

Substituentenvermittelte Reaktivitätsmodulation von
aminosubstituierten Silizium(IV)-Verbindungen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Nina Kramer
aus Bad Fredeburg

2020

Substituentenvermittelte Reaktivitätsmodulation von
aminosubstituierten Silizium(IV)-Verbindungen

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
M. Sc. Nina Kramer
aus Bad Fredeburg

Tag der Disputation: 25.06.2020

Gutachter: Dr. Lutz Greb

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis Januar 2020 unter der Anleitung von Dr. Lutz Greb am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurde von Christoph Jöst, Alexandra Mackenroth, Juliane Kamlah, Sarah Duckworth, Nuri Djulic und Henrik Habeck im Rahmen ihrer Forschungspraktika bzw. Bachelorarbeiten in der Arbeitsgruppe Greb erhalten. Die theoretischen Betrachtungen wurden von Dr. Lutz Greb durchgeführt. Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits in den im Anhang dieser Arbeit genannten Formen veröffentlicht.

Meinen lieben Großeltern Waltraud und Franz Brüning gewidmet.

„First, think. Second, believe. Third, dream. And finally, dare.“

Walt Disney 

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Synthese und den Eigenschaften von aminosubstituierten Silanen und deren Silyliumionen. Im ersten Teil der Arbeit konnte durch Hydridabstraktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ das erste dreifach aminosubstituierte Silyliumion in Form des Dikations $((\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+)_2$ vollständig in Lösung und im Festkörper charakterisiert werden. Die Verbindung entspricht dem Dimer des Silaguanidiniumion. Verschiedene Faktoren, welche zur Dimerisierung beitragen, wurden mithilfe theoretischer Methoden ermittelt. Durch die Aminosubstituenten weist die Verbindung eine höhere Stabilität im Vergleich mit bekannten, aliphatisch substituierten Vertretern der Substanzklasse auf und ist kompatibel mit gängigen, organischen Lösungsmitteln. Das Dikation geht dennoch spontan elektrophile, aromatische Friedel-Crafts-Silylierungsreaktionen von elektronenreichen, aromatischen Systemen ein oder ist in der Lage, Hydrodefluorierungsreaktionen zu initiieren. Ebenfalls kam es in Anwesenheit von Acetonitril zur Insertion in eine Si-N-Bindung und das Insertionsprodukt konnte im Festkörper charakterisiert werden. Die Darstellung von sterisch anspruchsvollen, monomeren Aminosilyliumionen sowie die damit zusammenhängenden Hindernisse in der Synthese wurden eingehend erläutert.

Im zweiten Teil wurde der Einfluss von aromatischen Triamido- (NNN^{3-}) und Amidodiphenolato (ONO^{3-})-Substituenten auf die resultierenden Silane untersucht. Die Substituenten üben eine äußere, strukturelle Spannung auf das Siliziumatom aus, was sich in einer erhöhten Lewisacidität äußerte und somit zur Dimerisierung der Verbindungen führt. Durch die Ausstattung der Siliziumverbindungen mit Substituenten unterschiedlich sterischen und elektronischen Anspruchs gelang es erstmals, die Dimerisierung in Abhängigkeit der gewählten Substituenten gezielt hervorzurufen oder zu unterbinden. Die erhaltenen Verbindungen konnten in monomere, strukturell-reversible sowie dimere Spezies eingeteilt werden. Die erhöhte Lewisacidität durch Präorganisation durch die angebrachten Liganden zeigte sich in den monomeren Festkörperstrukturen, welche eine Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie hin zur Planarisierung aufweisen. Die verschiedenen Faktoren, welche Einfluss auf die Dimerisierung besitzen, wurden detailliert im Vergleich mit ausgewählten, bekannten Verbindungen mittels geeigneter, theoretischer Methoden herausgestellt. Als Gründe für die effektive Dimerisierung wurden Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden, eine niedrige Deformationsenergie am Siliziumatom, die elektrostatische Anziehung zwischen Silizium und Stickstoff sowie eine σ -Bindungsresonanz der Si-N-Bindungen identifiziert. Die erhaltenen Ergebnisse wiesen auf einzigartige Stabilisierungsfaktoren innerhalb der dimeren Verbindungen hin und erlaubten allgemeinere Schlussfolgerungen über die Lewisacidität am Siliziumzentrum und die Aggregation amphiphiler Spezies. Schließlich wurde die Reaktivität der Verbindungsklasse anhand einer Modellspezies gegenüber verschiedenen Substanzklassen untersucht. Der letzte Teil beschäftigte sich mit der Erzeugung eines silyliumylydenartigen Valenzisomers. Mithilfe des redoxaktiven Liganden kann durch Ladungsumverteilung ein Silyliumylyden erhalten werden, dessen Kombination aus dem lewisbasischen Elektronenpaar und der hohen Elektrophilie des siliziumzentrierten Kations überaus interessante Reaktivitätseigenschaften zeigt. Obwohl es nicht gelang, das Silyliumylyden herzustellen, konnten verschiedene Addukte des Silyliumions mit Donormolekülen erhalten sowie seine überaus hohe Lewisacidität nach Gutmann-Beckett herausgestellt werden. Zudem zeigte das Silyliumion durch die Beobachtung sekundärer Reaktionsprodukte eine starke Fluoridionenaffinität in Anwesenheit von SbF_6^- sowie eine außergewöhnliche Reaktivität gegenüber dem schwach koordinierenden Gegenion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

Abstract

The topic of this work is the synthesis and properties of silanes with amino substituents and their corresponding silylium ions.

In the first part of this thesis, the first aminosilylium ion was synthesized by hydride abstraction of $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$. The dicationic $((\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+)_2$ could be fully characterized in solution and in the solid state. The compound can be described as the dimeric form of the silaguanidinium. Different factors that influence the dimerization process could be determined by suitable theoretical methods. In comparison to silylium ions with aliphatic substituents, the aminosilylium ion shows higher stability and compatibility with common organic solvents. Nevertheless, the dication is able to perform electrophilic, aromatic Friedel-Crafts silylation reactions with electron-rich, aromatic compounds or to initiate hydrodefluorination reactions. In the presence of acetonitrile, an insertion of the nitrile in one of the Si-N-bonds was achieved and the structure was characterized in the solid state. The synthesis of more sterically demanding, monomeric aminosilylium ions and the challenges around this are described in detail.

In the second part of this thesis, the influence of aromatic triamido (NNN^{3-}) and amidodiphenolato (ONO^{3-}) substituents of the resulting silanes was investigated. The enforced geometrical strain resulted in a higher levels of Lewis acidity and thus dimerization of the silicon compounds. By installing substituents with different sterical and electronical properties around silicon, it was possible to influence the dimerization process on purpose. The species could be grouped in monomeric, structural-reversible and dimeric compounds. The high Lewis acidity resulting from the pre-organisation of the substituent was evident from the deviation from tetrahedral geometry and the planarization of the compounds in the solid state structures. Different factors which contribute to the dimerization process were determined by theoretical methods and their influence was explained in detail. For effective dimerization, the dispersion interactions of the substituents, low deformation energy at silicon, electrostatic attraction between silicon and nitrogen and a special σ -bond resonance phenomenon were identified as the main factors. The obtained results suggest unique stabilising effects and can be applied for more general conclusions about aggregation of amphiphilic species and Lewis acidity at silicon. The reactivity of the compounds towards different substrates was investigated with help of a model compound.

In the third part, a silylium ylidene-like valence isomer will be synthesised in due course. With help of the redox-active substituent, a silylium ylidene compound was obtained via charge redistribution. The combination of the Lewis basic lone pair and the highly electrophilic silicon cation resulted in extraordinary reactivity. Although it was not possible to isolate the silylium ylidene compound, different adducts of the silylium ion with donor molecules could be obtained and its exceptionally high Lewis acidity could be proven by the Gutmann-Beckett method. By investigating secondary reaction products, the silylium ion showed a strong fluoride ion affinity in presence of SbF_6^- and a particular reactivity towards the weakly coordinating anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1	Silizium: Elementeigenschaften und Verbindungen	1
1.2	Bindungsaktivierung durch redoxaktive Liganden	4
1.3	Silyliumionen	9
2	Motivation und Zielsetzung.....	21
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthese und Reaktivität von Aminosilanen und Aminosilyliumionen.....	23
3.2	Monomeres N-substituiertes Silyliumion.....	67
3.3	Nitrilinsertion in Si-N-Bindungen von Aminosilanen (Me ₂ N) ₃ SiX.....	85
3.4	Geometrisch gespannte Aminosilane	93
3.5	Lewisacidität nach Gutmann-Beckett.....	137
3.6	Synthese von NNN-Silyliumionen.....	143
4	Zusammenfassung.....	155
5	Experimenteller Teil	161
6	Literaturverzeichnis.....	200
7	Anhang.....	I
7.1	Abkürzungsverzeichnis	I
7.2	Symbolverzeichnis	III
7.3	Verbindungsverzeichnis	IV
7.4	NMR-Spektroskopischer Anhang.....	VII
7.5	Kristallographischer Anhang.....	XIII
7.6	Liste wissenschaftlicher Beiträge	XVI
	Danksagung	I
	Eidesstattliche Versicherung	IV

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Silizium: Elementeigenschaften und Verbindungen

Die Elemente der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, auch Tetrele genannt, sind äußerst unterschiedlich. Der metallische Charakter nimmt vom Nichtmetall Kohlenstoff bis hin zum metallischen Blei zu. Charakteristische Oxidationsstufen der Tetrelelemente sind $-IV$, $+II$ und $+IV$.

Silizium ist als Vertreter der klassischen Halbmetalle anzusehen. Es ist spröde, besitzt metallischen Glanz und weist eine schlechte, elektrische Leitfähigkeit auf. Die bevorzugte Oxidationsstufe des Siliziums ist $+IV$, es sind jedoch ebenfalls synthetische Verbindungen der Oxidationsstufen $-IV$ bis $+II$ bekannt.^[1] Die Elementbezeichnung Silizium geht auf den lateinischen Begriff *silix* zurück, was Kieselstein bedeutet.^[2] Um die chemische und physikalische Ähnlichkeit zu Bor und Kohlenstoff (engl. *boron* und *carbon*) hervorzuheben, schlug THOMPSON die englische Bezeichnung *silicon* vor.^[1]

Nach Sauerstoff macht Silizium einen Massenanteil von 26.3 % aus und ist somit das zweithäufigste Element der Erdkruste.^[1] Es liegt in der Natur jedoch fast nie elementar, sondern ausschließlich gebunden in Form von Siliziumoxiden und Silikaten vor. Derartige Verbindungen des Siliziums ergeben einen Masseanteil von 90 % der Erdkruste und kommen daher im wahrsten Sinne „wie Sand am Meer“ vor. Silizium liegt in seinen Salzen stets kationisch vor.^[3] Aktuelleren Quellen zufolge konnte auch gediegenes Silizium bisher an 15 Fundorten weltweit nachgewiesen werden.^[4]

Die wichtigsten Verbindungen des Siliziums können in sechs Klassen unterteilt werden: Binäre Siliziumverbindungen, Silikate, Silikone, Organosiliziumverbindungen, Halogensilane und Hydrosilane. Die Wasserstoffverbindungen des Siliziums bilden die Gruppe der Hydrosilane. Neben Monosilan SiH_4 sind noch Di-, Tri-, Tetra- und Pentasilan bekannt. Der Wasserstoff in Hydrosilanen besitzt eine negative Partialladung und besitzt damit im Gegensatz zu den analogen Kohlenstoff-Verbindungen keinen protischen, sondern hydridischen Charakter (Abbildung 1 a und b). Im direkten Vergleich der Verbindungsklassen ist die resultierende Reaktivität daher äußerst unterschiedlich.^[1]

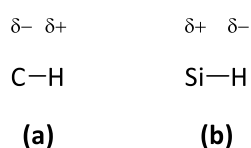


Abbildung 1: Unterschiedliche Polarisierung in C-H- (a) und Si-H-Verbindungen (b).

1.1.1 Silizium-Stickstoff-Verbindungen

Bekannte Si-N-haltige Verbindungsklassen sind die in Abbildung 2 gezeigten Aminosilane (a), Silylhydrazine (b) sowie Silylazene (c).^[5]

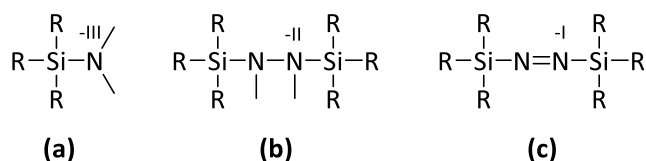
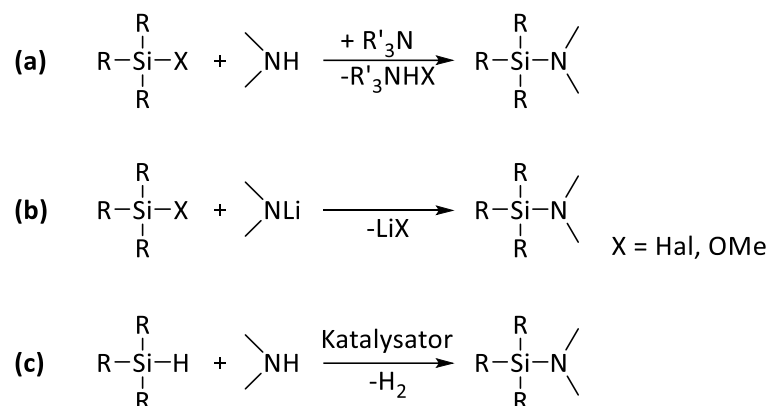


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformeln von Aminosilanen (a), Silylhydrazinen (b) und Silylazenen (c).

Aminosilane der allgemeinen Form $R_{4-x}Si(NR_2)_x$ besitzen aus synthetischer Sicht wertvolle Eigenschaften für die moderne Siliziumchemie. Die Si-N-Bindung zeigt sich häufig stabil gegenüber mäßig starken Nucleophilen, was Reaktionen mit anderen, funktionellen Gruppen des Aminosilans erlaubt, ohne dass die Si-N-Einheit beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu sind Aminosilane reaktiv gegenüber Säuren und Elektrophilen.^[5,6]

Es gibt drei etablierte Methoden, um Si-N-Bindungen zu knüpfen. Diese werden in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Gängige Synthesemethoden für Aminosilane über einen nucleophilen Weg (a), Salzmetathese (b) und über eine katalysierte Dehydrokupplungsreaktion (c).

Bei der ersten Methode (a) wird ein Amin mit einem Halogensilan in Anwesenheit einer Hilfsbase wie Triethylamin oder Pyridin zum Abfangen des Halogenwasserstoffs unter intermolekularer Abspaltung des entsprechenden Halogenwasserstoffs umgesetzt. Dies ist die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Aminochlor-, -brom- oder -iodsilanen.^[7] Für die Synthese von Aminofluorsilanen ist diese Route nicht geeignet, da Fluorsilane ausschließlich Addukte mit Aminen bilden.^[8] Bei der zweiten Methode (b) wird das Aminosilan in einer Salzmetathesereaktion durch Zugabe des gewünschten Lithiumamids zu einem Halogensilan oder Methoxysilan unter Abspaltung des entsprechenden Lithiumhalogenids oder -methoxids gebildet.^[9,10] In einigen Fällen ist auch die katalysierte Dehydrokupplung über das Silan und das entsprechende Amin unter Wasserstoffabspaltung möglich (c). In der Literatur sind jedoch nur wenige, metallkatalysierte Beispiele sowie die Tris(pentafluorophenyl)boran-katalysierte ($B(C_6F_5)_3$, „BCF“) Dehydrokupplung bekannt, welche zunächst in der salzfreien Synthese von Trimethylsilylethern eingesetzt und auf die Synthese von Aminosilanen übertragen wurde.^[11-14] Die erfolgreiche Bildung der Aminosilane ist von den Substituenten des zugesetzten Amins und des Präkursorsilans abhängig. So benötigen Silane mit sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten zur erfolgreichen Bildung harsche Synthesebedingungen. Des Weiteren führt längeres Erhitzen unter Rückfluss nach Synthesemethode (a) bei der Verwendung sekundärer Amine zur Desaminierung und zur Bildung von Disilazanen. Das gebildete Ammoniumhalogenid dient dabei als Protonenquelle.^[10]

Insertion in Si-N-Bindungen

Eine recht unbekannt, aber dennoch spannende Anwendung von Aminosilanen stellt die Fixierung von CO_2 und anderen Heteroallenen der Form CXY ($X, Y = -O, -S, -NR$) durch die Insertion in die Si-N-Bindungen des Silans dar. Die Insertion kann über die Wahl der Substituenten, die Stöchiometrie und die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Es sind sowohl reversible als auch irreversible Fälle für Insertionsreaktionen bekannt. Die resultierenden Produkte aus der Reaktion eines Alkylaminosilans

der allgemeinen Form $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{NHR})_x$ mit CO_2 sind Mono-, Bi-, Tri- und auch Tetracarbamoyloxysilane, in Abbildung 3 b gezeigt, welche Präkursoren für *N,N*-disubstituierte Harnstoffe und Polydimethylsiloxane darstellen.^[15]

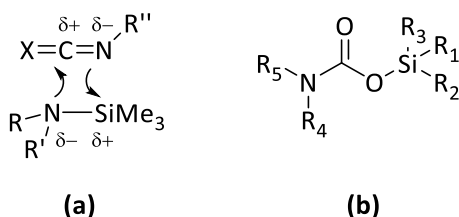
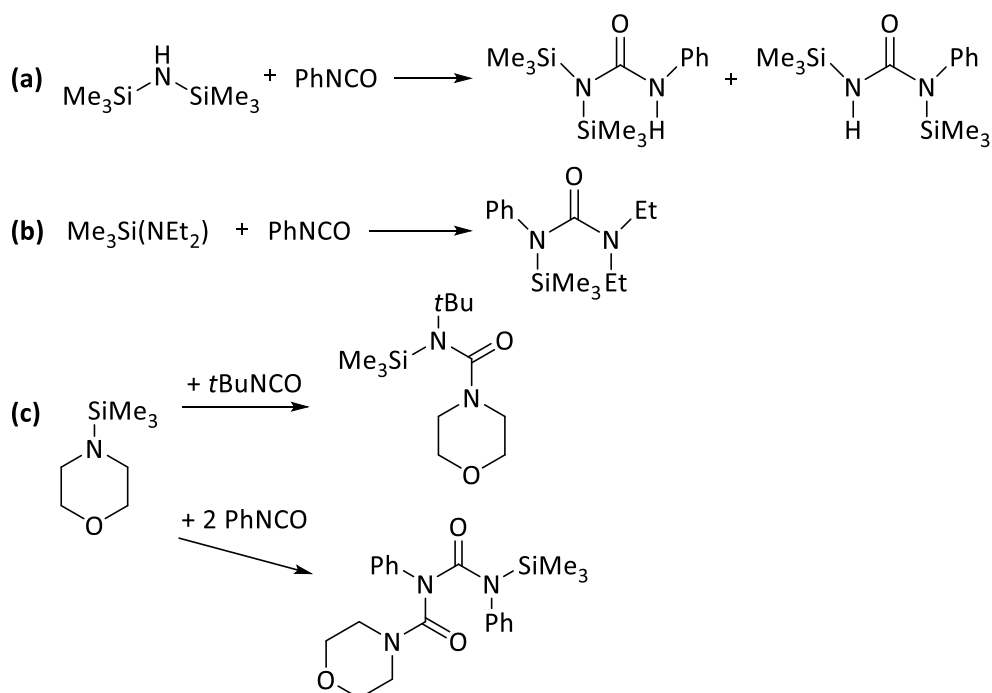


Abbildung 3: Insertion eines Heteroallens in die Si-N-Bindung von Aminosilanen (a) und allgemeine Strukturformel eines Dialkylcarbamoyloxytrialkylsilans. R_{1-5} = Alkyl, Aryl (b).

Eine Insertionsreaktion läuft ab, wenn eine schwächere Bindung gebrochen und dafür eine stärkere Bindung gebildet wird. Die Insertion beginnt mit dem nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares der Aminogruppe des Silans am Kohlenstoffatom des Heteroallens. Gleichzeitig erfolgt ein nukleophiler Angriff des freien Elektronenpaares des Heteroallens am Siliziumatom. Die Insertion kann formal als 1,2-Addition von Si-X an ein Heteroallen verstanden werden und verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand, welcher in Abbildung 3 a gezeigt ist. Das Heteroallen stellt den Dipol dar, während die Siliziumverbindung als Dipolarophil dient. Bei $\text{X} = \text{H}$ entspricht diese Reaktion einer Hydrosilylierung.^[15] Zuerst berichtete 1969 BREEDERVELD in einem Patent über die CO_2 Insertion in die Si-N-Bindung eines Dialkylaminotrimethylsilans. Nach der Hydrolyse wurden Silanole, sekundäre Amine und CO_2 erhalten.^[16]



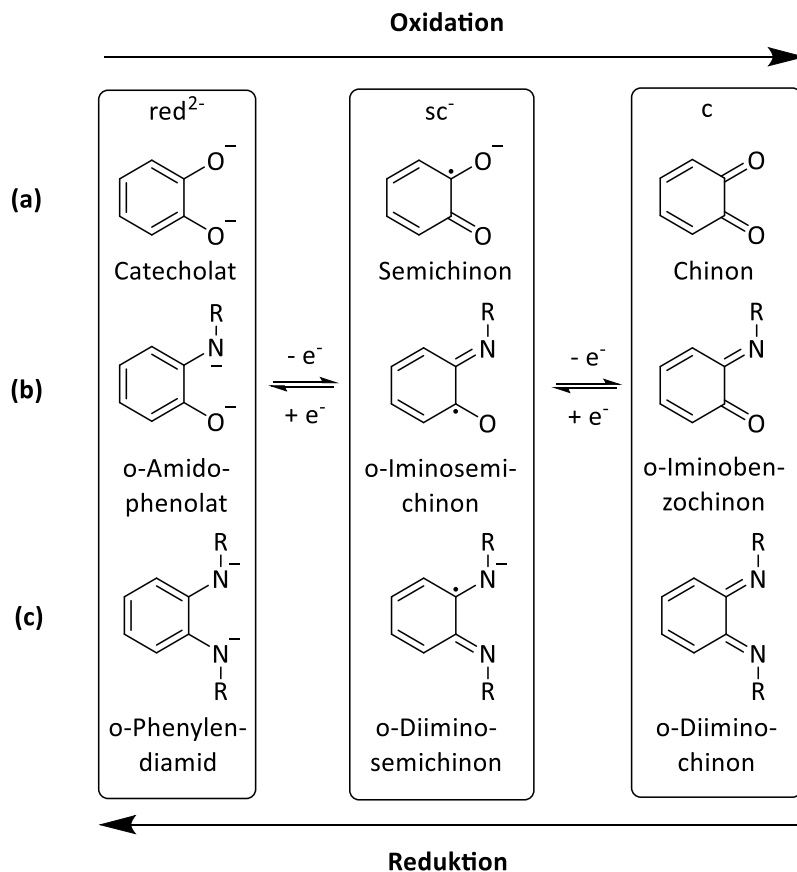
Schema 2: Produktverbindungen aus der Insertion von PhNCO in die Si-N-Bindungen von Hexamethyldisilazan und Trimethyl-Diethylaminosilan. Reaktionsprodukte der Reaktion von Morpholinosilanen mit Isocyanaten (c).

Neben CO_2 wurde auch die Insertion von Heteroallenen und anderer Substrate in die Si-N-Bindung von Aminosilanen untersucht. OERTEL untersuchte beispielsweise die Insertion von Säureanhydriden wie Phthal- und Maleinsäureanhydrid in Si-N-Bindungen.^[17] Arbeiten von ZOECKLER und MÖRTL zeigen, dass die Insertion auch mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten gelingen kann, wenn die

Reaktionsbedingungen angepasst werden.^[18,19] Die Reaktivität von Si-N-Bindungen gegenüber Isocyanaten ist ebenfalls literaturbekannt. Durch die Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Phenylisocyanat konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung verschiedener Produkte kommen kann, welche entweder durch die Insertion in die Si-N- oder N-H-Bindung entstehen (Schema 2). Aminosilane mit tertiärem Stickstoffatom reagieren dagegen nur über die Si-N-Bindung, da keine N-H-Funktion im Molekül enthalten ist.^[20] LAPPERT *et al.* zeigten, dass Phenylisocyanat in Si-N-Verbindungen insertiert. Dazu konnten CORRIU *et al.* demonstrieren, dass die Insertion bei Vorhandensein mehrerer Si-N-Bindungen selektiv je nach zugesetzten Äquivalenten des Isocyanats erfolgt.^[21,22] Auch Morpholinosilane reagieren bereitwillig mit Isocyanaten und Isothiocyanaten (Schema 2 c). Die Insertion ist abhängig von der negativen Ladung des Stickstoffatoms des Aminosilans und der positiven Ladung des Kohlenstoffatoms des Iso- und Isothiocyanats. Die Reaktion von Dimethyl-di(*N*-morpholino)silan mit Phenylisocyanat lieferte ausschließlich das zweifache und mit *n*-Butyl- bzw. Phenylisothiocyanat das einfache Insertionsprodukt. Die Insertion von Aceton und Acetonitril wurde bei den vorgestellten Silanen bisher nicht beobachtet.^[15,23]

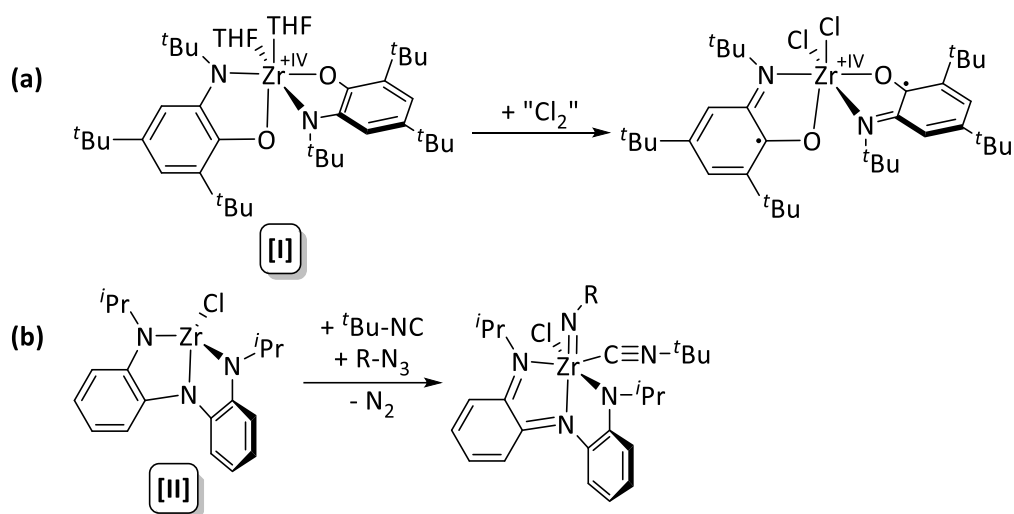
1.2 Bindungsaktivierung durch redoxaktive Liganden

Mithilfe redoxaktiver Komplexe und Verbindungen können erfolgreich Bindungsaktivierungen durchgeführt werden. Zweizählige Liganden, welche auf *o*-Catecholato-, *o*-Amidophenolato- und *o*-Phenylendiamidoeinheiten basieren, stellen gut untersuchte, potentiell redoxaktive Ligandenklassen dar.^[24] Abhängig von den Reaktionsbedingungen sind drei verschiedene Ligandenoxidationszustände möglich, die in Schema 3 gezeigt werden.



Schema 3: *o*-Catecholato-(a), *o*-Amidophenolato-(b) und *o*-Phenylendiamidoligand (c) in möglichen Oxidationsstufen.

In Kombination mit redoxinaktiven Zentralatomen stellt der Ligand die Elektronen für eine oxidative Addition von Substraten zur Verfügung und dient somit als Elektronenreservoir. Durch die Substitution des Rückgrats können die sterischen und elektronischen Eigenschaften modelliert und die Reaktivität beeinflusst werden. Mit frühen Übergangsmetallen in d^0 -Konfiguration in Kombination mit redoxaktiven Liganden wurden Bindungsaktivierungen realisiert, welche ansonsten aufgrund der fehlenden d -Elektronen am Metallatom nicht möglich wären. Beispielsweise gelang HEYDUK *et al.* die formale Oxidation von Cl_2 an einen d^0 -Zr(IV)-Komplex **[I]** (Schema 4 a).^[25] Dreizählige Pinzettenliganden bieten im Vergleich zu amidophenolat- und phenylendiaminbasierten Liganden eine höhere Komplexstabilität aufgrund ihrer höheren Zähigkeit. Mithilfe des Zr(IV)-Trisamidokomplexes **[II]** in Schema 4 b konnte erfolgreich ein katalytischer Nitrentansfer durchgeführt werden.^[26] In diesem Fall ermöglicht der redoxaktive Ligand die Kupplung durch seine Zwei-Elektronen-Reduktion von der Diiminochinon- in die Phenylendiamidoform.



Schema 4: Formale oxidative Addition von Cl_2 an einen d^0 -Zr(IV)-Komplex (I) und oxidative Addition zum Nitren mithilfe von (II).

Es sind ebenfalls Verbindungen der Hauptgruppenmetalle Aluminium, Gallium und Blei sowie der Halbmetalle und Nichtmetalle Bor, Antimon, Silizium und Phosphor mit redoxaktiven Liganden bekannt.^[24,27] Da die Zentralatome meist bereits in einer hohen Oxidationsstufe vorliegen, kann deren Reaktivität durch redoxaktive Liganden erweitert werden. So konnten BERBEN *et al.* eine O-H- bzw. N-H-Aktivierung mithilfe eines Al(III)-bisiminopyridin-Komplexes durchführen.^[28]

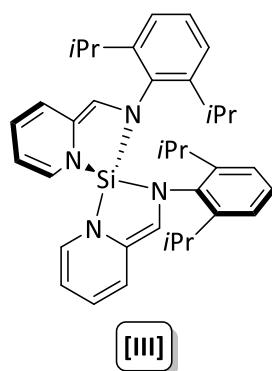
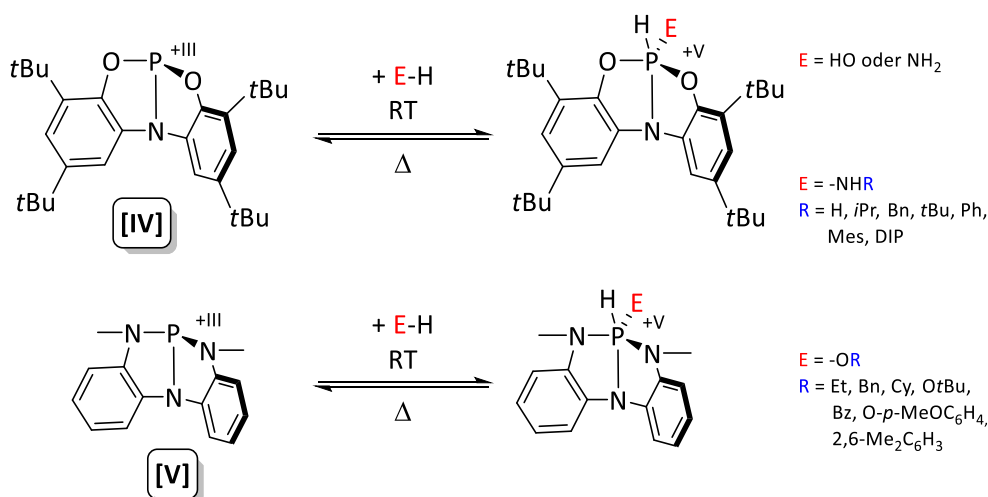


Abbildung 4: Untersuchte Iminopyridin-Siliziumverbindung **[III]** von SUMMERSCALE *et al.*

Dazu wurden vergleichende, elektrochemische Studien zu der Iminopyridin-Aluminium- und der in Abbildung 4 gezeigten, analogen Siliziumverbindung **[III]** durchgeführt.^[29,30] Durch cyclovoltammetrische Messungen wurde festgestellt, dass die Redoxzustände im Vergleich mit der entsprechenden Aluminiumverbindung instabiler sind, die Verbindung an sich jedoch eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Luft aufweist und sich erst nach mehreren Stunden Exposition zersetzt. In Lösung reagiert sie nur mit starken Oxidationsmitteln, was zur Überoxidation und Ligandenfreisetzung führt. Durch die starre Geometrie und geringe Lewisacidität fehlt dieser Verbindung die Möglichkeit zur Anbindung weiterer Donormoleküle wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Kohlenstoffdioxid.^[29]

1.2.1 Reaktivitätserhöhung durch geometrische Verzerrung

Neben der beschriebenen Redoxaktivität sind dreizählige Ligandensysteme, wie in Schema 4b dargestellt, in der Lage, die Reaktivität des Zentralatoms durch die Ausübung einer geometrischen Spannung zu erhöhen.^[31–35] Molekulare Hauptgruppenverbindungen mit außergewöhnlicher Geometrie wurden vor allem von Verbindungen der Gruppen 13 bis 16 untersucht und zeigen besondere Struktur motive und Eigenschaften, welche durch die Verzerrung des Zentralatoms hervorgerufen werden. Beispielsweise führt die Pyramidalisierung von Gruppe 13-Verbindungen eine erhöhte Lewisacidität, welche zuvor theoretisch bestimmt^[36–38] und anschließend experimentell bestätigt wurde.^[39–41] ARDUENGO *et al.* untersuchten den Einfluss elektronenreicher, geometrisch gespannter Substituenten auf die Reaktivität von T-förmigen Phosphorverbindungen.^[42–44] Ein besonderes Augenmerk wird auf den Transfer von Elektronendichte des elektronenreichen Liganden auf das Zentralatom gelegt, was zu einer formal reduzierten Spezies mit besonderer Reaktivität führt. Die Verbindungen sind in der Lage, reversible Bindungsaktivierung durchzuführen.^[45,46] Die Phosphorverbindungen **[IV]** und **[V]** von RADOSEVICH *et al.* demonstrierten, in welchem Maße die geometrische Verzerrung die Reaktivität beeinflussen kann. Dreifach substituierte Phosphorverbindungen nehmen normalerweise eine trigonal-pyramidale Struktur ein und können, bedingt durch das freie Elektronenpaar des Phosphors, als Lewis-Base und Nukleophil agieren. Die dreizähligen Pinzettenliganden, welche in Schema 5 gezeigt werden, erzwingen jedoch eine verzerrte, von der trigonal-pyramidalen Geometrie abweichende Struktur. Das freie Elektronenpaar von **[IV]** und **[V]** besitzt daher einen hohen s-Charakter und für die Phosphorverbindung resultiert eine sehr schwache Nukleophilie.



Schema 5: Oxidative Insertion von ONO- und NNN-P(III)-Verbindungen in O-H- oder N-H-Spezies.

Die P(III)-Verbindungen sind somit in der Lage, oxidativ in O-H- oder N-H-Spezies zu insertieren und fünffach gebundene Phosphorspezies zu bilden, wie die Beispiele in Schema 5 veranschaulichen. Es wurden zwar formal redoxaktive Liganden verwendet, allerdings fungieren diese eher als strukturgebendes Element, da das Phosphoratom selbst die Oxidationsstufe von +III zu +V wechselt.^[47,48]

Für die Tetrelelemente gibt es hinsichtlich dieser Thematik weitaus weniger Untersuchungen. Bei der Umsetzung von Zinntetrachlorid mit dem Amidobisenolatoliganden $\text{HN}[\text{CH}_2(\text{O})t\text{Bu}]_2$ wurde die in Abbildung 5 gezeigte Verbindung mit $\text{T} = \text{Sn}$ erhalten. Mittels theoretischer Untersuchungen wurde ein intramolekularer Elektronentransfer vom Liganden zum Zentralatom festgestellt. Es kommt zu einer deutlichen Ladungsumverteilung von einer Stannan Sn(IV) - zu einer formalen Stannylen Sn(II) -Spezies.^[49] Ein analoges Verhalten wurde von DRIESS *et al.* für Ge(IV) -Verbindungen beschrieben. Das Vorhandensein des Ge(II) -Intermediats konnte jedoch nur durch sekundäre Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.^[50] Für Silizium ist bisher kein derartiges Beispiel bekannt. Rechnungen zeigten jedoch, dass für die Amido(bisenolatochloro)siliziumverbindung das Si(II) -Valenzisomer in Abbildung 5c von den drei gezeigten Isomeren das energetisch ungünstigste darstellt und somit für die Reaktivität keine Rolle spielt.^[51]

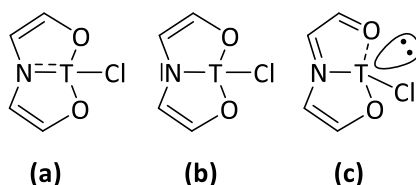
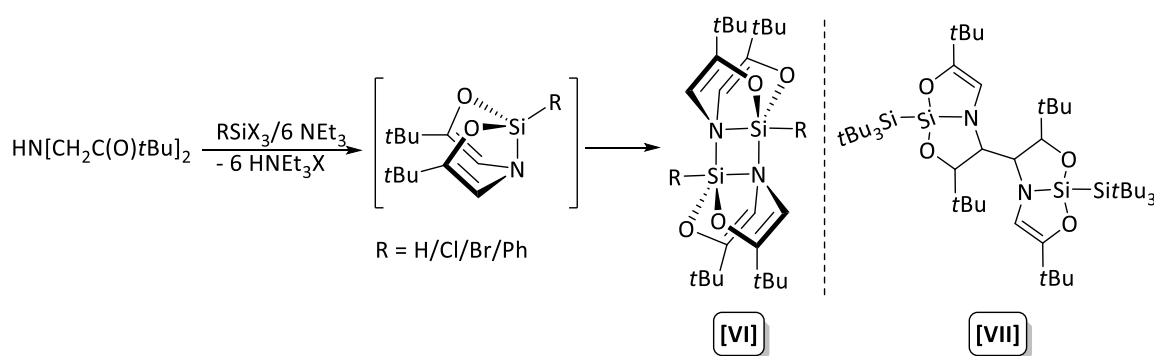


Abbildung 5: Valenzisomere einer Amido(bisenolatochloro)tetrelverbindung. Valenzisomer (c) beschreibt die Ladungsumverteilung zu einer T(II)-artigen Verbindung. T = Tetrelatom Si, Ge, Sn.

Bei der Synthese der Silizium-Amidobisenolatoverbindung **[VI]** in Schema 6 links wurde statt der erwarteten Produktspezies deren dimere Verbindung beobachtet.^[51] Die monomere Verbindung konnte bisher nicht beobachtet werden, jedoch zeugt die Dimerisierung von einer besonderen Reaktivität des intermediär vorliegenden Monomers. Die Faktoren für die Dimerbildung wurden jedoch nicht im Detail untersucht und MITZEL *et al.* legten den Fokus ihrer Arbeiten ausschließlich auf die intramolekularen, dativen N-Si-Bindungen.^[52–55] Verglichen mit anderen, siliziumhaltigen Donor-Akzeptor-Verbindungen ist die Dimerisierung in Lösung überraschend, da tetravalente Si(IV) -Verbindungen nicht als starke Lewisäuren gegenüber neutralen Donoren gelten.^[14]



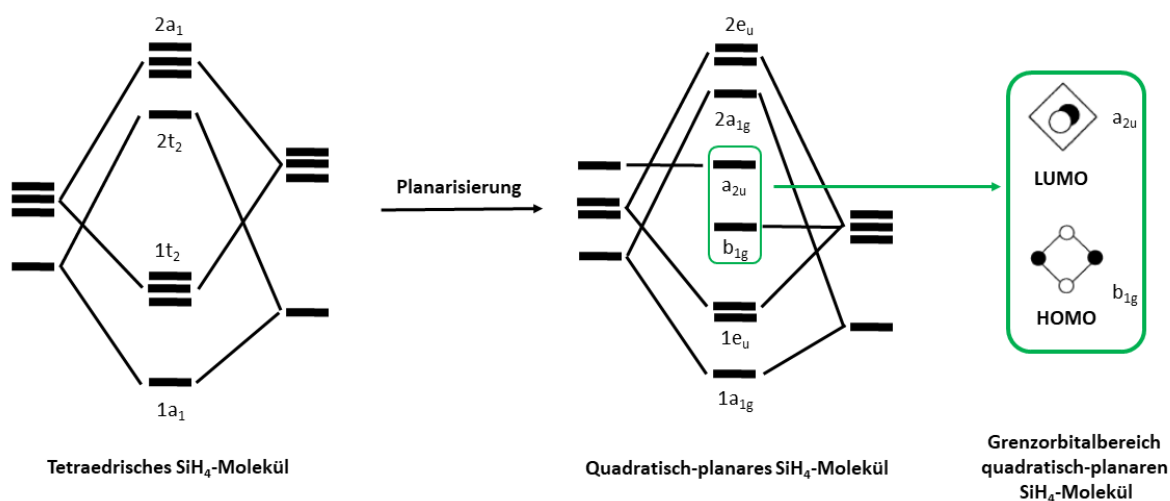
Schema 6: Synthese einer dimeren Silizium-Diamidobenolatoverbindung **[VI]** (links) und unerwünschtes Reaktionsprodukt **[VII]** bei der Einführung einer Hypersilylverbindung durch Dimerisierung des Rückgrats (rechts).

Die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten durch die Einführung eines Hypersilylsubstituenten führte nicht zur Beobachtung einer monomeren Spezies, sondern zu einer radikalischen Dimerisierung im Ligandenrückgrat und damit zur Bildung von **[VII]**. Das Reaktionsprodukt **[VII]** ist in Schema 6 rechts gezeigt.^[50]

Planarisierte Silizium(IV)-Verbindungen

Vierfach substituierte Siliziumverbindungen bevorzugen, wie auch die vergleichbaren Verbindungen des äquivalenten $2p$ -Elements Kohlenstoff, eine tetraedrische Anordnung der Substituenten. Gemäß der Symmetrieerhaltung der Orbitale ist der Übergang von tetraedrisch über quadratisch-planar zu tetraedrisch ein thermisch erlaubter Prozess. *Ab-initio*-Rechnungen von SCHLEYER *et al.* zeigten einen deutlichen Energieunterschied zwischen der tetraederischen (T_d) und quadratisch-planaren (D_{4h}) Geometrie bei SiH_4 und CH_4 mit 703 kJ/mol und 859 kJ/mol.^[56] Bei SiH_4 besteht im Vergleich zu CH_4 ein geringerer Energieunterschied zwischen der tetraedrischen und der planaren Struktur, weshalb es energetisch gesehen einfacher ist, die quadratisch-planare Form mit Silizium zu erreichen. Zudem unterscheiden sich die beiden Verbindungen durch die Art ihrer Grenzorbitale im planaren Zustand. Während das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) von SiH_4 eine d -artige Symmetrie aufweist und das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) reinen p -Charakter besitzt, verhält es sich bei HOMO und LUMO von CH_4 genau umgekehrt.^[57,58]

Der vorliegende Mechanismus der Planarisierung ist an den *Edge-Inversion*-Mechanismus angelehnt und wurde von Arduengo für einige P(III)- und eine Ge(IV)-Verbindung vorgestellt.^[59,60] *Edge-Inversion* stellt einen von drei bekannten Inversionsmechanismen dar.^[61,62] In diesem Fall verläuft die Inversion, ausgehend vom tetraedrischen Grundzustand, über einen quadratisch-planaren Übergangszustand (D_{4h}).



Schema 7: Grenzorbital(FMO)-Schema für ein tetraedrisches (links) und ein quadratisch-planares SiH_4 Molekül (rechts).

Ausgehend von der tetraedrischen Geometrie wird im Zuge der Planarisierung das a_{2u} -Orbital (LUMO) abgesenkt und besitzt im quadratisch-planaren Fall hauptsächlich $3p_z$ -Charakter, während das b_{1g} -Orbital (HOMO) in der Ebene der Si-R-Bindungen und damit auf den σ -Bindungen der Substituenten lokalisiert ist. Dementsprechend kann der Übergangszustand für planares Silizium am besten durch π -Donor- und σ -Akzeptorsubstituenten wie $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$ oder $-\text{F}$ stabilisiert und die Energiedifferenz zwischen planarer und tetraedrischer Form auf bis zu 20 kcal/mol abgesenkt werden.^[58]

MEYER *et al.* untersuchten vergleichend die Struktur und Reaktivität von 2,2'-Spirobi-1,3-Benzodioxol **[VIII]** und Bis-(*o*-Phenylendioxy)silan **[IX]** (Abbildung 6). Tatsächlich deuten die erhaltenen Daten aus der Kristallstrukturanalyse des Kieselsäureesters **[IX]** zunächst auf eine planare Verbindung hin, waren jedoch qualitativ nicht ausreichend für einen eindeutigen Beweis. MNDO-Berechnungen (Modified Neglect of Diatomic Overlap) stützen die These jedoch und zeigen einen Energieunterschied von nur 32.9 kcal/mol zwischen der tetraedrischen und der planaren Anordnung der Substituenten bei **[IX]**, während die Energiedifferenz bei der analogen Kohlenstoffverbindung **[VIII]** 116.3 kcal/mol beträgt.^[63]

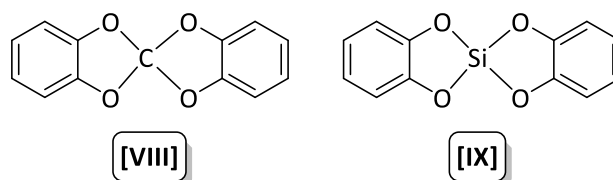


Abbildung 6: Strukturformeln von 2,2'-Spirobi-1,3-Benzodioxol **[VIII]** (links) und Bis-(*o*-Phenylendioxy)silan **[IX]** (rechts).

Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde für die bereits erwähnte Amidobisenolato-Siliziumverbindung **[VI]** von DRIESS *et al.* ein noch geringerer Energieunterschied von nur 12.3 kcal/mol ermittelt. Da die monomere Form jedoch bisher nicht erhalten wurde, konnte keine Strukturaufklärung oder Untersuchung der geometrischen Dynamik durchgeführt werden.^[51]

1.3 Silyliumionen

Als weitere, siliziumhaltige Substanzklasse mit außerordentlicher Reaktivität gilt die der Silyliumionen. Als Silyliumionen R_3Si^+ werden dreifach substituierte, positiv geladene Siliziumspezies bezeichnet, die eine äußerst hohe Elektrophilie aufweisen.^[64] Mit sechs Valenzelektronen sind sie isostrukturell und isolobal zu Boranen BR_3 und die höheren Analoga zu klassischen Carbeniumionen CR_3^+ , welche gängige Intermediate verschiedener Reaktionsabläufe darstellen. Während das Triphenylcarbeniumion (Trityl, Ph_3C^+) schon seit 1901 bekannt ist, war die Darstellung für ein Siliziumanalogon nicht trivial.^[65]

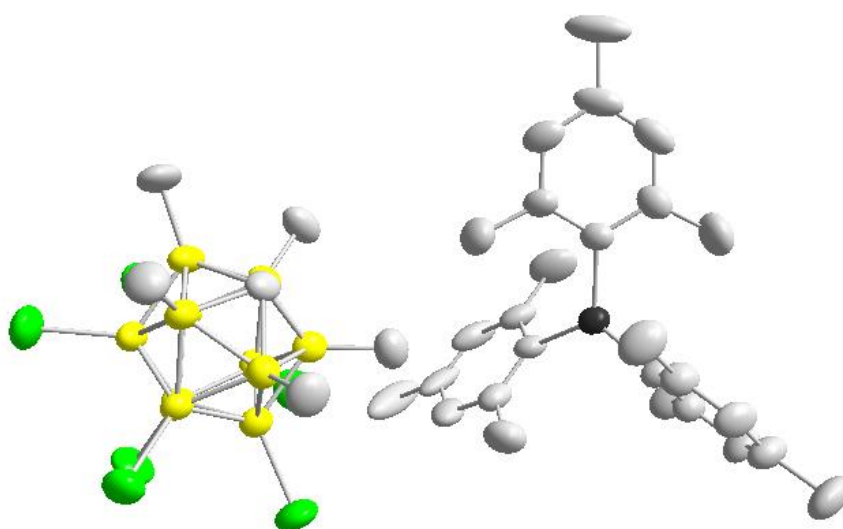


Abbildung 7: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $Mes_3Si(HCB_{11}Me_5Br_6) \cdot C_6H_6$ (grün: Br; gelb: B; grau: C; schwarz: Si). Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Das enthaltene Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.^[66]

In der Gasphase sind Silyliumionen bereits seit 1989 nachgewiesen^[67], der stichhaltige Beweis des ersten, freien Silyliumions Mes_3Si^+ in Lösung (Mes = Mesityl = 1,3,5-Trimethylphenyl) wurde dagegen erst fast ein Jahrhundert später von LAMBERT als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Salz und als Festkörperstruktur von LAMBERT und REED *et al.* mit $\text{HCB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6^-$ als Gegenion (Abbildung 7) erbracht.^[66,68,69]

Die Lewisäurestärke siliziumhaltiger Spezies erstreckt sich von moderat-sauren Verbindungen wie Trimethylchlorsilan bis hin zu stark lewis-sauren Verbindungen wie $\text{Et}_3\text{Si}(\text{solvens})^+$ -Komplexen. Die Voraussetzung zum erfolgreichen, präparativen Einsatz von Silyliumionen erfordert zwingend die Kontrollierbarkeit ihrer hohen Reaktivität, was häufig durch intermolekulare Koordination an eine schwache Lewisbase realisiert wird. Die Stärke der Lewisäure-Base-Interaktion definiert Struktur, spektroskopische Eigenschaften und die Lewisacidität. Bis heute sind nur wenige weitere Beispiele für freie Silyliumionen bekannt, welche gemäß dem VSEPR-Modell (Valence shell electron pair repulsion) eine ideale, trigonal-planare Geometrie aufweisen.^[70] Dies liegt jedoch nicht an der thermodynamischen Instabilität des siliziumbasierten Kations, welches hinsichtlich der Stabilität theoretisch sogar dem Carbokation überlegen sein sollte. Zahlreiche Faktoren, welche sich bei Carbeniumionen zur Stabilisierung als positiv erwiesen hatten, stellten sich im Fall des Siliziumanalogons als erfolglos heraus. Wie REED beschreibt, kann die Chemie des Kohlenstoffs nicht ohne Weiteres auf das höhere Homologe Silizium übertragen werden.^[71] Dessen Reaktivität stellt eine Mischung aus einerseits Eigenschaften der organischen Kohlenstoffchemie und andererseits der anorganischen Komplexchemie dar. Die Anteile richtig einzuordnen und aufzuklären, erforderte viele Jahrzehnte intensiver Untersuchungen und ist Gegenstand kontroverser Diskussionen.^[72]

Vergleich kationischer Kohlenstoff- und Siliziumverbindungen

Der hauptsächliche Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silizium liegt in der unterschiedlichen Elektronegativität und Größe. Kohlenstoff besitzt mit 2.5 nach PAULING eine höhere Elektronegativität als Silizium mit 1.8. Damit erhält die Si-C-Bindung eher ionischen Charakter und die positive Ladung wird am Siliziumatom lokalisiert. Dies resultiert in der äußerst hohen Elektrophilie und im Umkehrschluss sehr großen Reaktivität gegenüber jeglichen Nukleophilen.^[73–75]

Während bei Carbokationen die erfolgreiche Abschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms mit sterisch anspruchsvollen Substituenten erfolgt, kann dies im Fall von Silizium durch die Größe des Zentralatoms nicht mehr optimal realisiert werden. Si-C-Einfachbindungen sind im Durchschnitt um etwa 25 % länger als C-C-Einfachbindungen, daher ist die Orbitalüberlappung weniger effektiv. Stabilisierende Effekte durch die Delokalisierung der positiven Ladung mithilfe von π -Konjugation durch Aryl- oder Heteroatomsubstitution sowie Hyperkonjugation wie bei Carbokationen sind damit stark verringert.^[74] Anders als Kohlenstoff reagieren bereits tetravalente Siliziumatome mit neutralen oder anionischen Lewisbasen unter Aufweitung ihrer Koordinationssphäre auf $\text{KZ} > 4$ und es kommt somit zur Bildung hypervalenter Spezies.^[76,77] Dies veranschaulicht eine *ab-initio* Studie von OLSSON *et al.*, in welcher gezeigt wird, dass die Komplexbildungsenergie von SiMe_3^+ mit zwei Wassermolekülen mit 52.5 kcal/mol höher ausfällt als im Fall der analogen Kohlenstoffverbindung mit 25.7 kcal/mol.^[78]

Stabilisierte Silyliumionen

Auf dem Weg zur Darstellung freier Silyliumionen konnten zahlreiche Erkenntnisse über ihre verschiedenen Stabilisierungsmöglichkeiten gewonnen werden.^[70] Bekannte Beispiele sind in Abbildung 9 aufgeführt. In weniger stark koordinierender Umgebung bilden Silyliumionen Addukte mit schwächeren Donoren, wie aromatischen Lösungsmitteln und schwach koordinierenden Anionen (a, e, f), Silanen oder Halogensilanen aus (g).^[68,79–81] Die Koordinationszahl des Siliziumatoms beträgt in

diesem Fall $KZ = 4$. Bei starken Donorlösungsmitteln kann die Stabilisierung auch mithilfe von zwei Lösungsmittelmolekülen erfolgen. Die resultierende Koordinationszahl derartiger Silyliumverbindungen, auch Silikoniumionen genannt, beträgt $KZ = 5$ (b), wird aber weniger häufig beobachtet als Fall (a).^[82]

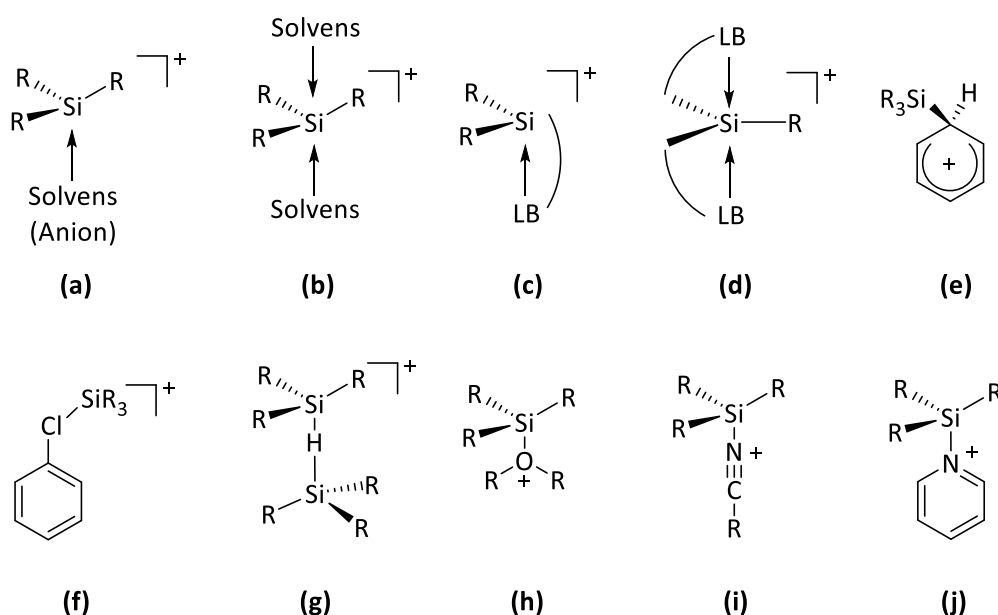


Abbildung 8: Stabilisierungsmöglichkeiten von Silyliumionen über lewisbasische Funktionen, Hydrosilane oder Lösungsmittelmoleküle.

Neben der Einbindung in ein delocalisiertes π -System stabilisieren sich Silyliumionen über die Wechselwirkung mit intramolekularen Donorfunktionen (c, d) oder Lösungsmittelmolekülen (h, i, j). Beispiele dafür, dass Silyliumionen in der Lage sind, eine starke Bindung mit dem Lösungsmittelmolekül der Form $R_3Si(Donor)^+X^-$ auszubilden und sich in Form von Oxonium-^[83], Nitrilium-^[84] oder Phosphoniumionen^[85] zu stabilisieren, konnten von REED^[80], KIRA und SAKURAI^[86] und BOUDJOUK^[84] sowie theoretisch von CREMER^[87] gezeigt werden. In einer theoretischen Arbeit von SCHLEYER wird gar über die Wechselwirkung von Silyliumionen mit Edelgasen berichtet und dass es daher selbst in einem Matrixisolationsexperiment unwahrscheinlich sei, freies Me_3Si^+ zu beobachten.^[88]

Erste Arbeiten von COREY und LAMBERT *et al.* über die Existenz von Silyliumionen in kondensierter Phase führten die Leitfähigkeit von Silylperchloraten in polaren Lösungsmitteln auf die Ionisation zu R_3Si^+ und ClO_4^- zurück.^[89,90] Dies deckte sich jedoch nicht mit den Beobachtungen von PRAKASH und OLAH, die durch Linienverbreiterung der Signale im ^{37}Cl -NMR-Spektrum die kovalente Bindung zwischen Silylium und Perchlorat festgestellt hatten.^[91]

Die chemische Verschiebung δ im ^{29}Si -NMR-Spektrum stellt ein wichtiges Indiz für benachbarte Elektronendichte zum Siliziumatom sowie die Lewisacidität eines Kations mit verschiedenen Gegenionen dar. Für ein freies Silyliumion wird eine signifikante Tieffeldverschiebung im Vergleich zum neutralen Silan im ^{29}Si -NMR-Spektrum erwartet. Diese Beobachtung war bei R_3SiClO_4 jedoch nicht vorhanden. Im Gegensatz zu freien Silyliumionen ähnelt die chemische Verschiebung δ von koordinierten Spezies im ^{29}Si -NMR-Spektrum derjenigen der Neutralverbindung.^[71] Eine Gegenüberstellung von Beispielen für die chemische Verschiebung von Silanen und ihren korrespondierenden Silyliumionen in gleichem Lösungsmittel findet sich in Tabelle 1. Bei Koordination wird die positive Ladung nicht am Siliziumatom lokalisiert, sondern auf die koordinierten Substituenten

übertragen. Daher zeigt Et_3Si^+ beispielsweise im ^{29}Si -NMR-Spektrum in Toluol- d_8 eine chemische Verschiebung von $\delta = +88.7$ ppm für $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})^+$ und in C_6D_6 $\delta = +97.6$ ppm für $\text{Et}_3\text{Si}(\text{benzol})^+$, was eine Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung nahelegt.^[70] Bei freien Silyliumionen hat das Lösungsmittel keinen Effekt auf die chemische Verschiebung. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung von Mes_3SiH bei $\delta = -44.1$ ppm, bei Mes_3Si^+ deutlich mehr tieffeldverschoben bei $\delta = +225.5$ ppm. $\text{Mes}_3\text{Si}(\text{solvens})^+$ besitzt dagegen eine fast gleichbleibende, chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = +225.5$ in C_6D_6 und $\delta(^{29}\text{Si}) = +225.7$ ppm in einem Toluol/Benzol-Gemisch.^[69,92]

Tabelle 1: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen von $\delta(^{29}\text{Si}_{\text{Silan}})$ und $\delta(^{29}\text{Si}_{\text{Silylium}})$ in ppm.

Silan	$\delta(^{29}\text{Si}_{\text{Silan}})$ / ppm	Silylium	Lösungsmittel	$\delta(^{29}\text{Si}_{\text{Silylium}})$ / ppm
Et_3SiH	+0.1	Et_3Si^+	Toluol- d_8	+88.7
Et_3SiH	+0.1	Et_3Si^+	C_6D_6	+97.6
Mes_3SiH	-44.1	Mes_3Si^+	Toluol/Benzol 1:1	+225.7
Mes_3SiH	-44.1	Mes_3Si^+	C_6D_6	+225.5
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$	-25.4	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$	<i>o</i> -Difluorbenzol	-30.6

Die erste Festkörperstruktur eines Silyliumaddukts von Me_3Si^+ mit Pyridin wurde 1983 veröffentlicht. Das Siliziumatom wird verzerrt-tetraedrisch umgeben und durch die dative Si-N-Wechselwirkung kommt es zu einer Pyramidalisierung des ansonsten planaren Silyliumions.^[93] LAMBERT *et al.* veröffentlichten 1993 eine Kristallstruktur von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [X] (Abbildung 9 a). Die These, es lägen „keine oder nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen dem Silyliumion und Toluol vor“,^[92] welches sich mit in der Formeleinheit befand, wurde jedoch durch verschiedene, theoretische Ausführungen widerlegt. Die Pyramidalisierung von Et_3Si^+ war nicht mit der Beschreibung als freies Silyliumion vereinbar. Die experimentell bestimmte, chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = +88.7$ ppm durch die Wechselwirkung mit Toluol wich zudem stark von der berechneten, chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +350$ ppm für das freie Ion ab, deckte sich aber sehr gut mit derjenigen für $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})^+$ von $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +82.1$ ppm. Mit einem $\text{Si}^+\text{-C}_{\text{para}}$ -Bindungswinkel von 104° kann $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})^+$ als ein Hybrid zwischen einem idealen π -komplexierten Silyliumion und einem σ -gebundenen Areniumion verstanden werden.

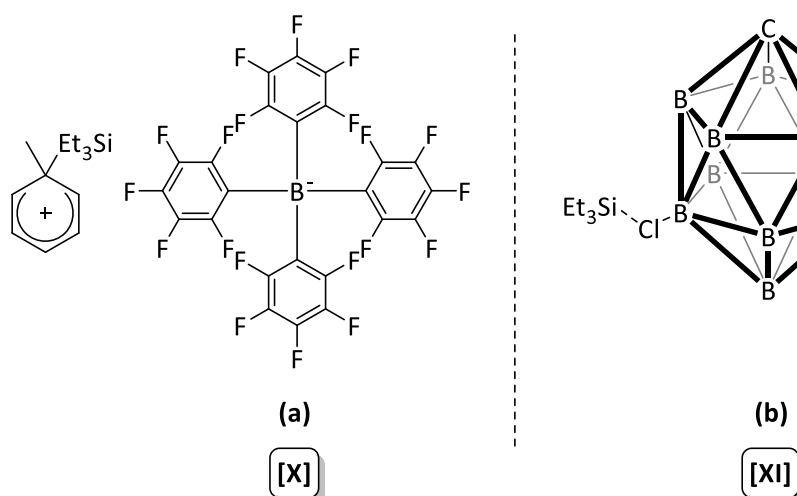


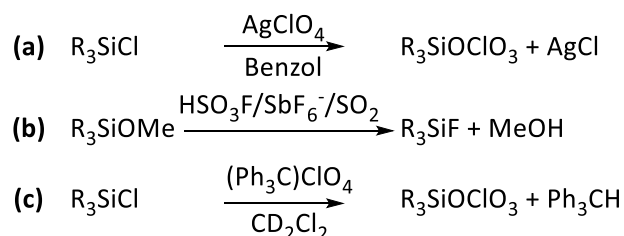
Abbildung 9: Strukturformeln von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [X] (a) und $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ [XI] (b). Aus Übersichtlichkeitsgründen werden die nichtkoordinierten Chloro- und Wasserstoffsubstituenten des Carboratanions nicht mit abgebildet.^[94,95]

Et_3Si^+ , $i\text{Pr}_3\text{Si}^+$, $t\text{Bu}_3\text{Si}^+$ und $t\text{Bu}_2\text{MeSi}^+$ in Kombination mit einem der am schwächsten koordinierenden Carboratanionen $\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6^-$ liegen ebenfalls nicht frei vor, sondern koordinieren an einen der Halogensubstituenten des schwach koordinierenden Anions (weakly coordinating anion, WCA), wie Verbindung [XI] zeigt. Die chemischen Verschiebungen der genannten Verbindungen liegen zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = 105$ und 115 ppm. Ein Bindungswinkel von 117.3° , wie er bei $i\text{Pr}_3\text{Si}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ vorliegt, lässt aus der simulierten Ionisation von Me_3SiCl zu $\text{Me}_3\text{Si}^+ \text{Cl}^-$ den Rückschluss auf 60 % Ionisierung zu. Generell liegt der Silyliumcharakter derartig koordinierter Verbindungen zwischen 55-70 %.^[94,96] Zur Veranschaulichung werden Beispiele für die genannten Silyliumspezies in Abbildung 9 $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (a) und $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ (b) gezeigt.

Synthese von stabilisierten Silyliumionen

Wie das vorangegangene Kapitel zeigt, sind wichtige Faktoren für die erfolgreiche Synthese eines Silyliumions die Wahl geeigneter Gegenionen, Lösungsmittel und Substituenten. Geeignete Gegenionen müssen sehr robust sein und schwach koordinierende Eigenschaften besitzen. Die Koordinationsfähigkeit eines Anions wird von demjenigen Substituenten, der die höchste Basizität aufweist, bestimmt. Im Fall von inerten, schwach koordinierenden Anionen ist die negative Ladung über einen großen Teil des Ions delokalisiert.^[97]

Erste Syntheseversuche von Silyliumionen ausgehend von Chlor- und Methoxysilanen orientierten sich an den bekannten Synthesemethoden von Carbeniumionen, stellten sich jedoch nicht als geeignet heraus (Schema 8 a und b). Viele Anionen wie BF_4^- , SbF_6^- , $\text{B}(\text{OTeF}_5)_4^-$ etc., welche sich in anderen Reaktionen als inert erweisen, gehen mit Silyliumionen Fluorid- bzw. Oxyanionabstraktionen ein. Ebenfalls kann die zu hohe Nukleophilie des Gegenions aufgrund der Koordination die erfolgreiche Isolierung eines Silyliumions verhindern (c) oder das gebildete Nebenprodukt ist nicht mit der Elektrophilie des Silyliumions kompatibel.^[98-100]



Schema 8: Erste Syntheseversuche zur Synthese von Silyliumionen von WANNAGAT (a), OLAH (b) und COREY (c).

Ein Beispiel für ein geeignetes WCA ist perfluoriertes Tetraarylborat ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, BARF_{20}). Durch seine $\text{C}_{sp^2}\text{-F}$ -Bindungen zeigt es gegenüber Fluoridabstraktionsreaktionen durch das Silyliumion, verglichen mit 3,5-Bis(trifluormethyl)-tetraphenylborat (BARF_{24}), eine erhöhte Stabilität. Halogenierte *closo*-Carborate oder perhalogenierte *closo*-Borate eignen sich ebenfalls und weisen durch ihre Größe sowie die delokalisierte Ladung eine äußerst geringe Nukleophilie auf.^[101] Zur Veranschaulichung für WCA-Beispiele werden BARF_{24} (a), BARF_{20} (b) und $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ (c) in Abbildung 10 gezeigt.

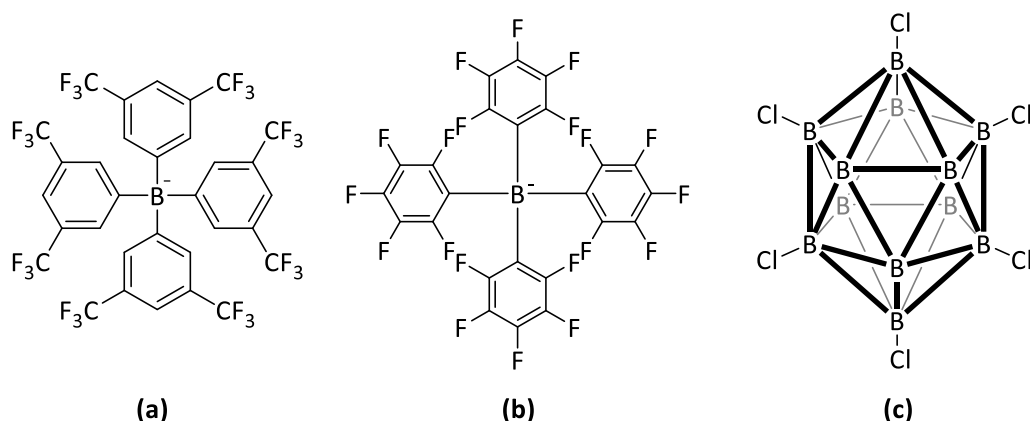
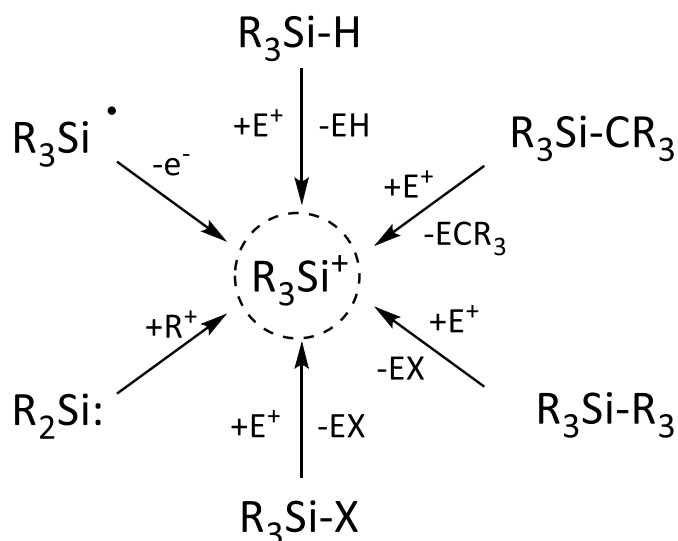


Abbildung 10: Geeignete, schwach koordinierende Anionen BARF_{24}^- (a), BARF_{20}^- (b) und $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ (c). Alle zwölf Boratome von $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ sind chloriert, dies wurde aus Übersichtlichkeitsgründen nur angedeutet.

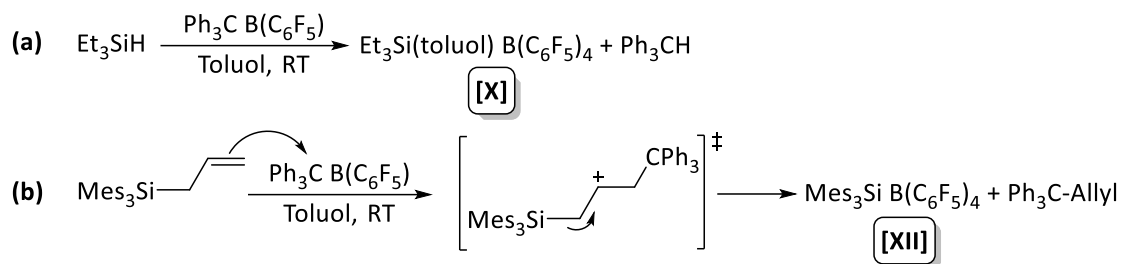
Als geeignete Lösungsmittel haben sich halogenierte, aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie *o*-Dichlorbenzol, *o*-Difluorbenzol oder Silane der allgemeinen Form R_3SiH bewährt, welche hydridverbrückende Spezies mit Silyliumionen ausbilden.^[70] Aliphatische, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan sind mit vielen Silyliumionen nur bedingt bei bis zu $T \leq -50^\circ\text{C}$ kompatibel, da sich darüber die entsprechenden Chlorsilane oder nicht weiter definierte Zersetzungsprodukte bilden. Koordinierende Lösungsmittel wie Ether oder Nitrile sind, wie bereits erwähnt, zur Beobachtung eines freien Silyliumions ungeeignet, da sie Oxonium- bzw. Nitriliumionen ausbilden.^[102] Gängige Methoden zur Synthese von Silyliumionen sind in Schema 9 dargestellt. Die bekannteste Syntheseroute zu Silyliumionen ist die von COREY im Jahr 1975 vorgestellte Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransfer-Reaktion (BCS).



Schema 9: Gängige Synthesemöglichkeiten für Silyliumionen.

Dabei wird ein Hydrosilan mit einer starken Lewisbase, wie Triphenylcarbenium (Ph_3C^+), zur Reaktion gebracht und liefert das Silyliumion und das Hydridaddukt der Lewisäure (Schema 10 a).^[103] Die Triebkraft stellt in diesem Fall die Bildung einer starken, kovalenten Bindung des hydridischen Wasserstoffatoms an das Elektrophil dar, welche sich für die gebildeten Silyliumionen als ausreichend inert herausstellte. Die Reaktion ist normalerweise nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur

beendet. Bei sterisch anspruchsvolleren Silanen wie Trimesitylsilan ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch deutlich herabgesetzt und die Methode daher nicht geeignet.



Schema 10: Erzeugung von Silyliumionen [X] und [XII] nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion.

LAMBERT und ZHAO entwickelten, ausgehend von sterisch anspruchsvollen Vorläufersilanen, eine analoge Syntheseroute über das entsprechende Allylsilan.^[66] Wie in Schema 10 b gezeigt, kann das Elektrophil durch den Allenylsubstituenten angegriffen werden, was im Fall des Hydridosilans aus sterischen Gründen nicht möglich wäre. Intermediär bildet sich ein instabiles β -Silylkation, welches durch einen 1,2-Shift der Doppelbindung und unter Si-C-Bindungsspaltung das Silyliumion freisetzt. Die Triebkraft liegt in der verringerten Spannung des Silans, da das entstehende Silyliumion durch die Entfernung des vierten Substituenten eine Winkelaufweitung erfahren kann.

Heteroatom-stabilisierte Silylium- und Silaguanidiniumionen

Während im Fall des Tritylkations Ph_3C^+ die positive Ladung am Kohlenstoffatom durch $2p_\pi$ -Konjugation auf die Phenylsubstituenten delokalisiert werden kann, erwiesen sich Phenylsubstituenten im Fall von Silyliumionen aufgrund geringerer Fähigkeit zur Ladungsdelokalisierung als weniger stabilisierend. Eine Substitution mit einer Mesitylgruppe (2,4,6-Trimethylphenyl) stellte sich unter diesen Reaktionsbedingungen hingegen als zielführend heraus.^[66]

Das Augenmerk der Forschung richtete sich hauptsächlich auf stabile Silyliumionen mit organischen Substituenten. Eine thermodynamische Stabilisierung durch direkt angebrachte π -Donor-Heteroatome am Siliziumatom wurde bereits im Jahr 1977 vorgeschlagen.^[104] Theoretische Studien belegten einen signifikanten Einfluss von stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelbasierten Substituenten auf die Stabilisierung von Silyliumionen.^[104,105] Im Gegensatz dazu gab REED allerdings zu bedenken, dass ebenso wie im Fall der Phenylsubstituenten die positive Ladung im Fall von Heteroatomsubstitution nicht gut delokalisiert werden könne.^[96]

Die berechneten Bindungslängen des Silaguanidiniumions (Abbildung 11 mitte) liegen mit 1.66 Å zwischen der durchschnittlichen Si-N-Einfach- und Doppelbindung (1.75 Å bzw. 1.57 Å). Das Siliziumatom trägt die Ladung +2.24, die Stickstoffatome sind dagegen mit -1.35 negativ geladen, was für eine stark polarisierte Si-N-Bindung mit hohem, ionischen Bindungsanteil spricht. Aus dem LAPLACE-Konturdiagramm der Elektronendichte des Silaguanidiniumions kann ebenfalls ein moderat-kovalenter Charakter der Si-N-Bindung geschlossen werden. 80 % der Bindung sind am Stickstoffatom lokalisiert und es erfolgt eine π -Rückbindung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in das formal leere p_π -Orbital am Siliziumatom.^[105]

Im Vergleich zum neutralen Silan mit $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = -20.8$ ppm liegt die berechnete, chemische Verschiebung des freien Kations bei $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +42.1$ ppm. Wegen der stabilisierenden Aminogruppen wird keine extreme Tieffeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals des Aminosilyliumions im Vergleich mit

der chemischen Verschiebung des korrespondierenden Silans beobachtet, wie bei den aliphatisch substituierten Silyliumionen der Fall ist.^[105]

Wird die berechnete Protonenaffinität von Guanidin und Silaguanidin betrachtet, so weist das Guanidin mit 240.9 kcal/mol eine geringere Protonenaffinität als das Silaguanidin mit 249.2 kcal/mol auf. Die kationischen Spezies werden in Abbildung 11 dargestellt.

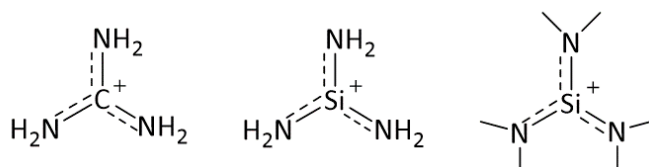


Abbildung 11: Darstellung von Guanidinium- (links), Silaguanidinium (mi.) und methyliertem Silaguanidinium (rechts).

Die etwas höhere, intrinsische Basizität des Silaguanidins ist auf die negative Ladung an den Stickstoffatomen sowie die Instabilität der Si-N-Doppelbindung zurückzuführen, welche bei Protonierung zu einer Einfachbindung wird. Die Hydrid- bzw. Fluoridionenaffinität von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ im Vergleich zum entsprechenden SiH_3^+ wurden um 311 (HIA) bzw. 251 kJ/mol (FIA) verringert. Die ermittelten Komplexierungsenergien für die Wasseraddukte $\text{H}_3\text{Si}(\text{H}_2\text{O})^+$, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H}_2\text{O})^+$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{H}_2\text{O})^+$ von 57.7, 40.6 und 17.3 kcal/mol zeigen, dass die Koordinationsfähigkeit des Silaguanidinium-Kations mit Dimethylaminosubstituenten die geringste ist und die Spezies einen höheren Silyliumcharakter in Lösung beibehalten sollte.^[105]

Hinsichtlich der Stabilität ist die Aminosubstitution somit den aryl- und alkylsubstituierten Silyliumionen deutlich überlegen. Aus den berechneten Stabilisierungsenergien folgt, dass Dimethylaminogruppen das Silyliumion noch stärker abschirmen und effektiver stabilisieren als NH_2 -Substituenten (74.4 kcal/mol vs. 63.5 kcal/mol). Es wurde ebenfalls herausgestellt, dass $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ vermutlich nicht als echtes, dreifach substituiertes Silyliumion isolierbar ist, sondern, dass dazu eher eine noch höhere, sterische Abschirmung durch z. B. *t*Bu-Pyrrolidinsubstituenten nötig wäre.^[105]

Über den erfolgreichen, synthetischen Zugang zu amino- oder anderen heteroatomsubstituierten Silyliumionen wurde bisher nicht berichtet. Die Ergebnisse vorläufiger Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften aminosubstituierter Silyliumionen wird in Abbildung 12 zusammengefasst.

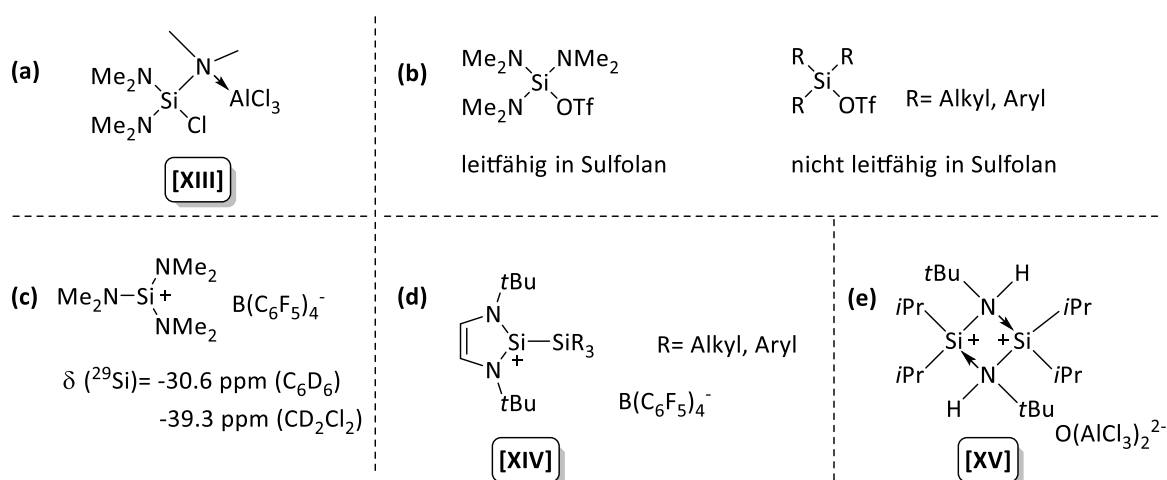


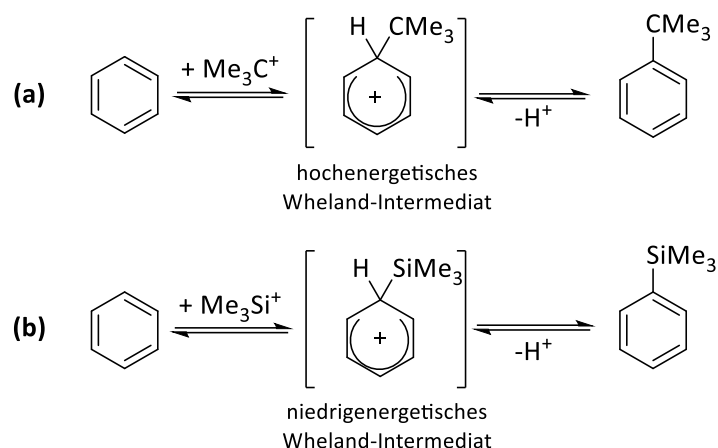
Abbildung 12: Erste Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften aminosubstituierter Silyliumionen.

