

Accepted Article

Title: Exploring Planar Chiral Amino Siloxides

Authors: Christopher Golz, Patricia Steffen, and Carsten Strohmann

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: Angew. Chem. Int. Ed. 10.1002/anie.201703701 Angew. Chem. 10.1002/ange.201703701

Link to VoR: http://dx.doi.org/10.1002/anie.201703701 http://dx.doi.org/10.1002/ange.201703701

WILEY-VCH

WILEY-VCH

Exploring Planar Chiral Amino Siloxides**

Christopher Golz, Patricia Steffen and Carsten Strohmann*

Abstract: Die Synthese, Struktur und exemplarische Reaktivität von Siloxiden mit planarchiralen *N*,*N*-Dimethylaminomethylferrocen-Rückgrat wird vorgestellt. Mehrere Zinkkomplexe ausgehend aus dem racemischen als auch dem enantiomerenreinen Silanol wurden in Gegenwart von Wasser synthetisiert, kristallographisch charakterisiert und ihr Verhalten in Lösung untersucht. Die in diesem System vorhandene chirale Sonde stellt sich als wertvolles Werkzeug zur Identifizierung der vorliegenden Struktur in Lösung heraus. Weiterhin zeigen die Zinksiloxide eine vergleichbare Reaktivität wie die korrespondierenden Silanole, daher bieten sich diese als "maskierte" Silanole an, vor allem dann, wenn die Silanole präparativ unzugänglich sind.

Silanole sind aufgrund ihrer reichen Strukturchemie intensiv untersucht. Im rasant wachsenden Bereich der Hybridmaterialien sind diese insbesondere als Metalloxane der Silandiole, – triole sowie der partiell kondensierten Siloxane die möglicherweise prominenteste Stoffklasse.^[1] In den vergangenen Jahren erregen zudem Siloxid-Liganden zunehmend Aufmerksamkeit in der Katalyse und als molekulare Vorstufen in den Materialwissenschaften.^[2] Meist werden diese als Analoga der Alkohole bzw. Alkoxide eingesetzt und folgen vergleichbaren Strukturprinzipien.^[3]



Schema 1. Literaturbekannte Siloxid-Liganden mit zusätzlicher Amino- oder Phosphinofunktion verbunden über *n* Kohlenstoffatome.

- [*] C. Golz, Dr. P. Steffen, Prof. Dr. C. Strohmann Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund (Germany) Fax: (+49) 231-755-7062 E-mail: mail@carsten-strohmann.de
- [**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie f
 ür finanzielle Unterst
 ützung.

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Der Wechsel zum schwereren Homologen des Kohlenstoffs kann mit einer Steigerung der Aktivität oder Selektivität der Katalysatorsysteme einhergehen. Reine Siloxid-Liganden sind daher keine Seltenheit mehr.^[4] Demgegenüber ist die gezielte Steuerung der Eigenschaften von Metallsiloxiden mittels Chiralität noch nicht genutzt. Selbst achirale Liganden mit einem oder mehreren zusätzlichen Heterodonor-Funktionen wie in A sind äußerst selten. Der erste Amino-Siloxid-Ligand E von Shao et al. wurde Mitte der 90er publiziert.^[5] In Lösung wurde ein Gleichgewicht zwischen der dimeren und monomeren Spezies beobachtet, wobei verschiedene Koordinationsmodi berichtet werden. Einen Phosphino-Siloxid C konnten Walstrom et al. eher unabsichtlich durch Hydrolyse eines Silazans isolieren.^[6] Erst in den letzten Jahren trat der Phosphino-Amido-Siloxid-Pincer D auf.^[7] Darin gehen die Autoren dem amphoteren Charakter des Liganden auf die Spur. Aus der eigenen Arbeitsgruppe kann das zwitterionische Silanolat B als Vertreter solcher Siloxidliganden genannt werden.[4a,b]

Obwohl die vielfältigen Anwendungen von Siloxiden durch chirale Vertreter profitieren würden, sind enantiomerenreine Siloxide mit Stereoinformation nahe am Metallzentrum nicht studiert worden, da Silicium-spezifische Effekte die konfigurelle Stabilität am Silicium oder den Aufbau von Silicium-gebundenen Stereozentren erschweren. Hinzu kommt die fundamentale Problematik von Isomerenbildung, welche auf alle aggregierenden metallorganischen Verbindungen zutrifft. Im Falle eines dimeren Aggregates eines Racemates fallen bereits mindestens 3 mögliche Isomere an. Ziel unserer Arbeiten war daher, die ersten Vertreter chiraler Siloxide zu synthetisieren und mit Hinblick auf diese Isomerenproblematik zu untersuchen.



