). Anal. berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$ (296.52): C 68.86, H 10.88. Gefunden: C 68.91, H 10.79.

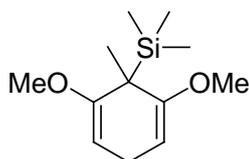
2,4-Dimethoxy-3-methyl-3-triisopropylsilyl-1,4-cyclohexadien (**79**)



1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (**74**) (4 g, 28 mmol) wurde in THF (100 ml) gelöst. Die Lsg. wurde auf ca. –70 °C abgekühlt und mit *t*-BuLi-Lsg. (20 ml, 1.6M in Hexan, 30 mmol) versetzt. Während 60 min wurde bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde HMPT (6 ml, 33 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Es wurde weitere 10 min bei –70 °C gerührt. Danach wurde TIPSCl (6.68 ml, 30 mmol) langsam zugetropft, worauf sich die rote Lsg. direkt entfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde über 30 min auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Pentan und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Destillation (Mikrodest., 140 °C, 0.2 mbar) lieferte 2,4-Dimethoxy-3-tri(isopropyl)silyl-1,4-cyclohexadien (7.4 g, 89%) als farbloses Öl. Das Produkt (3.6 g, 12.3 mmol) wurde in THF (50 ml) gelöst. Die Lsg.

wurde auf ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit BuLi-Lsg. (20 ml, 1.63M in Hexan, 30 mmol) versetzt. Nach 2.5 h Rühren bei -40 bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde HMPT (5.4 ml, 30.8 mmol) zugetropft. Die resultierende orange Lsg. wurde 15 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (2.93 ml, 30.8 mmol) versetzt. Nach 5 min wurde das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Pentan und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **79** (1.46 g, 38%) als farbloser amorpher Feststoff. IR (CHCl_3): 2947s, 2866s, 2831s, 1681s, 1642m, 1581w, 1465s, 1343m, 1128s, 980m, 882m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.47 (t, J = 3.6 Hz, 2 H, CH); 3.47 (s, 6 H, OCH_3); 2.86–2.83 (m, 2 H, CH_2); 1.44 (s, 3 H, CH_3); 1.26–1.06 (m, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.09 (d, J = 6.6 Hz, 18 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.3 (C), 88.4 (CH), 53.5 (CH_3), 24.87 (CH_2), 21.8 (CH), 19.6 (CH_3), 13.0 (CH). MS (EI): 310.3 (24, $[\text{M}]^+$), 294.2 (5, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 267.2 (12), 251.2 (16), 195.1 (10), 157.2 (41), 153.1 (20), 152.1 (100), 115.1 (47), 87.1 (11). Anal. berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$ (310.55): C 69.62, H 11.03. Gefunden: C 69.43, H 11.16.

2,4-Dimethoxy-3-methyl-3-trimethylsilyl-1,4-cyclohexadien (**80**)



1,5-Dimethoxy-1,4-cyclohexadien (**74**) (1 g, 7.1 mmol) wurde in THF (30 ml) gelöst. Die Lsg. wurde auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit *t*-BuLi-Lsg. (4.9 ml, 1.6M in Hexan, 7.9 mmol) versetzt. Während 60 min wurde bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde HMPT (1.51 ml, 8.6 mmol) zur Lsg. gegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbte, und weitere 10 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wurde TMSCl (1.0 ml, 7.9 mmol) langsam zugetropft, worauf sich die rote Lsg. direkt entfärbte. Die Reaktions-Lsg. wurde auf RT aufwärmen gelassen (über 30 min) und nacheinander mit Pentan und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Das resultierende 2,4-Dimethoxy-3-trimethylsilyl-1,4-cyclohexadien (1.53 g, 7.1 mmol) wurde ohne weitere Reinigung in THF (25 ml) gelöst. Die Lsg. wurde auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit BuLi-Lsg. (4.9 ml, 1.63M in Hexan, 7,9 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde HMPT (1.5 ml, 8.6 mmol) zugetropft. Das resultierende orangefarbene Reaktionsgemisch wurde 10 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (0.65 ml, 7.9 mmol) versetzt. Nach 5 min wurde das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Pentan und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels Destillation

(Mikrodest., 40 – 41 °C, 0.2 mbar) lieferte **80** (1.15 g, 69%) als farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.54$ (t, $J = 3.6$ Hz, 2 H, CH); 3.48 (s, 6 H, OCH_3); 2.83–2.80 (m, 2 H, CH_2); 1.30 (s, 3 H, CH_3); -0.02 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.4$ (C), 88.7 (CH), 54.1 (CH_3), 35.9 (C), 24.5 (CH_2), 16.4 (CH_3), -2.4 (CH_3). Auf Grund seiner Instabilität wurde **80** nicht weiter charakterisiert.

7.4 Radikalische Reduktionen

Repräsentatives Beispiel einer Dehalogenierung

Reduktion von 1-Bromadamantan mit Si-Reagens 77

1-Bromadamantan (107.5 mg, 0.50 mmol), Si-Reagens **77** (174.5 mg, 0.65 mmol) und AIBN (24.5 mg, 0.15 mmol) wurden in Hexan (2.5 ml) gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde mittels GC-Analyse verfolgt. Die Ausbeute wurde mittels GC unter Verwendung von Tetradecan (130 μl , 0.50 mmol) als internem Standard bestimmt. Nach 5.5 h war die Reaktion beendet und die quantitative Bildung von Adamantan wurde nachgewiesen.

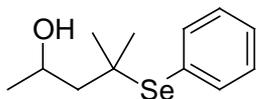
Dehalogenierung unter Verwendung von $\text{Et}_3\text{B}/\text{O}_2$ zur Initiierung der Reaktion

1-Bromadamantan (107.5 mg, 0.50 mmol) und Si-Reagens **77** (174.5 mg, 0.65 mmol) wurden in Hexan (2.5 ml) gelöst und mit Et_3B -Lsg. (97 μl , 15% in Hexan, 0.1 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Ballon unter O_2 -Atmosphäre gesetzt und zum Rückfluss erhitzt. Die Ausbeute wurde mittels GC unter Verwendung von Tetradecan (130 μl , 0.50 mmol) als internem Standard bestimmt. Nach 4 h war die Reaktion beendet und die quantitative Bildung von Adamantan wurde nachgewiesen.

Dehalogenierung unter Verwendung von Luftsauerstoff zur Initiierung der Reaktion

1-Bromadamantan (107.5 mg, 0.50 mmol) und Si-Reagens **77** (174.5 mg, 0.65 mmol) wurden in Hexan (2.5 ml) gelöst, und die resultierende Reaktionsmischung zum Rückfluss erhitzt. Die Ausbeute wurde mittels GC unter Verwendung von Tetradecan (130 μl , 0.50 mmol) als internem Standard bestimmt. Nach 9 h war die Reaktion beendet und die quantitative Bildung von Adamantan wurde nachgewiesen.

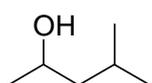
4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-ol (**81**)



Diphenyldiselenid (5 g, 16.2 mmol) wurde in Ethanol (30 ml) gelöst und mit NaBH_4 (1.212 g, 21.06 mmol) und AcOH (3.24 ml, 37.26 mmol) versetzt. Mesityloxid (2.81 ml, 24.62 mmol) in Ethanol (12 ml) wurde zugegeben. Nachdem 1 h bei 0 °C gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit H_2O versetzt. Es wurde mit Ether extrahiert (3×). Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:4) lieferte 4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-on (3.6 g, 14.1 mmol, 57%) als schwach gelbes Öl. Das Produkt (3.6 g, 14.1 mmol) wurde in Ethanol (20 ml) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit NaBH_4 (534 mg, 14.13 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt, mit ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt und 3× mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:4) lieferte **81** (3.127 g, 6.97 mmol, 49%) als farbloses Öl. IR (CHCl_3): 3434 m br., 3060 w , 3007 m , 2972 s , 2926 m , 1578 w , 1437 m , 1384 m , 1134 s , 1042 m , 928 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 7.68–7.65 (m , 2 arom. H); 7.39–7.30 (m , 3 arom. H); 4.22–4.15 (m , 1 H, CHOH); 2.98 ($br. s$, 1 H, OH); 1.78 ($d \times d$, $J_1 = 15.2$ Hz, $J_2 = 7.6$ Hz, 1 H, CH_2); 1.58 ($d \times d$, $J_1 = 15.2$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 1 H, CH_2); 1.45 (s , 3 H, SeCCH_3); 1.39 (s , 3 H, SeCCH_3); 1.19 (d , $J = 6.23$ Hz, 3 H, C(OH)CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 138.17 (CH), 128.77 (CH), 128.73 (CH), 127.46 (C), 65.85 (CH), 50.92 (CH_2), 45.90 (C), 31.90 (CH_3), 29.26 (CH_3), 24.88 (CH_3). MS (EI): 260.0 (1, $[\text{M}^{(82}\text{Se})]^+$), 258.0 (5, $[\text{M}^{(80}\text{Se})]^+$), 256.0 (2, $[\text{M}^{(78}\text{Se})]^+$), 255.0 (1, $[\text{M}^{(77}\text{Se})]^+$), 254.0 (1, $[\text{M}^{(76}\text{Se})]^+$), 240.0 (2, $[\text{M}^{(80}\text{Se})-\text{H}_2\text{O}]^+$), 157.9 (78), 156.9 (46), 155.0 (35), 83.1 (49), 78.0 (53), 57.1 (100), 45.0 (44). Anal. berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OSe}$ (257.23): C 56.03, H 7.05. Gefunden: C 55.90, H 7.00.

Umsetzung von 4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-ol (**81**) mit Si-Reagens 77:

4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-ol



4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-ol (**81**) (257 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol) und AIBN (49 mg, 0.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (7 h). Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:4) lieferte 4-Methyl-4-phenylselanyl-pentan-2-ol (47 mg, 46%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein. [258]

O-Cyclododecyl-O-phenylthionocarbonat (82)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Cyclododecanol hergestellt [14].

Umsetzung von O-Cyclododecyl-O-phenylthionocarbonat (82) mit Si-Reagens 79: Cyclododecan

O-Cyclododecyl-O-phenylthionocarbonat (**82**) (205 mg, 0.64 mmol), Si-Reagens **79** (297 mg, 0.96 mmol) und AIBN (41 mg, 0.25 mmol) wurden in Hexan (3.2 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (15 h). Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte Cyclododecan (98.5 mg, 92%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [14].

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-phenoxythiocarbonyl- α -D-glucofuranosid (83)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosid hergestellt [14].

Umsetzung von 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-phenoxythiocarbonyl- α -D-glucofuranosid (83) mit Si-Reagens 77:**3-Deoxy-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosid**

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-phenoxythiocarbonyl- α -D-glucofuranosid (**83**) (197 mg, 0.50 mmol), Si-Reagens **77** (174 mg, 0.65 mmol) und AIBN (25 mg, 0.15 mmol) wurden in Hexan (2.5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (18 h). Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:10) lieferte 3-Deoxy-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosid (111 mg, 91%) als farbloser Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [259].

1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-(methylthio)thiocarbonyl- α -D-glucofuranosid (58)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosid hergestellt [260].

O-(1-Adamantyl)-S-methylxanthat (84)

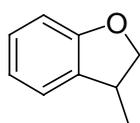
wurde nach einer Literaturvorschrift aus 1-Adamantol hergestellt [131].

7.5 Cyclisierungen und intermolekulare Additionen an Olefine

1-(Iodphenyl)allylether (61)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus *o*-Iodphenol und Allylbromid hergestellt [261].

3-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran (62)

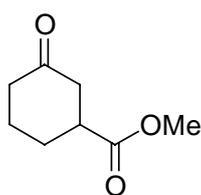


1-(Iodphenyl)allylether (**61**) (260 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (402 mg, 1.5 mmol) und AIBN (82 mg, 0.5 mmol) wurden in Hexan (5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (10 h). Nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan) wurde ein Gemisch aus **62** (297 mg, 82%) und 2,6-Dimethoxytoluol (1.23 mmol) erhalten. Die beiden Verbindungen konnten chromatographisch nicht getrennt werden. Die spektroskopischen Daten von **62** stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [262].

1-Brommethyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäuremethylester (85)

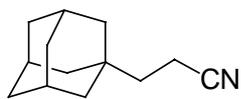
wurde nach einer Literaturvorschrift aus Cyclopentan-2-on-1-carbonsäuremethylester hergestellt [263].

3-Oxocyclohexan-1-carbonsäuremethylester (86)



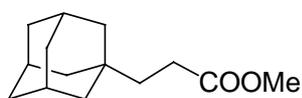
1-Brommethyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäuremethylester (**86**) (235 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (349 mg, 1.3 mmol) und AIBN (50 mg, 0.3 mmol) wurden in Hexan (5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt (7 h). Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 3:8) lieferte **86** (76 mg, 49%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [263,264].

3-Adamantylpropionitril (87)



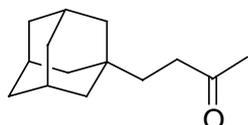
1-Bromadamantan (213 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Acrylnitril (85 μ l, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:30) lieferte **87** (112 mg, 59%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [34].

3-Adamantylpropionsäuremethylester (89)



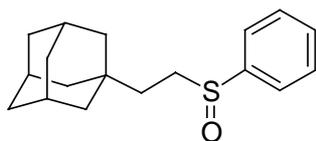
1-Bromadamantan (217 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (348 mg, 1.3 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Methylacrylat (120 μ l, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:30) lieferte **89** (95 mg, 42%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [34].

4-Adamantyl-2-butanon (90)

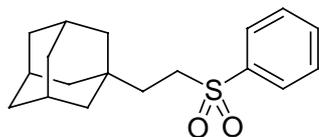


1-Bromadamantan (215 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Methylvinylketon (108 μ l, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:10) lieferte **90** (84 mg, 40%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [265].

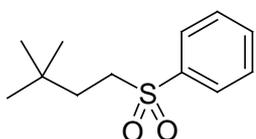
2-(1-Adamantyl)-ethyl-phenylsulfoxid (91)



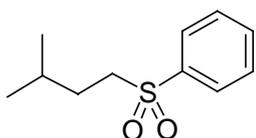
1-Bromadamantan (215 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Phenylvinylsulfoxid (173 μ l, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:1) lieferte **91** (47 mg, 16%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [266].

2-(1-Adamantyl)-ethyl-phenylsulfon (92)

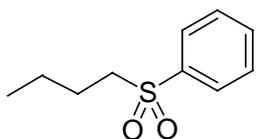
1-Bromadamantan (215 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Phenylvinylsulfon (219 mg, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:15) lieferte **92** (177 mg, 58%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [266].

1-(3,3-Dimethylbutyl)-phenyl-sulfon (93)

tert-Butyliodid (126 μ l, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Phenylvinylsulfon (219 mg, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:1) lieferte **93** (213 mg, 95%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [267].

1-(3-Methylbutyl)-phenyl-sulfon (94)

Isopropyliodid (100 μ l, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Phenylvinylsulfon (219 mg, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:15) lieferte **94** (188 mg, 89%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [268].

Butyl-phenyl-sulfon (95)

Ethyliodid (81 μ l, 1.0 mmol), Si-Reagens 77 (349 mg, 1.3 mmol), AIBN (49 mg, 0.3 mmol) und Phenylvinylsulfon (219 mg, 1.3 mmol) wurden in Hexan (3 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h zum Rückfluss erhitzt. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:15) lieferte **95** (175 mg, 88%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [269].

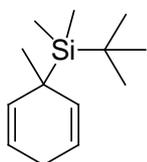
7.6 Polymerisationsexperimente

Repräsentatives Beispiel einer Polymerisation mit Si-Reagens 77

In einem Schlenkrohr wurde Styrol (6 ml, 52.4 mmol, frisch destilliert bei 60 – 75 mbar), AIBN (33 mg, 0.203 mmol) und Si-Reagens 77 (141 mg, 0.524 mmol) eingewogen. Das Reaktionsgemisch wurde entgast durch dreimaliges Einfrieren in flüssigem N₂ (je 5 min) unter Argon-Atmosphäre und Auftauen am HV im Wasserbad bei RT (je 5 min). Das Schlenkrohr wurde mit Argon gespült, verschlossen und auf 80 °C erhitzt (6 h). Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Polymerisat in CH₂Cl₂ gelöst und anschließend bei 60 °C im HV getrocknet (12 h). Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt: 93%. Die Charakterisierung des Polymers erfolgte mittels GPC (Mittelwerte aus drei Läufen): $M_n = 24.7 \times 10^3$. $M_w = 51.0 \times 10^3$. PD = 2.06.

7.7 Synthese von silylierten Cyclohexadienen (2. Generation)

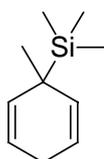
3-tert-Butyldimethylsilyl-3-methyl-1,4-cyclohexadien (96)



1,4-Cyclohexadien (1.86 ml, 20 mmol) wurde in THF (32 ml) gelöst und auf ca. –60 °C gekühlt. Es wurde *sec*-BuLi-Lsg. (17 ml, 1.3M in Cyclohexan, 22 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Zugabe von TMEDA (3.08 ml, 20 mmol) wurde 2 h gerührt, wobei das Reaktionsgemisch auf –35 °C aufwärmen gelassen wurde. TBDMSCI (3.32 g, 22 mmol) in THF (10 ml) wurde zugegeben. Es wurde 1 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –60 °C wurde *s*-BuLi-Lsg. (17 ml, 1.3M in Cyclohexan, 22 mmol) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei –40 bis –35 °C wurde (CH₃O)₂SO₂ (2.1 ml, 22 mmol) zugegeben und nach 5 min das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Ether und H₂O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H₂O (2 × 100 ml) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels Destillation (Mikrodest., 15 mbar, 93 – 95 °C) lieferte **96** (2.88 g, 14 mmol, 69%) als farbloses Öl. IR (CHCl₃): 3007_m, 2960_s, 2857_s, 2821_m, 1664_w, 1616_w, 1471_s, 1431_w, 1390_w, 1362_m, 1093_w, 1007_w, 960_w, 923_w, 878_m cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.58–5.50 (*m*, 4 H, CH); 2.73–2.58 (*m*, 2 H, CH₂); 1.16 (*s*, 3 H, C(CH₃)); 0.95 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); –0.02 (*s*, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 133.4 (CH), 120.4 (CH), 31.1 (C), 28.1 (CH₃), 26.3 (CH₂), 24.7 (CH₃), 19.1 (C), –7.9 (CH₃).