Bereits 1980 wurde ein erster Versuch von COWLEY beschrieben, in dem $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit AlCl_3 zur Reaktion gebracht wurde. Das Chlorid war jedoch so stark an das Siliziumatom gebunden bzw. die Aminofunktionen war so elektronenreich, dass nur ein Donor-Akzeptor-Komplex **[XIII]** beobachtet wurde.^[106] Von LAMBERT *et al.* wurden erste Studien zur Leitfähigkeit mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiClO}_4$ erwähnt, das entstandene Produkt jedoch nicht genauer aufgeklärt.^[107] Im Vergleich zu nichtleitenden Trialkyl- und Triarylsilyliumperchloraten wurde die Bildung eines dreifach amino- bzw. thiosubstituierten Silyliumions durch positive Leitfähigkeitsmessungen in Sulfolan bestätigt.^[108] Kryoskopische Ergebnisse zeigten, dass das unhydrolysierte Ion in Sulfolan vorhanden war. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der heteroatoms-substituierten Silyliumionen wies kein Signal mit einer extremen Tieffeldverschiebung auf, woraus geschlossen wurde, dass die beobachtete Silyliumspezies in Kontakt mit einem vierten Substituenten stehen muss. Aus einer persönlichen Mitteilung von LAMBERT über unveröffentlichte Forschungsergebnisse wurde die chemische Verschiebung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit $\delta = -30.8$ ppm in C_6D_6 und -39.3 ppm in CD_2Cl_2 bekannt.^[105] Die Hochfeldverschiebung im Vergleich mit der Ausgangsverbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ ($\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = -21$ ppm) resultiert aus der π -Donierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in das leere p_π -Orbital des Siliziumatoms. Strukturell ähnliche, zweifach aminosubstituierte Silyliumionen wurden in Form von Silaimidazoliumionen **[XIV]** erhalten, jedoch nicht mittels Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[109,110] Eine formal dimere, zweifach protonierte Spezies **[XV]** eines monoaminierten Silyliumions konnte durch die Reaktion von Cyclodisilazan mit Al_2Cl_6 in Dichlormethan/*n*-Hexan erhalten werden. Die Protonen stammen entweder aus Spuren von Wasser, worauf auch das gebildete Anion $\text{O}(\text{AlCl}_3)_2^{2-}$ hindeutet, oder aus der Reaktion mit Dichlormethan. Die chemische Verschiebung dieser Verbindung liegt im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $\delta = -30.8$ ppm und damit im Bereich vierfach substituierter Siliziumverbindungen.^[111]

Reaktivität und Anwendung von Silyliumionen

Vom synthetisch wertvollen Standpunkt aus besitzen stabilisierte Silyliumionen noch immer eine sehr hohe Elektrophilie. Daraus folgt eine große Anzahl von Silylierungsreaktionen mit diversen Nucleophilen. 1996 wurde von LAMBERT über die erste Anwendung von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{benzol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als Katalysator für Alken-Hydrosilylierungsreaktionen berichtet, im Jahr 2005 fand $\text{Et}_3\text{Si}(\text{donor})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ erstmals als Katalysator in silyliumvermittelten Hydrodefluorierungsreaktionen Anwendung.^[112,113] Die Reaktion stellt die erste übergangsmetallfreie, katalytische, nicht-aktivierte $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-F}$ -Bindungsspaltung dar. Die relativ geringe Turnovernumber (TON) < 100 resultiert aus der Zersetzung des Gegenions $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und kann durch einen Austausch gegen $\text{HCB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6^-$ auf TON = 2700 erhöht werden. Mit Et_3SiOTf oder Et_3SiH mit katalytischen Mengen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde dagegen kein bzw. ein nur sehr geringer Umsatz beobachtet.^[114] REED äußerte, dass generell durch die Substitution mit Heteroatomen zwar das Silyliumion stabilisiert werden könne, es jedoch in gleichem Maße zu einer Einbuße in der typischen Reaktivität kommt.^[72] OESTREICH *et al.* untersuchten einfach schwefel- und stickstoffsubstituierte Silyliumionen als Lewisäurekatalysatoren für den Einsatz in Diels-Alder-Reaktionen. Während die thiosubstituierten Silyliumionen eine katalytische Aktivität aufwiesen, war die Donorstärke der Aminosubstituenten zu hoch für eine katalytische Aktivität.^[115]

Auch in der Friedel-Crafts-Silylierung haben sich Silyliumionen bewährt. Die elektrophile, aromatische Substitution stellt eine gängige Methode für die C-H-Funktionalisierung von ausreichend nucleophilen Aromaten dar. Die benötigten Elektrophile werden entweder *in situ* erzeugt oder stöchiometrisch zugegeben. Die Reaktion verläuft über ein kationisches WHELAND-Intermediat, welches unter Freisetzung eines Protons rearomatisiert.^[116]



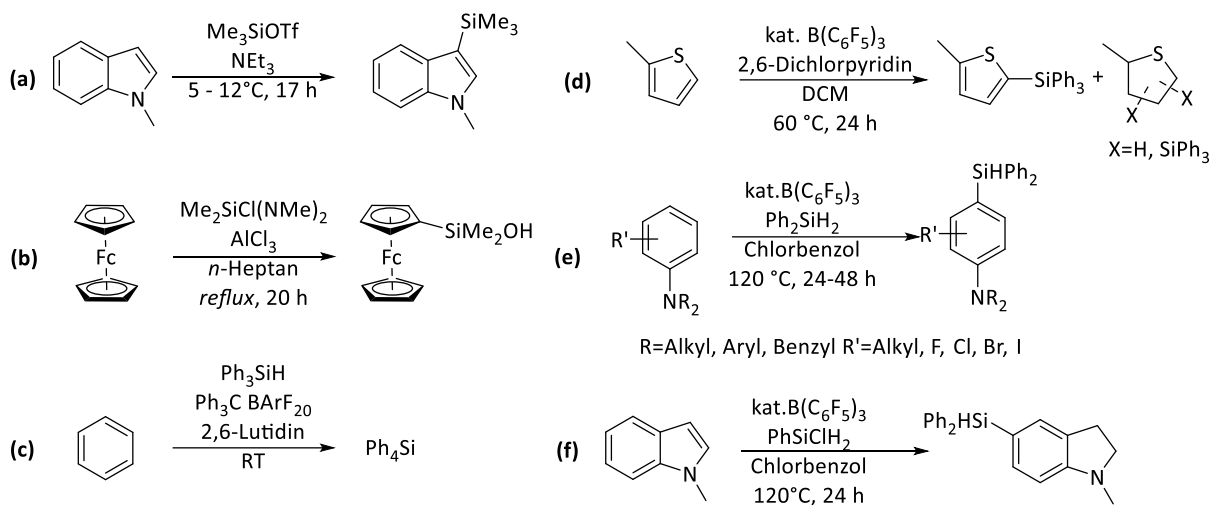
Schema 11: Friedel-Crafts-Alkylierung (a) im Vergleich mit der Friedel-Crafts-Silylierung (b) von Benzol.

Problematisch ist die Reversibilität der Reaktion. Anders als bei der Verwendung von Kohlenstoffelektrophilen in Schema 11 a wird im Fall der elektrophilen Silylierung von C-H-Bindungen das gebildete WHELAND-Intermediat (Schema 11 b) durch den β -Siliziumeffekt energetisch begünstigt, was die Protonierung des silylierten Aromaten erleichtert und die Rückreaktion zum unsilylierten Aromaten fördert. Da das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite des Substrats liegt, wird eine Hilfsbase zugegeben, um die freiwerdenden Protonen abzufangen und das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben.^[117]

Beispiele für Friedel-Crafts-Silylierungen mit verschiedenen Siliziumelektrophilen unter stöchiometrischen sowie katalytischen Bedingungen werden in Schema 12 gezeigt. Erste Arbeiten von Wright und Olah stützten sich auf die etablierte Reaktionsführung für die Friedel-Crafts-Alkylierung, bei welcher Chlorsilane in Kombination mit starken Hauptgruppen-Lewisäuren wie BCl_3 und AlCl_3 verwendet wurden. Der geringe Umsatz kann auf die Protodesilylierung sowie die niedrige Nucleophilie der aromatischen Substrate zurückgeführt werden.^[118,119] FRICK und SIMCHEN zeigten, dass mithilfe des Elektrophils Me_3SiOTf eine regioselektive C-H-Silylierung von elektronenreicheren Substraten wie Indolen und Pyrrolen in Anwesenheit von Triethylamin als Protonenakzeptor durchgeführt werden kann (a)^[120]. Auch OLAH gelang es schließlich, Ferrocen mit dem *in situ* aus Et_3SiCl und AlCl_3 generierten Silyliumion zu silylieren, jedoch betrug die Reaktionszeit 20 h bei 80 °C und führte nur zu 20 % Ausbeute.^[121] Bemerkenswerte Umsatzsteigerungen auf 53 % konnten von SOLLOT und PETERSON bei der Silylierung von Ferrocen mit einem Aminochlorsilan und AlCl_3 als Lewisäure erzielt werden (b).^[122] Erst 2010 wurde von der Friedel-Crafts-Silylierung von Benzol von KAWASHIMA berichtet. Durch Hydridabstraktion von Ph_3SiH mithilfe von $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ konnte das reaktive Silyliumelektrophil Ph_3Si^+ erzeugt und in Anwesenheit von 2,6-Lutidin in einer Ausbeute von 31 % Ph_4Si erhalten werden (c).^[123,124]

Die Friedel-Crafts-Silylierung von Heteroaromaten mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -aktivierten Hydrosilanen ist ebenfalls möglich. Durch konkurrierende Reaktionspfade liegt jedoch häufig neben dem gewünschten, silylierten Heteroaromaten ein komplexes Gemisch reduzierter und substituierter Heteroaromaten vor. Im Fall der stickstoffhaltigen Heteroaromaten wird die Hydrierung als Nebenreaktion besonders häufig beobachtet. INGLESON *et al.* gelang es, durch den Zusatz von 2,6-Dichlorpyridin die Nebenreaktionen zu mindern und Pyrrole und Indole zu silylieren.^[125] Dieses erleichtert die Freisetzung von Wasserstoff und verhindert die Protonierung des Substrats durch das WHELAND-Intermediat. Dieselbe Arbeitsgruppe konnte die Silylierung von 2-Methylthiophen mit Ph_3SiH und 20 mol% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und 2,6-Dichlorpyridin in 56 % Ausbeute zeigen (d). Weiterhin gelang es HOU, unter Einsatz von

1-2.5 mol% $B(C_6F_5)_3$ verschiedene Anilinderivate ausschließlich in *para*-Position zu silylieren (e).^[126] Alkylgruppen am Stickstoffatom sowie Halogene, Alkyl- oder Arylgruppen stellten kein Problem dar. Ebenfalls gelang die katalytische Silylierung von 1-Methylindol in der ungewöhnlichen C5 Position (f).^[126]



Schema 12: Literaturbekannte Möglichkeiten zur Friedel-Crafts-Silylierung verschiedener Substrate mit Siliziumelektrophilen.

Um die Lewisacidität einer Verbindung im Hinblick auf Reaktivität einzuschätzen, finden verschiedene Methoden Anwendung. Die Beschreibung von Lewisäuren als Elektronenpaarakzeptoren und Lewisbasen als Elektronenpaardonoren geht auf LEWIS im Jahr 1923 zurück.^[127] Der Begriff der Lewisacidität wird nach IUPAC als „das thermodynamische Bestreben eines Substrats als Lewisäure zu wirken“ definiert. Trotzdem ist eine eindeutige Beschreibung der Lewisacidität nicht trivial, da die Stärke einer Lewisäure natürlich auch von der angebotenen Lewisbase abhängig ist. Nach dem HSAB-Prinzip (PEARSON'S principle of hard and soft Lewis acids and bases) werden Moleküle als *hart* bezeichnet, welche eine hohe Ladungsdichte sowie niedrige Polarisierbarkeit aufweisen, als *weich* im Umkehrschluss diejenigen mit einer geringen Ladungsdichte und hohen Polarisierbarkeit.^[128,129] Gemäß dem Konzept bilden sich besonders stabile Lewis-Säure-Base-Addukte durch die Kombination von weich-weich (kovalent) oder hart-hart (elektrostatisch). Auch LONDON'sche Dispersionskräfte bzw. PAULI-Abstoßung haben Einfluss auf die Bildung von Lewispaaren.

Die beiden bekanntesten Methoden, um die Lewisacidität einer Verbindung zu bestimmen, sind die Gutmann-Beckett- und die Childs-Methode.^[130,131] Bei der Gutmann-Beckett-Methode wird Triethylphosphinoxid als Donormolekül zu einer lewis sauren Verbindung gegeben.

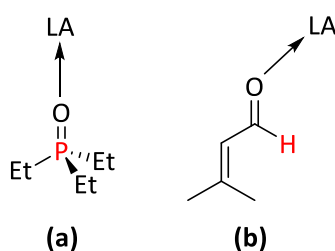


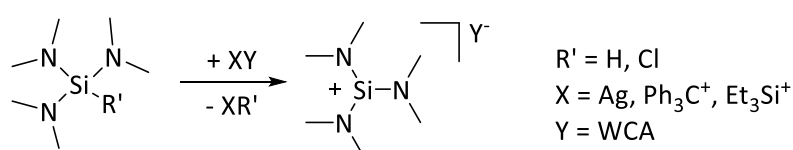
Abbildung 13: Koordination einer Lewisäure (LA) nach der Gutmann-Beckett- (a) und der Childs-Methode (b).

Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ des OPEt_3 -Addukts in Relation zu freiem OPEt_3 im gleichen Lösungsmittel kann die Lewisäurestärke ausgedrückt werden. Bei der Childs-Methode wird *trans*-Crotonaldehyd als Referenz verwendet. Bei Anbieten einer Lewisäure kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des H β -Protons, welche in Relation zur chemischen Verschiebung des freien Aldehyds die Säurestärke angibt. Die Koordinationsmodi beider Methoden an die zu untersuchende Lewisäure sind in Abbildung 13 a (Gutmann-Beckett) und b (Childs) dargestellt. Die verschiedenen Methoden geben einen guten qualitativen Einblick, lassen jedoch keine quantitative Zuordnung zu. Da es sich bei OPEt_3 um eine harte und bei *trans*-Crotonaldehyd um eine weiche Lewisbase handelt, zeigen beide Methoden im direkten Vergleich für die Säurestärke von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OC}_6\text{F}_5)$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ eine inverse Reihenfolge, da die Adduktbildung nach dem HSAB-Prinzip erfolgt.^[132] Für inter- oder intramolekular stabilisierte oder sterisch gehinderte Kationen eignet sich die Gutmann-Beckett-Methode nicht, da beide Eigenschaften die resultierende Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum stark beeinflussen. Ein sinnvoller Vergleich verschiedener Substanzklassen von Lewisäuren ist daher nicht möglich.

2 Motivation und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der substituentenvermittelten Reaktivitätsmodulation von aminosubstituierten Siliziumverbindungen und kann in drei Teile gegliedert werden. Mit wachsendem Verständnis über Synthesemethoden und Reaktivität der Substanzklasse haben sich Silyliumionen in verschiedenen Anwendungen bewährt und sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Es sind bereits zahlreiche Möglichkeiten zur Stabilisierung von Silyliumionen in der Literatur bekannt. Die Stabilisierung durch direkt am Siliziumatom angebrachte π -Donor-Substituenten wurde jedoch bisher noch nicht eingehend untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wird daher ein besonderes Augenmerk auf die gezielte Synthese und grundlegende Reaktivität des ersten dreifach aminosubstituierten Silyliumions gelegt.



Schema 13: Allgemeines Syntheschema zur Erzeugung von Aminosilyliumionen.

Dessen Ausstattung mit verschiedenen substituierten *N*-Donorliganden soll zu einer kontrollierbaren Reaktivität der bekanntlich sehr reaktionsfreudigen Silyliumionen führen. Die höhere Stabilität der aminosubstituierten Silyliumionen soll jedoch möglichst nicht zu Lasten der typischen Silyliumreaktivität gehen. Um dies zu verifizieren, sollen auf die erfolgreiche Synthese Testreaktionen mit geeigneten Substraten folgen, um die Reaktivität der neuartigen Substanzklasse einordnen zu können. Gleichzeitig können wertvolle Erkenntnisse über die Eigenschaften von Aminosilanen und einfachen Aminosilyliumionen gewonnen werden, welche sich als hilfreich im Hinblick auf die Synthese und Anwendung anspruchsvollerer Systeme herausstellen.

Aufgrund der Verzerrung des Zentralatoms besitzen Hauptgruppenverbindungen mit ungewöhnlicher Geometrie besondere physikochemische Eigenschaften. Untersuchungen erfolgten für Verbindungen mit Elementen der Gruppe 13 bis 16, jedoch stehen diese für analoge Verbindungen mit Silizium als Zentralatom noch aus. Im zweiten Teil der Arbeit soll zunächst der Einfluss einer äußeren, geometrischen Spannung durch modifizierte Triamido (NNN)- und Amidodiphenolato (ONO)-Substituenten auf das Zentralatom Silizium untersucht werden. Die Ausstattung mit den genannten Substituenten führt zur Planarisierung, welche sich in einer erhöhten Lewisacidität äußern sollen.

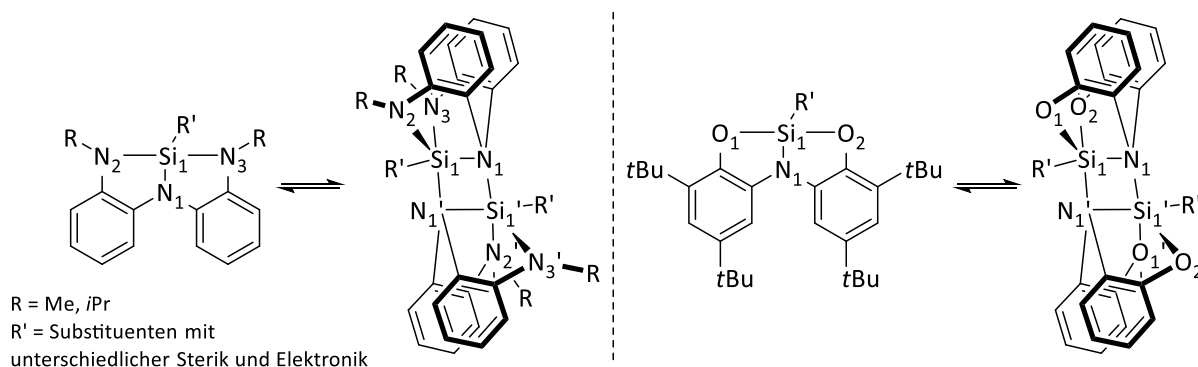
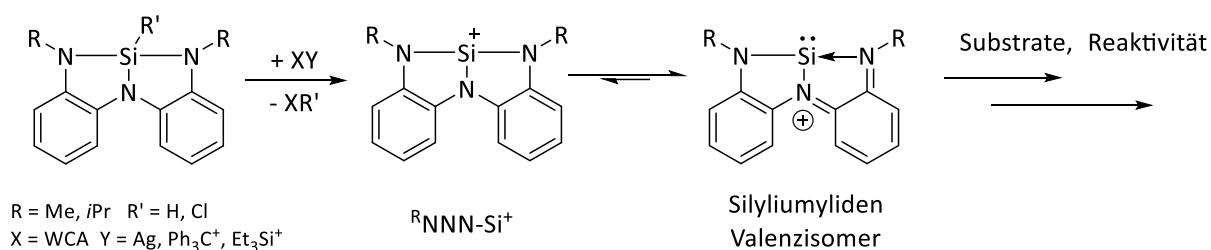


Abbildung 14: Allgemeine Elektronenstrichformeln der NNN- und ONO-Si-Verbindungen in monomerer und dimerer Form.

In Anlehnung an die Arbeiten von DRIESS soll das intermolekulare Dimerisierungsverhalten der Substanzklasse untersucht werden.^[51] Außerdem soll aufgeklärt werden, ob in Abhängigkeit von den gewählten Substituenten die Dimerisierung gezielt hervorgerufen oder unterbunden werden kann. Verschiedene Faktoren, welche einen Einfluss auf die Dimerisierung besitzen, werden diskutiert.

Im dritten Teil der Arbeit sollen die zuvor erlangten Erkenntnisse genutzt werden, um aus den erhaltenen Silanen die dreifach heteroatomsubstituierten Silyliumionen herzustellen. In einer theoretischen Arbeit konnte MÜLLER das Gleichgewicht zwischen der pyramidalisierten C_s - und der planaren C_{2v} -Form in Silimidazoliumionen zeigen.^[110] Die C_s -Form kann formal als Koordinationsverbindung zwischen RSi^+ und einem Diazabutadienliganden verstanden werden. Während die Pyramidalisierung für Germylenspezies bereits bekannt ist, ist das entsprechende Silyliumyliden bisher unbekannt. In ihrer planaren C_{2v} -Form besitzen die Verbindungen ein leeres p_z -Orbital am Siliziumatom, welches durch Pyramidalisierung und damit verbundene Ladungsumverteilung durch den elektronenreichen Liganden in die Silyliumyliden (C_s) Form überführt werden kann.^[50]



Schema 14: Allgemeines Syntheschema zur Erzeugung von NNN-Si^+ und Silyliumyliden-Valenzisomer.

Durch die Kombination des lewisbasischen Elektronenpaars und der hohen Elektrophilie des siliziumzentrierten Kations birgt diese Verbindungsklasse überaus interessante Reaktivitätseigenschaften. Derartige Verbindungen sind durch ihre einzigartige Valenzisomerie vielversprechende Kandidaten auf dem Gebiet der Ligand-Element Kooperativität, wie beispielsweise der anspruchsvollen, siliziumvermittelten C_{sp^2} -F-Bindungsaktivierung.

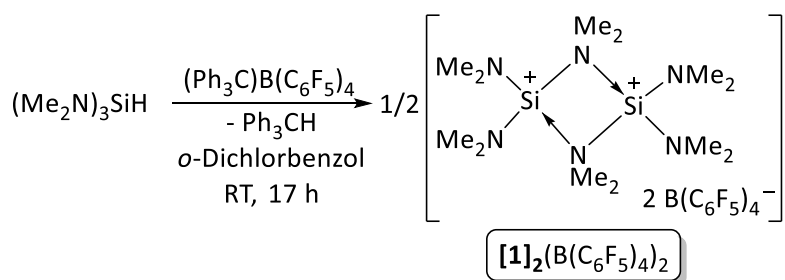
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Reaktivität von Aminosilanen und Aminosilyliumionen

3.1.1 Synthese von ((Me₂N)₃Si)₂(B(C₆F₅)₄)₂ / **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurde über den erfolgreichen, synthetischen Zugang zu amino- oder anderen heteroatomsubstituierten Silyliumionen bisher nicht berichtet. Erste Anhaltspunkte für die Verbindung (Me₂N)₃Si B(C₆F₅)₄ / **[1]**B(C₆F₅)₄ lieferten die theoretischen Betrachtungen von FRENKING sowie die beobachtete, chemische Verschiebung der Verbindung aus der persönlichen Mitteilung von LAMBERT und die Kristallstruktur des protonierten Disilazans von KLINGEBIEL. Dieses Kapitel handelt von der Synthese und analytischen Eigenschaften von **[1]**B(C₆F₅)₄ bzw. der dimeren Form ((Me₂N)₃Si)₂(B(C₆F₅)₄)₂ / **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂.

Für die Synthese der Verbindung wurde, wie von LAMBERT vorgeschlagen, die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion herangezogen. Dazu wurden kommerziell erhältliches (Me₂N)₃SiH und (Ph₃C)B(C₆F₅)₄ in *o*-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur nach Schema 15 zur Reaktion gebracht. Die Triebkraft liegt in der Bildung der stabilen C-H-Bindung von Triphenylmethan.



Schema 15: Syntheseroute nach Bartlett-Condon-Schneider für **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂.

Um eine unerwünschte Nebenreaktion des Tritylkations mit den Methylgruppen der Aminofunktionen statt des hydridischen Wasserstoffatoms auszuschließen, wurde zuvor in einem Blindversuch (Me₂N)₄Si mit (Ph₃C)B(C₆F₅)₄ in CD₂Cl₂ umgesetzt. Es stellte sich heraus, dass sich die Dimethylaminosubstituenten gegenüber Ph₃C⁺ inert zeigen. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gelagert und es kam zur Entfärbung der Reaktionslösung zu schwach gelb. Außerdem bildeten sich bei einer hinreichend großen Konzentration von mindestens 35 mg/mL farblose Kristalle des Produkts direkt aus der Reaktionslösung. Nachdem die Lösung abgetrennt und Reste des entstandenen Nebenprodukts Triphenylmethan durch Waschen mit *n*-Pentan entfernt wurden, konnte elementaranalysenreines **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂ in Form hellbeiger Kristalle in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Ebenso lief die Synthese erfolgreich in Toluol-*d*₈ ab. Dazu wurde (Ph₃C)B(C₆F₅)₄ in Toluol-*d*₈ in Form eines roten Öls suspendiert und es kam zunächst über Nacht zur Entfärbung der vormals orangefarbenen Reaktionslösung. Das entstandene, bräunliche Öl stellte das Produkt dar, wurde von der überstehenden Lösung getrennt und anschließend in CD₂Cl₂ gelöst, woraufhin sich ebenfalls Kristalle der Zielverbindung **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂ bildeten.

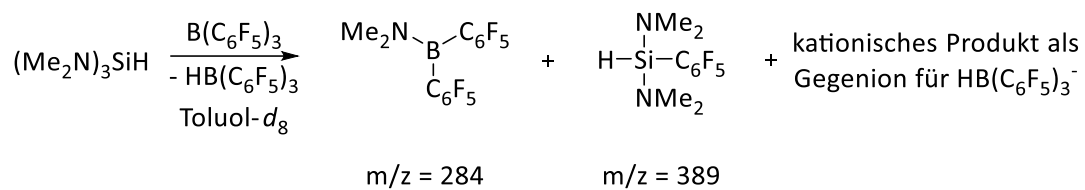
In Testversuchen stellte sich heraus, dass die Verwendung anderer Lösungsmittel wie Dichlormethan, THF, Acetonitril, Chlorbenzol oder Hexafluorbenzol für die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion

ausgehend von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ nicht zielführend ist, da das gewünschte Produkt $[\mathbf{1}]_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ entweder nicht gebildet wird, in Gegenwart vieler Nebenprodukte auftritt, von denen es nicht abgetrennt werden konnte, oder intermediär gebildet wird und weiter abreagiert.

3.1.2 Exkurs: Syntheseversuche von $[\mathbf{1}]$ bzw. $[\mathbf{1}]_2$

Umsetzungen mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$

Bei der Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hydridabstraktionsmittel für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ zeigte sich eine lösungsmittelabhängige Produktbildung und Reaktivität. In einem unabhängigen Experiment wurde die unerwünschte Dehydrierung einer CH_3 -Gruppe der Aminofunktion des Silans $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ durch die Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ausgeschlossen. Auch durch Erhitzen kommt es nicht zur Bildung von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



Schema 16: $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hydridabstraktionsmittel für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und entstehende Produkte in Toluol- d_8 .

Wird als Lösungsmittel Toluol- d_8 verwendet, zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung von drei borhaltigen Spezies mit Signalen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = +33.5$ ppm, welches dem Scrambling Produkt $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zugeordnet werden kann, bei $\delta(^{11}\text{B}) = -4.9$ ppm, welches dem Addukt von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und einem Amin, vermutlich der Aminofunktion des Silans oder Dimethylamin, zugeordnet werden kann, sowie bei $\delta(^{11}\text{B}) = -24.6$ ppm, welches $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ entspricht.

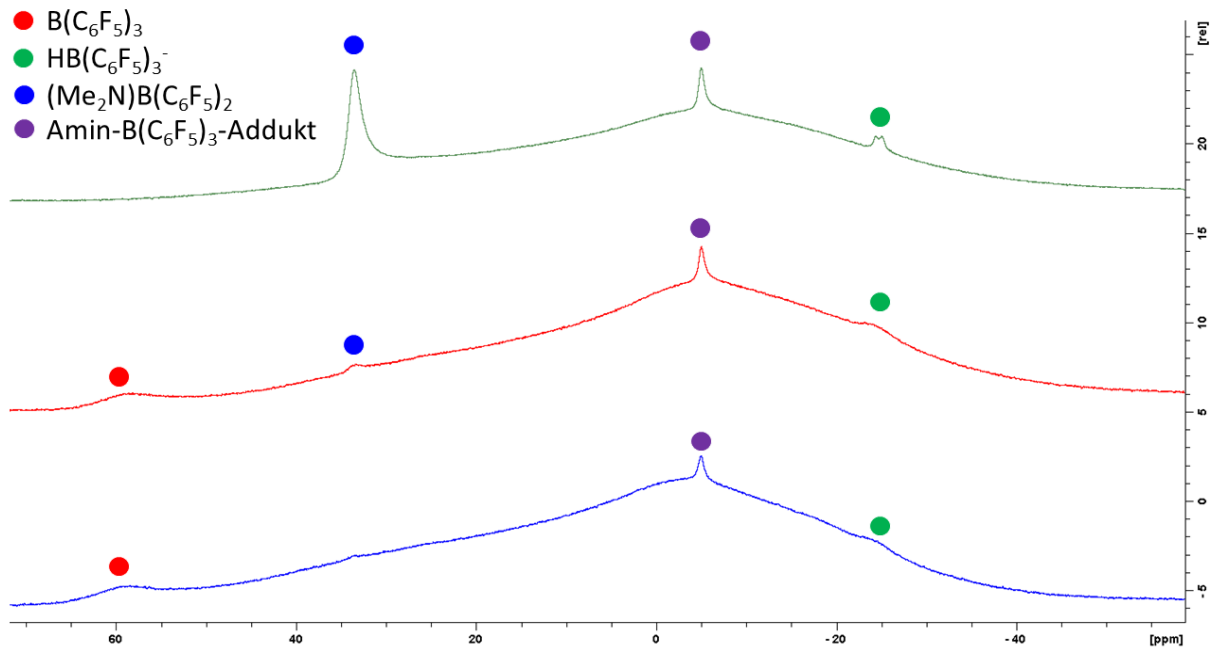


Abbildung 15: ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol- d_8 . Blau: 30 min bei RT, rot 12 h bei RT, grün 12 h bei 100°C .

Wird das Reaktionsgemisch auf 100°C für 48 h erhitzt, stellt das Scramblingprodukt die Hauptspezies dar. Die chemische Verschiebung von $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ deckt sich mit der literaturbekannten

Verschiebung von $(Et_2N)B(C_6F_5)_2$ mit $\delta(^{11}B) = +33.5$ ppm, ebenso liegt die chemische Verschiebung des $B(C_6F_5)_3$ -Aminaddukts im typischen Bereich.^[133,134] Eine interessante Beobachtung ist das Signal bei $\delta(^{29}Si) = -30.6$ ppm, welches nach dem Erhitzen auftritt. Diese siliziumhaltige Spezies weist ein Kreuzsignal zu einem hydridischen Wasserstoffatom im 1H -NMR-Spektrum bei $\delta(^1H) = 5.08$ ppm auf, was für eine Weiterreaktion des gebildeten $HB(C_6F_5)_3$ spricht. Das beobachtete Scrambling ist bei Aminosilanen nicht ungewöhnlich und wird beispielsweise auch beim Zusammengeben von Aminosilanen und Chlorsilanen häufig beobachtet. Mittels GCMS konnten die Scramblingprodukte bei $m/z = 284$ als $(F_5C_6)Si(NMe_2)_2H$ und bei $m/z = 389$ als $(Me_2N)B(C_6F_5)_2$ identifiziert werden. $B(C_6F_5)_3$ kann entweder an eine der Aminogruppen von $(Me_2N)_3SiH$ oder an das hydridische Wasserstoffatom koordinieren. Die Entstehung von $HB(C_6F_5)_3$ im ^{11}B -NMR-Spektrum weist auf die Koordination an das hydridische Wasserstoffatom wie in Abbildung 16 a hin.

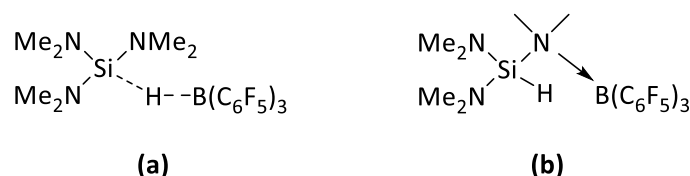
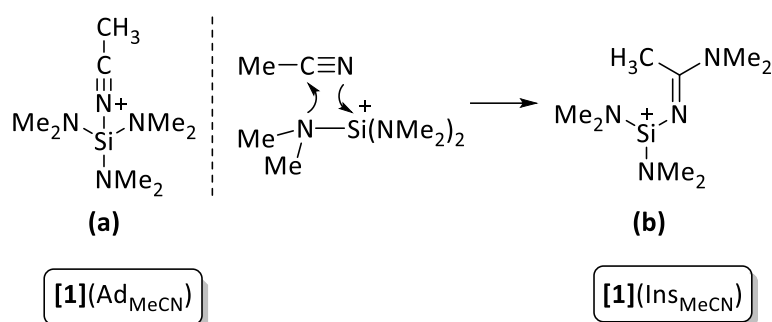


Abbildung 16: Mögliche Koordinationsstellen von $B(C_6F_5)_3$ an Trisdimethylaminosilan.

Das entstandene Scramblingprodukt $(C_6F_5)Si(NMe_2)_2H$, welches das hydridische Wasserstoffatom noch besitzt, zeigt jedoch, dass es teilweise ebenfalls zur Koordination an die Aminofunktion des Silans kommt (Abbildung 16 b), welches so leichter substituiert werden kann. Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, dass unter diesen Reaktionsbedingungen das gewünschte Produkt **[1]** $HB(C_6F_5)_3$ bzw. **[1]** $_2(HB(C_6F_5)_3)_2$ nicht oder nur intermediär gebildet wird und anschließend abreagiert. Dazu kommt es in Toluol- d_8 zu Substituentenscrambling, was die Reaktionsführung erschwert.

Um auszuschließen, dass das Scrambling der Substituenten auf das verwendete Lösungsmittel zurückzuführen ist, wurde Toluol- d_8 durch das koordinierende Lösungsmittel MeCN- d_3 ersetzt, welches das entstehende Silyliumion als Nitriliumion stabilisieren sollte. Wurden $B(C_6F_5)_3$ und $(Me_2N)_3SiH$ in MeCN- d_3 zur Reaktion gebracht, färbte sich die Lösung über Nacht neongelb. Im ^{11}B -NMR Spektrum konnte die Bildung des $B(C_6F_5)_3$ -Acetonitril-Addukts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -10$ ppm sowie als Hauptprodukt $HB(C_6F_5)_3$ bei $\delta = -24$ ppm beobachtet werden. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte, dass $(Me_2N)_3SiH$ vollständig verbraucht wurde und wies mehrere, neue Signale zwischen 3.0 und 3.5 ppm auf.



Schema 17: Nitriliumion (a) und Insertionsprodukt von MeCN (b) mit Tris-dimethylaminosilylium.

Zusammen mit dem LIFDI-Massenspektrum, welches ein Signal bei $m/z = 250$ zeigte, konnte geschlossen werden, dass es sich entweder um das zweifach von Acetonitril koordinierte Silyliumion **[1]**(Ad_{MeCN}) $_2$ oder das zweifache Acetonitril-Insertionsprodukt von **[1]**(Ins_{MeCN}) $_2$ handelt. Gegen die

erste Vermutung spricht zunächst die Sterik, welche die Koordination zweier Acetonitrilmoleküle am Siliziumatom des Silyliumions **[1]** verhindert. Ein weiterer Punkt, der dafür spricht, dass es nicht zur Adduktbildung des Silyliumions mit Acetonitril kam, ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welches für das symmetrische Addukt nur ein Singulett für alle Dimethylaminogruppen zeigen würde. Aufgrund dieser interessanten Beobachtung des Acetonitril-Insertionsprodukts **[1]**($\text{In}_{\text{SiMeCN}}$)_x beschäftigt sich 3.1.6 gesondert mit der Insertion von Nitrilen in Si-N-Bindungen verschiedener Aminosilane.

Umsetzungen mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$

Ausgehend von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ wurden ebenfalls Syntheseveruche für **[1]** mit verschiedenen Gegenionen unternommen. Dazu wurde das Chlorsilan $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit verschiedenen Chloridabstraktionsmitteln umgesetzt. COWLEY *et al.* konnten bereits zeigen, dass die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit AlCl_3 nicht die gewünschte Verbindung liefert. Es kam zu einer Lewisäure/Base-Adduktbildung von **[XIII]** und nicht zur Abstraktion des Chloratoms, wie in Abbildung 17 gezeigt wird.

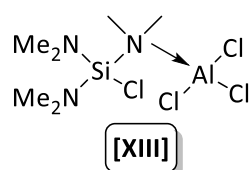


Abbildung 17: Lewisäure-Base-Addukt **[XIII]** von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ und AlCl_3 .

Auch mit der stärkeren Lewisäure GaCl_3 konnte keine Chloridabstraktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ herbeigeführt werden und das gewünschte Produkt **[1]** GaCl_4 herzustellen.

Es wurden ebenfalls Versuche mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ sowie $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ durchgeführt, welche in einer Salzmetathesereaktion das Chlorsilan $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ in das gewünschte Produkt **[1]** $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ überführen sollten. Es kam jedoch mit beiden verwendeten Salzen nicht zur Reaktion mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$.

$\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurde als stärkeres Chloridabstraktionsmittel ebenfalls getestet. Nach der *in situ* Herstellung aus Et_3SiH und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Toluol-*d*₈ wurde das entstandene, gelbliche Öl $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Chlorbenzol mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief jedoch unselektiv und es kam zur Bildung mehrerer, siliziumhaltiger Spezies mit chemischen Verschiebungen zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = +47$ bis -50 ppm.

Es kann aus den Beobachtungen der durchgeführten Reaktionen festgehalten werden, dass das gewünschte Silyliumion durch die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in *o*-Dichlorbenzol oder Toluol nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion erhalten werden kann, während auf allen anderen, getesteten Synthesewegen entweder keine oder eine unselektive Reaktion der Edukte zu beobachten war oder es zur Bildung unerwünschter Produkte auf den gewählten Synthesewegen kam.

3.1.3 **[1]** $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Festkörper, Lösung und Gasphase

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung wird in Abbildung 18 dargestellt und zeigt, dass im Festkörper zwei Einheiten $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ **[1]** *head-to-tail* dimerisieren und einen Si_2N_2 -Tetrazyklus **[1]**₂ bilden. Dieses Strukturmotiv ist analog zu der isoelektronischen Verbindung $\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_6$.^[135] Diese Beobachtung deckt sich mit der These von FRENKING *et al.*, die vermuteten, dass das Kation aufgrund seiner hohen Komplexierungsenergie nicht als freies Silyliumion **[1]** isoliert werden kann.^[105]

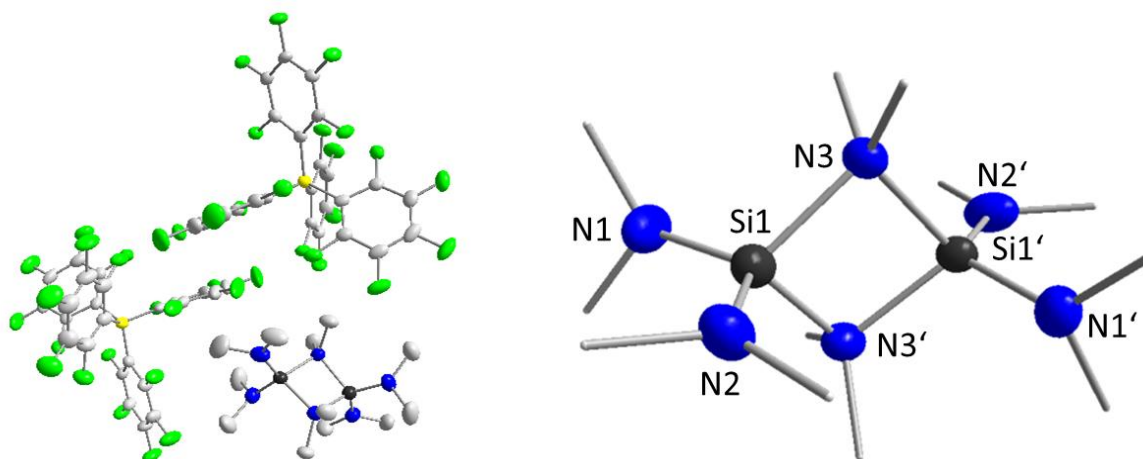


Abbildung 18: Festkörperstruktur von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ (links) und Struktur des Dikations $[1]_2$ im Ausschnitt (rechts). Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mit abgebildet. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Siliziumatome sind jeweils von zwei terminalen und zwei verbrückenden Dimethylaminogruppen koordiniert. Die Koordinationssphäre um die Siliziumatome gestaltet sich verzerrt-tetraedrisch und weisen N-Si-N-Bindungswinkel zwischen 116° ($N1_{\text{terminal}}/N2_{\text{terminal}}$), 113° ($N1_{\text{terminal}}/N5_{\text{verbrückend}}$) und 94° ($N5_{\text{verbrückend}}/N6_{\text{verbrückend}}$) auf. Die Ebenen $Si1-N5-Si2$ und $Si1-N6-Si2$ bilden einen Faltungswinkel von 16° . Der Si_2N_2 -Tetrazyklus weicht somit von einer planaren Geometrie ab. Eine vergleichende Übersicht der Si-N-Bindungslängen der erhaltenen und einer strukturell verwandten Verbindung ist in Tabelle 2 dargestellt. Die terminalen Si-N-Bindungslängen sind mit 1.65 \AA und 1.67 \AA signifikant kürzer als normale Si-N-Einfachbindungen, welche eine Bindungslänge von durchschnittlich 1.75 \AA aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die verbrückenden Si-N-Bindungen mit 1.87 und 1.85 \AA deutlich länger und ebenfalls länger als diejenige einer strukturell verwandten, doppelt protonierten Cyclodisilazanspezies **[XV]** mit 1.79 \AA . Diese Beobachtung belegt deutlich die Stabilisierung der positiven Ladung am Siliziumatom durch die Dimerisierung zu $[1]_2$.

Tabelle 2: Übersicht der Si-N-Bindungslängen des zweifach protonierten Cyclodisilazans **[XV]** und $[1]_2$ im Vergleich.

Bindungslänge	[XV]	$[1]_2$
Si-N _{terminal}	-	1.6701(3) / 1.6576(4) Å
Si-N _{verbrückend}	1.79 Å	1.8726(3) / 1.8690(3) Å
Valenzstrichformel		

Die Reinheit des erhaltenen Produkts $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ wurde durch NMR-Spektroskopie, ESI(+)-Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. In *o*-Difluorbenzol können im 1H -NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\delta = 3.65 \text{ ppm}$ und 3.14 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:2 beobachtet werden. Diese Beobachtung deutet auf zwei chemisch inäquivalente Arten von Dimethylaminogruppen hin und zeigt, dass **[1]** in Lösung ebenfalls als dimere Struktur $[1]_2$ vorliegt, wie in Abbildung 19 gezeigt wird. Die zugehörigen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum treten bei $\delta = 44.1 \text{ ppm}$ (verbrückend) und 37.4 ppm (terminal) auf.

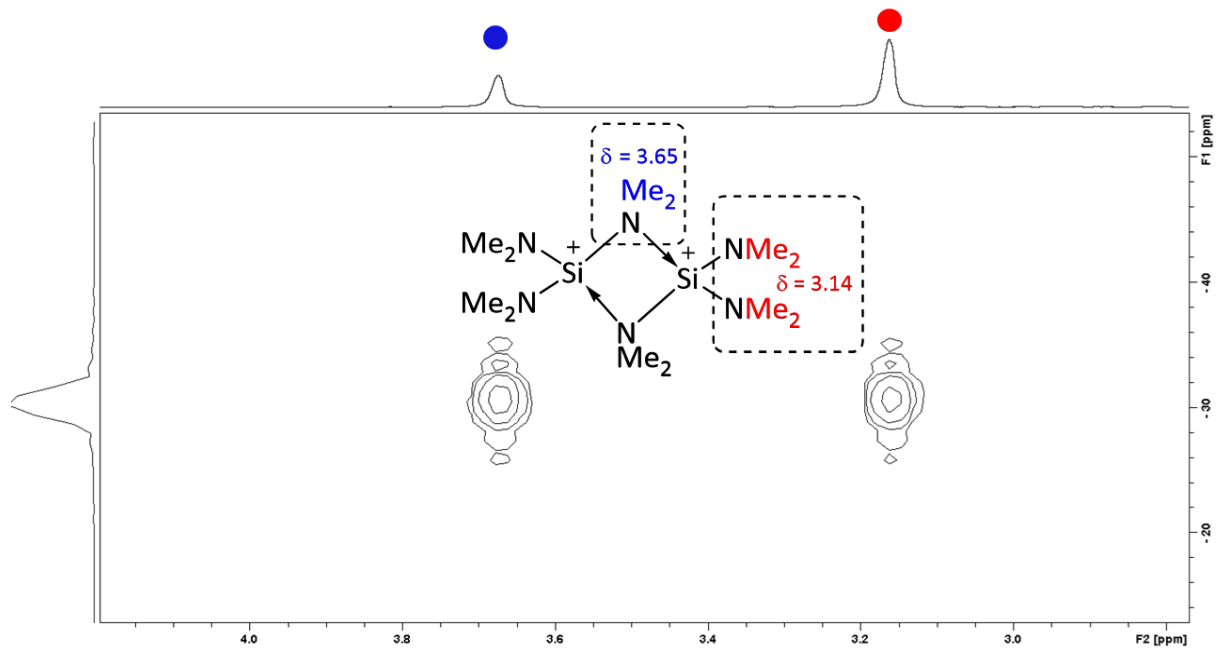


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol und Chemische Verschiebungen der chemisch nicht äquivalenten Dimethylaminogruppen im ^1H -NMR-Spektrum.

Beide Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen Kreuzsignale zu einer einzigen Siliziumspezies, welche ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.6$ ppm aufweist und mit der gemittelten, berechneten, chemischen Verschiebungen der dimeren Verbindung $[\mathbf{1}]_2$ von $\delta_{\text{calc}} = -31.25$ ppm und -35.9 ppm (PBE0/TZ2P in ADF) recht gut übereinstimmt. Die chemische Verschiebung der freien, monomeren Spezies $[\mathbf{1}]$ wurde von FRENKING mit $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +42.1$ ppm (IGLO (individual gauge for localized orbitals) method of KUTZELNIGG and SCHINDLER) und von GREB mit $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +28.7$ ppm (PBE0/TZ2P in ADF) berechnet,^[105] jedoch konnte eine derartige Spezies in Lösung nicht beobachtet werden. In der Literatur sind zwei experimentell bestimmte, chemische Verschiebungen für die Verbindung $[\mathbf{1}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.8$ ppm in C_6D_6 und mit -39.3 ppm in CD_2Cl_2 angegeben, jedoch schlossen die Autoren daraus, dass es sich bei der beobachteten Verbindung um das Wasseraddukt $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+$ handelt, dessen chemische Verschiebung mit $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = -20.8$ ppm berechnet wurde.^[105] Diese Interpretation wird jedoch durch die Beobachtung von zwei unterschiedlichen Arten von Me_2N -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ dieser Arbeit widerlegt, da das Wasseraddukt drei chemisch äquivalente Me_2N -Gruppen besitzt und somit im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Singulett aufweisen würde.

Für ein dreifach substituiertes, freies Silyliumion wie Me_3Si^+ liegt zum Vergleich die chemische Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 225.5$ ppm, diejenige für ein lösungsmittelkoordiniertes Silyliumion $\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluol})^+$ bei 92.3 ppm. In beiden Fällen ist ein weitaus mehr tieffeldverschobenes Signal im Vergleich zur chemischen Verschiebung der Silane zu beobachten. Bei $[\mathbf{1}]_2$ kommt es durch die Dimerisierung zu einer Stabilisierung der kationischen Siliziumatome, was sich in der beobachteten chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.6$ ppm deutlich zeigt. Sie liegt, wie die Verbrückung für $\text{KZ} = 4$ nahelegt, im typischen Bereich für ein tetrakoordiniertes Siliziumatom wie im Präkursorsilan $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -25.4$ ppm.^[136] Die erhaltene Verbindung $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ weist daher im Vergleich mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$, anders als bei aliphatisch substituierten Silanen und deren Silyliumionen, durch die Dimerisierung sogar eine Hochfeldverschiebung auf. Im ^{15}N -HMBC-Spektrum der Verbindung kann ein Kreuzsignal bei $\delta = 49.1$ ppm beobachtet werden, welches den terminalen Me_2N -Gruppen entspricht. Das Signal der Stickstoffatome der verbrückenden Me_2N -Gruppen ist im Spektrum nicht sichtbar. Die Signale des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ Gegenions liegen im erwarteten Bereich mit erwarteten Signallagen

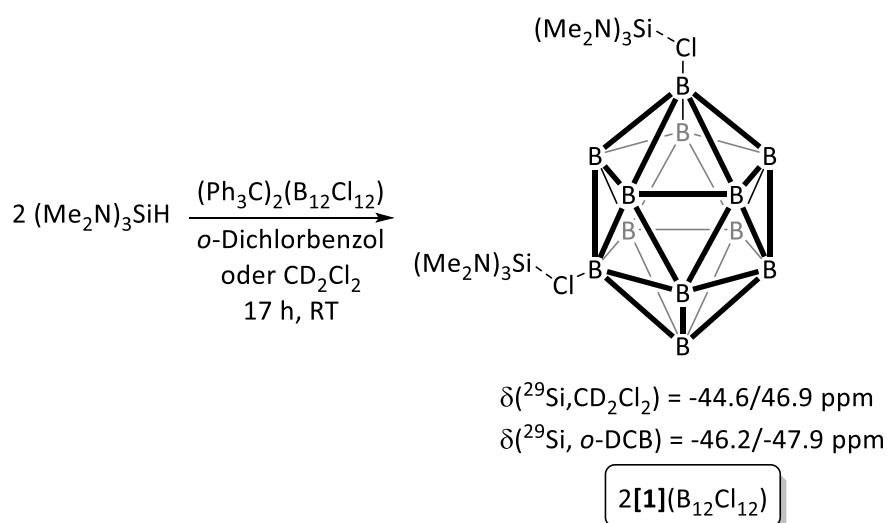
und -multiplizitäten. Die Elementaranalyse, die im Rahmen dieser Arbeit für die Verbindung erhalten wurde, stimmte sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Löslichkeit und Stabilität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$

Die Löslichkeit von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ ist in vielen, gängigen Lösungsmitteln mäßig, sobald die Verbindung einmal auskristallisiert ist. Die Verbindung kann in Hexafluorbenzol, Fluorbenzol, *o*-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Benzol, Toluol sowie sämtlichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur suspendiert bzw. in Dichlormethan teils gelöst werden. Mit THF kommt es spontan zur Reaktion. Als geeignetes Lösungsmittel, welches sowohl gute Löslichkeit als auch Langzeitstabilität gewährleistet, stellte sich *o*-Difluorbenzol heraus. Das Aminosilyliumion zeigt überraschend und völlig anders als andere, hochreaktive Vertreter seiner Substanzklasse, eine außergewöhnliche Stabilität gegenüber Luft. Nachdem die Verbindung in *o*-Difluorbenzol gelöst und für fünf Minuten der Atmosphäre ausgesetzt war, konnte neben hydrolysierten Spezies noch die unzersetzte Verbindung noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was auf eine gute Abschirmung des reaktiven Zentrums schließen lässt.

Syntheseversuche von $2[1](B_{12}Cl_{12})$

Monoanionische, halogenierte Carborate der allgemeinen Form $(CRB_{11}X_{11})^-$ werden bereits in vielen synthetischen Anwendungen als effektive, schwach koordinierende Anionen verwendet. Sie zeichnen sich sowohl durch chemische als auch thermische Robustheit aus, da ihre effektiven Ladungsdelokalisierung über das gesamte Gerüst erfolgt. Dieses Phänomen wird auch mit dem Begriff σ -Aromatizität oder dreidimensionale Aromatizität bezeichnet. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verbindungen mit derartigen Anionen häufig bessere Kristallisationseigenschaften als die Salze mit dem Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$ besitzen.^[137,138] Dagegen gelangten die zweifach anionischen, halogenierten Dodekaborate $(B_{12}X_{12})^-$, wie z. B. $(B_{12}Cl_{12})^{2-}$, erst in den letzten Jahren zurück in den Fokus der Forschung.^[139–141] Trotz unterschiedlicher Ladung beider Anionen wurde experimentell und theoretisch mittels IR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie Bindungslängen und -winkeln in erhaltenen Kristallstrukturen mit beiden Anionen bestätigt, dass die Basizität beider Spezies fast identisch ist. Ein Vorteil der Dodekaborate ist die einfachere und günstigere Herstellung im Vergleich zu Carboraten.



Schema 18: Reaktionsgleichung der Umsetzung von $(Me_2N)_3SiH$ mit $(Ph_3C)_2(B_{12}Cl_{12})$.

Aufgrund der höheren Gitterenthalpie weisen die Salze von Dodekaboraten jedoch normalerweise eine geringere Löslichkeit im Vergleich mit Carboratsalzen auf.^[142] Analog zur BCS-Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurden analog Testreaktionen des Silans mit dem Tritylsalz des zweiwertigen Perchlorododekaborats $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ durchgeführt, um den Einfluss der Struktur und der unterschiedlichen Ladung des gewählten Anions auf die Produktbildung zu untersuchen. $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ wurde dazu mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in einem Verhältnis von 2 zu 1 in *o*-Dichlorbenzol- d_4 und in CD_2Cl_2 nach Schema 18 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Da es sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in den verwendeten Lösungsmitteln um eine Suspension handelte, wurde das Reaktionsgemisch zum schnelleren Reaktionsfortschritt für 1 h im Ultraschallbad behandelt. In beiden Fällen entfärbte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von 17 h Reaktionszeit unter Bildung eines hellbeigen Niederschlags.

Obwohl keine zur Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle der gewünschten Zielverbindung $((\text{Me}_2\text{N})\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}) / 2[\mathbf{1}](\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ erhalten werden konnte, lassen sich aus der durchgeführten Analytik Rückschlüsse auf das entstandene Produkt ziehen. In Lösung liegen im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum Kreuzsignale bei $\delta = -46.2/-47.9\text{ ppm}$ in *o*-Dichlorbenzol- d_4 bzw. bei $\delta = -44.3/-46.9\text{ ppm}$ in CD_2Cl_2 vor.

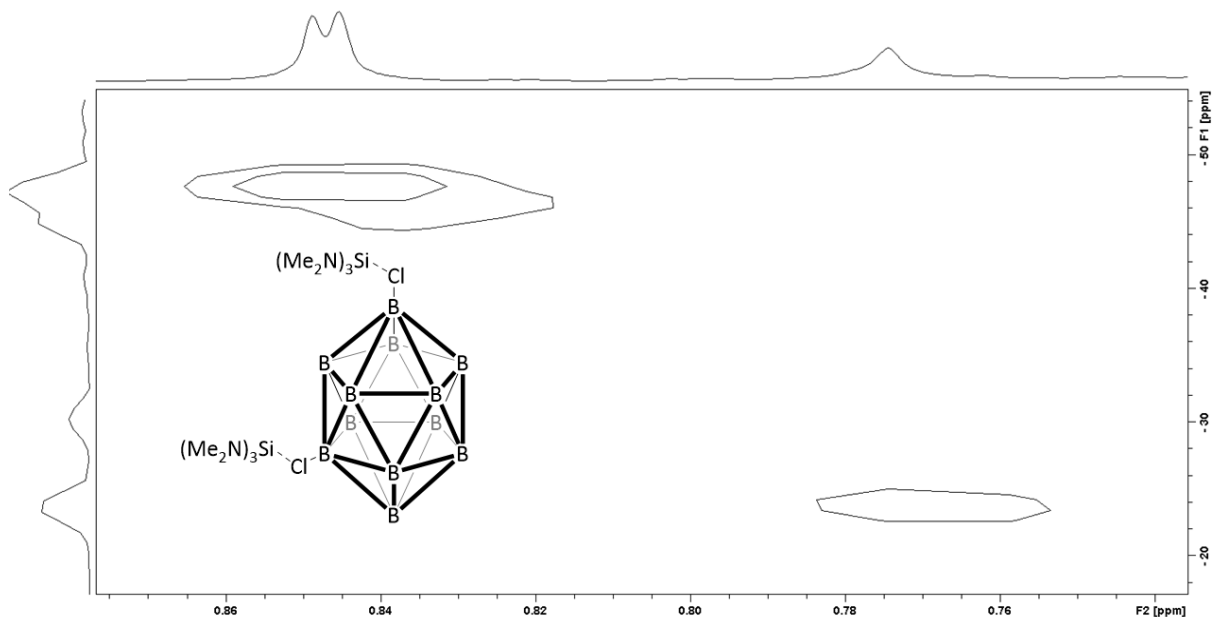


Abbildung 20: ^{29}Si -HMBC-Spektrum der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in *o*-Dichlorbenzol.

Die entstandenen Produktspezies weisen kein hydridisches Wasserstoffatom auf, was für eine erfolgreiche Dehydrierung des Silans durch Ph_3C^+ spricht. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum weisen darauf hin, dass es sich bei den entstandenen Produkten um tetrasubstituierte Siliziumverbindungen handeln muss.^[136] Wie aus der literaturbekannten Kristallstruktur der analogen Verbindung $(\text{Et}_3\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in Abbildung 21 a hervorgeht, nehmen die Silyliumionen mit Substituenten von geringem, sterischen Anspruch wie Methyl oder Ethyl **[XVI]** üblicherweise eine 1,12- oder *trans*-Position zueinander ein, um die elektrostatische Abstoßung der zwei elektropositiven Siliziumatome zu minimieren. Die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Substituenten wie Isopropyl führt dagegen zu einer 1,7-Koordination **[XVII]**.^[142] Als Referenz wird im ^{29}Si -NMR-Spektrum der symmetrischen Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = +118\text{ ppm}$ beobachtet, während die in dieser Arbeit synthetisierte Verbindung $2[\mathbf{1}](\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ zwei Signale aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die

beiden Silyliumionen $(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}^+$ nicht symmetrisch in 1,12-, sondern, wie im Fall von $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in 1,7-Position an die Chloratome des Anions koordinieren (Abbildung 21 b und c).^[142]

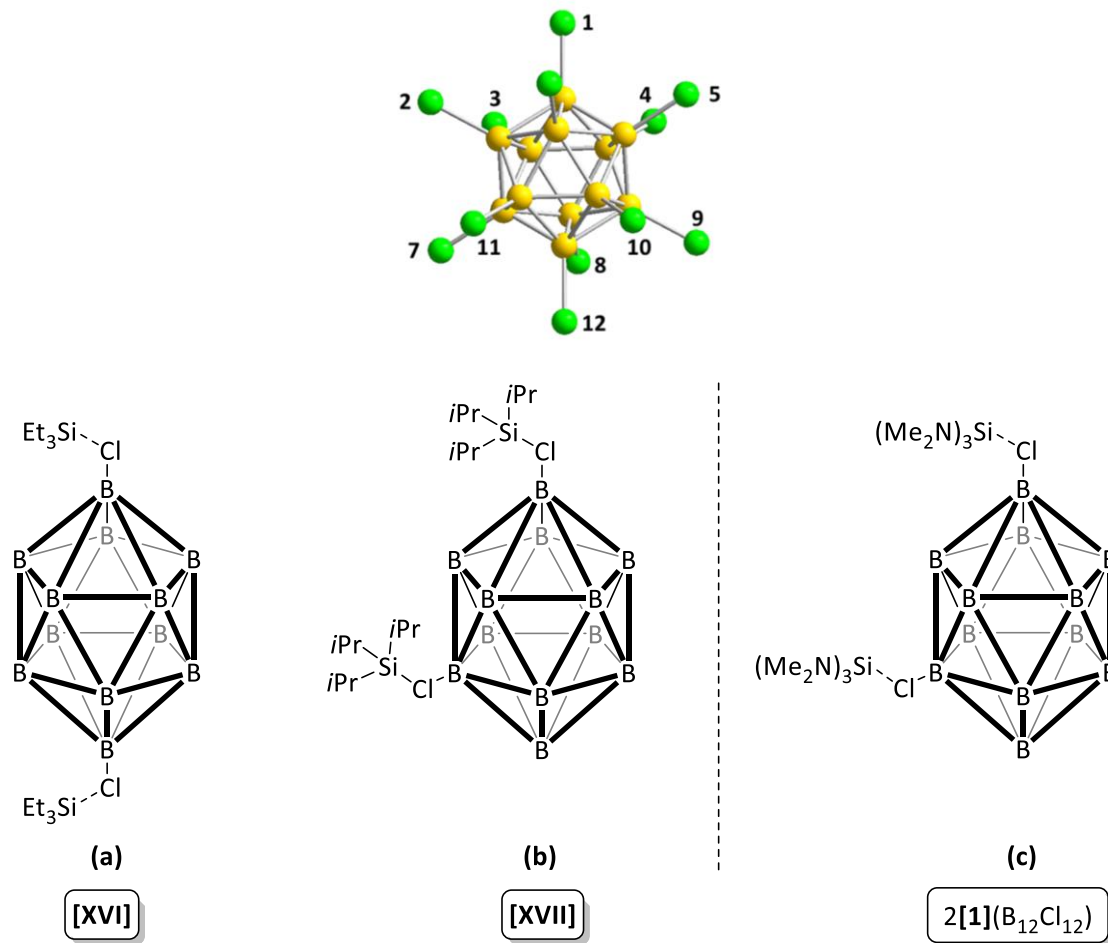


Abbildung 21: Nummerierung der Koordinationsstellen der Chloratome in $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ (oben) und Vergleich der literaturbekannten Strukturformeln von $1,12\text{-(Et}_3\text{Si)}_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ [XVI] (a) und $1,7\text{-(}i\text{Pr}_3\text{Si)}_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ [XVII] (b) mit der Strukturformel des möglichen Produkts $1,7\text{-}2[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}](\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ (c).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist nur ein einziges Singulett bei $\delta = -13.6$ ppm zu erkennen. Dieses kann dem $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ -Anion zugeordnet werden und weicht leicht von der chemischen Verschiebung des Anions im entsprechenden Tritylsalz von $\delta = -12.0$ ppm ab. Da $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ eine sehr ähnliche Basizität zu *o*-Dichlorbenzol besitzt, ist theoretisch die Bildung des Chloroniumions $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{dichlorbenzol})^+$ denkbar. Die ähnliche Linienform und -breite sowie die fast identischen, chemischen Verschiebungen des Hauptprodukts in *o*-Dichlorbenzol als auch in CD_2Cl_2 widersprechen jedoch dieser Vermutung. Dennoch kommt es bei der Umsetzung in *o*-Dichlorbenzol zur Bildung einer Spezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -23.7$ ppm, deren zugehöriges ^1H -NMR-Signal im COSY-NMR-Spektrum eine Kopplung zu den aromatischen Lösungsmittelsignalen aufweist. Daher kann vermutet werden, dass es zum Teil ebenfalls zur Koordination von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ an *o*-Dichlorbenzol kommt. Außerdem kann festgehalten werden, dass es, im Gegensatz zu der Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Gegenion, in Lösung nicht zur Ausbildung des Dikations $[\mathbf{1}]_2$ kommt, welches an den zuvor beschriebenen, charakteristischen Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen wäre.

Der entstandene hellbeige Niederschlag konnte in gängigen Lösungsmitteln nicht in Lösung gebracht werden, daher ist es unklar, ob es sich um dieselbe Verbindung wie in Lösung handelt. Die beobachtete Schwerlöslichkeit der Verbindung durch die hohe Gitterenthalpie ist beispielsweise auch für die

ähnliche Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ bekannt, welche sich nur in flüssigem SO_2 löst.^[142] Daher wurden die unlöslichen Feststoffe getrocknet und mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Im Vergleich mit der Literatur konnten die charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 1028 \text{ cm}^{-1}$ und 533 cm^{-1} aus der Reaktion in CD_2Cl_2 bzw. $\tilde{\nu} = 535 \text{ cm}^{-1}$ und 1025 cm^{-1} aus der Reaktion in *o*-Dichlorbenzol dem $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ -Anion zugeordnet werden. Für das zugehörige Kation können Vergleichswerte für ähnliche Si-N-Verbindungen herangezogen werden, deren symmetrische Si-N-Valenzschwingung zwischen 500 und 600 und die antisymmetrische Valenzschwingung zwischen 900 und 1000 auftritt, wobei die letztgenannte Schwingung IR-aktiv ist. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 950$ kann somit der asymmetrischen Si-N-Valenzschwingung zugeordnet werden und bekräftigt auch für den Feststoff die Entstehung des gewünschten Produkts.^[143]

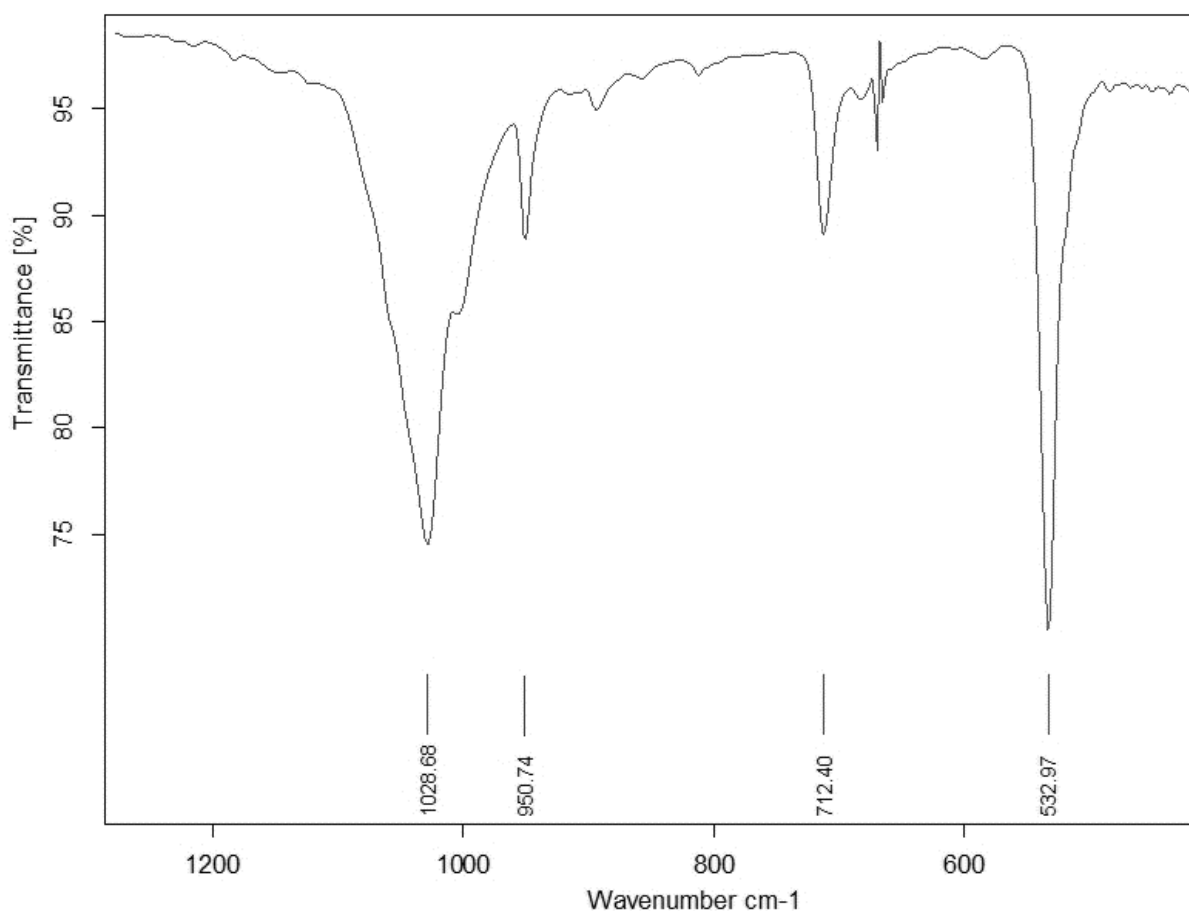


Abbildung 22: IR-Spektrum des in CD_2Cl_2 unlöslichen Feststoffs mit den charakteristischen Banden für $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ bei 1028 und 533 cm^{-1} .

Bildungsmechanismus der dimeren Verbindung $[\mathbf{1}]_2$

Um den Bildungsmechanismus von $[\mathbf{1}]_2$ zu untersuchen, wurden $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ im Verhältnis 2:1 in *o*-Dichlorbenzol nach Schema 19 zur Reaktion gebracht. So sollte das Intermediat gezielt dargestellt werden, welches sich durch nur einfache Dehydrierung bildet. Bei aliphatisch substituierten Silanen, bei welchen das hydridische Wasserstoffatom am Siliziumatom die elektronenreichste Stelle des Moleküls darstellt, bildet sich eine hydridverbrückte Silyliumspezies aus dem entstandenen Silyliumion und einem Silanmolekül, falls kein stärkeres Nukleophil zugegen ist (Abbildung 23 a). Bei Aminosilanen bestehen theoretisch zwei Möglichkeiten zur Koordination für das Aminosilyliumion an das Aminosilan, und zwar entweder an das hydridische Wasserstoffatom oder eine Aminofunktion (Abbildung 23 b), falls diese elektronenreicher als das hydridische

Wasserstoffatom ist. Durch die Koordination an die Aminogruppe, statt an das hydridische Wasserstoffatom, ist das Intermediat bereits präorganisiert für die Bildung des Si₂N₂-Tetrazyklus nach der zweiten Hydridabstraktion durch Ph₃C⁺. Da die dimere Verbindung **[1]**₂ zwei verbrückende Dimethylaminogruppen besitzt, ist diese Möglichkeit für das Intermediat (b) in Rot wahrscheinlicher.

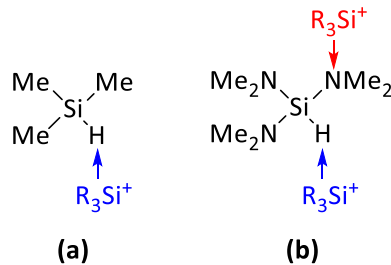


Abbildung 23: Mögliche Koordinationsstellen eines Silyliumions an ein Hydrosilan (a) und an ein Aminohydrosilan (b).

Im ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum werden drei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta = -19.9$ ppm (Si-H), -28.3 ppm und -32.0 ppm beobachtet (Abbildung 24). Für die zugehörigen Verbindungen zu den beobachteten Signalen gibt es zwei mögliche Erklärungen. Es liegt die Vermutung nahe, dass es bei der einfachen Dehydrierung zur Bildung eines aminoverbrückten Intermediats kommt, wie in Schema 19 b gezeigt. Mittels PBE0/TZ2P in ADF wurden für das verbrückende Intermediat $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.1$ ppm für Si-H und $\delta(^{29}\text{Si}) = -32.4$ ppm für das aminosubstituierte Siliziumatom ermittelt. Signale in diesem Bereich sind vorhanden, decken sich jedoch nicht mit den theoretisch postulierten Verschiebungen für die verschiedenen Siliziumatome des Moleküls.

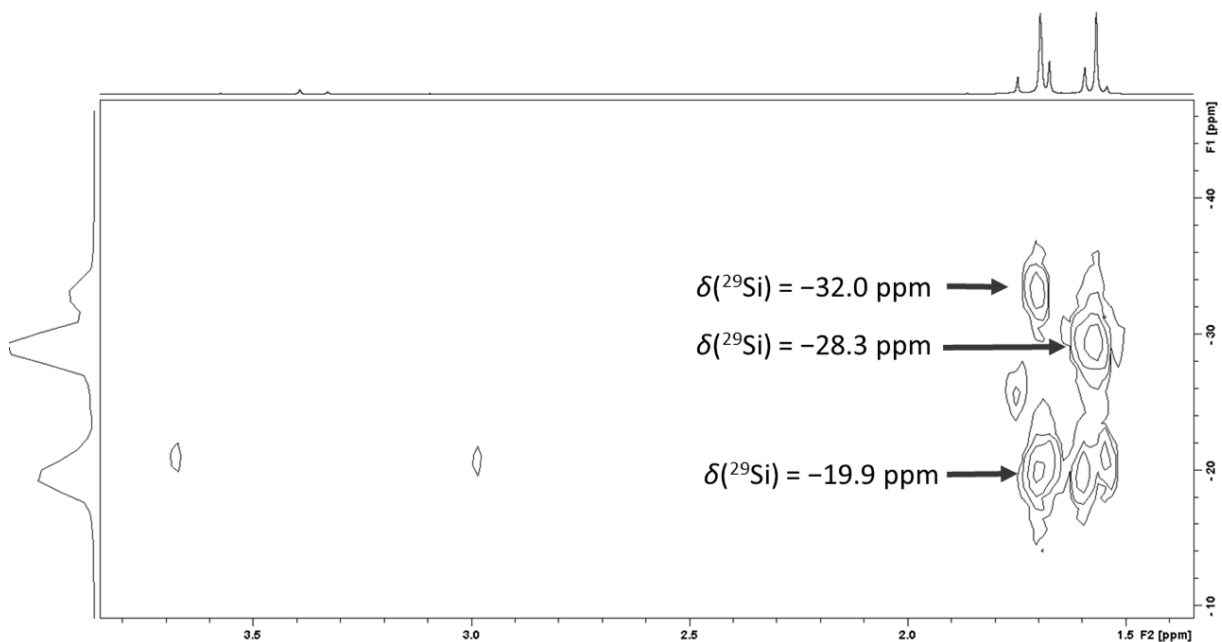


Abbildung 24: ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum aus der Umsetzung von (Me₂N)₃SiH und (Ph₃C)B(C₆F₅)₄ im Verhältnis 2:1 in *o*-Dichlorbenzol.

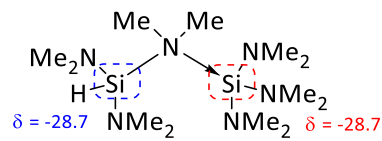
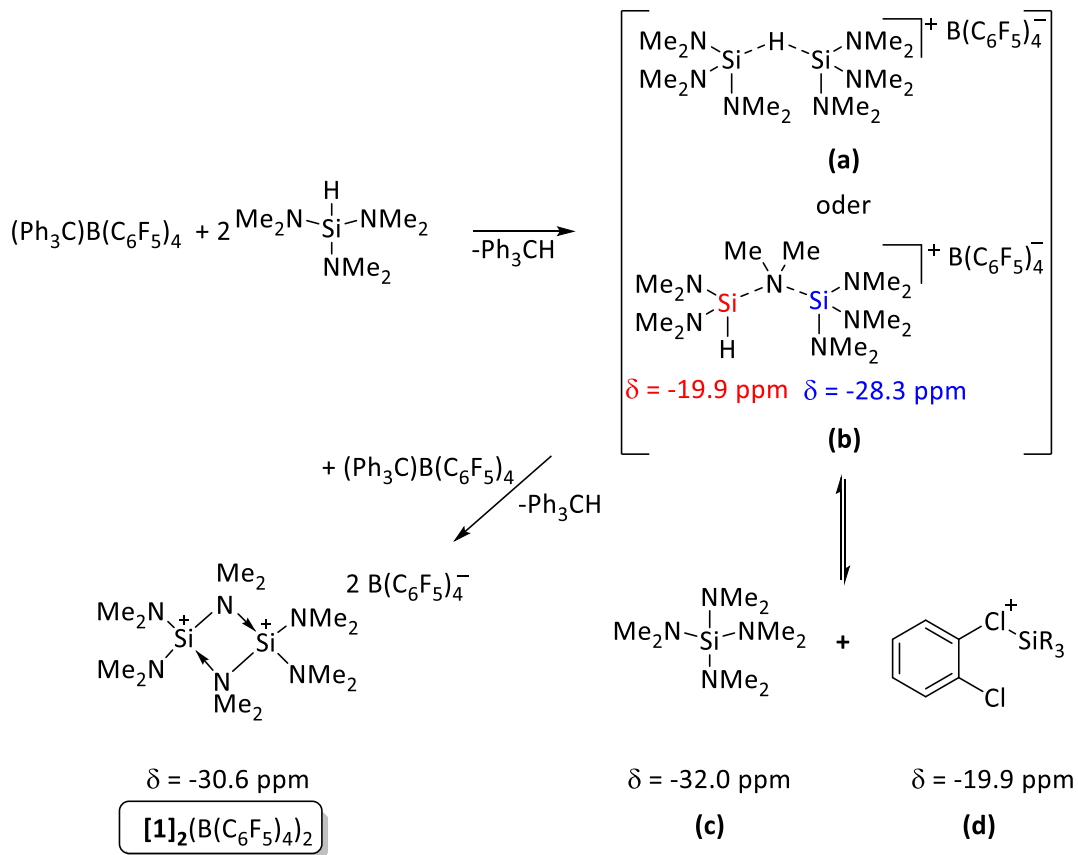


Abbildung 25: Aminoverbrücktes Intermediat und berechnete, chemische Verschiebungen der Siliziumatome im ^{29}Si -NMR-Spektrum

So liegt die chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.3$ ppm demnach für das ausschließlich aminosubstituierte Siliziumatom vor, während das Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.9$ ppm zu dem Siliziumatom gehört, welches sowohl die Amino- als auch den Hydridosubstituenten trägt. Die Entstehung von $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ (c) mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -32.0$ ppm ist auf Substituentenscrambling als unerwünschte Nebenreaktion zurückzuführen. Dagegen spricht, dass die Integrale der erhaltenen Verbindungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht mit dieser Annahme kongruent ist, da das Intermediat zwei Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum aufweisen sollte, von welchen das eine zu zwei Signalen und das andere zu einem Signal im ^1H -NMR-Spektrum koppelt.



Schema 19: Strukturvorschläge für das verbrückendes Intermediat (a, b) und mögliche Produktbildung aus der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ im Verhältnis 2:1 (c, d).

Zum anderen wäre die Bildung der in Schema 19 d gezeigten Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}^+$ ebenfalls plausibel. Das Signal bei -19.9 ppm weist ein Kreuzsignal zu einem hydridischen Wasserstoffatom auf und die Dissoziation von Intermediat (b) würde die Bildung von $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ (c) mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -32.0$ ppm erklären, da die Substituentenmigration der Dimethylaminogruppe wahrscheinlicher ist als die des Hydridosubstituenten (Schema 19 c), jedoch keinen Aufschluss über die entstandene Verbindung mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.3$ ppm geben. Wird die Reaktion in *o*-Dichlorbenzol durchgeführt, treten im ^1H -COSY-

NMR-Spektrum Kreuzsignale der Verbindung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.9$ ppm zu den Lösungsmittelsignalen auf, was die Vermutung nahelegt, dass sich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}^+$ über die Koordination an das Lösungsmittel stabilisiert, wie Schema 19 d veranschaulicht.

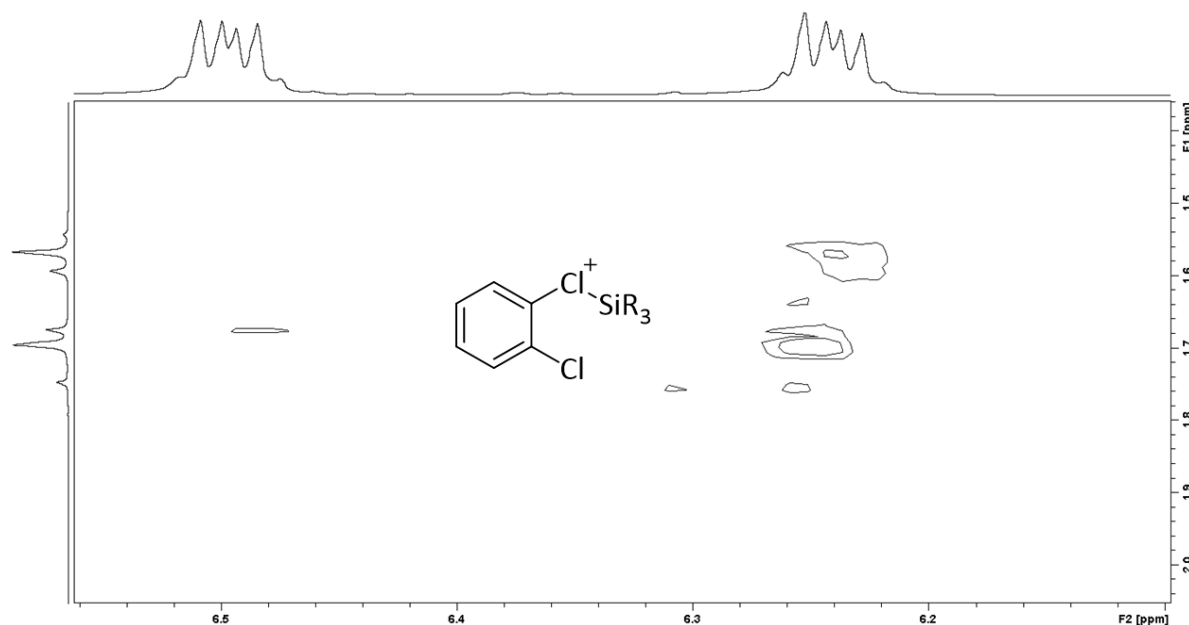


Abbildung 26: ^1H -COSY-NMR-Spektrum aus der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ im Verhältnis 2:1 in *o*-Dichlorbenzol. R = $-\text{NMe}_2$ / H.