Schema 2. Synthese der racemischen bzw. enantiomerenreinen Silanole 4 und 5 über die Methoxysilane 2 und 3. Reaktionsbedingungen: i) *tert*-BuLi, Et₂O, RT, 30 min, dann R₂Si(OMe)₂, RT, 12 h; ii) KOH, Aceton/H₂O/Et₂O, RT, 24 h; iii) *iso*-PrLi, (*R*,*R*)-TMCDA, Et₂O, -78 °C, 72 h; iv) R₂Si(OMe)₂, Et₂O, -78 °C → RT, 12 h.

Die Synthese der racemischen Methoxysilane (*rac*)-2 und (*rac*)-3 erfolgt über die direkte *ortho*-Lithiierung des Aminomethylferrocens 1 mit anschließender Umsetzung mit den Dime-

WILEY-VCH

thoxydialkyl- bzw. Arylsilanen.^[8] Nach anschließender basischer Hydrolyse werden die Silanole (*rac*)-4 und (*rac*)-5 in 60% über 2 Schritte erhalten. Für die entsprechenden enantiomerenreinen Silanole (R_p)-4 und (R_p)-5 wird die enantioselektive *ortho*-Lithiierung nach Steffen *et al.* eingesetzt (Schema 2).^[9]



Schema 3. Synthese der Zinksiloxide 8, 9 und 10 ausgehend von den racemischen Silanolen 4 und 5.

Die Synthese der Zink-Siloxid-Komplexe erfolgt durch Umsetzung der Zinksalze mit den Silanolen (Schema 3). Nach einigen Stunden kann die Bildung der Zinksiloxide **8-9** in Form von blockigen Kristallen beobachtet werden mit Ausbeuten im Bereich von 40 bis 73%. Ohne Zugabe einer Hilfsbase wird Verbindung **10** erhalten. Es ist hervorzuheben, dass die Synthese von reinen Metallsiloxiden aus Silanol und Metallsalz nicht spontan abläuft.^[16] Alternativ führt auch der direkte Umsatz von Methoxysilanen mit Zinksalzen zu Siloxiden, wobei das langsam *in situ* entstehende Silanol abgefangen wird.^[10] Dies bietet sich vor allem bei präparativ schwer zugänglichen Silanolen an und wird dadurch ermöglicht, dass diese Systeme die Gegenwart von Wasser tolerieren.

Die dimere Struktur aller Zinksiloxide wurde durch röntgenkristallographische Messung der erhaltenen Einkristalle aufgeklärt. Die Molekülstrukturen von **8a** und **10** sind in Abbildung 1 dargestellt (**8b**, **9a** und **9b** sind isostrukturell zu **8a** und befinden sich in der *Supporting Information*).^[11] Alle Zinksiloxide kristallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Wasser, **10** im monoklinen Kristallsystem und der Raumgruppe *P*2₁/c; **8a** im triklinen Kristallsystem und der Raumgruppe *P*1. Das vorliegende Strukturmotiv ist stets ein Zn–O-Vierring in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet. Durch die Koordination der Aminogruppen in **8a** wird eine Leiterstruktur erhalten, wobei die Ferroceneinheiten sich *transoid* anordnen. In der zwitterionischen Verbindung **10** ist die Leiter hingegen geöffnet und das Strukturmotiv ist vergleichbar mit **B**.^[4a,b]



Abbildung 1. Molekülstruktur von **8a** (oben) und **10** (unten, eine der beiden Molekülhälften der asymmetrischen Einheit abgebildet). Symmetriecodes: i = 1-X, 1-Y, 1-Z; ii = 1-X, 1-Y, 2-Z. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **8a**: Zn1-Cl1 2.190(1), Zn1-O1 1.981(1), Zn1-O1ⁱⁱ 1.976(1), Zn1-N1 2.062(2), Si1-O1 1.632(2); **10**: Zn1-Cl1 2.253(1), Zn1-Cl2 2.210(1), Zn1-O1 1.978(2), Zn1-O1ⁱⁱ 1.987(2), Si1-O1 1.864(3).



Schema 4. Synthese des enantiomerenreinen Zinksiloxids 11.