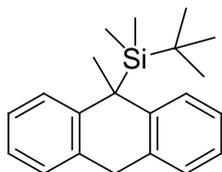
MS (EI): 208.1 (3, $[M]^+$), 151.0 (10), 149.0 (46), 135.0 (5), 116.0 (15), 93.0 (12), 73.0 (100), 59.0 (21). HRMS (EI) berechnet für $C_{13}H_{24}Si$ ($[M]^+$): 208.1647. Gefunden: 208.1654.

3-Methyl-3-trimethylsilyl-1,4-cyclohexadien (97)



1,4-Cyclohexadien (0.94 ml, 10 mmol) wurde in THF (16 ml) gelöst und auf ca. -60 °C gekühlt. Es wurde *sec*-BuLi-Lsg. (8.4 ml, 1.31M in Cyclohexan, 11 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Zugabe von TMEDA (1.54 ml, 10 mmol) wurde 2 h gerührt, wobei das Reaktionsgemisch auf -35 °C aufwärmen gelassen wurde. Es wurde TMSCl (1.39 ml, 11 mmol) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -60 °C wurde *sec*-BuLi-Lsg. (8.4 ml, 1.31M in Cyclohexan, 11 mmol) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei -40 bis -35 °C wurde $(CH_3O)_2SO_2$ (1.04 ml, 11 mmol) zugegeben und nach 5 min das Kühlbad entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und nacheinander mit Ether und H_2O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O (2 \times), ges. NH_4Cl -Lsg. und ges. $NaCl$ -Lsg. gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels Destillation (Mikrodest., 16 mbar, 53 °C) lieferte **97** (1.04 g, 63%) als farbloses Öl. IR ($CHCl_3$): 3008 m , 2957 s , 2863 m , 2821 m , 1662 w , 1616 w , 1461 m , 1432 m , 1404 w , 1366 w , 1333 w , 1095 w , 999 w , 959 m , 925 m cm^{-1} . 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.58–5.54 (m , 2 H, CH_2-CH); 5.48–5.44 (m , 2 H, C-CH); 2.73–2.55 (m , 2 H, CH_2); 1.09 (s , 3 H, CCH_3); –0.01 (s , 9 H, $SiCH_3$). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 132.37 (CH), 120.80 (CH), 45.83 (C), 26.52 (CH_2), 22.61 (CH_3), –4.72 (CH_3). MS (EI): 166.2 (<1, $[M]^+$), 107.1 (2), 105.1 (2), 93.0 (1), 92.0 (3), 91.0 (2), 79.0 (3), 78.0 (2), 73.0 (21), 59.0 (2), 39.9 (3), 31.9 (29), 27.9 (100), 17.9 (5). Anal. berechnet für $C_{10}H_{18}Si$ (166.34): C 72.21, H 10.91. Gefunden: C 71.97, H 10.90.

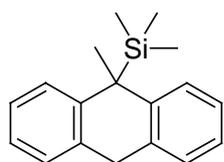
9-tert-Butyldimethylsilyl-9-methyl-9,10-dihydroanthracen (98)



9,10-Dihydroanthracen (1.80 g, 10 mmol) wurde in THF (40 ml) gelöst und auf ca. -70 °C gekühlt. Es wurde BuLi-Lsg. (7.4 ml, 1.63M in Hexan, 12 mmol) zugetropft. Dabei bildete sich erst eine rote Lsg., anschließend eine Suspension. Diese wurde 1 h bei -70 °C gerührt. Nach Zugabe von TBDMSCl (1.81 g, 12 mmol) in THF (10 ml) wurde auf RT aufwärmen gelassen und bei dieser Temp. 1 h gerührt. Zur dunkelroten Lsg. wurde nach Abkühlen auf 0 °C BuLi-Lsg. (7.4 ml, 1.63M in Hexan, 12 mmol) zugetropft. Die unverändert dunkle Lsg. wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Es wurde Methyljodid (0.74 ml, 12 mmol) zugegeben. Die zu orange verfärbte Lsg. wurde 1 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether und H_2O versetzt.

Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H₂O (2×) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Umkristallisation aus Methanol lieferte **98** (2.21 g, 7.2 mmol, 72%) als farblose Kristalle. Smp. 85 °C. IR (CHCl₃): 3068w, 3008w, 2960m, 2930s, 2858s, 1603w, 1476s, 1448m, 1391w, 1029w, 958w cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.45–7.43 (m, 2 arom. H); 7.26–7.22 (m, 4 arom. H); 7.17–7.13 (m, 2 arom. H); 4.16 (d, J = 19.0 Hz, 1 H, CH₂); 3.94 (d, J = 19.1 Hz, 1 H, CH₂); 1.96 (s, 3 H, CH₃); 0.65 (s, 9 H, C(CH₃)₃); -0.11 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.8 (C), 134.9 (C), 127.8 (CH), 126.0 (CH), 125.7 (CH), 125.0 (CH), 37.2 (CH₂), 27.3 (CH₃), 22.5 (CH₃), 19.4 (C), -5.3 (CH₃). MS (EI): 308.3 (<1, [M]⁺), 293.3 (<1, [M-CH₃]⁺), 193.2 (37), 192.2 (100), 191.2 (16), 178.2 (26), 73.1 (64), 28.0 (14). Anal. berechnet für C₂₁H₂₈Si (308.54): C 81.75, H 9.15. Gefunden: C 81.68, H 9.11.

9-Methyl-9-trimethylsilyl-9,10-dihydroanthracen (**99**)

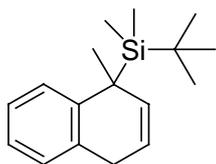


9,10-Dihydroanthracen (1.80 g, 10 mmol) wurde gemäß *Dhar et al.* [176] in THF (40 ml) gelöst und auf ca. -70 °C gekühlt. Es wurde BuLi-Lsg. (7.4 ml, 1.63M in Hexan, 12 mmol) zugetropft. Dabei bildete sich erst eine rote Lsg., anschließend eine Suspension.

Diese wurde 1 h bei -70 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lsg. von TMSCl (1.5 ml, 12 mmol) in THF (10 ml) wurde auf RT aufwärmen gelassen und bei dieser Temp. 1 h gerührt. Zur dunkelroten Lsg. wurde nach erneutem Abkühlen auf 0 °C BuLi-Lsg. (7.4 ml, 1.63M in Hexan, 12 mmol) zugetropft. Die unverändert dunkle Lsg. wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Es wurde Methyljodid (0.74 ml, 12 mmol) zugegeben. Die zu orange verfärbte Lsg. wurde 1 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether und H₂O versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H₂O (2×) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Umkristallisation aus Methanol lieferte **99** (1.16 g, 43%) als farblose Kristalle. Smp. 108 °C. IR (CHCl₃): 3070w, 3008m, 2956m, 1604w, 1479s, 1448s, 1378w, 1135w, 1082w, 1029m, 959w cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35–7.32 (m, 2 arom. H); 7.24–7.20 (m, 4 arom. H); 7.15–7.11 (m, 2 arom. H); 4.13 (d, J = 19.5 Hz, 1 H, CH₂); 3.95 (d, J = 19.5 Hz, 1 H, CH₂); 1.83 (s, 3 H, CH₃); -0.14 (s, 9 H, Si(CH₃)₃). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.4 (C), 133.9 (C), 127.8 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 124.8 (CH), 36.6 (CH₂), 36.1 (C), 20.8 (CH₃), -3.0 (CH₃). MS (EI): 266.3 (5, [M]⁺), 251.3 (3, [M-CH₃]⁺), 193.2 (46), 192.2 (100), 191.2 (22), 178.1 (31), 73.0 (22), 28.0 (10). Anal. berechnet für C₁₈H₂₂Si (266.46): C 81.14, H 8.32. Gefunden: C 80.94, H 8.09.

1,4-Dihydronaphthalin

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Naphthalin hergestellt [270].

1-tert-Butyldimethylsilyl-1,4-dihydronaphthalin (100)

1,4-Dihydronaphthalin (1.21 g, 72% Reinheit, 6.7 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurde TMEDA (1.03 ml, 6.7 mmol) und *sec*-BuLi-Lsg. (5.3 ml, 1.39M in Cyclohexan, 7.4 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und mit TBDMSCl (1.11 g, 7.4 mmol) in THF (10 ml) versetzt. Nach 5 min wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch auf RT aufwärmen gelassen. Ether und H_2O wurden zugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV erhaltene 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-1,4-dihydronaphthalin wurde ohne weitere Reinigung in THF (15 ml) gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von BuLi-Lsg. (4.27 ml, 1.57M in Hexan, 6.7 mmol) wurde 1.5 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Methyljodid (0.42 ml, 6.7 mmol) wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Ether und H_2O wurden zugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H_2O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **100** (360 mg, 21% über zwei Stufen) als farbloses Öl. IR (Film): 3062 w , 3027 m , 2960 s , 2857 s , 2821 m , 1464 s , 1447 m , 1362 w , 1247 s , 986 w , 833 s , 750 s , 693 m , 669 $m\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36\text{--}7.17$ (m , 4 arom. H); 5.88–5.79 (m , 2 H, CH_2); 3.60–3.44 (m , 2 H, $\text{CH}=\text{CH}$); 1.64 (s , 3 H, $\text{C}-\text{CH}_3$). 0.94 (s , 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.14 (s , 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 0.00 (s , 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.2$ (C), 135.2 (CH), 132.9 (C), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.7 (CH), 125.0 (CH), 120.0 (CH), 33.5 (C), 31.2 (CH_2), 28.1 (CH_3), 25.5 (CH_3), 19.2 (C), -6.7 (CH_3), -6.9 (CH_3). MS (EI): 258 (1, $[\text{M}]^+$), 199 (13), 143 (14), 142 (99), 128 (6), 74 (6), 73 (100), 59 (11). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 258.1804. Gefunden 258.1806.

Di-*tert*-Butylhypodinitrit (TBHN)

wurde nach einer Vorschrift aus *tert*-Butylbromid und Natriumhypodinitrit hergestellt [177].

7.8 Kinetische Untersuchungen

Konkurrenzkinetik-Experimente mit 6-Brom-1-hexen als ‚radical clock‘

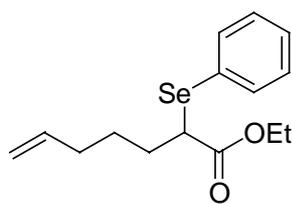
6-Brom-1-hexen (65 mg, 0.4 mmol), Si-Reagens **77** (1.072 g, 4 mmol) und AIBN (33 mg, 0.2 mmol) wurden in Tetradecan (2 ml) in einem druckstabilen Gefäß unter Ar-Atmosphäre gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min auf 70 °C erhitzt. Das Verhältnis der Produkte Methylcyclopentan : 1-Hexen wurde mittels GC bestimmt. Die Ausbeute wurde mittels GC-Analyse bestimmt, wobei Decan (28 mg, 0.2 mmol) als interner Standard verwendet wurde. Die Geschwindigkeitskonstante k_H der H-Abstraktion wurde mit folgender Formel bestimmt:

$$\frac{k_{5-exo}}{k_H} = \frac{[\text{Methylcyclopentan}]}{[1\text{-Hexen}]} [\text{Si-Reagens } \mathbf{77}]_m$$

Dabei ist $k_{5-exo} = 1.07 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei 70 °C [70]. Das kinetische Experiment wurde mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Si-Reagens **77** ($[\text{Si-Reagens } \mathbf{77}]_0 = 1 - 2\text{M}$) wiederholt. Die Reaktion wurde nach 20 – 60 min gestoppt (Umsatz 16 – 99 %).

6-Heptensäureethylester (106) wurde nach einer Literaturvorschrift aus Ethylacrylat und 4-Brom-1-buten hergestellt. [271]

2-Phenylselanyl-6-heptensäureethylester (105)

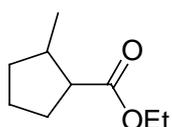


DIPA (0.52 ml, 5.15 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. BuLi-Lsg. (3.28 ml, 1.57M in Hexan, 5.15 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf –78 °C abgekühlt. 6-Heptensäureethylester (**106**) (729 mg, 4.67 mmol) gelöst in

THF (5 ml) wurde zugetropft. Nach 20 min Rühren bei –78 °C wurde Diphenyldiselenid (1.607 g, 5.15 mmol) in THF (5 ml) zugetropft. Es wurde 15 min bei –78 °C gerührt und anschließend mit ges. NH_4Cl -Lsg. hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit ges. NaCl -Lsg. (5 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 20:1) lieferte **105** (796 mg, 55%) als leicht gelbes Öl. IR (Nujol): 3074w, 2978m, 2926s, 2856m, 1728s, 1477m, 1438m, 1370w, 1250m, 1208w, 1140m, 1023w, 740m, 692m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.61–7.58 (m, 2 arom. H); 7.35–7.25 (m, 3 arom. H); 5.82–5.69 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.02–4.93 (m, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.08 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3); 3.60 (d, $J_1 = 8.6 \text{ Hz}$, $J_2 = 6.3 \text{ Hz}$, 1 H, CHSe); 2.05 (t, $J_1 = J_2 = 7.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$); 1.97–1.87

(*m*, 1 H, CH₂); 1.83–1.71 (*m*, 1 H, CH₂); 1.60–1.37 (*m*, 2 H, CH₂); 1.16 (*t*, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 172.9 (C), 138.0 (CH), 135.5 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (C), 114.9 (CH₂), 60.8 (CH₂), 43.5 (CH), 33.1 (CH₂), 31.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 14.0 (CH₃). MS (EI): 314 (3, [M(⁸²Se)]⁺), 312 (18, [M(⁸⁰Se)]⁺), 310 (12, [M(⁷⁸Se)]⁺), 309 (4, [M(⁷⁷Se)]⁺), 157 (20), 156 (12), 155 (81), 127 (15), 109 (45), 81 (100), 79 (13), 78 (14), 77 (11), 67 (23), 55 (34), 41 (17). Anal. berechnet für C₁₅H₂₀O₂Se (311.28): C 57.88, H 6.48. Gefunden: C 57.80, H 6.42.

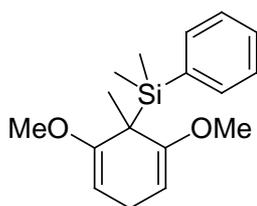
2-Methylcyclopentancarbonsäureethylester (107)



2-Phenylselanyl-6-heptensäureethylester (**105**) (155 mg, 0.50 mmol), Si-Reagens **77** (175 mg, 0.65 mmol) und AIBN (25 mg, 0.15 mmol) wurden in Hexan (2.5 ml) gelöst und im verschlossenen Gefäß 5 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch direkt auf Kieselgel aufgezogen. Reinigung mittels FC (Ether/Pentan = 1:50) lieferte **107** (20 mg, 26%) als farbloses Öl. Das Diastereomerenverhältnis des gereinigten Produkts wurde mittels GC bestimmt: dr = 1.1:1. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten überein [272].

7.9 Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen

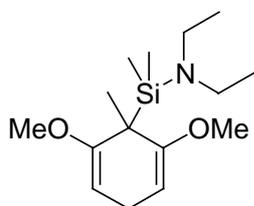
3-Dimethylphenylsilyl-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (145)



Gemäß AAV 1 mit Cyclohexadien **74** (280 mg, 2 mmol) in THF (7 ml), *t*-BuLi-Lsg. (1.4 ml, 1.6M in Hexan, 2.2 mmol), HMPT (0.42 ml, 2.4 mmol), Dimethylphenylsilylchlorid (0.37 ml, 2.2 mmol) in THF (2 ml), BuLi-Lsg. (1.6 ml, 1.5M in Hexan, 2.4 mmol) und (CH₃O)₂SO₂ (0.2 ml, 2.1 mmol). Reinigung mittels FC (Ether/Pentan 1:20) lieferte **145** (427 mg, 74%) als farbloses Öl. IR (CHCl₃): 3068w, 2998m, 2952m, 2903m, 2831m, 1677s, 1643w, 1451m, 1427m, 1346m, 1127s, 1076w, 979w cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42–7.39 (*m*, 2 arom. H); 7.29–7.20 (*m*, 3 arom. H); 4.39 (*d*×*d*, *J*₁ = 4.6 Hz, *J*₂ = 2.7 Hz, 2 H, CH); 3.31 (*s*, 6 H, OCH₃); 2.62 (*d*×*t*, *J*₁ = 20.3 Hz, *J*₂ = 4.6 Hz, 1 H, CH₂); 2.42 (*d*×*t*, *J*₁ = 20.3 Hz, *J*₂ = 2.7 Hz, 1 H, CH₂); 1.28 (*s*, 3 H, CH₃); 0.26 (*s*, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (C), 138.6 (C), 134.1 (CH), 128.5 (CH), 126.9 (CH), 89.1 (CH), 53.8 (CH₃), 36.4 (C), 24.3 (CH₂), 17.1 (CH₃), -3.93 (CH₃). MS (EI): 288.2 (31, [M]⁺), 271.1 (3), 195.1 (15), 180.1 (3), 163.0 (3), 152.1 (50), 135.0 (100), 122.0 (22), 107.0 (28), 91.0 (11), 77.0 (7). Anal. berechnet für C₁₇H₂₄O₂Si (288.46): C 70.78, H 8.39. Gefunden: C 70.73, H 8.24.

(Diethylamino)dimethylchlorsilan

wurde aus Dimethyldichlorsilan nach einer Literaturvorschrift hergestellt [273].