Ebenso konnte bei der Verwendung von CD_2Cl_2 statt *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel das gleiche Produktspektrum erhalten werden. Diese Beobachtung schwächt die Vermutung der Stabilisierung von gebildetem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}^+$ über die Koordination an das Lösungsmittel, da *o*-Dichlorbenzol eine ausreichende Stabilität gegenüber dem Silyliumion aufweist, CD_2Cl_2 jedoch zur Zersetzung neigen sollte. Dazu widerspricht die Lösungsmittelabhängigkeit von monomeren, lösungsmittelstabilisierten Silyliumionen der gleichbleibenden, chemischen Verschiebung der Siliziumverbindung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.9$ ppm in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Entstehung der dikationischen Verbindung $[\mathbf{1}]_2$ wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$

Da bei aliphatisch substituierten Silyliumionen, wie im Kenntnisstand erläutert, die Wahl des Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ besitzt, wurde dies für die vorliegende Verbindung $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ ebenfalls überprüft. Verglichen mit der chemischen Verschiebung in reinem *o*-Difluorbenzol bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.6$ ppm kann die Lage des Signals in einem 1:1-Gemisch aus *o*-Difluorbenzol und denen in Tabelle 3 aufgeführten Lösungsmitteln um 1 bis 2 ppm beeinflusst werden, jedoch bleibt die dimere Struktur von $[\mathbf{1}]_2$ bei allen in Tabelle 3 aufgeführten Lösungsmitteln stets erhalten. Auch in den ^1H -NMR-Spektren zeigen sich leichte Änderungen der chemischen Verschiebung von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass durch die Dimerisierung einerseits die kationischen Siliziumatome intramolekular abgesättigt und damit stabilisiert werden und andererseits der Elektronenmangel von $[\mathbf{1}]$ nicht durch zugesetzte, schwach basische Lösungsmittelmoleküle zur Stabilisierung ausgeglichen werden kann, sondern über ein zweites Äquivalent $[\mathbf{1}]$. Im Gegensatz zu der beobachteten Festkörperstruktur und der Verbindung in Lösung wies das Isotopenmuster in einer Untersuchung mittels ESI(+)-Massenspektrometrie darauf hin, dass die Spezies in der Gasphase als monomeres Kation $[\mathbf{1}]$ mit $m/z = 160.13$ vorliegt.

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen δ von **[1]**₂(B(C₆F₅)₄)₂ im ¹H- und ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Das Verhältnis von *o*-Difluorbenzol zum beigemischten Lösungsmittel beträgt 1:1.

Verwendete Lösungsmittel	$\delta(^1\text{H})$ / ppm	$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm
<i>o</i> -Difluorbenzol + Benzol	3.11, 2.79	-32.2
<i>o</i> -Difluorbenzol + Toluol	3.21, 2.85	-31.3
<i>o</i> -Difluorbenzol + Fluorbenzol	3.44, 2.98	-31.8
<i>o</i> -Difluorbenzol + Dichlormethan	3.45, 2.9	-31.4
<i>o</i> -Difluorbenzol	3.65, 3.14	-30.6

Theoretische Betrachtung der Dimerisierung von **[1]** zu **[1]**₂

Um die experimentell erhaltenen Ergebnisse zu unterstützen, wurden die Faktoren, welche zur Dimerisierung von **[1]** beitragen, mittels theoretischer Methoden bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in dieser Arbeit kurz vorgestellt, die verwendeten Methoden und detaillierte Beschreibung können aus der entsprechenden Publikation und den zugehörigen *supporting information* entnommen werden.^[144]

Zunächst wurden die jeweiligen Assoziationsenthalpien und freien Energien bestimmt (DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ). Im Vakuum ist der Dimerisierungsprozess von **[1]** mit $\Delta H = +111 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G = 181 \text{ kJ mol}^{-1}$ nicht begünstigt. Werden dagegen Solvatationseffekte berücksichtigt (*o*-Dichlorbenzol, $\epsilon = 9.93$, 20°C, COSMO-RS),^[145] ist die Dimerisierung von **[1]** mit $\Delta H_{\text{solv}} = -104 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G_{\text{solv}} = -35 \text{ kJ/mol}$ deutlich favorisiert.

EDA (Energy Decomposition Analysis) wurde herangezogen, um den prozentualen Anteil von Pauli Repulsion (ΔE_{Pauli}), Dispersions- (ΔE_{Disp}), Orbital- ($\Delta E_{\text{Orbital}}$) und elektrostatischen Wechselwirkungen ($\Delta E_{\text{elektrostatisch}}$) an der Gesamtwechselwirkungsenergie (ΔE_{int}) zu bestimmen. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, liegen für zwei kationische *closed-shell* Monomere **[1]**, welche miteinander in Wechselwirkung treten, 54.2 % attraktive Orbitalwechselwirkung und 5.5 % Dispersionswechselwirkungen vor.

Tabelle 4: Mittels EDA bestimmte Energien in kcal/mol (BP86-D3/TZ2P). Der Anteil der bestimmten Energien an der Gesamtwechselwirkungsenergie ist in Klammern angegeben.

Wechselwirkung	(Me ₂ N) ₃ Si ⁺ / [1]	Me ₂ NCH ₂ SiF ₃ / [XVIII]	Me ₂ NSiH ₂ Cl / [XIX]
ΔE_{int}	-257.6	-56.8	-33.7
ΔE_{Pauli}	1707.5	180.8	173.4
$\Delta E_{\text{elektrostatisch}}$	-793 (40.4 %)	-136.8 (57.5 %)	-117.7 (56.9 %)
$\Delta E_{\text{Orbital}}$	-1065.0 (54.2 %)	-86.0 (36.2 %)	-79.9 (38.6 %)
ΔE_{Disp}	-107.07 (5.5 %)	-14.9 (6.3 %)	-9.3 (4.5 %)
ΔE_{prep}	163.0	46.8	28.4
$E_{\text{Assoziation}}$	68.5	-10.1	-5.3

Obwohl die Verbindung **[1]₂** dikationischen Charakter aufweist, beträgt der Anteil attraktiver, elektrostatischer Wechselwirkungen noch 40.4 %. Diese Beobachtung steht im Kontrast zu der Dimerisierung neutraler Aminosilane wie F₃Si(CH₂NMe₂) **[XVIII]** und Me₂NSiH₂Cl **[XIX]**, bei welchen der elektrostatische Anteil an der Gesamtwechselwirkungsenergie durchschnittlich etwa 57 % und der Anteil an Orbital- und Dispersionswechselwirkungen etwa 40 % beträgt.^[14] Die Vergleichswerte der einzelnen Energien sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Ladungsdichteverteilung wurde mittels ETS-NOCV-Analyse (Extended Transition State kombiniert mit Natural Orbitals for Chemical Valence) durchgeführt. Dazu wurde die Dimerstruktur in zwei *closed-shell* Einheiten getrennt und die Orbitale, welche hauptsächlich zur Dimerisierung beitragen, daraus ermittelt (BP86-D3/TZ2P// PW6B95/def2-TZVPP).

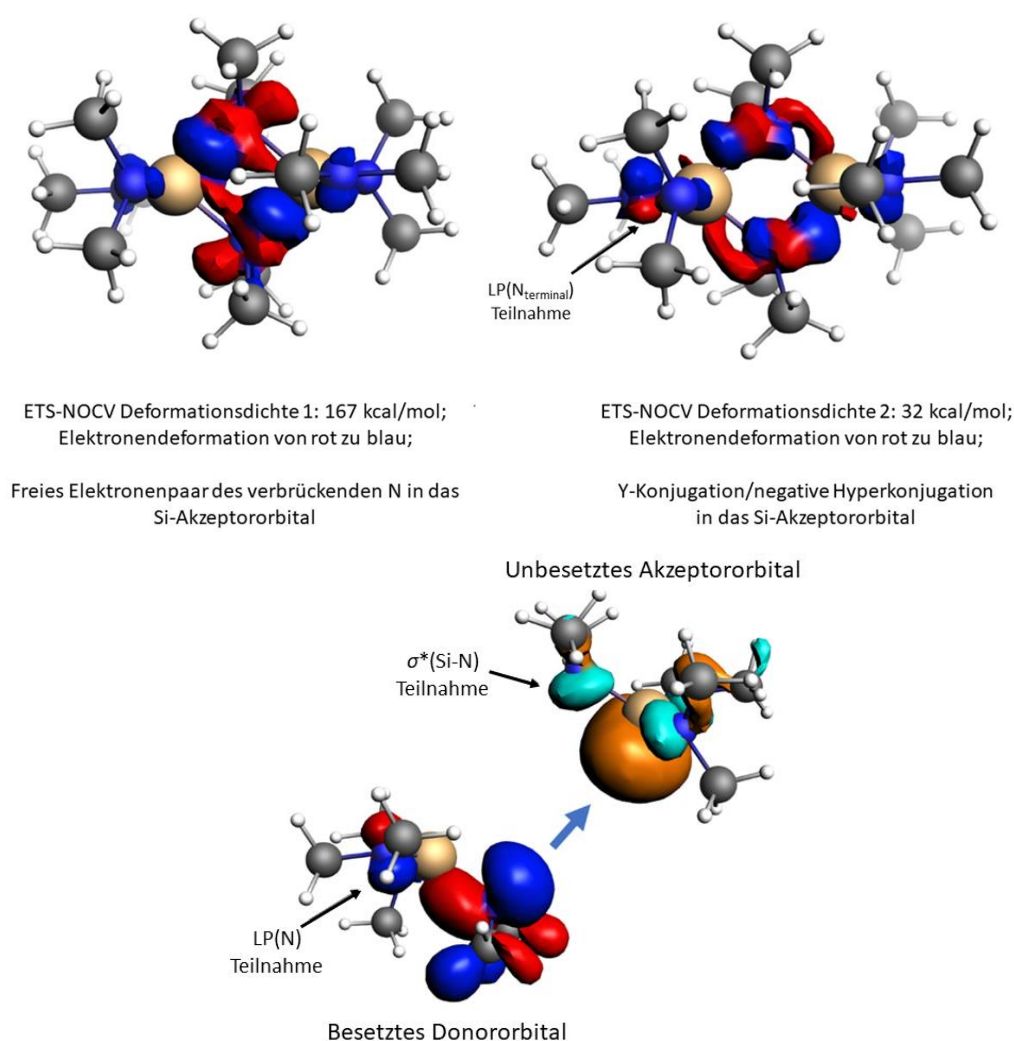


Abbildung 27: Aus der ETS-NOCV-Analyse abgeleitete Deformationspfade von **[1]₂** (rot = Ladungsverringern, blau = Ladungsakkumulation) mit den zugehörigen besetzten und unbesetzten Fragmentmolekülorbitalen. Isooberflächenwerte für FMOs: 0.05; für NOCV: 0.003 au.

Wie in Abbildung 27 veranschaulicht, spielt die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar der verbrückenden Stickstoffatome und dem p_z -artigen $\sigma^*_{\text{Si-N}}$ -Akzeptororbital am Siliziumatom die bedeutendste Rolle (ETS-NOCV1). Der zweitgrößte Anteil wird von den freien Elektronenpaaren der terminalen Stickstoffatome beigetragen (ETS-NOCV2). Obwohl die Dimerisierung der monomeren Einheiten von **[1]** wegen der vorhandenen π -Stabilisierung verringert sein sollte, fördern die drei

Aminogruppen den Prozess gleichzeitig durch γ -Konjugation ($n_N \rightarrow \pi^*_{Si-N}$) und negative Hyperkonjugation ($n_N \rightarrow \sigma^*_{Si-N}$). Dies könnte einen weiteren Grund für die höhere Basizität des Silaguanidins im Vergleich mit dem Guanidin darstellen.^[146]

Exkurs: Gezielte Synthese und Charakterisierung des Silylium-Dimethylaminaddukts **[1]***HNMe₂

Wie in Abbildung 28 gezeigt wird, konnten aus den Reaktionslösungen verschiedener Ansätze Kristalle, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Statt der gewünschten Verbindungen wurden aus der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion der Tritylsalze der jeweiligen WCAs und (Me₂N)₃SiH, vermutlich durch die Anwesenheit von Wasserspuren, die Verbindung (**[1]***HNMe₂)₂(B₁₂Cl₁₂) und die analoge Verbindung (**[1]***HNMe₂)B(C₆F₅)₄ erhalten. Das Kation **[1]***HNMe₂ konnte neben der erhaltenen Kristallstruktur mittels NMR-Spektroskopie und LIFDI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die Herkunft der Protonen zur Bildung des Addukts wird in 3.1.6 gesondert erläutert. Das strukturell ähnliche Wasseraddukt einer Silyliumverbindung tBu₃Si(OH₂)⁺ ist literaturbekannt.^[147]

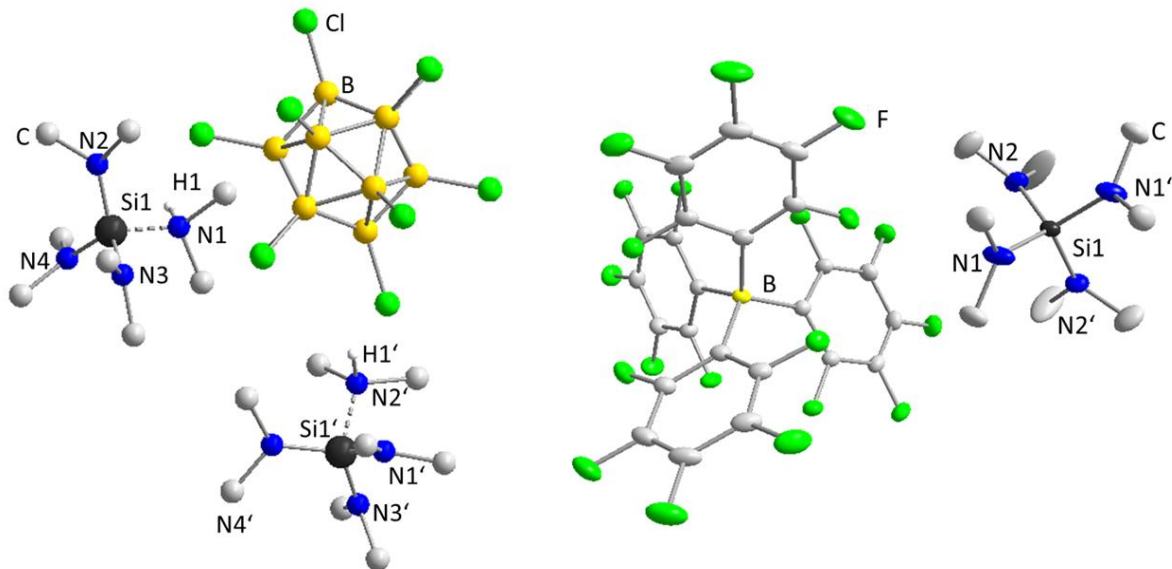


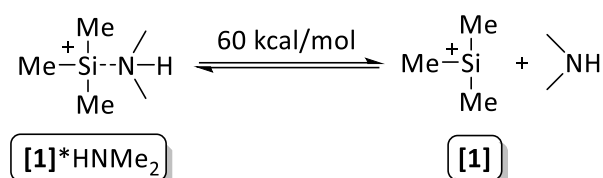
Abbildung 28: Kristallstruktur von (**[1]***HNMe₂)₂(B₁₂Cl₁₂) (links) und (**[1]***HNMe₂)B(C₆F₅)₄ (rechts). Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Nicht relevante Wasserstoffatome und in der Zelle enthaltene Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Es war bei (**[1]***HNMe₂)₂(B₁₂Cl₁₂) möglich, die Protonen beider enthaltenen Kationen in der Kristallstruktur zu lokalisieren, während bei (**[1]***HNMe₂)B(C₆F₅)₄ nur die Ladungsneutralität der Verbindung sowie die verlängerte Si-N-Bindung der protonierten Aminofunktion Aufschluss über die Protonierung gab. Die Qualität der Einkristalle von (**[1]***HNMe₂)B(C₆F₅)₄ war ausreichend für die Bestimmung der Konnektivität der Atome, jedoch nicht für die Diskussion von Bindungslängen und –winkeln, daher können die in Tabelle 5 aufgeführten Werte nur als Tendenz verstanden werden und dienen nicht als sichere Diskussionsgrundlage. Für (**[1]***HNMe₂)₂(B₁₂Cl₁₂) ist die Si-N-Bindung der Aminogruppe, welche das Proton trägt, mit 1.90 Å im Vergleich zu den übrigen Si-N-Bindungen mit 1.68 Å stark elongiert und ebenfalls länger als typische Si-N-Einfachbindungen mit 1.74 Å.

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter und Analytik von $([1]^*\text{HNMe}_2)_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ und $([1]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ im Vergleich. Die Bindungslängen für $([1]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ sind aufgrund der Qualität der Kristallstruktur nur als Tendenzen zu verstehen.

	$([1]^*\text{HNMe}_2)_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$	$([1]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$
Si1-N1-Bindungen / Å	1.67-1.68	1.68
Protonierte Si1-N-Bindung / Å	1.90	1.77
$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm in CD_2Cl_2	-30.4	-30.9
LIFDI m/z	205.2	205.2

Statt bei $[1]^*\text{HNMe}_2$ von protoniertem $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ zu sprechen, trifft eher die Bezeichnung als Dimethylaminaddukt des tris-Dimethylaminosilyliumions zu. Wie die Festkörperstrukturen in Abbildung 28 zeigen, ist das Dimethylaminmolekül so stark an das Silyliumion gebunden, dass es nicht zur spontanen Deaminierung kommt, wie es in der Literatur für Aminosilane beschrieben wird.^[10] Der Vergleichswert für die Affinität von Me_3Si^+ gegenüber Dimethylamin liegt bei 60 kcal/mol und sollte für die vorliegende Verbindung aufgrund der Aminosubstitution daher geringer sein (Schema 20).^[148]



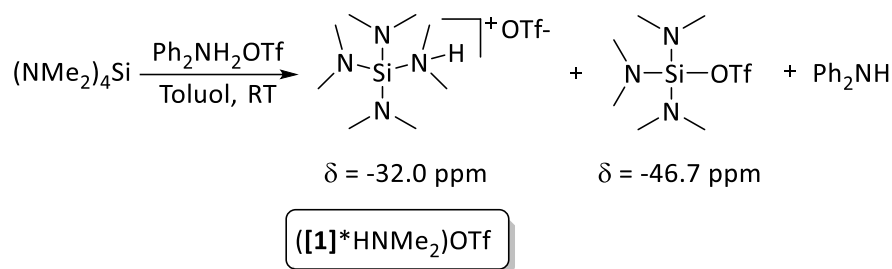
Schema 20: Schematische Darstellung der Affinität von Me_3Si^+ gegenüber Dimethylamin.

Es wurde versucht, das Kation $[1]^*\text{HNMe}_2$ durch gezielte Protonierung von $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ mit dem Ammoniumsalz $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$ nach Schema 21 darzustellen und die chemische Verschiebung des Kations aus den Kristallstrukturen in Abbildung 28 zu verifizieren. Die beobachteten chemischen Verschiebungen des Kations $[1]^*\text{HNMe}_2$ mit den unterschiedlichen Gegenionen werden in Tabelle 6 aufgeführt. Sowohl die Signale im ^1H - als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum weisen eine ähnliche chemische Verschiebung unabhängig vom vorliegenden Gegenion auf.

Tabelle 6: Chemische Verschiebungen von $[1]^*\text{HNMe}_2$ mit verschiedenen Anionen in CD_2Cl_2 .

	$([1]^*\text{HNMe}_2)_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$	$([1]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	$([1]^*\text{HNMe}_2)\text{OTf}$
$\delta(^1\text{H})$ / ppm	2.61	2.59	2.55
$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	-30.4	-30.9	-32.0
LIFDI m/z	205.2	205.2	205.2

Bei der beschriebenen Umsetzung wurde neben dem freien Amin Ph_2NH die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiOTf}$ mit der chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = -46.7$ ppm sowie eine Spezies mit einem Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -32.0$ ppm beobachtet, welche $([1]^*\text{HNMe}_2)\text{OTf}$ entspricht und somit die chemische Verschiebung des Kations $[1]^*\text{HNMe}_2$ in den NMR-Spektren bestätigt.



Schema 21: Protonierung von DMA₄Si mit Ph₂NH₂ OTf und chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ der entstandenen Produkte.

Die aufgenommenen NMR-Spektren der Umsetzungen von ([1]*HNMe₂)B(C₆F₅)₄ mit OPET₃ nach Gutmann-Beckett zeigten, dass Dimethylamin durch den stärkeren Donor OPET₃ verdrängt wurde und es zur Bildung von ([1]*OPET₃)B(C₆F₅)₄ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -44.8$ ppm kam (Abbildung 29 a). Analog kam es bei der Reaktion von ([1]*HNMe₂)B(C₆F₅)₄ mit Acetonitril zur Bildung des Nitriliumions mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -40.0$ ppm (Abbildung 29 b).

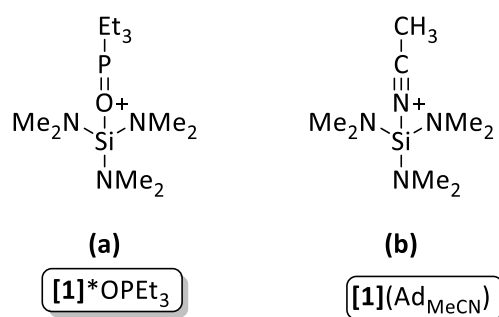
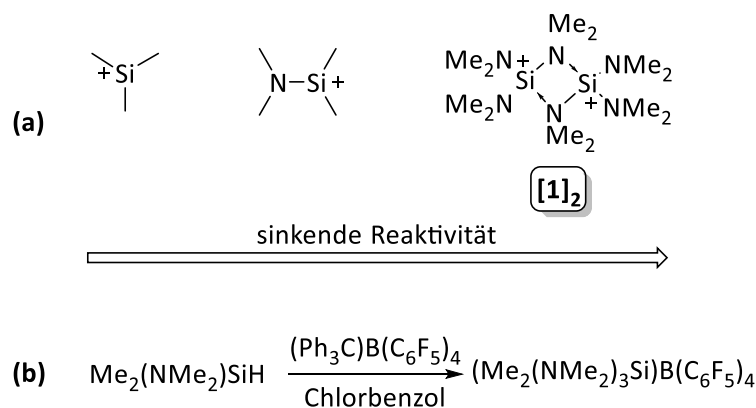


Abbildung 29: Gebildete Produkte aus der Umsetzung von ([1]*HNMe₂)B(C₆F₅)₄ mit OPET₃ (a) und Acetonitril (b). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Gegenions B(C₆F₅)₄⁻ verzichtet.

Syntheseversuche von (Me₂N)SiMe₂⁺

Der Einfluss der Anzahl der Aminogruppen auf die Reaktivität des resultierenden Silyliumions wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Methylgruppen weisen einen +I-Effekt auf, während in der hergestellten, peraminierten Silyliumverbindung [1]₂(B(C₆F₅)₄)₂ ausschließlich Aminogruppen mit +M-Effekt vorliegen.



Schema 22: Reaktivität des (Me₂N)SiMe₂⁺ Silyliumions im Vergleich (a) Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion mit Me₂(Me₂N)SiH (b).

Wenn die Reaktivität von Me_3Si^+ und **[1]** verglichen wird, ist die des aliphatisch substituierten Silyliumions höher. Daher liegt die silyliumtypische Reaktivität der entstehenden Spezies aus der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, welche eine Kombination aus beiden vorher genannten Silyliumionen darstellt, vermutlich zwischen den beiden persubstituierten Fällen. $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2^+$ wurde mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ nach Schema 22 in den Lösungsmitteln CD_2Cl_2 , Toluol, Chlorbenzol oder *o*-Dichlorbenzol zur Reaktion gebracht.

Bei allen durchgeführten Reaktionen kam es zur Entfärbung der Reaktionslösungen und zur Bildung von Ph_3CH , was für eine Umsetzung des Tritylkations spricht. Die Umsetzungen verliefen nicht selektiv zu einer Produktspezies. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten entweder aus den Reaktionslösungen selbst oder durch Überschichtung derselben mit *n*-Pentan erhalten werden. Neben dem Ammoniumsalz $\text{Me}_2\text{NH}_2 \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurden mehrfach Kristalle einer Verbindung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ Anion erhalten, deren Kation durch starke Fehlordnung nicht eindeutig zu bestimmen war.

Unter Anwendung der Reaktionsbedingungen, welche zielführend für die Synthese von $[\mathbf{1}]_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ waren, konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Das Hydrosilan $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ weist im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = -2.8$ ppm (Toluol- d_8) bzw. -4.2 ppm (CD_2Cl_2) auf.

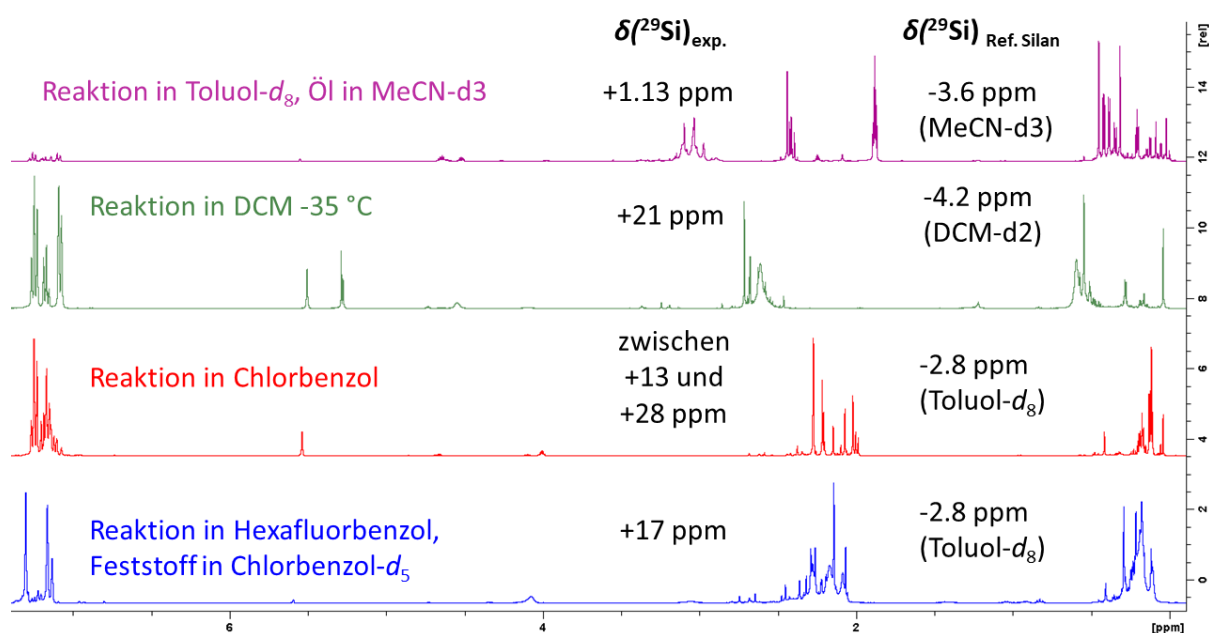


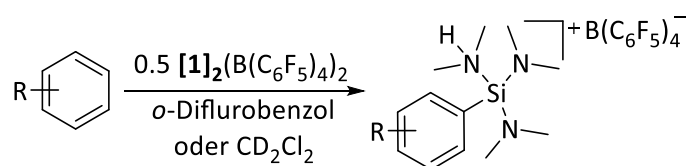
Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektren der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in den genannten Lösungsmitteln und chemische Verschiebungen der jeweiligen, erhaltenen Hauptprodukte und Referenz von $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ im ^{29}Si -HMBC-Spektrum.

$(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ wurde in allen Umsetzungen vollständig verbraucht und es kam zu einer unselektiven Produktbildung. Bei der Durchführung der Reaktion in chlorierten Lösungsmitteln wie CD_2Cl_2 oder Chlorbenzol wurden mehrere, siliziumhaltige Produkte mit chemischen Verschiebungen zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = +13$ ppm und $+21$ ppm beobachtet. Im Vergleich zu der chemischen Verschiebung von $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ liegt die beobachtete chemische Verschiebung mehr tieffeldverschoben. Im Vergleich dazu liegt die chemische Verschiebung z. B. für das Chlorsilan $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{Cl}$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = +13.9$ ppm. Die literaturbekannte, chemische Verschiebung eines möglichen Scramblingprodukts wie $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiMeH}$ liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -1.7$ ppm. Die chemische Verschiebung der erhaltenen Produkte aus der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion mit $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiMe}_2\text{H}$ weist darauf hin, dass es womöglich

zur Chloridabstraktion des Lösungsmittels durch das intermediär gebildete Silyliumion kam. Eine Stabilisierung der entstandenen Silyliumionen über die Bildung von Chloroniumionen mit Chlorbenzol liegt nicht vor, da keine Kopplungen der Signale mit den Signalen der Lösungsmittel in den NMR-Spektren beobachtet wurden. Da ebenfalls Produktspezies beobachtet wurden, welche im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum keine Kopplung des ^{29}Si -NMR-Signals mit einem ^1H -Signal der Aminosubstituenten mehr aufwiesen, kann auch von Substituentenscrambling ausgegangen werden. Dies wurde ebenfalls bei der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion von $\text{RSiMe}(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{H}$ beobachtet, in welcher, abhängig vom eingesetzten WCA, die Bildung von ausschließlich SiMe_3^+ oder $\text{Si}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3^+$ beobachtet wurde. Die Substituenten werden in dieser Reaktion über vier- oder fünfgliedrige Übergangszustände übertragen.

3.1.4 Friedel-Crafts-Silylierung von Aromaten mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$

Wie im Kenntnisstand ausführlich erläutert wurde, stellt die Verwendung von aliphatisch substituierten, solvens- und donorstabilisierten Silyliumionen für Friedel-Crafts-Silylierungsreaktionen von Aromaten eine attraktive Anwendungsmöglichkeit zur Funktionalisierung dar. Die Ausstattung des Silyliumions mit Aminosubstituenten wie bei $[\mathbf{1}]_2$ birgt den Vorteil der höheren Robustheit und einfacheren Anwendbarkeit im Vergleich zu den sehr reaktiven, aliphatisch substituierten Silyliumionen. Bei der Verwendung von $[\mathbf{1}]_2$ wirken sich die Aminogruppen auf zwei Arten positiv auf die Reaktion aus: Die silylierten Produkte besitzen eine BRØNSTED-basische Stelle direkt im Molekül, durch welche die Substitution thermodynamisch begünstigt wird. Die Protodesilylierung, welche als Rückreaktion bei Friedel-Crafts-Silylierungsreaktionen häufig ein Problem für die Produktbildung darstellt, sollte damit unterbunden werden. Der Einsatz einer Hilfsbase ist somit nicht notwendig. Außerdem kann der nukleophile Angriff des Aromaten am Siliziumatom konzertiert mit einem intramolekularen Wasserstofftransfer zum Stickstoffatom ablaufen und somit die Energie des Übergangszustands herabsetzen. Obwohl die Lewisacidität von $[\mathbf{1}]_2$ im Vergleich zu den aliphatisch substituierten Silyliumionen sowohl durch inter- als auch intramolekulare Donoreffekte verringert wird, sollte die Verbindung dennoch die typische Reaktivität von Silyliumionen in Friedel-Crafts-Silylierungsreaktionen mit Aromaten nach Schema 23 aufweisen. In diesem Kapitel wird mit verschiedenen Testsubstraten die Reaktivität von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ untersucht und das Substratspektrum für die Silylierung mit $[\mathbf{1}]_2$ genauer bestimmt.



Schema 23: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Friedel-Crafts-Silylierung von Aromaten mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$.

Im NMR-Maßstab wurde die Reaktivität von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ hinsichtlich elektrophiler, aromatischer Substitution gegenüber verschiedenen aromatischen Verbindungen getestet. Dazu wurde $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ entweder in 0.25 mL *o*-Difluorbenzol gelöst und mit 0.25 mL des Reaktanden versetzt oder in 0.50 mL CD_2Cl_2 suspendiert und mit zwei Äquivalenten des Reaktanden versetzt. Wegen der beobachteten Schwerlöslichkeit von $2[\mathbf{1}](\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in sämtlichen Lösungsmitteln wurden keine Testversuche mit dieser Verbindung durchgeführt.

Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ gegenüber elektronenarmen Aromaten

Zunächst soll die Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ gegenüber den elektronenarmen, halogenierten Aromaten in Abbildung 31 untersucht werden.

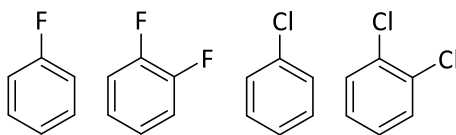


Abbildung 31: Verwendete, elektronarme, aromatische Testssubstrate für die Friedel-Crafts-Silylierung mit $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$.

Wird $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol gelöst, bildet sich eine farblose Lösung. Die Verbindung ist als Dimer $[1]_2$ in diesem Lösungsmittel bei Raumtemperatur langzeitstabil. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C kommt es jedoch nach 12 h zur Zersetzung des Produkts, bei einer noch höheren Temperatur von 110 °C kommt es bereits nach weniger als 2 h zur Verringerung der Intensität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ und zur Ausbildung einer neuen Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm, welche im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett sowie ein Dublett im Integralverhältnis 1:3 bei $\delta = 2.63$ und 2.95 ppm zeigt.

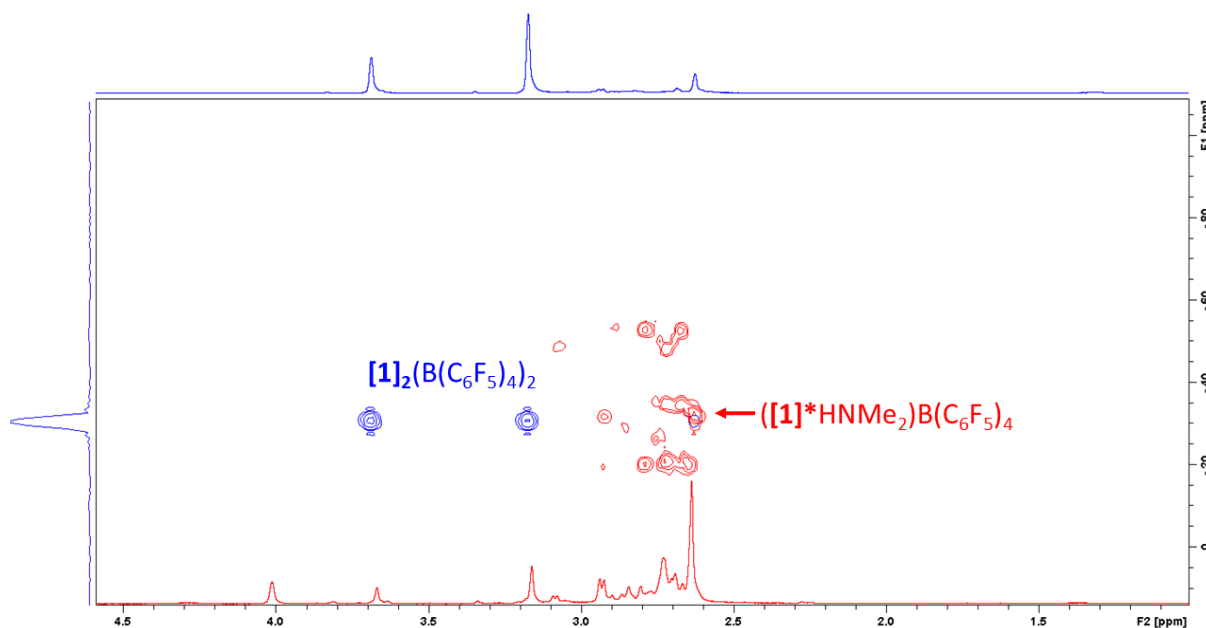


Abbildung 32: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektren von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol bei RT (blau) und nach 2 h bei 110 °C (rot).

Bei der gebildeten Verbindung handelt es sich um $([1]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion bleibt bei diesen Reaktionsbedingungen stabil und die ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren zeigen keine zusätzlichen Signale, welche für Zersetzung oder eine Weiterreaktion sprechen würden. Interessant ist der geringe Anteil einer symmetrischen Verbindung mit einem Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = +28.7$ ppm, da die Verschiebung der monomeren Form des Aminosilyliums $[1]$ mit $\delta_{\text{calc}} = +28.7$ ppm berechnet wurde. Weitere Anhaltspunkte auf die entstandene Spezies lieferten die Spektren jedoch nicht.

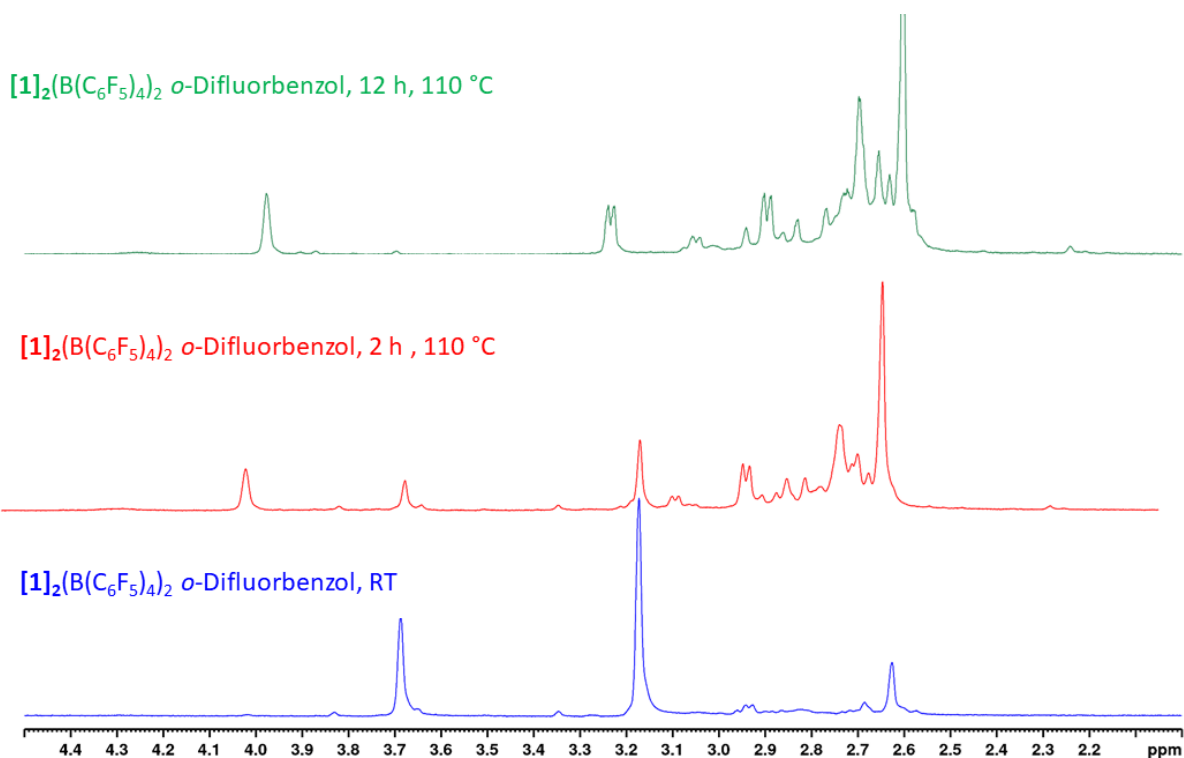


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektren von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol bei RT (blau), nach 2 h bei 110 °C (rot) und nach 12 h bei 110 °C (grün).

In reinem Fluorbenzol ist $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ nicht löslich. In einem 1:1-Gemisch von *o*-Difluorbenzol und Fluorbenzol findet bei Raumtemperatur ebenfalls keine Reaktion statt. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum, verglichen zu denjenigen in reinem *o*-Difluorbenzol, liegen leicht hochfeldverschoben bei $\delta = 3.44$ und 2.98 ppm.

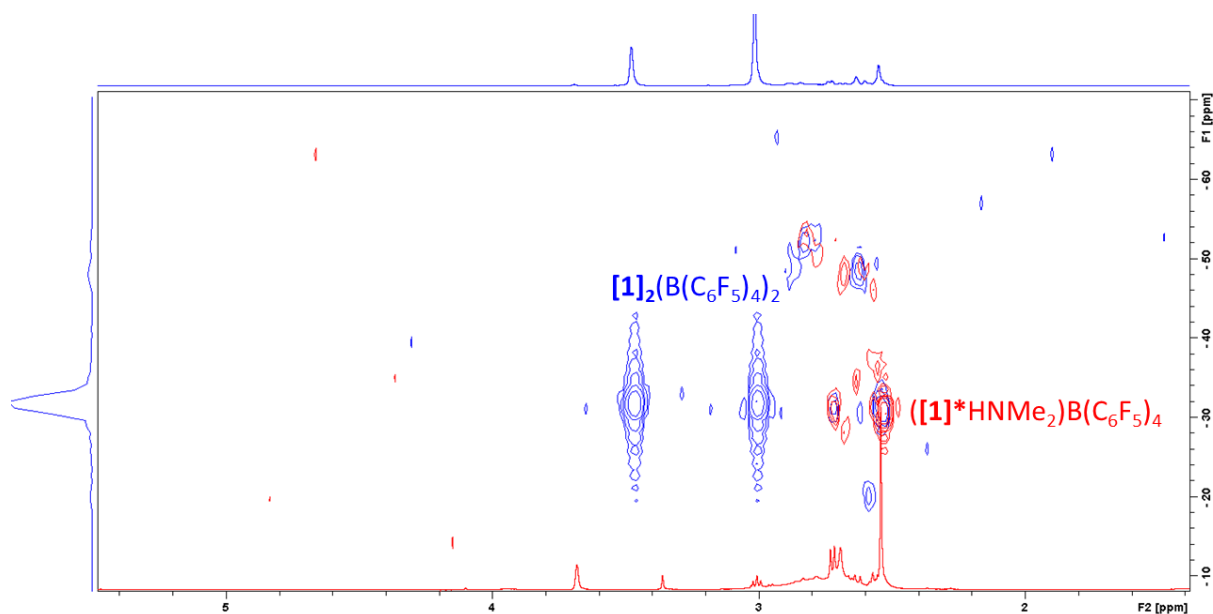


Abbildung 34: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektren von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol/Fluorbenzol bei RT (blau) und nach 72 h bei 50 °C (rot).

Wird das Reaktionsgemisch allerdings auf 50 °C erhitzt, verschwinden die charakteristischen Signale von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ nach 12 h und es kommt neben der Entstehung anderer, pentakoordinierten Siliziumverbindungen bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -48.1$ und -51.6 ppm auch hier zur Bildung eines Signals bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm, welches im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Singulett bei $\delta = 2.59$ ppm und einem zugehörigen Dublett bei $\delta = 2.88$ ppm koppelt, welche ein Integralverhältnis von 1:3 aufweisen.

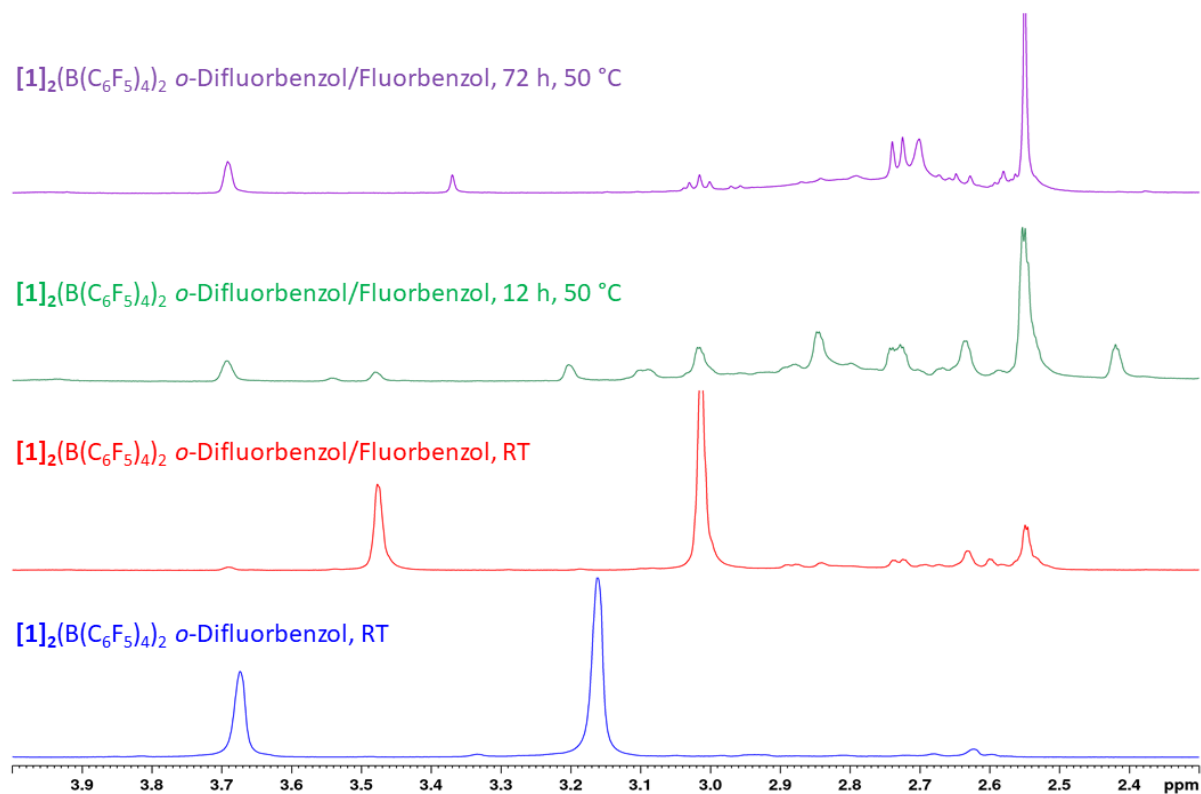


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektren von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol/Fluorbenzol. Verbindung $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol (blau), in *o*-Difluorbenzol /Fluorbenzol bei RT (rot), bei 50 °C nach 12 h (grün) und bei 50 °C nach 72 h (violett).

Die Signale werden der Verbindung $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ zugeordnet und werden in Abbildung 35 gezeigt. Die Herkunft des Signals bei $\delta = 3.68$ ppm im olefinischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums konnte nicht geklärt werden, aber die Abwesenheit eines Kreuzsignals im ^{29}Si -HMBC-Spektrum zeigt jedoch, dass es sich nicht um eine siliziumhaltige Verbindung handelt.

Da jedoch weder neue, aromatische Signale im ^1H - als auch im ^{19}F -NMR Spektrum zu sehen sind, welche auf Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte von Fluorbenzol hindeuten, stammt das Proton des gebildeten $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ nicht vom zugesetzten Substrat. Die Lösung weist nach 12 h Erhitzen auf 50 °C zunächst eine gelbe und bei weiterem Erhitzen eine intensiv blaue Farbe auf, was die Entstehung einer radikalischen Spezies vermuten lässt. Unter Verwendung von *t*Bu-Pyridin als Hilfsbase tritt keine Blaufärbung der Reaktionslösung auf, woraus eine Unterdrückung der radikalischen Reaktion geschlossen werden kann. Mittels einer ESR (Elektronenspinresonanz)-Simulationssoftware wurden die in Abbildung 36 gezeigten, möglichen Produkte postuliert, deren simulierte ESR-Spektren zu dem experimentell bestimmten Spektrum passen und durch eine Reaktion des Silyliumions mit den in der Reaktionslösung vorhandenen Spezies Fluorbenzol (a), Ph_3CH (b) oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (c) gebildet werden können.

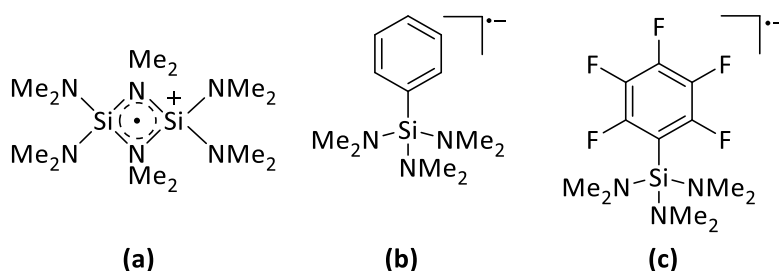


Abbildung 36: Postulierte, radikalische Spezies aus der Reaktion von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in einem *o*-Difluorbenzol / Fluorbenzol-Gemisch.

Das aufgenommene ESR-Spektrum der Reaktionslösung bei Raumtemperatur zeigt ein Signal mit elf Linien und wird in Abbildung 37 gezeigt. Der mittels EPR-Software bestimmte Wert des LANDÉ-Faktors beträgt 1.996 und wäre damit für siliziumbasierte Radikalverbindungen sehr gering.

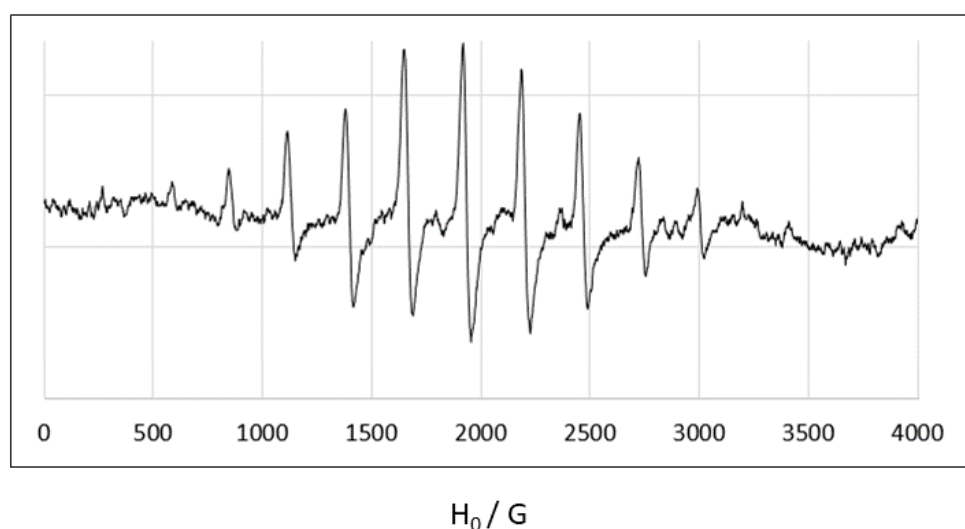


Abbildung 37: ESR-Spektrum von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in einem *o*-Difluorbenzol / Fluorbenzol Gemisch. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte nach 12 h Reaktionszeit bei RT. $B_0 = 338.28 \text{ mT}$; $g = 1.996$.

Der geringste, bekannte LANDÉ-Faktor eines siliziumbasierten Radikals liegt bei $g = 1.999$ für das Tetrakis(di-tert-butylmethylsilyl)disilen-Radikalanion und weist darauf hin, dass das beobachtete Signal im ESR-Spektrum vermutlich keinem siliziumbasierten Radikal zuzuordnen ist.^[149] Um welche radikalische Verbindung und welches Reduktionsmittel es sich bei der beobachteten Reaktion handelt, konnte weder mittels sekundärer Reaktionsprodukte in den NMR-Spektren noch mittels Massenspektrometrie aufgeklärt werden.

Analog wurde die Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ gegenüber den chlorierten Aromaten *o*-Dichlorbenzol und Chlorbenzol überprüft. Die Löslichkeit der Verbindung ist nach der Kristallisation in beiden Lösungsmitteln nicht gegeben. Wird $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Dichlorbenzol oder Chlorbenzol suspendiert und jeweils über Nacht unter Rückfluss erhitzt, kann in Lösung im ^{29}Si -HMBC-Spektrum keine neue Spezies beobachtet werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des unlöslichen Feststoffs in *o*-Difluorbenzol zeigt, dass es sich um das Startmaterial $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ handelt. Es kommt somit auch unter harschen Bedingungen nicht zur Reaktion von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit den chlorierten Aromaten. Auch in einem 1:1-Gemisch des jeweiligen Chloraromaten mit *o*-Difluorbenzol erfolgt bei 80 °C für 72 h keine Umwandlung von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ gegenüber chlorierten Aromaten keine Reaktivität aufweist.

Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit elektronenreichen Aromaten

Als Testsubstrate für die Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit elektronenreichen Aromaten wurden Benzol, Toluol, *N,N*-Dimethylanilin, 1-Methylindol sowie Ferrocen herangezogen.

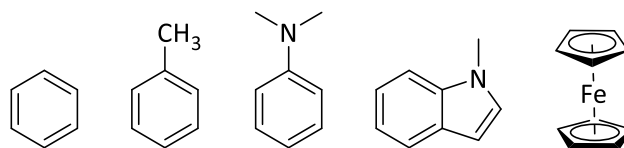


Abbildung 38: Verwendete, elektronenreiche, aromatische Testsubstrate für Friedel-Crafts-Silylierung mit $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$.

Da $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in purem Benzol nicht löslich ist, wurde auch hier ein 1:1-Gemisch von *o*-Difluorbenzol und Benzol eingesetzt. Wird das Reaktionsgemisch für 12 h auf 80 °C erhitzt, kommt es zur Bildung der Verbindung $([1]^*HNMe_2)B(C_6F_5)_4$, welche im ^{29}Si -HMBC-Spektrum ein Signal bei $\delta = -30.4$ ppm aufweist.

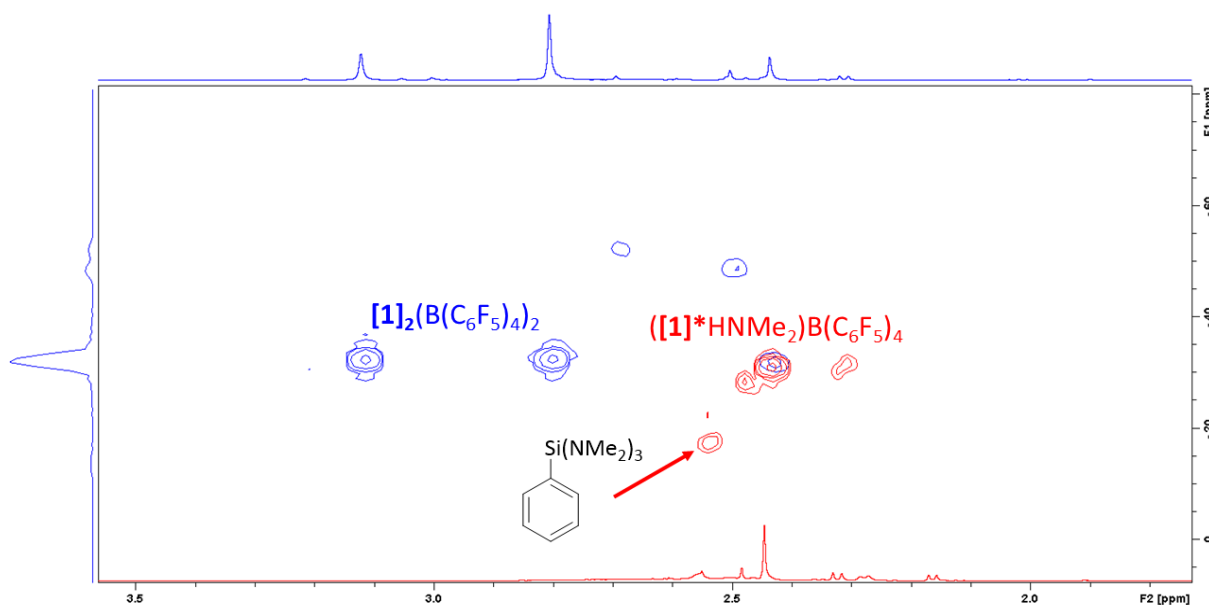


Abbildung 39: ^{29}Si -HMBC-Spektrum von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol/Benzol nach bei 50°C nach 12 h (blau) und bei 80 °C nach 72 h (rot).

Bei längerer Reaktionszeit von 72 h kann das Signal des Dimers $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ nicht mehr beobachtet werden. Es kommt jedoch zur Bildung einer neuen Siliziumspezies mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}Si) = -17.4$ ppm, welche neben der Verbindung $([1]^*HNMe_2)B(C_6F_5)_4$ in Lösung vorliegt.

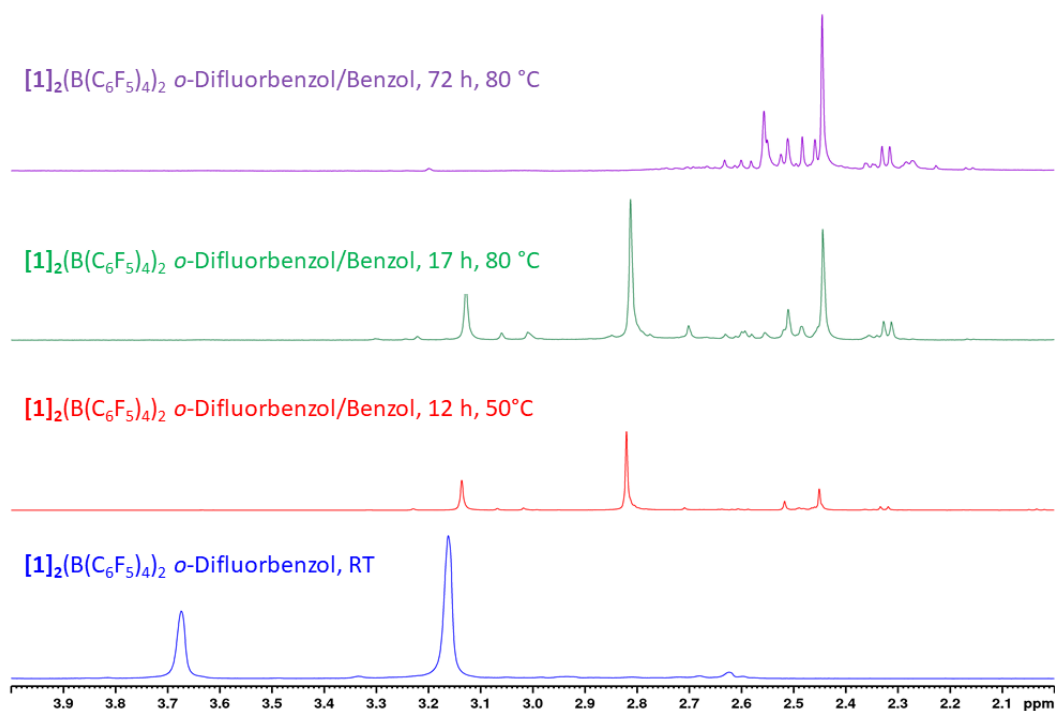
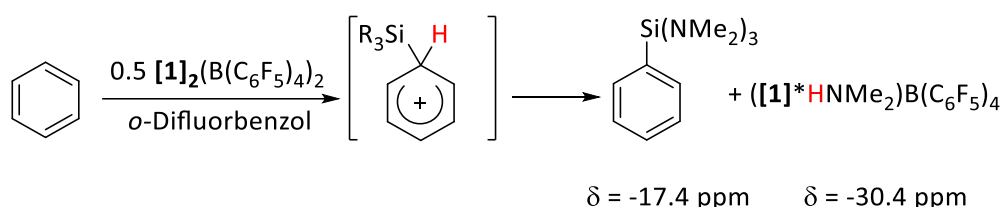


Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektren von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol/Benzol. $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol (blau), in *o*-Difluorbenzol /Benzol bei 50°C nach 12 h (rot), bei 80 °C nach 17 h (grün) und bei 80 °C nach 72 h (violett).

Mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -17.4$ ppm liegt die chemische Verschiebung der entstandenen Verbindung im Bereich tetrasubstituierter Siliziumverbindungen und könnte das Reaktionsprodukt $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiPh}$ aus der Friedel-Crafts-Silylierung von Benzol mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ darstellen. Das freiwerdende Proton des WHELAND-Intermediats kann von einer Aminofunktion von $[\mathbf{1}]$ aufgenommen und als Dimethylamin abgespalten werden, was die Bildung des Dimethylaminaddukts $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ aus $[\mathbf{1}]$ und HNMe_2 nach Schema 24 erklärt.



Schema 24: Entstehung des vermuteten Reaktionsprodukts $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiPh}$.

Da im aromatischen Bereich des aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums jedoch keine neuen Signale zu beobachten waren, welche für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiPh}$ zu erwarten wären, handelt es sich bei der Siliziumspezies mit der chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -17.4$ ppm nicht um die postulierte Verbindung. Die entstandene Spezies konnte auch mittels Massenspektrometrie nicht bestimmt werden. Bei der Protonenquelle für die Entstehung von $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ kann es sich jedoch auch um Spuren von Feuchtigkeit oder einer Reaktion mit dem Glasgefäß handeln.

In Toluol ist $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ unlöslich. Bei Erhitzen auf 85 °C für 17 h zeigt das ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Lösung die Bildung einer neuen Spezies, welche ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -17.8$ ppm aufweist. Auch in diesem Fall treten keine neuen Signale im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums auf, was dafür spricht, dass es sich bei dem entstandenen Reaktionsprodukt ebenfalls nicht um ein Reaktionsprodukt von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit Toluol handelt. Wird $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in einem 1:1-Gemisch von Toluol und *o*-Difluorbenzol gelöst, kommt es auch nach 48 h bei 80 °C nicht

zur Reaktion. In Lösung kann nur intaktes $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ beobachtet werden. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und in *o*-Difluorbenzol gelöst. Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie ergaben, dass es sich um $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ handelt.

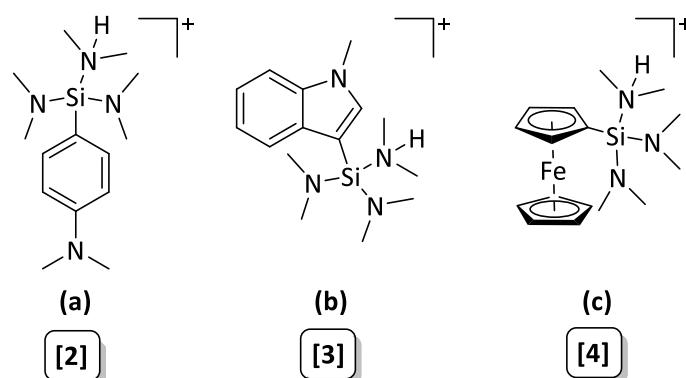


Abbildung 41: Erhaltene, silylierte Produkte der Umsetzungen von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit *N,N*-Dimethylanilin (a), 1-Methylindol (b) und Ferrocen (c). Das Gegenion war jeweils $B(C_6F_5)_4^-$ und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Sowohl Benzol als auch Toluol sind zu elektronenarm, um eine elektrophile Substitution mit **[1]** als Elektrophil einzugehen. Daher wurden im NMR-Maßstab die elektronenreichen Testreagenzien Ferrocen, *N,N*-Dimethylanilin und 1-Methylindol mit 0.5 Äquivalenten $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in CD_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen konnten ebenfalls erfolgreich in Toluol- d_8 durchgeführt werden. Bei Verwendung dieses Lösungsmittels fallen die ionischen Produkte als Öle an, welche mithilfe einer Kanüle leicht von überschüssigem Substrat abgetrennt werden konnten. Anhand der Umsetzungen mit den genannten Substraten kann der postulierte Reaktionspfad der Friedel-Crafts-Silylierung mit **[1]** anhand der gebildeten Produkte nachvollzogen werden.

Das Spektrum der Umsetzung von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit *N,N*-Dimethylanilin in Abbildung 42 zeigt im 1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung $\delta = 7.36$ und 6.77 ppm. Aus der Multiplizität der Signale kann geschlossen werden, dass es sich um eine symmetrische Verbindung handelt und die Regioselektivität für die elektrophile Substitution von *N,N*-Dimethylanilin mit $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ damit ausschließlich in *para*-Position stattfindet. Die *para*-Position stellt die am stärksten aktivierte Stelle des *N,N*-Dimethylanilinmoleküls für die elektrophile Substitution dar und bietet für das entstehende Produkt *N,N*-Dimethyl-4-(bisdimethylamino)(dimethylammonium)silylbenzamin $B(C_6F_5)_4$ **[2]** den größten, räumlichen Abstand der Substituenten.

Neben dem Singulett bei 3.02 ppm für die sechs Protonen der Methylgruppen des Anilins können im 1H -NMR-Spektrum noch ein breites Singulett bei 2.83 ppm sowie ein scharfes Singulett bei 2.69 ppm im Integralverhältnis von 1 : 2 beobachtet werden, welche den drei nicht protonierten und der einen protonierten Dimethylaminogruppe am Siliziumatom von **[2]** zugeordnet werden können. Der protonierte Dimethylaminosubstituent kann somit auch spektroskopisch von den nicht protonierten Dimethylaminogruppen unterschieden werden.

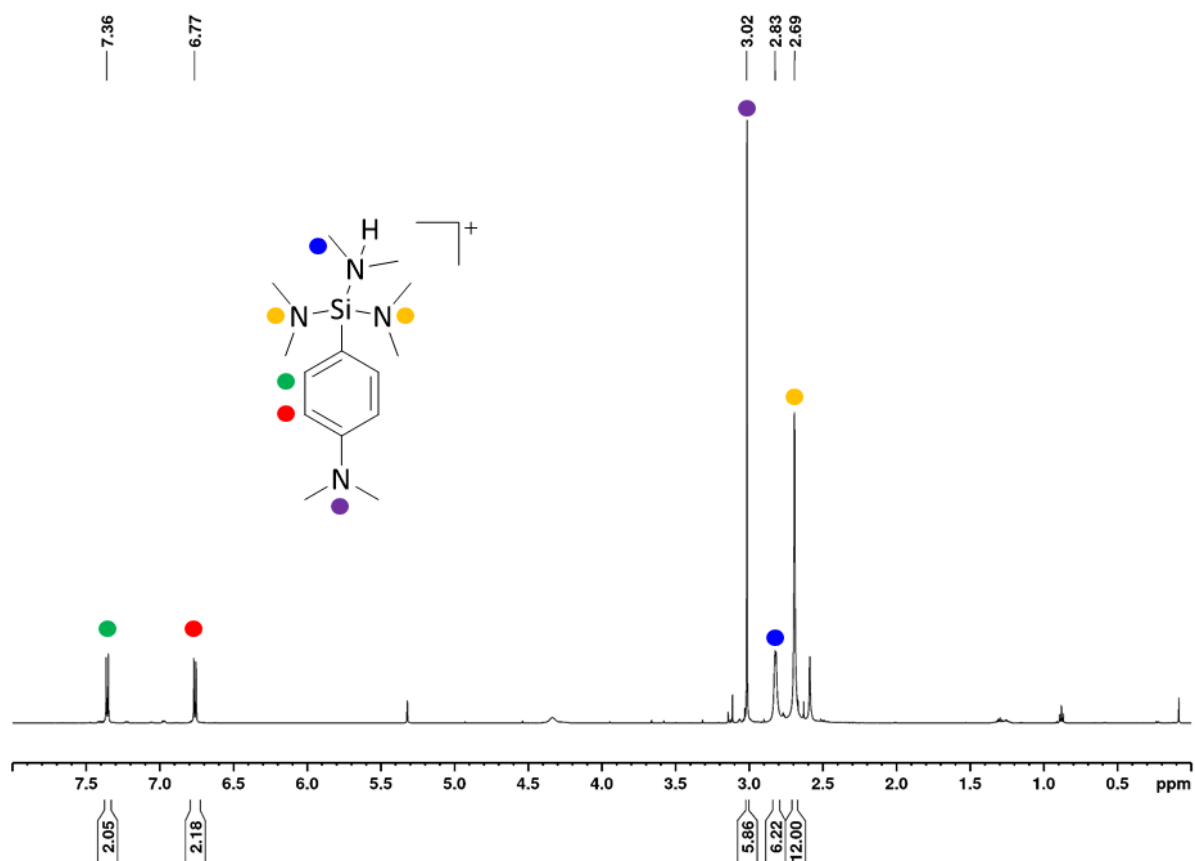


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts **[2]** von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ und *N,N*-Dimethylanilin in CD_2Cl_2 .

Des Weiteren kann daraus geschlossen werden, dass die Aufnahme des Protons intramolekular durch einen Dimethylaminosubstituenten des Silyliumions **[2]** erfolgt und nicht etwa weitere Äquivalente *N,N*-Dimethylanilin oder einer Hilfsbase zugesetzt werden müssen, um das freiwerdende Proton abzufangen und die Reaktion auf die Produktseite zu verschieben.

Im $^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 wird für das silylierte *N,N*-Dimethylanilin **[2]** eine chemische Verschiebung von $\delta = -15.5$ ppm beobachtet. Im Vergleich dazu liegt die literaturbekannte chemische Verschiebung des trimethylsilylsubstituierten Dimethylanilins bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -4.6$ ppm und damit deutlich mehr tieffeldverschoben, was auf die Dimethylaminosubstituenten am Siliziumatom zurückzuführen ist. Die Verbindung wurde ebenfalls eindeutig mittels *liquid injection field desorption ionization spectrometry* (LIFDI) charakterisiert.

Die zweifache Silylierung von Anilinderivaten ist mithilfe von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ theoretisch möglich. Nach der ersten Substitution könnte das zweite Aminosilyliumäquivalent der dimeren Verbindung in *ortho*-Position zur bereits silylierten Position ebenfalls als Elektrophil dienen und durch die verminderte Ringspannung des intermediären Tetrazyklus als Triebkraft die Silylierung durchführen. Um das zweifach silylierte Dimethylanilin nach Abbildung 43 zu erhalten, wurde $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit *N,N*-Dimethylanilin im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Die Reaktion führte jedoch nur zur Bildung des bekannten, einfach *para*-substituierten Anilinderivats. Der eingesetzte Überschuss $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ konnte nicht zur Reaktion gebracht werden.

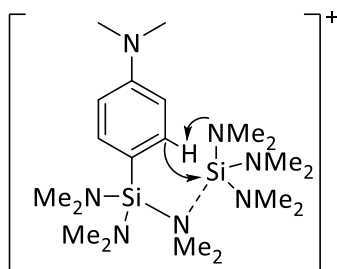


Abbildung 43: Postulierter Übergangszustand der zweifachen Silylierung von *N,N*-Dimethylanilin mit **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** im Verhältnis 1:1.

Bei der Umsetzung mit 1-Methylindol mit **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** wurde ausschließlich das C3-silylierte Produkt 1-Methyl-3-(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silylindol B(C₆F₅)₄ **[3]** erhalten. Auch hier ist die C3-Position die günstigste Position für die elektrophile Silylierung.

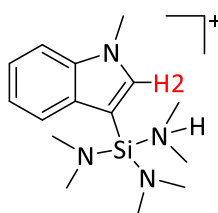


Abbildung 44: C3-silyliertes 1-Methylindol **[3]** mit rot markiertem H2, welches das charakteristische Singulett im ¹H-NMR-Spektrum hervorruft.

In CD₂Cl₂ und in Toluol-*d*₈ läuft die Reaktion analog zur Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin sauber und regioselektiv zu **[3]** ab. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts zeigt die typischen Signale und Multiplizität für ein C3-substituiertes Indol. Charakteristisch ist das Singulett bei 7.39 ppm, welches H2 entspricht (Abbildung 44 rot) und in keinem der anderen, möglichen Substitutionsmuster vorkommt. Ebenfalls können hier die nicht protonierten Dimethylaminosubstituenten von der protonierten Dimethylaminogruppe spektroskopisch unterschieden werden. Es liegt ein Dublett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.66$ ppm vor, welches der protonierten Aminogruppe in **[3]** entspricht und Singulett bei $\delta = 2.78$ ppm, welches den nicht protonierten Aminogruppen zugeordnet werden kann. Die Signale weisen, wie zu erwarten, ein Integralverhältnis von 1:3 auf. Das ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum von **[3]** in CD₂Cl₂ zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = -16.9$ ppm für das entstandene, silylierte Indolderivat. Die Verschiebung von **[3]** liegt im charakteristischen Bereich für tetrasubstituierte Silane und stimmt mit dem erwarteten Produkt überein. Die erhaltene Verbindung **[3]** wurde ebenfalls mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie charakterisiert.

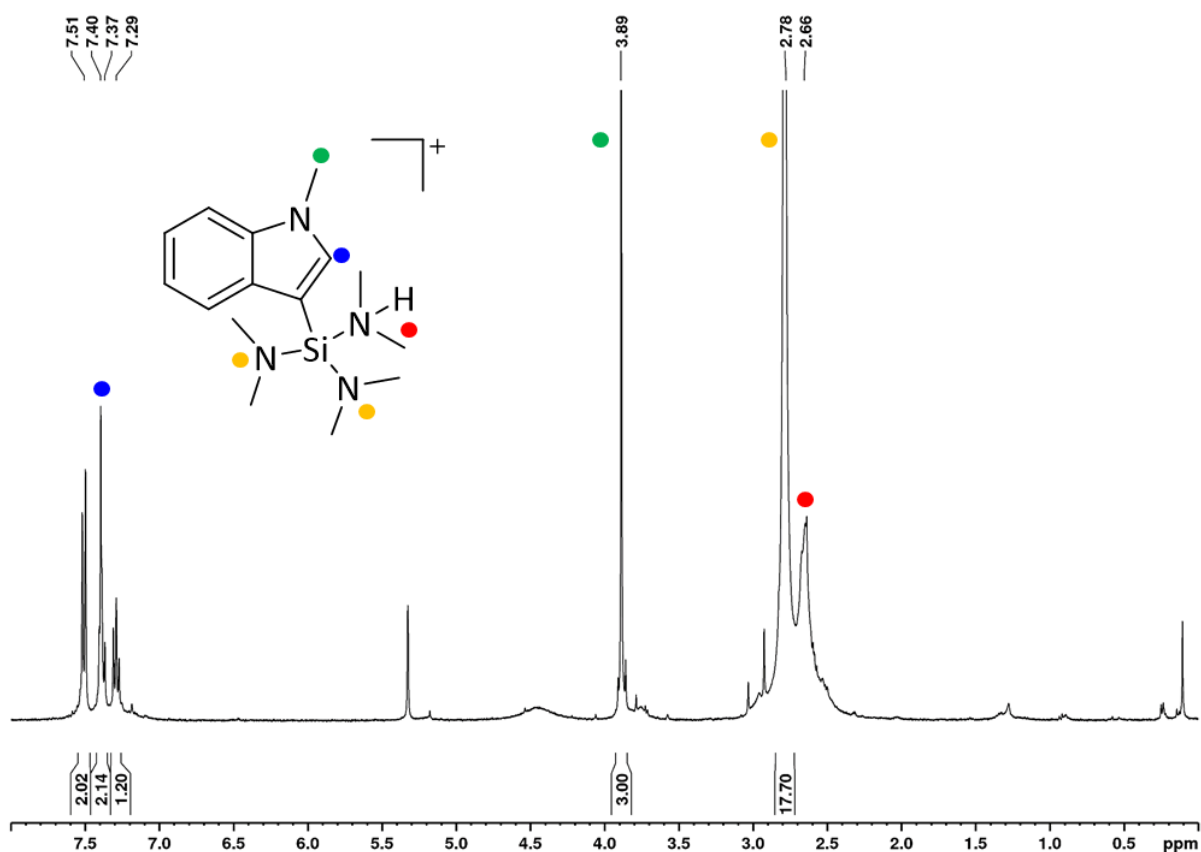


Abbildung 45: ¹H-NMR-Spektrum des Produkts [3] der Umsetzung von [1]₂(B(C₆F₅)₄)₂ mit 1-Methylindol in CD₂Cl₂.

Mithilfe von Ferrocen als Reduktionsmittel sollte die einfach reduzierte Form des Dikations [1]₂ dargestellt werden. Statt einer Reduktion wurde jedoch die elektrophile, aromatische Substitution eines Cyclopentadienid-Substituenten des Ferrocens mit [1] als Elektrophil zu Ferrocenyl(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silyl B(C₆F₅)₄ [4] beobachtet, welche bereitwillig unter sehr milden Bedingungen ablief. Die Ein-Elektronen-Reduktion zum Radikalkation wird durch die Friedel-Crafts-Silylierung unterdrückt, woraus geschlossen werden kann, dass Ferrocen entweder kein ausreichendes Reduktionspotential besitzt ($E_0 = 0.40$ V gegen die Normalwasserstoffelektrode), um [1]₂ zu reduzieren, oder dass der Elektronentransfer vorher abläuft und anschließend eine Radikal-Radikal Kupplung stattfindet.

Die Umsetzung mit Ferrocen mit 0.5 Äquivalenten [1]₂(B(C₆F₅)₄)₂ zu [4] wurde in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur durchgeführt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts [4] zeigt, dass unterschiedliche Signale für den substituierten und den unsubstituierten Cyclopentadienylsubstituenten vorliegen. Während der substituierte Ring ein Triplet bei $\delta(^1\text{H}) = 4.66$ und 4.22 ppm sowie ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 4.45$ ppm aufweist, liegt die Verschiebung des Singuletts des freien Cyclopentadienid-Liganden bei $\delta(^1\text{H}) = 4.27$ ppm. Anders als bei den zuvor beschriebenen, silylierten Anilin- und Indolderivaten können der protonierte und die unprotonierten Dimethylaminosubstituenten am Siliziumatom von [4] nicht spektroskopisch unterschieden werden und fallen in Form eines breiten Singuletts bei $\delta = 2.77$ ppm zusammen.

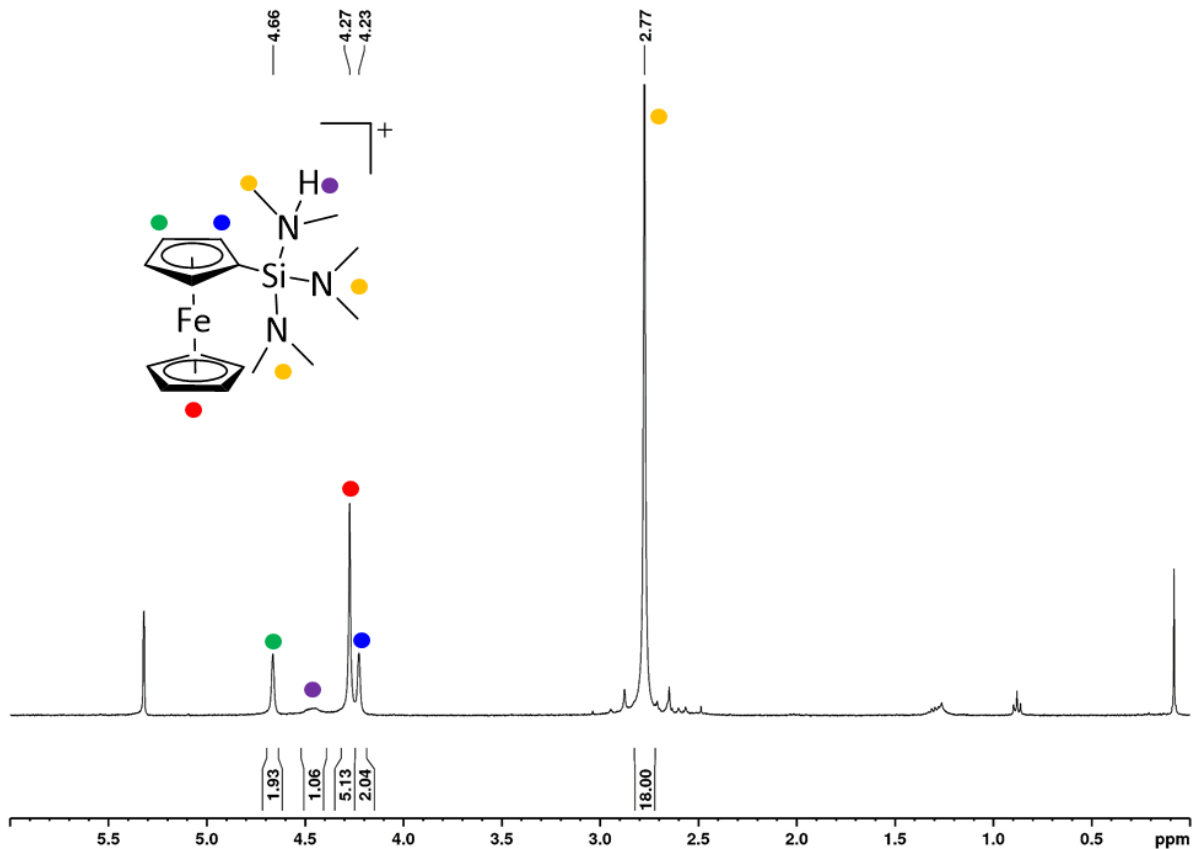


Abbildung 46: ¹H-NMR-Spektrum des Produkts [4] der Umsetzung von [1]₂(B(C₆F₅)₄)₂ mit Ferrocen in CD₂Cl₂.