Die enantiomerenreinen Zink-Siloxide wurden analog zu den racemischen ausgehend von (S_p) -4 synthetisiert. Es wurden feine Nadeln der kristallinen Verbindungen **11a** und **11b**, sowie wenige Plättchen der Verbindung **12** erhalten (Abbildung 2, **11a** *ist in der Supporting Information* abgebildet).^[11] Alle Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P_{2_1} . Bemerkenswert ist, dass der Zn–O-Vierring eine deutliche Verzerrung aufweist. Dieser ist nicht mehr planar, sondern ist entlang der Zn–Zn-Achse abgeknickt. Diese Verzerrung ist in der *cisoiden* Anordnung von **11b** mit 14.1(2) ° bzw. 17.9(2) ° deutlicher ausgeprägt, als bei **12** mit nur 3.2(1) ° bzw. 5.9(1).

WILEY-VCH



Abbildung 2. Molekülstruktur von 11b (oben) und 12 (unten) mit jeweils nur einem der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit (cokristallisierte Lösungsmittel nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: 11b: Zn1– Br1 2.340(1), Zn2–Br2 2.339(1), Zn1–O1 1.973(6), Zn1–O2 1.968(6), Zn2–O1 1.957(6), Zn2–O2 1.997(6), Zn1–N1 2.072(8), Zn2–N2 2.057(7), Si1–O1 1.638(6), Si1–O1 1.628(6); 12: Zn2–Cl1 2.232(1), Zn2–Cl2 2.221(1), Zn1–O1 1.965(2), Zn1–O2 1.955(2), Zn2–O1 1.994(2), Zn2–O2 1.987(2), Zn1–N1 2.061(2), Zn1–N2 2.048(2), Si1–O1 1.634(2), Si1–O1 1.636(2).

Es gelang, die besser löslichen Siloxide **8** und **11** in Toluol eingehender NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Dank der diastereotopen Aufspaltung der Methylgruppen am Amin im ¹Hund ¹³C-NMR konnte zweifelsfrei festgestellt werden, dass das Amin quartär vorliegt und damit an das Zink koordiniert. Die leicht verzerrte dimere Struktur von **11** bleibt in Lösung erhalten, da jeweils geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Dimerhälften beobachtet werden. Im racemischen Siloxid **8** hingegen sind die Dimerhälften äquivalent. Lediglich im racemischen Siloxid kann zudem die Existenz eines zweiten Isomers beobachtet werden. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit **11** lässt sich dieses als *cisoides* Isomer identifizieren.

Die Situation in Lösung ist in Schema 5 skizziert. Das *trans*-Isomer **G** und die beiden möglichen *cis*-Isomere **H** und **I** liegen im Gleichgewicht vor. Um zu ergründen, weshalb von **I** keine Hinweise im ¹H-NMR-Spektrum gefunden werden konnten, wurde die relative Stabilität mit DFT-Methoden berechnet [Zugrunde liegen die Molekülstrukturen von **8a**, **11a** und **12**; M062X/6-31+G(d)].^[12] Wie erwartet, ist das inversionssymmetrische Motiv **G** am stabilsten, **H** liegt 18.8 kJ/mol höher, **I** sogar 25.0 kJ/mol.

Bei Zugabe geringer Mengen eines koordinierenden Lösungsmittels wie DMSO zu der in Toluol gelösten Probe verändern sich die zuvor diastereotop aufgespaltenen Signale. Die Aminomethyl-Gruppe zeigt nunmehr ein breites Singulett und koordiniert dementsprechend nicht länger an das Zinkzentrum. Statt-

dessen koordiniert wahrscheinlich ein Lösungsmittelmolekül an das Zink, womit eine Situation wie in J vorliegt. Dies ist vergleichbar mit Verbindung 10, in welcher das Chlorid die Rolle des koordinierenden Lösungsmittels einnimmt. Wird das Siloxid weiterhin in feuchten DMSO gelöst, löst sich die dimere Struktur auf und es wird nur der Signalsatz des korrespondierenden Silanols beobachtet. Im Vergleich zu dem achiralen Siloxiden von Shao et al. lässt sich hier die Situation in Lösung deutlich besser nachvollziehen, da vor allem die nun vorhandene chirale Sonde wertvolle Einsichten liefert.^[5] Dieses Verhalten unterscheidet sich zu den Siloxiden B von Däschlein et al., welche in koordinierenden Lösungsmitteln stabiler waren.^[4a,b] Dieser Stabilitätsunterschied lässt sich über den längeren Abstand von Amino- zur Siloxidgruppe erklären, da damit die elektrostatische Stabilisierung infolge des zwitterionischen Effektes gemindert wird.