3-[(Diethylamino)dimethylsilyl]-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (146)

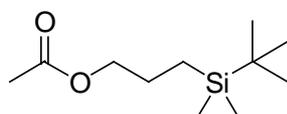
Gemäß AAV 1 mit Cyclohexadien **74** (4.20 g, 30 mmol) in THF (100 ml), *t*-BuLi-Lsg. (22.3 ml, 1.48M in Hexan, 33 mmol), HMPT (5.77 ml, 33 mmol), (Diethylamino)dimethylchlorsilan (5.46 g, 33 mmol), BuLi-Lsg. (20.5 ml, 1.61M in Hexan, 33 mmol) und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (2.85 ml, 30 mmol). Destillation (Mikrodest., 1 mbar, 80 °C) lieferte **146** (7.63 g, 27 mmol, 90%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2964s, 2904s, 2868m, 2829s, 1678s, 1345m, 1248m, 1211s, 1177m, 1127s, 1031m, 811s, 766m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 4.52 (t, J = 3.4 Hz, 2 H, CH); 3.51 (s, 6 H, OCH_3); 2.87 (dxd, 2 H, $J_1 = J_2 = 3.4$ Hz, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$); 2.81 (q, J = 7.0 Hz, 4 H, NCH_2); 1.32 (s, 3 H, CH_3); 0.99 (t, J = 7.0 Hz, 6 H, NCH_2CH_3); 0.12 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.7 (C), 88.2 (CH), 53.9 (CH_3), 41.0 (CH_2), 38.5(C), 24.5 (CH_2), 17.3 (CH_3), 16.3 (CH_3), -2.7 (CH_3). MS (EI): 283 (2, $[\text{M}]^+$), 268 (4), 197 (9), 152 (22), 132 (47), 131 (69), 130 (100), 117 (15), 116 (84), 103 (37), 88 (19), 73 (20), 72 (31), 70 (24), 59 (58), 58 (32), 57 (12). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 283.1968. Gefunden 283.1965.

AAV 2: Hydrosilylierungsreaktionen.

In einem druckstabilen Glasgefäß wurde Olefin, Si-Reagens und Initiator in Hexan gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde mit Argon gespült und verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80 – 85 °C (AIBN oder TBHN als Initiator) oder auf 140 °C (Di-*tert*-butylperoxid als Initiator) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lsm. *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt mittels FC gereinigt. Das Diastereoisomerenverhältnis der Produkte wurde mittels GC am Rohgemisch bestimmt.

Essigsäureallylester

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Acetylchlorid und Allylalkohol hergestellt [274].

Essigsäure-3-(*tert*-Butyldimethylsilyl)propylester (147)

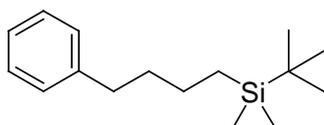
Gemäß AAV 2 mit Essigsäureallylester (100 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4.5 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 40:1) lieferte **147** (116 mg, 54%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2953s,

2930s, 2885m, 2857m, 1744s, 1468m, 1363m, 1236s, 1048m, 835m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.02$ (t, $J = 6.96$ Hz, 2 H, OCH_2); 2.05 (s, 3 H, COCH_3); 1.67–1.56 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 0.87 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.53–0.47 (m, 2 H, SiCH_2); -0.05 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.0$ (C), 67.68 (CH_2), 26.92 (CH_3), 23.99 (CH_2), 21.42 (CH_3), 16.90 (C), 8.63 (CH_2), -6.01 (CH_3). MS (EI): 159.2 (14, $[\text{M-C}(\text{CH}_3)_3]^+$), 118.1 (8), 117.2 (92), 76.0 (7), 75.0 (100), 73.1 (13), 43.0 (14), 28.0 (5). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Si}$ ($[\text{M-C}(\text{CH}_3)_3]^+$): 119.0841. Gefunden: 119.0841.

4-Phenylbuten (148)

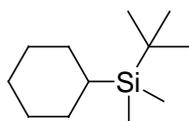
wurde nach einer Literaturvorschrift aus Allylbromid und Benzylbromid hergestellt [275].

tert-Butyldimethyl-(4-phenylbutyl)-silan (149)



Gemäß AAV 2 mit 4-Phenylbuten (**148**) (132 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (407 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4 h bei 90 °C. Das Gefäß wurde auf RT abgekühlt und nochmals mit AIBN (50 mg, 0.3 mmol) versetzt. Das Gefäß wurde mit Ar gespült, verschlossen und weitere 4 h bei 90 °C gerührt. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **149** (136 mg, 55%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2952s, 2927s, 2882m, 2855s, 1466m, 1251s, 830s, 803m, 746m, 698s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25\text{--}7.19$ (m, 2 arom. H); 7.15–7.14 (m, 3 arom. H); 2.63–2.58 (m, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$); 1.69–1.59 (m, 2 H, CH_2); 1.41–1.30 (m, 2 H, CH_2); 0.86 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.56–0.51 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)$); -0.09 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.3$ (C), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 125.9 (CH), 36.1 (CH_2), 36.1 (CH_2), 27.0 (CH_3), 24.5 (CH_2), 17.0 (C), 12.7 (CH_2), -5.9 (CH_3). MS (EI): 233.2 (<1, $[\text{M-CH}_3]^+$), 192.1 (18), 191.2 (100, $[\text{M-C}(\text{CH}_3)_3]^+$), 189.1 (18), 187.2 (9), 135.2 (8), 91.1 (12), 87.0 (21), 73.1 (40), 59.1 (65), 28.0 (13). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Si}$ ($[\text{M-C}(\text{CH}_3)_3]^+$): 191.1256. Gefunden: 191.1262.

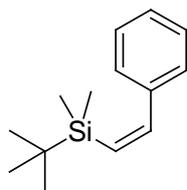
tert-Butylcyclohexyldimethylsilan (150)



Gemäß AAV 2 mit Cyclohexen (82 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 15 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **150** (119 mg, 60%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2955s, 2926s, 2852s, 1471m, 1446m, 1362w, 1254m, 1247m, 1097w, 888w, 850m, 827m, 799m, 765m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80\text{--}1.68$ (m, 5 H, CH_2); 1.32–1.11 (m, 5 H, CH_2); 0.92 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.81–0.73 (m, 1 H, $\text{Si}(\text{CH})$); -0.08 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta =$

28.92 (CH₂), 28.55 (CH₂), 27.55 (CH₃), 27.18 (CH₂), 24.22 (CH), 17.50 (C), -7.54 (CH₃). MS (EI): 198.4 (4, [M]⁺), 142.5 (15), 141.4 (86), 113.3 (8), 99.2 (7), 81.3 (48), 74.2 (5), 73.2 (62), 60.2 (7), 59.2 (100), 28.0 (11). HRMS (EI) berechnet für C₁₂H₂₆Si ([M]⁺): 198.1804. Gefunden 198.1795.

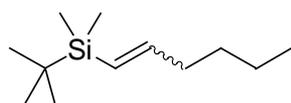
(Z)-tert-Butyldimethylstyrylsilan (151)



Gemäß AAV 2 mit Phenylacetylen (102 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **151** (159 mg, 73%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 25:1. IR (Nujol): 2953m, 2926s, 2855m, 1591w, 1572w, 1492w, 1463m, 1251m, 824s, 777m, 699m cm⁻¹.

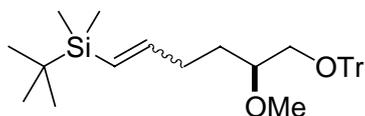
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.48 (d, J = 15.2 Hz, 1 H, Si-CH=CH); 7.32–7.21 (m, 5 arom. H); 5.87 (d, J = 15.2 Hz, 1 H, Si-CH=CH); 0.91 (s, 9 H, C(CH₃)₃); -0.07 (s, 6 H, Si(CH₃)₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.7 (CH), 140.3 (C), 129.8 (CH), 128.1 (CH), 127.8 (CH), 127.2 (CH), 26.5 (CH₃), 22.4 (C), -4.4 (CH₃). MS (EI): 203 (< 1, [M-(CH₃)⁺], 162 (28), 161 (100, [M-C(CH₃)₃]⁺), 146 (9), 145 (77), 135 (31), 73 (21), 59 (59). HRMS (EI) berechnet für C₁₃H₁₉Si ([M-CH₃]⁺): 203.1256. Gefunden 203.1249. Berechnet für C₁₀H₁₃Si ([M-C(CH₃)₃]⁺): 161.0787. Gefunden 161.0782.

tert-Butyldimethyl-1-hexenylsilan (152)

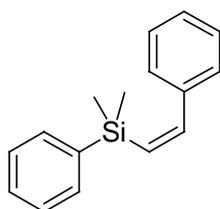


Gemäß AAV 2 mit 1-Hexin (112 µl, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4.5 h bei 80 – 85 °C. FC (Pentan) lieferte **152** (174 mg, 88%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 2.1:1. Die NMR-Daten für das Z-Isomere stimmen mit den Literaturwerten überein [276].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): E-152: δ = 6.04 (dxt, J₁ = 18.6 Hz, J₂ = 6.1 Hz, 1 H, Si-CH=CH), 5.61 (br. d, J = 18.5 Hz, 1 H, Si-CH=CH), 2.13 (dxt, J₁ = J₂ = 6.2 Hz, 2 H, CH₂-CH=CH), 1.38–1.23 (m, 4 H, CH₂), 0.95–0.85 (m, 3 H, CH₂CH₃), 0.87 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.00 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): E-152: δ = 148.8 (CH), 126.6 (CH), 36.7 (CH₂), 31.1 (CH₂), 26.4 (CH₃), 22.3 (CH₂), 16.9 (C), 14.1 (CH₃), -6.0 (CH₃).

(4S)-1-tert-Butyldimethylsilyl-4-methoxy-5-trityloxy-1-penten (157)

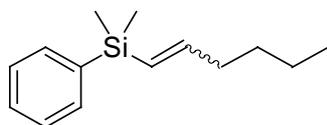
Gemäß AAV 2 mit 4-Methoxy-5-trityloxy-1-pentin (**156**)²² (89.0 mg, 0.25 mmol), Si-Reagens **77** (133 mg, 0.50 mmol), AIBN (25 mg, 0.15 mmol) und Hexan (1.5 ml) über Nacht bei 80 – 85 °C. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nochmals mit AIBN (25 mg, 0.15 mmol) versetzt und weitere 24 h bei 80 – 85 °C gerührt. FC (Pentan/Ether/Triethylamin 100:2:1) lieferte **157** (78.2 mg, 66%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 2.1:1. IR (Nujol): 2952s, 2927s, 2881m, 2855m, 1449m, 1076m, 827s, 775s, 705s cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): *Z*-**157**: δ = 7.49–7.46 (m, 6 arom. H); 7.33–7.21 (m, 9 arom. H); 6.34 (dxt, *J*₁ = 14.3 Hz, *J*₂ = 7.3 Hz, 1 H, CH₂–CH=CH); 5.54 (d, *J* = 14.3 Hz, 1 H, CH=CHSi); 3.42 (s, 3 H, OCH₃); 3.42–3.34 (m, 1 H, CHO); 3.16–3.12 (m, 2 H, CH₂O); 2.41–2.36 (m, 2 H, CH₂–CH=CH); 0.87 (s, 9 H, C(CH₃)₃); 0.05 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). *E*-**157**: δ = 7.49–7.46 (m, 6 arom. H); 7.33–7.21 (m, 9 arom. H); 5.95 (dxt, *J*₁ = 18.5 Hz, *J*₂ = 6.8 Hz, 1 H, CH₂–CH=CH); 5.65 (d, *J* = 18.6 Hz, 1 H, CH=CHSi); 3.43 (s, 3 H, OCH₃); 3.42–3.34 (m, 1 H, CHO); 3.16–3.12 (m, 2 H, CH₂O); 2.41–2.36 (m, 2 H, CH₂–CH=CH); 0.81 (s, 9 H, C(CH₃)₃); –0.05 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): *Z*-**157**: δ = 145.4 (CH), 144.1 (C), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 86.6 (C), 80.8 (CH), 65.4 (CH₂), 58.0 (CH₃), 36.0 (CH₂), 26.4 (CH₃), 16.8 (C), –4.2 (CH₃). *E*-**157**: δ = 142.7 (CH), 144.1 (C), 129.9 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (CH), 86.5 (C), 80.4 (CH), 65.1 (CH₂), 58.0 (CH₃), 39.4 (CH₂), 26.4 (CH₃), 16.8 (C), –6.1 (CH₃). MS (EI): 287 (4), 244 (9), 243 (45), 184 (37), 147 (32), 115 (11), 99 (19), 98 (100), 87 (10), 81 (20), 73 (53). HRMS (ESI): berechnet für C₃₁H₄₀NaO₂Si ([M+Na]⁺): 495.2695. Gefunden: 495.2710.

(Z)-Dimethylphenylstyrylsilan (158)

Gemäß AAV 2 mit Phenylacetylen (102 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens **145** (432 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) über Nacht bei 80 – 85 °C. FC (Pentan) lieferte **158** (80 mg, 34%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 25:1. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [277].

²² Freundlicherweise von H. Wehlan, Arbeitskreis Koert, zur Verfügung gestellt.

Dimethylphenyl-1-hexenylsilan (159)



Gemäß AAV 2 mit 1-Hexin (112 μ l, 1 mmol), Si-Reagens **145** (432 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) über Nacht bei 80 – 85 °C. FC (Pentan) lieferte **159** (66 mg, 28%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 2.2:1.

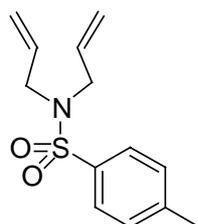
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [278].

7.10 Hydrosilylierung/Cyclisierung

2,2-Diallylmalonsäurediethylester (162)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Malonsäurediethylester und Allylbromid hergestellt [279].

N,N-Diallyltoluolsulfonamid (164)



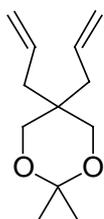
Allylamin (0.75 ml, 10 mmol) und Triethylamin (1.53 ml, 11 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (5 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Toluolsulfonylchlorid (2.10 g, 11 mmol) in CH_2Cl_2 (15 ml) wurde zugetropft. Die Lösung wurde auf RT aufwärmen gelassen und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit ges.

NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Das nach Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 2:1) erhaltene N-Allyltoluolsulfonamid wurde in Ethanol (5 ml) gelöst und mit Kaliumhydroxid-Pulver (0.56 g, 10 mmol) versetzt. Allylbromid (1.18 ml, 14 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Es wurde nochmals Allylbromid (1.18 ml, 14 mmol) zugegeben und weitere 2 h zum Rückfluss erhitzt. Die org. Phase wurde vom KOH abfiltriert. Nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 3:1) wurde **164** (1.86 g, 7.4 mmol, 74% über zwei Stufen) als farbloses Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [95].

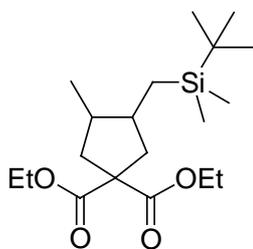
4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (165)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus 2,2-Diallylmalonsäurediethylester (**162**) hergestellt [280]. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. [281]

5,5-Diallyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (166)



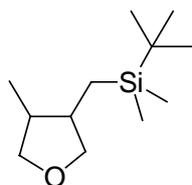
4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (**165**) (625 mg, 4 mmol) und Orthoameisensäuretriethylester (1.64 ml, 16 mmol) wurden in Aceton (4 ml) gelöst und mit einer katalytischen Menge conc. Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 20:1) wurde **166** (606 mg, 77%) als gelbliches Öl erhalten. IR (Nujol): 3076*m*, 2993*s*, 2939*m*, 2916*m*, 2860*s*, 1638*m*, 1266*m*, 1232*m*, 1199*s*, 1155*m*, 1104*s*, 1036*m*, 916*m*, 830*m* cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.86–5.72 (*m*, 2 H, CH=CH₂); 5.13–5.08 (*m*, 4 H, CH=CH₂); 3.58 (*s*, 4 H, OCH₃); 2.14 (*d*, *J* = 7.6 Hz, 4 H, CH₂–CH=CH₂); 1.41 (*s*, 6 H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 133.54 (CH₂), 118.76 (CH), 98.38 (C), 67.61 (CH₂), 37.09 (CH₂), 35.90 (C), 24.22 (CH₃). MS (EI): 181.2 (100, [M–CH₃]⁺), 123.1 (6), 93.1 (81), 80.1 (18), 79.1 (58), 67.1 (44), 59.1 (30), 55.1 (21), 43.0 (76), 41.1 (35), 28.0 (25). HRMS (EI) berechnet für C₁₁H₁₇O₂ ([M–CH₃]⁺): 181.1229. Gefunden: 181.1224.