Im ²⁹Si-HMBC in CD₂Cl₂ wird eine chemische Verschiebung von $\delta = -11.7$ ppm für die erhaltene Verbindung [4] beobachtet. Das Masse-zu-Ladungsverhältnis des Signals im aufgenommenen LIFDI(+)-Massenspektrum stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert für C₁₆H₂₈FeN₃Si⁺ überein. Die Charakterisierung erfolgte für Verbindung [4] auch mithilfe von Einkristallstrukturanalyse. Zur Messung geeignete, gelbe Einkristalle konnten durch eine Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten werden (Abbildung 47). Im Einklang mit zwei unterschiedlichen Signalen für den unsubstituierten und den silylierten Cyclopentadienid-Liganden im ¹H-NMR-Spektrum liegt Ferrocen einfach silyliert vor. Mit der erhaltenen Festkörperstruktur von [4] konnte nachgewiesen werden, dass das Proton, welches durch die elektrophile Substitution frei wird, durch eine Dimethylaminogruppe von [1] aufgenommen wird. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Vergleich mit Fc(SiMetBu)⁺ in der gleichen Größenordnung mit 1.84 Å (C1-Si1) und 2.03 – 2.05 Å für Fe1-C1. Allerdings muss angemerkt werden, dass es sich bei der Vergleichsverbindung um eine siliziumverbrückte Verbindung handelt, während das in dieser Arbeit hergestellte Ferroceniumderivat [4] eine terminale Silylgruppe besitzt.^[150] Für alle erhaltenen, silylierten Verbindungen [2], [3] und [4] sind die ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektren des B(C₆F₅)₄⁻-Gegenions unauffällig und die Lage der Signale sowie deren Multiplizität liegen im erwarteten Bereich.^[151]

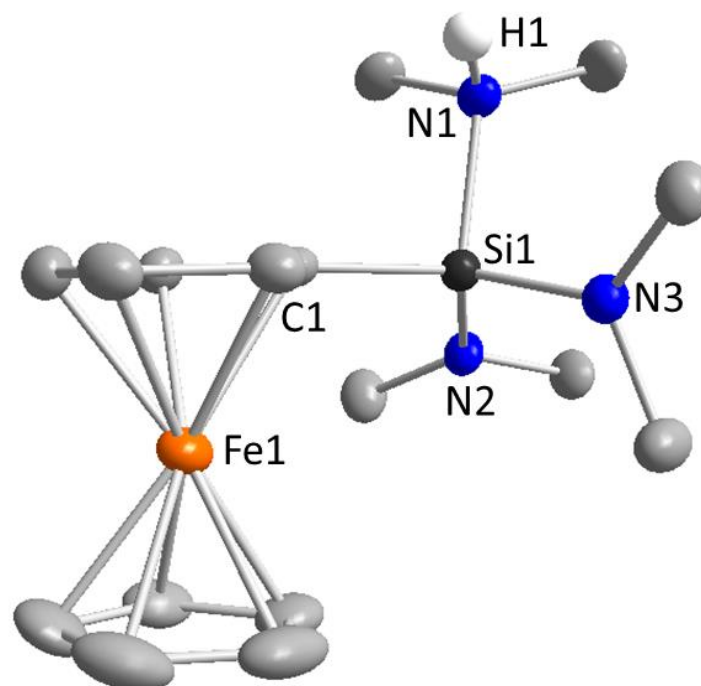
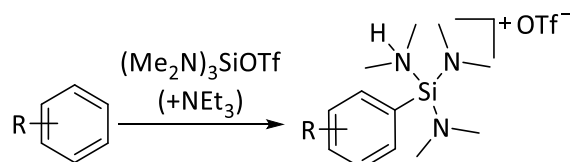


Abbildung 47: Kristallstruktur des aminosilylierten Ferroceniums [4]. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und das Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet.

Im NMR-Maßstab wurde $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ ebenfalls im Verhältnis 0.5 : 1 mit 2-Methylthiophen, 2-Chloranilin und 1-Methyl-4-Bromindol in CD_2Cl_2 umgesetzt, um den Einfluss einer elektronenziehenden Gruppe am Aromaten auf die Reaktivität zu untersuchen. Während mit 2-Methylthiophen keine Reaktion zu beobachten war, wurde $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ bei Zugabe von 1-Methyl-4-Bromindol oder 2-Chloranilin vollständig verbraucht, jedoch verliefen die Reaktionen nicht mit der gleichen Selektivität, wie sie in den Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylanilin oder 1-Methylindol zu beobachten waren.

Vergleich von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ und $(Me_2N)_3OTf$ als Elektrophil in Friedel-Crafts-Silylierungen

Angelehnt an die Arbeiten von SIMCHEN wurden die Umsetzungen mit *N,N*-Dimethylanilin, 1-Methylindol und Ferrocen vergleichend mit $(Me_2N)_3SiOTf$ in Gegenwart und in Abwesenheit von Triethylamin nach Schema 25 durchgeführt, um mögliche Unterschiede in der Reaktivität in Abhängigkeit vom Gegenion herauszustellen.^[120,152]



Schema 25: Friedel-Crafts-Silylierung von Aromaten mit $(Me_2N)_3SiOTf$ als Elektrophil.

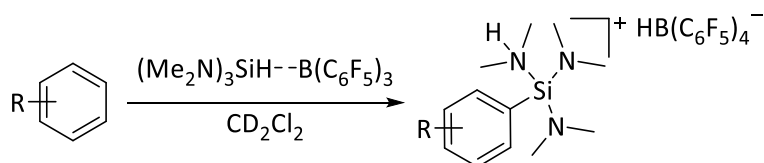
Bei vierfach substituierten Siliziumverbindungen entscheidet das Anion stark über die Reaktivität des Silans. So zeigen die Arbeiten von GHOSEZ und SAWAMURA, dass die Reaktivität von Me_3SiOTf , Me_3SiNTf_2 und $Me_3Si B(C_6F_5)_4$ in einer Diels-Alder-Reaktion mit sinkender Koordinationsfähigkeit des Anions ansteigt.^[153] Durch die stärkere Nukleophilie von OTf^- im Vergleich zu $B(C_6F_5)_4^-$ liegt das Kation $(Me_2N)_3Si^+$ der Triflatverbindung nicht als Dimer vor, sondern als kovalent gebundene, monomere Verbindung. Im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung $(Me_2N)_3SiOTf$ eine chemische

Verschiebung von $\delta = -43.2$ ppm. In der Literatur wurde Triethylamin als Hilfsbase hinzugegeben, welches die freiwerdenden Protonen aus der Friedel-Crafts-Silylierung abfangen sollte. Mit Me_3Si^+ als Elektrophil gelang die Silylierung von 1-Methylindol zum Vergleich bei Raumtemperatur innerhalb von 17 h.^[120]

Die durchgeführten Testversuche zur Friedel-Crafts-Silylierung von 1-Methylindol, *N,N*-Dimethylanilin und Ferrocen mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ Elektrophil zeigten, dass auch bei erhöhten Temperaturen keine Silylierung der aromatischen Substrate stattfindet. Im Vergleich mit den aliphatisch substituierten Silyliumionen und auch $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ weist $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ eine verringerte Reaktivität auf, was auf die herabgesetzte Elektrophilie von $[\mathbf{1}]$ durch die Dimethylaminosubstituenten zurückgeführt werden kann. Dazu ist das Triflatanion stärker an das Kation gebunden als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ und inhibiert die Silylierungsreaktion.

Friedel-Crafts-Silylierung von Aromaten: *in situ* Erzeugung des Elektrophils aus $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$

Es sollte ebenfalls überprüft werden, ob die Friedel-Crafts-Silylierung elektronenreicher Aromaten auch mit *in-situ* erzeugtem $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ aus dem entsprechenden Aminosilan $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ möglich ist. Unter ökonomischen Aspekten ist der äquimolare Einsatz von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht interessant, daher wurde ebenfalls untersucht, ob es auch mit katalytischen Mengen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ möglich ist, zu den silylierten Aromaten zu gelangen. ZHANG *et al.* zeigten, dass eine C3-selektive, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Silylierung von 1-Methylindol mit verschiedenen Phenylsilanen möglich ist.^[126]



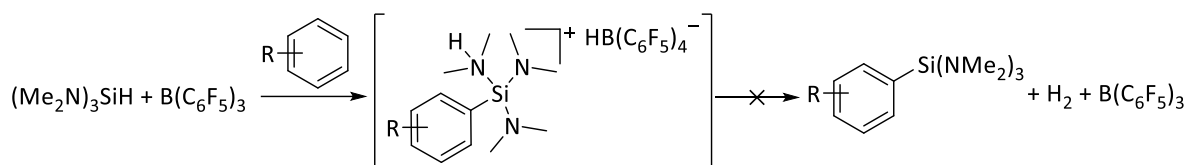
Schema 26: Produkt der Friedel-Crafts-Silylierung von Aromaten und *in situ* Erzeugung des Elektrophils aus $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$.

Zum direkten Vergleich über die entstandenen Produktspezies werden die NMR-spektroskopischen Ergebnisse aus den Friedel-Crafts-Silylierungen mit direktem Einsatz von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit denen der *in situ* erzeugten Elektrophile aus $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ in Tabelle 7 gegenübergestellt.

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen der erhaltenen Produkte der Umsetzung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit elektronenreichen Substraten.

	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$	$[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$
<i>N,N</i> -Dimethylanilin		
$\delta(^{29}\text{Si}) / \text{ppm}$	mehrere Spezies zwischen +6.1 und -32.0 ppm	-15.5
1-Methylindol		
$\delta(^{29}\text{Si}) / \text{ppm}$	-18.2	-16.9
Ferrocen		
$\delta(^{29}\text{Si}) / \text{ppm}$	+0.5, -32.0	-11.7

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit Ferrocen können mehrere Produktspezies beobachtet werden, welche eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = +0.5$ ppm, -14.4 ppm und -32.0 ppm beobachtet werden. Wird das Elektrophil **[1]** *in situ* erzeugt, kommt es zur Bildung anderer Spezies und zudem zu einer unselektiven Produktbildung, während der Einsatz von **[[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** ausschließlich zur Bildung eines Produkts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -11.7$ ppm führt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum können zwei Signale bei $\delta = -4.7$ ppm und -24.6 ppm beobachtet werden, von welchen das erstgenannte dem Addukt von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und letzteres $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ zugeordnet werden kann. Die Umsetzung mit 1-Methylindol weist im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum ein Produkt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.2$ ppm auf. Die chemische Verschiebung des Produkts, welche bei der Umsetzung von **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** mit 1-Methylindol beobachtet wurde, lag dagegen bei $\delta = -16.9$ ppm. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren beider Umsetzungen weist jedoch bei der Analyse der Multiplizitäten der Signale darauf hin, dass die entstandenen Indolverbindungen an der gleichen Position C3 substituiert wurden. Auch die Umsetzung mit *N,N*-Dimethylanilin zeigt andere Produktspezies beim Einsatz von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = +6.1$ ppm und -32.0 ppm, während bei der Verwendung von **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** nur ein Produkt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -15.5$ ppm beobachtet wird. Zunächst wurde vermutet, dass es sich bei den gebildeten Produkten um die neutralen Silylierungsprodukte der elektronenreichen Aromaten handelt und das Proton der Aminogruppe zusammen mit dem hydridischen Wasserstoffatom von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Wasserstoff freigesetzt wurde, wie in Schema 27 gezeigt. Molekularer Wasserstoff konnte allerdings im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden und auch die ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren weisen keine Signale auf, welche freiem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugeordnet werden konnten. Eine Untersuchung der Reaktionslösung mittels Massenspektrometrie zeigte keine Signale der neutralen, silylierten Produkte.



Schema 27: Reaktionsvorschlag zur Bildung der neutralen, silylierten Spezies unter H_2 -Eliminierung.

Die Umsetzungen mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und katalytischen Mengen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder Ph_3C^+ als Initiatoren blieben auf den bisher genannten Reaktionsbedingungen unerfolgreich. Bei der *in situ* Erzeugung des Elektrophils **[1]** führt die Silylierung der Substrate nicht zu den bekannten, gewünschten Produkten, welche durch den Einsatz von **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** beobachtet werden. Auch die neutralen, silylierten Aromaten werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Die Abweichung der beobachteten chemischen Verschiebung der Produkte im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum mit mehreren ppm Abweichung im gleichen Lösungsmittel ist tendenziell zu groß, als dass sie nur durch die Protonierung einer Dimethylaminogruppe zustande kommt. Die aufgenommenen Massenspektren ließen keine weitere Aufklärung der gebildeten Produktverbindungen zu. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stellen konkurrierende Reaktionspfade und Substratinhibierung bei der Verwendung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Hürden bei der Friedel-Crafts-Silylierung elektronenreicher Aromaten dar. Zudem kommt es zu Substituentenscrambling in Anwesenheit aromatischer Lösungsmittel wie Toluol-*d*₈. Die Anpassung der Reaktionsbedingungen für derartige Umsetzungen stellt weiterhin eine Herausforderung dar. Trotzdem bietet die stöchiometrische Methode zur Erzeugung von **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** aus $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ durch vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten von Si-N-Bindungen einen attraktiven Zugang für die Synthese komplexerer Silane.

3.1.5 Hydrodefluorierung von C_{sp3}- und C_{sp2}-F-Verbindungen

Die Bindungsdissoziationsenergie von Si-F-Bindungen mit 662 kJ/mol prädestiniert Silyliumionen für die Anwendung in Defluorierungsreaktionen. Bei literaturbekannten Umsetzungen wurden jedoch ausschließlich aliphatisch substituierte Silyliumionen wie Et₃Si(toluol)⁺ verwendet.^[112,154] In diesem Kapitel soll die Reaktivität von **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** gegenüber fluorierten Substraten in Abbildung 48 untersucht werden.

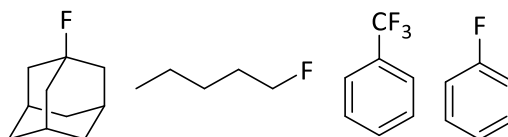
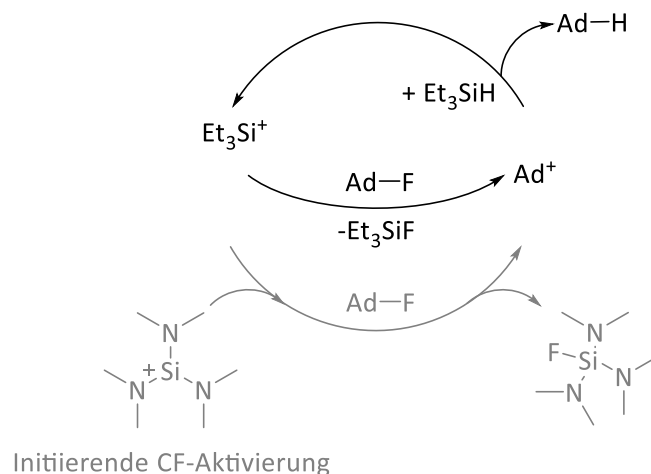


Abbildung 48: Verwendete Substrate für die C-F-Aktivierung mit **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂**.

Obwohl **[1]₂** eine sowohl durch inter- als auch durch intramolekulare Donoreffekte verringerte Fluoridionenaffinität besitzt, kann 1-Fluoradamantan mit einer Katalysatorbeladung von 6 mol% **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** in Anwesenheit von Et₃SiH als Reduktionsmittel in *o*-Difluorbenzol in unter 12 h bei Raumtemperatur vollständig zu Adamantan umgewandelt werden. Der postulierte Katalysezyklus wird in Schema 28 dargestellt.



Schema 28: Katalytische Umsetzung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan beispielhaft mit **[1]** als Initiator in *o*-Difluorbenzol.

In den aufgenommenen NMR-Spektren der Umsetzung können bei $\delta(^{19}\text{F}) = -175.8$ ppm und $\delta(^{29}\text{Si}) = +32.6$ ppm die literaturbekannten Signale von Et₃SiF beobachtet werden. Es wird vermutet, dass bei der vorliegenden Umwandlung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan das Silyliumion Et₃Si⁺ die katalytisch aktive Spezies darstellt und **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** die Rolle des Reaktionsinitiators übernimmt, wie in Schema 28 in Grau gezeigt wird. Das Fluoridion von 1-Fluoradamantan wird durch **[1]₂** abstrahiert und das Silyliumion selbst zu einer fluorierten Spezies umgewandelt. Das ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist die Bildung von zwei neuen Siliziumverbindungen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -46.7$ ppm und $\delta(^{29}\text{Si}) = -51.2$ ppm auf. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind zwei neue Singulets bei $\delta(^{19}\text{F}) = -146.6$ ppm und -152.3 ppm zu sehen. Im ²⁹Si-HMBC-Spektrum koppeln zwei Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 2.70$ und 2.77 ppm zu der Spezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -51.2$ ppm, was für zwei chemisch inäquivalente Dimethylaminosubstituenten in dieser Verbindung spricht. Bei dieser handelt es sich vermutlich um die in Abbildung 50 gezeigte, fluorierte Spezies, welche durch ein Signal bei $m/z = 339$ im ESI(+)-Massenspektrum nachgewiesen werden konnte. Dazu kommt die Bildung einer

Verbindung mit einem breiten Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.58$ ppm, welches der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}$ zugeordnet werden kann. Bei Verringerung der Katalysatorbelastung ist ein merklicher Umsatz noch bis 3 mol % zu beobachten, jedoch hat dies eine deutlich verlängerte Reaktionszeit zur Folge. Die Rolle der aktiven Spezies, welche zum vollständigen Umsatz von 1-Fluoradamantan führt, stellt daher Et_3Si^+ dar (Schema 28, schwarz).

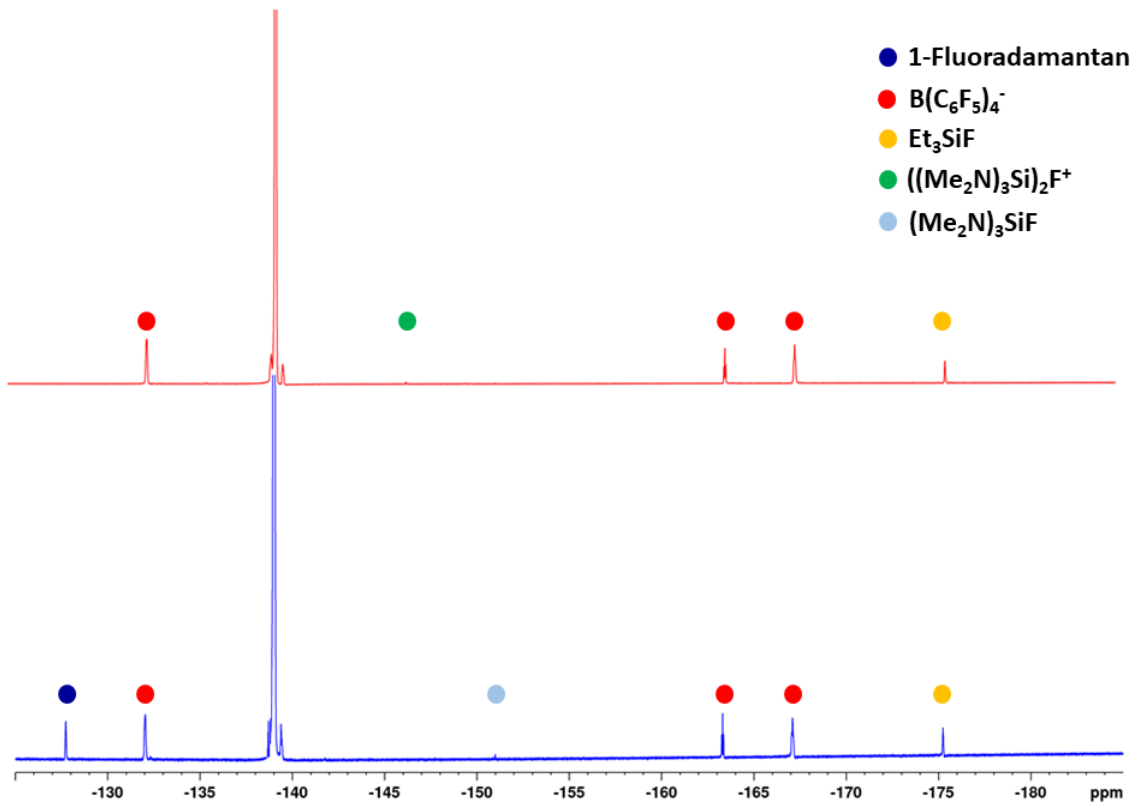


Abbildung 49: ^{19}F -NMR-Spektrum der katalytischen Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan mit kat. $[\text{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol nach 30 min (blau) und nach 12 h (rot).

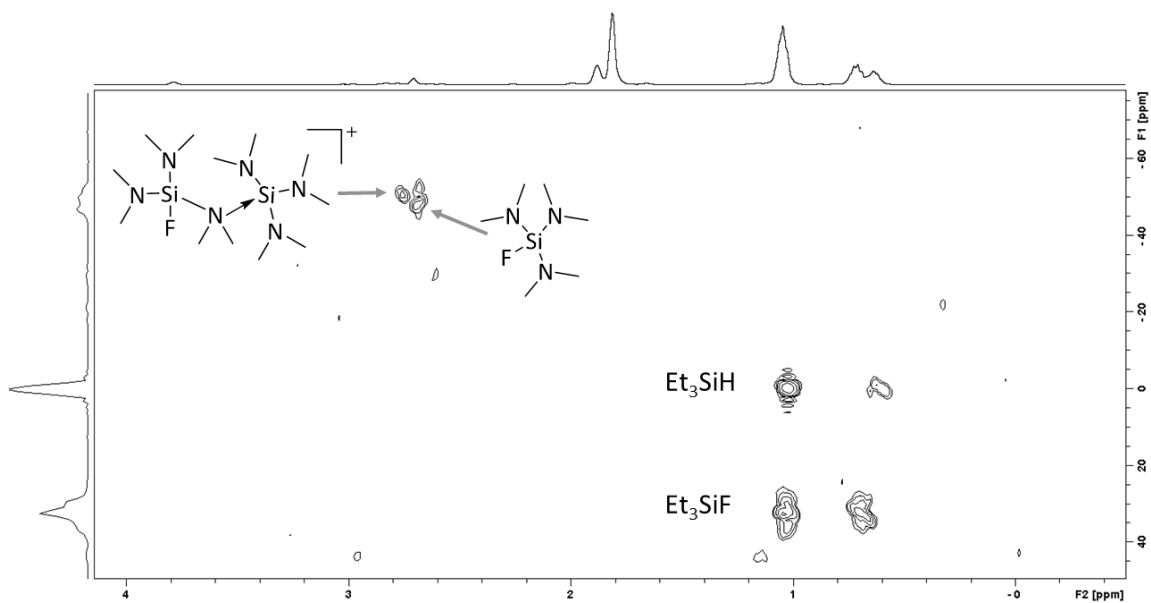


Abbildung 50: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der katalytischen Hydrodefluorierung von 1-Fluoradamantan mit $[\text{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ und postulierte, fluorierte Verbindungen.

Die Reaktivität von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ gegenüber 1-Fluorpentan und Trifluortoluol $Ph-CF_3$ in *o*-Difluorbenzol wurde ebenfalls überprüft. Die Signale des Anions $B(C_6F_5)_4^-$ werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht aufgeführt. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionen nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur sowie die Zuordnung der Signale zu den beobachteten Signalen sind in Abbildung 51 gezeigt.

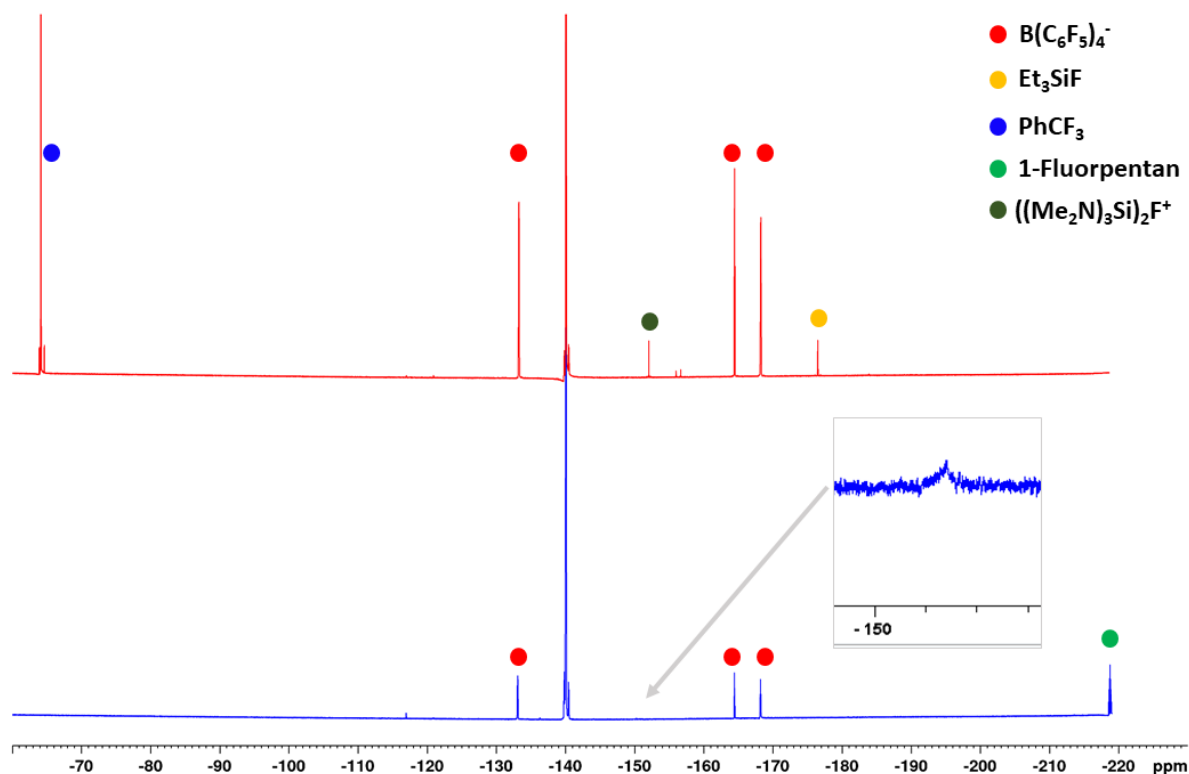


Abbildung 51: ^{19}F -NMR-Spektren der katalytischen Hydrodefluorierung von Trifluortoluol (rot) und mit 1-Fluorpentan (blau) mit kat. $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol nach 12 h bei RT.

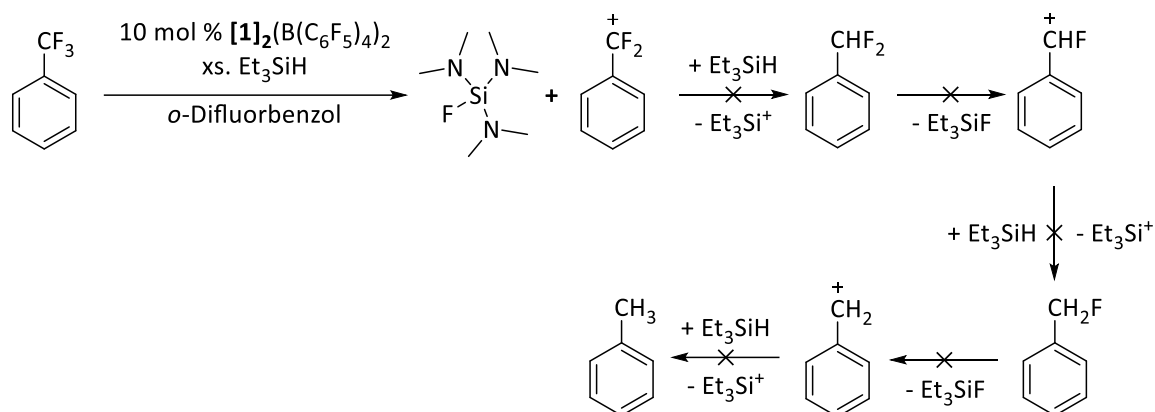
Die beobachteten chemischen Verschiebungen der aufgenommenen NMR-Spektren der Reaktionen von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit 1-Fluoradamantan, 1-Fluorpentan, Trifluortoluol und Fluorbenzol werden in Tabelle 8 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 8: Chemische Verschiebungen der Umsetzung von katalytischen Mengen $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit fluorierten Substraten in *o*-Difluorbenzol.

	1-Fluoradamantan	1-Fluorpentan	Trifluortoluol	Fluorbenzol
$\delta(^{19}F)$ / ppm	-175.8 (Et ₃ SiF) -152.3, -146.6	-150.4	-175.8 (Et ₃ SiF), -152.1	-147.8
$\delta(^{29}Si)$ / ppm	+32.6 (Et ₃ SiF), -46.7, -51.2	-48.2	-63.5, -50.5, -46.9 +32.6 (Et ₃ SiF), +48.7	-48.2, -30.4

Bei der Umsetzung von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit $Ph-CF_3$ kommt es zum Verbrauch von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können drei neu entstandene Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}Si) = -63.5, -50.5, -46.9, +32.6$ (Et₃SiF), und 48.7 ppm beobachtet werden, deren chemische Verschiebungen im Grenzbereich der tetra- zu pentakoordinierten Siliziumverbindungen liegen. Die Spezies mit dem stark ins Tieffeld verschobenen Signal weist im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum sowohl Kreuzsignale zu einem aliphatischen Singulett als auch zu einem Singulett im Bereich der Aminosubstituenten auf, was für die Entstehung einer

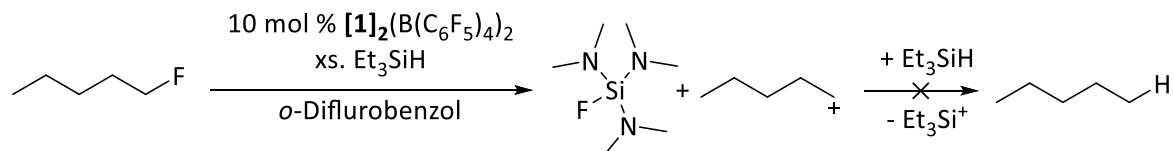
gemischt-substituierten, sehr elektronenarmen Siliziumverbindung wie $\text{Et}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)^+$ spricht, welche durch einen Donor stabilisiert wird. Die chemische Verschiebung von $\text{Et}_3\text{Si}(\text{MeCN})^+$ liegt zum Vergleich bei $\delta(^{29}\text{Si}) = +39.3$ ppm. Dazu zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum die Bildung eines neuen Signals bei $\delta = -152.1$ ppm, dessen chemische Verschiebung im Bereich fluorierter Aminosilane liegt. Gegen die Entstehung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}$ spricht das Signal im ^1H -NMR-Spektrum, welches statt eines Singulets durch die $^1J_{\text{HF}}$ -Kopplung ein Dublett zeigen sollte, was im vorliegenden Spektrum nicht beobachtet wird.^[106,155]



Schema 29: Katalytische Umsetzung von Trifluortoluol mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ als Initiator in *o*-Difluorbenzol.

Ebenfalls kann in beiden Spektren die Entstehung von Et_3SiF nachgewiesen werden, was auf eine Reaktion des Reduktionsmittels hinweist. Dazu sind auch im ^1H -NMR-Spektrum sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Bereich mehrere, neue Signale zu sehen, was für eine C-F-Aktivierung des Substrats spricht. Die charakteristischen Signale von PhCF_2H , PhCFH_2 oder Toluol wurden in den aufgenommenen NMR-Spektren jedoch nicht beobachtet.^[156] Im Gegensatz zu der Umsetzung mit 1-Fluoradamantan verläuft die Umsetzung nicht selektiv, da das entstehende Carbokation weitaus instabiler ist und damit unerwünschte Folgereaktionen eingehen kann.

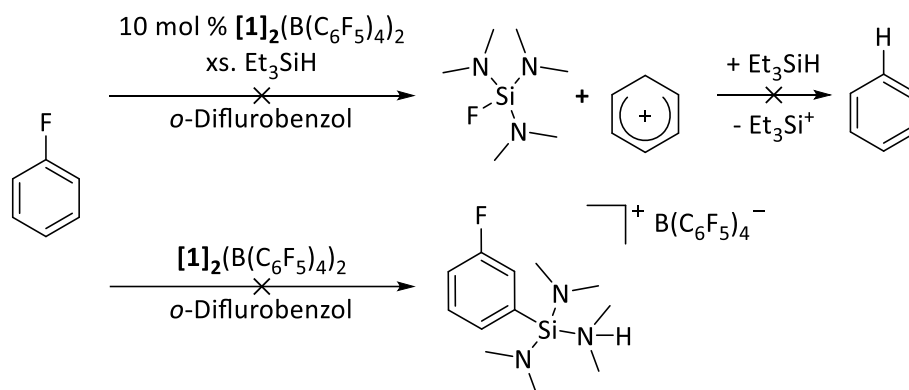
Bei der Umsetzung mit 1-Fluorpentan kommt es ebenfalls zum Verbrauch von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ und zur Bildung einer Siliziumverbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -48.2$ ppm. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist ein neues Signal bei $\delta = -150.4$ ppm auf. In diesem Fall zeigen die aufgenommenen NMR-Spektren keine Signale von Et_3SiF und das Signal von 1-Fluorpentan im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta = -218.0$ ppm zeigt, dass es auch nicht zum Verbrauch des Substrats kommt.



Schema 30: Katalytische Umsetzung von 1-Fluorpentan mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ als Initiator in *o*-Difluorbenzol.

Als Beispiel für eine $\text{C}_{sp^2}\text{-F}$ -Bindung wurde Fluorbenzol als Substrat gewählt. In *o*-Difluorbenzol erfolgte bei einer stöchiometrischen Umsetzung mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ bei Raumtemperatur keine Reaktion, wie bereits in 3.1.4 erwähnt wurde, als das Substrat für die Friedel-Crafts-Silylierung getestet wurde (Schema 31). Wird das Reaktionsgemisch für 12 h auf 50°C erhitzt, kommt es zur Bildung einer neuer Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -48.2$ ppm und -30.4 ppm und $\delta(^{19}\text{F}) = -147.8$ ppm, bei welcher zunächst die Entstehung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}$ vermutet wurde. Da jedoch im ^{19}F -NMR Spektrum keine Intensitätsabnahme des Signals von Fluorbenzol zu sehen ist und ebenfalls

im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale auftreten, welche für die Entstehung einer neuen, aromatischen Verbindung wie dem erwarteten Benzol sprechen, liegt die Vermutung nahe, dass es nicht zur Reaktion mit der C-F-Bindung des Substrats kam. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist sichtbar, dass $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ verbraucht wird und neben der bereits beschriebenen Entstehung von $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ neue Signale bei $\delta(^1\text{H}) = 3.36$ und 3.69 ppm zu sehen sind, welche jedoch keiner siliziumhaltigen Verbindung zugeordnet werden konnten.



Schema 31: Postulierte Produkte aus der Umsetzung von Fluorbenzol mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol.

Da $[\mathbf{1}]$ im Vergleich zu aliphatisch substituierten Silyliumionen eine stark verringerte Fluoridionenaffinität aufweist, eignet sich das Aminosilyliumion daher nicht, um die starke $\text{C}_{sp^2}\text{-F}$ -Bindung zu aktivieren. Eine Friedel-Crafts-Silylierung von Fluorbenzol wäre mit dem verwendeten Elektrophil $[\mathbf{1}]$ wahrscheinlicher als die C-F-Aktivierung, wurde jedoch ebenfalls nicht beobachtet. Wie jedoch schon im zugehörigen Abschnitt herausgestellt wurde, konnten im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine aromatischen Signale eines Reaktionsprodukts mit Fluorbenzol beobachtet werden. Das Proton von $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ stammt vermutlich nicht aus dem intermediär entstandenen WHELAND-Intermediat.

Obwohl für die Umsetzung mit den verwendeten Substraten die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wurden und in allen Fällen $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ vollständig verbraucht wurde, weisen die gebildeten, fluorierten Spezies in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren in *o*-Difluorbenzol eine unterschiedliche, chemische Verschiebung auf. Das für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiF}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartete Dublett wurde in keinem der aufgenommenen NMR-Spektren beobachtet und stellt somit kein Endprodukt des Reaktionsverlaufs dar. Möglicherweise tritt die Verbindung jedoch intermediär als Zwischenprodukt aus der ersten Fluoridabstraktion der Substrate auf, wird in Folgereaktionen jedoch weiter umgesetzt. Aus den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren können keine Rückschlüsse auf einen allgemeingültigen Reaktionsablauf für die Umsetzung von katalytischen Mengen $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit fluorierten Substraten und Trichlorsilan als Reduktionsmittel gezogen werden. Dass eine Umsetzung nach dem postulierten Mechanismus in Schema 28 möglich ist, zeigt sich in der Umsetzung mit 1-Fluoradamantan.

Zwischenfazit

Es gibt mehrere Faktoren, welche bei der Verwendung von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ positiv ins Gewicht fallen. Zunächst sind die einfache Synthese des Elektrophils und anschließende Handhabung zu nennen. Die Verbindung ist in Lösung kompatibel mit gängigen Lösungsmitteln, was für aliphatisch substituierte Silyliumionen häufig ein Problem darstellt. Unter Verwendung von $[\mathbf{1}]$ als Elektrophil in Friedel-Crafts-Silylierungen sind die beobachtete Regioselektivität, die milden Reaktionsbedingungen, die äußerst kurze Reaktionszeit und die intramolekulare Unterdrückung der Protodesilylierung trotz Abwesenheit

einer Hilfsbase positiv hervorzuheben. Die vorgestellten Silylierungsreaktionen sind jedoch auf sehr elektronenreiche, aromatische Substrate beschränkt, da durch die Stabilisierung des Silyliumions gleichzeitig die Elektrophilie von **[1]** herabgesetzt wird. Mit 6 mol% **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** als Initiator und Zugabe von Et₃SiH als Reduktionsmittel gelingt ebenfalls unter sehr milden Bedingungen die Umsetzung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan.

3.1.6 Reaktivität von Aminosilanen

Entstehung der protonierten Verbindung **[1]*HNMe₂**

Bei vielen der durchgeführten Synthesen mit (Me₂N)₃SiH wurde als Nebenprodukt in Lösung eine siliziumhaltige Spezies mit einem Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm immer wieder beobachtet. Zunächst wurde vermutet, dass es sich bei der Verbindung um die monomere Form **[1]** handelt (Abbildung 52 a).

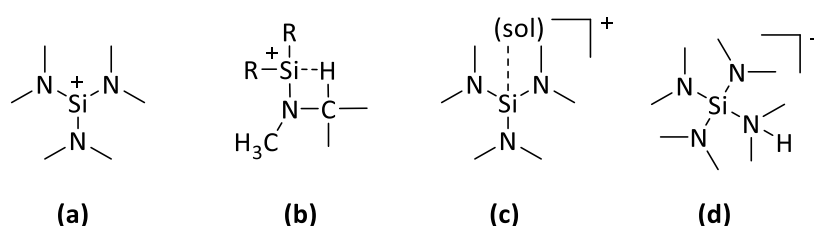
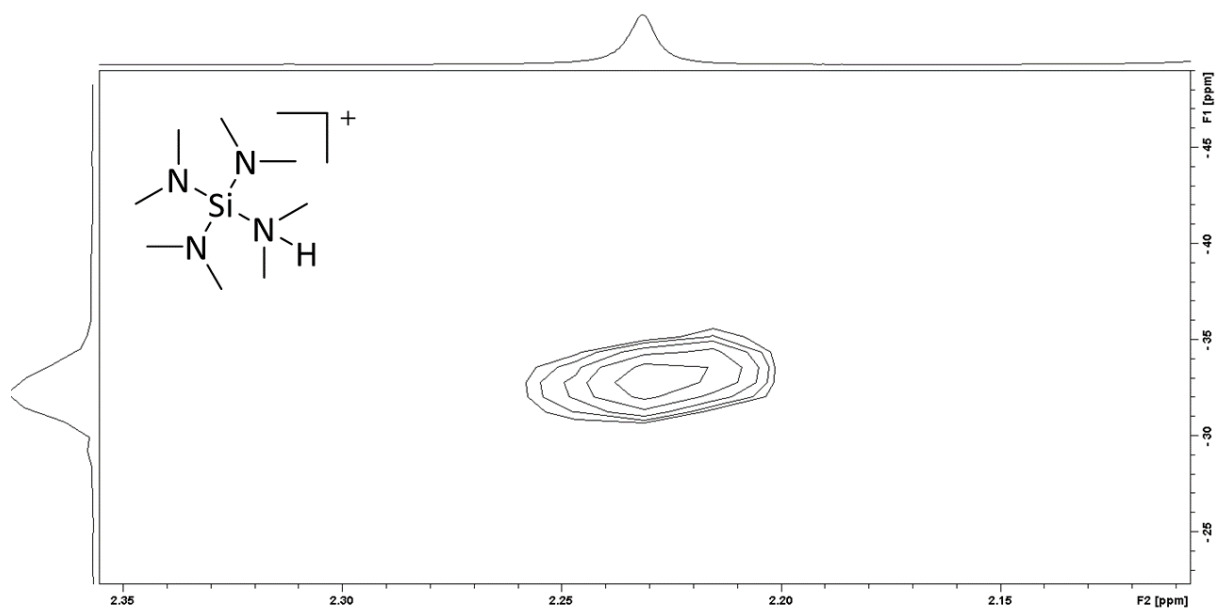


Abbildung 52: Strukturvorschläge für die Verbindung mit einer chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm.

Dagegen sprechen jedoch mehrere Faktoren. Die berechnete, chemische Verschiebung des freien, nicht koordinierten Kations **[1]** liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = +28.7$ ppm und damit weiter tieffeldverschoben als die beobachtete, chemische Verschiebung. Eine intramolekulare Stabilisierung in Anlehnung an die beobachtete Stabilisierung bei DIP_3Si^+ via Donation von σ_{SiH} aus den *ortho*-ständigen Isopropylsubstituenten ist unwahrscheinlich. Während es bei DIP_3Si^+ durch die Koordination zur Bildung eines energetisch günstigen Hexazyklus kommt, könnte im Fall von **[1]** nur ein energetisch ungünstiger Tetrazyklus mit hoher Ringspannung gebildet werden, wie Abbildung 52 b zeigt. Zudem weist das ¹H-NMR-Spektrum keine Verschiebung des Signals der koordinierten Methylgruppe auf. Wie in der Literatur bereits postuliert wurde und durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden konnte, sollte das Aminosiliumion als Monomer **[1]** nicht stabil sein. Falls es gelingt, die dimere Verbindung zu monomerisieren, ist es wahrscheinlich, dass es zur Koordination an einige der verwendeten, elektronenreicheren Lösungsmittel kommt (Abbildung 52 c).

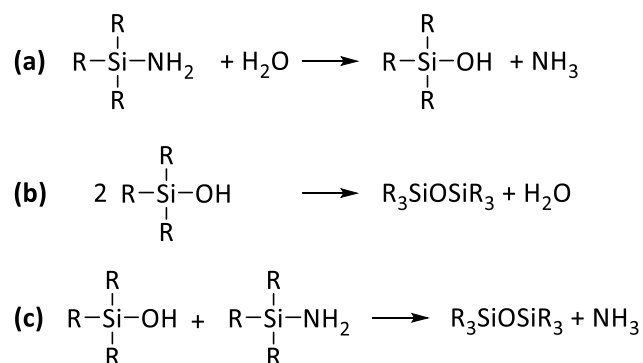
Die Vermutung, dass es sich bei der entstandenen Verbindung um das Dimethylamin-Addukt von **[1]** handelt (Abbildung 52 d), wurde sowohl durch ESI(+)- und LIFDI(+)-Massenspektrometrie bekräftigt, da ein Signal bei $m/z = 205$ mit der berechneten Masse von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{N}(\text{H})\text{Me}_2)^+$ übereinstimmt. Wie bereits erwähnt, gelang es in zwei Fällen, durch Einkristallstrukturanalyse das entstandene Kation **[1]*HNMe₂** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als auch mit $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ als Gegenion zu bestätigen. Des Weiteren wurden bei der Verwendung von (Me₂N)₃SiH sowie auch bei Umsetzungen mit anderen, verwendeten Aminosilanen mehrmals Ammoniumsalze der Form R₂NH₂ B(C₆F₅)₄ (R = Me, Et, *t*Bu) isoliert.

Abbildung 53: ^{29}Si -HMBC-Spektrum von $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Toluol- d_8 .

Wie bereits zuvor beschrieben wurde, konnte die beobachtete chemische Verschiebung der vermuteten Verbindung $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ in den NMR-Spektren verifiziert werden, indem in einem unabhängigen Experiment $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ mit $\text{Ph}_2\text{NH}_2\text{OTf}$ zur Reaktion gebracht wurde, um gezielt die postulierte Spezies $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ zu erzeugen. Neben der Entstehung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ wurde die chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm der Verbindung $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{OTf}$ zugeordnet, bei welcher es sich um das gleiche Kation handelt, welches zuvor kristallisierte. Durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^1H - sowie ^{29}Si -NMR-Spektrum konnte die Entstehung des Kations auch in den zuvor beobachteten Reaktionen bestätigt werden. Da in Lösung keine offensichtliche Protonenquelle zugegen war, sollen im Folgenden die verschiedenen Möglichkeiten zur Entstehung der Verbindung diskutiert und auf ihre Plausibilität überprüft werden.

Spuren von Wasser

Es ist literaturbekannt, dass Silane eine hohe Oxophilie besitzen, Aminosilane sehr hydrolyseempfindlich sind und nach der Protonierung eines Aminosubstituenten eine anschließende Desaminierung eingehen können.^[10] Es wurden für alle Umsetzungen stets ausgeheizte Glasgeräte sowie getrocknete Edukte und Lösungsmittel verwendet, sodass wissentlich keine Spuren von Wasser vorlagen.



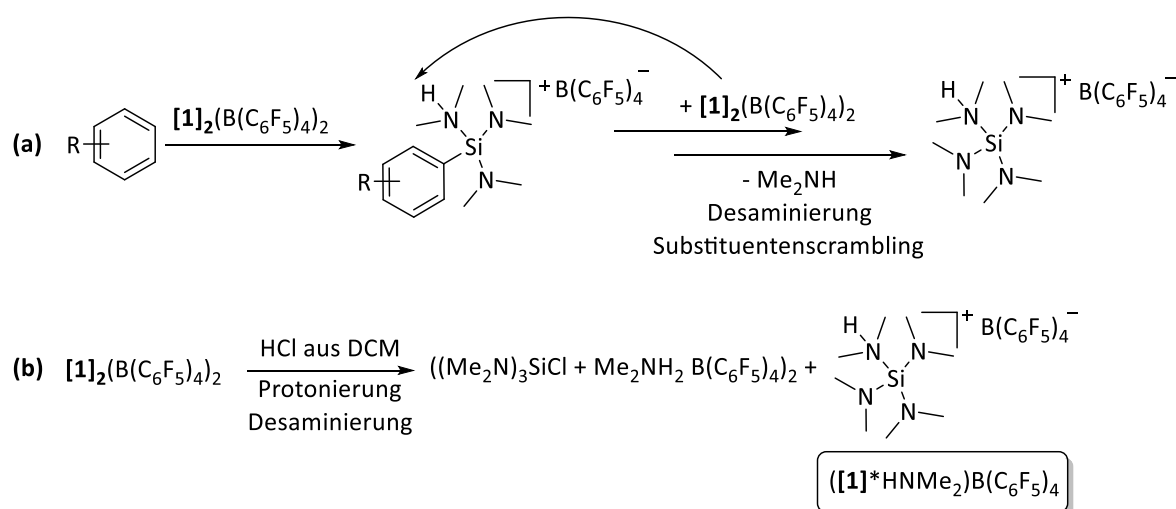
Schema 32: Hydrolyse von Aminosilanen unter Bildung eines Silanols und mögliche Folgeprodukte.

Wie in Schema 32 a gezeigt wird, stellt die Bildung eines Silanols den ersten Schritt der Hydrolyse von Aminosilanen dar. Das Silanol ist je nach vorliegenden Reaktionsbedingung entweder stabil oder geht eine Kondensation mit einem weiteren Silanol oder Aminosilan ein (b, c). Mit höherer, sterischer Hinderung der Aminosubstituenten sinkt die Tendenz zur Hydrolyse. Das von FRENKING postulierte Wasseraddukt $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+$ weist ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{calc}} = -20$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum auf. Die charakteristische, chemische Verschiebung für die Dimethylaminosubstituenten im ^1H -NMR-Spektrum beträgt $\delta_{\text{calc}} = 2.7$ ppm.^[105] Eine Verbindung, welche diese Signale in den aufgenommenen NMR-Spektren aufwies und damit die Bildung eines Silanols bestätigen würde, wurde nicht beobachtet.

Reaktion des Silyliumions mit dem Lösungsmittel

Wie im Kenntnisstand beschrieben, kann es bei der Reaktion des Silyliumions mit aromatischen Lösungsmitteln bei ausreichender Nucleophilie zur Friedel-Crafts-Silylierung kommen und das freiwerdende Proton wird durch eine Aminogruppe des Aminosilans aufgenommen. Teilweise kann es zur Desaminierung kommen und das freigewordene Amin wird durch das Aminosilyliumion koordiniert, was die Bildung von **[1]*HNMe₂** nach Schema 33 a erklären würde. Die durchgeführten, experimentellen Studien weisen jedoch darauf hin, dass die verwendeten Lösungsmittel *o*-Dichlorbenzol und *o*-Difluorbenzol eine zu geringe Nucleophilie aufwiesen, um eine Friedel-Crafts-Silylierung mit **[1]** einzugehen, welches seinerseits durch die Aminosubstitution eine verminderte Lewisacidität im Vergleich mit aliphatisch substituierte Silyliumionen aufweist. Wie bereits beschrieben, kommt es neben der Bildung anderer Spezies auch zur Bildung von **[1]*HNMe₂**, wenn **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** in *o*-Difluorbenzol erhitzt oder in *o*-Difluorbenzol gelöst und mit Benzol oder 1-Fluorbenzol versetzt wird, jedoch deuteten keine Signale im aromatischen Bereich ^1H -NMR-Spektrum auf eine Friedel-Crafts-Silylierung der Aromaten hin.

Um die Reaktion mit nicht-deutierten, aromatischen Lösungsmitteln auszuschließen, wurden die entstehenden Produkte der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion für **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** in nicht-deutiertem Toluol und Dichlormethan mit den Produkten der Reaktion in den jeweiligen, deutierten Lösungsmitteln verglichen. Die Stabilität des deutierten WHELAND-Intermediats sollte durch den kinetischen Isotopeneffekt größer als die des protonierten Intermediats sein.



Schema 33: Postulierte Reaktionen von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit den verwendeten Lösungsmitteln, welche zur Entstehung von $[\mathbf{1}^*\text{HNMe}_2]$ und Me_2NH_2^+ führen können.

Wie das aufgenommene ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum zeigt, wurde in beiden Fällen $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -31.6$ ppm erhalten (grüner Kasten), jedoch kam es ebenso zur Bildung mehrerer, siliziumhaltiger Nebenprodukte bei chemischen Verschiebungen zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = +13.5$ ppm und -51.9 ppm, darunter auch $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.5$ ppm (roter Kasten), wie das ^{29}Si -NMR-Spektrum in Abbildung 54 zeigt. Das Integralverhältnis der Produkte zueinander ist unabhängig vom Einsatz deuterierter und nicht-deuterierter Lösungsmittel, womit gezeigt werden kann, dass die Entstehung von $[\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2$ nicht durch die Verwendung deuterierter Lösungsmittel unterdrückt werden kann.

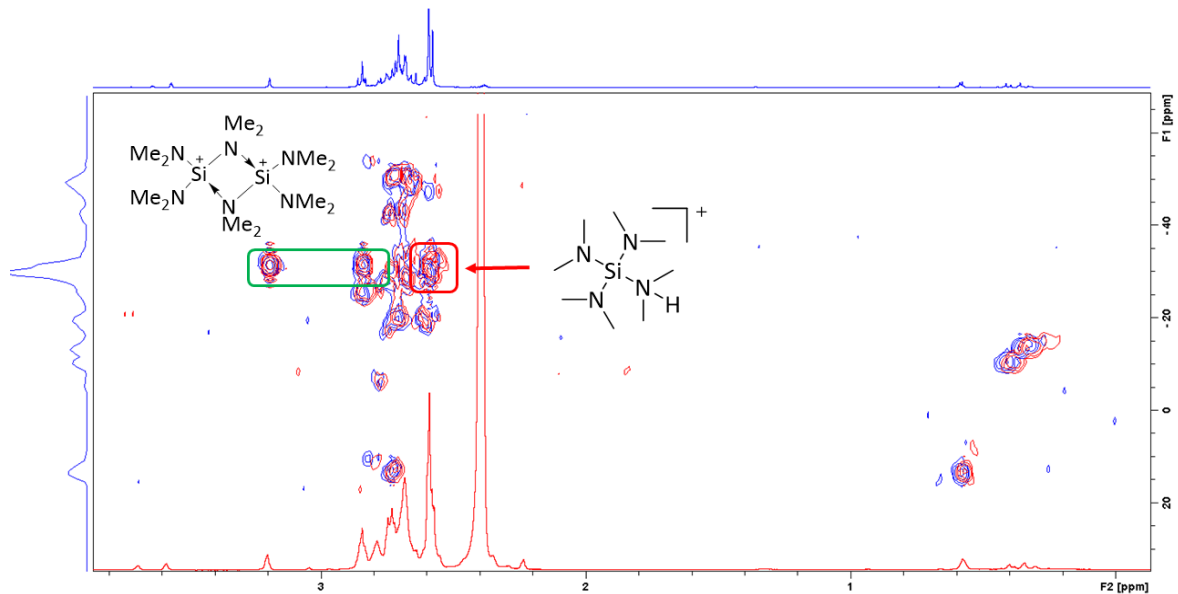
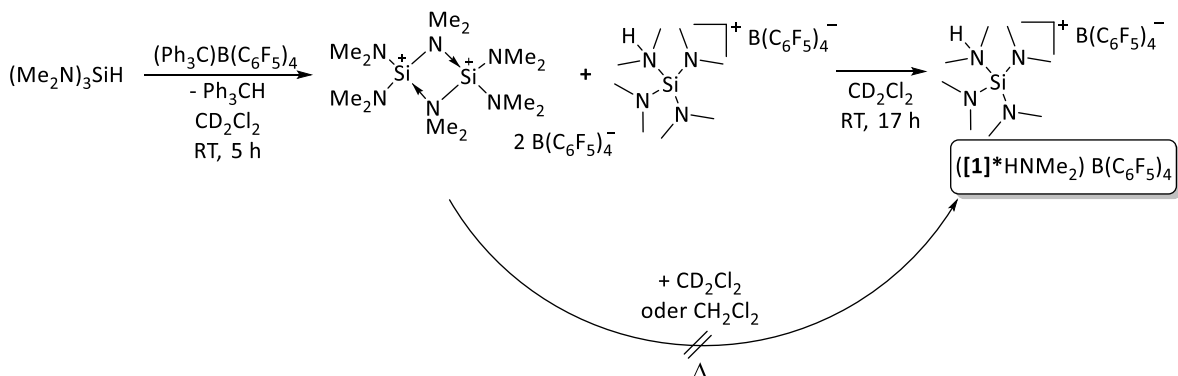


Abbildung 54: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in deuteriertem (blau) und nicht-deuteriertem Toluol (rot), Öle in CD_2Cl_2 im Vergleich.

Bei der Verwendung von Dichlormethan weisen Silyliumionen häufig nur eine Stabilität bei Temperaturen unter -40 °C auf, da es ansonsten zur Abstraktion eines Chloridions und zur Bildung von R_3SiCl kommt. Dies wurde bei $[\mathbf{1}]_2$ nicht beobachtet, da das Kation durch die dimere Struktur weniger anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen ist. Die Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ wurde vollständig charakterisiert und hätte somit in den aufgenommenen NMR-Spektren durch charakteristische Signale einen Hinweis auf die Entstehung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ geliefert. Daher ist es wahrscheinlicher, dass das Silyliumion durch die Protonen des Chlorwasserstoffs, welcher als Produkt der Photooxidation im Lösungsmittel enthalten ist, protoniert wurde (Schema 33 b).^[157]



Schema 34: Vergleich der Produkte der BSC-Reaktion direkt in Dichlormethan (oben) und bei Lösen von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in Dichlormethan.

Es konnte beobachtet werden, dass bei der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in CD_2Cl_2 zunächst zur Bildung des gewünschten Produkts $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ kommt. Nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist die einzige, in Lösung enthaltene, siliziumhaltige Verbindung jedoch $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, welche das Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm aufweist. Es ist möglich, dass Dichlormethan als Lösungsmittel mit den vorherrschenden Reaktionsbedingungen der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion für aminosubstituierte Silane nicht kompatibel ist. Wenn die Verbindung $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ jedoch zunächst, wie in Schema 34 dargestellt, auf dem bekannten Syntheseweg hergestellt und isoliert wird und anschließend in Dichlormethan suspendiert wird, zeigen die NMR-Spektren der Lösung zunächst sowohl Signale des Dikations $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ als auch der Verbindung $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Erhitzen des Reaktionsgemischs hat auf das Konzentrationsverhältnis keinen Einfluss. Bei Raumtemperatur fällt $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ nach mehreren Stunden vollständig aus der Lösung aus und kann in den NMR-Spektren somit nicht mehr beobachtet werden. Der Feststoff, gelöst in *o*-Difluorbenzol, zeigt, dass es sich um $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ und nicht um ein Reaktionsprodukt handelt.

Protonen aus der Glaswand der verwendeten Reaktionsgefäße

Um die Reaktion von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ mit der Glaswand der Reaktionsgefäße auszuschließen, wurden Reaktionen mit $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als auch mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in *o*-Dichlorbenzol sowie *o*-Difluorbenzol in ausgeheizten Polypropylen(PP)-Gefäßen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass hier ebenfalls die protonierte Verbindung $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Si}(\text{N}(\text{H})\text{Et}_2)^+$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.4$ ppm entstand. Ein weiteres, unerwartetes Problem war die Stabilität der Anionen gegenüber der PP-Gefäße. Während das PP-Gefäß mit dem $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion kompatibel war und das NMR-Spektrum keine Besonderheiten aufwies, zersetzte sich $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ innerhalb eines Tages, vermutlich durch Spuren von Wasser aus dem Material, zu Borsäure und anderen, borhaltigen Spezies.

3.2 Monomeres N-substituiertes Silyliumion

Synthese sterisch anspruchsvoller Amino- und Aminoallylsilane

Um die monomere Spezies von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ zu beobachten, wurden VT (Variable Temperature)-NMR-Experimente in *o*-Difluorbenzol zwischen 25 °C und 90 °C durchgeführt. In einem vorherigen Experiment wurde in der Lösung nach 4 h bei 110 °C ein geringer Anteil einer siliziumhaltige Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = +28.7$ ppm im Spektrum (Abbildung 55) beobachtet, welche mit der berechneten, chemischen Verschiebung von **[1]** mit $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = +28.7$ ppm übereinstimmt. Im VT-NMR-Experiment konnten jedoch bei einer Temperaturerhöhung bis 90 °C keine Anreicherung dieser Spezies oder eine Änderung der Linienform innerhalb der Messreihe beobachtet werden, was auf eine hohe, freie Dimerisierungsenergie hinweist.^[144]

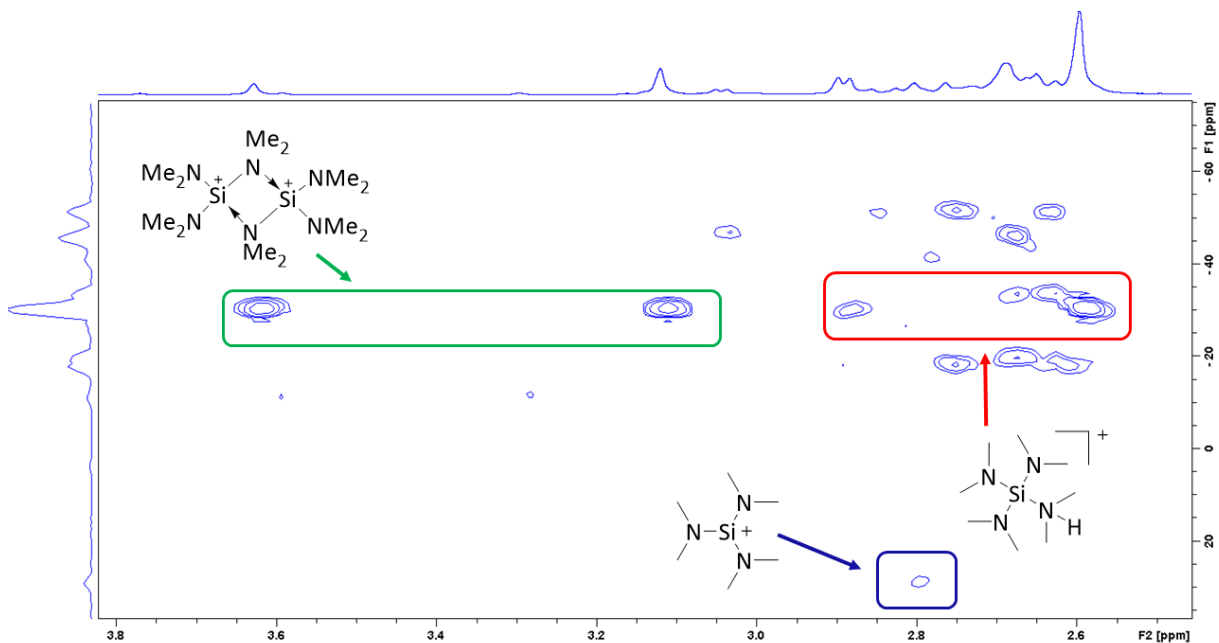
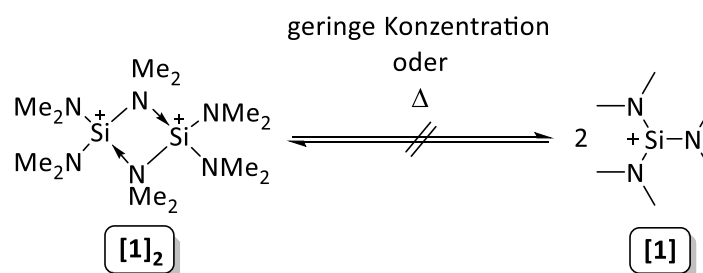


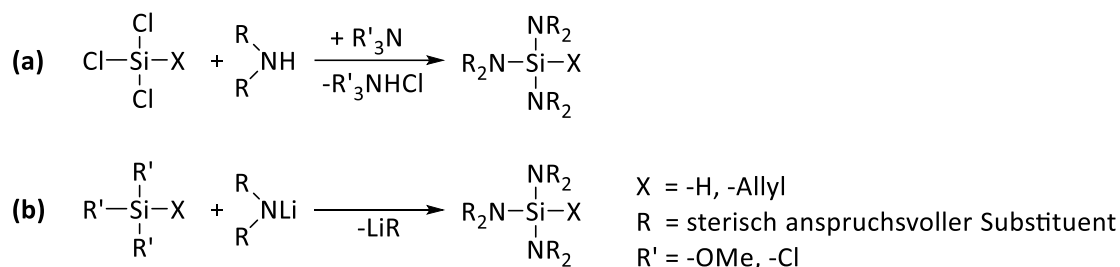
Abbildung 55: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ in *o*-Difluorbenzol nach 4 h bei 110 °C und postulierte, monomere Verbindung **[1]** (blau).

Da es nicht möglich war, das Monomer **[1]** durch thermische Anregung oder in einer geringen Konzentration im Gleichgewicht mit $[1]_2$ im NMR-Experiment zu beobachten (Schema 35), sollten dreifach aminosubstituierte Hydro- sowie Allylsilane mit sterisch anspruchsvolleren Aminosubstituenten als $-\text{NMe}_2$ synthetisiert werden.



Schema 35: Versuche zur Darstellung des monomeren Aminosilyliumions **[1]**.

Diese sollten im Folgenden mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion, welche auch zur Darstellung von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ zielführend war, zur Reaktion gebracht werden, um die entsprechenden, monomeren Silyliumionen zu erzeugen. Durch den höheren, sterischen Anspruch der Substituenten sollte die Dimerisierung zum Dikation unterdrückt werden.



Schema 36: Gängige Synthesemethoden für die Synthese von Aminosilanen.

Da die Friedel-Crafts-Silylierung mit der methylsubstituierten Verbindung $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ nur mit sehr elektronenreichen Substraten möglich war, liegt die Vermutung nahe, dass die Reaktivität durch die Dimerisierung deutlich abgesenkt ist und es bei einem monomeren Silyliumion $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ mit sterisch anspruchsvollen R zu einer Reaktivitätssteigerung kommen sollte. Für die Synthese der Amino- und Aminoallylsilane wurden die im Kenntnisstand bereits erwähnten, gängigen Methoden verwendet. Die nukleophile Variante, ausgehend von Trichlorsilan und dem entsprechend substituierten Amin und Zugabe von Triethylamin, stellt Methode (a) dar. Methode (b) ist die Salzmethathese, ausgehend von Chlor- und Methoxysilanen, welche mit den Lithiumamiden der gewünschten Aminosubstituenten zur Reaktion gebracht werden.

Durchgeführte Amino- und Aminoallylsilansynthesen nach Methode (a)

Auf Reaktionspfad (a) konnten die Silane $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ sowie $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ erfolgreich dargestellt und isoliert werden.

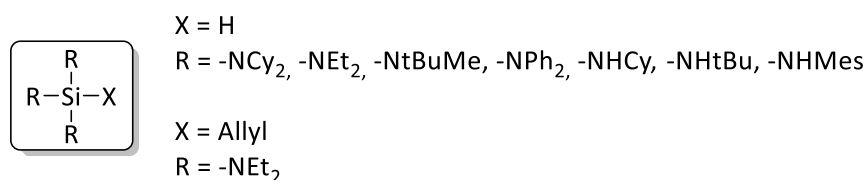


Abbildung 56: Gewünschte Zielverbindungen nach Synthesemethode (a).

$(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{SiH}$ (Cy = Cyclohexyl) konnte entgegen der Literaturstelle nach dieser Methode nicht dargestellt werden und es konnten in den aufgenommenen NMR-Spektren nur das ein- und das zweifach aminosubstituierte Silan erhalten werden, wie eine Integration der Signale der Aminogruppen und des Signals des hydridischen Wasserstoffatoms im ^1H -NMR-Spektrum zeigte.^[158] Ebenso verhielt es sich mit den Silanen, welche nach Methode (a) mit CyNH - und $t\text{BuMeN}$ -Substituenten ausgestattet werden sollten.

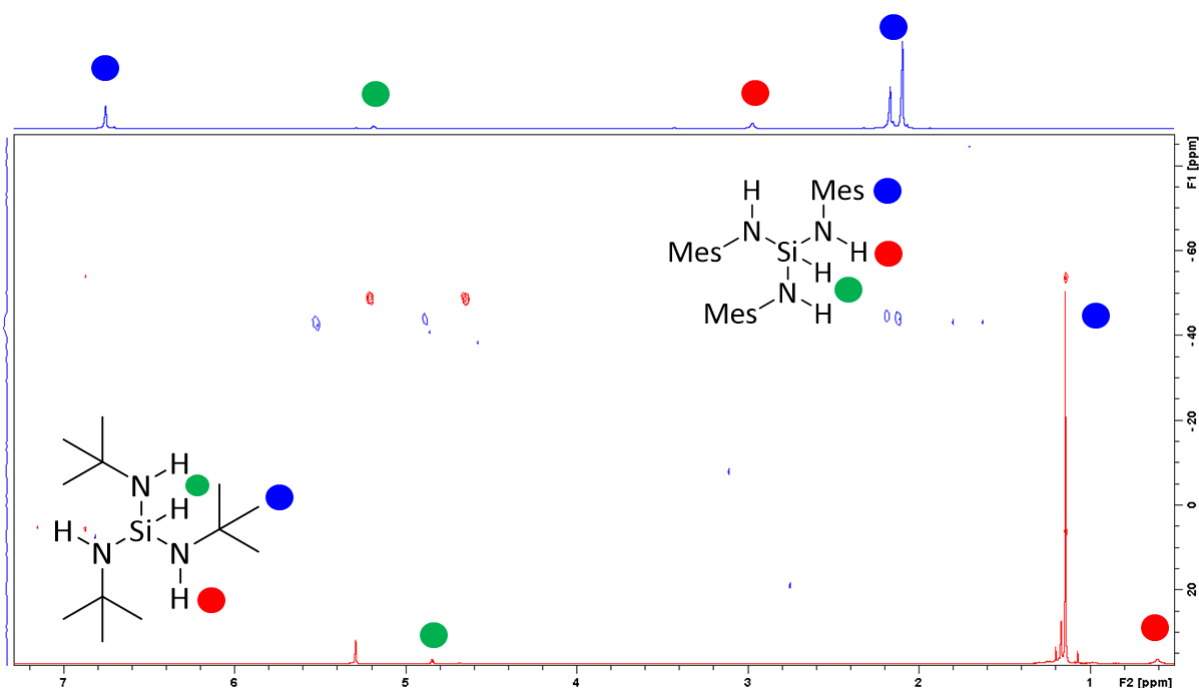


Abbildung 57: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ (rot) und $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ (blau) in CD_2Cl_2 .

Die Beobachtung, dass keine dreifache Substitution von Trichlorsilan mit $t\text{BuMeNH}$ zu $(t\text{BuMeN})_3\text{SiH}$ stattfindet, deckt sich mit den Beobachtungen in der Literaturstelle, in welcher das Produkt weder auf dem nukleophilen Weg als auch durch LiCl -Abspaltung unter harschen Bedingungen nur in Spuren neben der zweifach substituierten Spezies $(t\text{BuMe})_2\text{SiHCl}$ erhalten werden konnte. Auch das Allylsilan $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ blieb auf der Stufe der zweifachen Substitution stehen und konnte nicht in das dreifach aminosubstituierte Produkt überführt werden. In der Literatur ist ein Wert für die chemische Verschiebung von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Si-Allyl}$ in CDCl_3 bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -12.6$ ppm angegeben, was die Vermutung zulässt, dass die Verbindung theoretisch synthetisiert werden kann, jedoch wurde keine Reaktionsvorschrift für die erfolgreiche Synthese mit angegeben. Dazu konnte durch Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt werden, dass es sich bei der angegebenen, chemischen Verschiebung vermutlich nicht um das dreifach substituierte Produkt handelt.^[159] Alle angestrebten Verbindungen mit den beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Synthese von sterisch anspruchsvollen Amino- und Aminoallylsilanen nach Methode (a) und chemische Verschiebungen der beobachteten Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum.

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	Dreifache Aminosubstitution
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$	-28.3	Ja
$(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$	-48.3	Ja
$(\text{MesNH})_3\text{SiH}$	-43.5	Ja
$(\text{CyNH})_3\text{SiH}$	-	Nein
$(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{SiH}$	-26 (1-fach)	Nein
	-37 (2-fach)	
$(t\text{BuMeN})_3\text{SiH}$	-26 (1-fach)	Nein
	-35 (2-fach)	
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Si-Allyl}$	-14 (1-fach)	Nein
	-22 (2-fach)	

Durchgeführte Amino- und Aminoallylsilansynthesen nach Methode (b)

Da die Salzbildung von LiOMe bzw. LiCl eine hohe Triebkraft zur Bildung der gewünschten Amino- und Aminoallylsilane darstellt und die anfallenden Nebenprodukte in der Regel leichter von den entstehenden Aminosilanen abgetrennt werden können als Ammoniumsalze, wurden ebenfalls Synthesen nach Methode (b) durchgeführt.

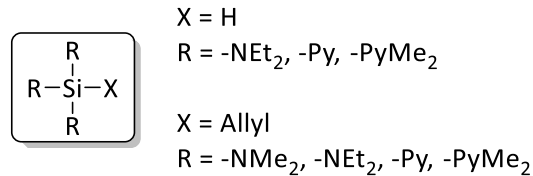
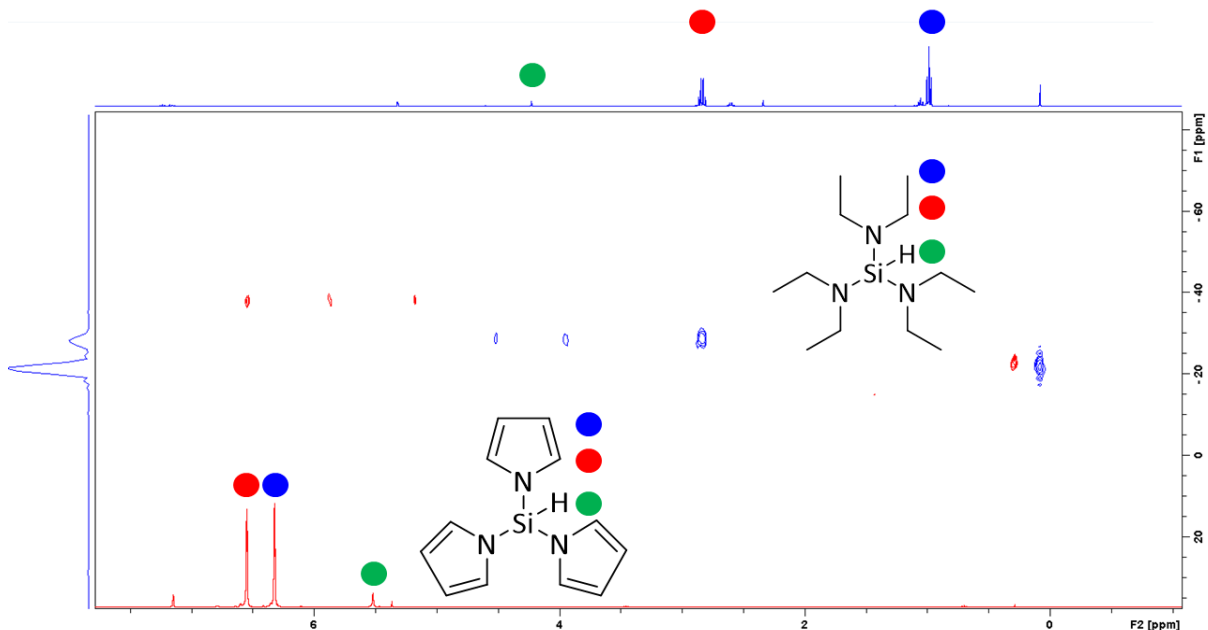


Abbildung 58: Gewünschte Zielverbindungen nach Synthesemethode (b).

Es stellte sich heraus, dass über Methode (b) (Et₂N)₃SiH und Py₃SiH sauber dargestellt und isoliert werden konnten. Die Synthese von Py₃SiH gelang durch die Umsetzung von Trichlorsilan mit PyLi bei -78 °C in Benzol. Das erhaltene Silan weist eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -37.6$ ppm für Py₃SiH in C₆D₆ auf. Auch (Et₂N)₃SiH konnte nach Methode (b) erfolgreich durch die Zugabe von Trichlorsilan zu Lithiumdiethylamid bei -78 °C erhalten werden. Die chemische Verschiebung von (Et₂N)₃SiH im ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum liegt bei $\delta = -28.3$ ppm (Abbildung 59).

Abbildung 59: ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektren von Py₃SiH in C₆D₆ (rot) und (Et₂N)₃SiH in CD₂Cl₂ (blau).

Das Aminoallylsilan (Me₂N)₃SiAllyl wurde ausgehend von AllylSiCl₃ und LiNMe₂ in den aufgenommenen Spektren bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.2$ ppm beobachtet. Wenn als Präkursor AllylSi(OMe)₃ eingesetzt wird, zeigen die aufgenommenen ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektren, dass alle gebildeten Aminosilane Kreuzsignale von dem beobachteten ²⁹Si-NMR-Signal zu den ¹H-NMR-Signalen aufweisen, welche den Methoxysubstituenten zugeordnet werden können. Diese Beobachtung spricht für eine unvollständige Umsetzung. Auch, wenn ein Überschuss an Lithiumdimethylamid verwendet und das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt wird, kann die Reaktion nicht zur ausschließlichen Bildung von (Me₂N)₃SiAllyl getrieben werden. Durch Erhitzen wird die Bildung eines unerwünschten Nebenprodukts bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -26.4$ ppm gefördert, welches keine Allylgruppe mehr

besitzt. Bei Verwendung eines Lithiumamids mit erhöhtem, sterischem Anspruch wie LiNEt_2 wird das dreifache Substitutionsprodukt weder bei der Verwendung von AllySi(OMe)_3 noch von AllySiCl_3 als Präkursor beobachtet. Auch bei Erhitzen kommt es ausschließlich zur Bildung von zweifach aminosubstituierten Spezies und, wie bei der Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ bereits beobachtet wurde, zur Bildung einer siliziumhaltigen Spezies ohne Allylsubstituent bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.2$ ppm.

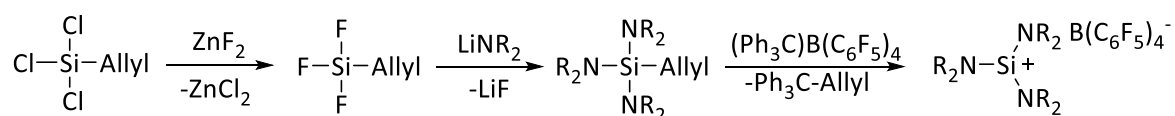
Während die Synthese von $(\text{Me}_2\text{Py})_3\text{SiH}$ ausgehend von AllySiCl_3 und PyLi in THF zu einem Produktgemisch mit mehreren Spezies führte, welche nicht getrennt werden konnten, zeigten die aufgenommenen NMR-Spektren des Syntheseversuchs von AllySiPy_3 , dass in diesem Fall das dreifach pyrrolsubstituierte Allylsilan nicht erhalten wurde. Wird der sterische Anspruch weiter erhöht und $\text{Li(PyMe}_2)$ verwendet, wird auch bei Erhitzen sowohl bei der Verwendung von AllySi(OMe)_3 als auch von AllySiCl_3 nur sehr geringer Umsatz der Präkursorasilane beobachtet. Alle angestrebten Verbindungen mit den beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Synthese von sterisch anspruchsvollen Amino- und Aminoallylsilanen nach Methode (b) und chemische Verschiebungen der beobachteten Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum.

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	Dreifache Aminosubstitution
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$	-28.3	Ja
$(\text{NMe}_2)_3\text{SiAllyl}$	-21.2	Ja
Py_3SiH	-37.6	Ja
$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$	-21 2-fach (Cl) -34: 2-fach (OMe)	Nein
$\text{Py}_3\text{SiAllyl}$	-	Nein
$(\text{Me}_2\text{Py})_3\text{SiH}$	-23.9 -37.5 -47.3	Nein
$(\text{Me}_2\text{Py})_3\text{SiAllyl}$	-51.0	Nein

Synthesen für Allyltrifluorsilan als Präkursor für Methode (b)

Statt von Trimethoxy- bzw. Trichlorallylsilanen auszugehen und diese mit Lithiumamiden zur Reaktion zu bringen, wurde ebenfalls versucht, Trifluorallylsilan herzustellen und dieses als Präkursor für Methode (b) zu nutzen. Bei der Umsetzung von Trifluorallylsilan mit Lithiumamiden sollte durch die höhere Gitterenergie die Li-F-Abspaltung eine höhere Triebkraft als die LiCl-Abspaltung aufweisen und der geringere sterische Anspruch einen kinetischen Vorteil verschaffen. So sollten mit höherer Wahrscheinlichkeit dreifach aminosubstituierte Allylsilane erhalten werden können, welche in der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion zu einem Aminosilyliumion umgesetzt werden können (Schema 37).



Schema 37: Synthese von Trifluorallylsilan, Umsetzung mit einem Lithiumamid und anschließende Umsetzung des Allyltriaminosilans nach Bartlett-Condon-Schneider.

Eine gängige Methode dazu ist die Umsetzung der Chlorsilane mit Zinkfluorid bzw. Antimontrifluorid. Mit Cäsiumfluorid als potenterem Fluorierungsreagenz kommt es dagegen zur Bildung von Tetrafluorsilikaten der Form $R-SiF_4^- Cs^+$.^[160] Da in der Literatur keine Angaben zu den Reaktionsbedingungen zu entnehmen waren, sondern nur die chemische Verschiebung $\delta(^{19}F_{AllylSiF_3}) = 139.5 \text{ ppm}$ ^[161], wurden einige Reaktionsbedingungen getestet. Der Substitutionsgrad der Chlorosubstituenten der Silane gegen Fluorosubstituenten sollte mittels 1H -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren gut zu verfolgen sein. Mangels literaturbekannter chemischer Verschiebungen in den NMR-Spektren wurde als Vergleichskomponente zu Allyltrifluorsilan Phenyltrifluorsilan herangezogen. Wie in Tabelle 11 gezeigt, erfahren die Signale je einen Hochfeldshift um etwa 10 bis 15 ppm im ^{19}F - und 20 bis 30 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum mit jedem gegen ein Fluoratom substituiertes Chloratom.

Tabelle 11: ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen verschiedener Phenylsilane, von $RSiF_3$ und $RSiF_4^- X^+$ und den erhaltenen Werten für die synthetisierten Allylsilane im Vergleich.

Verbindung	$\delta (^{19}F) / \text{ppm}$	$\delta (^{29}Si) / \text{ppm}$	$^1J_{SiF} / \text{Hz}$
PhSiCl ₃	-	-1.1	-
PhSiFCl ₂	-113.16	-18.8	326.5
PhSiF ₂ Cl	-124.25	-42.9	299.8
PhSiF ₃	-140.94	-72.8	267.0
RSiF ₃	-135.6	-73.0	270
RSiF ₄ ⁻ X ⁺	-111.2	-122.9	216
AllylSiCl ₃	-	+9.2	-
AllylSiFCl ₂	-113.8	-	-
AllylSiF ₂ Cl	-138.5	-	294
AllylSiF ₃	-135.2	-	264

Dazu liefert die Substitution mit Fluorid im Gegensatz zu Chlorid im 1H -NMR-Spektrum ein Spektrum höherer Ordnung, was sich an der Multiplizität der Signale bemerkbar macht. Alle Umsetzungen fanden mit ZnF_2 als Fluorierungsreagenz statt, wie in Schema 37 gezeigt wird. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung der starken Si-F-Bindung, welche bei der Substitution der Chlor- durch die Fluoratome gebildet werden kann.