Schema 5. Die Siloxide liegen im Gleichgewicht der drei möglichen isomere Leiterstrukturen G, H und I vor, Zugabe eines stark koordinierenden Lösungsmittels öffnet die Leiter zur Struktur J.

Schließlich wurde die Reaktivität der Siloxide – als geschützte Variante der Silanole – gegenüber Chlorsilanen untersucht. Die Vergleichsreaktion mit den Silanolen **4** verläuft erwartungsgemäß gut mit Ausbeuten von 78% der Verbindung **13**. Dabei offenbart sich jedoch ein wesentlicher Nachteil von Silanolen, welcher in der schlechten Lagerbarkeit besteht. Die Reaktion mit den Siloxiden verläuft mit vergleichbaren Ausbeuten von 86%, jedoch ungleich langsamer, da die Löslichkeit der Siloxide gering ist. Der entscheidende Vorteil ist jedoch, dass die hier untersuchten Siloxide praktisch unbegrenzt an der Luft lagerbar sind.



Schema 6. Reaktion der Siloxide 8a und 11a sowie des Silanols 4 mit einem einfachen Chlorsilan zum Siloxan 13.

dimere Struktur für die Siloxide bestimmt werden. Im racemischen Fall wird das inversionssymmetrische transoide Isomer gebildet, während die enantiomerenreine Verbindung auf pseudo C2-symmetrische cisoide Isomere beschränkt ist. Die Struktur in Lösung konnte über die chirale Sonde aufgeklärt werden, und es konnte festgestellt werden, dass der Aminohenkel durch ein koordinierendes Lösungsmittel vom Zinkzentrum verdrängt werden kann. Schließlich zeigen die Siloxide eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Chlorsilanen mit dem entscheidenden Vorteil nicht der Selbstkondensation zu unterliegen. Zukünftige Untersuchungen auf diesem Feld beschäftigen sich mit der Spaltung von Siloxanen wie von Däschlein et al., womit kleine und labile Silanole erschließbar werden würden.^[4a,b] Im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen zum Abbau und Umbau von Siliconen ist ein Verständnis von Struktur und Verhalten in Lösung der intermediär auftretenden Siloxide von entscheidender Bedeutung.

Keywords: Silicium • Ferrocen • Chiralität • Siloxide

- Zu Siloxiden basierend auf Silanolen: a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. [1] Walawalkar, H. W. Roesky, Chem. Rev. 1996, 96, 2205-2236; zu Siloxiden basierend auf Oligosilsesquioxanen: b) M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, Coord. Chem. Rev. 2016, 306, 235-269; zu Siloxiden basierend auf Diolen und Triolen: c) U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, R. Ludwig, A. Wulf, C. Krempner, Angew. Chemie Int. Ed. 2006, 45, 6755-6759; d) C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, M. Köckerling, H. Reinke, Organometallics 2009, 28, 382-385; e) C. Krempner, Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 1689-1698; zu porösen Hybridmaterialien basierend auf kondensierten Silanolen: f) J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Fröba, Chem. Eur. J. 2008, 14, 5935-5940; g) F. Hoffmann, M. Fröba, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 608-620; h) C. Triantafillifis, M. S. Elsaesser, N. Hüsing, Chem. Soc. Rev. 2013, 42. 3833-3845; zu Siloxiden der seltenen Erden; i) C. Krempner, B. McNerney in The Rare Earth Elements (Eds. D. A. Atwood), John Wiley & Sons Ltd. 2012, pp. 205-214.
- Siloxide in Aluminiumhydriden: a) M. Veith, O. Schütt, J. Blin, S. Becker, [2] J. Frères, V. Huch, Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 138-146; b) M. Veith, J. Frères, V. Huch, M. Zimmer, Organometallics 2006, 25, 1875-1880; Disiloxide des Zinks und Aluminiums mit Katalyseanwendung: c) C. Krempner, H. Reinke, K. Weichert, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 1067-1071; d) K. Weichert, B. Carlson, H. Reinke, C. Krempner, Dalton Trans. 2010, 39, 11513-11515; e) B. McNerney, B. Whittlesey, D. B. Cordes, C. Krempner, Chem. Eur. J. 2014, 20, 14959-14964; Ein Siloxid in Katalysator für Alkinmetathese: f) J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11045-11057; g) J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, Chem. Eur. J. 2012, 18, 10281-10299; h) A. Fürstner Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 2794-2819; Siloxidanion als Lewis-basischer Katalysator: i) M. Das, D. F. O'Shea, Org. Lett. 2015, 17, 1962-1965; j) A. Manvar, D. F. O'Shea, Eur. J. Org. Chem. 2015, 7259-7263; Silsesquioxane als Liganden für Zinkalkyle: k) R. Duchateau, W. J. van Meerendonk, S. Huijser, B. B. P. Staal, M. A. van Schilt, G. Gerritsen, A. Meetsma, C. E. Koning, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, Organometallics 2007, 26, 4204-4211: I) M. D. Jones, C. G. Keir, A. L. Johnson, M. F. Mahon, Polyhedron 2010, 29, 312-316; Zinksiloxid als Model für niederkoordiniertes Zink: m) M. Driess, K. Merz, R. Schoenen, Organometallics 2007, 26. 2133-2136.
- [3] Strukturprinzipien in Alkalimetall-Aminoalkoxiden: a) R. E. Mulvey, Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 339-346; Beispiel eines chiralen Amino-