3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-4-methyl-cyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (167)

Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäurediethylester (**162**) (242 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 30:1) lieferte **167** (286 mg, 0.80 mmol, 80%) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 4.3:1. IR (Nujol): 2954*s*, 2930*s*, 2857*s*, 1732*s*, 1255*s*, 1201*m*, 1179*m*, 1150*m*, 1099*m*, 828*s*, 810*m* cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): *cis*-**167**: δ = 4.19–4.11 (*m*, 4 H, CH₂CH₃); 2.38–2.33 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 2.10–2.01 (*m*, 3 H, CH₂/CH); 1.87 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 13.4 Hz, *J*₂ = 9.8 Hz, CH₂); 1.23 (*t*, 6 H, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃); 0.85 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.82 (*d*, 3 H, *J* = 6.6 Hz, CH–CH₃); 0.61 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 14.7 Hz, *J*₂ = 4.5 Hz, Si(CH₂)); 0.42 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 14.7 Hz, *J*₂ = 9.3 Hz, Si(CH₂)); –0.04 (2×*s*, 6 H, Si(CH₃)). *trans*-**167**: δ = 4.19–4.11 (*m*, 4 H, CH₂CH₃); 2.56 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 13.5 Hz, *J*₂ = 6.9 Hz, CH₂); 2.49 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 13.4 Hz, *J*₂ = 7.0 Hz, CH₂); 1.69–1.62 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.48–1.35 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.23 (*t*, 6 H, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃); 0.95 (*d*, 3 H, *J* = 6.3 Hz, CH–CH₃); 0.85 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.93–0.85 (*m*, 1 H, Si(CH₂)); 0.23 (*d*×*d*, 1 H, *J*₁ = 14.5 Hz, *J*₂ = 11.1 Hz, Si(CH₂)); –0.04 (2×*s*, 6 H, Si(CH₃)). ¹³C-NMR (133 MHz, CDCl₃): *cis*-**167**: δ = 173.17 (C), 172.17 (C), 61.21 (CH₂), 59.00 (C), 41.10 (CH₂), 40.67 (CH₂), 39.01 (CH), 37.83 (CH), 26.48 (CH₃), 16.55 (C), 14.87 (CH₃), 14.02 (CH₃), 11.98 (CH₂), –5.10 (CH₃), –5.89 (CH₃). *trans*-**167**: δ = 173.17 (C),

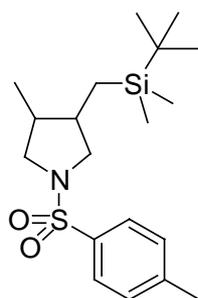
172.17 (C), 61.21 (CH₂), 58.29 (C), 43.54 (CH), 43.69 (CH), 42.90 (CH₂), 41.96 (CH₂), 26.48 (CH₃), 17.26 (CH₃), 16.55 (C), 15.75 (CH₂), 14.02 (CH₃), -4.73 (CH₃), -6.12 (CH₃). MS (EI): 311.2 (4, [M-OCH₂CH₃]⁺), 300.3 (21), 299.3 (100, [M-C(CH₃)₃]⁺), 182.1 (6), 181.1 (41), 73.0 (11), 32.0 (6), 28.0 (52). Anal. berechnet für C₁₉H₃₆O₄Si (356.57): C 64.00; H 10.18. Gefunden: C 63.74; H 10.03.

3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-4-methyltetrahydrofuran (**168**)



Gemäß AAV 2 mit Diallylether (**163**) (98 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 4 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 30:1) lieferte **168** (151 mg, 71%) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 2.5:1. IR (Nujol): 2954s, 2928s, 2881m, 2856s, 1736m, 1253m, 1215w, 1192w, 1096w, 1043w, 911w, 831s, 808m cm⁻¹. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): *cis*-**168**: δ = 3.89 (*dxd*, 2 H, *J*₁ = *J*₂ = 7.6 Hz, OCH₂); 3.49 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = 8.1 Hz, *J*₂ = 3.4 Hz, OCH₂); 3.31 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = *J*₂ = 8.3 Hz, OCH₂); 2.31–2.23 (*m*, 1 H, CH); 2.23–2.15 (*m*, 1 H, CH); 0.92 (*d*, 3 H, *J* = 7.1 Hz, CH-CH₃); 0.87 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.67 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = 14.7 Hz, *J*₂ = 5.4 Hz, Si(CH₂)); 0.44 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = 14.7 Hz, *J*₂ = 9.4 Hz, Si(CH₂)); -0.02 (*s*, 3 H, Si(CH₃)); -0.05 (*s*, 3 H, Si(CH₃)). *trans*-**168**: δ = 4.02 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = *J*₂ = 7.6 Hz, OCH₂); 3.97 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = *J*₂ = 7.7 Hz, OCH₂); 3.33–3.28 (*m*, 1 H, OCH₂); 3.27 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = *J*₂ = 7.0 Hz, OCH₂); 1.79–1.66 (*m*, 2 H, CH); 1.00 (*d*, 3 H, *J* = 6.4 Hz, CH-CH₃); 0.87 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.94–0.87 (*m*, 1 H, Si(CH₂)); 0.35 (*dxd*, 1 H, *J*₁ = 14.7 Hz, *J*₂ = 10.7 Hz, Si(CH₂)); -0.04 (*s*, 3 H, Si(CH₃)); -0.07 (*s*, 3 H, Si(CH₃)). ¹³C-NMR (133 MHz, CDCl₃): *cis*-**168**: δ = 75.08 (CH₃), 73.53 (CH₂), 38.51 (CH), 37.40 (CH), 26.47 (CH₃), 16.54 (C), 13.17 (CH₃), 9.16 (CH₂), -5.30 (CH₃), -5.88 (CH₃). *trans*-**168**: δ = 75.47 (CH₃), 74.64 (CH₂), 43.57 (CH), 43.53 (CH), 26.47 (CH₃), 16.54 (C), 15.37 (CH₃), 14.29 (CH₂), -5.11 (CH₃), -6.05 (CH₃). MS (EI): 199.1 (<1, [M-CH₃]⁺), 158.1 (11), 157.1 (68, [M-C(CH₃)₃]⁺), 129.0 (19), 116.0 (12), 115.0 (100), 99.0 (30), 85.0 (16), 75.0 (68), 73.0 (40), 59.0 (24), 27.9 (10). Anal. berechnet für C₁₂H₂₆O₂Si (214.42): C 67.22; H 12.22. Gefunden: C 67.03; H 12.00.

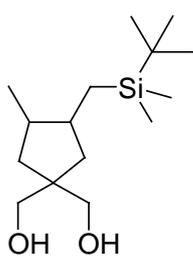
3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-4-methyl-*N*-(4-toluolsulfonyl)-pyrrolidin (**169**)



Gemäß AAV 2 mit *N,N*-Diallyltoluolsulfonamid (**164**) (251 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 7 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 10:1) wurde **169** (280 mg, 76%) als farblose Kristalle erhalten. dr (*cis:trans*) = 2.0:1. Smp. 52 – 53 °C. IR (KBr): 2954s, 2926s, 2881s, 2854s, 1922w, 1657w, 1598w, 1464m, 1341s, 1248m, 1157s, 828s, 812s, 672s, 589s, 548s cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): *cis*-**169**: δ = 7.70 (*d*, *J* = 8.3 Hz, 2 arom. CH); 7.30 (*d*, *J* = 7.9 Hz, 2 arom. CH); 3.38

(*dxd*, 1 H, $J_1 = 9.6$ Hz, $J_2 = 7.1$ Hz, N(CH₂)); 3.33 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 9.7$ Hz, $J_2 = 5.9$ Hz, N(CH₂)); 3.02 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 9.7$ Hz, $J_2 = 3.1$ Hz, N(CH₂)); 2.80 (*dxd*, 1 H, $J_1 = J_2 = 16.6$ Hz, N(CH₂)); 2.41 (*s*, 3 H, C₆H₄-CH₃); 2.12–1.98 (*m*, 2 H, CH); 0.79 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.65 (*d*, $J = 10.2$ Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.49 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 11.2$ Hz, $J_2 = 5.1$ Hz, Si(CH₂)); 0.24 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_2 = 9.2$ Hz, Si(CH₂)); -0.11 (2*xs*, 6 H, Si(CH₃)). *trans*-**169**: $\delta = 7.69$ (*d*, $J = 8.3$ Hz, 2 arom. CH); 7.30 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 2 arom. CH); 3.54 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 9.9$ Hz, $J_2 = 7.2$ Hz, N(CH₂)); 3.46 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 11.2$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz, N(CH₂)); 2.76 (*dxd*, 1 H, $J_1 = J_2 = 17.4$ Hz, N(CH₂)); 2.72 (*dxd*, 1 H, $J_1 = J_2 = 19.1$ Hz, N(CH₂)); 2.41 (*s*, 3 H, C₆H₄-CH₃); 1.63–1.49 (*m*, 1 H, CH); 1.49–1.38 (*m*, 1 H, CH); 0.81 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.88 (*d*, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.75 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.8$ Hz, $J_2 = 3.1$ Hz, Si(CH₂)); 0.15 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.7$ Hz, $J_2 = 10.9$ Hz, Si(CH₂)); -0.09 (*s*, 3 H, Si(CH₃)); -0.12 (*s*, 3 H, Si(CH₃)). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): *cis*-**169**: $\delta = 143.12$ (C), 134.32 (C), 129.53 (CH), 127.35 (CH), 54.67 (CH₂), 53.05 (CH₂), 38.16 (CH), 37.10 (CH), 26.35 (CH₃), 21.46 (CH₃), 16.84 (C), 12.95 (CH₃), 9.66 (CH₂), -5.37 (CH₃), -5.98 (CH₃). *trans*-**169**: $\delta = 143.19$ (C), 134.15 (C), 129.56 (CH), 127.40 (CH), 55.18 (CH₂), 54.29 (CH₂), 42.47 (CH), 42.36 (CH), 26.35 (CH₃), 21.46 (CH₃), 16.84 (C), 15.57 (CH₃), 14.23 (CH₂), -5.03 (CH₃), -6.18 (CH₃). MS (EI): 352.4 (3, [M-CH₃]⁺), 312.4 (22), 311.4 (39), 310.4 (100, [M-C(CH₃)₃]⁺), 149.1 (4), 91.1 (11), 73.1 (13), 28.0 (13). HRMS (EI) berechnet für C₁₈H₃₀NO₂SSi ([M-CH₃]⁺): 352.1767. Gefunden 352.1770. Berechnet für C₁₅H₂₄NO₂SSi ([M-C(CH₃)₃]⁺): 310.1295. Gefunden 310.1295.

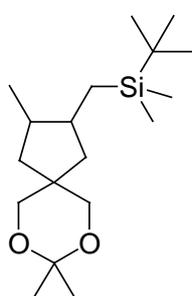
3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-1,1-bis(hydroxymethyl)-4-methylcyclopentan (170)



Gemäß AAV 2 mit 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (**165**) (79 mg, 0.5 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (2 ml) in 4 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 1:2) wurde **170** (84 mg, 62%) als farblose Kristalle erhalten. dr (*cis:trans*) = 2.3:1. Smp. 64 °C. IR (KBr): 3329br. *m*, 2952s, 2933s, 2857s, 2710w, 1470s, 1374m, 1360m, 1245s, 1033s, 1015s, 827s, 804m cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): *cis*-**170**: $\delta = 3.65$ – 3.50 (*m*, 4 H, CH₂OH); 2.26–2.17 (*m*, 2 H, OH); 2.08–1.98 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.66–1.56 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.21–1.14 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 0.84 (*d*, $J = 4.9$ Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.85 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.64 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.6$ Hz, $J_2 = 5.0$ Hz, Si(CH₂)); 0.42 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.7$ Hz, $J_2 = 9.0$ Hz, Si(CH₂)); -0.05 (2*xs*, 6 H, Si(CH₃)). *trans*-**170**: $\delta = 3.65$ – 3.50 (*m*, 4 H, CH₂OH); 2.36–2.26 (*m*, 2 H, OH); 1.81–1.71 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.45–1.25 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 1.25–1.21 (*m*, 2 H, CH₂/CH); 0.93 (*d*, $J = 8.5$ Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.85 (*s*, 9 H, C(CH₃)₃); 0.97–0.89 (*m*, 1 H, Si(CH₂)); 0.18 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 14.5$ Hz, $J_2 = 11.2$ Hz, Si(CH₂)); -0.05 (*s*, 3 H, Si(CH₃)); -0.07 (*s*, 3 H, Si(CH₃)). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): *cis*-**170**: $\delta = 72.73$ (CH₂), 70.96 (CH₂),

47.24 (C), 39.02 (CH₂), 38.67 (CH₂), 38.11 (CH), 37.49 (CH), 26.52 (CH₃), 16.60 (C), 15.82 (CH₃), 12.54 (CH₂), -4.99 (CH₃), -5.79 (CH₃). *trans*-**170**: δ = 71.54 (CH₂), 71.32 (CH₂), 47.24 (C), 43.14 (CH), 42.93 (CH), 41.23 (CH₂), 40.32 (CH₂), 26.52 (CH₃), 17.63 (CH₃), 16.60 (C), 16.15 (CH₂), -4.59 (CH₃), -6.10 (CH₃). MS (EI): 237.5 (4), 215.4 (20, [M-C(CH₃)₃]⁺), 197.5 (42), 123.3 (47), 121.3 (28), 95.2 (53), 81.3 (71), 76.4 (40), 75.4 (100), 73.4 (57), 67.2 (46), 55.1 (46), 43.1 (19). HRMS (EI) berechnet für C₁₁H₂₃O₂Si ([M-C(CH₃)₃]⁺): 215.1467. Gefunden 215.1460.

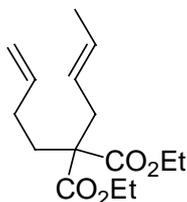
2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-3,8,8-trimethyl-7,9-dioxaspiro[4.5]decan (**171**)



Gemäß AAV 2 mit 5,5-Diallyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**166**) (98 mg, 0.5 mmol), Si-Reagens **77** (200 mg, 0.75 mmol), AIBN (25 mg, 0.15 mmol) und Hexan (2 ml) in 4 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 30:1) lieferte **171** (113 mg, 72%) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 2.6:1. IR (Nujol): 2992s, 2953s, 2855s, 1471s, 1464s, 1381s, 1368s, 1249s, 1209s, 1195s, 1157m, 1080s, 1032m, 831s, 574m cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): *cis*-**171**: δ = 3.62–3.44 (m, 4 H, OCH₂); 2.02–1.92 (m, 1 H, CH/CH₂); 1.85 (dxd, *J*₁ = 13.3 Hz, *J*₂ = 7.0 Hz, 1 H, CH₂); 1.76 (dxd, *J*₁ = 13.3 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 1 H, CH₂); 1.60 (dxd, *J*₁ = 13.8 Hz, *J*₂ = 7.0 Hz, 1 H, CH₂); 1.24–1.15 (m, 2 H, CH/CH₂); 1.38 (br. s, 6 H, OC(CH₃)₂); 0.80 (d, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CHCH₃); 0.84 (s, 9 H, C(CH₃)₃); 0.62 (dxd, *J*₁ = 14.6 Hz, *J*₂ = 5.1 Hz, 1 H, Si(CH₂)); 0.39 (dxd, *J*₁ = 14.8 Hz, *J*₂ = 8.9 Hz, 1 H, Si(CH₂)); -0.05 (s, 3 H, Si(CH₃)); -0.06 (s, 3 H, Si(CH₃)). *trans*-**171**: δ = 3.62–3.44 (m, 4 H, OCH₂); 2.02–1.92 (m, 3 H, CH/CH₂); 1.24–1.15 (m, 3 H, CH/CH₂); 1.38 (br. s, 6 H, OC(CH₃)₂); 0.92 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H, CHCH₃); 0.84 (s, 9 H, C(CH₃)₃); 0.97–0.87 (m, 1 H, Si(CH₂)); 0.16 (dxd, *J*₁ = 14.4 Hz, *J*₂ = 11.0 Hz, 1 H, Si(CH₂)); -0.05 (s, 3 H, Si(CH₃)); -0.07 (s, 3 H, Si(CH₃)). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): *cis*-**171**: δ = 97.43 (C), 71.50 (CH₂), 69.98 (CH₂), 42.86 (C), 40.83 (CH₂), 40.66 (CH₂), 38.09 (CH), 37.33 (CH), 26.51 (CH₃), 24.57 (CH₃), 23.16 (CH₃), 16.58 (C), 15.77 (CH₃), 12.60 (CH₂), -5.04 (CH₃), -5.81 (CH₃). *trans*-**171**: δ = 97.53 (C), 70.50 (CH₂), 70.28 (CH₂), 43.12 (CH₂), 42.86 (C), 42.24 (CH₂), 40.59 (CH), 39.69 (CH), 26.51 (CH₃), 24.23 (CH₃), 23.50 (CH₃), 17.73 (CH₃), 16.58 (C), 16.40 (CH₂), -4.64 (CH₃), -6.12 (CH₃). MS (EI): 297.4 (5, [M-CH₃]⁺), 198.2 (10), 197.2 (45), 167.2 (12), 121.1 (14), 89.1 (11), 75.1 (100), 73.1 (23), 28.0 (6). Anal. berechnet für C₁₈H₃₆O₂Si (312.56): C 69.17; H 11.61. Gefunden: C 68.77; H 11.49.

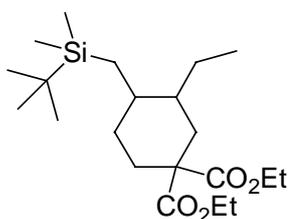
E-2-Ethoxycarbonyl-4-hexensäureethylester

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Malonsäurediethylester und *E*-1-Brom-3-buten hergestellt [282]. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [283].

E-1,7-Nonadien-5,5-dicarbonsäurediethylester (172)

Natrium (230 mg, 10 mmol) wurde in Ethanol (7 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit *E*-2-Ethoxycarbonyl-4-hexensäureethylester (1.46 g, 6.8 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend mit 3-Butenylbromid (1.01 ml, 10 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht zum Rückfluss erhitzt.

Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Der Rückstand wurde in MTBE gelöst. Die Lsg. wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. und ges. NaCl -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 25:1) wurde **172** (521 mg, 29%) als farbloses Öl erhalten. IR (Nujol): 3470br. w, 2980m, 2937w, 1732s, 1447m, 1385w, 1367w, 1298w, 1266m, 1240m, 1203s, 1134m, 1096w, 1035w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.86–5.72 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.57–5.45 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$); 5.30–5.20 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$); 5.05–4.94 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4.17 (q, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2); 2.58 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$); 2.02–1.87 (m, 4 H, CH_2-CH_2); 1.64 (d, J = 6.4 Hz, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$); 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 171.7 (C), 138.1 (CH_2), 129.9 (CH), 125.1 (CH), 115.3 (CH), 61.4 (CH_2), 57.7 (C), 36.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 28.7 (CH_2), 18.4 (CH_3), 14.5 (CH_3). MS (EI): 268.2 (2, $[\text{M}]^+$), 213.2 (34), 194.2 (31), 167.1 (42), 153.1 (100), 127.1 (25), 125.1 (24), 122.1 (52), 121.2 (40), 107.1 (23), 81.1 (29), 79.1 (24), 55.1 (31), 29.1 (53), 28.0 (37). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ($[\text{M}]^+$): 268.1675. Gefunden 268.1687.