In CD_2Cl_2 fand keine Reaktion des Allyltrichlorsilans statt, da sich ZnF_2 auch bei erhöhter Temperatur nicht im verwendeten Lösungsmittel löst. Im 1H - sowie ^{29}Si -NMR-Spektrum konnten nur die Signale von Allyltrichlorsilan bei $\delta(^1H) = 2.39 \text{ ppm}$ und $\delta(^{29}Si) = +8.27 \text{ ppm}$ beobachtet werden.

Wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in Toluol- d_8 im Verhältnis Allyltrichlorsilan zu Zinkfluorid 1:1.5 durchgeführt wird, treten in den aufgenommenen NMR-Spektren ebenfalls nur die typischen Signale von Allyltrichlorsilan auf. Wird das Reaktionsgemisch jedoch auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, reagiert das Allyltrichlorsilan langsam ab. Im ^{19}F -NMR-Spektrum kommt es zunächst ausschließlich zur Bildung eines Produkts, welches ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}F) = -138.5 \text{ ppm}$ aufweist. Im 1H -NMR-Spektrum kann ebenfalls die Bildung einer neuen Spezies bei $\delta = 1.19 \text{ ppm}$ beobachtet werden, welche durch die H-F-Kopplung ein Signal mit einem Spinsystem höherer Ordnung aufweist. Dazu ist jedoch das Signal von Allyltrichlorsilan zu sehen. Wird das Reaktionsgemisch weiter erhitzt, kommt es mit fortschreitender Reaktionszeit zur Bildung einer weiteren Produktspezies mit einem Signal von $\delta(^{19}F) = -135.2 \text{ ppm}$ und die Konzentration der Spezies mit der chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}F) = -138.5 \text{ ppm}$ nimmt in Lösung ab (Abbildung 60).

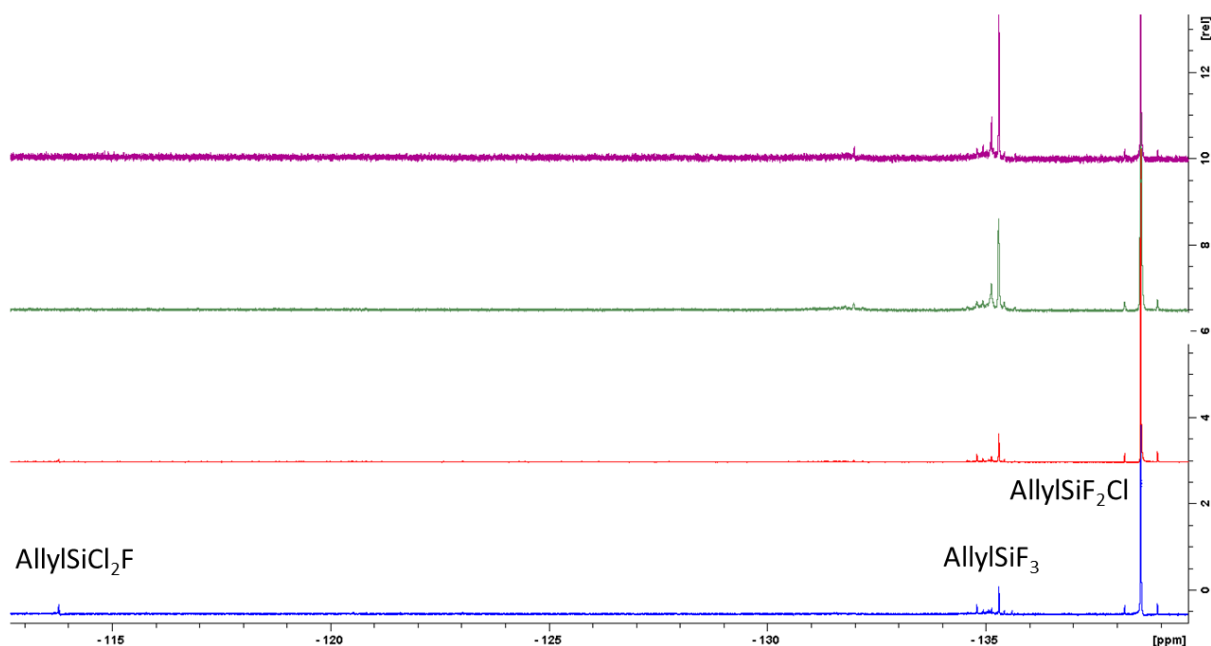


Abbildung 60: ^{19}F -NMR-Spektren der Umsetzung von AllylSiCl_3 mit ZnF_2 in $\text{Toluol-}d_8$. 30 min bei RT (blau), 12 h bei RT (rot) und 72 h bei RT (grün).

Es wurde vermutet, dass entgegen der Literaturangabe die chemische Verschiebung von Allyltrifluorsilan bei $\delta(^{19}\text{F}) = -135.2$ ppm läge und es sich bei dem Produkt mit der chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -138.5$ ppm vermutlich um $\text{AllylSiF}_2\text{Cl}$ handelt. Diese These würde jedoch einen gegenteiligen Trend in der Entwicklung der chemischen Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum, verglichen mit den phenylsubstituierten Silanen aus Tabelle 11, aufweisen. Allerdings fällt beim Vergleich der Kopplungskonstanten beider Spezies auf, dass diejenige mit der chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -138.5$ ppm eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiF}} = 294$ Hz und die Spezies mit dem Signal bei der chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -135.2$ ppm eine kleinere Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiF}} = 264$ Hz aufweist. Im Vergleich mit dem Trend der Kopplungskonstanten der Phenylsilane würde somit die Spezies bei $\delta(^{19}\text{F}) = -135.2$ ppm AllylSiF_3 und die Spezies bei $\delta(^{19}\text{F}) = -138.5$ ppm tatsächlich nicht, wie in der Literatur angegeben, dem gewünschte Produkt AllylSiF_3 , sondern $\text{AllylSiF}_2\text{Cl}$ entsprechen.

Um den vollständigen Umsatz zu AllylSiF_3 zu gewährleisten, wurde ein Testversuch mit einem Überschuss von drei Äquivalenten ZnF_2 zu einem Äquivalent AllylSiCl_3 in $\text{Toluol-}d_8$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Jedoch konnte keine Durchreaktion zu nur einer einzigen Produktspezies beobachtet werden, da die chlorierten und fluorierten Allylsilane vermutlich im Gleichgewicht mit den Zinksalzen vorliegen und durch Erhitzen Austauschreaktionen eingehen können.

Ebenfalls könnte es sich bei der neu gebildeten Spezies um das Silikat AllylSiF_4^- handeln. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten strukturell verwandter Trifluorsilane RSiF_3 und Tetrafluorsilikate $\text{RSiF}_4^- \text{X}^+$ zeigt, dass sich die chemischen Verschiebungen beider Spezies im ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-Spektrum stark unterscheiden und das Silikat im Vergleich eine geringere, chemische Verschiebung aufweist. Mit steigender Zahl von Fluorosubstituenten sinkt die Kopplungskonstante $^1J_{\text{SiF}}$ bei den Phenylsilanen. Ebenfalls ist die Kopplungskonstante $^1J_{\text{SiF}}$ des Trifluorsilans mit 270 Hz größer als die des entsprechenden Tetrafluorsilikats mit 216 Hz.^[162] Die chemische Verschiebung des entstehenden Allyltetrafluorsilikats sollte im Bereich der pentakoordinierten Siliziumverbindungen liegen, wie das

Silikat in Tabelle 11 mit $\delta(^{19}\text{F}) = -122.9$ ppm. In Toluol konnten jedoch keine Signale im ^{29}Si -HMBC-Spektrum beobachtet werden, welche einen Vergleich zulassen würden.

Ein Lösungsmittelwechsel auf $\text{MeCN-}d_3$ als polareres Lösungsmittel führte ebenfalls bei Raumtemperatur nur zu wenig Umsatz. Schon eine verlängerte Reaktionszeit von 12 h bei Raumtemperatur führte zur Bildung von zwei Produkten, welche im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -139.6$ ppm mit $^1J_{\text{SiF}} = 278$ Hz und bei $\delta = -136.6$ ppm mit einer für eine $^1J_{\text{SiF}}$ Kopplung zu kleinen Kopplungskonstante von 90 Hz aufweist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal des Produkts bei $\delta = 2.13$ ppm noch zwei weitere Signale bei $\delta = 2.01$ ppm und 1.72 ppm, deren Multiplizität ebenfalls für ein fluoriertes Allylsilan spricht. Ein ^{29}Si -DEPT-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass die chemischen Verschiebungen der entstandenen Produkte bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -57, -60$ sowie -64 ppm nicht im Bereich der pentakoordinierten Siliziumverbindungen liegen und damit keine Silikatspezies darstellen sollten.

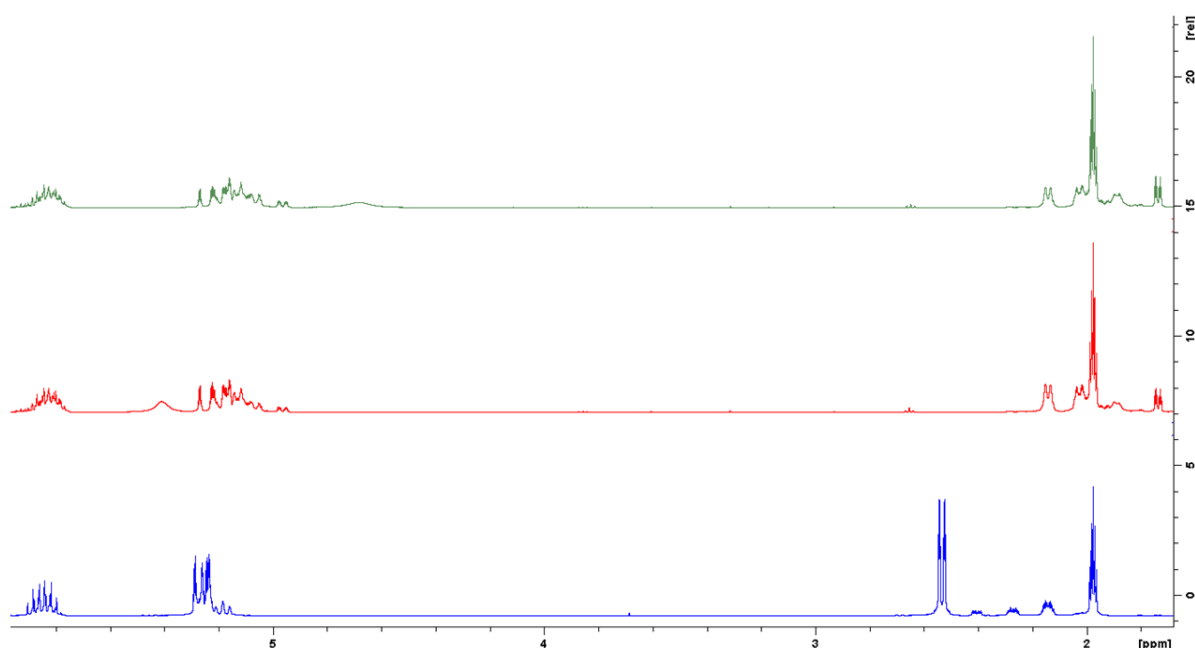


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von AllylSiCl_3 mit CsF in $\text{MeCN-}d_3$. 30 min bei RT (blau), 12 h bei RT (rot) und 72 h bei RT (grün).

Falls es sich um nicht vollständig fluorierte Allylchlorosilane und Allyltrifluorsilan handelt, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Spezies im ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-Spektrum untereinander damit nicht im gleichen Maße wie im Fall der analogen, phenylsubstituierten Silane.

Um das Silikat herzustellen und die chemischen Verschiebungen desselben zu überprüfen, wurde, wie in der Literatur angegeben, CsF als Fluorierungsreagenz verwendet. Das Experiment mit AllylSiCl_3 und CsF im Verhältnis 1:3 in $\text{MeCN-}d_3$ zeigte jedoch, dass bis auf eine zusätzliche Spezies mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -137.4$ ppm keine anderen Produktspezies als bei der Reaktion mit ZnF_2 auftreten (Abbildung 62). Die chemische Verschiebung des zusätzlichen Signals liegt nicht im typischen Bereich von Tetrafluorsilikaten. Dazu ist die Verschiebung des Produkts der Verschiebung der anderen, entstandenen Produkte zu ähnlich. Dem Trend analogen Verbindungen folgend, sollte das Allyltrifluorsilikat eine chemische Verschiebung von etwa $\delta(^{19}\text{F}) = -110$ ppm aufweisen. Aufgenommene GCMS-Massenspektren der Reaktionslösungen gaben keinen Aufschluss über die entstandenen Produktspezies.

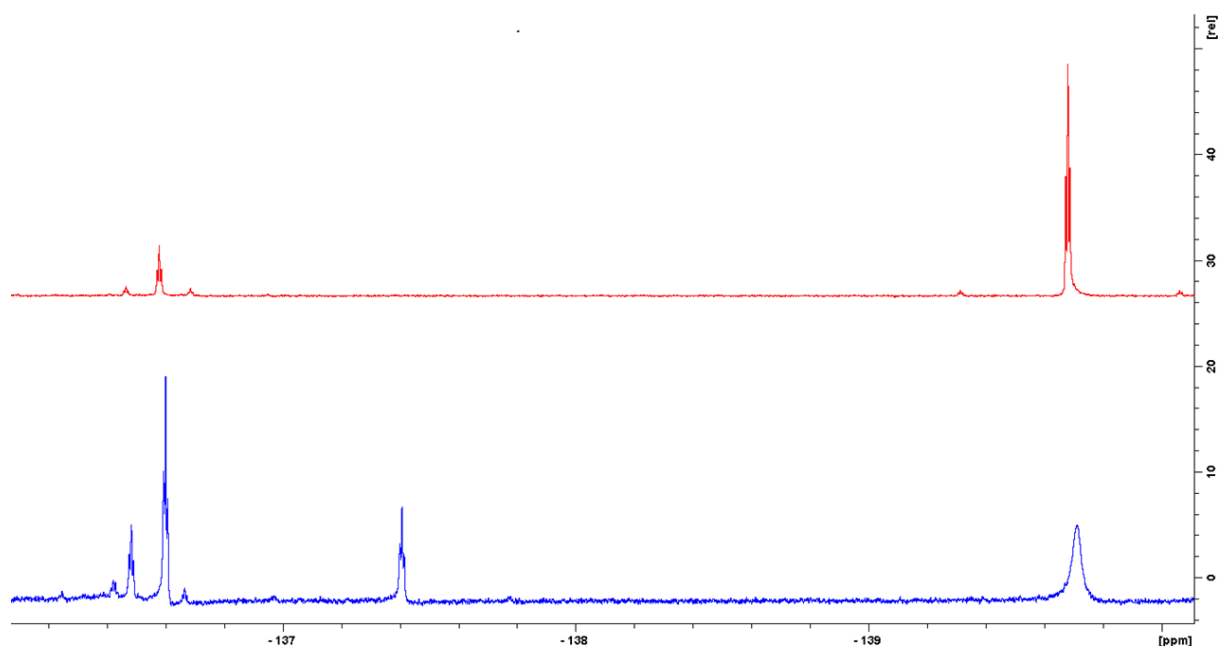
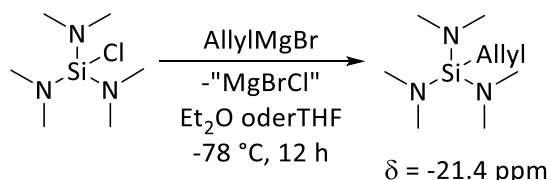


Abbildung 62: Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren der Umsetzung von AllylSiCl_3 mit CsF in $\text{MeCN-}d_3$ (blau), und mit ZnF_2 (rot).

Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit der Grignard-Verbindung AllylMgBr

Als weitere Möglichkeit wurde $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit der Grignardverbindung AllylMgBr in Et_2O umgesetzt, um $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ zu erhalten. Diese Methode wurde ebenfalls eingesetzt, um $\text{Mes}_3\text{SiAllyl}$ als Präkursor für die erfolgreiche Herstellung des ersten, freien Silyliumions Mes_3Si^+ darzustellen.^[70] Zudem ist das Produkt, welches auch mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ nach der Umsetzung nach Bartlett-Condon-Schneider erhalten werden sollte, bereits als **[1]**₂ bekannt.



Schema 38: Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ ausgehend von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ und AllylMgBr in Et_2O .

Die Grignardverbindung AllylMgBr wurde bei -78°C langsam zu einer Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ in Et_2O getropft. Im Laufe der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung über gelb zu braun und es kam zur Bildung eines farblosen Feststoffs. Es wurde in einer Reaktionskontrolle festgestellt, dass das gewünschte Reaktionsprodukt $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -21.4 \text{ ppm}$ gebildet wurde. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestätigte, dass das Silan neben dem Allylsubstituenten dreifach mit Dimethylaminogruppen ausgestattet ist. Das Produkt lag jedoch neben einer weiteren Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.7 \text{ ppm}$ vor (Abbildung 63), welche zunächst wegen der chemischen Verschiebung für unreaktiertes $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ gehalten wurde. Durch die Zugabe von einem weiteren Äquivalent AllylMgBr konnte jedoch nicht die vollständige Reaktion zum gewünschten Produkt beobachtet werden und das Zielprodukt konnte nicht von dem entstandenen Nebenprodukt abgetrennt werden. Die Reaktion wurde in den höher siedenden Lösungsmitteln THF und Dioxan wiederholt. Trotz des Lösungsmittelwechsels konnten in der Reaktionskontrolle beide Spezies beobachtet werden, welche auch durch Erhitzen nicht in das gewünschte Produkt $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiAllyl}$ überführt werden konnten, sondern Produkte ohne Allylsubstituent aufwiesen.

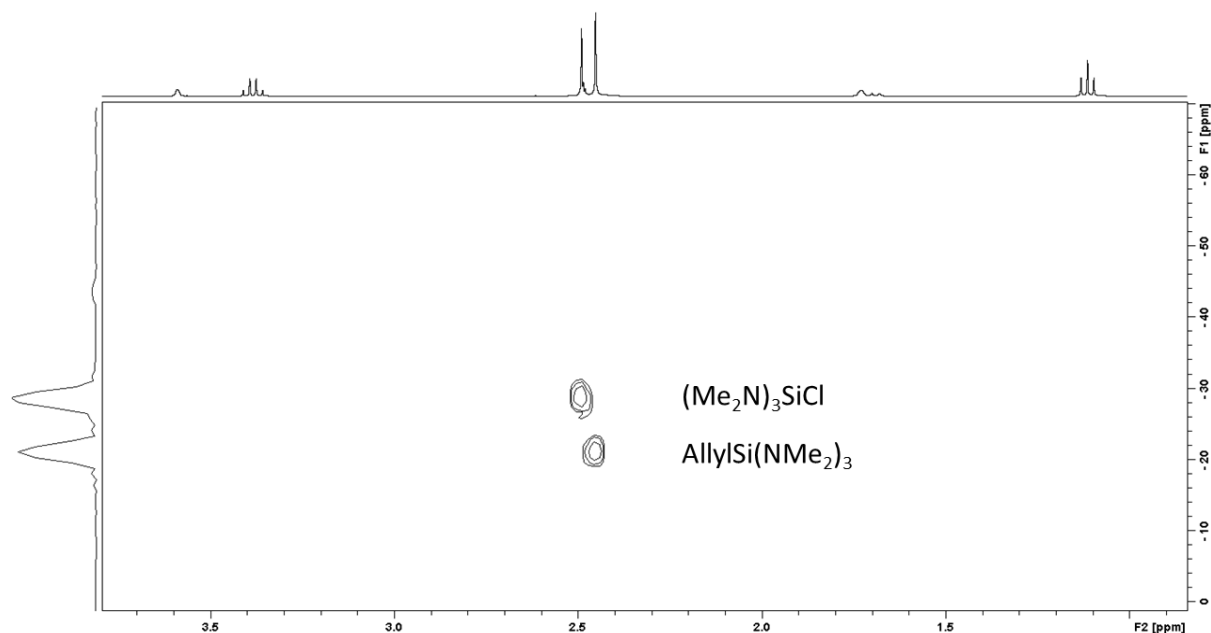


Abbildung 63: ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum der Umsetzung von (Me₂N)₃SiCl mit AllylMgBr in Et₂O.

Zwischenfazit:

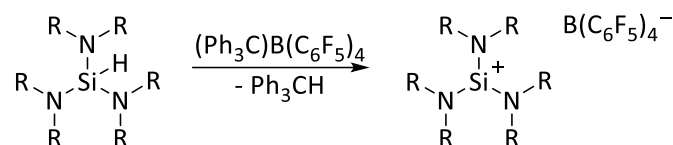
Die Synthese von Hydro- und Allylsilanen mit sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten gelang durch die Umsetzung von Trichlorsilan mit den entsprechenden Aminen und Triethylamin als Hilfsbase für (Et₂N)₃SiH, (tBuNH)₃SiH und (MesNH)₃SiH. Die Silane wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für die Hydrosilane mit den Substituenten CyNH-, Cy₂N-, tBuMeN- sowie für das Allylsilan (Et₂N)₃Si-Allyl konnte in Reaktionskontrollen durch Integration der Signale nur das zweifach aminierte Produkt in den NMR-Spektren beobachtet werden. Der hohe, sterische Anspruch der erwähnten Substituenten führt zu maximal zweifacher Substitution am Silan. Durch die sinkende Elektrophilie des Silans mit jeder neu eingeführten Aminogruppe kann womöglich die dritte Substitution nicht mehr stattfinden. Erhitzen der Reaktionslösungen unter Rückfluss stellte sich häufig als problematisch heraus, da bei mehreren Allylsilanen ein Substituentenscrambling beobachtet werden konnte und die Hauptspezies keinen Allylsubstituenten mehr aufwies. Die Zugabe von aktivierenden Reagenzien wie der Lewisäure AlCl₃ stellte sich ebenfalls nicht als zielführend heraus, sondern brachte nur sterisch anspruchsvolle, zweifach substituierte Silane wie (Cy₂N)₂SiClH in Lösung. Dazu reagierten die Spezies häufig zu Produktgemischen, welche nicht in ein einziges Produkt überführt werden konnten. Die Auftrennung der entstehenden Silangemische stellte sich als problematisch heraus.

Auf der Syntheseroute der Salzmetathese, ausgehend von Trimethoxy- und Trichlorallylsilan sowie HSiCl₃ und den entsprechenden Lithiumamiden, zeigte sich, dass (Et₂N)₃SiH, Py₃SiH und (NMe₂)₃SiAllyl erfolgreich dargestellt und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Für (Et₂N)₃SiAllyl und Py₃SiAllyl konnte nur das zweifach aminosubstituierte Produkt erhalten werden, während für (Me₂Py)₃SiAllyl nur sehr wenig Umsatz des Präkursorsilans beobachtet werden konnte. Die Darstellung von AllylSiF₃ als potenteres Präkursorsilan anstelle von AllylSiCl₃ und AllylSi(OMe)₃ konnte in Gegenwart anderer Produkte synthetisiert werden. Die Charakterisierung der entstandenen Produkte anhand der aufgenommenen NMR-Spektren und im Vergleich mit strukturell und elektronisch ähnlichen Verbindungen wie PhSiF₃ und deren Vorstufen stellte sich jedoch nicht als trivial dar. Massenspektroskopische Ergebnisse gaben keinen Aufschluss über die entstandenen

Produktspezies. Die erfolgreich isolierten, dreifach aminosubstituierten Silane wurden im Anschluss nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion umgesetzt, um die entsprechenden Aminosilyliumionen zu erhalten.

Syntheseversuche sterisch anspruchsvoller Aminosilyliumionen

Die erfolgreich erhaltenen Silane $(Et_2N)_3SiH$, Py_3SiH , $(tBuNH)_3SiH$ sowie $(MesNH)_3SiH$ mit sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten wurden in der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion mit $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ nach Schema 39 umgesetzt.



Schema 39: Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion mit Silanen mit sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten R und $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$.

Syntheseversuche von $(Et_2N)_3Si^+$

Um $(Et_2N)_3Si^+$ zu generieren, wurden für die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion verschiedene Reaktionsbedingungen ausgehend von $(Et_2N)_3SiH$ und $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ getestet, welche sich als zielführend für die Syntheser von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ herausgestellt hatten. Zunächst wurde $(Et_2N)_3SiH$ in Toluol- d_8 mit $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ zur Reaktion gebracht. Es kommt zur Entfärbung des Reaktionsgemisches und ein Öl wird gebildet. Im 1H -NMR-Spektrum kann die Bildung von Ph_3CH nachgewiesen werden, was für eine erfolgreiche Umsetzung des Tritylkations spricht. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt jedoch durch die charakteristische Signalform und –multiplizität, dass drei C_6F_5 -haltige Spezies in Lösung vorhanden sind (Abbildung 64). Auch im ^{11}B -NMR-Spektrum können im Einklang mit der Beobachtung im ^{19}F -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta(^{11}B) = -4.3, -16.1$ und -16.3 ppm beobachtet werden.

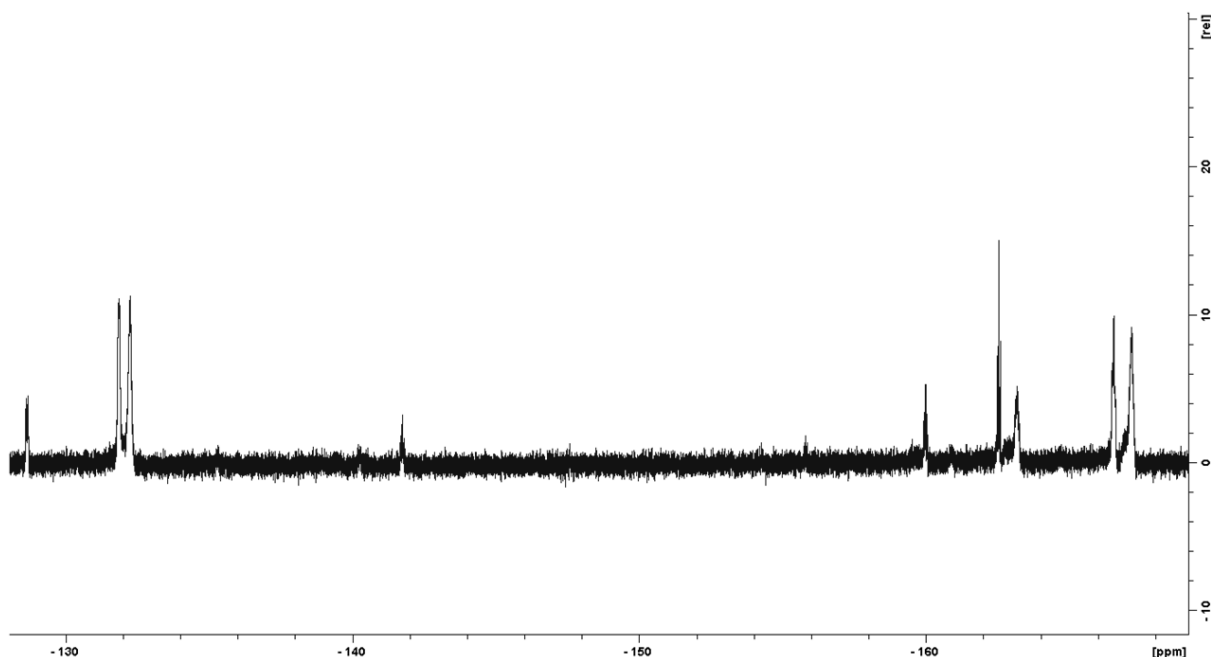


Abbildung 64: ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von $(Et_2N)_3SiH$ und $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ in Toluol- d_8 .

Das entstandene Öl, welches nicht in Toluol- d_8 löslich war, wurde in *o*-Dichlorbenzol bzw. *o*-Difluorbenzol gelöst. Das Öl, gelöst in *o*-Dichlorbenzol, weist im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Besonderheiten auf. Dagegen ist das Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13.1$ ppm mehr tieffeldverschoben als die normale, chemische Verschiebung von $\delta = -16.7$ ppm für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$. Im ^{29}Si -HMBC-NMR Spektrum können zwei Produkte beobachtet werden, welche eine chemische Verschiebung bei $\delta = -21.4$ ppm (Si-H) und bei $\delta = -27.8$ ppm besitzen. Die hydridhaltige Spezies, bei welcher es sich nicht um $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ handelt, deutet darauf hin, dass es nicht oder nur teilweise zu einer Entfernung des hydridischen Wasserstoffatoms durch das Tritylkation kam.

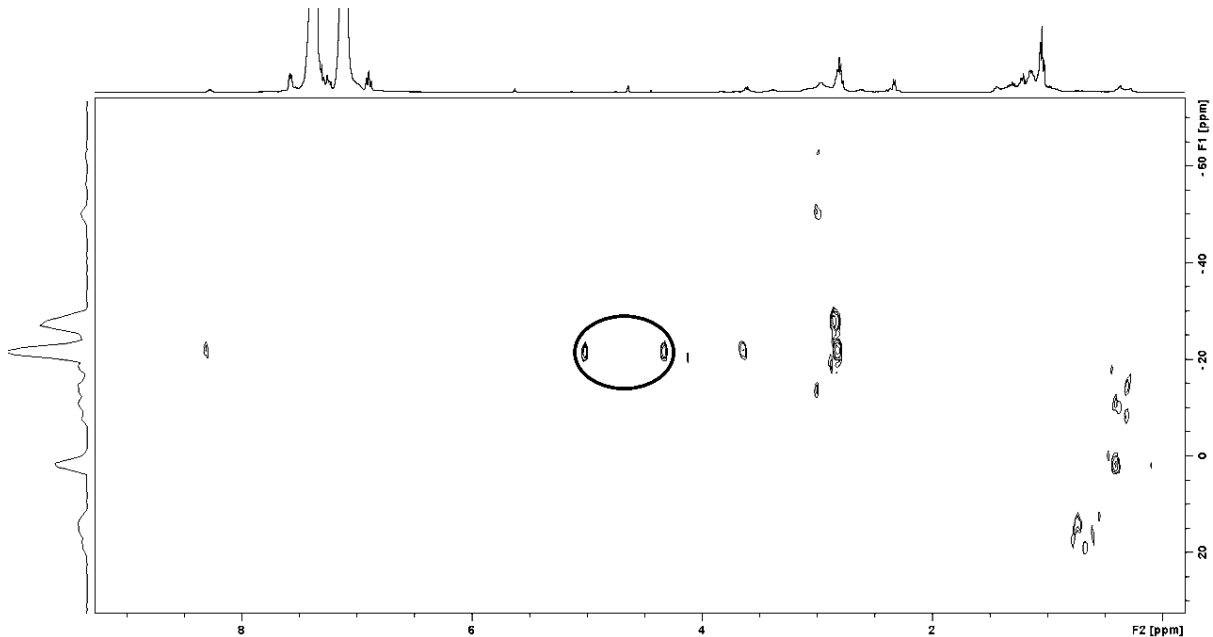


Abbildung 65: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, Öl gelöst in *o*-Dichlorbenzol.

Während bei der ersten Verbindung Kreuzsignale zu einem Signal eines hydridischen Wasserstoffatoms auftreten, besitzt die zweite Spezies keine derartige Kopplung. Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der dimethyl- und diethylsubstituierten Verbindung fällt auf, dass bei letzterer durch die Anzahl der beobachteten Signale keine Dimerisierung von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ stattfand, bei welcher die Signale im Verhältnis 1:2 mit Kopplungen zu einem Signal im ^{29}Si -NMR erfolgen sollten. Das Spektrum weist ausschließlich Signale chemisch äquivalenter Diethylaminogruppen auf. Um welche Verbindungen es sich explizit handelt, konnte nicht aufgeklärt werden, es liegt jedoch der Schluss nahe, dass es zur Substitution einer $-\text{NEt}_2$ -Einheit des Silans durch das Tritylkation kam, da die Verbindung mit dem Kreuzsignal zu dem des hydridischen Wasserstoffs nicht die gleiche, chemische Verschiebung wie die Ausgangsverbindung $(\text{Et}_2\text{N})\text{SiH}$ besitzt. Aus der *o*-Dichlorbenzol Lösung kristallisierte ein symmetrisches Produkt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.9$ ppm aus, welches nur ein einziges Kreuzsignal im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum zu einer Ethylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum aufwies. Bei dieser Verbindung handelt es sich vermutlich um das Diethylamin-Addukt von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$.

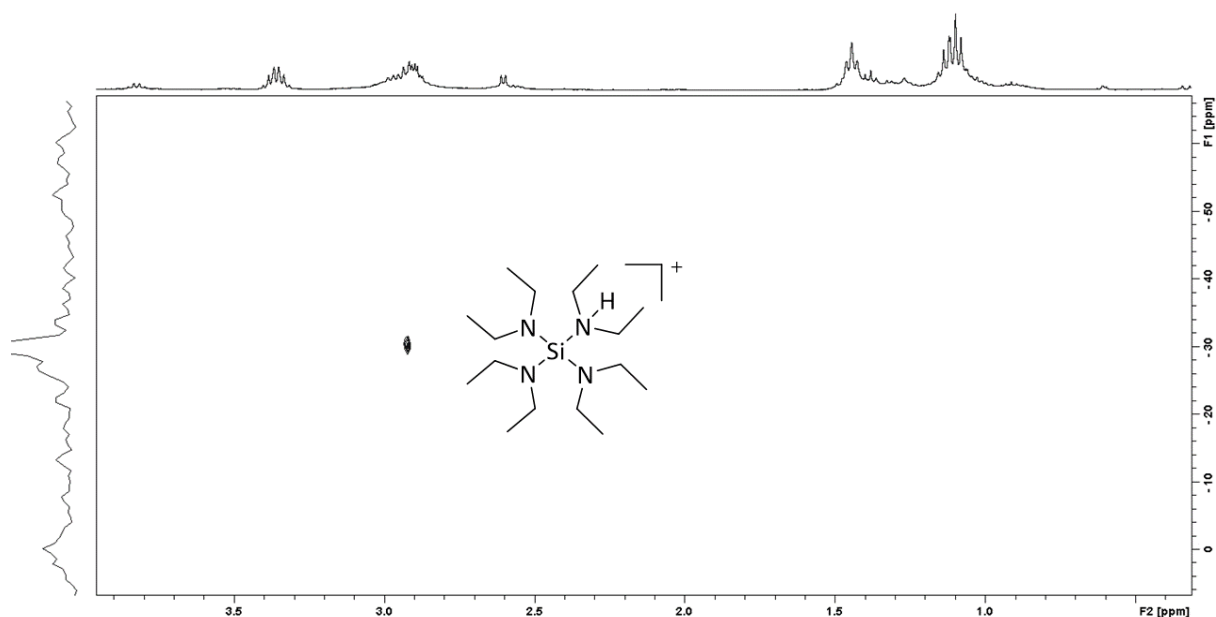


Abbildung 66: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, Öl gelöst in *o*-Dichlorbenzol, NMR-Spektrum der entstandenen Kristalle gelöst in CD_2Cl_2 .

Wenn das Öl in *o*-Difluorbenzol gelöst wurde, konnten drei siliziumhaltige Spezies beobachtet werden, deren chemische Verschiebung im ^{29}Si -HMBC-NMR Spektrum bei $\delta = -32.7$, -28.5 und -10.6 ppm liegt. Die Signale für das Gegenion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ befinden sich im erwarteten Bereich und es liegen sowohl im ^{11}B - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum keine weiteren Signale vor. Die Überlagerung der Signale für die Diethylamino-Substituenten der Spezies erschwerte die genaue Definition eines möglichen Produkts. Da das Signal des freien Kations $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ bei einer ähnlichen, chemischen Verschiebung wie die des methylsubstituierten Monomers **[1]** bei etwa $\delta(^{29}\text{Si}) = +28$ ppm zu erwarten wäre, kann festgehalten werden, dass es sich bei denen in Lösung befindlichen Spezies nicht um das freie Kation $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ handelt.

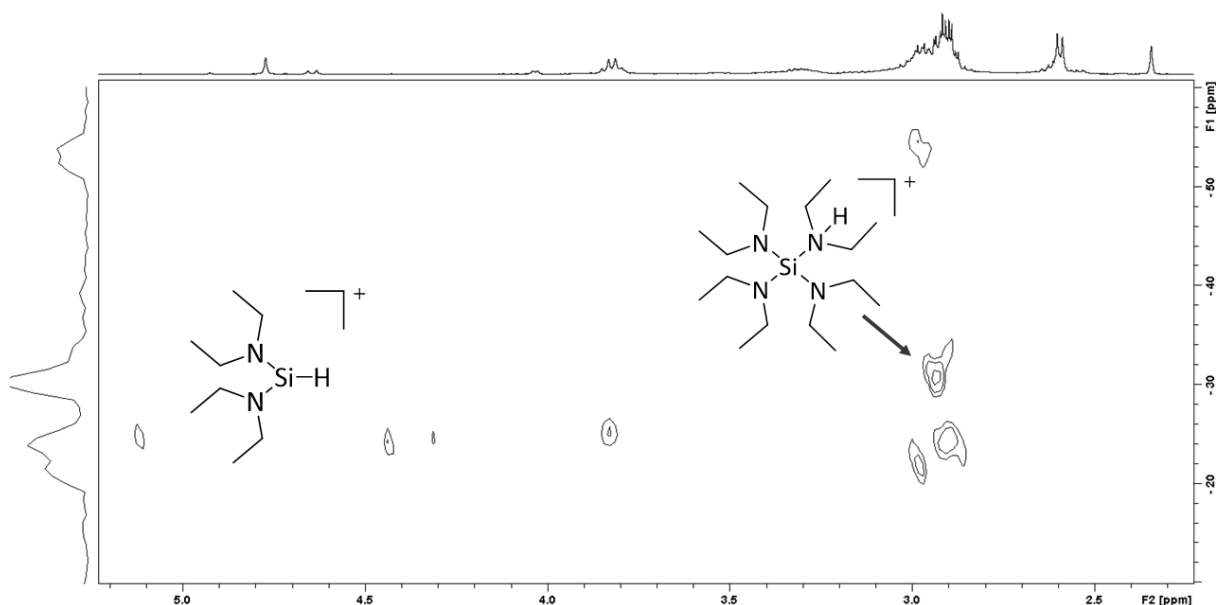
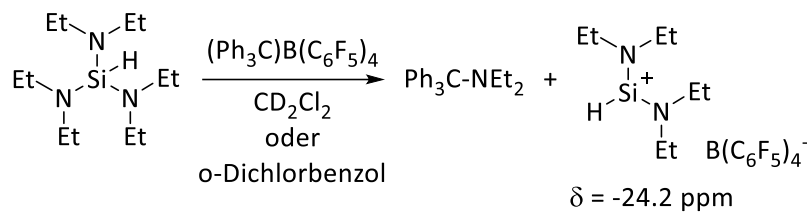


Abbildung 67: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in CD_2Cl_2 .

Wird die Reaktion direkt in *o*-Dichlorbenzol oder CD_2Cl_2 durchgeführt, um die Löslichkeit des eingesetzten Tritylsalzes $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ zu gewährleisten, kommt es zur Bildung einer hydridhaltigen

Verbindung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -24.2$ ppm und einer Verbindung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.7$ ppm. Die Signale des aufgenommenen ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrums in CD_2Cl_2 ähneln denen, welche zu beobachten waren, wenn bei der Reaktion in Toluol- d_8 das entstehende Öl in *o*-Dichlorbenzol gelöst wurde.

Die ^{11}B - sowie ^{19}F -NMR-Spektren weisen keine Besonderheit auf. Bei dem entstandenen Produkt handelt es sich, der chemischen Verschiebung nach zu urteilen und analog zu der entsprechenden methylsubstituierten Verbindung, um das Diethylaminaddukt von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$. Mittels LIFDI(+)-Massenspektrum konnte in CD_2Cl_2 ein Signal bei $m/z = 315$ beobachtet werden, welches auf die Entstehung von Ph_3CNEt_2 nach Schema 40 hindeutet. Somit wurde durch die Umsetzung des Silans $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit dem Tritylkation nicht das hydridische Wasserstoffatom entfernt, sondern eine Diethylaminogruppe.



Schema 40: Entstehung von Ph_3CNEt_2 ausgehend von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

Dies würde die Beobachtung der Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -24.2$ ppm erklären, welche im ^{29}Si -HMBC-Spektrum noch Kreuzsignale zu dem ^1H -NMR-Signal eines hydridischen Wasserstoffatoms aufweist. Die Abstraktion einer Aminofunktion durch ein Elektrophil als Nebenreaktion wurde auch von HAGEN *et al.* bei der Umsetzung von Dimethylaminosilanen mit $(\text{MeO})\text{PhCH}^+\text{OTf}^-$ beobachtet.^[163]

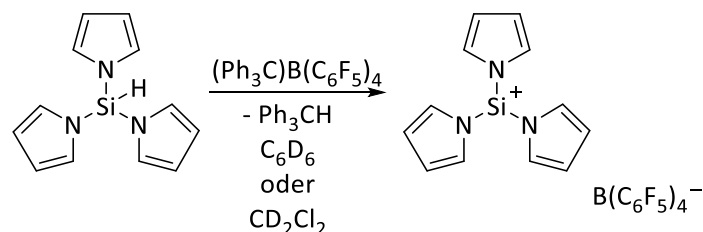
Wenn die Reaktion bei Raumtemperatur in *o*-Difluorbenzol durchgeführt wurde, konnte die Bildung von Ph_3CH im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden, jedoch lagen mehrere, siliziumhaltige Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.3$ ppm, -23.8 ppm und -31.6 ppm in Lösung vor. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -35 °C verhalf jedoch nicht zu einer selektiveren Produktbildung.

Wenn $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Hexafluorbenzol vorgelegt und daraufhin $(\text{Et}_2\text{N})\text{SiH}$ zugegeben wurde, kam es zur Bildung eines farblosen Feststoffs, welcher getrocknet und anschließend in *o*-Difluorbenzol gelöst wurde. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum wies ausschließlich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -31.2$ ppm auf, welche dem Diethylaminaddukt von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ zugeordnet werden kann.

Eine Übersichtung der Reaktionslösungen in CD_2Cl_2 , *o*-Dichlorbenzol oder *o*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan führte zur Bildung von farblosen, zur Messung geeigneten Einkristallen für die Einkristallstrukturanalyse, welche sich jedoch als $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ herausstellten. Um einer möglichen Entstehung des Diethylaminaddukts von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ durch Protonierung durch das Glasgefäß zu umgehen, wurde die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion sowohl mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als auch $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in *o*-Dichlorbenzol oder *o*-Difluorbenzol in ausgeheizten Polypropylengefäßen durchgeführt. Es zeigte sich jedoch anhand der aufgenommenen NMR-Spektren, dass unter diesen Reaktionsbedingungen ausschließlich das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.7$ ppm auftrat, welches dem Diethylaminaddukt von $(\text{Et}_2\text{N})\text{Si}^+$ zugeordnet wurde. Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion zeigte sich stabil in dem verwendeten Plastikgefäß, $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ zersetzte sich jedoch innerhalb von einem Tag zu Borsäure und anderen, borhaltigen Spezies.

Syntheseversuche von Py_3Si^+

Wie schon von FRENKING durch Rechnungen vorgeschlagen, sollten die Silyliumionen mit Pyrrolsubstituenten und modifizierten Derivaten eine gute Stabilität und zudem monomeren Charakter aufweisen. Daher wurde die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion ausgehend von Py_3SiH und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ sowohl in Toluol- d_8 und C_6D_6 bei Raumtemperatur als auch in CD_2Cl_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Schema 41).



Schema 41: Syntheschema der Herstellung von Py_3Si^+ nach Bartlett-Condon-Schneider.

In den aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Reaktion in C_6D_6 und Toluol- d_8 nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigte sich, dass das Hydridsignal von Py_3SiH noch vorhanden war und auch die aromatischen Signale des Tritylkations noch vorlagen. Erhitzen der Reaktionslösungen führte sowohl bei der Verwendung von Toluol- d_8 als auch C_6D_6 zur Bildung von Zersetzungsprodukten und es kam nicht zur Bildung der charakteristischen Signale des entstandenen Ph_3CH (Abbildung 68). Auch die Lage des Signals von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ im ^{11}B -NMR-Spektrum ist mit $\delta = 18.4\text{ ppm}$ ungewöhnlich und weicht um 2 ppm von der normalerweise beobachteten chemischen Verschiebung von $\delta = 16.7\text{ ppm}$ ab. Erhitzen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ führt auch bei der Verwendung von CD_2Cl_2 als Lösungsmittel keine Reaktion herbei. Diese Beobachtungen legen nahe, dass das hydridische Wasserstoffatom von Py_3SiH möglicherweise sterisch zu stark abgeschirmt ist, um von Ph_3C^+ angegriffen zu werden. Die erfolgreiche Synthese des Allylsilans $\text{Py}_3\text{SiAllyl}$ ist somit nötig, um das Silyliumion Py_3Si^+ darstellen zu können.

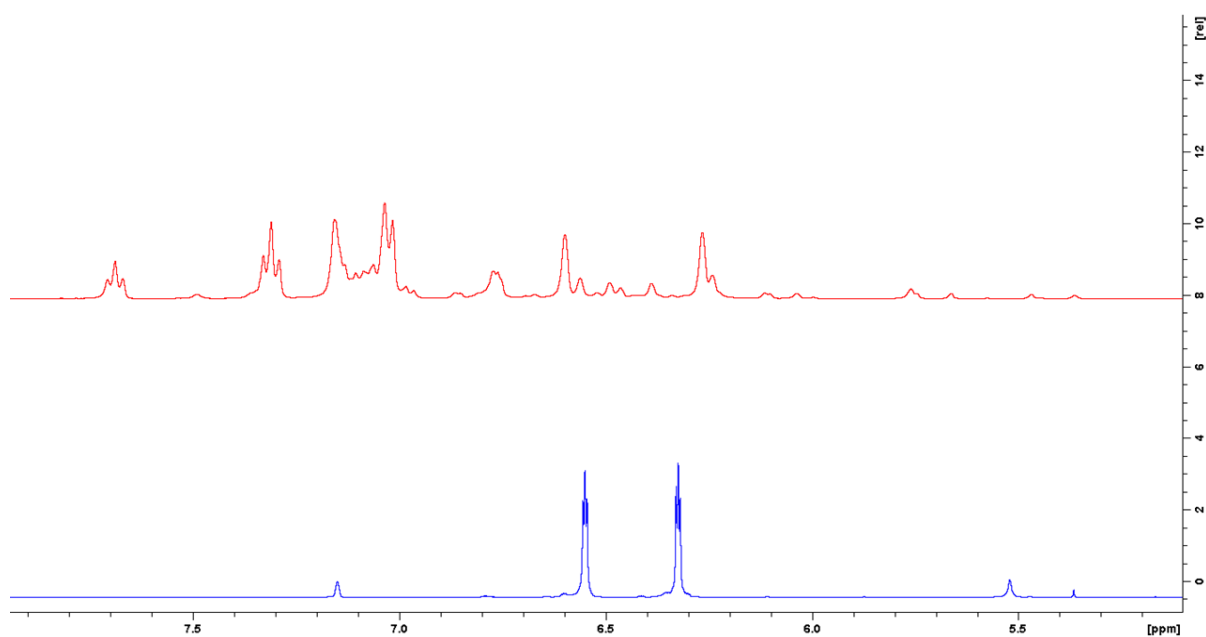


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren von Py_3SiH (blau) und der Reaktion von Py_3SiH und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (rot) in C_6D_6 nach Erhitzen der Reaktionslösung.

Syntheseversuche von $(\text{RNH})_3\text{Si}^+$

Die Synthese der monomeren Silyliumionen über die Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion wurde ebenfalls mit den Silanen $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ durchgeführt. Da nur ein sterisch anspruchsvoller Substituent an der Aminogruppe vorhanden ist, wird die Hydridabstraktion möglicherweise begünstigt. In *o*-Dichlorbenzol und CD_2Cl_2 wurde im ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ die vollständige Umsetzung des Silans sowie Entstehung olefinischer Signale zwischen 2.9 und 4.2 ppm beobachtet, wie in Abbildung 69 zu sehen.

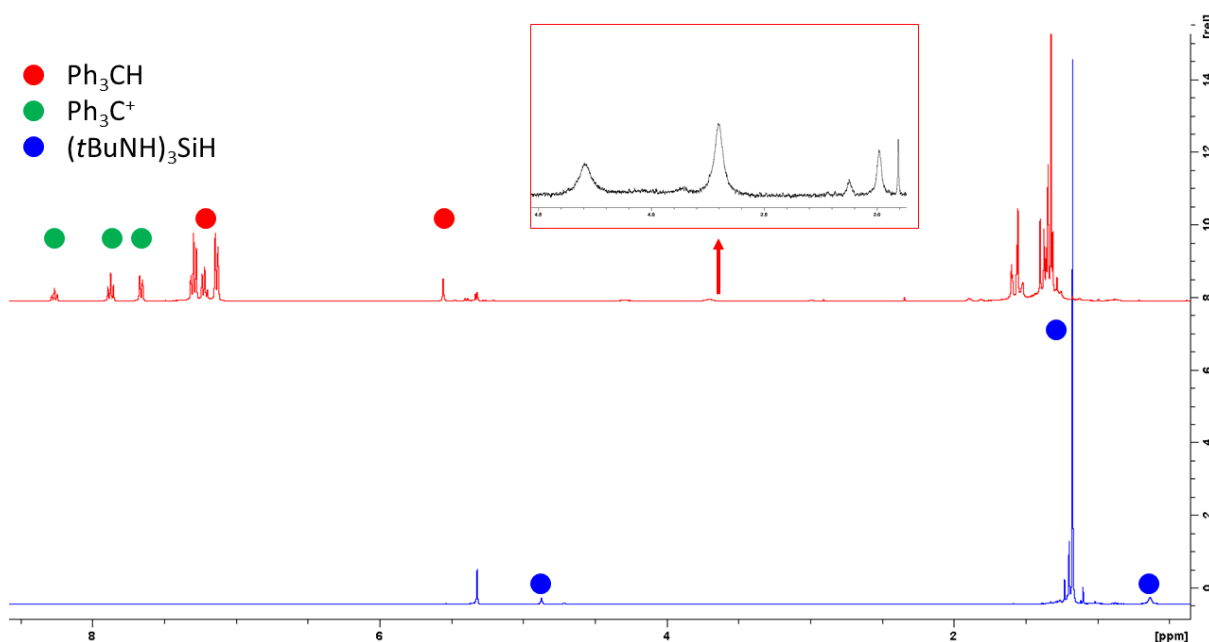
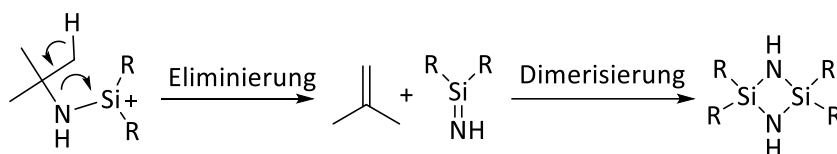


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektren von $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ (blau) und der Reaktion von $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (rot) in CD_2Cl_2 nach 48 h bei RT.

Die olefinischen Signale könnten einer unerwünschten Eliminierung von Isobuten aus dem Tertbutylsubstituenten geschuldet sein, wie in Schema 42 gezeigt. Die Entstehung der siliziumhaltigen Spezies, wie dem gezeigten Silanimin oder dessen Folgeprodukten, konnte jedoch nicht eindeutig über Massenspektrometrie nachgewiesen werden.



Schema 42: Postulierte Eliminierung von Isobuten aus dem des $t\text{BuNH}$ -substituierten Silyliumion.

Bei der Verwendung von $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen kam es zu einer Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu violett. Auch in diesem Fall wurde mittels ^1H -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ festgestellt. Die beobachteten Signale im ^1H -NMR-Spektrum verbreiterten sich ab einer Reaktionszeit von 48 h stark, was auf die Entstehung einer radikalischen Spezies hindeutet.

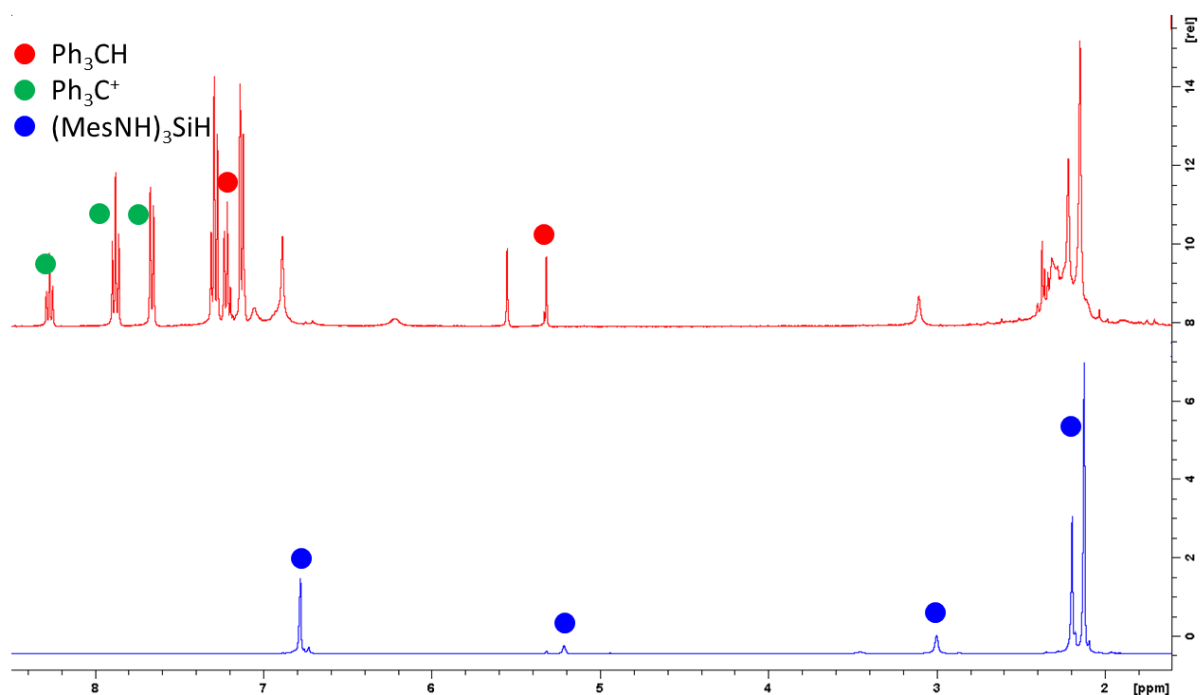


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektren von $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ (blau) und der Reaktion von $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (rot) in CD_2Cl_2 nach 48 h bei RT.

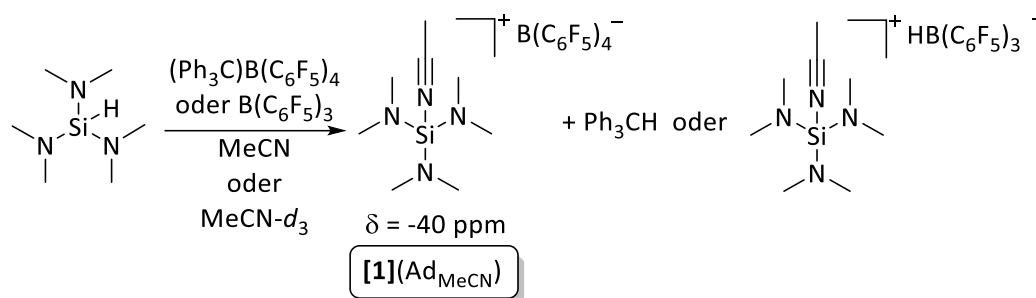
Beide Silane $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ wurden im Verhältnis 1:1 mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Toluol- d_8 bzw. im Verhältnis 2:1 mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ in *o*-Difluorbenzol zur Reaktion gebracht. Bei der Durchführung in Toluol- d_8 kam es in beiden Fällen zur Entfärbung der Reaktionslösung, was für eine Umsetzung des Tritylkations spricht. In der Toluollösung waren zwei Spezies im ^{11}B NMR Spektrum bei $\delta = -16.0$ und -16.3 ppm zu sehen, zu welchen auch die zwei Signalsätze für eine C_6F_5 -Spezies im ^{19}F -NMR-Spektrum passen. Dazu wurden beim Einsatz beider Silane in Toluol- d_8 unlösliche Öle gebildet, welche daraufhin in *o*-Difluorbenzol gelöst wurden. Im ^{29}Si HMBC-NMR-Spektrum des Öls der Umsetzung mit $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ wurde neben unreaktiertem $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$, welches ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -39.5$ ppm zeigt, ein weiteres Produkt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -44.0$ ppm beobachtet, welches kein Kreuzsignal zu einem hydridischen Wasserstoff aufweist. Eine Überschichtung der Lösung des Öls in *o*-Difluorbenzol mit *n*-Pentan lieferte farblose Kristalle, welche sich für die Einkristallstrukturanalyse eigneten. Diese entsprachen jedoch nicht dem gewünschten Produkt, sondern $t\text{BuNH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Massenspektrometrische Untersuchungen mittels ESI(+) und ESI(-) zeigten unreaktiertes $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und gaben keinen Aufschluss über das entstandene, siliziumhaltige Produkt. Eine Wiederholung der Reaktion unter Erhitzen des Reaktionsgemischs in Toluol- d_8 auf 80°C war ebenfalls nicht zielführend. Aus der Vielzahl der Signale sowohl im *t*Bu- als auch im Bereich für siliziumgebundene, hydridische Wasserstoffatome im ^1H -NMR-Spektrum kann jedoch geschlossen werden, dass die Silane mit sekundären Aminen vermehrt Nebenreaktionen eingehen und nicht zu einer selektiven Produktbildung führen.

Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ in Toluol- d_8 wurde das entstehende, rotbraune Öl ebenfalls in *o*-Difluorbenzol gelöst und zeigte ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -47.1$ ppm im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum. Das ^{11}B -NMR-Spektrum wies ein für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ungewöhnliches Signal bei $\delta = -12.6$ ppm auf, was für eine unerwünschte Reaktion des WCAs spricht. Es gelang jedoch nicht, zur Messung geeignete Einkristalle der Verbindung zu erhalten.

Bei den Reaktionen beider Silane mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in *o*-Difluorbenzol wurden Suspensionen mit gelbem Feststoff und gelber Lösung erhalten, welche sich über Nacht entfärbten. Bei der Umsetzung mit $(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ reagierte das Silan vollständig und es kam zur Entstehung von Ph_3CH , was durch das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum gezeigt wurde. Es kommt jedoch ebenfalls zur Bildung von zwei zusätzlichen Spezies im ^{11}B -NMR Spektrum bei $\delta = +22.4$ und -3.9 ppm, welche nicht $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ zugeordnet werden können. Die Intensität der beiden Signale nimmt bei Erhitzen des Reaktionsgemischs zu. Auch bei der analogen Umsetzung mit $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ konnte das Silan vollständig zur Reaktion gebracht werden und es kam zur Entstehung von Ph_3CH . Bei den Umsetzungen mit beiden Silanen konnte weder ein Kreuzsignal eines entstandenen Produkts im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum beobachtet werden, noch waren die Feststoffe in gängigen Lösungsmitteln löslich, daher kann kein Rückschluss über die entstandenen, siliziumhaltigen Produkte gezogen werden.

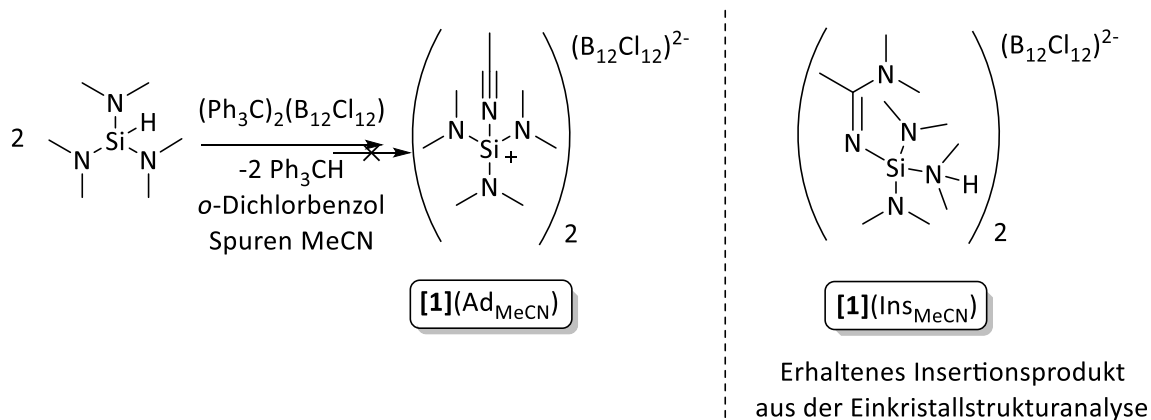
3.3 Nitrilinsertion in Si-N-Bindungen von Aminosilanen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiX}$

Wenn Acetonitril als Lösungsmittel bei der Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verwendet wird, um das entstehende Silyliumion als Nitriliumion **[1]**(Ad_{MeCN}) zu stabilisieren, kommt es nicht zur Bildung des Dikations **[1]₂**. Unabhängig von der Verwendung des Elektrophils können mehrere Siliziumspezies bei einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = -38$ und -50 ppm beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen aller beobachteten Spezies liegen im Bereich der vierfach substituierten Siliziumverbindungen.



Schema 43: Bildung des nitrilstabilisierten Aminosilyliumions **[1]**(Ad_{MeCN}).

Bei der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ in *o*-Dichlorbenzol und Spuren von Acetonitril aus der Synthese des verwendeten, schwach koordinierenden Anions $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ konnten nach Filtration der Reaktionslösung und Lagerung bei -35 °C zur Messung geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (Schema 44).



Schema 44: Syntheseroute, aus welcher das Acetonitril-Insertionsprodukt erhalten wurde.

Die Lösung der Struktur ergab jedoch nicht das vermutete Acetonitriladdukt des Aminosilyliumions **[1]**(Ad_{MeCN}), dessen chemische Verschiebung bei $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = -39.3$ ppm (PBE0/TZ2P in ADF) mit der in Lösung beobachteten Verschiebung gut übereinstimmt, sondern um das Acetonitril-Insertionsprodukt **[1]**(Ins_{MeCN}), welches durch die Insertion von Acetonitril in eine der Si-N-Bindungen gebildet wurde (Abbildung 71). Diese Beobachtung ist erstaunlich, da bisher noch kein Acetonitril-Insertionsprodukt eines Aminosilans bekannt ist.^[15,23] Die erhaltene Struktur lässt durch ihre Qualität keine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln zu, aber bestätigt zweifelsfrei die Konnektivität der Atome und damit den Aufbau der Verbindung. Das Addukt **[1]**(Ad_{MeCN}) könnte jedoch den Vorläuferkomplex zur Insertionsverbindung darstellen.

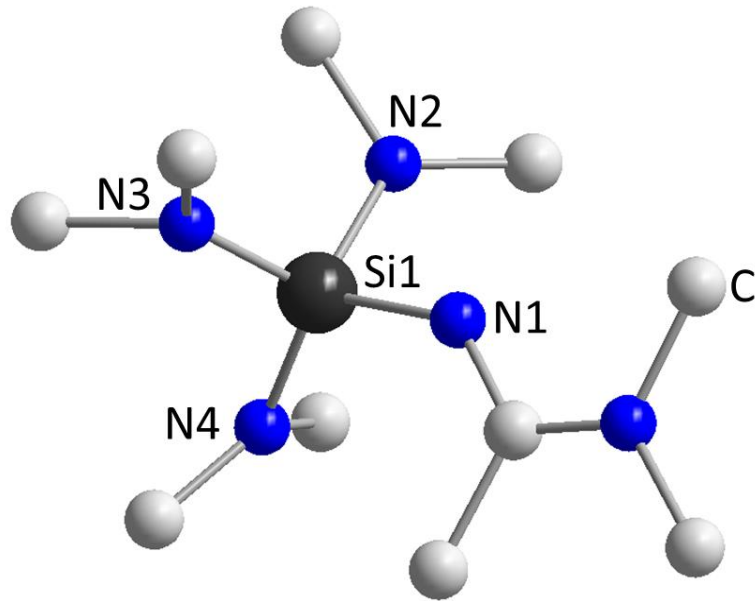


Abbildung 71: Kationisches Acetonitril-Insertionsprodukt $[1](Ins_{MeCN})$ von Dimethylaminosilan. Die Darstellungsart des Kations ist Balls and Sticks, das Anion $(B_{12}Cl_{12})^{2-}$ wurde aus Übersichtsgründen nicht mit abgebildet.

Durch die unerwartete Beobachtung der Insertion von Acetonitril in die Si-N-Bindung eines Dimethylaminosilans sollte im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität von einfachen Aminosilanen gegenüber verschiedenen Nitrilen wie Acetonitril, Pivalonitril und Benzonitril untersucht werden. Die Reaktionen wurden in Anlehnung an die Reaktionen von KRAUSHAAR *et al.* durchgeführt, welche Morpholinosilane mit verschiedenen Heteroallen umsetzten und zu den Si-N-Insertionsprodukten gelangten, jedoch keine Insertion von Acetonitril bei den von ihnen verwendeten Aminosilanen beobachten konnten.^[15]

Zunächst wurde untersucht, ob der vierte Substituent des Trisdimethylaminosilans einen Einfluss auf die Insertion besitzt. Dazu wurden Trisdimethylaminosilane der Form $(Me_2N)_3SiX$ mit den Substituenten $X = -H, -Cl, -OTf$ und $B(C_6F_5)_4^-$ ausgewählt, welche verschieden stark an das Siliziumatom gebunden sind oder, wie im Fall von $B(C_6F_5)_4^-$, keine Bindung mit dem Silan eingehen. Die verwendeten Nitrile weisen Substituenten mit unterschiedlichem, elektronischen Einfluss sowie sterischen Anspruch auf. Die Reaktivität aller Aminosilane und allen Nitrilen sollen verglichen werden. Die verwendeten Aminosilane und Nitrile sind in Abbildung 72 aufgeführt.

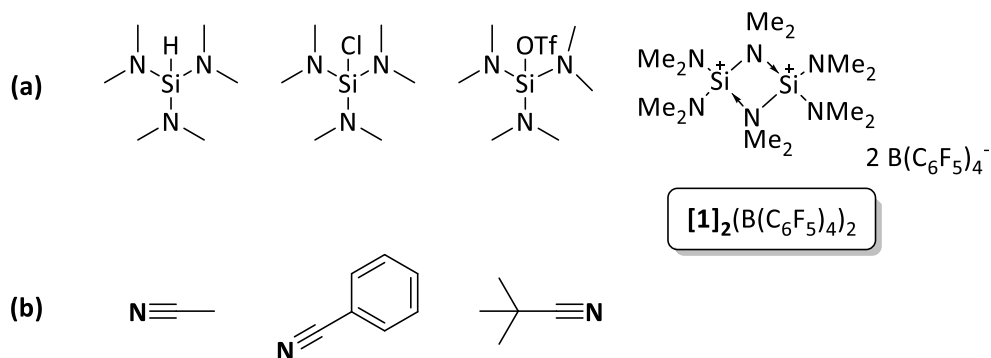
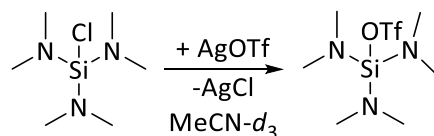


Abbildung 72: Verwendete Aminosilane, welche in der Insertion von Acetonitril überprüft werden sollten (a) und Nitrile, welche umgesetzt werden sollen (b).

Das nicht kommerziell erhältliche $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ wurde nach Schema 45 hergestellt, indem das $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ in Toluol- d_8 mit AgOTf zur Reaktion gebracht wurde. Die Triebkraft der Reaktion stellte zu einen die Bildung der Si-O-Bindung und zum anderen die Bildung des unlöslichen AgCl dar. Die beobachtete, chemische Verschiebung stimmte mit der berechneten, chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si}) = -42.0$ ppm (PBE0/TZ2P in ADF) gut überein.



Schema 45: Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$.

$(t\text{BuNH})_3\text{SiH}$ und $(\text{MesNH})_3\text{SiH}$ mit primären Aminosubstituenten wurden nicht verwendet, da es zur Insertion in die Si-N-Bindung oder in die Si-H-Bindung kommen kann. Zudem ist eine Mehrfachinsertion nicht ausgeschlossen, was die Aufklärung der entstehenden Produkte verkompliziert.

Umsetzungen mit Acetonitril

Zuerst wurde überprüft, bei welchem der ausgewählten Aminosilane die Insertion von Acetonitril in die Si-N-Bindung stattfindet. Dazu wurden die Silane jeweils in CD_2Cl_2 gelöst, mit drei Äquivalenten Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Falls keine Reaktion zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch erhitzt. Bei der Verwendung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiX}$ mit $\text{X} = -\text{H}, -\text{Cl}$ und $-\text{OTf}$ in CD_2Cl_2 konnte weder bei Raumtemperatur noch nach mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsgemische keine Reaktion beobachtet werden. Auch wenn die Silane in purem Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt oder über mehrere Stunden auf 85°C erhitzt wurden, kommt es nicht zur Reaktion des jeweiligen Aminosilans mit Acetonitril. Die unterschiedlichen Signale in den ^1H -NMR-Spektren des Insertionsprodukts (a) und des Addukts (b) sind in Abbildung 73 dargestellt.

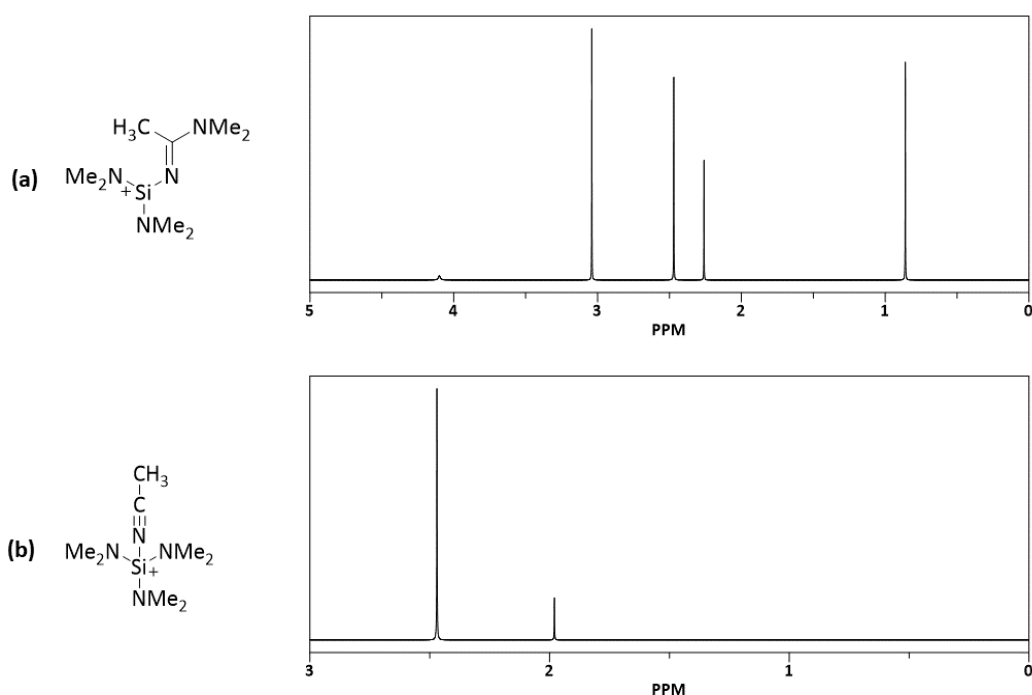


Abbildung 73: Simulierte ^1H -NMR-Spektren des Insertionsprodukts $[1](\text{Ins}_{\text{MeCN}})$ (a) und des Acetonitriladdukts $[1](\text{Ad}_{\text{MeCN}})$ von [1] (b).

Wenn $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in Acetonitril gelöst wird, bildet sich bei Raumtemperatur ein siliziumhaltiges Produkt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -38.2$ ppm. Nach 48 h verschwindet das Signal dieser Verbindung und wird zu einer neuen Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -40.6$ ppm umgewandelt, wie in Abbildung 74 zu sehen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Singulett beobachtet werden, das dafür spricht, dass die entstandene Verbindung ausschließlich chemisch äquivalente Dimethylaminogruppen besitzt. $[\mathbf{1}]_2$ wurde in zwei Monomere gespalten und bei der beobachteten Spezies in den NMR-Spektren handelt es sich um das Acetonitriladdukt $[\mathbf{1}](\text{Ad}_{\text{MeCN}})$.

Des Weiteren werden beim Erhitzen des Reaktionsgemischs in Acetonitril auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ Produkte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -45.7$ ppm, -47.5 ppm sowie -49.3 ppm beobachtet, bei welchen es sich um die Insertionsprodukte von Acetonitril handeln könnte. Auch im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum treten Signale auf, welche für chemisch nicht äquivalente Arten von Dimethylaminogruppen sprechen.

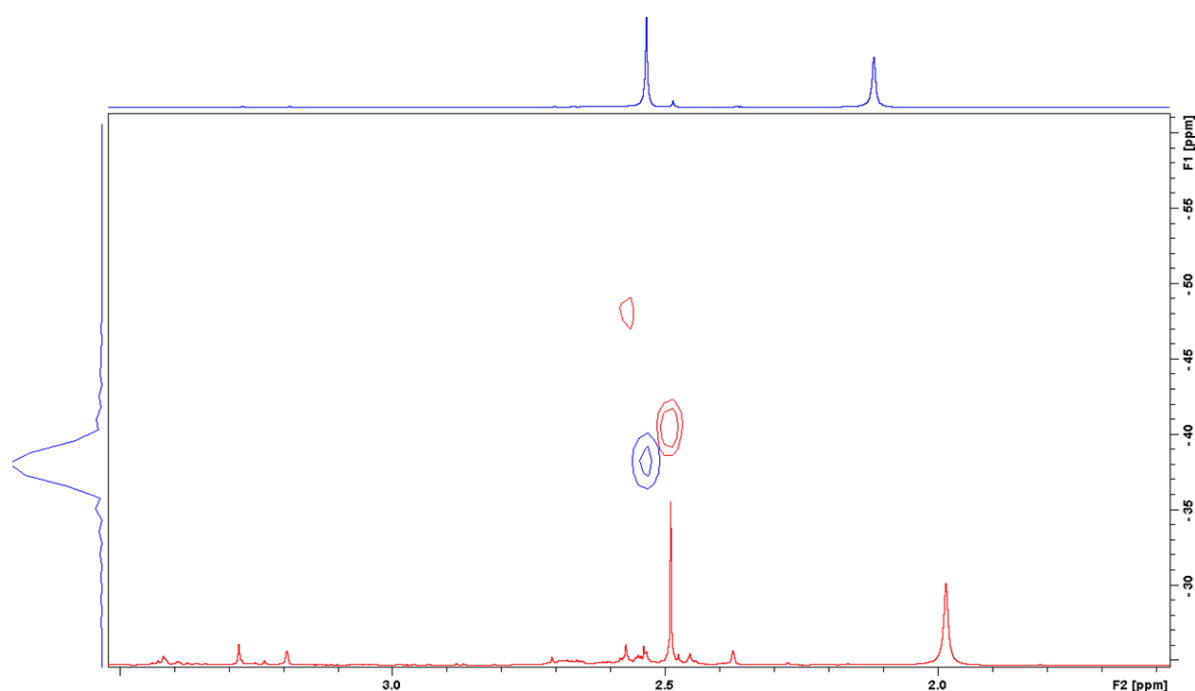


Abbildung 74: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in Acetonitril nach 30 min (blau) und nach 72 h bei RT (rot).

Durch Erhitzen kann das Produktgemisch in Acetonitril nicht in ein einziges Produkt überführt werden. Im LIFDI-Massenspektrum können bei einem Signal von $m/z = 201.1$ und 242.2 das ein- und zweifache Insertionsprodukt von $[\mathbf{1}]$ und bei $m/z = 246.2$ die protonierte Verbindung der Form $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}(\text{MeCN})\cdot\text{H}^+$ zugeordnet werden (Abbildung 75). Dass es sich um das zweifache Acetonitriladdukt $[\mathbf{1}](\text{Ins}_{\text{MeCN}})_2$ und nicht um das Insertionsprodukt $[\mathbf{1}](\text{Ad}_{\text{MeCN}})_2$ handelt, ist aufgrund der unterschiedlichen Signale der Dimethylaminogruppen im ^1H -NMR-Spektrum unwahrscheinlich.

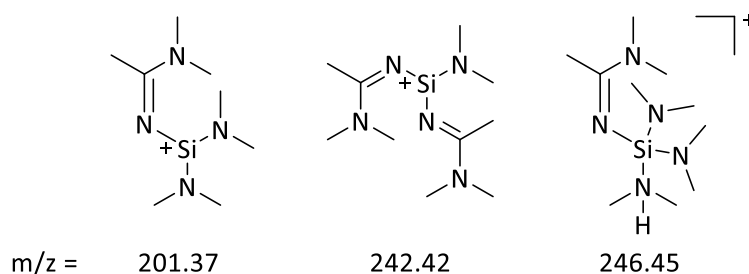


Abbildung 75: Durch Massenspektrometrie nachgewiesene Insertionsprodukte mit dem Tris-Dimethylaminosilyliumion.

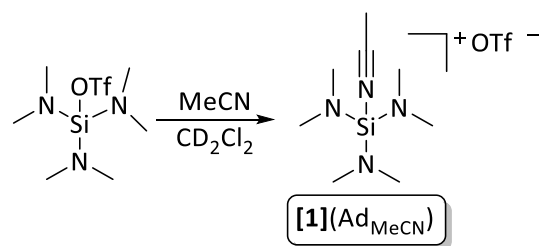
Um die Reaktivität der schwächer lewissauren Silane zu erhöhen, wurde zu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ die Lewisäure AlCl_3 und zu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ gegeben, welche durch Koordination den Substituent $-\text{Cl}$ bzw. $-\text{H}$ lockern und die Insertion erleichtern sollten. Wie aus der Reaktion von COWLEY von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ und AlCl_3 jedoch bekannt ist, kann die Lewisäure ebenfalls an die Aminofunktion koordinieren, was jedoch für die Insertion ebenfalls von Vorteil sein kann. Die Rolle der Lewisäure bei der Insertion konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass es ohne Zugabe der entsprechenden Lewisäure nicht zur Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ mit Acetonitril kommt. Die berechneten, chemischen Verschiebungen verschiedener Acetonitril-Insertionsprodukte im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind als Anhaltspunkte für die entstehenden Spezies in Tabelle 12 dargestellt (PBE0/TZ2P in ADF).

Tabelle 12: Berechnete, chemische Verschiebungen verschiedener Acetonitril-Insertionsprodukte mit DMA = Dimethylaminogruppe, Nit = Dimethylaminogruppe mit inseriertem Acetonitril.

Verbindung	$\delta_{\text{calc}} / \text{ppm}$
DMA ₂ Nit Si H	-52.27
DMA ₂ Nit Si ⁺	-31.45
DMA Nit ₂ Si H	-66.13
DMA Nit ₂ Si ⁺	-53.07
DMA Nit ₂ Si ⁺ penta	-79.94

Bei der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Acetonitril kommt es nach 12 h bei Raumtemperatur zur Bildung von zwei neuen Verbindungen mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -33.6$ ppm (Si-H) und -40.2 ppm. Die Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist somit bei der Reaktion mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ signifikant für eine Umsetzung. Zudem färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nach 48 h verschwindet die Spezies mit dem Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -33.7$ ppm und es entsteht eine neue Verbindung mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -44.7$ ppm. Erhitzen des Reaktionsgemischs auf 55 °C für 17 h, mehrstündiges Erhitzen auf 80 °C sowie die stöchiometrische Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ führte keine Änderung der Produktverteilung herbei und die verschiedenen, beobachteten Produktspezies konnten nicht in eine einzige Spezies überführt werden.