alkoxids aus der eigenen Gruppe: b) C. Strohmann, T. Seibel, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9876-9877; Aminoalkoxide der dritten Hauptgruppe: c) A. Willner, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2008**, 6832-6842.

- [4] Zinksiloxide aus Siloxanspaltung: a) C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 8074-8077; b) C. Däschlein, C. Strohmann, Z. Naturforsch. 2009, 64b, 1558-1566; Di-und Trisiloxide von Haupt- und Nebengruppenmetallen: c) D. Pinkert, S. Demeshko, F. Shax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 5155-5158; d) F. Shax, C. Limberg, C. Mügge, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 4661-4668; e) F. Schax, E. Bill, C. Herwig, C. Limberg, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 12741-12745; f) F. Schax, B. Braun, C. Limberg, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 4661-4668; e) F. Schax, E. Bill, C. Herwig, C. Limberg, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 12741-12745; f) F. Schax, B. Braun, C. Limberg, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 2124-2130; g) D. Pinkert, C. Limberg, Chem. Eur. J. 2014, 20, 9166-9175; h) F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 1352-1356; i) K. S. Lokare, N. Frank, B. Braun-Cula, I. Goikoaetxea, J. Sauer, C. Limberg, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12325-12329.
- [5] a) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3452-3458; b) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Can. J. Chem.* 1995, 73, 797-803.
- [6] A. Walstrom, M. Pink, K. G. Caulton, Inorg. Chem. 2006, 45, 5617-5620.
- [7] J. J. Davidson, C. M. Nagaraja, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Inorg. Chim. Acta* 2014, 422, 70-77.
- [8] S. Picart-Goetgheluck, O. Delacroix, L. Maciejewski, J. Brocard, Synthesis 2000, 12, 1421-1426.
- [9] a) P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 9836-9840; Review zu planarchiralen Ferrocenliganden: b) D. Schaarschmidt, H. Lang Organometallics, 2013, 32, 5668-5704.
- [10] Siehe allgemeine Synthesevorschriften für Siloxide im Supporting Information.
- [11] Details zur Kristallstrukturbestimmung können über die Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) abgerufen warden. CCDC-Hinterlegungsnummern: 1542923 (8a), 1542910 (10), 1542918 (11b), 1542919 (12).
- [12] Gaussian 09 (Revision E.01): M. J. Frisch *et al.*, weitere Details siehe *Supporting Information*.

WILEY-VCH

COMMUNICATION

COMMUNICATION

The right handling: Chiral Siloxides were synthesized in the presence of water from amino silanols with a planar chiral ferrocene backbone. The control of geometry at the central Zn_2O_2 -fourring is possible *via* limitation of available enantiomers. Furthermore, enantiopure siloxides retain their defined solid-state structure in solution.



C. Golz, P. Steffen, C. Strohmann*

Page No. – Page No.

Exploring Ferrocene-based chiral Amino Siloxides

Die richtige Handhabung: Chirale Siloxide wurden aus Aminosilanolen mit einem planarchiralen Ferrocen-Rückgrat in Gegenwart von Wasser synthetisiert. Die Geometrie des zentralen Zn₂O₂-Vierrings ist über die Einschränkung der verfügbaren Enantiomere möglich. Weiterhin behalten diese Siloxide ihre definierte Festkörperstruktur auch in Lösung.



C. Golz, P. Steffen, C. Strohmann*

Page No. – Page No.

Exploring Ferrocene-based chiral Amino Siloxides