4-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-3-ethyl-cyclohexan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (173)

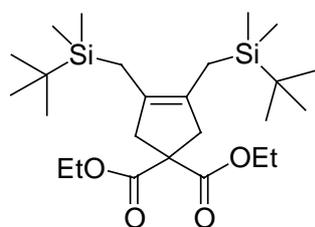
Gemäß AAV 2 mit *E*-1,7-Nonadien-5,5-dicarbonsäurediethylester (**172**) (110 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) bei 90 °C (Badtemp.). Nach 4 h wurde auf RT abgekühlt. Es wurde nochmals AIBN (50 mg, 0.3 mmol) zugegeben und weitere 4 h bei 90 °C (Badtemp.) gerührt. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 50:1) lieferte **173** (233 mg, ca. 95% rein, 0.58 mmol, 61%) als farbloses Öl. Die Diastereoisomeren konnten mittels GC nicht vollständig getrennt werden: dr (*cis:trans*) \approx 1:1. IR (Nujol): 2955s, 2932s, 2857s, 1733s, 1464m, 1365w, 1299w, 1247s, 1158m, 1133w, 1096w, 1038w, 860w, 828m, 808w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *cis*- and *trans*-**173**: δ = 4.22–4.13 (m, 8 H); 2.41–2.27 (m, 2 H); 2.09–2.04 (m, 2 H); 1.83–1.58 (m, 8 H); 1.40–1.11 (m, 20 H); 0.88–0.83 (m, 6 H); 0.85 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.83 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.48–0.42 (m, 2 H); 0.14–0.06 (m, 2 H); –0.04 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$); –0.05 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$); –0.07 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$); –0.10 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

cis- and *trans*-**173**: δ = 172.8, 171.3, 61.2, 61.0, 60.9, 55.3, 42.3, 40.3, 37.1, 36.1, 32.0, 31.6, 31.3, 30.9, 28.4, 26.5, 26.1, 25.6, 25.5, 16.0, 14.1, 14.0, 11.5, 10.4, -4.0, -4.3, -5.4, -5.8. MS (EI): 369 (<1, [M-CH₃]⁺), 327 (66, [M-C(CH₃)₃]⁺), 224 (36), 196 (25), 180 (21), 103 (15), 81 (16), 80 (14), 79 (14), 75 (48), 73 (71), 67 (15), 66 (100), 59 (17), 41 (14), 40 (35). HRMS (EI) berechnet für C₂₀H₃₇O₄Si ([M-CH₃]⁺): 369.2461. Gefunden: 369.2468. Berechnet für C₁₇H₃₁O₄Si ([M-C(CH₃)₃]⁺): 327.1992. Gefunden: 327.1993.

2,2-Dipropargylmalonsäurediethylester (174)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Malonsäurediethylester und Propargylbromid hergestellt. [284]

1,2-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyl)methyl]-4,4-di(ethoxycarbonyl)-1-cyclopenten (176)

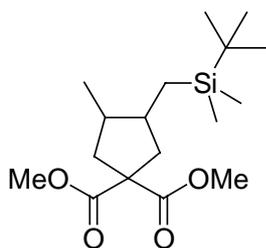


Gemäß AAV 2 mit 2,2-Dipropargylmalonsäurediethylester (**174**) (118 mg, 0.5 mmol), Si-Reagens 77 (530 mg, 2 mmol), TBHN (35 mg, 0.2 mmol) und Hexan (2 ml) bei 90 °C (Badtemp.). Nach 2, 4 und 6 h wurde jeweils auf RT abgekühlt, mit TBHN (3×35 mg, 0.6 mmol) versetzt und mit Ar gespült. Es wurde weitere 2 h auf 90 °C (Badtemp.) erhitzt. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 40:1) lieferte **176** (129 mg, 55%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [249].

2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (178)

wurde in zwei Stufen aus Malonsäuredimethylester in Analogie zur Herstellung von 2,2-Diallylmalonsäurediethylester (**162**) [279] mit Methanol als Lösungsmittel in 64% Ausbeute hergestellt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [285].

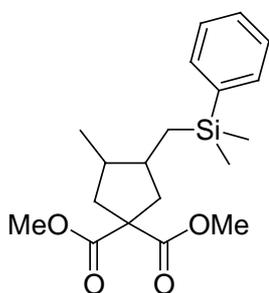
3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)methyl]-4-methyl-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (179)



Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (**178**) (208 mg, 0.98 mmol), Si-Reagens 77 (393 mg, 1.48 mmol), AIBN (52 mg, 0.32 mmol) und Hexan (4 ml) in 7 h bei 90 °C. Nach Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 25:1) lieferte **179** (270 mg, 0.82 mmol, 84%) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 3.8:1. Die NMR-Daten des *trans*-Isomeren stimmen mit den

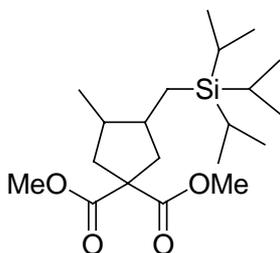
Literaturwerten überein [250]. *cis*-**179**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.70 (s, 6 H, OCH_3); 2.40–2.32 (m, 2 H, CH_2/CH); 2.16–2.01 (m, 3 H, CH_2/CH); 1.88 (*dxd*, 1 H, J_1 = 13.2 Hz, J_2 = 9.8 Hz, C-CH_2); 0.85 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.81 (*d*, 3 H, J = 6.6 Hz, CH-CH_3); 0.61 (*dxd*, 1 H, J_1 = 14.6 Hz, J_2 = 4.6 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_2)$); 0.41 (*dxd*, 1 H, J_1 = 14.6 Hz, J_2 = 9.0 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_2)$); -0.04 (2 \times s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 174.03 (C), 173.82 (C), 59.24 (C), 53.04 (CH_3), 53.01 (CH_3), 41.60 (CH_2), 41.18 (CH_2), 39.44 (CH), 38.21 (CH), 26.87 (CH_3), 16.96 (C), 15.24 (CH_3), 12.35 (CH_2), -4.70 (CH_3), -5.49 (CH_3).

3-[(Dimethylphenylsilyl)methyl]-4-methyl-cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**180**)



Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (**178**) (211 mg, 1 mmol), Si-Reagens **145** (518 mg, 1.8 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) bei 90 °C. Nach 4 h und 8 h wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt und nochmals mit AIBN (2 \times 50 mg, 0.6 mmol) versetzt. Anschließend wurde weitere 4 h bei 90 °C gerührt. Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 40:1) lieferte **180** (198 mg, 0.57 mmol, 57%) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 4.4:1. Die NMR-Daten des *trans*-Isomeren stimmen mit den Literaturwerten überein [250]. IR (Nujol): 2954s, 1734s, 1432m, 1251s, 1200m, 1151m, 1113m, 836m, 730m, 701m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): *cis*-**180**: δ = 7.52–7.48 (m, 2 arom. H); 7.36–7.32 (m, 3 arom. H); 3.68 (s, 3 H, OCH_3); 3.67 (s, 3 H, OCH_3); 2.37–2.29 (m, 2 H, CH_2/CH); 2.14–1.98 (m, 3 H, CH_2/CH); 1.88 (*dxd*, 1 H, J_1 = 13.6 Hz, J_2 = 9.6 Hz, CH_2); 0.94–0.85 (m, 1 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)$); 0.79 (*d*, 3 H, J = 6.8 Hz, CH-CH_3); 0.69 (*dxd*, 1 H, J_1 = 14.6 Hz, J_2 = 9.2 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_2)$); 0.30 (2 \times s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): *cis*-**180**: δ = 173.5 (C), 173.3 (C), 139.4 (C), 133.5 (CH), 128.8 (CH), 127.7 (CH), 58.8 (C), 52.59 (CH_3), 52.56 (CH_3), 41.11 (CH_2), 40.51 (CH_2), 38.80 (CH), 37.67 (CH), 15.87 (CH_2), 14.83 (CH_3), -2.18 (CH_3), -2.49 (CH_3). MS (EI): 348.3 (4, $[\text{M}]^+$), 333.2 (35, $[\text{M-CH}_3]^+$), 271.1 (12), 151.1 (30), 145.0 (25), 135.1 (100), 108.1 (8), 28.0 (19).

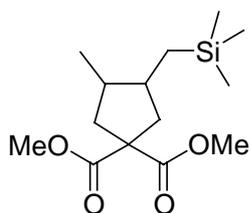
4-Methyl-3-[(triisopropylsilyl)methyl]cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**181**)



Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (**178**) (217 mg, 1.02 mmol), Si-Reagens **79** (666 mg, 2.15 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (100 μl , 0.54 mmol) und Hexan (4 ml) in 6 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 40:1) lieferte **181** (311 mg, 0.84 mmol, 82%) als farbloses Öl. dr

(*cis:trans*) = 2.6:1. IR (Nujol): 2944s, 2891m, 2866s, 1736s, 1362m, 1435m, 1254s, 1202m, 1153m, 882m cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): *cis*-**181**: δ = 3.70 (s, 3 H, OCH₃); 3.69 (s, 3 H, OCH₃); 2.41 (d×d, 1 H, J₁ = 13.1 Hz, J₂ = 6.4 Hz, C-CH₂); 2.38–2.33 (m, 1 H, C-CH₂); 2.20–2.00 (m, 3 H, CH₂/CH); 1.91 (d×d, 1 H, J₁ = 13.1 Hz, J₂ = 10.4 Hz, C-CH₂); 1.11–0.98 (m, 3 H, CH(CH₃)₂); 1.03 (br. s, 18 H, CH(CH₃)₂); 0.85 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.69 (d×d, 1 H, J₁ = 15.0 Hz, J₂ = 3.5 Hz, Si(CH₂)); 0.49 (d×d, 1 H, J₁ = 14.9 Hz, J₂ = 10.3 Hz, Si(CH₂)). *trans*-**181**: δ = 3.70 (s, 3 H, OCH₃); 3.69 (s, 3 H, OCH₃); 2.62 (d×d, 1 H, J₁ = 14.1 Hz, J₂ = 8.2 Hz, C-CH₂); 2.50 (d×d, 1 H, J₁ = 13.6 Hz, J₂ = 6.9 Hz, C-CH₂); 1.73–1.63 (m, 2 H, CH/CH₂); 1.52–1.44 (m, 2 H, CH/CH₂); 1.11–0.98 (m, 3 H, CH(CH₃)₂); 1.03 (br. s, 18 H, CH(CH₃)₂); 0.85 (d, J = 6.9 Hz, 3 H, CH-CH₃); 0.76 (d×d, 1 H, J₁ = 15.0 Hz, J₂ = 3.4 Hz, Si(CH₂)); 0.36 (d×d, 1 H, J₁ = 15.0 Hz, J₂ = 11.3 Hz, Si(CH₂)). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): *cis*-**181**: δ = 173.6 (C), 173.4 (C), 59.0 (C), 52.6 (CH₃), 41.0 (CH₂), 40.6 (CH₂), 38.4 (2×CH), 18.8 (CH₃), 14.8 (CH₃), 11.4 (CH), 8.9 (CH₂). *trans*-**181**: δ = 173.6 (C), 173.4 (C), 58.2 (C), 52.6 (CH₃), 44.1 (CH), 43.2 (CH), 42.0 (2×CH₂), 24.4 (CH₃), 18.2 (CH₃), 11.4 (CH), 9.3 (CH₂). MS (EI): 329.1 (8), 328.2 (25), 327.1 (100, [M-CH(CH₃)₂]⁺), 325.1 (26), 145.1 (14), 117.1 (16), 75.0 (12), 28.0 (34). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₃₁O₄Si ([M-C₃H₇]⁺): 327.1991. Gefunden 327.1992.

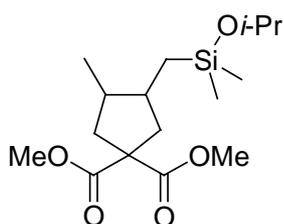
4-Methyl-3-[(trimethylsilyl)methyl]cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (182)



Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (**178**) (206 mg, 1 mmol), Si-Reagens **97** (241 mg, 1.54 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (92 µl, 0.5 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 20:1) lieferte **182** (214 mg, 0.79 mmol, 81%) als farbloses Öl erhalten. dr (*cis:trans*) = 3.1:1. Die spektroskopischen Daten stimmen mit

den Literaturwerten überein [235].

4-Methyl-3-[(dimethylisopropoxy)silyl]methyl]cyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (183)

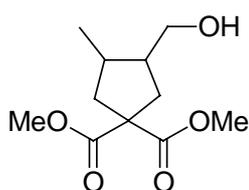


Gemäß AAV 2 mit 2,2-Diallylmalonsäuredimethylester (**178**) (212 mg, 1.0 mmol), Si-Reagens **146** (425 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 µl, 0.30 mmol) und Hexan (4 ml) in 4 h bei 140 °C (Badtemp.). Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Der Rückstand wurde in Isopropanol (2 ml) gelöst und mit einer Spatelspitze NH₄Cl versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über

Nacht bei RT gerührt. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. H₂O und Ether

wurden zugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 40:1) lieferte **183** (175 mg, 53 %) als farbloses Öl. dr (*cis:trans*) = 1.5:1. IR (nujol): 2956m, 2874w, 1736s, 1436w, 1381w, 1368w, 1253s, 1199m, 1172m, 1126m, 1027s, 882m, 840m cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): *cis*-**183**: δ = 3.99–3.93 (m, 1 H, CH(CH₃)₂); 3.69 (s, 6 H, OCH₃); 2.41–2.34 (m, 2 H, CH/CH₂); 2.15–2.04 (m, 2 H, CH/CH₂); 2.00 (d×d, J₁ = 13.6 Hz, J₂ = 4.2 Hz, 1 H, CH₂); 1.91 (d×d, J₁ = 13.3 Hz, J₂ = 9.6 Hz, 1 H, CH₂); 1.12 (d, J = 6.1 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂); 0.81 (d, J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃); 0.64 (d×d, J₁ = 14.6 Hz, J₂ = 4.7 Hz, 1 H, SiCH₂); 0.51 (d×d, J₁ = 14.6 Hz, J₂ = 9.2 Hz, 1 H, SiCH₂); 0.10 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). *trans*-**183**: δ = 3.99–3.93 (m, 1 H, CH(CH₃)₂); 3.69 (s, 6 H, OCH₃); 2.59 (d×d, J₁ = 13.6 Hz, J₂ = 6.7 Hz, 1 H, CH₂); 2.48 (d×d, J₁ = 13.3 Hz, J₂ = 6.4 Hz, 1 H, CH₂); 1.73–1.64 (m, 2 H, CH/CH₂); 1.38–1.15 (m, 2 H, CH/CH₂); 1.13 (d, J = 6.0 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂); 0.94 (d, J = 5.9 Hz, 3 H, CH₃); 0.90–0.82 (m, 1 H, SiCH₂); 0.35 (d×d, J₁ = 15.6 Hz, J₂ = 10.8 Hz, 1 H, SiCH₂); 0.10 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): *cis*-**183**: δ = 173.40 (C), 64.77 (CH), 58.87 (C), 52.56 (CH₃), 43.38 (CH), 42.13 (CH₂), 41.21 (CH₂), 38.13 (CH), 25.78 (CH₃), 16.92 (CH₂), 14.90 (CH₃), -0.57 (CH₃), -0.64 (CH₃). *trans*-**183**: δ = 173.57 (C), 64.80 (CH), 58.13 (C), 52.56 (CH₃), 42.69 (CH), 42.69 (CH₂), 40.55 (CH₂), 37.57 (CH), 25.78 (CH₃), 20.38 (CH₂), 17.14 (CH₃), -0.81 (CH₃). MS (EI): 330 (2, [M]⁺), 315 (68), 271 (60), 270 (100), 257 (85), 197 (80), 189 (83), 154 (49), 145 (48), 140 (65), 123 (40), 117 (75), 108 (86), 107 (45), 95 (34), 91 (53), 81 (38), 75 (45), 45 (30). HRMS (EI) berechnet für C₁₆H₃₀O₅Si ([M]⁺): 330.1863. Gefunden 330.1856.

3-Hydroxymethyl-4-methyl-cyclopentan-1,1-dicarbonensäuredimethylester (**184**)

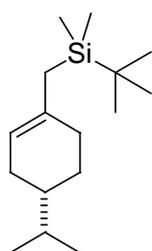


Zu Essigsäureanhydrid (5.4 ml, 57 mmol) wurden 3 Tropfen conc. Schwefelsäure gegeben. Die Lsg. wurde auf 0 °C gekühlt und mit Wasserstoffperoxid (3.60 ml, 35% in Wasser, 42 mmol) versetzt. Die Lsg. wurde 30 min bei RT gerührt. In 6 ml dieser Lsg. wurde 3-[(Dimethylphenylsilyl)methyl]-4-methyl-cyclopentan-1,1-dicarbonensäuredimethylester (**180**) (171 mg, 0.49 mmol) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hg(OAc)₂ (263 mg, 0.79 mmol) versetzt und 5 h bei RT gerührt [286]. Es wurde Ether (80 ml) zugegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg., H₂O, ges. NaHCO₃-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lsm. *in vacuo* am RV und Reinigung mittels FC (Pentan/MTBE 1:1) wurde **184** (83 mg, 74%) als farbloses Öl erhalten. Das Diastereoisomerenverhältnis wurde mittels GC am Rohprodukt bestimmt: dr (*cis:trans*) = 4:1. Die NMR-Daten für das *trans*-Isomere stimmen mit den Literaturwerten überein [250]. *cis*-**184**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 (s, 6 H, OCH₃); 3.60 (d×d, 1 H, J₁ = 11.0 Hz, J₂ = 5.6 Hz, CH₂OH); 3.45

(*dxd*, 1 H, $J_1 = 10.7$ Hz, $J_2 = 6.3$ Hz, CH_2OH); 2.43 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 13.4$ Hz, $J_2 = 6.8$ Hz, C- CH_2); 2.33–2.09 (*m*, 4 H, CH_2/CH); 1.86 (*dxd*, 1 H, $J_1 = 13.4$ Hz, $J_2 = 7.3$ Hz, C- CH_2); 1.81 (*br. s*, 1 H, OH); 0.88 (*d*, 3 H, $J = 6.8$ Hz, $\text{CH}-\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.9$ (C), 173.6 (C), 63.1 (CH_2), 59.4 (C), 53.1 (CH_3), 53.0 (CH_3), 44.8 (CH), 42.2 (CH_2), 36.7 (CH_2), 35.6 (CH), 15.1 (CH_3).