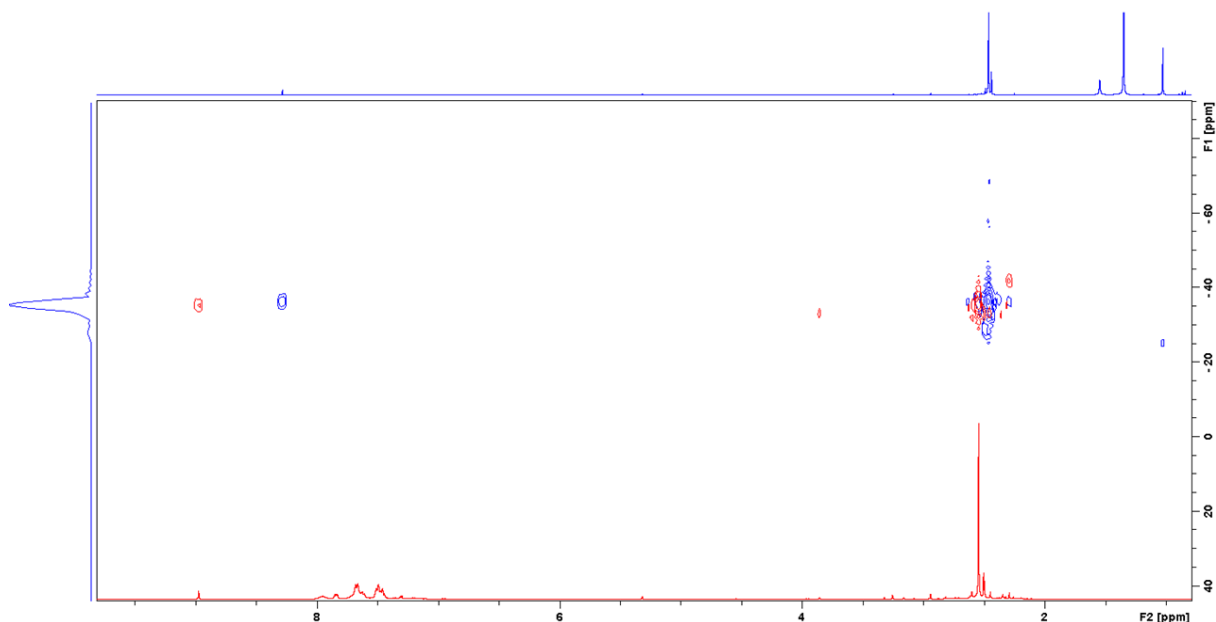
Wird $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ verwendet und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ hinzugegeben, kommt es in Acetonitril neben dem Signal des Edukts $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.5$ ppm zur Bildung von zwei weiteren Siliziumspezies bei $\delta = -27.2$ und -39.5 ppm. Da bei der Verbindung mit der chemischen Verschiebung $\delta = -27.2$ ppm die Verschiebung sehr nahe an derjenigen des Edukts mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.5$ ppm liegt, ist es wahrscheinlich, dass die Lewisäure an eine Aminogruppe von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ koordiniert. Durch Erhitzen des Reaktionsgemischs ändert sich das Verhältnis der Spezies zueinander nicht signifikant. Die Zugabe von AlCl_3 zu $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ führt ebenfalls zur Bildung mehrerer Spezies, jedoch kann weder bei Raumtemperatur noch unter harschen Bedingungen in diesem Fall keine nennenswerte Umsetzung des Chlorsilans beobachtet werden. Wird $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ mit einem Überschuss Acetonitril in CD_2Cl_2 zur Reaktion gebracht, muss das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden erhitzt werden, bis es zur Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ kommt.

Schema 46: Entstehung des Acetonitriladdukts $[1](Ad_{MeCN})OTf$.

Der Zusatz von $B(C_6F_5)_3$ führt nicht zur Bildung weiterer Produkte oder dazu, dass das beobachtete Produkt mit der chemischen Verschiebung von $\delta = -42.5$ ppm schneller entsteht. Diese Beobachtung legt nahe, dass $B(C_6F_5)_3$ bei der Reaktion mit $(Me_2N)_3SiOTf$ keine tragende Rolle spielt. Das Signal bei $\delta = -42.5$ ppm wandelt sich langsam in das bekannte Signal bei $\delta = -40.6$ ppm um, welches auch bei der Reaktion von $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ mit Acetonitril beobachtet wurde. Da Acetonitril stärkere Donoreigenschaften besitzt, verdrängt es den schwächer gebundenen Triflatsubstituenten, wie Schema 46 zeigt. Trotz des Überschusses an Acetonitril konnte $(Me_2N)_3SiOTf$ nicht vollständig unter den gewählten Reaktionsbedingungen umgesetzt werden.

Umsetzungen mit Pivalo- und Benzonitril

Sowohl mit Benzo- als auch mit Pivalonitril wurde festgestellt, dass in Toluol- d_8 und CD_2Cl_2 keine spontane Reaktion mit $(Me_2N)_3SiH$ und $(Me_2N)_3SiCl$ stattfindet. $(Me_2N)_3SiCl$ reagiert ebenfalls nicht unter Zugabe von $B(C_6F_5)_3$ mit den Nitrilen. Dagegen kommt es mit $(Me_2N)_3SiH$ und $B(C_6F_5)_3$ zur sauberen Bildung der Hydrosilylierungsprodukte, welche für Benzonitril ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}Si) = -33.6$ ppm und für Pivalonitril von $\delta(^{29}Si) = -35.9$ ppm aufweisen.

Abbildung 76: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Hydrosilylierungsprodukte von $(Me_2N)_3SiH$ und Pivalonitril (blau) und mit Benzonitril (rot).

Auch bei der Umsetzung mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ findet mit beiden Nitrilen eine saubere Reaktion statt, deren Produkte eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -42.4$ ppm für Benzonitril und $\delta(^{29}\text{Si}) = -38.4$ ppm für Pivalonitril aufweisen. Es handelt sich bei den beobachteten Produkten aus der Reaktion mit $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ jedoch nicht um die Insertionsprodukte, welche im ^1H -NMR-Spektrum verschiedene Signale für die chemisch nicht äquivalenten Dimethylaminogruppen zeigen sollten.

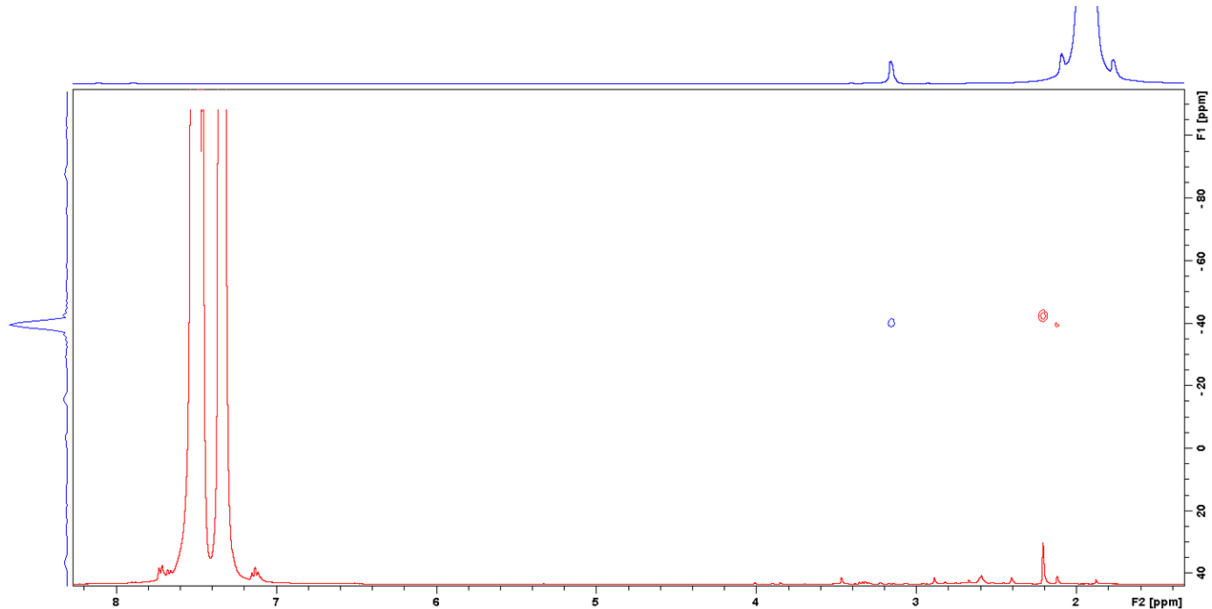
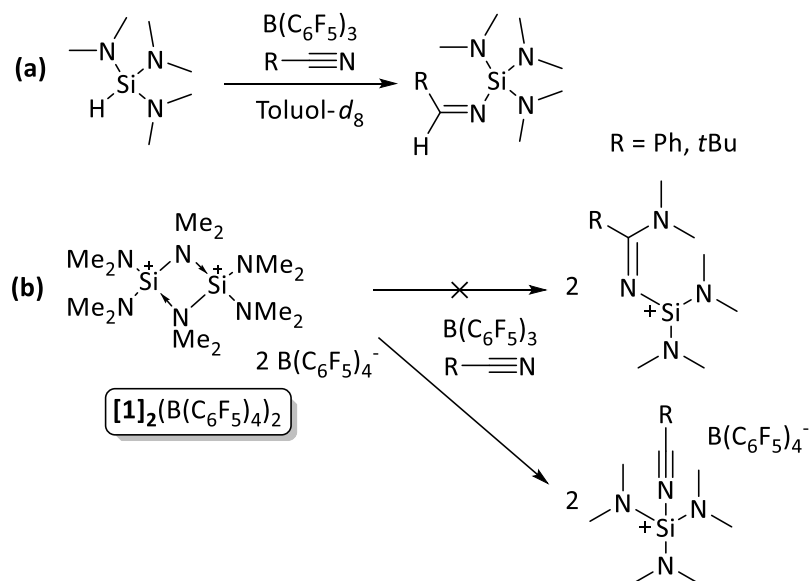


Abbildung 77: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in Pivalonitril (blau) und in Benzonitril (rot).

Daher ist es wahrscheinlicher, dass es sich bei den entstandenen Produkten um die Nitriladdukte des Silyliumions $[\mathbf{1}](\text{Ad}_{\text{NIT}})$, welche in der Form bereits mit Acetonitril beobachtet wurden, handelt. Die Addukte von $[\mathbf{1}]$ mit Pivalo- und Benzonitril konnten mittels ESI(+)-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.



Schema 47: Umsetzung von Pivalo- und Benzonitril mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ (a) und $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ (b).

Zwischenfazit:

Als Zwischenfazit kann festgehalten werden, dass es bei den Aminosilanen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiX}$ mit $\text{X} = -\text{H}, -\text{Cl}$ und $-\text{OTf}$ nicht zur spontanen Reaktion mit Acetonitril kommt. Es ist keine selektive Steuerung der Einfach-, Zweifach- oder Dreifachinsertion in Abhängigkeit von den zugegebenen Äquivalenten Nitril möglich. Auch bei der Reaktion in purem Acetonitril werden Produktgemische beobachtet. Durch den Zusatz von aktivierenden Lewisäuren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und AlCl_3 sowie bei Erhitzen der Reaktionsgemische kommt es zur Reaktion, jedoch führt dies nicht zu einer vollständigen Umwandlung der eingesetzten Aminosilane. Die Insertionsprodukte mit Acetonitril **[1]**(Ins_{MeCN}) konnten bei den Umsetzungen im ^1H -NMR-Spektrum in Spuren beobachtet und mittels Massenspektrometrie nachgewiesen, jedoch nicht aus dem Produktgemisch isoliert werden. **[1]** $_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ reagiert bereitwillig mit allen angebotenen Nitrilen, jedoch handelt es sich beim Hauptprodukt der Umsetzungen stets um das nitrilstabilisierte Silyliumion **[1]**(Ad_{MeCN}) und nicht um ein Insertionsprodukt **[1]**(Ins_{MeCN}). Auch bei der Verwendung von Acetonitril sind die Insertionsprodukte nur in Spuren enthalten. Mit dem $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kommt es zur literaturbekannten Hydrosilylierung der sterisch anspruchsvolleren Nitrile und nicht zur Insertion des entsprechenden Nitrils in die Si-N-Bindung des Silans zu **[1]**(Ins_{Nit}). Auch wenn die entsprechende Syntheseroute zur selektiven Erzeugung der Nitril-Insertionsprodukte von Aminosilanen noch modifiziert werden muss, liefert das kristallisierte Acetonitril-Insertionsprodukt des Dimethylaminosilans **[1]**(Ins_{MeCN}) mit $(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})^{2-}$ als Gegenion dennoch den Beweis, dass Dimethylaminosilane, anders als die in der Einleitung vorgestellten Morpholinossilane, in der Lage sind, Acetonitril in die Si-N-Bindung insertieren zu lassen.

3.4 Geometrisch gespannte Aminosilane

Nachdem durch den ersten Teil der vorliegenden Arbeit grundlegende Erkenntnisse über die Synthese und Reaktivität von einfachen Aminosilanen und Aminosilyliumionen gewonnen wurden, beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit mit Siliziumverbindungen mit anspruchsvolleren, tridentaten Amidophenolat- (ONO) bzw. Triamidsubstituenten (NNN), welche bereits in der Einleitung beschrieben wurden. Derartige π -Donor- und σ -Akzeptor-Substituenten führen, verglichen mit den einfachen Aminosubstituenten aus dem ersten Teil der Arbeit, durch die Absenkung des LUMOs zu einer höheren Lewisacidität und durch gleichzeitige Anhebung des HOMOs zu einer stärkeren Nucleophilie und stabilisieren so die geometrisch gespannten Siliziumverbindungen. Abbildung 78 zeigt anschaulich die Auswirkungen der NNN- bzw. ONO-Substituenten auf die entsprechenden Molekülorbitale.

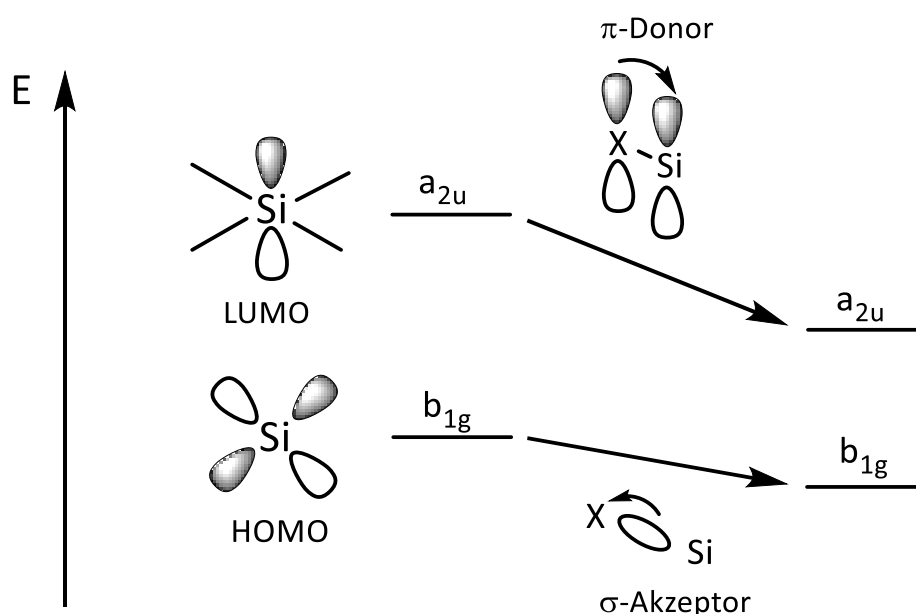
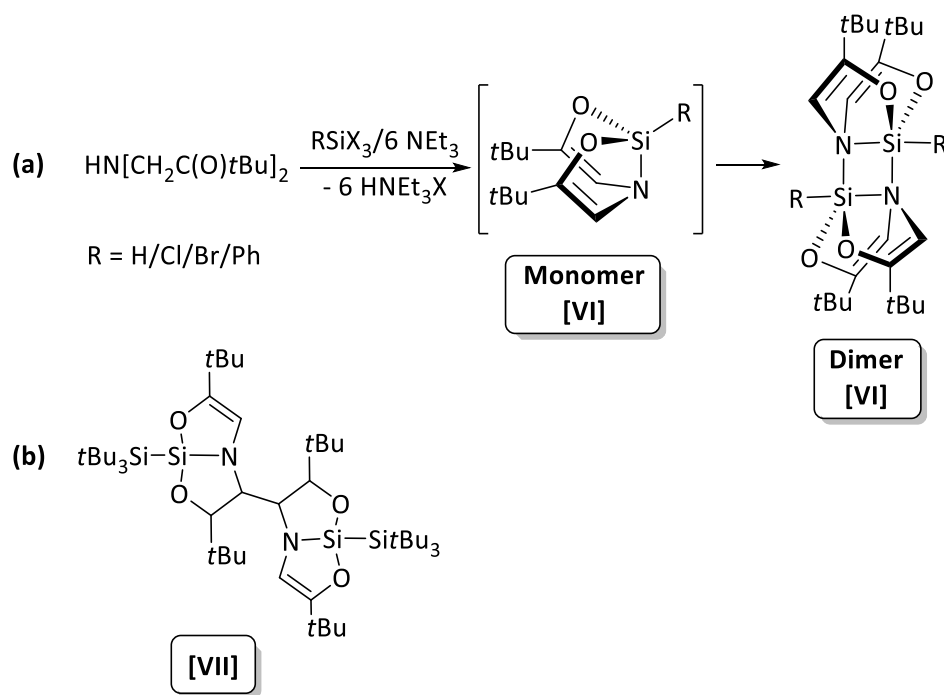


Abbildung 78: Grenzorbitalbereich bei Silanen mit π -Donor / σ -Akzeptorliganden und schematische Darstellung der stabilisierenden Orbitalwechselwirkungen.

Der Syntheseweg der Verbindungen erfolgte in Anlehnung an die Vorarbeiten von DRIESS *et al.*, die die Dimerisierung bei amidoenolatsubstituierten Silanen beobachteten, diese jedoch nicht gezielt steuern oder verhindern konnten (Schema 48).^[51] Die Dimerisierung der Silane war zunächst unerwartet, da an ein Siliziumatom gebundene Stickstoffatome durch Ladungsdelokalisierung eine verringerte Basizität besitzen. Durch die Planarisierung steigt jedoch die Lewisacidität der Siliziumverbindungen im Vergleich mit einfachen Aminosilanen und es kann zur Bildung eines Dimers **[VI]** kommen, wie in Abbildung 78 a gezeigt wird. Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Hypersilylsubstituenten kam es ebenfalls nicht zur Erzeugung des Monomers. Stattdessen konnte eine radikalische Reaktion im Rückgrat zu **[VII]** beobachtet werden. Das Reaktionsprodukt **[VII]** ist in Schema 48 b gezeigt.

Es soll im folgenden Abschnitt dieser Arbeit der Einfluss verschiedener Substituenten mit unterschiedlichen induktiven und sterischen Eigenschaften sowie ihr Einfluss auf die Dimerisierung der Silane untersucht werden. Als Modellverbindungen wurden ${}^R\text{NNN-Si-R}'$ mit $R = i\text{Pr}$ und Me und $R' = -\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Ph}$, $-\text{tBu}$, $-n\text{-Hex}$, $-\text{OTf}$ und $-\text{TIP}$ (Triisopropylphenyl) synthetisiert und verglichen. Der verwendete Amidodiphenolatligand **H₃ONO (L3)** wurde nicht derivatisiert. Das Dimerisierungsverhalten der dargestellten Verbindungen im Festkörper wurde mittels

Einkristallstrukturanalyse untersucht und verifiziert. In Lösung wurden die Verbindungen mittels multinuklearer und multidimensionaler NMR-Spektroskopie betrachtet und in ausgewählten Fällen VT-NMR-Spektroskopie durchgeführt. In der Gasphase wurde LIFDI(+)-Massenspektrometrie als Methode der Wahl herangezogen. Die experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurden mit DFT-bestimmten Werten für die monomeren bzw. dimeren Spezies verglichen.



Schema 48: Synthese und Dimerisierung von amidoenolatsubstituierten Silanen [VI] (a) und unerwünschtes Reaktionsprodukt bei Verwendung von Hypersilylsubstituenten [VII] (b).

3.4.1 Synthese der verwendeten Liganden und Edukte

Synthese der Liganden $^{\text{Me}}\text{H}_3\text{NNN}$ (L1), $^{\text{iPr}}\text{H}_3\text{NNN}$ (L2) und H_3ONO (L3)

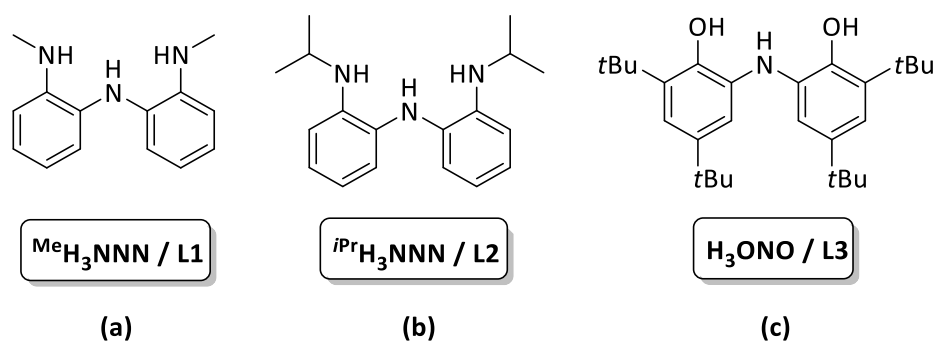
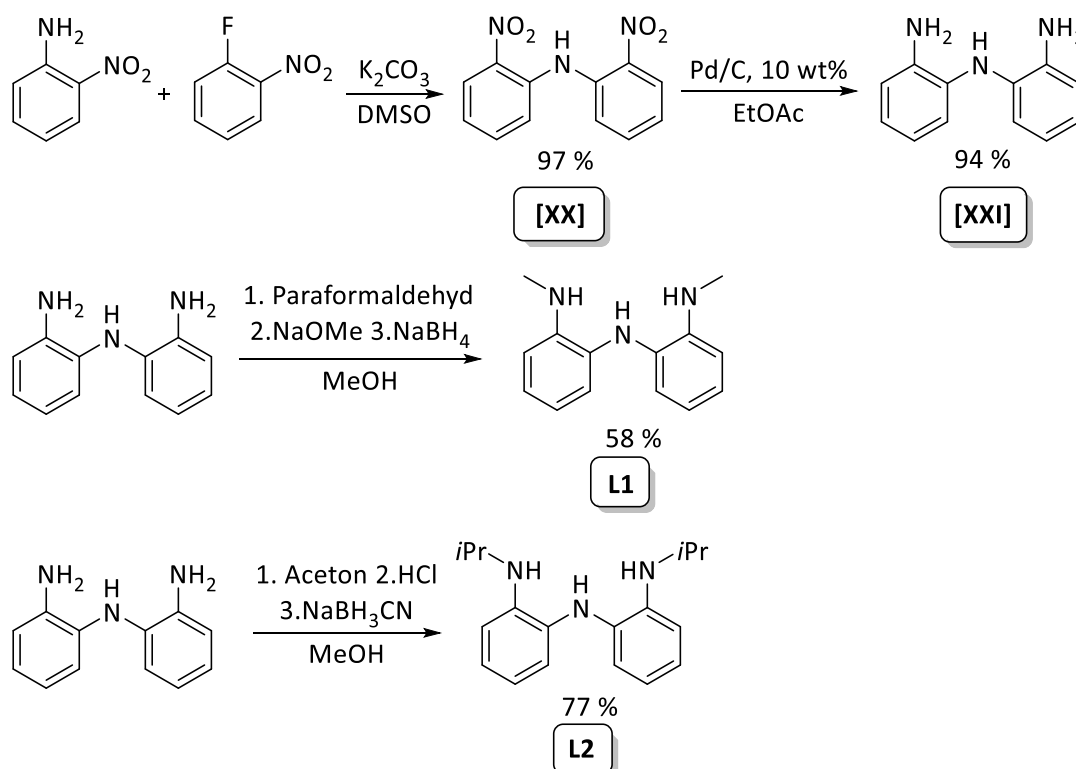


Abbildung 79: Verwendete, geometrisch gespannte Substituenten $^{\text{Me}}\text{H}_3\text{NNN}$ L1 (a), $^{\text{iPr}}\text{H}_3\text{NNN}$ L2 (b) und H_3ONO L3 (c).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden literaturbekannte, geometrisch gespannte Ligandensysteme synthetisiert und mit unterschiedlichen Substituenten ausgestattet. Dabei handelt es sich um die in Abbildung 45 gezeigten verbrückten amidophenolat- sowie phenylendiamido-basierten Liganden Bis(2-methylaminophenyl)amin ($^{\text{Me}}\text{H}_3\text{NNN}$, L1, a), Bis(2-isopropylaminophenyl)amin ($^{\text{iPr}}\text{H}_3\text{NNN}$, L2, b)

sowie 6,6'-Azanediylbis(2,4-ditertbutylphenol) (**H₃ONO**, **L3**, c). Der Einfluss der Liganden auf die Reaktivität der resultierenden Si(IV)-Verbindung sollte untersucht werden.

Die Synthese der dreizähligen, stickstoffbasierten Liganden ^{Me}H₃NNN / **L1** bzw. ^{iPr}H₃NNN / **L2** erfolgte über eine dreistufige Syntheseroute gemäß einer Literaturvorschrift von RADOSEVICH nach Schema 49.^[47] Für die Herstellung von Bis(2-nitrophenyl)amin [**XX**] wurden 2-Nitroanilin und 1-Fluor-2-nitrobenzol mit K₂CO₃ in Dimethylsulfoxid in einer nukleophilen, aromatischen Substitution zur Reaktion gebracht. Durch die Temperaturerhöhung von 120 auf 150 °C konnte ein quantitativer Umsatz der Dinitroverbindung mit 97 % erreicht werden. Die Reduktion der Nitrogruppen zu [**XXI**] erfolgte daraufhin über eine Hydrierung auf Pd/C in Ethylacetat bei 36 bar Wasserstoffdruck im Autoklaven. Auch hier konnte mit 94 % ein fast quantitativer Umsatz erzielt werden. Beide Stufen wurden ohne weitere Aufarbeitungsschritte für die weitere Synthese verwendet.



Schema 49: Synthese der verwendeten Triamidoliganden **L1** und **L2**.

Die Liganden **L1** bzw. **L2** wurden anschließend über eine reduktive Aminierung erhalten. Für **L1** wurde das Triamin mit Paraformaldehyd und Natriummethanolat sowie Natriumborhydrid als Reduktionsmittel umgesetzt und konnte mit einer Ausbeute von 58% (Literaturausbeute von 92 %) erhalten werden. Die Ausbeuteverluste lassen sich auf den Kontakt mit Luftsauerstoff zurückführen, was teilweise zu einer Oxidation des Liganden während der wässrigen Aufarbeitung führte und sich in einer intensiven Violettfärbung zeigte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren konnte die Verunreinigung vom gewünschten Produkt getrennt werden. Es wurde erstmals eine Kristallstruktur von **L1** erhalten, welche in Abbildung 80 gezeigt wird. Für die Einführung der Isopropylgruppen für **L2** wurde das Triamin mit Aceton, konzentrierter Salzsäure sowie Natriumcyanoborhydrid umgesetzt. Die Ausbeute von **L2** lag mit 77 % über der Literaturausbeute von 61 %. Dabei konnte noch einfach substituiertes Bis(2-aminophenyl)amin isoliert werden. Durch eine verlängerte Reaktionszeit von 1 h sowie die Verwendung eines Überschusses Aceton konnte die Ausbeute weiter erhöht werden.

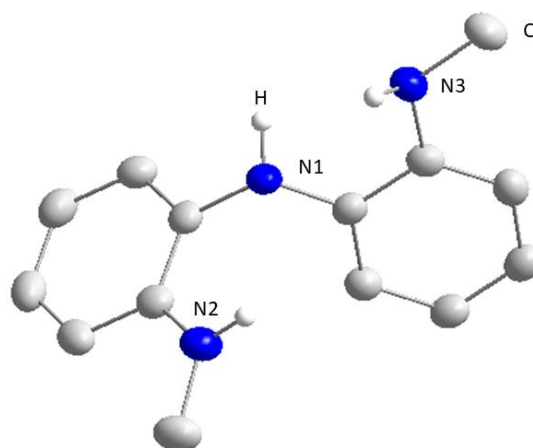


Abbildung 80: Erhaltene Kristallstruktur des Liganden L1. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome werden nicht mit abgebildet.

Beide Liganden wurden NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 81). In Toluol- d_8 zeigt sich für **L1** ein Singulett für die Methylsubstituenten bei $\delta(^1\text{H}) = 2.42$ ppm. Die Signale für die Aminoprotonen liegen bei $\delta(^1\text{H}) = 3.26$ und 4.34 ppm. Im Bereich zwischen $\delta = 6.51$ und 6.72 ppm sowie 6.92 und 7.04 ppm sind die Signale für die aromatischen Protonen des Liganden zu finden (rot). Das ^1H -NMR-Spektrum für **L2** zeigt ein Dublett bei $\delta(^1\text{H}) = 0.95$ ppm sowie ein Septett bei 3.36 ppm, welche den Isopropylgruppen zugeordnet werden können. Das Septett überlagert mit dem breiten Singulett der Protonen der Aminofunktionen. Ein Multipllett zwischen 6.60 und 6.71 ppm bzw. 6.94 und 6.99 ppm entspricht den aromatischen Protonen des Substituenten (blau).

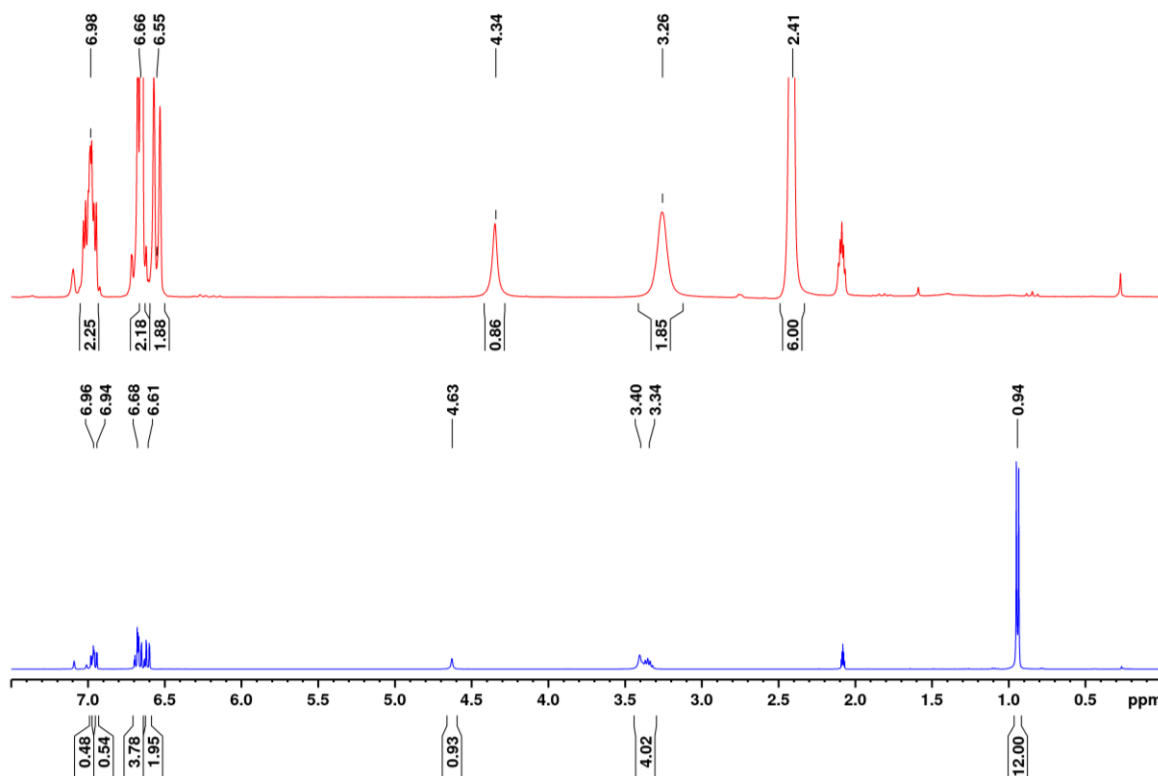
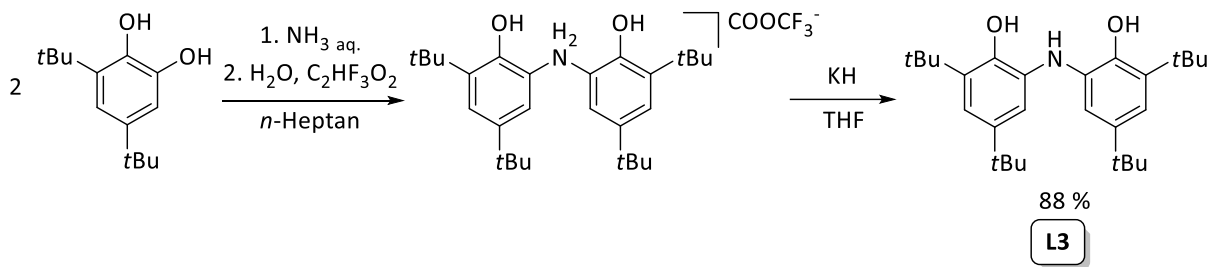


Abbildung 81: ^1H -NMR-Spektren von L1 (rot) und L2 (blau) in Toluol- d_8 .

Für die Synthese von **H₃ONO / L3** wurde eine Literaturvorschrift von HEYDUK *et al.* herangezogen und erfolgte nach Schema 50.^[164] Zwei Äquivalente 3,5-Ditertbutylcatechol wurden in *n*-Heptan mit wässriger NH₃-Lösung versetzt und das Reaktionsgemisch für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch die Zugabe von Wasser und Trifluoressigsäure, anschließender Filtration und Waschen des Rohprodukts mit *n*-Pentan wurde das Ammoniumsalz des gewünschten Liganden erhalten. Die Deprotonierung des Ammoniumsalzes erfolgte mithilfe von Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließender Extraktion mit *n*-Heptan. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile entfernt wurden, konnte der freie Ligand **H₃ONO** in 88 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 50: Synthese des verwendeten Amidophenolatoliganden H₃ONO.

Auch hier kam es durch Sauerstoffeinwirkung teils zur Oxidation des Liganden, was sich in einer dunkelvioletten Farbe zeigte. Das ¹H-NMR-Spektrum von **H₃ONO (L3)** in CD₂Cl₂ in Abbildung 82 zeigt je ein Singulett für die Tertbutylgruppen bei δ(¹H) = 1.21 und 1.45 ppm. Bei 5.43 ppm befindet sich ein breites Singulett, welches den OH-Funktionen zugeordnet werden kann. Die Signale der aromatischen Protonen befinden sich bei δ(¹H) = 6.72 bzw. 7.02 ppm. Durch die leichten, radikalischen Verunreinigungen sind alle beobachteten Signale leicht verbreitert.

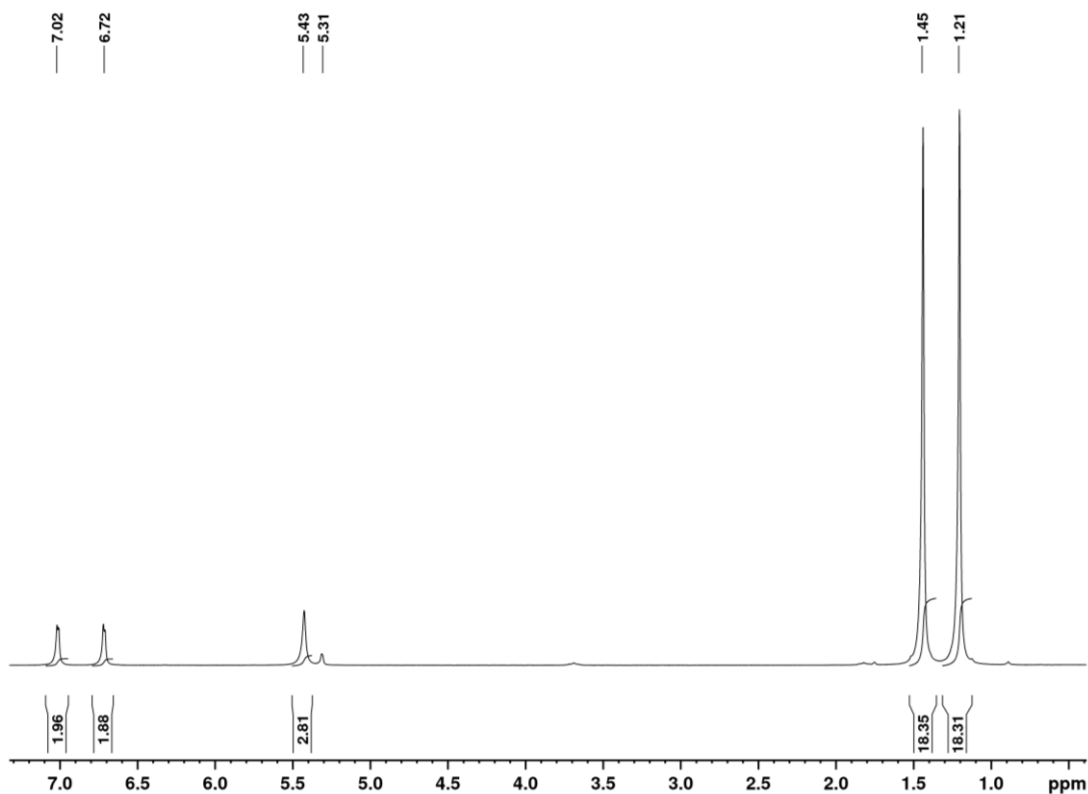
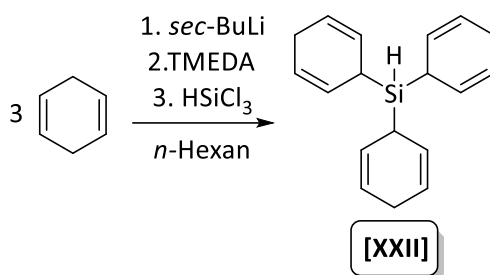


Abbildung 82: ¹H-NMR-Spektrum von H₃ONO (L3) in CD₂Cl₂.

Synthese verwendeter Edukte

$(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und TIP-SiCl_3 wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.^[165,166] Um die Verwendung von gasförmigem Monosilan SiH_4 zu umgehen, wurde das leicht handhabbare, luft- und wasserstabile Äquivalent Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan (Oestreichsilan) nach einer Vorschrift von OESTREICH nach Schema 51 synthetisiert.^[167] Cyclohexadien wurde dazu mit *sec*-Butyllithium in *n*-Hexan deprotoniert und mit Tetramethylethyldiamin versetzt, um anschließend durch die Zugabe von Trichlorsilan zum gewünschten Produkt **[XXII]** zu gelangen.

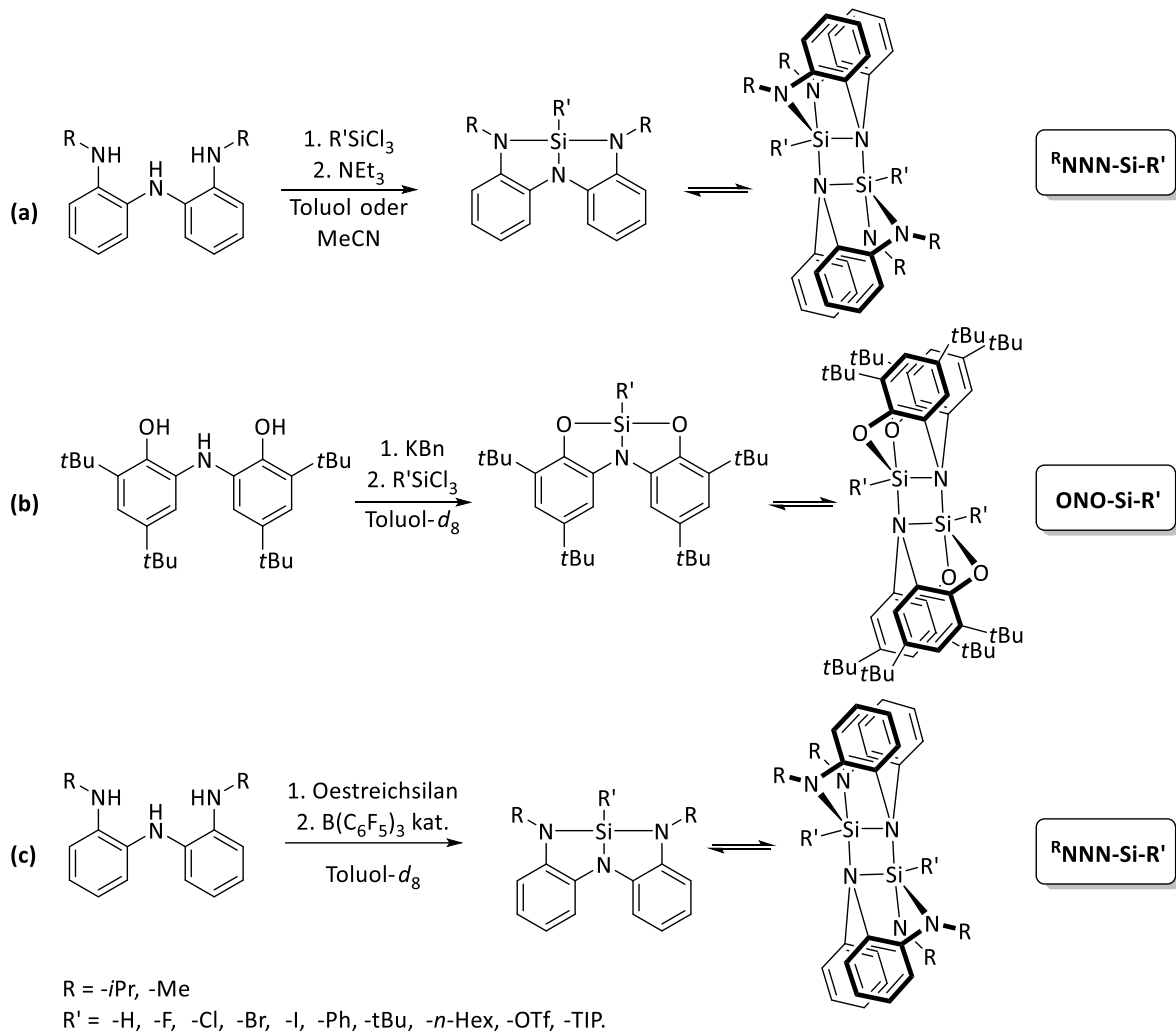


Schema 51: Syntheschema des Oestreichsilans Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan.

3.4.2 Synthese geometrisch gespannter Aminosilane

Die Synthese der Triamidosilizium- bzw. Amidodiphenolatosiliziumverbindungen erfolgte auf drei unterschiedlichen Wegen, welche in Schema 52 detailliert dargestellt werden. Im Folgenden werden die Siliziumverbindungen in der Form $^{\text{R}}\text{NNN-Si-R}'$ für die phenylendiamidobasierten Silane bzw. $\text{ONO-Si-R}'$ für die amidophenolatbasierten Silane abgekürzt, wobei $\text{R} = \textit{iPr}$ oder Me für die Derivatisierung des NNN-Substituenten und R' für den siliziumgebundenen Substituenten steht.

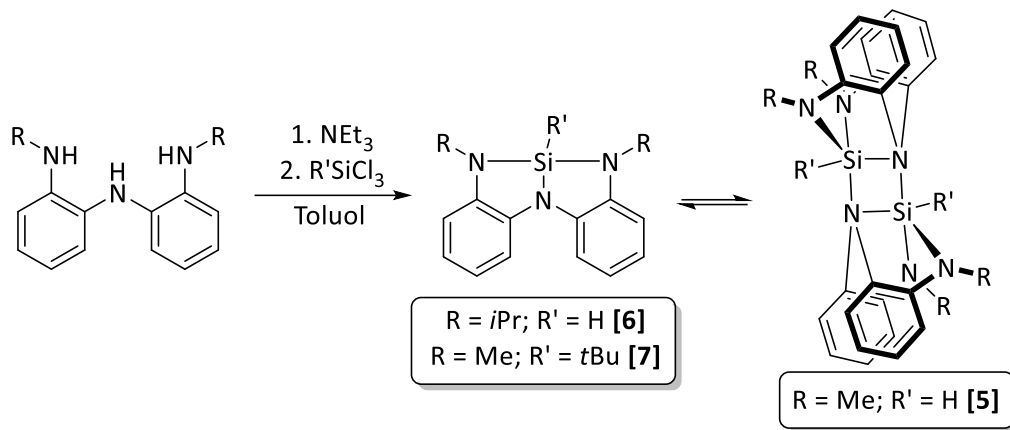
Im Folgenden sollen die in Schema 52 gezeigten Synthesekonzepte kurz erläutert werden. Der geläufige Weg ist der nukleophile Zugang. Der entsprechende Ligand wird dabei mit stöchiometrischen Mengen des entsprechenden Chlorsilans $\text{R}'\text{SiCl}_3$ und Triethylamin zur Reaktion gebracht (Schema 52 a). In manchen Fällen muss der Ligand *in situ* mit der starken Base Benzylkalium vollständig deprotoniert und mit den entsprechenden Chlorsilanen umgesetzt werden (Schema 52 b). Bei diesen Salzmetathesereaktionen fallen stöchiometrisch Ammoniumchlorid bzw. Kaliumchlorid als Nebenprodukt an. Eine alternative Synthesestrategie mit besserer Atomökonomie bietet die Dehydrokupplung mit katalytischen Mengen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und dem entsprechenden Silan $\text{R}'\text{SiH}_3$ unter Freisetzung von Wasserstoff. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ aktiviert die Si-H-Bindung des Silans und erleichtert den nukleophilen Angriff des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms durch die erhöhte Lewisacidität am Siliziumatom, wie in Schema 52 c gezeigt wird. Die gewünschten Produkte konnten durch Extraktion von den entstehenden Nebenprodukten getrennt und anschließend mittels Umkristallisation rein erhalten werden. Die genaue Beschreibung der geeigneten Synthesepfade für jedes der synthetisierten Silane erfolgt im nächsten Abschnitt.



Schema 52: Allgemeine Synthesekonzepte der Silane mit geometrisch gespannten Liganden. Die Synthesen erfolgen über den nukleophilen Zugang (a), eine Salzmetathese (b) oder salzfreie Dehydropupplung (c).

Synthese der NNN-Si-H-Verbindungen

Die Hydrosilane $^{Me}NNN-Si-H$ / [5] bzw. $^{iPr}NNN-Si-H$ / [6] sowie $^{Me}NNN-Si-tBu$ / [7] wurden durch die Reaktion der entsprechenden NNN-Liganden mit Trichlorsilan bzw. $tBuSiCl_3$ und Triethylamin als Hilfsbase in Toluol erhalten. Die Zugabereihenfolge ist entscheidend, da bei der Zugabe von Ligand und Silan ohne Hilfsbase spontan H_2 eliminiert wird und die gewünschte Verbindung nicht erhalten werden kann. Werden zunächst der entsprechende Ligand und Triethylamin vorgelegt und anschließend das Silan zugegeben, kann das gewünschte Produkt synthetisiert werden. Vollständiger Umsatz wurde nach etwa einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur beobachtet. Beide Hydrosilane konnten rein erhalten werden, indem das Rohprodukt mit kleinen Mengen Toluol extrahiert wurde. Alternative, ionische Syntheserouten, bei welchen die Deprotonierung beider Liganden mit P1-Base (Tert-Butylimino-tris(dimethylamino)phosphoran) in Toluol- d_8 bzw. KBn in THF- d_8 erfolgte und anschließend Trichlorsilan zugegeben wurde, waren nicht erfolgreich, da entweder das gewünschte Produkt nicht entstand oder es neben mehreren, pentakoordinierten Siliziumspezies vorlag, welche nicht in das gewünschte Produkt überführt oder voneinander abgetrennt werden konnten.



Schema 53: Syntheseroute über den nukleophilen Weg für [5], [6] sowie [7].

Die Syntheseroute der Dehydrokupplung wurde für **[5]** ebenfalls getestet. In Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Bildung von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bereits vor der Zugabe des Silans beobachtet werden konnte. Daher wurde zunächst untersucht, wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und **L1** ohne Silanzugabe miteinander reagieren. Hierzu wurden der Ligand und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ stöchiometrisch in C_6D_6 bei Raumtemperatur umgesetzt. Die ^1H -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektren, die direkt nach dem Ansetzen aufgenommen wurden, sind mit denjenigen nach 24 h Reaktionszeit identisch. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion in Abbildung 83 zeigt ein kleines Dublett bei einer chemischen Verschiebung $\delta(^{11}\text{B}) = -24.2$ ppm, welches dem Hydroborat $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zuzuordnen ist. Der Großteil des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bildet einen Donor-Akzeptor-Komplex mit dem **L1**-Liganden und ist verantwortlich für das Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = -3.28$ ppm. Die anschließende Umsetzung mit einem Äquivalent Silan zeigt allerdings, dass die Adduktbildung reversibel ist und keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Hydridabstraktion des **L1**-Liganden stattgefunden hat.

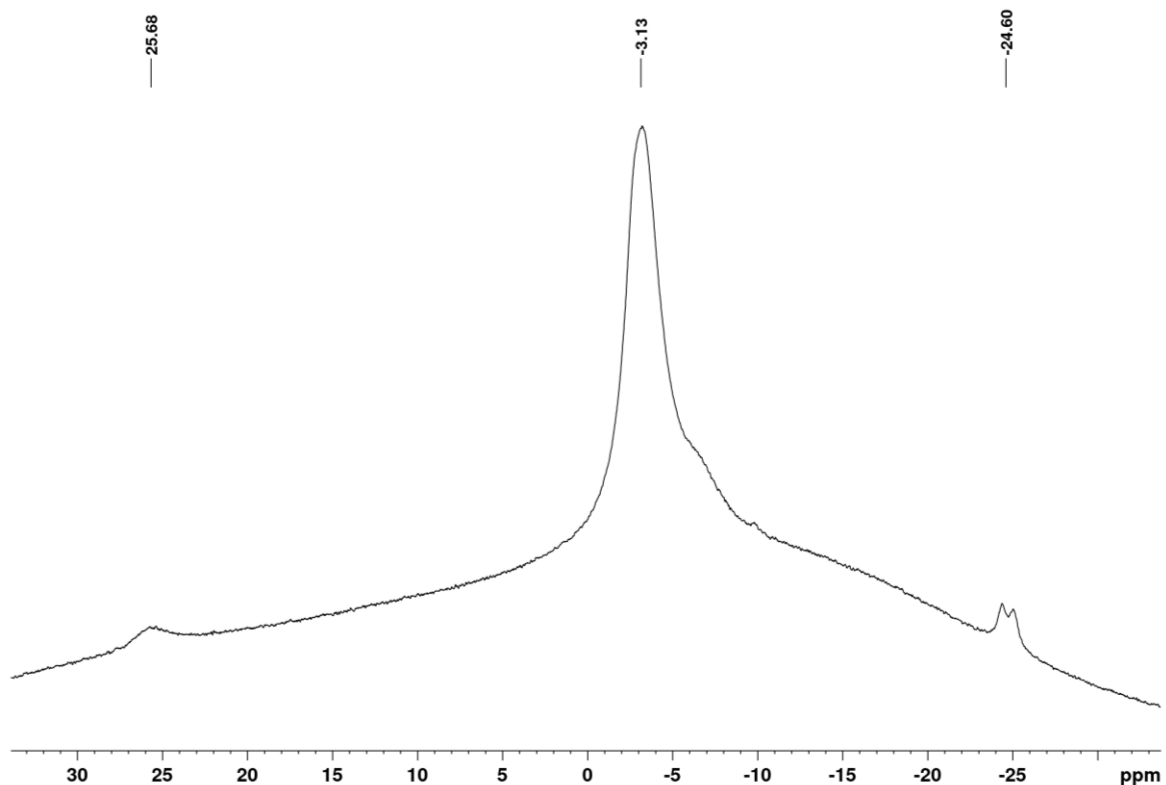
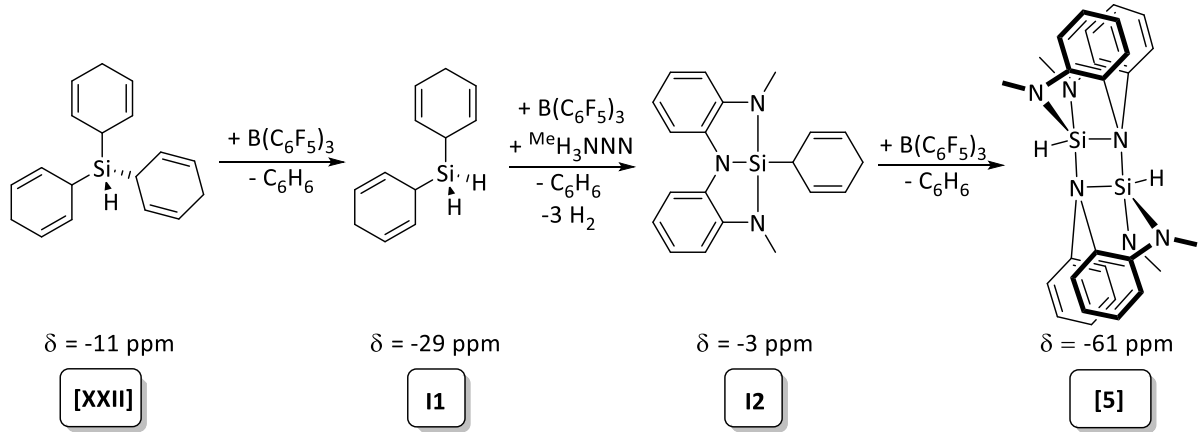


Abbildung 83: ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und **L1** in C_6D_6 nach 24 h.

Der Versuch, **[5]** über die Dehydrokupplung von **L1** mit $B(C_6F_5)_3$ und dem Oestreichsilan **[XXII]** Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan herzustellen, wurde aufgrund der deutlich verlängerten Reaktionszeit im Vergleich zum nukleophilen Zugang von **12** **[5]** bzw. 7 Tagen **[6]** trotz erhöhter Temperatur von 100 °C verworfen. Durch Integration der Signale konnten die in Schema 54 aufgeführten Intermediate den Signalen im ^{29}Si -NMR-Spektrum zugeordnet werden.



Schema 54: Synthese der Verbindung **[5]** in einer Dehydrokupplungsreaktion mit dem Oestreichsilan und $B(C_6F_5)_3$. Chemische Verschiebungen des Oestreichsilans, der Intermediate **I1** und **I2** und des Produkts im ^{29}Si -NMR-Spektrum.

Mittels 1H - und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektren konnte die Produktbildung verfolgt werden. Das Intermediat **I1** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}Si) = -29 \text{ ppm}$ entstand unter Abspaltung von Benzol bereits bei Raumtemperatur fast quantitativ.

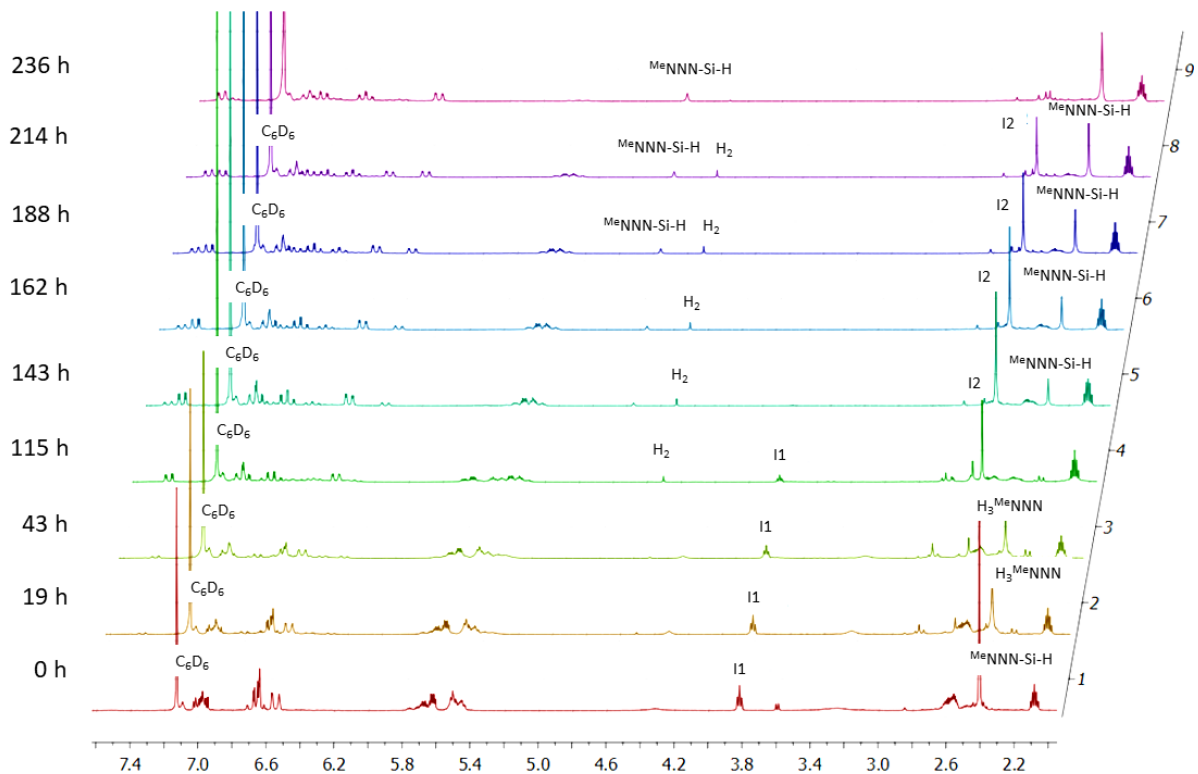
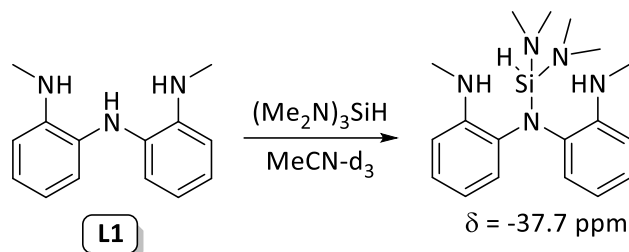


Abbildung 84: Überlagerte 1H -NMR-Spektren der Reaktionskontrollen der Dehydrokupplung für die Synthese von **[5]**. Bei RK 10 (pink) ist kein H_2 -Peak vorhanden, da das Young-NMR-Rohr zuvor für die Probenentnahme für MS geöffnet wurde.

Alternativ wurde als Präkursor $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ in MeCN-d_3 verwendet, welches mit dem Liganden **L1** salzfrei unter Freisetzung von Dimethylamin zum gewünschten Produkt reagieren sollte. Statt des Signals für das gewünschte Produkt konnte allerdings ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -37.7$ ppm im NMR-Spektrum beobachtet werden. Es handelt sich dabei um eine symmetrische Spezies und vermutlich um das nicht vollständig reagierte, tetrakoordinierte Produkt in Schema 55.



Schema 55: Postuliertes Produkt der Umsetzung von **L1** mit $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$.

Erhitzen führt zur Bildung von zwei siliziumhaltigen Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -20.6$ und -32.7 ppm. Das erhaltene ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum wird in Abbildung 85 gezeigt. Bei den erhaltenen Spezies handelt es sich nicht um unreaktiertes $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$. Daher könnte es sich um Folgeprodukte durch die Abspaltung von HNMe_2 handeln, jedoch nicht um das gewünschte Produkt **[5]**, dessen chemische Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -61.0$ ppm liegt.

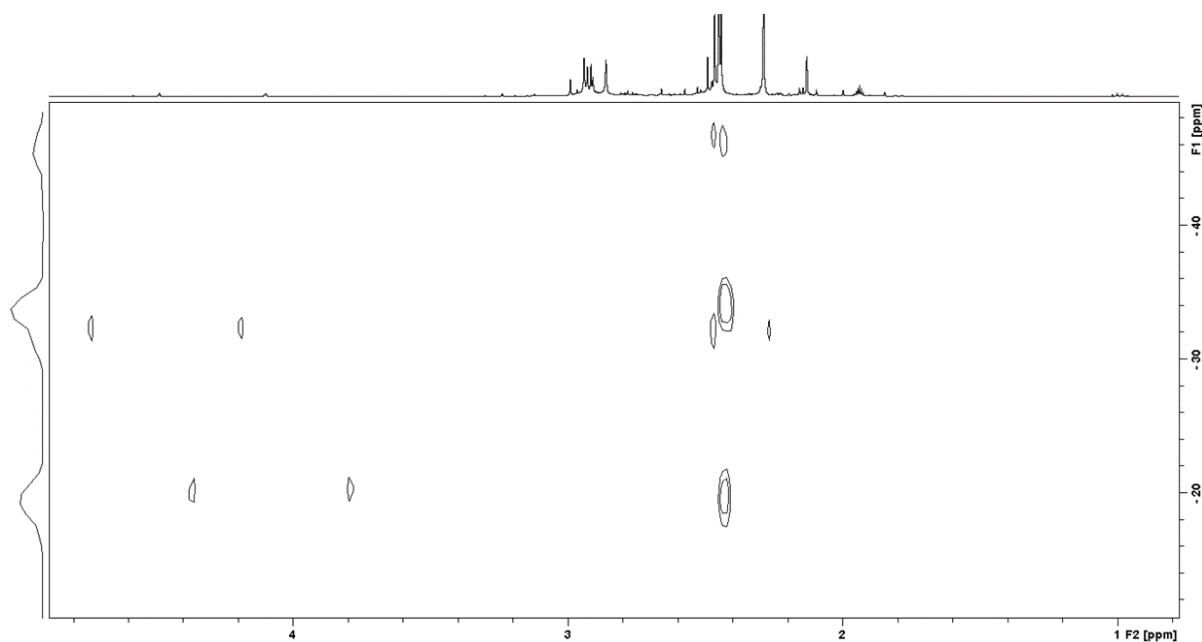
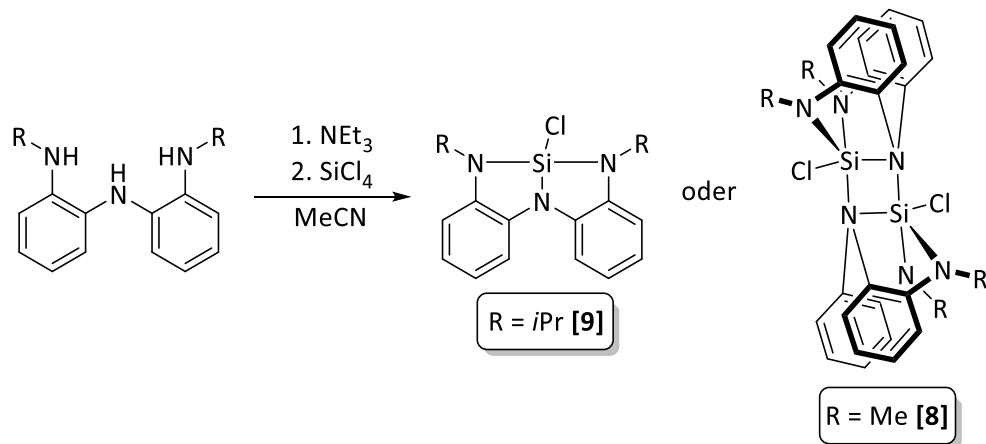


Abbildung 85: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ und **L1** nach Erhitzen auf 80°C für 48 h.

Synthese der NNN-Si-Cl-Verbindungen

Die Chlorsilane $^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Cl}$ / [8] bzw. $^{\text{iPr}}\text{NNN-Si-Cl}$ / [9] wurden unter den gleichen Synthesebedingungen nach Syntheseroute (a) wie die Hydrosilane hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Liganden unter Zugabe von Tetrachlorsilan und Triethylamin, allerdings in Acetonitril, zur Reaktion gebracht (Schema 56). Nach einiger Zeit kristallisierte Triethylammoniumchlorid quantitativ aus der Acetonitrillösung aus und konnte durch Filtration abgetrennt werden. Während sich das Methylderivat auch hier mithilfe von mehreren Portionen Toluol extrahieren ließ, konnte die analoge Isopropylverbindung mit Diethylether extrahiert werden.



Schema 56: Syntheseroute über den nukleophilen Weg für [8] und [9].

Wurde die Reaktion wie zuvor bei der Synthese der Hydrosilane in Toluol durchgeführt, kam es nicht zur Bildung des gewünschten Produkts, sondern zur Bildung einer Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -36.0$ ppm. Das zugehörige LIFDI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung zeigt für diese Verbindung ein Signal für $m/z = 478.68$, was für die Bildung der Verbindung $(\text{H}^{\text{Me}}\text{NNN})_2\text{Si}$ spricht. Anzahl und Multiplizität der Signale sowie die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum im Bereich tetrakoordinierter Siliziumverbindungen deuten darauf hin, dass sich die protonierten Stickstoffatome an den mittleren Stickstoffpositionen des Liganden befinden und nicht mit dem Siliziumkern in Kontakt stehen. Ebenfalls kann aus der Anzahl und der Multiplizität der Signale im ^1H -NMR-Spektrum geschlossen werden, dass es sich um eine symmetrische Spezies handelt.

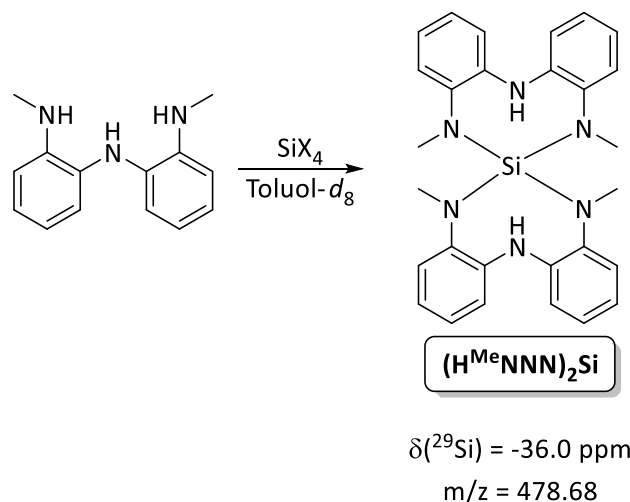
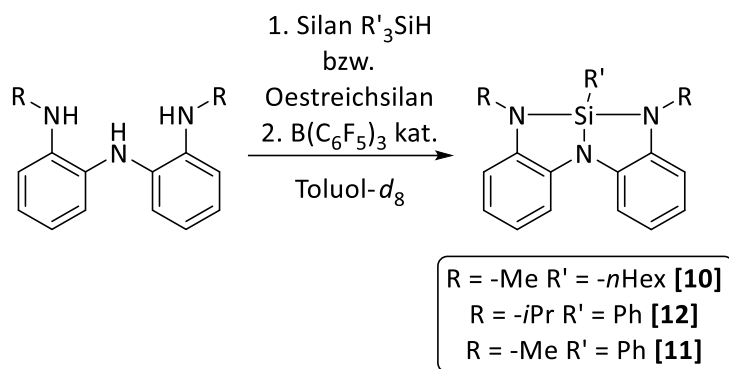


Abbildung 86: Postulierte Verbindung $(\text{H}^{\text{Me}}\text{NNN})_2\text{Si}$ für das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -36$ ppm im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum. SiX_4 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Das gleiche Produkt wird beobachtet, wenn statt Tetrachlorsilan Tetrabrom- oder Tetraiodsilan verwendet werden. Der Bildung des Produkts **[8]** liegt demnach vermutlich ein ionischer Reaktionsmechanismus zugrunde. Durch die Verwendung von Acetonitril könnten polare Zwischenstufen besser stabilisiert werden.

Synthese von NNN-Si-R mit R = -*n*Hex, -Ph

Die Derivate ^{Me}NNN-Si-*n*Hex / **[10]** sowie ^{Me}NNN-Si-Ph / **[11]** und ^{*i*Pr}NNN-Si-Ph / **[12]** konnten leicht durch die B(C₆F₅)₃ katalysierte Dehydrokupplung mit dem entsprechenden Silan R'-SiH₃ in Toluol zugänglich gemacht werden.

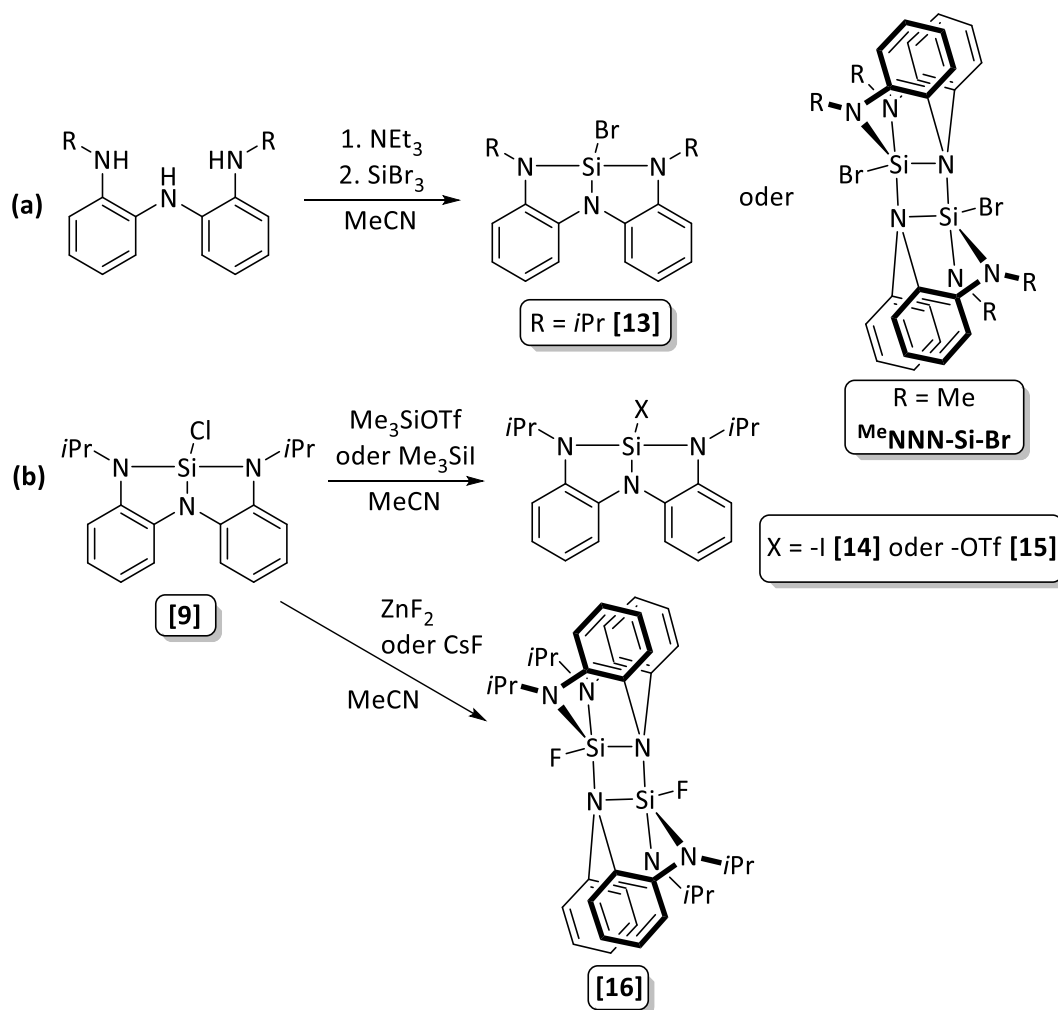


Schema 57: Syntheseroute über die B(C₆F₅)₃ katalysierte Dehydrokupplung für **[10]**, **[11]** und **[12]**.

Dazu wurden katalytische Mengen B(C₆F₅)₃ mit dem entsprechenden Silan in Toluol-*d*₈ gelöst. Nach 30 min wurde der erforderliche NNN-Ligand ebenfalls in Toluol-*d*₈ gelöst und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für mehrere Stunden auf 100°C erhitzt und die gewünschten Produkte wurden selektiv gebildet, wie NMR-spektroskopische Kontrollen zeigten. Der Katalysator B(C₆F₅)₃ wurde durch Kristallisation bzw. Ausfällung aus kaltem Diethylether oder Acetonitril von den erhaltenen Produkten abgetrennt.

Synthese von NNN-Si-R mit R = -F, -Br, -I und -OTf

Weiterhin wurden die entsprechenden ^{*i*Pr}NNN-Si-Derivate mit R' = -Br **[13]**, -I **[14]**, -OTf **[15]** und -F **[16]** dargestellt. Die Bromverbindung ^{*i*Pr}NNN-Si-Br **[13]** konnte analog der Chlorverbindung erfolgreich im präparativen Maßstab durch die Umsetzung des **L2**-Liganden mit Tetrabromsilan in Acetonitril nach Schema 58 a hergestellt und mit Diethylether extrahiert werden. Für das Iodo- sowie das Triflatderivat wurde **[9]** mit der jeweiligen Trimethylsilylverbindung in Acetonitril nach Schema 58 b umgesetzt. Entstehendes Trimethylchlorsilan und überschüssiges Trimethyliodsilan bzw. Trimethylsilyltriflat konnten unter vermindertem Druck entfernt werden. Die Synthese des Fluoroderivats ^{*i*Pr}NNN-Si-F **[16]** erfolgte ausgehend von **[9]** in Acetonitril unter Zugabe von Zinkfluorid bzw. Cäsiumfluorid und anschließender Filtration zur Abtrennung von entstehendem Zinkchlorid / Cäsiumchlorid nach Schema 58 b. Die Triebkraft der Reaktion stellt die Bildung der stabilen Si-F-Bindung dar. Zur Synthese der Iodo- sowie der Triflatderivate in größerem Maßstab sollten alternative Strategien entwickelt werden, da die Reaktionszeit sich als lang und die Isolierung der entstandenen Produkte nicht als trivial darstellte. Die Synthese der Methylderivate ^{Me}NNN-Si-R' mit R' = -Br und -I stellte sich als unselektiv heraus und die gewünschten Verbindungen konnten nicht erfolgreich rein dargestellt werden.


 Schema 58: Dargestellung der ^{iPr}NNN-Si-Derivate mit -F, -Br, -I und -OTf.

Synthese der ONO-Verbindungen

Es wurde zunächst versucht, Triethylamin als Hilfsbase bei der Synthese der ONO-Si-Verbindungen einzusetzen. Diese Herangehensweise stellte sich nicht als zielführend heraus. Statt der gewünschten Verbindungen der Form **ONO-Si-R'** wurde, ausgehend vom neutralen Liganden H_3ONO und Trichlorsilan bzw. PhSiCl_3 als Elektrophil, unter H_2 - oder Benzolfreisetzung die neutrale, hexakoordinierte Si(IV)-Verbindung **$\text{Si}(\text{ON}^{\text{H}}\text{O})_2$** [17] erhalten. Die erhaltene Kristallstruktur der Verbindung wird in Abbildung 87 gezeigt.

Die schwache Base Triethylamin führt zu einer unzureichenden Deprotonierung des Liganden. Die Reaktionsbedingungen sind ausreichend sauer für eine schnelle, intramolekulare Protonolyse der Substituenten an Silizium, was zur Bildung von [17] führt. Im Vergleich dazu sind im Fall des $\text{HN}(\text{CH}_2(\text{O})t\text{Bu})_2$ Liganden von DRIESS azide Protonen nicht vorhanden und die Deprotonierung erfolgt allein in der enolischen Position.

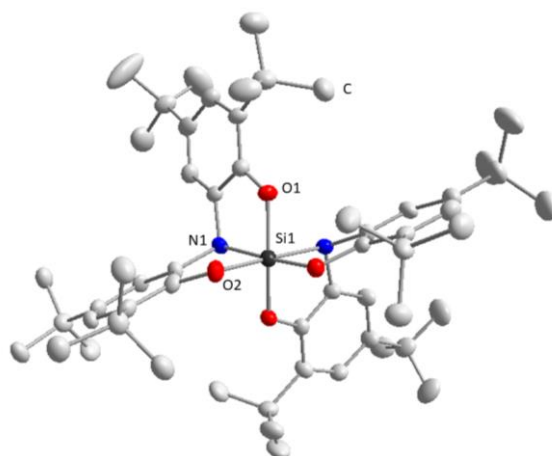
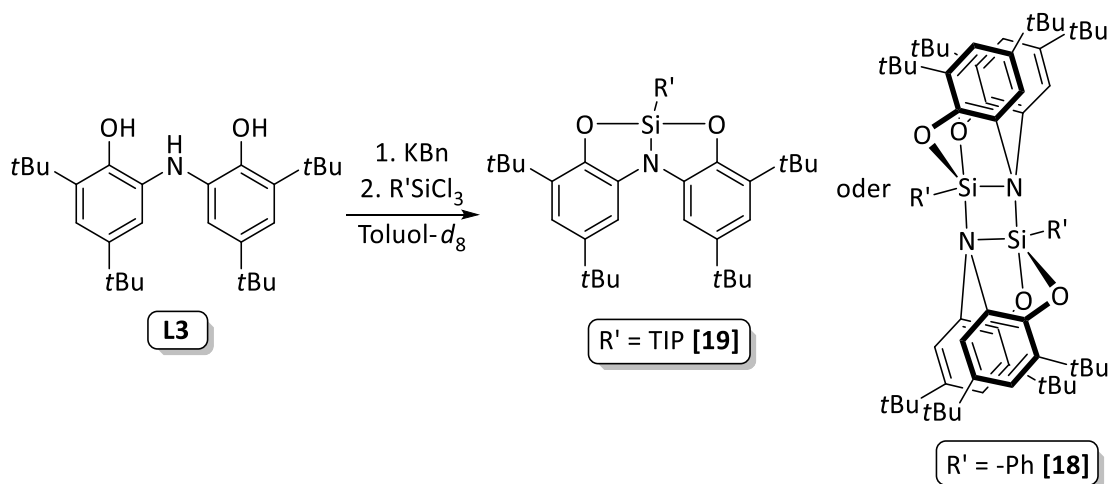


Abbildung 87: Kristallstruktur der erhaltenen Verbindung [17]. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

Wenn die stärkere Base Benzylkalium zur Deprotonierung des **L3**-Liganden in Toluol verwendet wird, bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher das Kaliumsalz des Liganden darstellt. Die anschließende Zugabe von Phenyltrichlorsilan oder Triisopropylphenyltrichlorsilan (TIP-SiCl₃) führt zur Bildung der gewünschten Verbindungen **ONO-Si-Ph** [18] sowie **ONO-Si-TIP** [19] in guten Ausbeuten.



Schema 59: Darstellung von [18] und [19] über die Deprotonierung des Liganden mit KBn und anschließender Zugabe des entsprechenden Chlorsilans.

Zwischenfazit:

Es ist in dieser Arbeit erfolgreich gelungen, verschiedene Silane ausgehend von **L1**, **L2** und **L3** mit unterschiedlichen Substituenten am Siliziumatom darzustellen. Auf der nukleophilen Route, welche bereits von DRIESS verwendet wurde, konnten die Verbindungen [5], [6], [7], [8], [9] und [13] dargestellt werden.^[14,51] Angeht an die Dehydrokupplung von OESTREICH konnten mit katalytischen Mengen B(C₆F₅)₃ [10], [11] und [12] hergestellt werden. Die Basizität von Triethylamin als Hilfsbase war zu schwach, um [18] sowie [19] darzustellen. Daher wurde auf die stärkere Base KBn zurückgegriffen, um den Ligand zu deprotonieren und erfolgreich zu den gewünschten Zielverbindungen umsetzen zu können. Ausgehend von [9] konnten durch einen Interhalogenaustausch [16] und [14] erfolgreich synthetisiert werden. Auf der gleichen Syntheseroute gelang die Darstellung von [15].

3.4.3 Dimerisierungsverhalten der NNN- und ONO-Verbindungen

Dimerisierung in Lösung

$^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -HSQC- und $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektroskopie erwiesen sich als geeignet, um Aussagen über die Koordinationssphäre um das Siliziumatom der erhaltenen Verbindungen zu treffen. Die chemische Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si})$ hängt stark von der Anzahl der Substituenten am Siliziumatom ab. Während sich die chemische Verschiebung der vierfach substituierten, monomeren Verbindungen zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = -42.5$ ppm **[14]** und $+9.8$ ppm **[10]** befindet, sind die Verschiebungen der dimeren Verbindungen durch die fünffache Substitution bzw. Koordination stärker hochfeldverschoben mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -94.4$ ppm **[16]** bis -59.0 ppm **[6]**. Die gewünschten Silane, welche von den NNN-Liganden **L1** und **L2** abgeleitet sind, weisen unabhängig von den Substituenten am Liganden oder am Siliziumatom im ^1H -NMR-Spektrum eine charakteristische Verteilung von aromatischen Signalen auf, welche sich von Tieffeld zu Hochfeld als Dublett, Triplet, Triplet, Dublett beschreiben lässt. Bei dem am meisten tieffeldverschobenen Signal handelt es sich um H6 (Abbildung 88 re.).

Dimerisierung der NNN-Verbindungen in Lösung

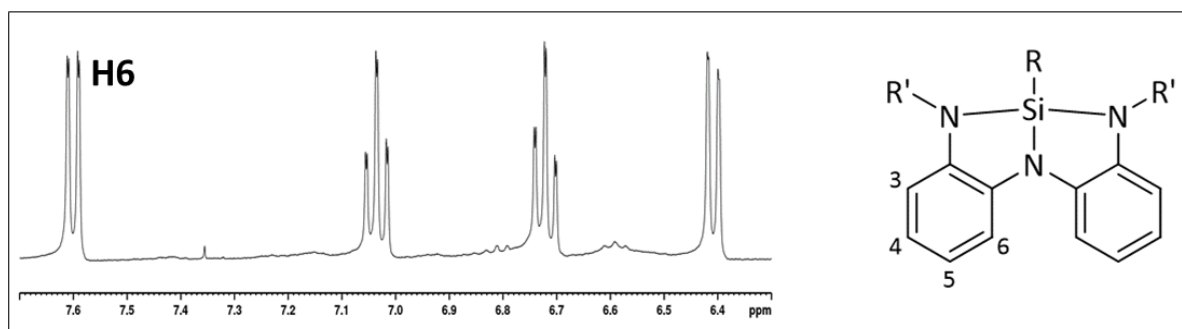


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs der NNN-Si-R' Verbindungen. H6 liegt ortho zum mittleren Stickstoffatom N1.

Die chemischen Verschiebungen der Hydrosilane **[5]** und **[6]** im ^{29}Si -NMR-Spektrum ähneln sich mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -61.0$ ppm **[5]** und -14.7 ppm **[6]** nicht. Die Verschiebung von **[5]** zeugt von einem pentakoordinierten Siliziumatom und die Verbindung liegt somit in Lösung als dimere Struktur vor. Zum Vergleich liegt die chemische Verschiebung der entsprechenden dimeren, amidoenolatbasierten Verbindung von DRIESS *et al.* bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -81.8$ ppm.^[51] Da die chemische Verschiebung von **[6]** weitaus weniger hochfeldverschoben ist und deutlich im Bereich für vierfach substituierte Silane liegt, ist der sterische Anspruch der Isopropylgruppen demnach in Lösung ausreichend, um die Dimerisierung zu verhindern und die Verbindung liegt in Lösung bei Raumtemperatur als Monomer vor. Mithilfe einer VT-NMR-Messung konnte jedoch festgestellt werden, dass **[6]** in CD_2Cl_2 auch in Lösung die Dimerstruktur ausbilden kann, wenn die Messung bei tiefen Temperaturen (-40 bis -90°C) erfolgt. Die charakteristischen Signale im ^1H - und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum des Monomers von **[6]** bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -14.7$ ppm nehmen ab, während die für das Dimer bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -59.0$ ppm zunimmt. Die beobachtete, chemische Verschiebung für das Dimer von **[6]** stimmt gut mit der berechneten Verschiebung für das Dimer von **[6]** mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -57.6$ ppm überein. Das Intensitätsverhältnis liegt bei -90°C schließlich bei einem 1:1-Verhältnis von Monomer zu Dimer, wie in Abbildung 89 dargestellt wird. Der gesamte Prozess stellte sich als komplett reversibel heraus, denn bei Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließender Messung konnte das ursprüngliche ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum des monomeren **[6]** wieder erhalten werden.

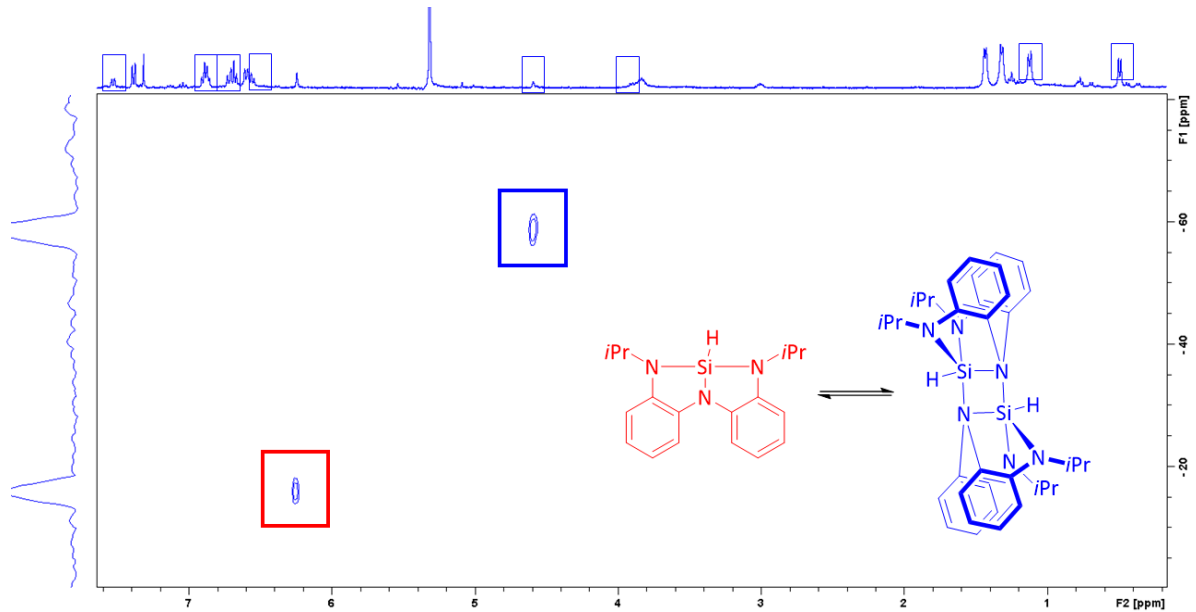


Abbildung 89: ^1H -NMR und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum bei -90 °C von [6] dimer (blau) und [6] monomer (rot) in CD_2Cl_2 .

Beim Vergleich der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Si-H}}$ zeigt sich ein deutlicher Unterschied für die monomere und dimere Form. Während das Monomer von [6] eine Kopplungskonstante von 278 Hz besitzt, weisen die Dimere [5] sowie [6] deutlich geringere Kopplungskonstanten von 230 Hz bzw. 236 Hz auf. Diese Beobachtung ist dem geringeren s-Orbitalanteil der Si-H-Bindung in den dimeren Verbindungen geschuldet. Obwohl eine Vielzahl von neutralen, intramolekularen Koordinationsgleichgewichten sowie ionischen, intermolekularen Koordinationsgleichgewichten existieren ^[168–177], gibt es genau ein Beispiel eines neutralen, intermolekularen Koordinationsgleichgewichts. Daher stellt die Dimerisierung von [6] den ersten, reversiblen Dimerisierungsprozess einer amphiphilen Siliziumverbindung in Lösung dar.

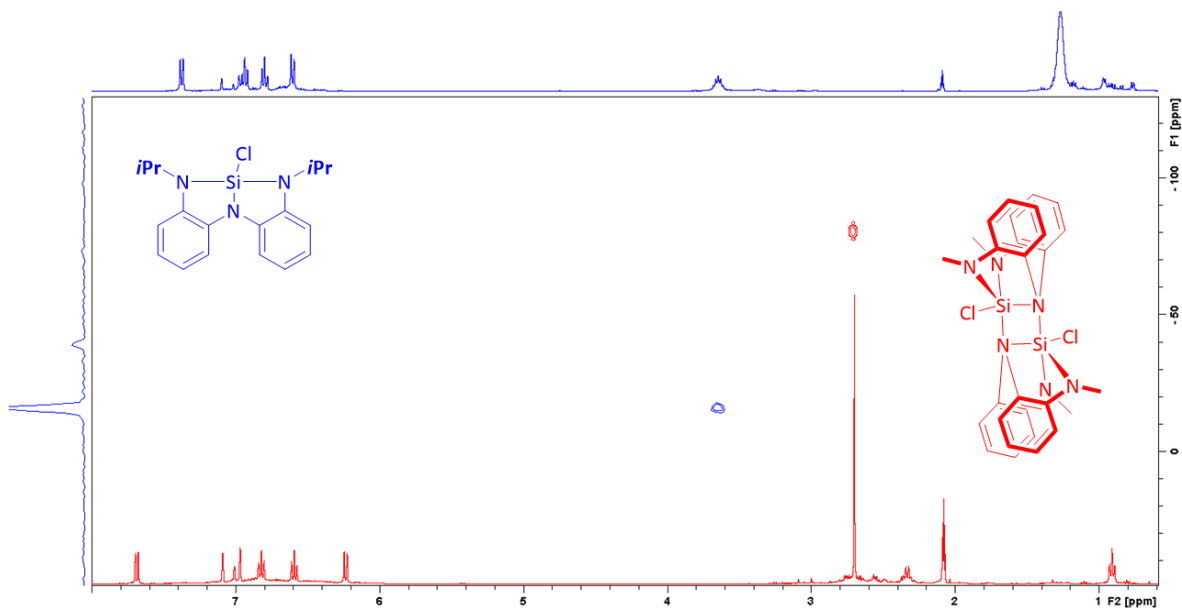


Abbildung 90: ^1H -NMR und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von [8] (rot) und [9] (blau) in $\text{Toluol-}d_8$.

Wie im Fall der Hydrosilane zeigt die chemische Verschiebung der Chlorsilane **[8]** und **[9]** im ^{29}Si -HMBC-NMR Spektrum mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -80.2 \text{ ppm}$ **[8]** und -14.8 ppm **[9]** einen deutlichen Unterschied, wie Abbildung 90 zeigt.

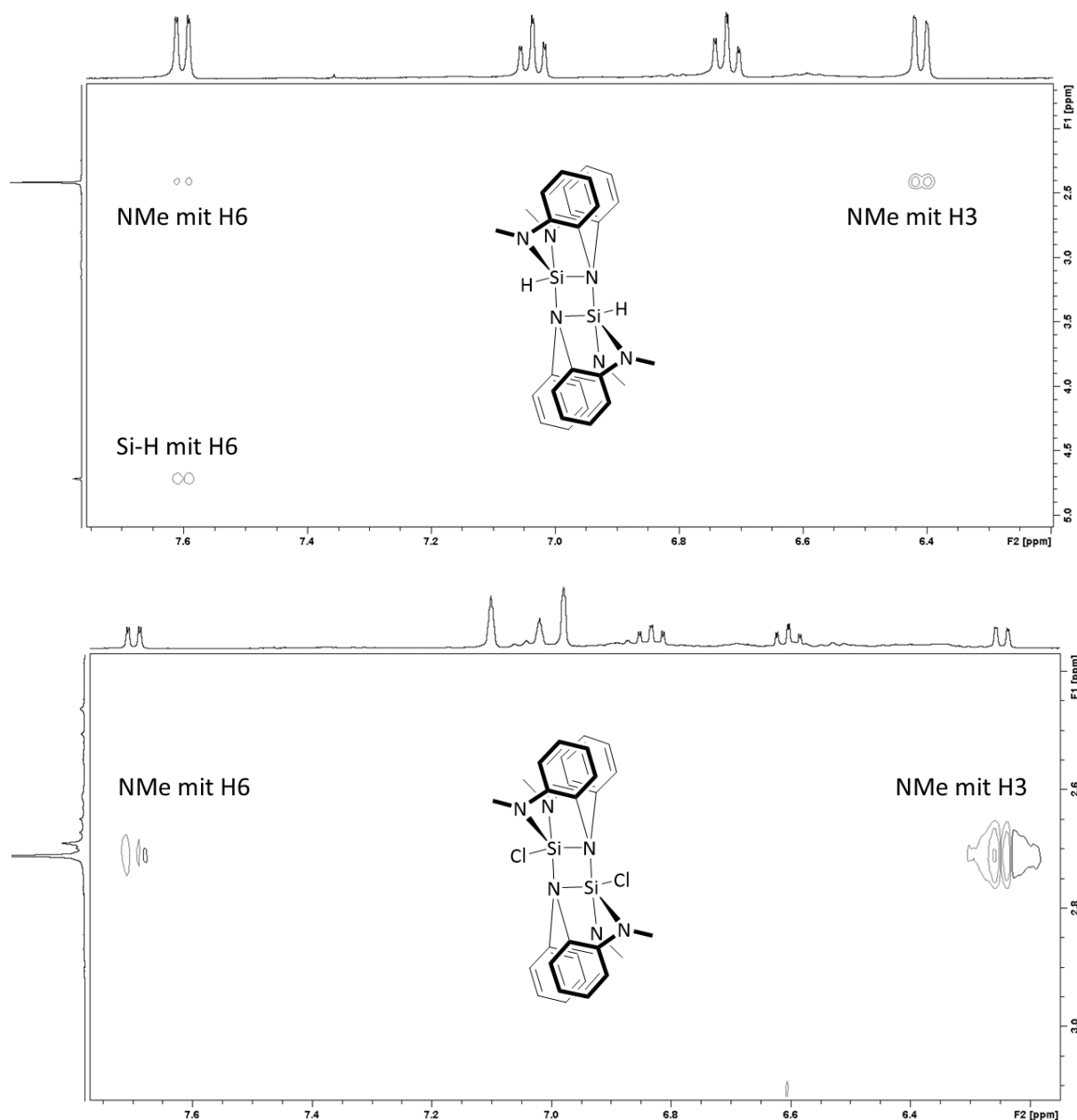


Abbildung 91: ^1H -NOESY-NMR Spektren von **[5]** (oben) und **[8]** (unten).

Die elektronegativeren Chlorosubstituenten bewirken im Fall von **[8]** eine noch ausgeprägtere Hochfeldverschiebung des Signals als beim Hydrosilan **[5]**. Die chemische Verschiebung der dimeren Chloro-Amidoenolatverbindung von DRIESS liegt zum Vergleich bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -85.9 \text{ ppm}$ und ist damit weiter hochfeldverschoben.^[51] Beide Isopropylverbindungen **[9]** und **[6]** besitzen dagegen fast die gleiche chemische Verschiebung. Es kann gezeigt werden, dass sich das Dimerisierungsverhalten der Chlorsilane in Lösung für beide Verbindungen analog den Hydrosilanen verhält. Allerdings ist es bei **[9]** nicht möglich, die dimere Spezies durch TT-NMR-Messungen zu beobachten. Die *head-to-tail* Dimerisierung in Lösung wurde für beide dimeren Methylderivate durch ^1H -NOESY-Spektroskopie bestätigt, da Kreuzpeaks zwischen den NMe-Gruppen und den aromatischen Protonen H6 (*ortho*-Position zu zentralem N) und zwischen Si-H und H6 beobachtet wurden. Derartige räumliche Nähe ist

in der monomeren Form nicht möglich und bestätigt eine symmetrische Aggregation (Abbildung 91). Wie **[6]** liegt auch **[9]** in Lösung als Monomer vor. Wird dagegen der Substituent -F **[16]** gewählt, zeigten das ^1H - sowie das ^{29}Si -HMBC-NMR Spektrum, dass in Lösung die monomere und die dimere Verbindung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -28.7$ und -94.4 ppm parallel vorliegen, wie auch in Abbildung 92 gezeigt wird.

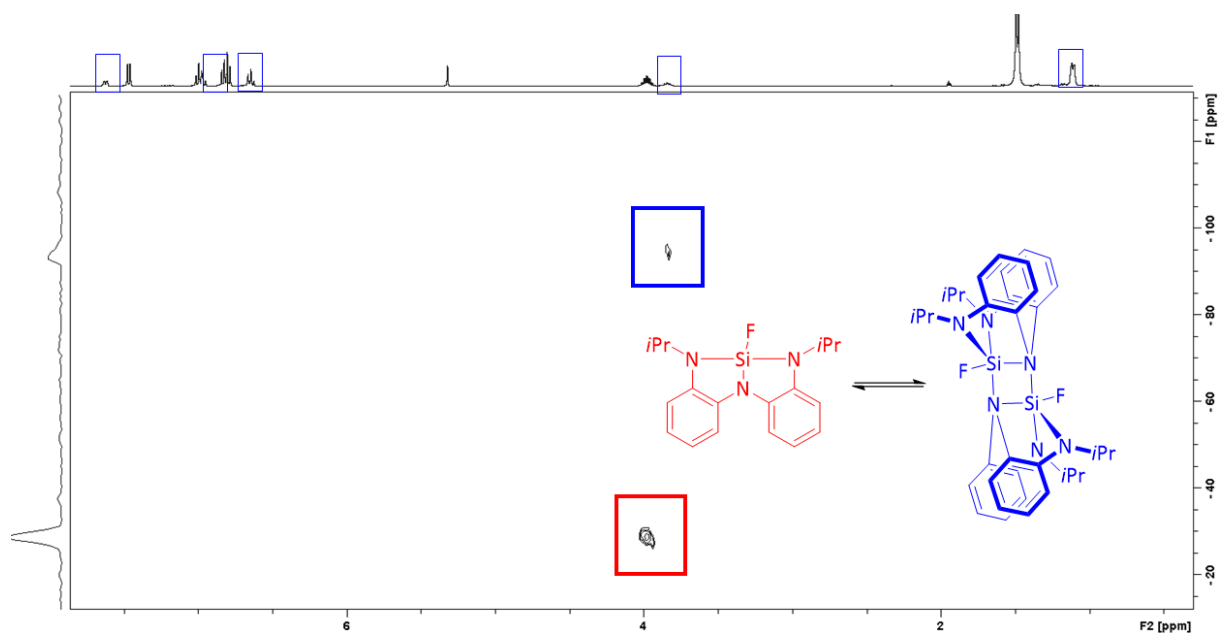


Abbildung 92: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von **[16]** monomer (rot) und **[16]** dimer (blau) in CD_2Cl_2 .

Gemäß der chemischen Verschiebung im ^{29}Si -HMBC-NMR Spektrum von $\delta(^{29}\text{Si}) = +7.00$ ppm liegt **[7]** durch den sterisch anspruchsvollen Tertbutylsubstituent in Lösung ebenfalls als Monomer vor. Der flexible, langkettige *n*-Hexylsubstituent führt ebenfalls in Lösung zur Beobachtung des Monomers bei **[10]** mit $\delta(^{29}\text{Si}) = +9.76$ ppm.

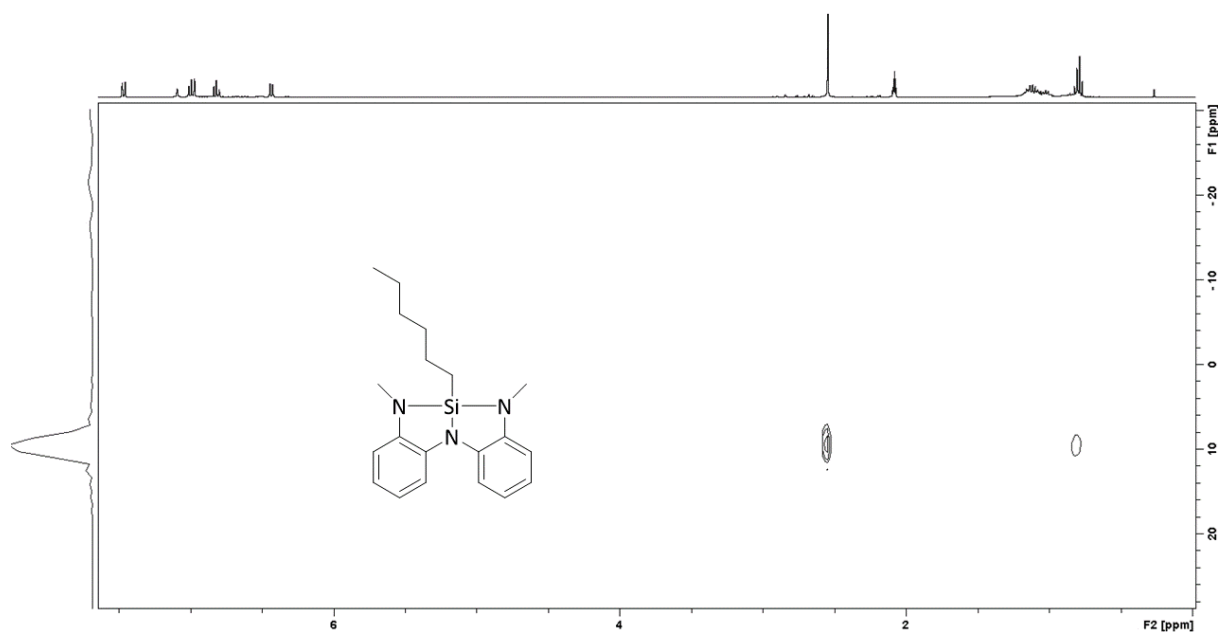


Abbildung 93: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von **[10]** in $\text{Toluol-}d_8$.

[11] und das entsprechende Isopropylderivat **[12]** weisen eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -3.65$ **[11]** bzw. -6.30 **[12]** ppm auf und fallen damit in den üblichen Bereich für monomere Alkylsilane. Der Phenylsubstituent ist damit ausreichend, um selbst bei der Methylverbindung die Dimerisierung in Lösung zu verhindern. Die entsprechende aminoenolatbasierte Siliziumverbindung mit Phenylsubstituent wird von DRIESS *et al.* als Dimer angegeben. Allerdings besitzt die Verbindung eine ungewöhnlich hochfeldverschobene, chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -38.3$ ppm und liegt damit im Bereich der vierfach substituierten Silane. Diese Beobachtung lässt den Umkehrschluss zu, dass in Lösung das Monomer der Verbindung beobachtet werden konnte. Die analogen Verbindungen mit $\text{Si-R}' = -\text{H}$, $-\text{Cl}$ oder $-\text{Br}$ zeigen die erwarteten, chemischen Verschiebungen für fünffach substituiertes Silizium zwischen $\delta(^{29}\text{Si}) = -81.8$ ppm ($\text{R}' = -\text{H}$) und $\delta(^{29}\text{Si}) = -106.7$ ppm ($\text{R}' = -\text{Br}$).^[51]

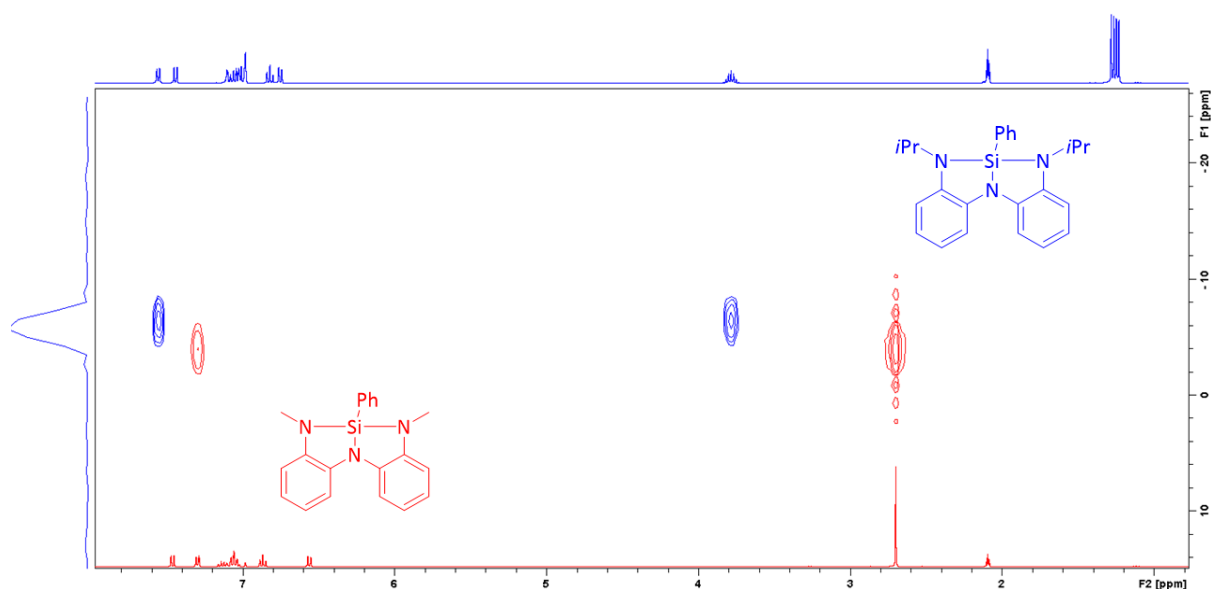
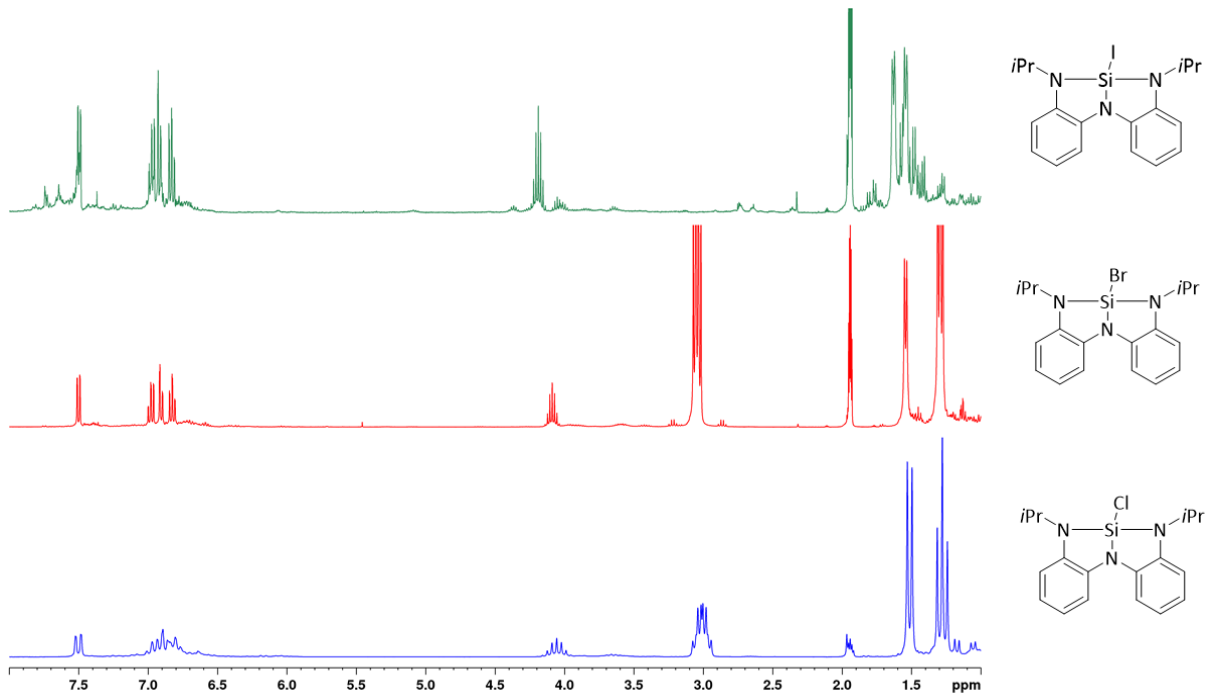


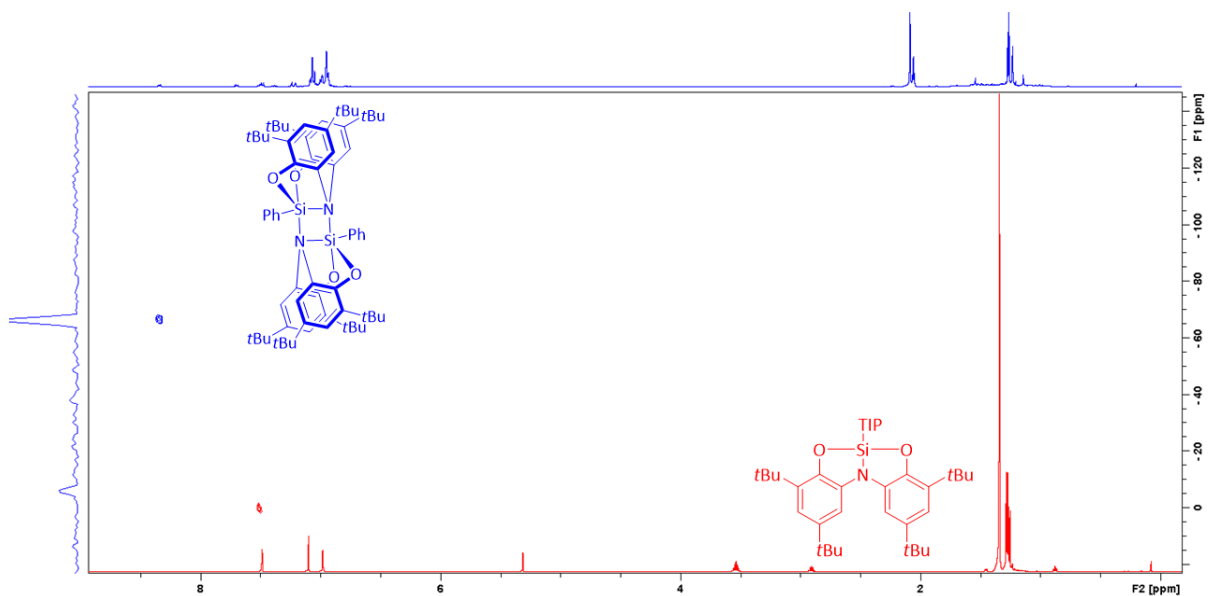
Abbildung 94: ^1H -NMR und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von **[11]** (rot) und **[12]** (blau) in Toluol- d_8 .

Die chemische Verschiebung in den ^{29}Si -HMBC-NMR Spektren von $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-R}'$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -22.0$ ppm **[13]**, -42.5 ppm **[14]** bzw. -29.7 ppm **[15]** zeigen, dass alle erwähnten Verbindungen im Bereich der tetrasubstituierten Siliziumverbindungen als Monomere vorliegen. Der Trend der chemischen Verschiebung von **[9]**, **[13]** und **[14]** ist im Einklang mit der Elektronegativität der Substituenten und der Polarisierbarkeit der Si-R-Bindung. Demnach ist der Siliziumkern bei **[9]** am wenigsten und bei **[14]** am meisten abgeschirmt. Die hohe Abweichung der chemischen Verschiebung des Iododerivats **[14]** im Vergleich zu **[9]**, **[13]** und **[15]** kann auf relativistische Effekte zurückgeführt werden. Ebenfalls kann aus der ähnlichen Linienform und chemischen Verschiebung der Isopropylsignale in den ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 95 geschlossen werden, dass in Lösung alle getesteten Halogenidosubstituenten eine kovalente Si-R-Bindung eingehen.

Abbildung 95: ^1H NMR-Spektren von [9] (blau), [13] (rot) und [14] (grün).

Dimerisierung der ONO-Verbindungen in Lösung

Mit einer chemischen Verschiebung $\delta(^{29}\text{Si}) = -66.5$ ppm liegt **[18]** im Bereich der λ^5 -koordinierten Siliziumverbindungen, was im Gegensatz zu z. B. **[11]** für eine Dimerisierung in Lösung spricht. Diese Beobachtung ist zunächst unerwartet, da für den vierfach mit Tertbutylgruppen substituierten ONO-Ligand durch Pauli-Abstoßung die Dimerisierungstendenz vermindert sein sollte.^[14] Der sperrige TIP-Substituent verhindert die Dimerisierung, was auch durch den ^{29}Si -HMBC Shift der Verbindung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 0.0$ ppm deutlich wird und damit im Bereich der vierfach koordinierten Siliziumverbindungen liegt.

Abbildung 96: ^1H -NMR und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum von [18] (blau) in Toluol- d_8 und [19] (rot) in CD_2Cl_2 .

Zwischenfazit Dimerisierung in Lösung

Es kann aus den durchgeführten Untersuchungen der synthetisierten NNN- und ONO-Spezies in Lösung geschlossen werden, dass die Aggregation von elektronenreichen Aminosilanen in Lösung durch die Substituenten direkt am Siliziumatom oder durch Modifikation der Substituenten an den Liganden gesteuert werden kann. Alle berechneten und experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen werden vergleichend in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Experimentell bestimmte, chemische Verschiebungen in CD₂Cl₂ der erhaltenen Verbindungen bei Raumtemperatur und berechnete chemische Verschiebungen mittels DFT (ZORA-SO-PBE0 (COSMO, CH₂Cl₂/TZ2P) in Relation zu $\delta(^{29}\text{Si}) = 0$ für TMS. Nicht beobachtete, berechnete chemische Verschiebungen sind in Hellgrau dargestellt.

Verbindung	$\delta_{\text{exp}}(^{29}\text{Si})$	$\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si})$ Monomer	$\delta_{\text{calc}}(^{29}\text{Si})$ Dimer
^{Me} NNN-Si-H [5]	-61.0	-7.8	-61.1
^{iPr} NNN-Si-H [6]	-14.9 (+25 °C) -59.0 (-90 °C)	-10.5	-57.6
^{Me} NNN-Si-Cl [8]	-80.4	-15.0	-80.0
^{iPr} NNN-Si-Cl [9]	-14.8	-17.0	-80.9
^{Me} NNN-Si- <i>n</i> Hex [10]	+9.8	+7.6	-62.4
^{Me} NNN-Si-Ph [11]	-3.4	-6.0	-37.5
^{iPr} NNN-Si-Ph [12]	-6.3	-	-
^{iPr} NNN-Si-Br [13]	-22.0	-20	-
^{iPr} NNN-Si-I [14]	-42.5	-36	-
^{iPr} NNN-Si-OTf [15]	-29.7	-31	-
^{iPr} NNN-Si-F [16]	-28.7 (Monomer) -94.4 (Dimer)	-32	-105
ONO-Si-Ph [18]	-66.6	-7.8	-69.7
ONO-Si-TIP [19]	0.0	-4.1	-

Dimerisierung im Festkörper

Von den meisten der beschriebenen NNN- und ONO-Verbindungen konnten zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Da alle erhaltenen Kristalle keine Farbigkeit aufwiesen, und durch eingehende Betrachtung relevanter Bindungslängen, kann davon ausgegangen werden, dass die Liganden vollständig reduziert und trianionisch vorliegen. Im Festkörper können sowohl monomere als auch dimere Strukturen erhalten werden. Die beobachteten Aggregationszustände im Festkörper deckten sich in den meisten Fällen mit den erhaltenen Ergebnissen für die jeweilige Verbindung in Lösung.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [5] und [6] konnten jeweils aus einer gesättigten Toluollösung bei -35°C erhalten werden. [8] kristallisierte aus einer gesättigten Toluollösung durch Überschichtung mit *n*-Pentan. Kristalle von [11] und [12] bildeten sich aus einer gesättigten Et₂O-Lösung. Einkristalle von [9] wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -35 °C erhalten. Aufgrund der guten Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und der flexiblen *n*-Hexylgruppe konnten keine Einkristalle der Verbindung [10] erhalten werden. Durch den Vergleich mit den erhaltenen Methylverbindungen ist durch den sterisch anspruchsvollen Tertbutylsubstituent anzunehmen, dass die Verbindung [7] im Festkörper ebenfalls nicht dimerisiert. Farblose Einkristalle der Verbindung [18] konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Ausgewählte Bindungslängen der

Verbindungen sind für den direkten Vergleich in Tabelle 14 zusammengefasst und dienen als Grundlage für die Diskussion im folgenden Teil.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und –winkel in [°] der untersuchten NNN- und ONO-Verbindungen. Aggregationszustand bestimmt durch Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Verbindungen.

NNN	^{Me} NNN- Si-H [5]	^{iPr} NNN- Si-H [6]	^{Me} NNN- Si-Cl [8]	^{Me} NNN- Si-Ph [11]	^{iPr} NNN- Si-Ph [12]	^{iPr} NNN- Si-F [16]
Si1-N1	2.0385(15)	1.996(3)	2.0399(15)	1.7458(14)	1.7441(4)	1.9811(5)
Si1-N2	1.7403(16)	1.749(2)	1.7263(15)	1.7222(14)	1.7358(8)	1.7426(5)
Si1-N3	1.7423(17)	1.748(2)	1.7350(15)	1.7268(15)	1.7313(4)	1.7407(5)
Si1-R'	1.446(19)	1.437(24)	2.1542(8)	1.8495(17)	1.8553(7)	1.6302(5)
Si1-N1'	1.8782(15)	1.893(2)	1.8526(15)	-	-	1.8822(6)
N1-Si1-R'	178.31(80)	173.70(90)	175.22(4)	126.17(7)	119.042(27)	173.317(28)
N2-Si1-N3	132.94(8)	129.03(11)	124.77(7)	129.67(12)	126.646(12)	127.761(16)
N1-Si1-N1'	82.32(7)	81.05(11)	79.619(6)	-	-	81.086(19)
Monomer / Dimer	Dimer	Dimer	Dimer	Monomer	Monomer	Dimer

ONO	ONO-Si-Ph [18]	ONO-Si-TIP [19]
Si1-N1	2.6061(33)	1.794(2)
Si1-O2	1.6355(16)	1.6612(17)
Si1-O3	1.6355(16)	1.6635(17)
Si1-R	1.873(3)	1.854(2)
Si1-N1'	1.7459(18)	-
N1-Si1-R'	171.05(5)	128.35(10)
O1-Si1-O2	122.09(9)	121.07(8)
N1-Si1-N1'	78.47(8)	-
Monomer / Dimer	Dimer	Monomer

Im Festkörper monomer vorliegende NNN- und ONO-Verbindungen

Im Folgenden werden die Atome der erhaltenen Verbindungen gemäß der allgemeinen Form in Abbildung 97 nummeriert und Bindungslängen und -winkel dementsprechend diskutiert.

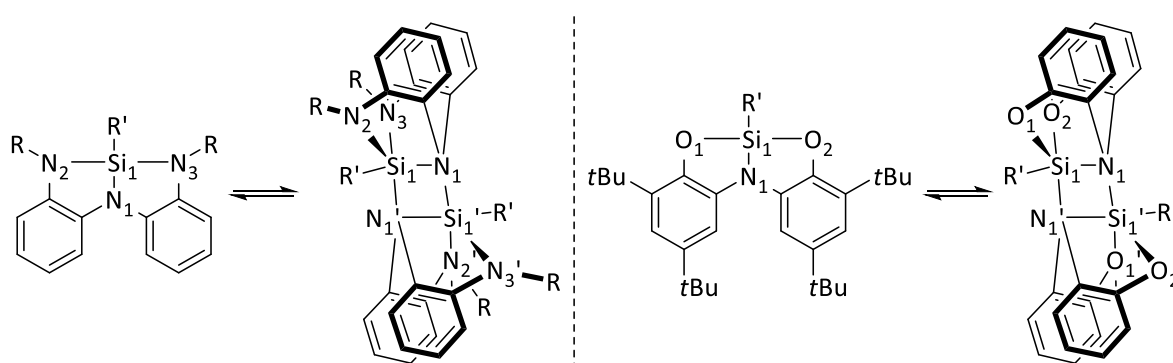


Abbildung 97: Für die Diskussion dieser Arbeit gültige Atombezeichnungen der monomeren und dimeren NNN- und ONO-Verbindungen.

Alle monomeren Festkörperstrukturen von **[11]**, **[12]** und **[19]** in Abbildung 98 weisen ein vierfach substituiertes Siliziumatom auf. Die monomeren Verbindungen **[12]** und **[19]** kristallisieren in den triklinen Raumgruppen *P* bzw. *P*-1, **[11]** hingegen in der monoklinen Raumgruppe *C*₂*v*. Während bei **[11]** und **[12]** der aromatische Phenylsubstituent parallel zum NNN-Liganden angeordnet ist, liegt der TIP-Substituent bei **[19]** orthogonal zum Ligandensystem vor. Die Tertbutylsubstituenten liegen gestaffelt zueinander und durch ihren sterischen Anspruch ist der TIP-Substituent möglichst entfernt von diesen angeordnet. Im Fall der beiden Amidophenolatverbindungen dagegen ist der Phenylsubstituent durch die Methyl- bzw. *i*Pr-Substituenten sterisch weniger gehindert.

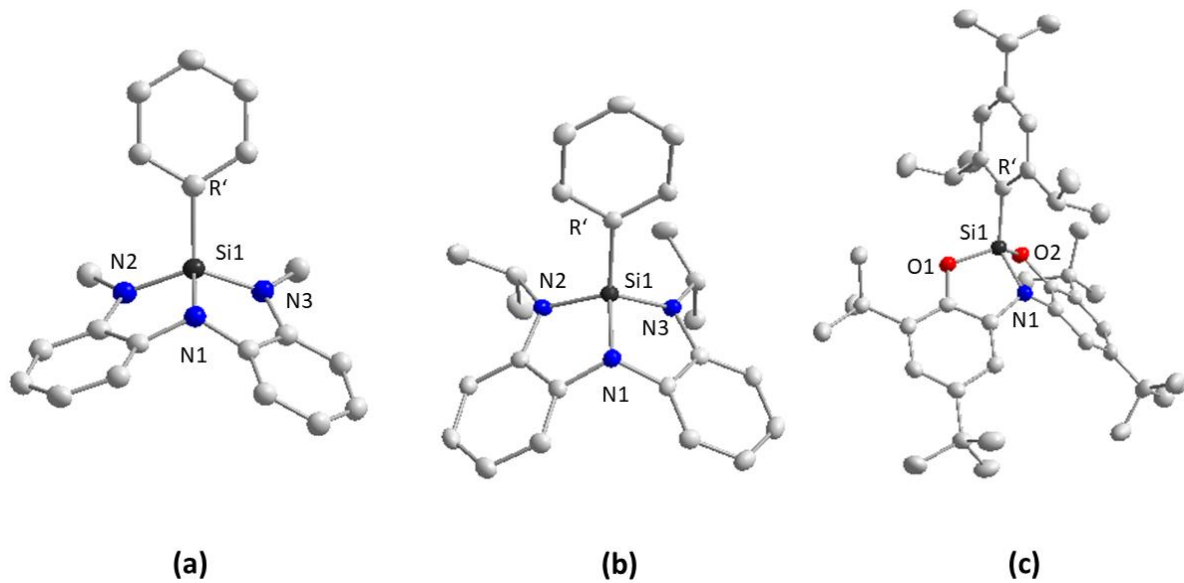


Abbildung 98: Erhaltene Kristallstrukturen von **[11]** (a), **[12]** (b) und **[19]** (c). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome werden nicht mit abgebildet.

Die Qualität der Einkristalle von **[9]** war nicht ausreichend zur Diskussion von Bindungslängen und -winkeln. Die Konnektivität der Atome und das Vorliegen der Verbindung als Monomer im Vergleich zu **[6]** konnte durch diese Struktur jedoch zweifelsfrei bewiesen werden und wird in Abbildung 99 gezeigt.

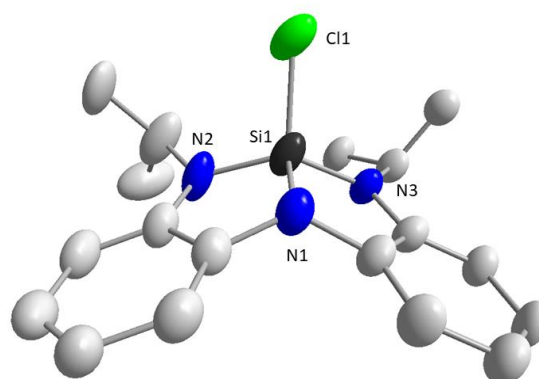


Abbildung 99: Erhaltene Kristallstruktur von **[9]**. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome werden nicht mit abgebildet.

Bei **[11]** und **[12]** zeigen die Si1-R' Bindungen mit je 1.85 Å und die zentrale Si1-N1-Bindung 1.74 Å keine außergewöhnliche Bindungslänge, wohingegen die zwei äußeren Silizium-Stickstoffbindungen Si1-N2 und Si1-N3 mit 1.72 bzw. 1.73 Å verkürzt vorliegen. Die monomere Festkörperstruktur der

Verbindung **[19]** ähnelt den soeben beschriebenen Strukturen. Die Bindungslängen Si1-N1, Si1-O2/O3 und Si1-R' liegen im erwarteten Bereich.

Auffällige Eigenschaften der drei monomeren Strukturen stellen die N1-Si1-R'- und N2-Si1-N3-Bindungswinkel dar. Si(IV)-Verbindungen mit vier Substituenten nehmen in der Regel eine tetraedrische Geometrie ein. In den vorliegenden Verbindungen weicht der Winkel jedoch deutlich vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Für N1-Si1-R' finden sich bei den Monomeren Werte von 119.04° **[12]** und 126.2° **[11]**, für N2-Si1-N3 von 129.7° **[11]** und 126.6° **[12]**. Für **[19]** zeigt der N1-Si1-R' Winkel eine Verzerrung zu 128.3° . Der O1-Si1-O2 Winkel ist mit 121.1° jedoch nicht so aufgeweitet wie bei den triaminobasierten **[11]** (129.8°) bzw. **[12]** (126.6°). Diese Beobachtung deckt sich mit der geringeren π -Donorfähigkeit der Sauerstoffatome im Vergleich zu den Stickstoffatomen.

Die experimentell bestimmten Bindungswinkel stellen Rekordwerte für tetravalente Si(IV)-Verbindungen dar.^[58,178–180] Es können keine Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen oder Lösungsmittelmolekülen festgestellt werden, was Packungseffekte als Grund der stumpfen Bindungswinkel ausschließt. Daher liegt der Grund für die Verzerrung der Verbindungen eher in der starken π -Donation und der gespannten Geometrie des Substituenten.

Im Festkörper dimer vorliegende NNN- und ONO-Verbindungen

Die Einkristallstrukturanalyse von **[5]**, **[6]**, **[8]**, **[16]** und **[18]** zeigt, dass diese Verbindungen dimere Struktur motive mit pentakoordinierten Siliziumzentren aufweisen und werden in Abbildung 100 dargestellt.

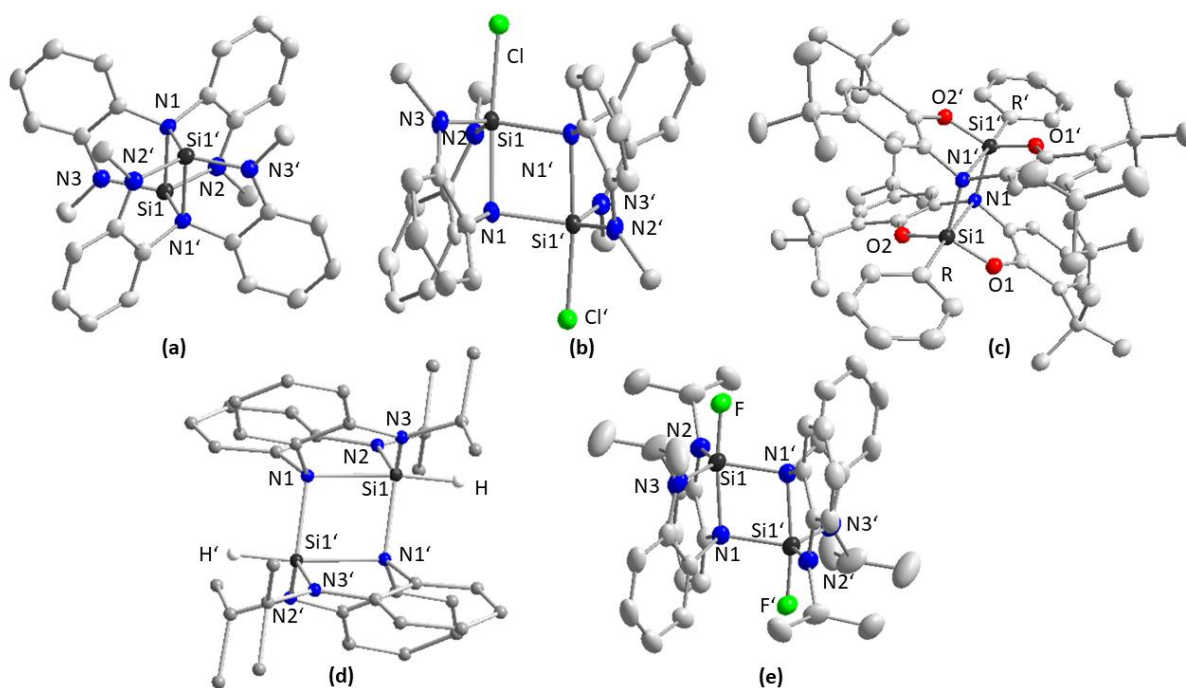


Abbildung 100: Erhaltene Kristallstrukturen von **[5]** (a), **[8]** (b), **[18]** (c), **[6]** (d) und **[16]** (e). Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome werden nicht mit abgebildet.

Formal dimerisieren zwei monomere Einheiten *head-to-tail* und nehmen eine horizontale Anordnung zueinander ein. Ein rhomboider Si_2N_2 -Tetrazyklus ist das zentrale Strukturelement. Die Koordinationsgeometrie um das Siliziumatom in allen dimeren Verbindungen kann als trigonal-bipyramidal mit leichter Verzerrung zu tetragonal-pyramidal beschrieben werden. Die Substituenten N1 und R besetzen die axialen Positionen. Der Substituent N1' sitzt an der apikalen Position auf einer

N1/N2(O2)/N3(O3)/R-Ebene. Die N1-Si-N1' Winkel liegen im Bereich zwischen 79.6 und 81.1°. Die Verbindungen **[5]**, **[6]** und **[16]** sowie **[18]** besitzen C_i -Punktsymmetrie. Das Inversionszentrum liegt im Zentrum des planaren Si₂N₂-Rings. Dagegen weist **[8]** C₂-Symmetrie auf und die Rotationsachse liegt in der Mitte des um 22.1° gefalteten Vierrings. Die Bindungslängen Si1-N2/N3 und Si1-O2/O3 sind ähnlich zu denjenigen in hyperkoordinierten Siliziumverbindungen, wie beispielsweise strukturell verwandten Azasilatranen.^[181,182] Auch die Si-R-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich.

Die intermolekulare Si1-N1-Bindung ist bei allen dimeren Verbindungen kürzer als die intramolekulare Si1-N1-Bindung mit Bindungslängen zwischen 1.98 Å bei **[16]** und 2.04 Å bei **[5]**. Eine Sonderstellung bildet **[18]** mit 2.61 Å. Die intermolekularen Si1-N1-Bindungslängen liegen zwischen 1.74 Å bei **[18]** und 1.89 Å bei **[6]**. In allen Fällen sind die bestimmten Si-N-Bindungen der gezeigten, dimeren Verbindungen im Vergleich mit üblichen Si-N-Bindungen und auch im Vergleich mit den Bindungen der monomeren Verbindungen deutlich elongiert. Während der Unterschied zwischen den äußeren Si1-N2/N3-Bindungen und der mittleren Si1-N1-Bindung in den monomeren Verbindungen nur einen geringen Unterschied ausmacht, kommt es bei den dimeren NNN-Verbindungen zu Abweichungen bis zu 0.28 Å **[16]** und für die ONO-Verbindung **[18]** von 0.97 Å. Die Bindungslängen im Si₂N₂-Tetrazyklus scheinen typisch für derartige Silizium-Dimer-Komplexe zu sein. Das dimere Bromo-amino-bis(enolato)Silan von DRIESS *et al.* weist ähnliche Bindungslängen auf.^[51] Allerdings ist die intermolekulare, verbrückende Si-N-Bindung bei allen erhaltenen, dimeren NNN-Verbindungen zwischen 0.04 und 0.09 Å länger als die entsprechende Si-N-Bindung des Dimers von DRIESS *et al.*, was im Fall der hier vorgestellten Verbindungen für weniger stabile Dimere spricht. Diese könnten mit einer höheren Wahrscheinlichkeit bei thermischer Anregung in Lösung monomerisiert werden. **[18]** dagegen weist mit 1.74 Å eine etwas kürzere und damit stabilere Si-N-Bindung auf als die amidoenolatbasierte Vergleichsverbindung.

Im Vergleich mit den monomeren Spezies **[11]** und **[19]** ist die Si1-R-Bindungslänge der Dimere leicht erhöht, wie es beim Übergang von einer Tetra- zur Pentakoordination immer der Fall ist. Die größten Änderungen zwischen monomeren und dimeren Spezies weisen jedoch die intramolekularen, axialen Si-N1-Bindungen mit Werten zwischen 1.99 Å für **[6]** und 2.61 Å für **[18]** auf. Sie sind in allen Fällen länger als die neu gebildeten, intermolekularen, äquatorialen Si-N1'-Bindungen von 1.89 Å bei **[6]** und 1.75 Å bei **[18]**. Die Si-N-Bindungslängen in den Si₂N₂-Ringen sind verkürzt (Si-N1') bzw. erweitert (Si-N1) im Vergleich zu der Summe der Si-N-Kovalenzradien, welche 1.82 Å beträgt. Sie liegen dennoch im Bereich von experimentell bestimmten Werten für intramolekulare Si-N-Donor-Akzeptor-Komplexe.^[76,183] Durch die Betrachtung der Bindungslängen kann die Dimerisierung als doppelte Donor-Akzeptor N1'-Si-Wechselwirkung zwischen zwei monomeren Einheiten angesehen werden.

Dimerisierung in der Gasphase

Um den Aggregationszustand der Verbindungen in der Gasphase zu untersuchen, wurde LIFDI als sehr milde Methode herangezogen. Dazu wurden die Verbindungen in Dichlormethan gelöst und diese Lösung der Messung unterzogen. Für **[8]** konnten unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel keine verwertbaren Daten erhalten werden, daher wurde die Messung in Acetonitril durchgeführt.

Tabelle 15: Beobachtete m/z der erhaltenen Verbindungen im LIFDI(+)-Massenspektrum in Dichlormethan. *für MeNNN-Si-Cl wurde das Acetonitriladdukt beobachtet.

Verbindung	Dimer (D) oder Monomer (M)	m/z
MeNNN-Si-H [5]	M, D	253.1; 506.17
iPrNNN-Si-H [6]	M	309.17
MeNNN-Si-Cl [8]	M*	372.28
iPrNNN-Si-Cl [9]	M	344.24
MeNNN-Si-nHex [10]	M	337.20
MeNNN-Si-Ph [11]	M	329.13
iPrNNN-Si-Ph [12]	M	385.59
ONO-Si-Ph [18]	M	527.17
ONO-Si-TIP [19]	M	653.46

Wie in Tabelle 15 ersichtlich ist, liegen fast alle untersuchten Verbindungen in der Gasphase in monomerer Form vor. Für [5] konnte die dimere (m/z = 506.2) neben der monomeren Verbindung (m/z = 253.1) beobachtet werden, was für eine Reversibilität des Dimerisierungsprozesses für diese Verbindung in der Gasphase spricht. Von [8] konnte weder die dimere noch die monomere Verbindung beobachtet werden, sondern das Acetonitriladdukt des Monomers. Im Vergleich zu einem zweiten Äquivalent [8] stellt Acetonitril den stärkeren Donor dar und bildet das stabile Addukt [8]*MeCN.

Zusammenfassung der experimentellen Beobachtungen

Das Dimerisierungsverhalten der NNN- und ONO-Si-Verbindungen, welches experimentell in Lösung, im Festkörper und in der Gasphase bestimmt wurde, teilt die untersuchten Verbindungen in drei Klassen ein. Tabelle 16 zeigt eine vergleichende Übersicht über das Dimerisierungsverhalten der erhaltenen Verbindungen.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Dimerisierung der erhaltenen Verbindungen. M = Monomer, D = Dimer, L = Lösung, FK = Festkörper, G = Gasphase. Falls nicht anders erwähnt, wurde die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

	Dimer/Monomer	beobachtet als solches
MeNNN-Si-Ph [11]	M	L, FK, G
iPrNNN-Si-Ph [12]	M	L, FK
ONO-Si-TIP [19]	M	L, FK, G
MeNNN-Si-H [5]	D	L, FK, G (beides)
iPrNNN-Si-H [6]	D	L/G(M), FK / L _{kalt} (D)
MeNNN-Si-Cl [8]	D	L, FK
iPrNNN-Si-F [16]	D	L (M u D), FK
ONO-Si-Ph [18]	D	L, FK

Die erste Klasse der Verbindungen liegt ausschließlich in monomerer Form vor. Dazu zählen MeNNN-Si-R' mit eher sperrigen Substituenten R' = -tBu [7], -n-Hex [10] und -Ph [11], iPrNNN-Si-R' mit R' = -Cl [9], -Ph [12], -Br [13], -I [14] und -OTf [15] sowie die Verbindung ONO-Si-R' mit dem sterisch anspruchsvollen TIP-Substituenten [19].

Die zweite Klasse der Verbindungen liegt sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Dimerstrukturen vor. Dazu gehören $\text{Me}^e\text{NNN-Si-R}'$ mit $\text{R}' = -\text{Cl}$ [8] sowie $\text{ONO-Si-R}'$ mit $\text{R}' = -\text{Ph}$ [18]. $\text{Me}^e\text{NNN-Si-R}'$ mit $\text{R}' = -\text{Br}$ konnte nur in Lösung als Dimer identifiziert werden und wurde nicht als Festkörperstruktur erhalten. In der Gasphase konnten nur Ergebnisse für [8] erhalten werden. Dieses liegt als Acetonitriladdukt vor, was die hohe Lewisacidität durch starke Bindung an das Solvensmolekül unterstreicht.

Die dritte Klasse ist die der strukturell reversiblen Verbindungen. Dazu zählt $\text{Me}^e\text{NNN-Si-R}'$ mit $\text{R}' = -\text{H}$ [5], welches in Lösung und als Festkörper eine dimere Struktur aufweist. In der Gasphase dagegen liegen sowohl die monomere als auch die dimere Verbindung nebeneinander vor. ${}^{\text{IPr}}\text{NNN-Si-R}'$ mit $\text{R}' = -\text{H}$ [6] und $-\text{F}$ [16] liegen im Festkörper als Dimer vor. In Lösung sowie in der Gasphase weist [6] eine monomere Form auf. Bei tiefen Temperaturen kann die Verbindung jedoch in Lösung ebenfalls dimerisieren, was in einem VT-NMR-Experiment bestätigt wurde. [16] dagegen zeigt bei Raumtemperatur in Lösung parallel sowohl Signale der dimeren als auch der monomeren Verbindung. Das Verhältnis von Dimer und Monomer zueinander kann durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst, jedoch nicht ganz zu einer Spezies verschoben werden.

3.4.4 Quantenchemische Analyse der Dimerisierung

Amphiphile Siliziumspezies mit Aminogruppen besitzen generell die Fähigkeit zur *head-to-tail* Dimerisierung durch die Ausbildung von zwei intermolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, wie in Abbildung 101 veranschaulicht wird.

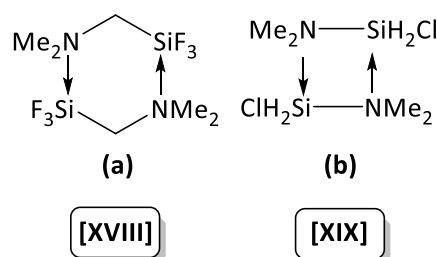


Abbildung 101: Beispiel für *head-to-tail* Dimerisierung von Aminosilanen [XVIII] von MITZEL (a) und [XIX] von EBSWORTH (b).

Eine Vielzahl von Aminosilanen liegt als Monomer in der Gasphase, in Lösung und im Festkörper vor. Das einzige Beispiel einer reversiblen Komplexierung in Lösung mit neutralen *N*-Donoren wurde für PhCCSiF_3 veröffentlicht.^[184,185] Dagegen kristallisiert $\text{H}_2\text{ClSiNMe}_2$ [XIX] *head-to-tail*, aber in Lösung oder in der Gasphase wurde die Dimerisierung nicht beobachtet. Auch die amphiphile Siliziumspezies $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{SiF}_3$ [XVIII] mit formal stärkeren, lewisacidischen SiF_3 - und basischen NMe_2 -Einheiten, bildet nur im Festkörper Addukte.^[55]

Über $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ als noch stärkere Lewisäure ist ebenfalls bekannt, dass die Verbindung in Lösung nicht dimerisiert. FLEISCHER *et al.* nannten als Grund für die mäßige Lewisacidität von Siliziumverbindungen die hohe Deformationsenergie von der tetraedrischen zur trigonalbipyramidalen Form.^[186–188] Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigen frühere, theoretische Studien der Inversionsbarriere von Si(IV) -Verbindungen, dass π -Donor- und σ -Akzeptorliganden die Energie des planaren Übergangszustands erniedrigen.^[58,189] Daher kann angenommen werden, dass erhöhte Assoziationsenergien indirekt durch die Erniedrigung der Deformationsenergien der Siliziumspezies durch π -Donor-/ σ -Akzeptorliganden und geometrische Präorganisation (Planarisierung) erreicht werden können. Das Feld der Planarisierung wurde bisher im Kontext von Silizium-Lewisäuren nicht

untersucht und der Ursprung der Aggregation der amphiphilen Siliziumspezies wurde nicht beschrieben.

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen für die Dimerisierung unterstützend zu den experimentell erhaltenen Daten ausgeführt werden. Mittels verschiedener, geeigneter Methoden wurden die einzelnen Faktoren, welche zur Dimerisierung der Verbindungen beitragen, aufgeschlüsselt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in dieser Arbeit kurz vorgestellt, die verwendeten Methoden und detaillierte Beschreibung können aus der entsprechenden Publikation und den zugehörigen *supporting information* entnommen werden.^[14]

Zur effektiven Dimerisierung tragen vier Faktoren bei, welche in Abbildung 102 dargestellt werden. Dabei handelt es sich um Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden (a), eine niedrige Deformationsenergie am Siliziumatom (b), elektrostatische Anziehung zwischen Silizium und Stickstoff (c) sowie σ -Bindungsresonanz der Si-N-Bindungen (d).

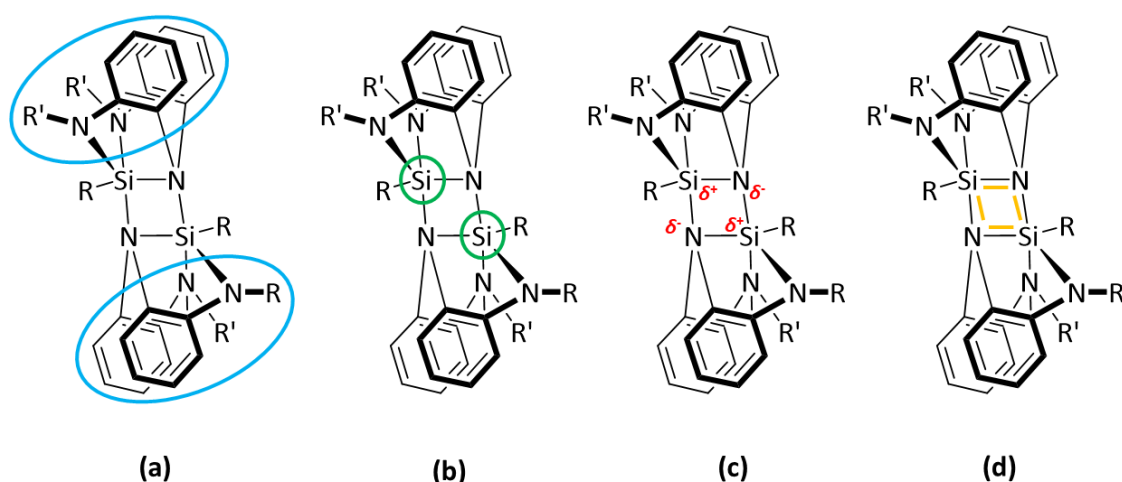


Abbildung 102: Grafische Darstellung der Faktoren, welche zur Dimerisierung der NNN- und ONO-Si-R' Spezies beitragen. Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden (a), eine niedrige Deformationsenergie am Siliziumatom (b), elektrostatische Anziehung zwischen Silizium und Stickstoff (c) sowie σ -Bindungsresonanz der Si-N-Bindungen (d).

Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden (a)

DFT-D3, NCI-Analyse

Zuerst wurden die exakten Energiewerte der Dimerisierungsprozesse bestimmt. B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP stellt sich im Vergleich mit verfügbaren Festkörperstrukturdaten der synthetisierten Silane als geeignete Methode für die Geometrieoptimierungen heraus. Beispielsweise konnte der experimentell bestimmte, stumpfe C1-Si-N1-Bindungswinkel von **[11]** von 126.1° theoretisch sehr gut reproduziert werden. Ebenso wird durch die Rechnung bestätigt, dass der Winkel nicht durch Packungseffekte hervorgerufen wird.

Die lösungsmittelkorrigierte, freie Gibbs-Energie für die Assoziation der Monomere wurde jeweils mittels PW6B95-D3(BJ, abc), COSMO-RS(CH₂Cl₂, $\epsilon = 8.93$, 25 °C)/def2-QZVPP bestimmt.^[145] Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein und zeigen $\Delta G < 0$ für alle Verbindungen, welche eine Dimerisierung in Lösung zeigen, wie in Tabelle 17 aufgeführt wird. Ein Vergleich mit den rein elektronischen Energien zeigt, dass unter Einbezug der Entropie und Solvatisierung die Dimerisierung nicht begünstigt ist. Allgemeine Konzepte der Lewisacidität reichen nicht aus, um die großen Unterschiede der erhaltenen Werte zu erklären.

Um den Einfluss der London'schen Dispersionswechselwirkungen herauszustellen, wurden die Energien sowohl mit als auch ohne Dispersionskorrektur berechnet (B3LYP/def2-TZVPP). Die erhaltenen Differentialwerte $\Delta\Delta E(\text{B3LYP}(\text{D3})-\text{B3LYP})$ zeigen, dass Dispersionswechselwirkungen eine große Rolle für die Assoziation spielen, wobei der Spitzenwert bei 52 kcal/mol für **[18]** liegt. Ein analoges, hypothetisches ONO-Derivat, welches keine Tertbutylgruppen am Substituenten besitzt, zeigt, dass die dispersive Anziehung der polarisierbaren Gruppen einen Beitrag von 15 kcal/mol leistet.

Tabelle 17: Einfluss der Dispersionswechselwirkung auf die Dimerisierung. Rein elektronische Energie mit PW6B95-D3(BJ, abc)/QZVPP, freie Gibbs-Energie mit thermischer und Lösungsmittelkorrektur, energetischer Unterschied mit B3LYP-TZVPP mit und ohne Dispersionskorrektur berechnet (D3(BJ)).

Verbindung	B3LYP/ TZVPP [kcal/mol]	ΔE (B3LYPD3(BJ) / TZVPP [kcal/mol]	$\Delta\Delta E$ (B3LYP(D3) - B3LYP) [kcal/mol]	ΔE (PW6B95- D3(BJ,abc) / QZVPP) [kcal/mol]	ΔG (PW6B95) [kcal/mol]	Dimerisierung g experimentel I
Me ₂ NCH ₂ SiF ₃ [XVIII]	+7.4	-9.4	-16.8	-12.1	+8.9	-
Me ₂ NSiH ₂ Cl [XIX]	-0.1	-3.1	-3.0	-4.1	+12.1	-
^{Me} NNN-Si-H [5]	-7.0	-38.2	-31.2	-35.0	-10.9	✓
^{iPr} NNN-Si-H [6]	+1.0	-37.3	-38.3	-33.6	-6.8	✓
^{Me} NNN-Si-Cl [8]	+6.9	-30.7	-37.6	-27.5	-2.3	✓
^{iPr} NNN-Si-Cl [9]	+19.5	-17.2	-36.7	-13.7	+16.5	-
^{Me} NNN-Si-Ph [11]	+29.8	-13.2	-43.0	-4.7	+21	-
ONO-Si-Ph [18]	0.8	-51.7	-52.5	-40.9	-9.2	✓

Die attraktiven, nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Substituenten bei **[18]** wurden ebenfalls durch einen NCI (Non-Covalent Interactions)-Plot dargestellt. Abbildung 103 zeigt ein qualitatives Bild der attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, welche bei **[18]** vorliegen.

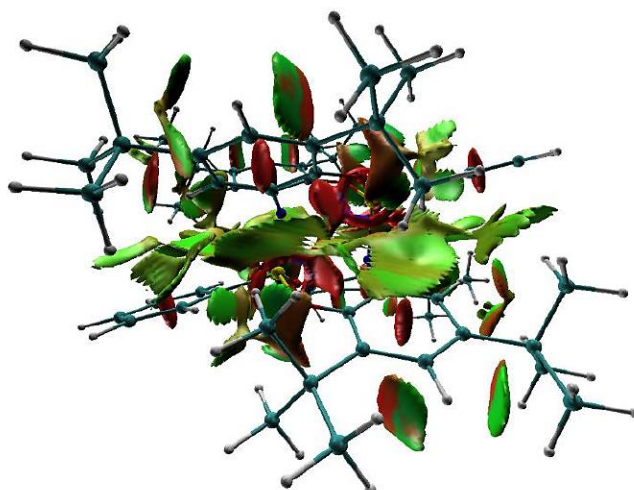


Abbildung 103: NCI-Plot der dimeren Verbindung **[18]**.

Grüne Bereiche zeigen schwach attraktive Wechselwirkungen, rote dagegen Dispersionswechselwirkungen. Die Tertbutylsubstituenten von **[18]** in *meta* Position bieten gute Voraussetzungen für attraktive Wechselwirkungen. Dazu sind repulsive, nicht-kovalente Wechselwirkungen im Si₂N₂-Tetrazyklus sichtbar, welche durch die Coulomb-Abstoßung der positiv

geladenen Siliziumatome hervorgerufen wird. Dispersive Wechselwirkungen besitzen demnach einen wichtigen Einfluss auf die dative Assoziation und die Stabilität des Dimers.

Niedrige Deformationsenergie am Siliziumatom (b)

NBO, EDA, Fukui, TS

Wird die intrinsische Lewisacidität der monomeren Verbindungen aus **Abbildung 101** betrachtet, fällt auf, dass **[XVIII]** trotz der elektronenziehenden SiF_3 -Gruppe eine geringe Tendenz zur Dimerisierung zeigt. Um die Orbitalwechselwirkung der Monomere zu beurteilen, erfolgte für die Monomere **[6]** sowie die Verbindung **[XVIII]** und für **[XIX]** von EBSWORTH bzw. MITZEL eine Betrachtung mittels DFT (Dichte-Funktional-Theorie) und NBO (Natural-Bond-Orbital). Die Grenzorbitale von **[6]** weisen eine signifikante Deformation des HOMOs, welches das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom gegenüber dem Siliziumatom darstellt, und ein p_z -förmiges LUMO am Siliziumatom auf. Eine derartige Deformation ist weniger ausgeprägt für **[XVIII]** und für **[XIX]** nicht relevant, wie Abbildung 104 entnommen werden kann.

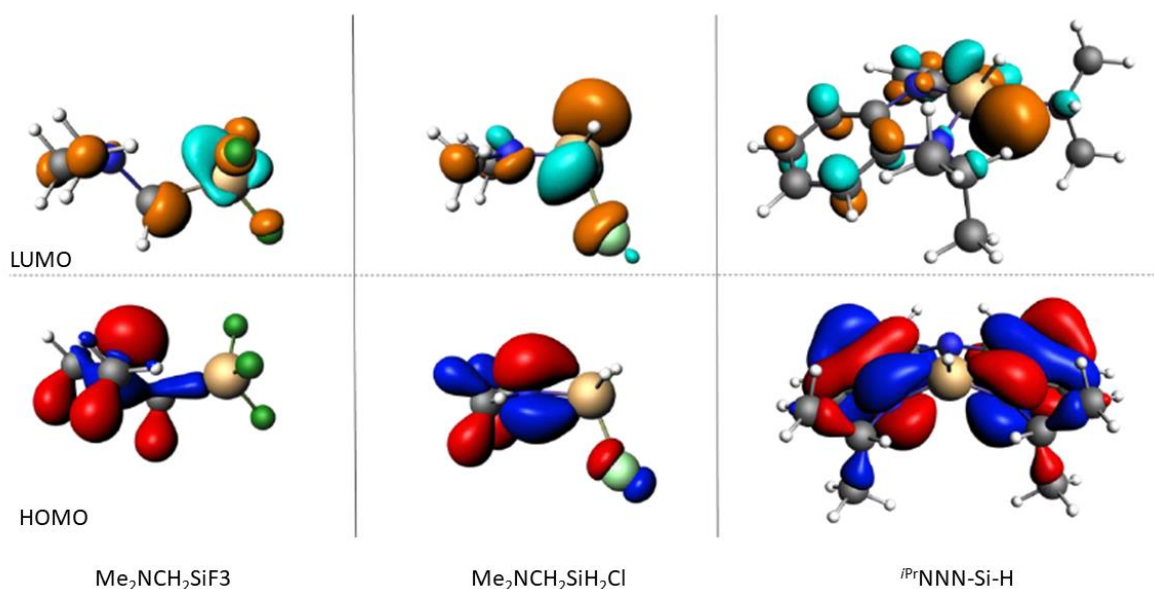


Abbildung 104: HOMO (unten) und LUMO (oben) von **[XVIII]**, **[XIX]** und **[6]** im Vergleich.

Die beobachtete Orbitalverzerrung in **[6]** zeigt eine starke Ähnlichkeit zu denjenigen, welche der Übergangszustand bei planarem Silizium aufweist. Die Abweichung vom Tetraederwinkel, welche z. B. für den $\text{N1-Si-R}'$ -Winkel von 126° experimentell bei **[11]** beobachtet wurde, beschreibt die Verzerrung zur planaren Form, welche der π -Donor/ σ -Akzeptor-Fähigkeit der NNN- und ONO-Substituenten entstammt und weiterhin durch die geometrische Verzerrung unterstützt wird, welche durch den Liganden ausgeübt wird.

Wie dem FUKUI-Diagramm von **[6]** in Abbildung 105 zu entnehmen ist, weist das HOMO eine Verzerrung des roten, nukleophilen Bereichs hin zum Siliziumatom auf. Dazu befinden sich am Siliziumatom zentrierte, elektrophile Bereiche (blau), welche für beide übrigen Verbindungen fehlen. Daraus kann geschlossen werden, dass durch Planarisierung die Verbindung **[6]** im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen **[XVIII]** und **[XIX]** ein weitaus größeres Bestreben besitzt, Addukte zu bilden.

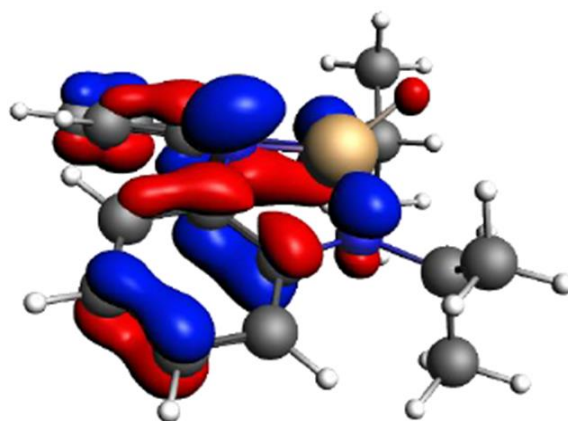


Abbildung 105: FUKUI-Diagramm des HOMO von [6]. Nukleophile Bereiche sind in Rot, elektrophile Bereiche in Blau abgebildet.

Orbitalstörungsenergien zweiter Ordnung wurden für [6] mittels NBO-Analyse untersucht und zeigten, dass die dreifache Donation der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen in die $\sigma^*_{\text{Si-N}}$ - und $\sigma^*_{\text{Si-H}}$ -NBOs bis zu 40.5 kcal/mol ausmachen und daher energetisch die Deformation am Siliziumatom kompensieren. Die Si-N2/N3 σ -NBOs von [6] sind zu 79 % am Stickstoffatom lokalisiert und weisen eine π -Rückdonation von 4 % von den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen in die Akzeptororbitale des Siliziumatoms auf. Diese Beobachtungen weisen auf eine hohe Ionizität der Si-N-Bindungen hin und untermauern die experimentelle Beobachtung der verkürzten Si1-N1/N2-Bindungen von [11].

Tabelle 18: Mittels EDA bestimmte Energien in kcal/mol (BP86-D3/TZ2P). Der Anteil der bestimmten Energien an der Gesamtwechselwirkungsenergie ist in Prozent in Klammern angegeben.

Wechselwirkung	ⁱ PrNNN-Si-H [6]	Me ₂ NCH ₂ SiF ₃ [XVIII]	Me ₂ NSiH ₂ Cl [XIX]
ΔE_{int}	-92.2	-56.8	-33.7
ΔE_{Pauli}	+405.1	+180.8	+173.4
$\Delta E_{\text{elektrostatisch}}$	-250.57 (50.4 %)	-136.8 (57.5 %)	-117.7 (56.9 %)
$\Delta E_{\text{Orbital}}$	-210.59 (42.4 %)	-86.0 (36.2 %)	-79.9 (38.6 %)
ΔE_{Disp}	-36.1 (7.3 %)	-14.9 (6.3 %)	-9.3 (4.5 %)
ΔE_{prep}	+32.0	+46.8	+28.4
$E_{\text{Assoziation}}$	-60.2	-10.1	-5.3

Die Planarisierung des monomeren [6] hat einen großen Einfluss auf die Lewisacidität. Durch EDA wurde bestätigt, dass die Verbindung durch die Präorganisation eine geringere Deformationsenergie durch die Adduktbildung aufweist. Dazu wurde eine Fragmentierung der dimeren Form von [6] in zwei *closed shell* Monomere durchgeführt. Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, ist die Deformationsbildungsenergie ΔE_{prep} der ungespannten, monomeren Einheiten in die Geometrie des Dimers mit 46.8 kcal/mol für [XVIII] höher als für [6] mit 32.0 kcal/mol. Im ersten Fall wird die Energie für die Wechselwirkung der einzelnen Fragmente durch die hohe Bildungsenergie kompensiert. Mithilfe dieser Beobachtungen konnten die Präorganisation und eine niedrige Deformationsenergie als weitere Beiträge für die Stabilität der Dimere identifiziert werden.

Elektrostatische Anziehung zwischen Silizium und Stickstoff (c)

EDA, atomic charges

Mittels EDA konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die elektrostatische Anziehung zwischen den Fragmenten, genauer der positiven Ladung am Siliziumatom und die negativen Ladungen an den Stickstoffatomen, den größten Beitrag in allen Dimeren bildet (Tabelle 18). Die elektrostatische Anziehung stellt demnach einen weiteren Beitrag für die Stabilität der beobachteten Dimere dar. Die Bedeutung der elektrostatischen Anziehung für die Dimerisierung sinkt in der Reihenfolge von [XVIII] (57.5 %) über [XIX] (56.9 %) zu [6] (50.4 %).

σ -Bindungsresonanz der Si-N-Bindungen (d)

ETS-NOCV, NBO, QTAIM

Den letzten Beitrag für die Stabilität der Dimere stellen spezifische Orbitalwechselwirkungen dar. Die qualitative und quantitative Untersuchung der Ladungsdichteverteilung wurde mittels ETS-NOCV-Analyse durchgeführt. Dazu wurde die Dimerstruktur in zwei *closed-shell* Einheiten getrennt. Die erhaltenen NOCV-Deformationsdichten geben einen qualitativen und quantitativen Einblick in die vorliegenden Orbitalwechselwirkungen im Dimerisierungsprozess von [XVIII], [XIX] und [6] im Vergleich.

Durch die ETS-NOCV-Analyse in Abbildung 106 konnte gezeigt werden, dass [XVIII] nur σ -artige Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen N' und Si aufweist. Für [XIX] sind diese ebenfalls vorhanden, dazu kommt jedoch eine Ladungsdichteverringeringung des gesamten Si-N-Bereichs, an welcher die σ -Bindungselektronen der Si-N-Bindung im Zuge der Dimerisierung beteiligt sind. Für [6] stellt sich die spezifische Orbitalwechselwirkung als komplizierter heraus.

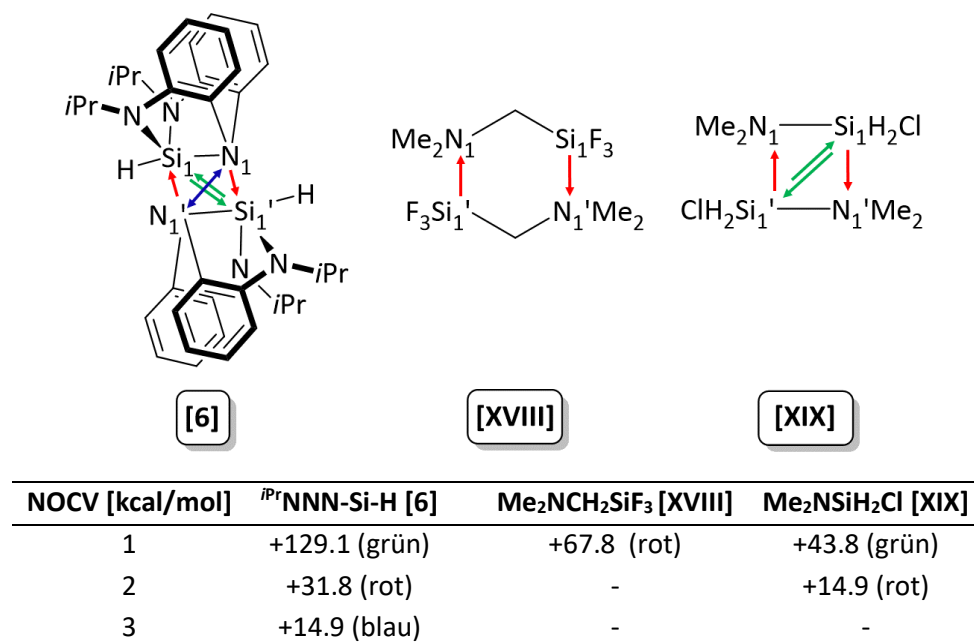


Abbildung 106: Schematische Darstellung der aus ETS-NOCV erhaltenen Elektronendichtedeformation und Energien für [6], [XVIII] und [XIX].

Die stärkste Wechselwirkung NOCV-1 in **[6]** stellt wie bei **[XIX]** die Ladungsdichteverringung der Si1-N' Bindung dar. NOCV2 zeigt die erwartete Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen N1 und Si'. NOCV-3 zeigt eine Delokalisierung des Akzeptororbitals über den gesamten, aromatischen Ring und Aufnahme von Elektronendichte durch das Stickstoffatom N1. Die koordinierenden Stickstoffatome N in **[XIX]** und **[6]** liefern Elektronendichte zu den intermolekularen Siliziumatomen (Si'), welche sie wiederum an die benachbarten Stickstoffatome (N') weitergeben und diese abschließend an (Si), sodass diese Beobachtung auch als Resonanz zwischen formal dativen und kovalenten Bindungen innerhalb des Tetrazyklus verstanden werden kann (Abbildung 107).