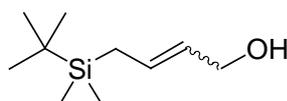
7.11 Hydrosilylierung/Fragmentierung

7-(*tert*-Butyldimethylsilyl)- Δ^1 -*p*-menthol (**185**)



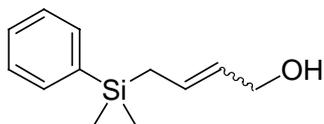
Gemäß AAV 2 mit (1*S*)-(-)- β -Pinen (136 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 3 h bei 90 °C. Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **185** (177 mg, 70%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2954*s*, 2928*s*, 2881*m*, 2856*m*, 1663*w*, 1468*m*, 1437*w*, 1386*w*, 1363*w*, 1250*m*, 1172*m*, 1149*w*, 1007*w*, 828*s*, 807*m*, 746*w* cm^{-1} . ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.23$ – 5.18 (*m*, 1 H, C=CH); 2.02–0.82 (*m*, 16 H); 0.87 (*s*, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0.05 (*s*, 3 H, CH_3); -0.06 (*s*, 3 H, CH_3). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.31$ (C), 119.07 (CH), 40.15 (CH), 32.35 (CH), 31.97 (CH_2), 29.23 (CH_2), 26.78 (CH_2), 26.48 (CH_3), 23.15 (CH_2), 20.01 (CH_3), 19.74 (CH_3), 16.78 (C), -5.53 (CH_3), -5.89 (CH_3). MS (EI): 252.6 (9, $[\text{M}]^+$), 196.4 (15), 195.5 (97 $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$), 167.4 (11), 139.3 (8), 99.2 (10), 74.2 (8), 73.2 (100), 59.1 (16), 28.0 (14). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 252.2273. Gefunden: 252.2277.

4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-butenol (**187**)



Gemäß AAV 2 mit Vinyloxiran (80.5 μl , 1.0 mmol), Si-Reagens **77** (402 mg, 1.5 mmol), AIBN (50 mg, 0.3 mmol) und Pentan (4 ml) in 6 h bei 80 – 85 °C. FC (Pentan/Ether 8:2) lieferte **187** (114 mg, 61%) als farbloses Öl. dr (*E*:*Z*) = 2.2:1. IR (Nujol): 3343*br. m*, 2953*s*, 2929*s*, 2883*m*, 2858*s*, 1470*m*, 1404*w*, 1362*w*, 1252*m*, 1154*w*, 1005*m*, 967*m*, 827*s*, 804*m*, 749*w* cm^{-1} . ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): *E*-**187**: $\delta = 5.75$ – 5.46 (*m*, 2 H, CH=CH); 4.02 (*d*, $J = 6.3$ Hz, 2 H, CH_2OH); 1.73 (*s*, 1 H, OH); 1.51 (*d*, $J = 8.3$ Hz, 2 H, CH_2Si); 0.88 (*s*, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0.05 (*s*, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). *Z*-**187**: $\delta = 5.75$ – 5.46 (*m*, 2 H, CH=CH); 4.16 (*d*, $J = 6.6$ Hz, 2 H, CH_2OH); 1.73 (*s*, 1 H, OH); 1.55–1.50 (*m*, 2 H, CH_2Si); 0.88 (*s*, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0.05 (*s*, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): *E*-**187**: $\delta = 131.1$ (CH), 127.5 (CH), 64.2 (CH_2), 26.5 (CH_3), 23.5 (C), 18.8 (CH_2), -6.5 (CH_3). MS (EI): 132 (3), 129 (2, $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$), 76 (7), 75 (100), 73 (32), 54 (5), 40 (8). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSi}$ ($[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$): 129.0736. Gefunden: 129.0726.

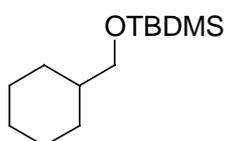
4-(Dimethylphenylsilyl)-2-butenol (**188**)



Gemäß AAV 2 mit Vinyloxiran (95 μ l, 1.2 mmol), Si-Reagens **145** (514 mg, 1.8 mmol), AIBN (60 mg, 0.4 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 80 – 85 °C. FC (Pentan/Ether 8:2) lieferte **188** (84 mg, 35%) als farbloses Öl. dr (*E:Z*) = 4.4:1. Die NMR-Daten für das *E*-Isomere stimmen mit den Literaturwerten überein [287]. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): **Z-188**: δ = 7.54–7.46 (*m*, 2 arom. H); 7.37–7.33 (*m*, 3 arom. H); 5.75–5.42 (*m*, 2 H, CH=CH); 3.95 (*d*, J = 6.2 Hz, 2 H, CH_2OH); 1.78–1.71 (*m*, 2 H, SiCH_2); 0.31 (*s*, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): **Z-188**: δ = 138.4 (C), 133.6 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 127.8 (CH), 126.6 (CH), 58.3 (CH_2), 18.4 (CH_2), –3.4 (CH_3).

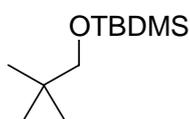
7.12 Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen

(*tert*-Butyldimethylsilyloxymethyl)cyclohexan (**194**)



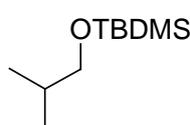
Gemäß AAV 2 mit Cyclohexancarbaldehyd (**189**) (121 μ l, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Triethylamin 100:1) lieferte **194** (225 mg, 99%) als farbloses Öl. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [288].

1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,2-dimethylpropan (**195**)



Gemäß AAV 2 mit Pivalaldehyd (**190**) (108 μ l, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 100:1) lieferte **195** (201 mg, 99%) als farbloses Öl. IR (Film): 2955*s*, 2718*w*, 1473*s*, 1362*s*, 1257*s*, 1103*s*, 1029*m*, 1006*m*, 936*w*, 837*s*, 667*m* cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.21 (*s*, 2 H, OCH_2); 0.90 (*s*, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.86 (*s*, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.02 (*s*, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 73.1 (CH_2), 31.6 (C), 26.2 (CH_3), 25.9 (CH_3), 22.7 (C), –5.5 (CH_3). MS (EI): 202 (33, $[\text{M}]^+$), 189 (1), 188 (23), 187 (100), 40 (39). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{OSi}$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$): 201.1675. Gefunden 201.1669.

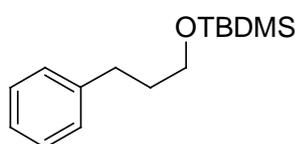
1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2-methylpropan (196)



Gemäß AAV 2 mit Isobutyraldehyd (**191**) (91 μ l, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Triethylamin 100:1) lieferte **196** (131 mg, 70%)

als farbloses Öl. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [289].

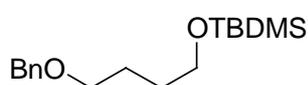
1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-phenylpropan (197)



Gemäß AAV 2 mit 3-Phenylpropionaldehyd (**192**) (134 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Triethylamin 100:1)

lieferte **197** (221 mg, 88%) als farbloses Öl. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [290].

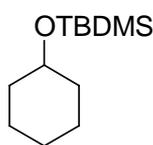
1-Benzyloxy-4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)butan (198)



Gemäß AAV 2 mit 4-Benzyloxybutyraldehyd (**193**)²³ (178 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C

(Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 100:1) lieferte **198** (198 mg, 67%) als farbloses Öl. IR (Film): 3030 w , 2953 s , 2856 s , 1472 m , 1361 m , 1256 s , 1203 w , 1098 s , 1029 w , 1006 w , 836 s , 775 s cm^{-1} . ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.36–7.26 (m , 5 arom. H); 4.50 (s , 2 H, C₆H₅-CH₂); 3.63 (t , J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂); 3.49 (t , J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂); 1.75–1.51 (m , 4 H, CH₂), 0.89 (s , 9 H, C(CH₃)₃); 0.04 (s , 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 138.6 (C), 128.3 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 72.8 (CH₂), 70.3 (CH₂), 63.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.0 (CH₃), 18.3 (C), -5.3 (CH₃). MS (EI): 294 (<1, [M]⁺), 237 (2), 145 (19), 131 (4), 92 (28), 91 (100), 75 (5), 73 (7), 71 (7). HRMS (EI) berechnet für C₁₇H₃₀O₂Si ([M]⁺): 294.2015. Gefunden: 294.2020.

²³ Freundlicherweise von M. Bossart zur Verfügung gestellt.

tert-Butyldimethylsilyloxycyclohexan (199)

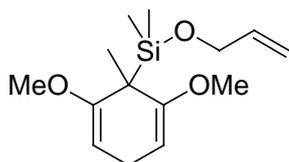
Gemäß AAV 2 mit Cyclohexanon (98 mg, 1 mmol), Si-Reagens 77 (400 mg, 1.5 mmol), Di-*tert*-butylperoxid (55 μ l, 0.3 mmol) und Hexan (4 ml) in 5 h bei 140 °C (Badtemp.). Reinigung mittels FC (Pentan/Triethylamin 100:1) lieferte **199** (132 mg, 62%) als farbloses Öl. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [291].

7.13 Intramolekulare Hydrosilylierungen**AAV 3: Herstellung der Silylether.**

Dichlormethan wurde auf 0 °C oder -5 °C gekühlt und mit 3-(Diethylamino-dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-2,4-cyclohexadien (**146**) und ungesättigtem Alkohol versetzt. Trifluormethansulfonsäuremethylester wurde langsam zugetropft. Nach 30 min Rühren bei 0 °C oder -5 °C wurde das Reaktionsgemisch in einen mit Pentan/H₂O gefüllten Scheidetrichter gegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV ohne Erwärmung des Kolbens entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels FC gereinigt. Das Silicagel wurde vor dem Aufziehen der Säule mit 1% Triethylamin (bezügl. zum Aufziehen verwendetes Lsm.-Gemisch) behandelt.

AAV 4: Intramolekulare Hydrosilylierungen.

In einem druckstabilen Glasgefäß wurde Silylether und TBHN in Hexan gelöst. Das Gefäß wurde mit Ar gespült, verschlossen und auf 80 – 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf -78 °C wurde das Reaktionsgemisch mit PhLi versetzt. Das Gemisch wurde auf RT aufwärmen gelassen und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Es wurde mit ges. NH₄Cl-Lsg. hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lsm. wurde *in vacuo* am RV entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels FC gereinigt. Das Diastereoisomerenverhältnis wurde mittels GC am Rohprodukt bestimmt.

3-(Allyloxydimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (207)

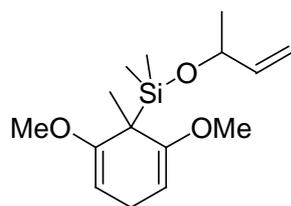
Gemäß AAV 3 mit Dichlormethan (7.5 ml), Aminosilan **146** (0.96 ml, 3.3 mmol), Allylalkohol (**202**) (0.23 ml, 3.3 mmol) und Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.37 ml, 3.3 mmol) bei 0 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 50:1)

lieferte **207** (620 mg, 70%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2938w, 2904w, 2830w, 1681m, 1251m, 1211s, 1128s, 1077w, 851m, 822w, 784w, 768w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.99–5.81 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.23 ($d \times q$, 2 H, $J_1 = 17.0$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.05 ($d \times q$, 2 H, $J_1 = 10.3$ Hz, $J_2 = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.57 (t, $J = 3.6$ Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$); 4.14 ($d \times t$, $J_1 = 4.5$ Hz, $J_2 = 1.8$ Hz, 2 H, OCH_2); 3.50 (s, 6 H, OCH_3); 2.84 (t, $J = 3.6$ Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$); 1.34 (s, 3 H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 0.11 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.4 (C), 137.7 (CH), 113.8 (CH_2), 89.1 (CH), 64.3 (CH_2), 54.1 (CH_3), 34.2 (C), 24.4 (CH_2), 16.7 (CH_3), -3.1 (CH_3). MS (EI): 268 (30, $[\text{M}]^+$), 267 (18), 154 (15), 153 (34), 152 (43), 123 (20), 122 (100), 121 (41), 115 (72), 107 (41), 99 (15), 91 (39), 89 (28), 85 (34), 77 (12), 75 (29), 59 (19), 41 (25). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 268.1495. Gefunden 268.1498.

3-Buten-2-ol (203)

wurde aus Methylvinylketon nach einer Literaturvorschrift hergestellt [292].

3-((3-Buten-2-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (208)

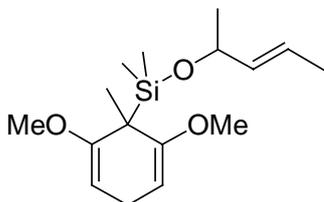


Gemäß AAV 3 mit Dichlormethan (7.5 ml), Aminosilan **146** (0.96 ml, 3.3 mmol), 3-Buten-2-ol (**203**) (238 mg, 3.3 mmol) und Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.36 ml, 3.3 mmol) in 20 min bei 0 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 50:1) lieferte **208** (487 mg, 53%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2970m, 1681m, 1595m, 1475m, 1254s, 1211s, 1128s, 1090m, 1031m, 861m, 811m, 783m, 767m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.85 ($d \times d \times d$, $J_1 = 17.2$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz, $J_3 = 5.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.13 ($d \times t$, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4.96 ($d \times t$, $J_1 = 10.7$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4.56 (t, $J = 3.6$ Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}$); 4.36–4.22 (m, 1 H, OCH); 3.50 (s, 3 H, OCH_3); 3.49 (s, 3 H, OCH_3); 2.83 (t, $J = 3.8$ Hz, 2 H, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$); 1.35 (s, 3 H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 1.21 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); 0.11 (s, 3 H, $\text{Si}-\text{CH}_3$); 0.08 (s, 3 H, $\text{Si}-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.6 (C), 143.0 (CH), 112.1 (CH_2), 89.0 (CH), 69.7 (CH), 54.0 (CH_3), 37.8 (C), 24.4 (CH_2), 23.9 (CH_3), 16.6 (CH_3), -2.1 (CH_3), -2.7 (CH_3). MS (EI): 282 (15, $[\text{M}]^+$), 195 (9), 153 (13), 152 (36), 149 (14), 129 (50), 123 (10), 122 (34), 121 (15), 107 (59), 91 (15), 89 (14), 77 (11), 75 (100), 55 (15). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 282.1651. Gefunden: 282.1654.

E-3-Penten-2-ol (204)

wurde aus Crotonaldehyd nach einer Literaturvorschrift hergestellt [293].

***E*-3-((3-Penten-2-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (209)**

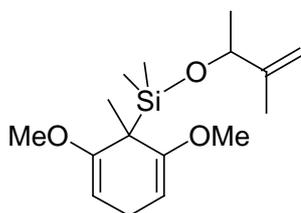


Gemäß AAV 3 mit Dichlormethan (5 ml), Aminosilan **146** (0.64 ml, 2.2 mmol), Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.25 ml, 2.2 mmol) und *E*-3-Penten-2-ol (**204**) (0.23 ml, 2.2 mmol) in 1.5 h bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 50:1) lieferte **209** (418 mg, 64%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 3443br. w, 2965m, 1595m, 1475m, 1255s, 1128s, 1077m, 1049m, 1006w, 967w, 840w, 801w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.58–5.46 (m, 2 H, CH=CH); 4.56 (t, J = 3.6 Hz, 2 H, C=CH); 4.31–4.19 (m, 1 H, OCH); 3.50 (s, 3 H, OCH_3); 3.49 (s, 3 H, CH_3); 2.83 (t, J = 3.6 Hz, 2 H, CH_2); 1.68–1.64 (m, 3 H, CH=CH- CH_3); 1.34 (s, 3 H, C- CH_3); 1.18 (d, J = 6.2 Hz, 3 H, OCH- CH_3); 0.10 (s, 3 H, Si- CH_3); 0.08 (s, 3 H, Si- CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.9 (C), 136.1 (CH), 123.3 (CH), 89.0 (CH), 69.5 (CH), 54.0 (CH_3), 24.4 (CH_2), 24.2 (CH_3), 17.5 (C), 16.7 (CH_3), -1.9 (CH_3), -2.5 (CH_3). MS (EI): 296 (12, $[\text{M}]^+$), 153 (13), 152 (22), 149 (13), 143 (10), 122 (23), 121 (11), 107 (23), 91 (15), 89 (10), 77 (12), 75 (100), 69 (52), 57 (12), 41 (11). HRMS (EI) berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$ ($[\text{M}]^+$): 296.1808. Gefunden: 296.1801.

3-Methyl-3-buten-2-ol (205)

wurde aus Methacrolein nach einer Literaturvorschrift hergestellt [294].

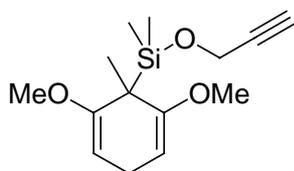
3-((3-Methyl-3-buten-2-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (210)



Gemäß AAV 3 mit Dichlormethan (5 ml), Aminosilan **146** (0.64 ml, 2.2 mmol), Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.24 ml, 2.2 mmol) und 3-Methyl-3-buten-2-ol (**205**) (189 mg, 2.2 mmol) in 25 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 200:1) lieferte **210** (208 mg, 32 %) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2974m, 2831w, 1681m, 1595m, 1474m, 1254m, 1212m, 1128s, 1091m, 1061m, 846m, 767m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.88–4.85 (m, 1 H, C= CH_2); 4.70–4.66 (m, 1 H, C= CH_2); 4.56 (t, J = 3.8 Hz, 2 H, C=CH); 4.20 (q, J = 6.3 Hz, 1 H, OCH); 3.50 (s, 3 H, OCH_3); 3.49 (s, 3 H, OCH_3); 2.83 (t, J = 3.6 Hz, 2 H, CH_2); 1.68 (s, 3 H, Si-C- CH_3); 1.34 (s, 3 H, C- CH_3); 1.20 (d, J = 6.2 Hz, 3 H, CH- CH_3); 0.08 (s, 3 H, Si(CH_3)); 0.06 (s, 3 H, Si(CH_3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.6 (C), 149.5 (C), 108.6 (CH_2), 88.9 (CH), 72.5 (CH), 54.0 (CH_3), 37.7 (C), 24.4 (CH_2), 23.1 (CH_3), 17.6 (CH_3), 16.5 (CH_3), -2.1 (CH_3), -3.0 (CH_3). MS (EI): 281 (4, $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 207

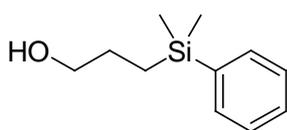
(7), 159 (22), 152 (75), 149 (36), 137 (21), 107 (15), 91 (36), 89 (29), 77 (34), 75 (72), 71 (21), 69 (100), 43 (28), 41 (44). HRMS (EI) berechnet für $C_{16}H_{28}O_3Si$ ($[M]^+$): 296.1808. Gefunden: 296.1810.

3-((Propargyloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (211)



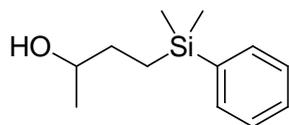
Gemäß AAV 3 mit Dichlormethan (5 ml), Aminosilan **146** (0.64 ml, 2.2 mmol), Propargylalkohol (**206**) (0.13 ml, 2.2 mmol) und Trifluormethansulfonsäuremethylester (0.25 ml, 2.2 mmol) in 20 min bei 0 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 30:1) lieferte **211** (292 mg, 50%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 2958 m , 1595 m , 1475 m , 1255 s , 1128 s , 1095 s , 850 m , 805 m , 768 m cm^{-1} . 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.58 (t , J = 3.5 Hz, 2 H, C=CH), 4.29 (d , J = 2.2 Hz, 2 H, OCH_2), 3.51 (s , 6 H, OCH_3), 2.85 (t , J = 3.5 Hz, 2 H, CH_2), 2.36 (t , J = 2.4 Hz, 1 H, C=C-H), 1.34 (s , 3 H, C- CH_3), 0.16 (s , 6 H, $Si(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.0 (C), 89.3 (CH), 82.5 (C), 72.4 (CH), 54.1 (CH_3), 51.5 (CH_2), 37.5 (C), 24.4 (CH_2), 16.8 (CH_3), -3.0 (CH_3). MS (EI): 266 (11, $[M]^+$), 251 (9), 195 (15), 152 (97), 122 (100), 121 (54), 107 (88), 99 (25), 91 (38), 89 (31), 83 (51). HRMS (EI) berechnet für $C_{14}H_{22}O_3Si$ ($[M]^+$): 266.1338. Gefunden: 266.1330.

3-Dimethylphenylsilyl-1-propanol (213)

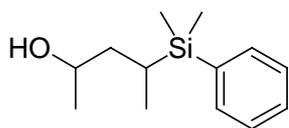


Gemäß AAV 4 mit 3-(Allyloxydimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (**207**) (268 mg, 1.1 mmol), TBHN (52 mg, 0.3 mmol) in Hexan (2 ml) und PhLi-Lsg. (0.66 ml, 1.65M in Cyclohexan/Ether 7:3, 1.1 mmol) in 3 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 40:1) lieferte **213** (92.7 mg, 47%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [295].

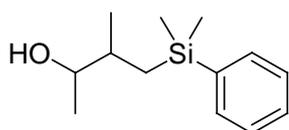
4-Dimethylphenylsilyl-2-butanol (214)



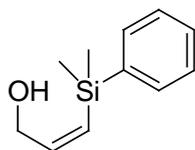
Gemäß AAV 4 mit 3-((1-Buten-3-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (**208**) (250 mg, 0.91 mmol), TBHN (90 mg in 2 Portionen, 0.52 mmol) in Pentan (3 ml) und PhLi-Lsg. (1.14 ml, 1.55M in Cyclohexan/Ether 7:3, 1.76 mmol) in 6 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 5:1) lieferte **214** (82 mg, 43%) als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein. [296]

4-Dimethylphenylsilyl-2-pentanol (215)

Gemäß AAV 4 mit *E*-3-((3-Penten-2-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (**209**) (526 mg, 1.8 mmol), TBHN (124 mg, 0.71 mmol) in Pentan (6 ml) und PhLi-Lsg. (1.2 ml, 1.65M in Cyclohexan/Ether 7:3, 1.95 mmol) in 3 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 6:1) und Destillation (Kugelrohr, 100 mbar, ca. 150 °C) lieferte **215** (77.3 mg, 20 %) als farbloses Öl. dr (*u:l*) = 2.0:1. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein [296,297].

4-Dimethylphenylsilyl-3-methyl-2-butanol (216)

Gemäß AAV 4 mit 3-((2-Methyl-1-buten-3-yloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (**210**) (296 mg, 1.0 mmol), TBHN (52 mg, 0.3 mmol) in Hexan (4 ml) und PhLi-Lsg. (0.79 ml, 1.4M in Cyclohexan/Ether 7:3, 1.1 mmol) in 4 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 6:1) lieferte **216** (30 mg, 14%) als farbloses Öl. dr = 1:1. IR (Nujol): 3376br. *m*, 2965s, 2931s, 2899m, 1427m, 1248s, 1113s, 1082m, 887m, 833s, 727m, 700m cm⁻¹. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Beide Diastereoisomeren: δ = 7.55–7.50 (*m*, 2 arom. H); 7.36–7.34 (*m*, 3 arom. H); 3.64–3.49 (*m*, 1 H, CHOH), 1.69–1.59 (*m*, 1 H, CH–CH₂Si), 1.43 (br. *s*, 1 H, OH), 1.09 (*d*, *J* = 6.3 Hz, 3 H, CH₃, Isomer A), 1.08 (*d*, *J* = 6.3 Hz, 3 H, CH₃, Isomer B), 0.99–0.93 (*m*, 1 H, CH₂), 0.85 (*d*, *J* = 7.0 Hz, 3 H, CH₃, Isomer B), 0.84 (*d*, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH₃, Isomer A), 0.66–0.53 (*m*, 1 H, CH₂), 0.31 (*s*, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): Beide Diastereoisomeren: δ = 139.7 (C), 133.5 (CH), 128.8 (CH), 127.8 (CH), 73.5 (CH), 73.1 (CH), 36.4 (CH), 36.2 (CH), 19.3 (CH₃), 19.1 (CH₃), 18.9 (CH₃), 18.8 (CH₃), 17.7 (CH₂), 17.3 (CH₂), –2.0 (CH₃), –2.3 (CH₃). MS (EI): 145 (7), 143 (10), 137 (44), 136 (12), 135 (100), 75 (54), 43 (9), 40 (16).

(Z)-3-Dimethylphenylsilyl-2-propen-1-ol (217)

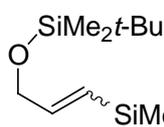
Gemäß AAV 4 mit 3-((Propargyloxy)dimethylsilyl)-2,4-dimethoxy-3-methyl-1,4-cyclohexadien (**211**) (233 mg, 0.88 mmol), TBHN (46 mg, 0.26 mmol) in Pentan (4 ml) und PhLi-Lsg. (0.69 ml, 1.4M in Cyclohexan/Ether 7:3, 0.96 mmol) in 3 h bei 80 – 85 °C. Reinigung mittels FC (Pentan/Ether 5:1) lieferte **217** (93 mg, 55%) als farbloses Öl. IR (Nujol): 3441br. *m*, 2957s, 2361m, 1607w, 1427w, 1250m, 1111s, 1044m, 822s, 781m,

731m, 700m cm⁻¹. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.57–7.52 (m, 2 arom. H), 7.39–7.33 (m, 3 arom. H), 6.56 (dxt, J₁ = 14.3 Hz, J₂ = 6.3 Hz, 1 H, CH₂CH=CH), 5.86 (dxt, J₁ = 14.3 Hz, J₂ = 1.3 Hz, 1 H, CH₂CH=CH), 4.07 (dxd, J₁ = 6.3 Hz, J₂ = 1.3 Hz, 2 H, CH₂), 0.40 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 148.0 (CH), 139.1 (C), 133.5 (CH), 129.9 (CH), 129.1 (CH), 128.0 (CH), 63.3 (CH₂), -0.9 (CH₃). MS (EI): 177 (49, [M-CH₃]⁺), 160 (40), 159 (100), 137 (30), 135 (30), 131 (21), 115 (31), 99 (61), 61 (61). HRMS (EI) berechnet für C₁₀H₁₃OSi ([M-CH₃]⁺): 177.0736. Gefunden: 177.0731.

3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-propin (**218**)

wurde nach einer Literaturvorschrift aus Propargylalkohol hergestellt [298].

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-propen (**219**)



Gemäß AAV 2 mit 3-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-propin (**218**) (170 mg, 1 mmol), Si-Reagens **77** (402 mg, 1.5 mmol) und AIBN (49 mg, 0.3 mmol) in Hexan (4 ml) in 4.5 h bei 80–85 °C.

Reinigung mittels FC (Pentan) lieferte **219** (105 mg, 38%) als farbloses Öl. dr (Z:E) = 1:1. IR (Nujol): 2953s, 2930s, 2886m, 2857s, 1472m, 1462m, 1254s, 1096s, 835s, 810s, 775s cm⁻¹. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.45 (dxt, J₁ = 14.7 Hz, J₂ = 6.0 Hz, 1 H, Z-Isomer, CH₂-CH=CH), 6.11 (dxt, J₁ = 18.8 Hz, J₂ = 3.6 Hz, E-Isomer, CH₂-CH=CH), 5.90 (dxt, J₁ = 18.7 Hz, J₂ = 1.6 Hz, E-Isomer, CH₂-CH=CH), 5.59 (dxt, J₁ = 14.7 Hz, J₂ = 1.6 Hz, Z-Isomer, CH₂-CH=CH), 4.24–4.20 (m, 2 H, CH₂), 0.92 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.90 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.88 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.87 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.08 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.07 (2xs, 12 H, Si(CH₃)₂), 0.02 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Beide Diastereoisomeren: δ = 149.2 (CH), 146.5 (CH), 126.7 (CH), 125.3 (CH), 65.9 (CH₂), 63.9 (CH₂), 26.4 (CH₃), 26.3 (CH₃), 26.0 (CH₃), 25.9 (CH₃), -4.3 (CH₃), -5.1 (CH₃), -5.2 (CH₃), -6.1 (CH₃). MS (EI): 229 (6), 187 (10), 173 (21), 147 (17), 134 (14), 133 (79), 73 (100), 40 (17). HRMS (EI) berechnet für C₁₁H₂₅OSi₂ ([M-C(CH₃)₃]⁺): 229.1444. Gefunden: 229.1437.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
- [2] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**.
- [3] W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1992**; J. E. Leffler, *An Introduction to Free Radicals*, Wiley-Interscience, New York, **1993**; D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1995**; T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; P. Renaud, M. P. Sibi (Eds.), *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [4] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1995**.
- [5] H. G. Kuivila, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 299; W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665; M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, Toronto, **1987**; T. V. RajanBabu, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7 (Ed.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, p. 5016; A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [6] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **1957**, *7*, 356.
- [7] C. P. Jasperse, D. P. Curran, T. L. Fevig, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1237; U. Koert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 441; F. Aldabbagh, W. R. Bowman, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, 261.
- [8] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 459; I. J. Boyer, *Toxicology* **1989**, *55*, 253.
- [9] P. A. Baguley, J. C. Walton, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3273; A. F. Parsons, *Chem. Brit.* **2002**, 42; A. Studer, S. Amrein, *Synthesis* **2002**, 835.
- [10] A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692; H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1426.
- [11] H. G. Kuivila, L. W. Menapace, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2165.
- [12] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2554.
- [13] G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 303.
- [14] R. M. Lopez, D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6949.

- [15] D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2796.
- [16] J. Tormo, D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5296.
- [17] D. S. Hays, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4; D. S. Hays, G. C. Fu, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8815.
- [18] D. S. Hays, M. Scholl, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6751.
- [19] I. Terstiege, R. E. Maleczka Jr., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 342; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [20] J. E. Leibner, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 449.
- [21] B. S. Edelson, B. M. Stoltz, E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6729.
- [22] D. P. Curran, C.-T. Chang, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3140.
- [23] D. Crich, S. Sun, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7200.
- [24] P. Renaud, E. Lacôte, L. Quaranta, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2123.
- [25] J. M. Berge, S. M. Roberts, *Synthesis* **1979**, 471.
- [26] J. Light, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2957.
- [27] E. Vedejs, S. M. Duncan, A. R. Haight, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3046.
- [28] X. Han, G. A. Hartmann, A. Brazzale, R. D. Gaston, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5837.
- [29] D. L. J. Clive, W. Yang, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2607.
- [30] S. Suga, T. Manabe, J.-i. Yoshida, *Chem. Comm.* **1999**, 1237.
- [31] R. Rai, D. B. Collum, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6221.
- [32] D. L. J. Clive, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1192.
- [33] D. P. Curran, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1230; A. Studer, S. Hadida, R. Ferritto, S.-Y. Kim, P. Jeger, P. Wipf, D. P. Curran, *Science* **1997**, *275*, 823.
- [34] D. P. Curran, S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2531.
- [35] D. P. Curran, S. Hadida, S.-Y. Kim, Z. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6607.
- [36] S. Gastaldi, D. Stien, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4309.
- [37] U. Gerigk, M. Gerlach, W. P. Neumann, R. Vieler, V. Weintritt, *Synthesis* **1990**, 448; M. Gerlach, F. Jördens, H. Kuhn, W. P. Neumann, M. Peterseim, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5971; G. Dumartin, G. Ruel, J. Kharboutli, B. Delmond, M.-F. Connil, B. Jousseume, M. Pereyre, *Synlett* **1994**, 952.
- [38] A. Chemin, H. Deleuze, B. Maillard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 137.
- [39] E. J. Enholm, J. P. Schulte II, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1275; P. Boussaguet, B. Delmond, G. Dumartin, M. Pereyre, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3377; A. Chemin, A. Mercier, H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 366; G. Dumartin, M. Pourcel, B. Delmond, O. Donard, M. Pereyre, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4663.
- [40] C. Chatgialoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188.
- [41] C. Chatgialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5119.
- [42] C. Chatgialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5123.

- [43] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 938.
- [44] M. Newcomb, S. U. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4132.
- [45] L. J. J. Laarhoven, P. Mulder, D. D. M. Wayner, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 342.
- [46] C. Chatgililoglu, C. Ferreri, M. Lucarini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 249.
- [47] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, M. Guerra, A. Guerrini, M. Lucarini, G. Seconi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 421.
- [48] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246.
- [49] C. Chatgililoglu, M. Newcomb, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 67.
- [50] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7187; D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2793; D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7193; D. O. Jang, J. Kim, D. H. Cho, C.-M. Chung, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1073; P. Meffre, R. H. Dave, J. Leroy, B. Badet, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8625; S. Takamatsu, T. Maruyama, S. Katayama, N. Hirose, K. Izawa, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2321.
- [51] Y. Cai, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 763.
- [52] M. Oba, K. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1703.
- [53] M. Oba, Y. Kawahara, R. Yamada, H. Mizuta, K. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1843.
- [54] T. Gimisis, M. Ballestri, C. Ferreri, C. Chatgililoglu, R. Boukherroub, G. Manuel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3897.
- [55] C. Chatgililoglu, V. I. Timokhin, M. Ballestri, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1327.
- [56] O. Yamazaki, H. Togo, S. Matsubayashi, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1921; H. Togo, M. Sugi, K.-i. Toyama, *C. R. Acad. Sci. Paris Chimie* **2001**, *4*, 539.
- [57] O. Yamazaki, H. Togo, S. Matsubayashi, M. Yokoyama, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3735.
- [58] O. Yamazaki, K. Yamaguchi, M. Yokoyama, H. Togo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5440.
- [59] O. Yamazaki, H. Togo, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2891.
- [60] H. Togo, S. Matsubayashi, O. Yamazaki, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2816.
- [61] A. Ryokawa, H. Togo, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5915.
- [62] M. Sugi, H. Togo, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3171.
- [63] O. Yamazaki, H. Togo, G. Nogami, M. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2519.
- [64] J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5267.
- [65] M. B. Coolidge, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2298.

- [66] H. Gilman, W. H. Atwell, P. K. Sen, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 163.
- [67] C. Chatgililoglu, C. H. Schiesser, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, London, **2001**, p. 341.
- [68] C. Chatgililoglu, C. Ferreri, T. Gimisis, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, London, **1998**, p. 1539.
- [69] C. Chatgililoglu, J. Dickhaut, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6399.
- [70] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7739.
- [71] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, N. Cardi, A. Sommazzi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1787.
- [72] J. Lusztyk, E. Lusztyk, B. Maillard, L. Lunazzi, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4475; J. Lusztyk, E. Lusztyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2923.
- [73] R. Romeo, L. A. Wozniak, C. Chatgililoglu, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9899.
- [74] C. Chatgililoglu, A. Guarini, A. Guerrini, G. Seconi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2207.
- [75] P. Arya, M. Lesage, D. D. M. Wayner, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2853; M. Lesage, P. Arya, *Synlett* **1996**, 237.
- [76] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese, B. Kopping, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 678.
- [77] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4681.
- [78] M.-L. Bennasar, C. Juan, J. Bosch, *Chem. Comm.* **2000**, 2459.
- [79] B. Giese, B. Kopping, C. Chatgililoglu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 681.
- [80] C. Chatgililoglu, C. Ferreri, D. Vecchi, M. Lucarini, G. F. Pedulli, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 475.
- [81] Y.-D. Wu, C.-L. Wong, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 821.
- [82] C. Chatgililoglu, A. Guerrini, G. Seconi, *Synlett* **1990**, 219; C. Chatgililoglu, M. Guerra, A. Guerrini, G. Seconi, K. B. Clark, D. Griller, J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Martinho-Simões, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2427.
- [83] K. U. Ingold, J. Lusztyk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 343; A. L. J. Beckwith, P. E. Pigou, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1151.
- [84] C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1229.
- [85] C. Chatgililoglu, M. Ballestri, J. Escudié, I. Pailhous, *Organometallics* **1999**, *18*, 2395.
- [86] L. J. Johnston, J. Lusztyk, D. D. M. Wayner, A. N. Abeywickreyma, A. L. J. Beckwith, J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4594; J.

- Luszytk, B. Maillard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3578.
- [87] P. Pike, S. Hershberger, J. Hershberger, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6295.
- [88] A. L. J. Beckwith, P. E. Pigou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 85.
- [89] P. Pike, S. Hershberger, J. Hershberger, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6289.
- [90] V. Gupta, D. Kahne, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 591.
- [91] C. Chatgililoglu, M. Ballestri, *Organometallics* **1995**, *14*, 5017.
- [92] T. Nakamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 747; T. Nakamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Synlett* **1999**, 1415.
- [93] D. P. Curran, G. Gualtieri, *Synlett* **2001**, 1038.
- [94] H. N. C. Wong, F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 217; T. P. Lockhart, C. B. Mallon, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5976; K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453.
- [95] B. C. Gilbert, W. Kalz, C. I. Lindsay, P. T. McGrail, A. F. Parsons, D. T. E. Whittaker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1187.
- [96] T. Nishino, T. Watanabe, M. Okada, Y. Nishiyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 966.
- [97] A. Matsumoto, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5707.
- [98] B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9435; A. Liard, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5877.
- [99] L. Feray, N. Kuznetsov, P. Renaud, in *Radicals in Organic Synthesis, Vol. 2* (Eds.: P. Renaud, M. P. Sibi), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 246.
- [100] E. S. Huyser, Z. Garcia, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2716.
- [101] B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9190.
- [102] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 433; J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 564 (Korrigendum).
- [103] J. Boivin, B. Quiclet-Sire, L. Ramos, S. Z. Zard, *Chem. Comm.* **1997**, 353.
- [104] R. D. Chambers, R. W. Fuss, R. C. H. Spink, M. P. Greenhall, A. M. Kenwright, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1623.
- [105] R. D. Chambers, P. Diter, S. N. Dunn, C. Farren, G. Sandford, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1639.
- [106] G. Binmore, J. C. Walton, L. Cardellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 27.
- [107] G. Binmore, L. Cardellini, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 757.
- [108] P. A. Baguley, G. Binmore, A. Milne, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2199.
- [109] L. Jackson, J. C. Walton, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7019.
- [110] L. V. Jackson, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1758.

- [111] P. A. Baguley, L. V. Jackson, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 304.
- [112] P. A. Baguley, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2073.
- [113] B. P. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 25.
- [114] M. Newcomb, A. G. Glenn, M. B. Manek, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4603.
- [115] S. J. Cole, J. N. Kirwan, B. P. Roberts, C. R. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 103.
- [116] H.-S. Dang, M. R. J. Elsegood, K.-M. Kim, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2061; H.-S. Dang, K.-M. Kim, B. P. Roberts, *Chem. Comm.* **1998**, 1413.
- [117] Y. Cai, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 467.
- [118] M. B. Haque, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9123.
- [119] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2875.
- [120] B. P. Roberts, T. M. Smits, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 137.
- [121] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 67.
- [122] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8929.
- [123] H.-S. Dang, P. Franchi, B. P. Roberts, *Chem. Comm.* **2000**, 499.
- [124] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4271; H.-S. Dang, B. P. Roberts, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2452.
- [125] D. Crich, T. J. Ritchie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1461; D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3901.
- [126] S. Kim, C. J. Lim, S.-E. Song, H.-Y. Kang, *Synlett* **2001**, 688.
- [127] J. Daroszewski, J. Lusztyk, M. Degueil, C. Navarro, B. Maillard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 586.
- [128] M. Ballestri, C. Chatgililoglu, G. Seconi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, C1.
- [129] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2311.
- [130] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5709.
- [131] D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6838.
- [132] S. R. Graham, J. A. Murphy, D. Coates, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2415; C. G. Martin, J. A. Murphy, C. R. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1833.
- [133] D. O. Jang, D. H. Cho, C.-M. Chung, *Synlett* **2001**, 1923.
- [134] H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Chem. Lett.* **2000**, 104.
- [135] H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 225.
- [136] D. O. Jang, S. H. Song, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 247.
- [137] Y. Kita, H. Nambu, N. G. Ramesh, G. Anilkumar, M. Matsugi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1157.
- [138] D. O. Jang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5367.
- [139] S. Takamatsu, S. Katayama, N. Hirose, M. Naito, K. Izawa, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7605.

- [140] T. Sato, H. Koga, K. Tsuzuki, *Heterocycles* **1995**, *42*, 499; A. E. Graham, A. V. Thomas, R. Yang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2583.
- [141] S. C. Roy, C. Guin, K. K. Rana, G. Maiti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2435.
- [142] S. R. Graham, J. A. Murphy, A. R. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3071.
- [143] M. T. Reding, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 973; H. Tokuyama, T. Yamashita, M. T. Reding, Y. Kaburagi, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3791.
- [144] J. M. Barks, B. C. Gilbert, A. F. Parsons, B. Upeandran, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3137; J. M. Barks, B. C. Gilbert, A. F. Parsons, B. Upeandran, *Synlett* **2001**, 1719.
- [145] S. Deprèle, J.-L. Montchamp, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6745.
- [146] Y. Wang, F. S. Guziec Jr., *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8293.
- [147] E. M. Kosower, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 193 und darin zitierte Referenzen.
- [148] G. Stork, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7067.
- [149] D. F. Taber, Y. Wang, T. F. Pahutski Jr., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3861; D. F. Taber, P. V. Joshi, *C. R. Acad. Sci. Paris Chimie* **2001**, *4*, 557.
- [150] S. Kim, C. H. Oh, J. S. Ko, K. H. Ahn, Y. J. Kim, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1927.
- [151] J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3120.
- [152] J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1195.
- [153] V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1613; J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1607; V. Paul, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1895; J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1717.
- [154] M. Lucarini, G. F. Pedulli, L. Valgimigli, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1161.
- [155] B. Sheeller, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 480.
- [156] D. H. R. Barton, M. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1331.
- [157] S. Mikami, K. Fujita, T. Nakamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, S. Matsubara, K. Oshima, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1853.
- [158] T. Miyai, K. Inoue, M. Yasuda, I. Shibata, A. Baba, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1929.
- [159] K. Inoue, A. Sawada, I. Shibata, A. Baba, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4661.
- [160] K. Inoue, A. Sawada, I. Shibata, A. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 906.
- [161] K. Fujita, T. Nakamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3137.
- [162] M. Kira, H. Sugiyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6436.
- [163] E. Piers, J. R. Grierson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3755.
- [164] A. M. Birch, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1913.
- [165] M. Kitamura, B. Shen, Y. Liu, H. Zheng, T. Takahashi, *Chem. Lett.* **2001**, 646.

- [166] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3292.
- [167] K. Miura, Y. Ichinose, K. Nozaki, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 143.
- [168] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
- [169] M. J. Robins, J. S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 932.
- [170] D. P. Curran, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, p. 715.
- [171] A. L. J. Beckwith, D. M. O'Shea, S. Gerba, S. W. Westwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 666; P. Dowd, S.-C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3493; P. Dowd, C. H. Zhang, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2091.
- [172] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [173] K. Matyjaszewski (Editor), in *ACS Symposium Series, Vol. 685*, American Chemical Society, Washington DC, **1997**.
- [174] C. W. Roberson, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 621.
- [175] F. Schleth, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2002**.
- [176] R. K. Dhar, D. K. Clawson, F. R. Fronczek, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2917.
- [177] G. D. Mendenhall, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 451.
- [178] H. Kiefer, T. G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 6163.
- [179] H.-T. E. Chen, G. D. Mendenhall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6375.
- [180] P. Mulder, S. Hemmink, M. I. De Heer, M. Lupo, D. Santoro, H.-G. Korth, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6611.
- [181] M. Newcomb, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151.
- [182] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317.
- [183] J. A. Hawari, P. S. Engel, D. Griller, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17*, 1215.
- [184] M. Newcomb, M. A. Filipkowski, C. C. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3643.
- [185] P. J. Krusic, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3938; S. W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, R. A. Jackson, K. D. J. Root, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 348.
- [186] M. Kira, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1981**, 927.
- [187] I. W. C. E. Arends, P. Mulder, K. B. Clark, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8182.
- [188] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- [189] C. A. Burkhard, R. H. Kriebel, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2687.
- [190] A. J. Barry, L. DePree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2916.
- [191] T. Hiyama, T. Kusumoto, in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 8* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamonn Press, Oxford, **1991**, p. 763; B. Marciniak, J.

- Gulinski, W. Urbaniak, Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1992**.
- [192] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1998**.
- [193] I. Ojima, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, p. 1479.
- [194] I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, p. 1687.
- [195] G. R. Jones, Y. Landais, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7599.
- [196] I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063.
- [197] T. Hiyama, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [198] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974.
- [199] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [200] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3366.
- [201] M. Sugimoto, I. Yamasaki, N. Mizoe, M. Anzai, S. Sakaki, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 377.
- [202] T. Hayashi, in *Comprehensive Asymmetric Catalyses* (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfalz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [203] T. Hayashi, S. Hirate, K. Kitayama, H. Tsuji, A. Torii, Y. Uozumi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1441.
- [204] J. F. Jensen, B. Y. Svendsen, T. V. la Cour, H. L. Pedersen, M. Johannsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4558.
- [205] I. Ojima, N. Clos, R. L. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127; R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984.
- [206] J. W. Faller, D. G. D'Alliessi, *Organometallics* **2002**, *21*, 1743.
- [207] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726.
- [208] K. Oertle, H. Wetter, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5511.
- [209] Y. Yamamoto, M. Takemae, *Synlett* **1990**, 259.
- [210] Y.-S. Song, B. R. Yoo, G.-H. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **1999**, *18*, 3109.
- [211] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936.
- [212] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440; N. Asao, T. Ohishi, K. Sato, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6931; D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [213] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921.
- [214] M. G. Voronkov, S. N. Adamovich, L. V. Sherstyannikova, V. B. Pukhnarevich, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl.* **1983**, *53*, 706.
- [215] N. Asao, T. Sudo, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7654.
- [216] T. Sudo, N. Asao, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2494.

- [217] C. W. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063.
- [218] D. J. Ager, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 177.
- [219] D. J. Ager, I. Fleming, K. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2520.
- [220] R. A. N. C. Crump, I. Fleming, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 701.
- [221] I. Fleming, E. Martinez de Marigorta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 889; A. Barbero, P. Cuadrado, I. Fleming, A. M. González, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1525; I. Fleming, T. W. Newton, F. Roessler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2527.
- [222] I. Fleming, M. Rowley, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 413.
- [223] A. Barbero, P. Cuadrado, A. M. González, F. J. Pulido, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2811; I. Fleming, Y. Landais, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 715.
- [224] E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 484.
- [225] C. Eaborn, M. R. Harrison, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 43.
- [226] A. M. El-Abbady, L. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1737; G. Rabilloud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2152.
- [227] R. A. Benkeser, R. A. Hickner, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5298.
- [228] T. G. Selin, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1860.
- [229] R. A. Benkeser, D. F. Ehler, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 193.
- [230] N. M. K. El-Durini, R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 117.
- [231] H. Sakurai, in *Free Radicals, Vol. 2* (Ed.: J. Kochi), Wiley, New York, **1973**, p. 741.
- [232] B. Kopping, C. Chatgialiloglu, M. Zehnder, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3994.
- [233] K. J. Kulicke, B. Giese, *Synlett* **1990**, 91.
- [234] H.-S. Dang, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 769.
- [235] K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2348.
- [236] C. Dufour, S. Iwasa, A. Fabré, V. H. Rawal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7867.
- [237] C. Walling, W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1144.
- [238] Y. Nishiyama, H. Kajimoto, K. Kotani, N. Sonoda, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3087.
- [239] D. L. J. Clive, M. Cantin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 319; M. Sannigrahi, D. L. Mayhew, D. L. J. Clive, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2776; D. L. J. Clive, W. Yang, A. C. MacDonald, Z. Wang, M. Cantin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1966.
- [240] W. Smadja, M. Zahouily, M. Journet, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3683; D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 23; Y.-L. Hsiao, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9779.
- [241] B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 993.

- [242] R. W. Fessenden, R. H. Shuler, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2147.
- [243] T. Kusukawa, W. Ando, *Organometallics* **1997**, *16*, 4027.
- [244] R. A. Widenhoefer, M. A. DeCarli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3805; C. N. Stengone, R. A. Widenhoefer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1451; N. S. Perch, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6960; T. Pei, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1469; N. S. Perch, T. Pei, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3836; X. Wang, H. Chakrapani, C. N. Stengone, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1755.
- [245] T. Pei, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7639.
- [246] S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8177.
- [247] G. A. Molander, *Chemtracts* **1998**, *11*, 237; G. A. Molander, E. D. Dowdy, in *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis* (Ed.: Y. Kobayashi), Springer, New York, **1999**, p. 119; A. R. Muci, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7609.
- [248] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3925; D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959.
- [249] I. Ojima, J. Zhu, E. S. Vidal, D. F. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6690.
- [250] R. A. Widenhoefer, C. N. Stengone, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8681.
- [251] A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, A. K. Serelis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 482; J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- [252] C. Chatgililoglu, H. Woynar, K. U. Ingold, A. G. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 555.
- [253] T. J. Barton, A. Revis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3802.
- [254] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989.
- [255] J. Ohshita, A. Iwata, H. Tang, Y. Yamamoto, C. Matui, A. Kunai, *Chem. Lett.* **2001**, 740.
- [256] R. A. Aitken, G. Burns, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2455.
- [257] S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- [258] L. E. Hightower, L. R. Glasgow, K. M. Stone, D. A. Albertson, H. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1881.
- [259] M. J. Robins, J. S. Wilson, F. Hansske, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4059.
- [260] J. Jiang, J. B. Biggins, J. S. Thorson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6803.
- [261] H. L. Goering, R. R. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3277.
- [262] M. Uchiyama, M. Kameda, O. Mishima, N. Yokoyama, M. Koike, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4934.
- [263] P. Dowd, S.-C. Choi, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 77.
- [264] A. L. J. Beckwith, D. M. O'Shea, S. W. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2565.
- [265] M. Ohno, K. Ishizaki, S. Eguchi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1285.

- [266] H. Togo, M. Aoiki, M. Yokoyama, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8241.
- [267] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, G. J. McCollum, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2504.
- [268] G. A. Rusell, B. Z. Shi, W. Jiang, S. Hu, B. H. Kim, W. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3952.
- [269] J. H. Babler, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4614.
- [270] J. J. de Vlieger, A. P. G. Kieboom, H. V. Bekhum, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1389.
- [271] S.-H. Liu, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3209; H. G. Aurich, M. Boutahar, H. Köster, K.-D. Möbus, L. Ruiz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1999.
- [272] E. M. Peterson, K. Xu, K. D. Holland, A. C. McKeon, S. M. Rothman, J. A. Ferrendelli, D. F. Covey, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 275.
- [273] K. Tamao, E. Nakajo, Y. Ito, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3997.
- [274] M. H. Palomaa, A. Juvala, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 1770.
- [275] J. L. Charlton, G. J. Williams, G. N. Lypka, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1271.
- [276] M. M. Doyle, W. R. Jackson, P. Perlmutter, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 1907.
- [277] K. Itami, T. Nokami, Y.-i. Yoshida, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5045.
- [278] C.-H. Jun, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177.
- [279] N. Beaulieu, P. Deslongchamps, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 875.
- [280] E. Samu, P. Huszthy, L. Somogyi, M. Hollósi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2775.
- [281] M. Rautio, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *B33*, 770.
- [282] E. N. Eccott, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2153.
- [283] R. Takeuchi, M. Kashio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8647.
- [284] P. Bhatarah, E. H. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 2603.
- [285] S.-W. Zhang, T. Mitsudo, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 197.
- [286] I. Fleming, P. E. J. Sanderson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4229.
- [287] P. Le Ménez, V. Fargeas, I. Berque, J. Poisson, J. Ardisson, J.-Y. Lallemand, A. Pancrazi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3592.
- [288] K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2109.
- [289] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350.
- [290] A. S. Pilcher, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5130.
- [291] K. Yamamoto, M. Takemae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2111.
- [292] L. Stella, B. Raynier, J. M. Surzur, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2843.
- [293] E. R. Alexander, R. W. Kluibler, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4304.
- [294] N. Feeder, G. Hutton, A. Nelson, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3413.
- [295] T. Nakashima, R. Fujiyama, H.-J. Kim, M. Fujo, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 429.

- [296] I. Fleming, N. J. Lawrence, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 3309.
- [297] A. Barbero, D. C. Blakemore, I. Fleming, R. N. Wesley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1329; M. Lautens, C. H. Zhang, B. J. Goh, C. M. Crudden, M. J. A. Johnson, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6208.
- [298] Y. Araki, T. Konoike, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5299.