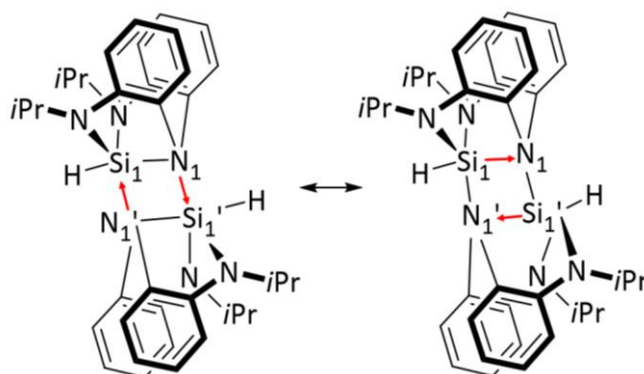


Abbildung 107: Postulierte Resonanz zwischen formal dativen und kovalenten Bindungen innerhalb des Tetrazyklus von **[6]**.

Zusätzlich zeigt die NBO-Analyse für das Dimer von Verbindung **[6]**, dass ein Energiegewinn von 212 kcal/mol durch die Hyperkonjugation der NBOs der Si-N σ -Bindung in der Ebene in die NBOs der σ^* -Bindung Si-N1' erfolgt. Das Überlappungsdiagramm der präorthogonalisierten NBOs von σ (Si1-N1) mit σ^* -(Si1-N1') zeigt, dass das Überlappungsintegral maximal ist, wenn der N1-Si-N1 Bindungswinkel spitzer und damit der Si₂N₂-Tetrazyklus rhomboedrisch verzerrt wird. Die Wechselwirkung wird in Abbildung 108 schematisch dargestellt und tritt bei allen σ/σ^* -(Si1-N1)/(Si1-N1') und σ/σ^* -(Si1-H)/(Si1-N1') von **[6]** und auch bei **[XIX]** auf, fehlt jedoch bei **[XVIII]**.

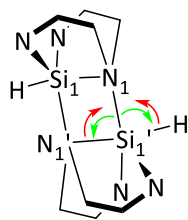


Abbildung 108: Schematische Darstellung der relevantesten NBO-Wechselwirkungen für die Stabilisierung von **[6]** bestimmt durch Störungsanalyse. σ (Si1-N1) / σ^* (Si1-N1') und σ (Si1-H) / σ^* (Si1-N1') rot, σ (Si1-N1') / σ^* (Si1-N1') und σ (Si1-N1') / σ^* (Si1-H) grün.

Die Elektronendichtetopologie mit besonderem Augenmerk auf Bindungsdelokalisation im Si₂N₂-Tetrazyklus wurde mittels QTAIM (BADER's quantum theory of atoms in molecules) betrachtet. Mithilfe verschiedener Deskriptoren, insbesondere der sogenannten bindungskritischen Punkte (BCP = *bond critical point*), kann die Art der chemischen Bindung beschrieben und verglichen werden. Es werden die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$ und das Laplace der Elektronendichte in Betracht gezogen, wobei geringe Elektronendichte und positive Laplace für *closed shell* (ionische) Wechselwirkungen und im umgekehrten Fall für kovalente Bindungen gefunden werden.

Im Einklang mit topologischen Studien zu hyperkoordinierten Siliziumverbindungen, welche den ionischen Bindungscharakter von Silizium und elektronegativen Substituenten beschreiben, wurde

closed shell Charakter für alle Bindungen mit Silizium und hohen Ladungen sowie geringen, kovalenten Bindungsanteilen beobachtet.^[190,191] Die Elektronendichte der neu gebildeten Si-N1'-Bindungen in **[XIX]** und **[XVIII]** ist geringer als diejenige aller anderen Si-X-Bindungen in den Monomeren.

Über die Virialgleichung sind elektronische Energie und die Elektronendichte verknüpft. Die gesamte elektronische Energiedichte $H(r_{\text{BCP}})$ zeigt negative Werte für kovalente und positive Werte für reine *closed shell* Wechselwirkungen. Kleine $H(r_{\text{BCP}})$ Werte in Kombination mit positivem Laplace werden als „intermediate type“ bezeichnet und sind häufig bei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen anzutreffen.^[192] Die beobachteten, negativen Werte für $H(r_{\text{BCP}})$ zeugen von einem geringfügigen kovalenten Bindungsanteil.

Der Quotient $G(r_{\text{BCP}})/\rho(r_{\text{BCP}})$ beschreibt die kinetischen Lagrange Energie pro Elektron und ergibt Werte <1 für kovalente und >1 für ionische, *closed shell* Wechselwirkungen.^[190,193] Das Verhältnis von $|\lambda_1|/\lambda_3$ gibt die Krümmung des Laplace an den BCPs an und ergibt Werte <1 für ionische und >1 für kovalente Wechselwirkungen.

Beim Vergleich der monomeren und der dimeren Verbindung von **[6]** fällt auf, dass alle Si1-E-Bindungen, außer die Si1-N1-Bindung des Monomers, von der Dimerisierung beeinflusst werden. Diese Beobachtung spricht für eine erhöhte Bindungsionizität durch Pentakoordination. In der monomeren Form von **[6]** weisen dagegen alle Si-N-Bindungen fast keinen Unterschied zueinander auf. Bei der dimeren Verbindung **[6]** sind die Bindungen Si1-N1 und Si1-N1' im Si_2N_2 -Tetrazyklus ähnlich, aber unterscheiden sich deutlich von den vier Si1-N2/3-Bindungen.

Sowohl $G(r_{\text{BCP}})/\rho(r_{\text{BCP}})$ als auch $|\lambda_1|/\lambda_3$ zeugen von ionischen Si-N/Si-F- und Si-Cl-Bindungen. In der Si_2N_2 -Ebene der dimeren Verbindung **[6]** zeigt sich im zugehörigen Laplace-Konturdiagramm eine Ladungsübertragung von den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome hin zum Siliziumatom, wobei aber die Konzentration an Elektronendichte stets an den Stickstoffatomen lokalisiert bleibt.

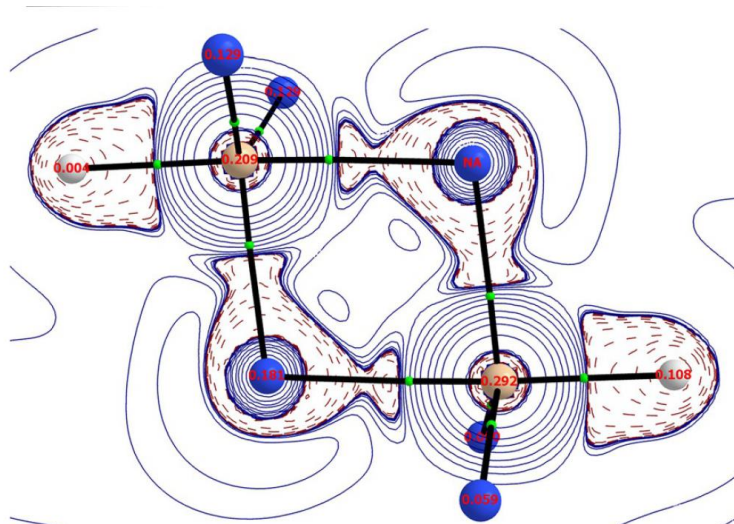


Abbildung 109: Laplace-Konturdiagramm der Elektronendichte in der Si_2N_2 -Ebene von Dimer **[6]**. Bereiche geringer Ladung in Blau, Bereiche mit Ladungskonzentration in Rot. Angabe der Delokalierungsindizes in Verbindung mit N1 oben rechts.

Die Si-N1/Si-N1'-Bindungen können daher als *closed shell* beschrieben werden, obwohl es durch die Dimerisierung zu einem Abfall von $G(r_{\text{BCP}})/\rho(r_{\text{BCP}})$ kommt. Da $\rho(r_{\text{BCP}})$ im Si_2N_2 -Tetrazyklus im Vergleich zu der Si1-N1-Bindung im Monomer **[6]** kleiner wird, lässt sich schlussfolgern, dass die Verringerung des Quotienten bei der Dimerisierung aus der Verringerung von $G(r_{\text{BCP}})$ folgt. Da die kinetische Energie

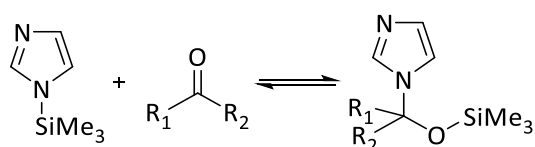
direkt mit dem Grad der Dekolalisierung verknüpft ist, stellt die Delokalisierung der Si_2N_2 -Bindungselektronen einen Grund dar, wie mithilfe von ETS-NOCV und NBO bereits gezeigt werden konnte. Durch die Elliptizität ϵ einer Bindung lässt sich die Anisotropie der Elektronendichte ausdrücken, welche sich in Werten >0 zeigt. Für monomeres **[6]** zeigt $\epsilon=0.205$ am bindungskritischen Punkt zwischen N und Si die π -Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem Siliziumatom an. Bei allen Verbindungen findet nur ein geringer Austausch zwischen dem Stickstoffatom und dem *trans* zu diesem Stickstoffatom stehenden Substituenten statt, wie bereits MOLINA *et al.* beobachteten und die Vermutung nahelegt, dass derartige Systeme sich nicht mit dem Modell der *3c-4e*-Bindungen beschreiben lassen.^[194] Dagegen findet ein starker Austausch zwischen dem axialen und dem äquatorialen Substituenten statt. Der Delokalisierungsindex von N1-Si1-N1' von 0.181 innerhalb des $\text{Si}_2\text{-N}_2$ -Tetrazyklus in **[6]** übersteigt den Wert von 0.129 für N1-Si1-N2/3 deutlich, was ein Hinweis dafür ist, dass die Si1-N1-Bindung durch eine artige Delokalisation stabilisiert wird. In Verbindung **[XIX]** ist ein derartiger Austausch in geringem Maße vorhanden, in **[XVIII]** jedoch nicht zu beobachten. Als letzte Komponente trägt daher die Resonanz der dativen und kovalenten Bindungen in dimeren Aminosilanen zur Stabilisierung der dimeren Verbindungen bei.

3.4.5 Reaktivität von NNN-Si-R Verbindungen am Beispiel von $^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Ph}$ **[11]**

Beispielhaft wurde **[11]** mit verschiedenen Klassen von Substraten umgesetzt, um die Reaktivität sowie die Fähigkeit der Verbindungen im Hinblick auf Bindungsaktivierung zu überprüfen. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Reaktion mit Carbonylverbindungen, Isocyanaten, Sauerstoff, Boranen, Kaliummethanolat und Wasser zusammengestellt.

Carbonylverbindungen

GASPARINI *et al.* konnten zeigen, dass es im Fall von 1-Trimethylsilylimidazol zu einer nukleophilen Addition des Stickstoffatoms an die Carbonylgruppe von Benzaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton kommt.^[195]



Schema 60: Insertion von Aceton in die Si-N-Bindung. $R_1 = \text{Ph}, \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3, \text{H}$.

Daran angelehnt wurden **[11]** und Benzophenon äquimolar in Toluol- d_8 gelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte bereits unmittelbar nach Ansetzen einen partiellen Umsatz des Edukts. Nach insgesamt drei Tagen und etwa 20 h bei 80 °C war ein fast vollständiger Umsatz von **[11]** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnten sechs neue Singulets zwischen $\delta(^1\text{H}) = 2.1\text{-}2.7$ ppm beobachtet werden, welche verglichen mit dem Edukt bei $\delta(^1\text{H}) = 2.69$ ppm leicht hochfeldverschoben waren. Im $^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ Spektrum sind zwei Kreuzsignale bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -43.7$ ppm und -42.2 ppm zu erkennen (Abbildung 110).

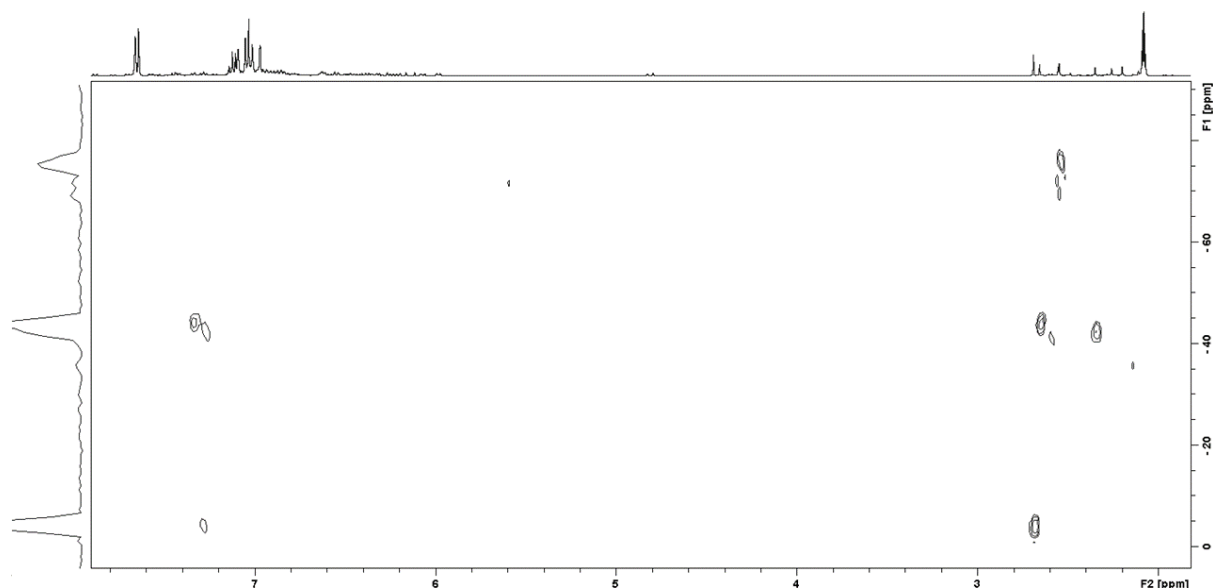


Abbildung 110: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von Benzophenon mit [11].

In der Annahme, dass [11] gegenüber Benzophenon eine ähnliche Reaktivität aufweist, kann es zu einer einfachen oder mehrfachen Insertion in die Si-N-Bindungen von [11] kommen, wie in Abbildung 111 gezeigt wird. Bei einer unselektiven Reaktion wären sechs Singulets für die Methylgruppen der Liganden zu erwarten, was sich mit dem experimentellen Befund deckt. Die möglichen Insertionsprodukte sind in Abbildung 111 dargestellt. Bei der Zugabe von Benzaldehyd konnte im ^1H -NMR-Spektrum sofort ein vollständiger Verbrauch des Edukts festgestellt werden.

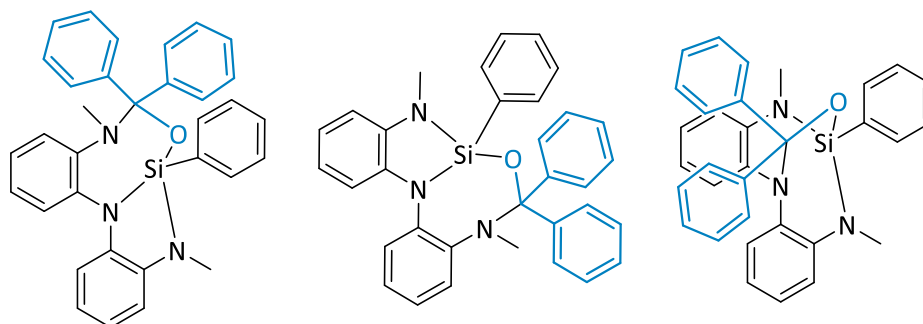


Abbildung 111: Mögliche Produkte der einfachen Insertion von Benzophenon in die Si-N-Bindungen von [11].

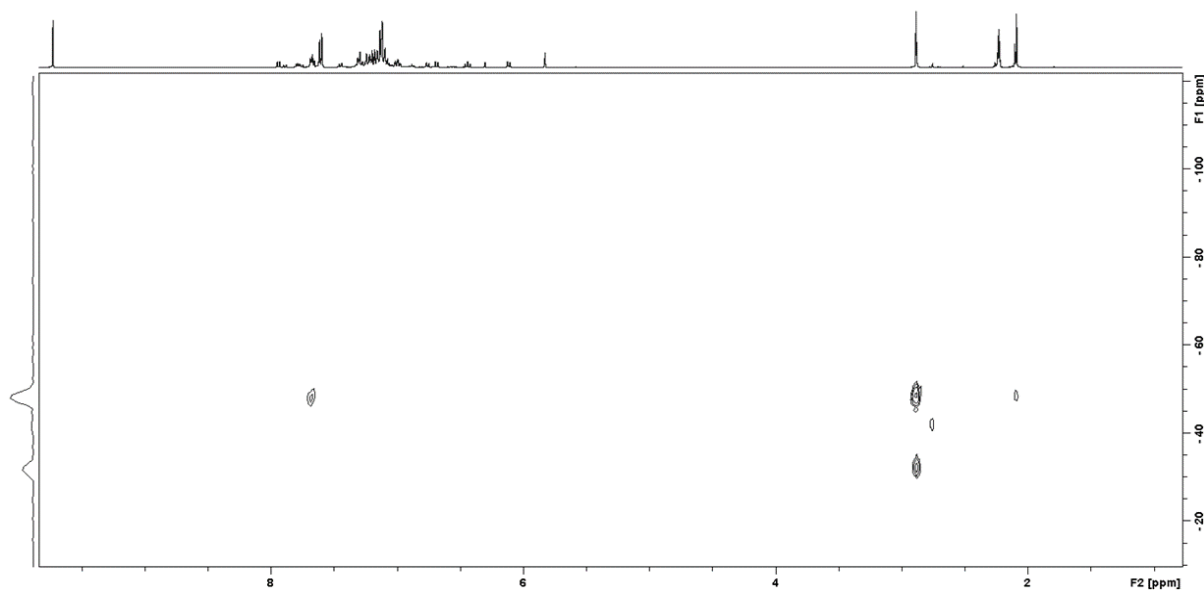


Abbildung 112: ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von Benzaldehyd mit [11].

Es können vier neue Singulets zwischen $\delta(^1\text{H}) = 1.94$ ppm und 2.73 ppm beobachtet werden, von denen jeweils zwei Kreuzpeaks im ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum zu Siliziumspezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -48.2$ ppm und -33.7 ppm aufweisen (Abbildung 112). Mögliche Produkte aus der Umsetzung sind in Abbildung 113 gezeigt. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Fall von Aldehyden im Vergleich mit Ketonen wurde auch von GASPARIINI *et al.* beobachtet.

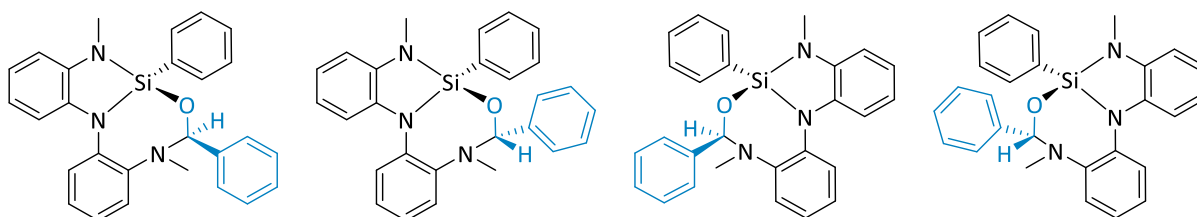


Abbildung 113: Mögliche Produkte der einfachen Insertion von Benzaldehyd in die Si-N-Bindungen von [11].

Isocyanate

[11] und Phenylisocyanat wurden in C₆D₆ zur Reaktion gebracht. Der vollständige Verbrauch des Edukts wurde nach 5 Tagen bei 75°C beobachtet. Das ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum zeigte zunächst ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -69.5$ ppm, welches jedoch im Laufe der Reaktion verschwand. Abbildung 114 zeigt die ¹H- und ²⁹Si-HMBC-NMR-Spektren der Reaktion nach 30 min (blau) und das ¹H-NMR-Spektrum nach 5 Tagen bei 75 °C (rot).

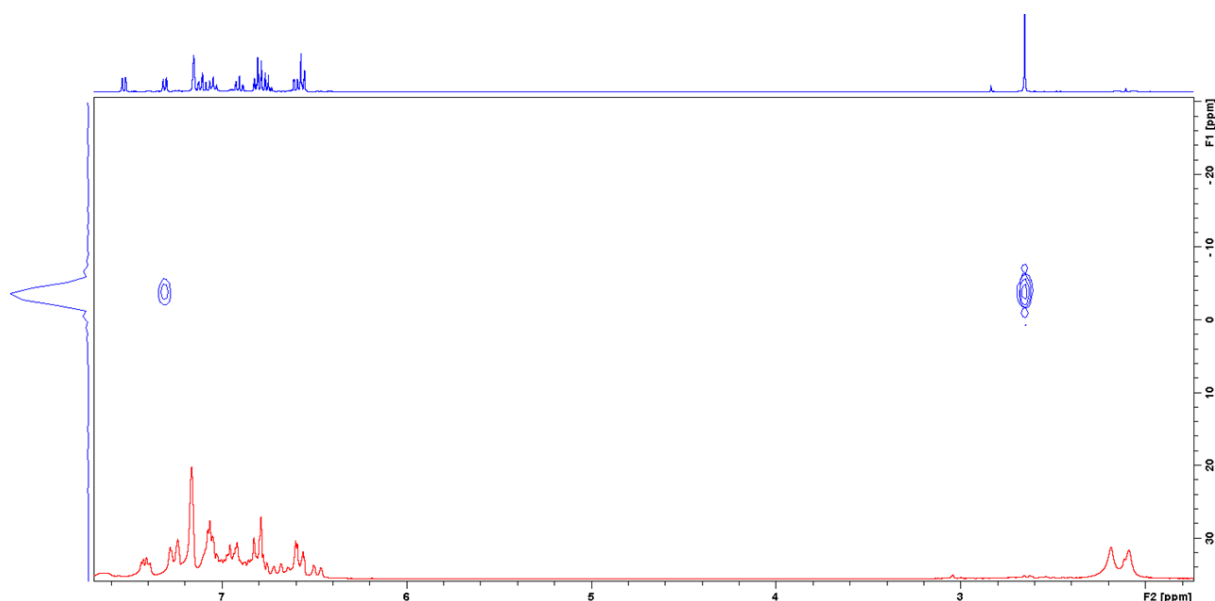


Abbildung 114: ^1H - und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von Benzaldehyd mit [11] nach 30 min (blau) und 5 Tagen bei 75 °C (rot).

Das Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 2.84$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum nahm ebenfalls ab und es kam zur Bildung eines stark verbreiterten Signals bei $\delta = 1.35$ ppm. Es ist denkbar, dass zunächst die Insertion der C-O-Bindung in die Si-N-Bindung erfolgte und sich das gebildete Produkt danach durch eine 1,3-Migration in das Produkt der C-N-Bindungsinsertion umlagerte. Die Aufnahme eines EI(+)-Massenspektrums zeigt ein Signal mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 448.2$, was den in Abbildung 115 gezeigten Produkten zuzuordnen ist.

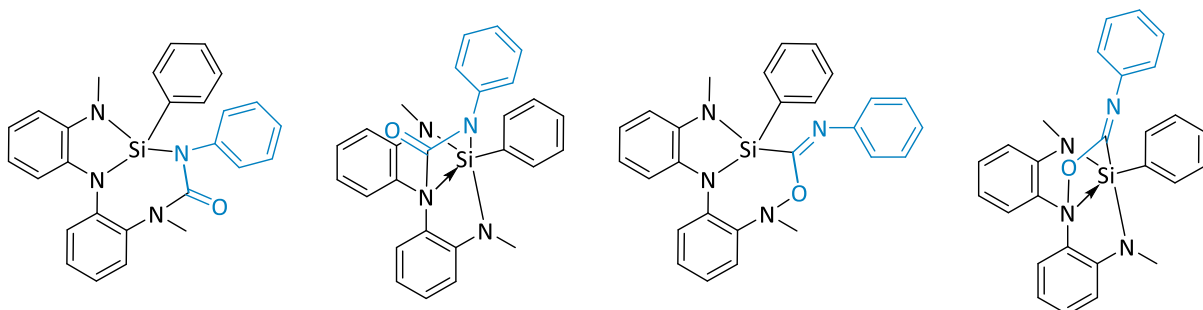


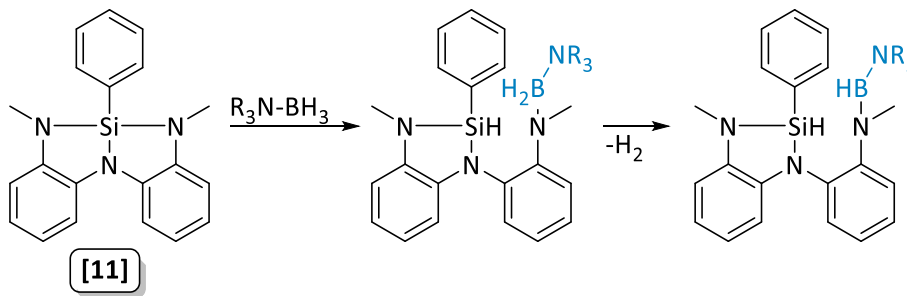
Abbildung 115: Mögliche Produkte der einfachen Insertion von Phenylisocyanat und Folgeprodukte in die Si-N-Bindungen von [11].

Eine mögliche Erklärung für die breiten Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist, dass es durch die Bildung eines siebengliedrigen Ringes im Produkt (Abbildung 115 links) zu verschiedenen Konformeren kommt, die schnell ineinander überführt werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum ist demnach nur ein breites Signal für die Protonen der Methylgruppen zu sehen. Die Amidbindung besitzt jedoch partiellen Doppelbindungscharakter und die eingeschränkte, freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung könnte bei NMR-spektroskopischen Messungen bei Raumtemperatur die Sichtbarkeit mehrerer aufgelöster Methylsignale verhindern.

Borane

WRACKMEYER konnten zeigen, dass Tetraalkyldiborane wie 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) mit Disilazanen unter Spaltung der N-Si-Bindung und Ausbildung einer Si-H-Bindung reagiert.^[196]

Wird Amminboran äquimolar zu einer Lösung von **[11]** in Toluol-*d*₈ gegeben und die Reaktionslösung für 3 h auf 100 °C erhitzt, so wird das Edukt vollständig verbraucht. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 4.50 ppm zu sehen, was auf gelösten, durch Eliminierung entstandenen Wasserstoff hindeutet. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Schema 61 dargestellt.



Schema 61: Mögliche Reaktion von **[11]** mit Amminboranen.

Das ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum zeigt zwei Siliziumspezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -26.8$ ppm und -23.1 ppm, welche den Methylgruppen der intakten Si-N-Bindung entsprechen können. Das ¹¹B-NMR-Spektrum in Abbildung 116 weist drei Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = +26.2$ ppm und -20.8 ppm auf, wobei ersteres zur Entstehung eines Bis(amino)borans passen würde.

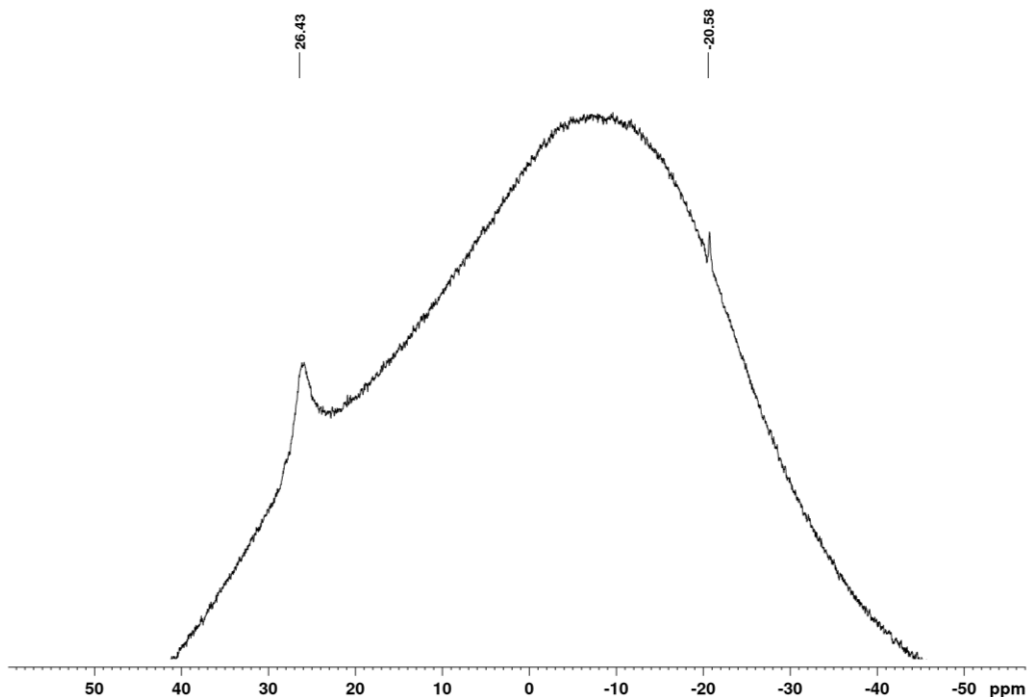


Abbildung 116: ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktion von Amminboran mit **[11]** nach 3 h (blau) bei 100 °C.

Wird Dimethylamminboran mit **[11]** umgesetzt, wird **[11]** nach drei Tagen bei 80 °C vollständig verbraucht. Im ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum sind zwei neuen Silizium-Spezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -18.5$ ppm und -15.6 ppm zu erkennen und das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Signal für gelösten Wasserstoff, was eine analoge Reaktivität wie bei Amminboran andeutet.

Die äquimolare Reaktion von **[11]** mit Catecholboran in C_6D_6 war bereits nach einer halben Stunde Reaktionszeit beendet. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei $\delta(^1H) = 3.18$ ppm und 2.67 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1:1. Bei Lagerung bei Raumtemperatur für 72 h verschwinden diese Signale und ein Singulett bei 2.78 ppm entsteht. Im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum sind zwei Kreuzsignale bei $\delta(^{29}Si) = -24.5$ ppm und bei $\delta(^{29}Si) = -74.2$ ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung von letzterem weist auf ein pentakoordiniertes Siliziumatom hin. Um welche Spezies es sich handelt, konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

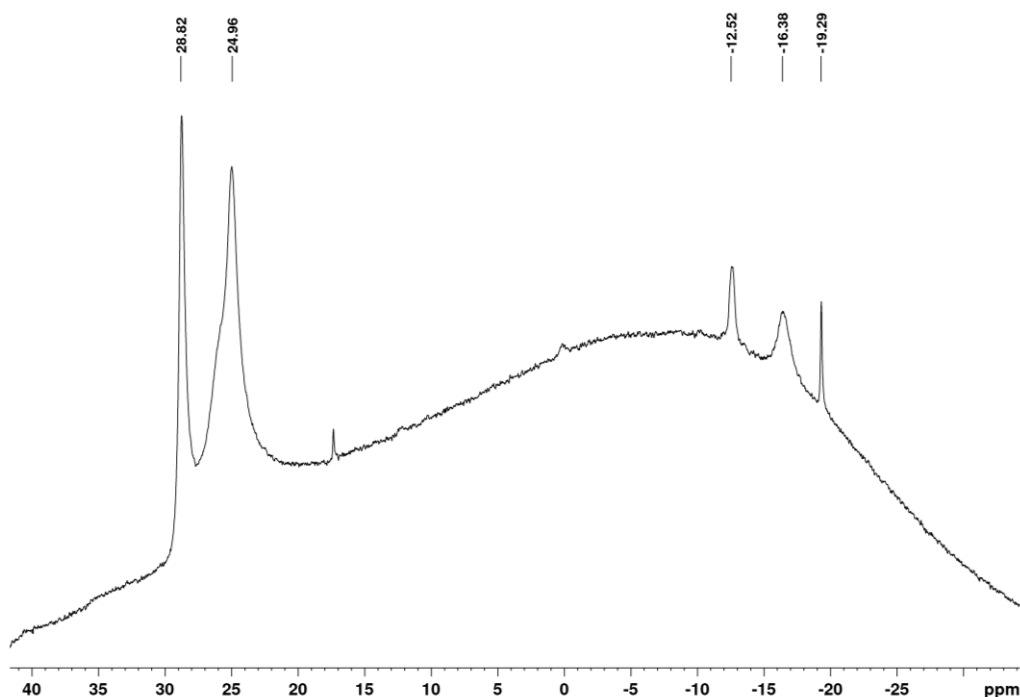
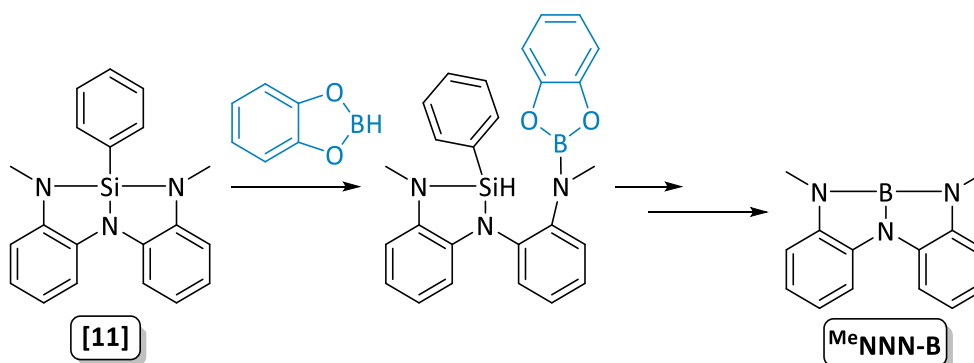


Abbildung 117: ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion von Catecholboran mit **[11]** nach 30 min bei RT.

Wie Abbildung 117 zeigt, sind im ^{11}B -NMR-Spektrum fünf Signale bei $\delta(^{11}B) = +28.8$ ppm, $+24.9$ ppm, -12.5 ppm, -16.4 ppm und -19.3 ppm zu finden. Die erhaltene Kristallstruktur zeigt, dass auf die Bildung des asymmetrischen Insertionsprodukts die Verdrängung des Siliziumatoms durch Bor aus dem NNN-Ligand erfolgte.



Schema 62: Reaktion von **[11]** mit Catecholboran.

Die Pinzettenverbindung in Abbildung 118 wurde 2017 von HUANG *et al.* untersucht. Die chemische Verschiebung in der Literatur liegt bei $\delta(^{11}B) = +25.3$ ppm in $CDCl_3$, daher ist das Signal bei $\delta = +24.9$ ppm in Abbildung 117 am wahrscheinlichsten dem beobachteten Produkt zuzuordnen. Die erhaltene Kristallstruktur wird in Abbildung 118 dargestellt.^[197]

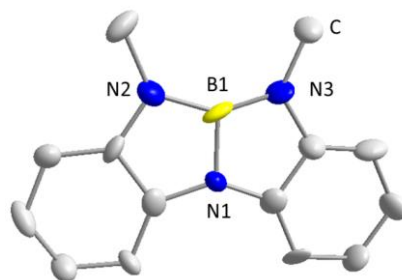


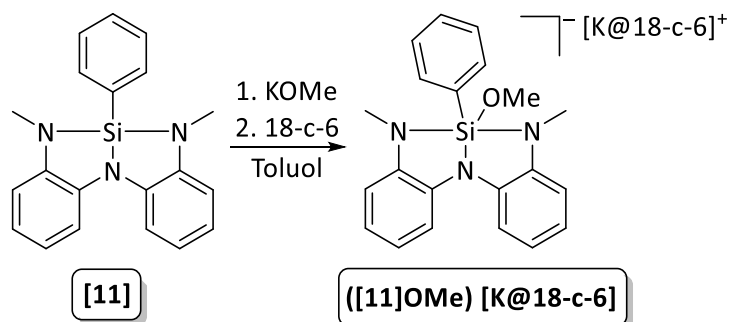
Abbildung 118: Erhaltene Kristallstruktur von ^{Me}NNN-B. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Luft, Sauerstoff und Gase

Die synthetisierten NNN- und ONO-Verbindungen variieren in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luft. Die stark elektronenschiebenden Eigenschaften der redoxaktiven ONO- und NNN-Liganden zeigen sich jedoch in allen Fällen durch eine rasche und intensive Färbung der Reaktionslösung. Um gezielt die Reaktivität von **[11]** gegenüber Gasen zu untersuchen, wurde die Verbindung gelöst und die Argonatmosphäre gegen eine Atmosphäre des entsprechenden Gases O₂, CO₂ und H₂ ausgetauscht. Da in allen Fällen das verwendete Gas nicht vollständig wasserfrei eingesetzt wurde, konnte das Hydrolyseprodukt von **[11]** beobachtet werden. Die Rolle des entstehenden Hydrolyseprodukts an den Reaktionsverläufen wurde bisher nicht aufgeklärt und die Reaktionen sollten mit wasserfreiem Gas erneut durchgeführt werden.

Kaliummethanolat

In der Literatur wurde die Addition von Nukleophilen wie Alkoxygruppen an Organosiliziumverbindungen beispielsweise von BRÉFORT beschrieben.^[198] Im Fall von **[11]**, welches durch die geometrische Spannung eine erhöhte Lewisacidität aufweisen sollte, sollte eine derartige Reaktivität zur hypervalenten Siliziumverbindung ebenfalls möglich sein. Zum Erhalt der hypervalenten Spezies wurde Kaliummethanolat mit **[11]** in Gegenwart des Kronenethers 18-Krone-6 in Toluol nach Schema 63 zur Reaktion gebracht. So gelang die Darstellung der pentakoordinierten Siliziumverbindung **([11]OMe)[K@18-c-6]**.



Schema 63: Reaktion von **[11]** mit Kaliummethanolat und 18-Krone-6 in Toluol zu **([11]OMe) [K@18-c-6]**.

Das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂ zeigte zwei neu entstandene Singulets bei δ(¹H) = 3.65 ppm und 3.18 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2, welche der Methoxygruppe und den Methylgruppen des NNN-Liganden zugeordnet werden können. Das Signal des Addukts **([11]OMe)[K@18-c-6]** im ²⁹Si-HMBC-NMR Spektrum bei δ(²⁹Si) = -95.3 ppm ist im Vergleich zu demjenigen des Edukts **[11]** bei δ = -3.4 ppm deutlich ins Hochfeld verschoben und liegt im Bereich der pentakoordinierten Siliziumverbindungen (Abbildung 119).

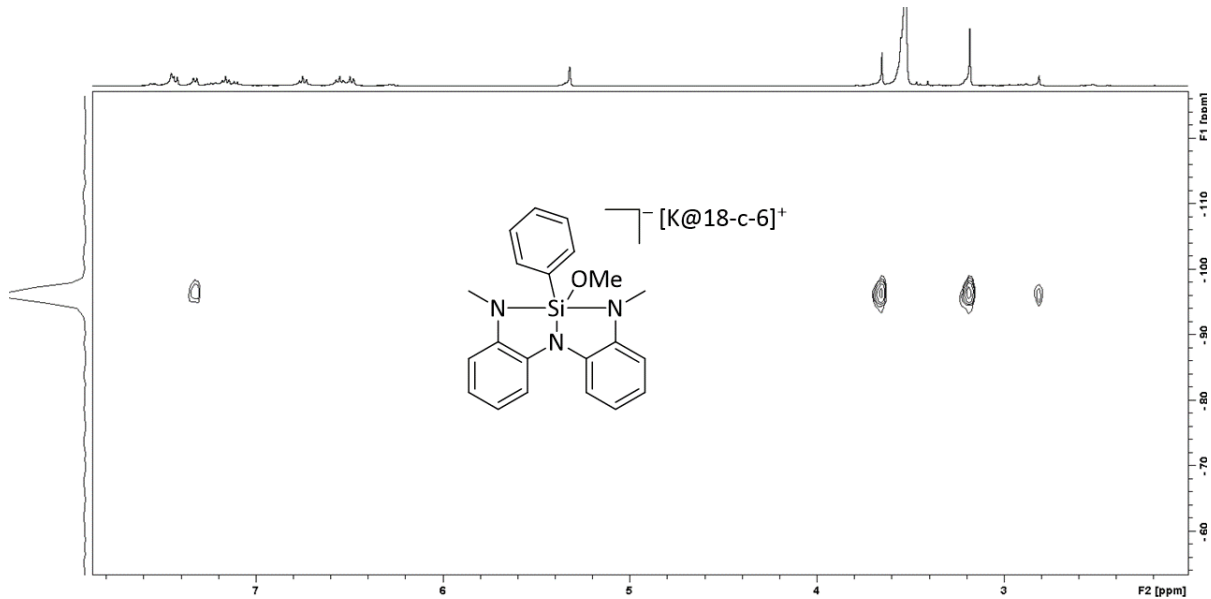


Abbildung 119: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktion von KOMe und 18-Krone-6 mit [11] zu $\text{MeNNN-Si-Ph(OMe) [K@18-c-6]}$.

Die Zielverbindung kristallisierte bei Raumtemperatur direkt aus der Reaktionslösung aus. Die erhaltene Kristallstruktur wird in Abbildung 120 gezeigt. $([\mathbf{11}]\text{OMe})[\text{K@18-c-6}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$. Das Siliziumatom wird verzerrt-quadratisch-pyramidal von dem NNN- sowie den Phenyl- und Methoxysubstituenten umgeben. Im Vergleich zu [11] sind die Si-N-Bindungen dieser Verbindung um etwa 5 % elongiert, die Si-C Bindung um 2 %. Die Si1-O1-Bindung ist mit 1.71 Å deutlich länger als Si-O-Bindungen in einer vergleichbaren, neutralen, tetravalenten Si-Verbindungen mit 1.62 Å. Die Winkelverkleinerung des N1-Si1-R'-Winkels von 102° schafft eine potentielle, sechste Koordinationsstelle.

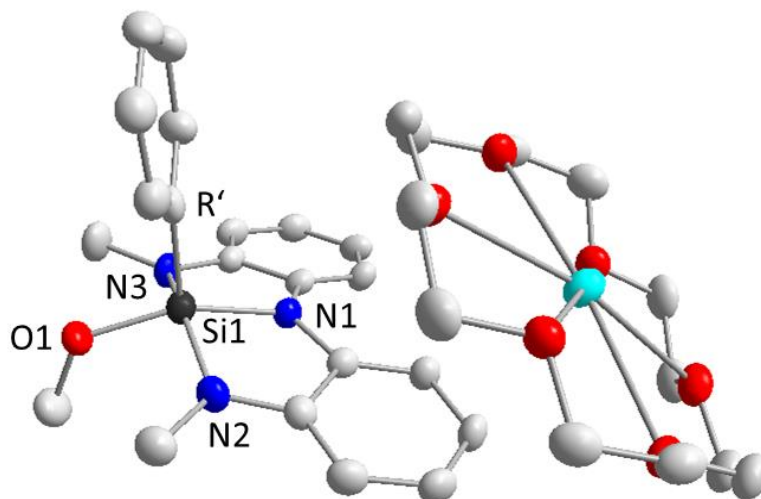


Abbildung 120: Erhaltene Kristallstruktur von $([\mathbf{11}]\text{OMe})[\text{K@18-c-6}]$. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wasser

Die Empfindlichkeit der NNN-Verbindungen gegenüber Wasser ist weitaus ausgeprägter als bei den vergleichbaren ONO-Spezies. Bereits Spuren von Wasser reichen aus, um die Verbindungen zu hydrolysieren. Einkristalle der Hydrolyseprodukte **[H1]** aus **[13]** sowie **[H2]** aus **[11]** sowie ein EI(+)-Massenspektrum mit zwei Hydrolysespezies bei $m/z = 347.15$ und 676.28 konnten erhalten werden. Durch die Signale im Massenspektrum kann geschlossen werden, dass es sich um die in Abbildung 121 gezeigten Hydrolyseprodukte handelt.

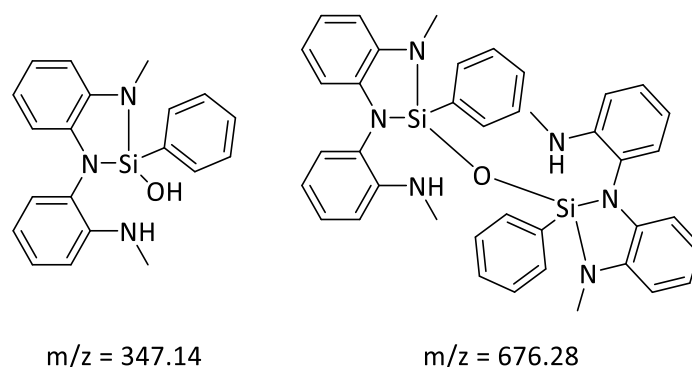


Abbildung 121: Mittels EI-Massenspektrometrie nachgewiesene Hydrolyseprodukte.

Es handelt sich gemäß der auftretenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum um das unsymmetrische Hydrolyseprodukt **H2**, bei dem nicht das verbrückende Stickstoffatom am Liganden protoniert wurde. Die chemische Verschiebung im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 41.3$ ppm

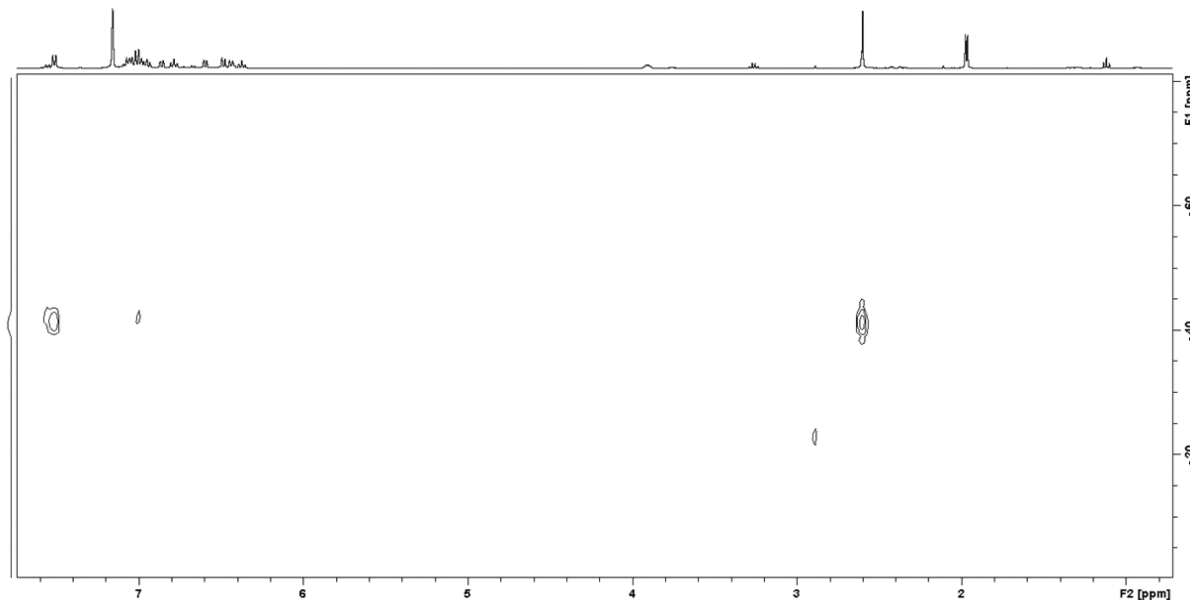


Abbildung 122: ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum des Hydrolyseprodukts **H2** aus der Reaktion von H_2O mit **[11]**.

Ein ähnliches, sauerstoffverbrücktes Hydrolysedimer von BROWN wurde bereits anhand einer Kristallstruktur nachgewiesen. Es wurde allerdings durch die Hydrolyse einer Si-Cl-Bindung gebildet.^[199] Die Kombination aus der geometrischen Spannung des NNN-Liganden und der Oxophilie des Siliziumatoms führt zu der beobachteten, hohen Hydrolyseempfindlichkeit der NNN-Verbindungen.

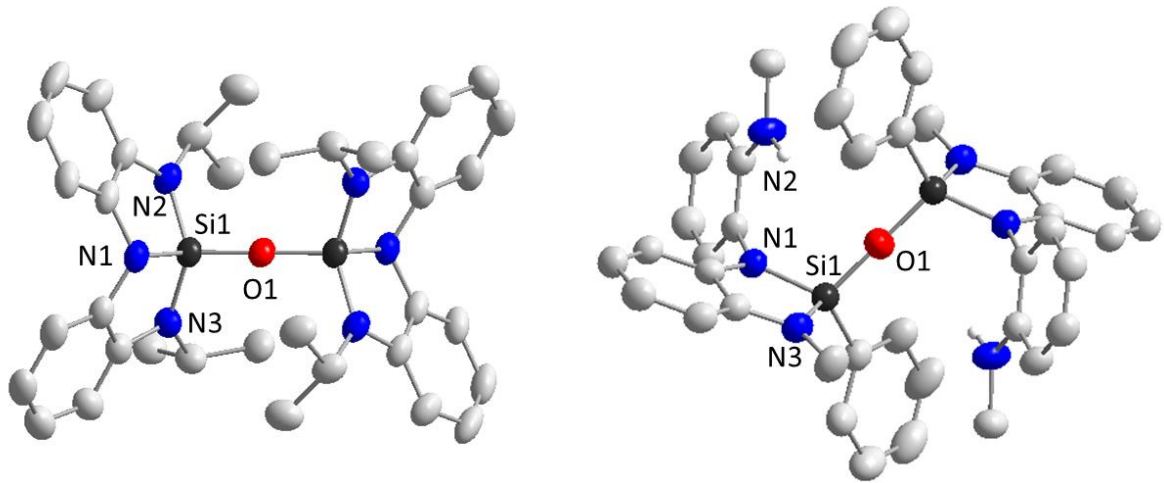


Abbildung 123: Erhaltene Kristallstrukturen der sauerstoffverbrückten Hydrolyseprodukte [H1] (links) und [H2] (rechts).

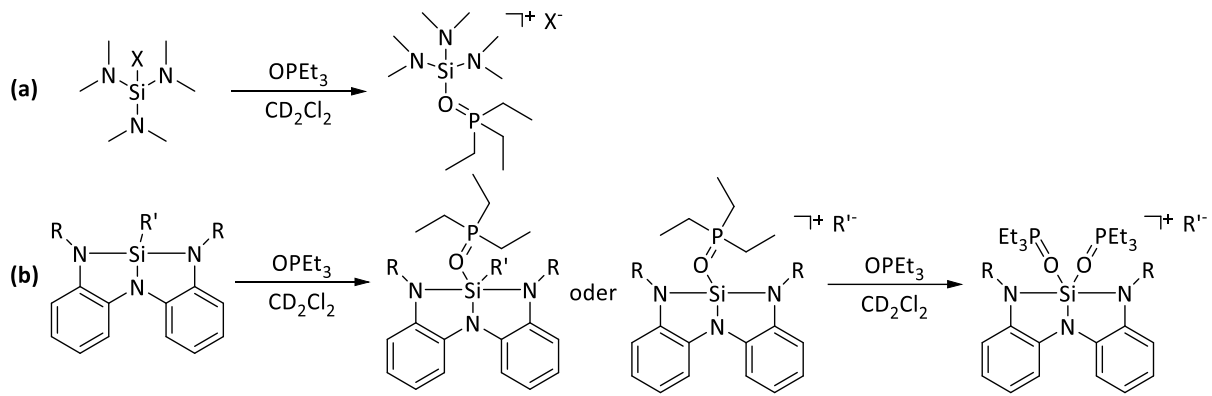
3.5 Lewisacidität nach Gutmann-Beckett

Um die Lewisäurestärke der erhaltenen Verbindungen zu vergleichen, wurde in dieser Arbeit die Gutmann-Beckett-Methode verwendet. Die untersuchten Aminosilane sowie die NNN-Si-Verbindungen sind sich in ihrem Aufbau ähnlich, unterscheiden sich innerhalb einer Substanzklasse nur durch den vierten Substituenten und erlauben daher eine gewisse Vergleichbarkeit ihrer Lewisäurestärke bei Verwendung der genannten Methode. Alle erhaltenen, chemischen Verschiebungen der einzelnen Substanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum werden in der folgenden Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Übersicht über experimentell bestimmte chemische Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum der synthetisierten Verbindungen. Die Lewisäurestärke wurde nach Gutmann-Beckett bestimmt. Ref. $\delta(^{31}\text{P}_{\text{OPeT}_3}) = +51$ ppm in CD_2Cl_2 . *Messung in C_6D_6 .

Verbindung	$\delta (^{31}\text{P}) / \text{ppm}$ in CD_2Cl_2	$\delta(^{29}\text{Si}) / \text{ppm}$	N1-Si-R Winkel Edukt
$^{\text{Me}}\text{NNN-Si-H}$ [5]	+74.1	-85.0	178
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-H}$ [6]	+60.0*, +19.7 (PEt_3)	-86.7	173
$^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Cl}$ [8]	+78.8	-35.7 (Monoaddukt) und -100.1 (Bisaddukt)	175
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-Cl}$ [9]	+52.0	-14.5	-
$^{\text{Me}}\text{NNN-Si-}n\text{Hex}$ [10]	+52.0	-	-
$^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Ph}$ [11]	+54.3	-6.5	126
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-Br}$ [13]	+102.0 (breit)	-	-
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-I}$ [14]	+100.7 (breit)	-30.5	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$	+50.4	-24.3	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$	+50.4	-28.8	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$	+85.0	-46.7	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNTf}_2$	+89.7	-46.8	-
[1] $_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$	+85.0	-44.8	-
([1]* HNMe_2) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	+85.3	-45.0	-

Die Lewisacidität wurde, wie allgemein für die Umsetzung mit einem Aminosilan in Schema 64 dargestellt ist, durch Zugabe von einem Äquivalent Triethylphosphinoxid zu dem zu untersuchenden Silan in CD_2Cl_2 bestimmt. Bei den dimeren Verbindungen wurden dementsprechend zwei Äquivalente OPeT_3 zugegeben. Während alle OPeT_3 -Addukte der verwendeten Silane in Dichlormethan löslich waren, fielen sie bei der Verwendung aus Toluol als gelbliche Öle aus. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und das Öl wiederum für die spektroskopischen Untersuchungen in CD_2Cl_2 gelöst. Zunächst soll die Lewisäurestärke der Dimethylaminosilane untereinander in Abhängigkeit des vierten Substituenten verglichen werden. Es zeigte sich, dass im Fall von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ sowie $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ keine Lewisacidität zu verzeichnen ist, da die beobachteten chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von OPeT_3 als auch die des Silans im ^{29}Si -HMBC-Spektrum keine Änderung bei Zusammengabe zeigten. Diese Beobachtung unterstreicht die Tatsache, dass tetrakoodinierte Silane in Lösung nicht als effektive Lewisäuren gegenüber neutralen Donormolekülen wirken.^[76]



Schema 64: Allgemeine Umsetzung von Aminosilanen mit OPEt_3 nach der Gutmann-Beckett-Methode.

Wenn schwächer koordinierende Substituenten wie $-\text{OTf}$ oder $-\text{NTf}_2$ bei gleichbleibendem Kation verwendet werden, sollte das Siliziumatom eine stärkere Lewisacidität aufweisen. In der Tat zeigt sich bei den Umsetzungen von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ sowie $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNTf}_2$, dass der vierte Substituent nun als Gegenion vorliegt und das OPEt_3 Molekül als stärkerer Donor an das Silyliumion bindet.

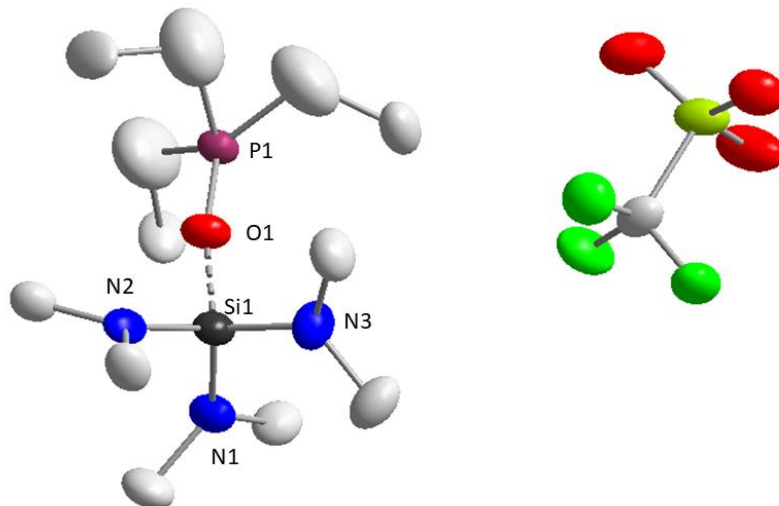


Abbildung 124: Festkörperstruktur von $([\mathbf{1}]^*\text{OPEt}_3)\text{OTf}$. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = +85.0$ ppm ($-\text{OTf}$) bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = +89.7$ ppm ($-\text{NTf}_2$) sowie von $\delta(^{29}\text{Si}) = -46.8$ ppm für beide Verbindungen im ^{29}Si -HMBC-Spektrum. Die Umsetzung von $[\mathbf{1}]_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ als auch der Verbindung $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit OPEt_3 führte ebenfalls zur Bildung des Monoaddukts $([\mathbf{1}]^*\text{OPEt}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = +85.2$ ppm. Es konnte eine Kristallstruktur des OPEt_3 -Addukts $([\mathbf{1}]^*\text{OPEt}_3)\text{OTf}$ erhalten werden, welche qualitativ ausreichend zur Bestimmung der Konnektivität der Atome war. Daraus konnte geschlossen werden, dass alle Verbindungen das gleiche Kation mit dem jeweiligen Gegenion besitzen (Abbildung 124).

Im Fall des hier vorgestellten, aminosubstituierten Addukts $([\mathbf{1}]^*\text{OPEt}_3)^+$ ist die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum kleiner als für alkyl- oder arylsubstituierte Silyliumionen, deren OPEt_3 Addukte chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta(^{31}\text{P}) = +90$ ppm besitzen (siehe Beispiele in Abbildung 127).^[200] Diese Beobachtung deutet auf eine effektive Herabsetzung der Lewisacidität der

aminosubstituierten Verbindungen durch π -Stabilisierung hin und bestätigt die berechneten, verringerten Fluorid- (FIA) und Hydridionenaffinitäten (HIA).^[105]

Durch die Planarisierung, welche durch den NNN-Substituenten hervorgerufen wird, sollte die Lewisacidität der Verbindungen im Vergleich mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ deutlich gesteigert werden. Werden **[9]**, **[10]** und **[11]** und mit OPEt_3 versetzt, zeigt sich für die chemische Verschiebung $\delta(^{31}\text{P}_{\text{OPEt}_3})$ keine oder nur eine geringe Abweichung von der chemischen Verschiebung des freien Triethylphosphinoxids von $\delta(^{31}\text{P}_{\text{OPEt}_3, \text{frei}}) = +52$ ppm in CD_2Cl_2 . Die oben genannten Silane haben gemein, dass sie nicht in dimerer Form in Lösung vorliegen und somit das Siliziumatom keine gesteigerte Lewisacidität besitzt. Dies äußert sich ebenfalls in der erhaltenen Kristallstruktur von **[11]**, da der N1-Si-R Winkel von 126° auf keine deutliche Planarisierung der Verbindung hinweist. Der Vergleich des Winkels von **[9]** und **[10]** kann mangels fehlender bzw. qualitativ ausreichender Kristallstruktur nicht durchgeführt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass **[10]** einen ähnlichen und **[9]** durch die sterische Hinderung sowohl der Isopropylgruppen als auch des Chloridosubstituenten einen noch spitzeren N1-Si-R Winkel aufweisen.

Bei den in Lösung als dimere Verbindungen vorliegenden Silanen **[5]** und **[8]** zeigt bereits die Dimerisierung, dass eine erhöhte Lewisacidität der Moleküle vorliegt. Diese Beobachtung wird durch die beobachteten N1-Si-R-Winkel von 178° bzw. 175° in den Festkörperstrukturen untermauert. Als stärkerer Donor im Vergleich mit mit einem zweiten Äquivalent des entsprechenden Silans spaltet OPEt_3 die dimeren Silane in zwei OPEt_3 -Addukte der Monomere. Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = +74.1$ ppm für **[5]** bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = +78.8$ ppm für **[8]** ist eine deutliche Steigerung der Lewisacidität nach Gutmann-Beckett im Vergleich zu den monomeren Verbindungen zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen deuten darauf hin, dass es bei den Umsetzungen mit **[5]** bzw. **[8]** und OPEt_3 zur Bildung eines pentakoordinierten Addukts kommt. Das ^{29}Si -HMBC-Spektrum von **[8]** zeigt jedoch zwei Signale bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -35.7$ und -100.1 ppm. Wie in Abbildung 125 gezeigt wird, handelt es sich bei der Verbindung mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -35.7$ ppm um das tetrakoordinierte Monoaddukt des Silans **[8]** mit OPEt_3 (a) und mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -100.1$ ppm um die pentakoordinierte Verbindung **[8]** mit zwei OPEt_3 -Molekülen (b).

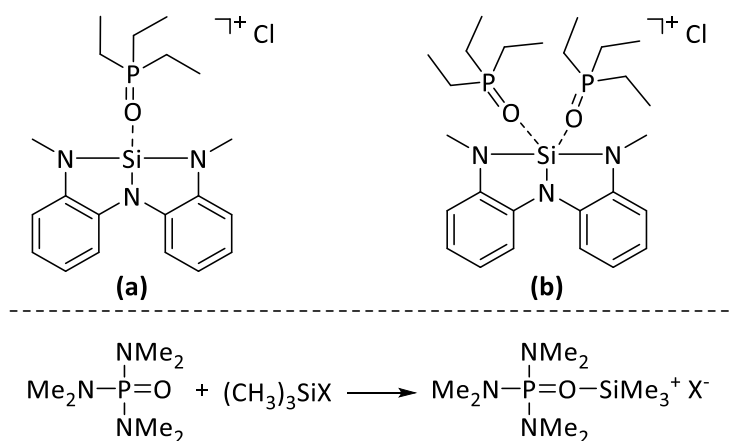


Abbildung 125: OPEt_3 Mono- (links) und Bisaddukt (rechts) von **[8]**. Adduktbildung von Trimethylsilylhalogeniden mit HMPT. X = -Cl, -Br, -I (unten).

Auch MICHALSKY *et al.* beobachteten bei der Adduktbildung von Trimethylsilylhalogeniden mit Hexamethylphosphorsäuretriimid nach Abbildung 125 unten, dass es zur Abdissoziation des vierten Substituenten des Silans kommt, wenn X = -Br und -I verwendet werden, im Fall von X = -Cl jedoch nicht. Die Salzbildung wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen bestätigt.^[201]

Anders als bei **[9]**, welches nach der Gutmann-Beckett-Methode keine Lewisacidität aufweist, verhält es sich für die analogen Verbindungen bei Verwendung der Substituenten X = -Br **[13]** und X = -I **[14]**. Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für beide Addukte der Verbindungen ähnlich und liegt bei $\delta(^{31}\text{P}) = +102.0$ ppm für **[13]** bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = +100.7$ ppm für **[14]**. Die zugehörige, chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.5$ ppm bei **[14]** weist auf eine tetrakoordinierte Siliziumverbindung mit einem OPEt_3 -Molekül in Lösung hin (Monoaddukt). Diese konnte jedoch nicht kristallisiert werden. Aus der Umsetzung von **[13]** mit OPEt_3 konnten zur Messung geeignete Einkristalle erhalten werden, bei welchen es sich um das zweifach OPEt_3 -koordinierte Addukt (Bisaddukt) des Bromsilans **[13]** handelt. Obwohl dem ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum dieser Umsetzung die chemische Verschiebung des Bisaddukts nicht entnommen werden konnte, wird für dieses, wie im Spektrum der Umsetzung von OPEt_3 mit **[8]**, eine ähnliche, chemische Verschiebung von etwa $\delta(^{29}\text{Si}) = +100$ ppm angenommen. Die Festkörperstruktur von **[20]** ist in Abbildung 126 gezeigt. Durch die stärkere Polarisierung der Si-X-Bindung kommt es zur Dissoziation des Bromosubstituenten, wie es auch bei MICHALSKY *et al.* beobachtet wurde.

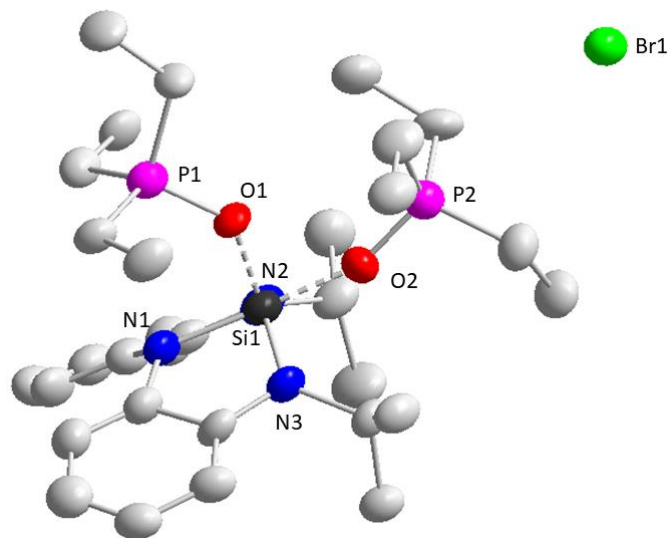


Abbildung 126: Festkörperstruktur von **[20]**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 20 % dargestellt.

Wie in Abbildung 126 zu sehen, koordinieren zwei OPEt_3 Moleküle an das Siliziumatom und Bromid liegt als Gegenion vor. Aufgrund der sehr ähnlichen, chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren, welche für die Umsetzungen von OPEt_3 mit den Silanen **[13]** und **[14]** erhalten wurden, kann geschlossen werden, dass in Lösung das gleiche Kation $^{\text{Br}}\text{NNN-Si}(\text{OPEt}_3)^+$ mit den jeweiligen Gegenionen vorliegen.

Neben dem bereits beschriebenen Monoaddukt liegen in Lösung weitere, phosphorhaltige Spezies bei $\delta(^{31}\text{P}) = +97.7$ ppm **[13]** und $\delta(^{31}\text{P}) = +95.4$ ppm **[14]** vor, welche keinem Produkt zugeordnet werden konnten. Umsetzungen von OPEt_3 mit der neutralen, catecholatsubstituierten Siliziumlewisäure $\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$ zeigen, dass der Unterschied der chemischen Verschiebung des Mono- und Bisaddukts mit Triethylphosphinoxid etwa 15 ppm beträgt ($\delta(^{31}\text{P}) = +87.2$ ppm Monoaddukt, $+73.1$ ppm Bisaddukt).^[202] Daher kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem hier beobachteten Unterschied in der chemischen Verschiebung von 3 ppm bei der beobachteten Spezies um das Bisaddukt handelt.

Im Vergleich mit der erhaltenen Kristallstruktur von **[20]** mit der Dimethylaminoverbindung (**[1]***OPEt₃)OTf macht sich deutlich die Planarisierung durch den NNN-Substituenten bemerkbar. Nicht nur erfährt die Lewisacidität eine deutliche Steigerung von $\delta(^{31}\text{P}) = +85$ ppm auf +100 ppm. Es wird ebenfalls eine zusätzliche Koordinationsstelle durch die Planarisierung geschaffen, an welche das OPEt₃-Molekül anlagern kann. Abbildung 127 bietet eine vergleichende Übersicht der chemischen Verschiebungen der OPEt₃-Addukte ausgewählter Silane und Silyliumionen. Die experimentell bestimmte Lewisacidität nach Gutmann-Beckett für das ⁱPrNNN-Si⁺-Ion ist im direkten Vergleich der Lewisäurestärke freier, aliphatisch substituierter Silyliumionen wie Et₃Si⁺ und Me₃Si⁺ oder dimethylaminosubstituierter Silyliumionen wie **[1]** überlegen. Da die positive Ladung des Silyliumions *per se* zu einer Erhöhung der Lewisacidität führt, kann kein direkter Vergleich der Lewisacidität des ⁱPrNNN-Si⁺ Ions mit den NNN-substituierten Neutralverbindungen angestellt werden. Gerade die sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Dimere vorliegenden Verbindungen **[5]** und **[8]** weisen durch die geometrische Verzerrung ebenfalls eine deutlich gesteigerte Lewisacidität sowohl im Vergleich mit (Me₂N)₃SiX als auch mit anderen, neutralen Lewisäuren auf.^[200]

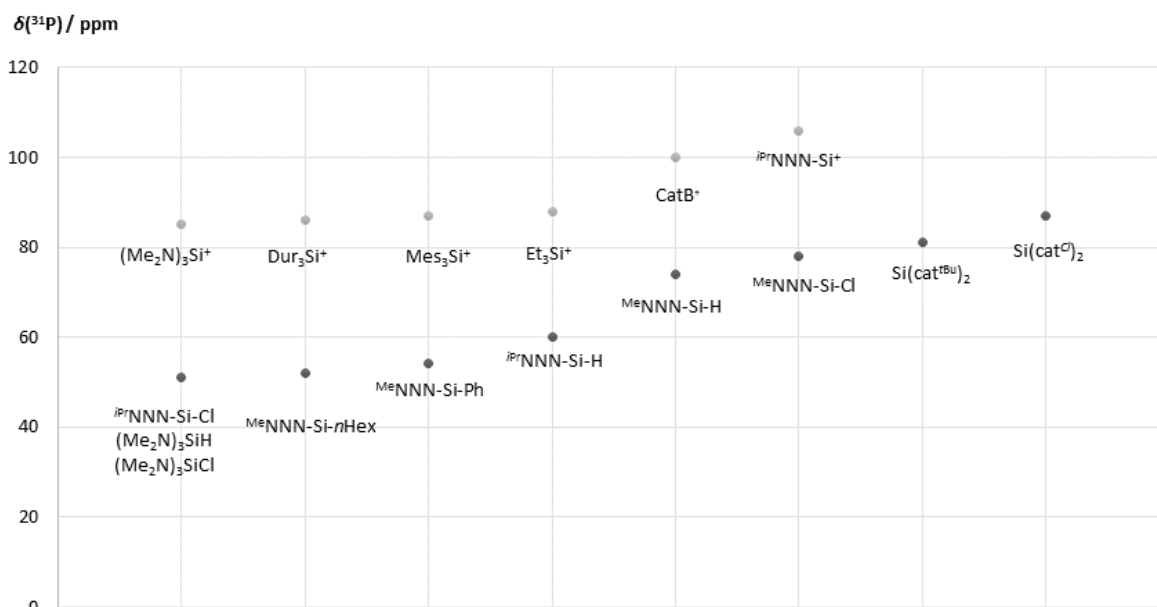
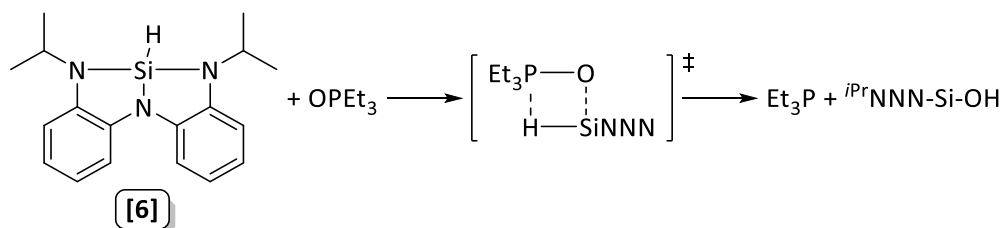


Abbildung 127: Chemische Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum von ausgewählten OPEt₃-Addukt-Verbindungen im Vergleich. Hellgrau: Kationen, dunkelgrau: Neutralverbindungen.

Einen Sonderfall stellt die Umsetzung von **[6]** mit OPEt₃ dar. Neben einem Signal im ³¹P-NMR-Spektrum des Addukts bei $\delta(^{31}\text{P}) = +60.0$ ppm, welcher für eine vergleichsweise geringe Lewisacidität spricht, kann als Hauptprodukt zusätzlich ein Multipllett bei $\delta(^{31}\text{P}) = -19.7$ ppm beobachtet werden. Als Schlussfolgerung konnte OPEt₃ mithilfe von **[6]**, wie in Schema 65 dargestellt, zu PEt₃ reduziert werden.

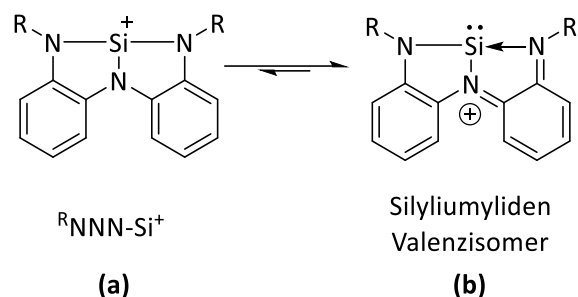


Schema 65: Deoxygenierung von Triethylphosphinoxid durch **[6]**.

Die Verwendung von Silanen für die Reduktion von Phosphinoxiden ist bereits seit 1965 durch FRITZSCHE bekannt und wird in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt.^[203] Mechanistische Untersuchungen erfolgten von HORNER und BALZER im gleichen Jahr und postulierten bei der alleinigen Verwendung von Trichlorsilan einen viergliedrigen Übergangszustand, aus welchem das protonierte Phosphin und das Silanolat hervorgehen, während der Zusatz von Triethylamin über einen S_N2-artigen, intermolekularen Hydridtransfer verläuft.^[204] Die katalytische Deoxygenierung von Triethylphosphinoxid mit **[6]** konnte bisher nicht realisiert werden.

3.6 Synthese von NNN-Silyliumionen

Aufgrund der beobachteten, hohen Lewisäurestärke nach Gutmann-Beckett sollte das in Schema 66 gezeigte **NNN-Si⁺**-Silyliumion frei dargestellt und mit verschiedenen Substraten zur Reaktion gebracht werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sollte das NNN-Silyliumion durch Valenztautomerie eine silyliumylydenartige Grenzstruktur und somit eine besondere Reaktivität im Hinblick auf Bindungsaktivierungen aufweisen. Erste Rechnungen für die Modellverbindung **Me^eNNN-Si⁺** zeigten, dass die pyramidalisierte Form und damit der Silyliumylydencharakter der C_{2v} -Form überwiegt.^[205]



Schema 66: NNN-Silyliumion (a) und valenzisomere Silylenstruktur (b).

Um das Silyliumion darzustellen, wurden gängige Synthesestrategien auf ihre Anwendbarkeit überprüft, welche sich bereits als zielführend für die Erzeugung von literaturbekannten Silyliumionen oder **[1]₂(B(C₆F₅)₄)₂** aus dem ersten Teil der Arbeit herausgestellt hatten.

Umsetzungen ausgehend von ^{iPr}NNN-Si-Cl [9] und Me^eNNN-Si-Cl [8]

Zunächst sollten die Chlorsilane **[9]** und **[8]** mithilfe verschiedener Chloridabstraktionsreagenzien zur Reaktion gebracht werden, welche in Abbildung 128 gezeigt werden

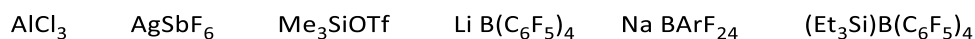
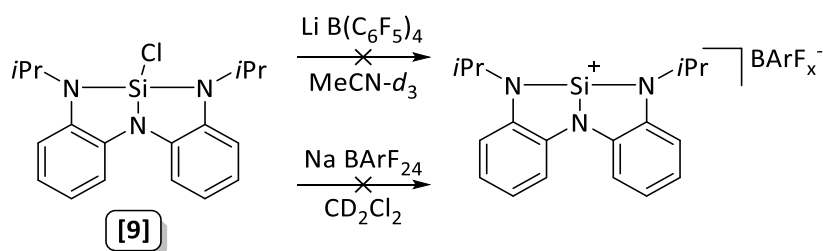


Abbildung 128: Verwendete Reagenzien für die Dechlorierung von [9] und [8] zur Erzeugung des NNN-Si⁺.

Die isopropylsubstituierte Verbindung **[9]** wurde mit $Li B(C_6F_5)_4$ in $MeCN-d_3$ umgesetzt, um das donorstabilisierte Silyliumion zu erhalten. Es fand jedoch auch unter erhöhten Temperaturen keine Umsetzung von **[9]** statt. Auch mit $Na BArF_{24}$ in CD_2Cl_2 konnte das Silyliumion ^{iPr}NNN-Si⁺ nicht durch Chloridabstraktion von **[9]** gebildet werden (Schema 67). Durch die Hygroskopie der BArF-Salze kam es durch Spuren von Wasser in der Reaktion zur Zersetzung der Ausgangsverbindung **[9]** und es wurden Kristalle des freien Liganden **L2** als Hydrochlorid erhalten.



Schema 67: Nicht erfolgte Umsetzungen von [9] mit $Li B(C_6F_5)_4$ und $Na BArF_{24}$.

Auch bei der Umsetzung von **[9]** mit AlCl_3 in CD_2Cl_2 kommt es nicht zur Chloridabstraktion von **[9]**. Das aufgenommene ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktion der methylsubstituierten Verbindung **[8]** mit AlCl_3 zeigt neben dem Signal des Startmaterials bei $\delta = -80.6$ ppm die Bildung einer neuen, pentakoordinierten Siliziumspezies bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -95.8$ ppm, wie Abbildung 129 zeigt.

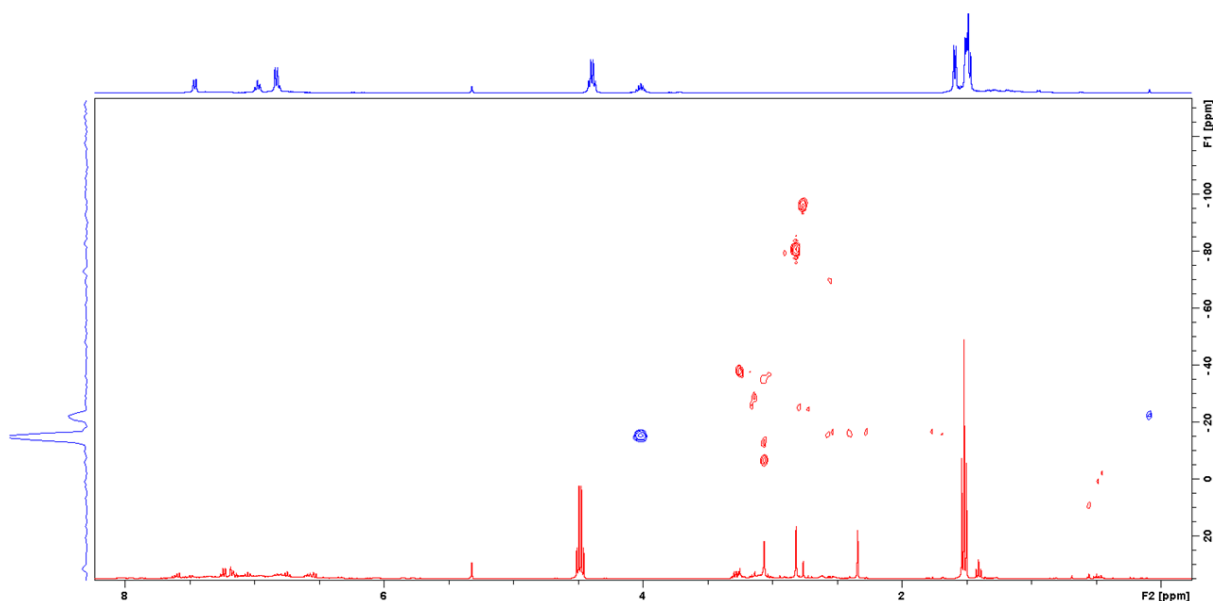
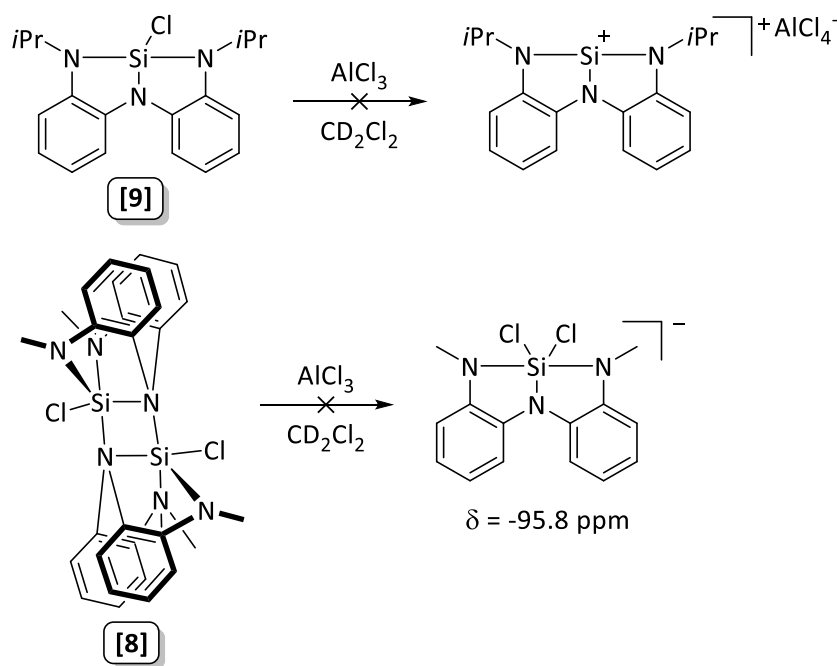


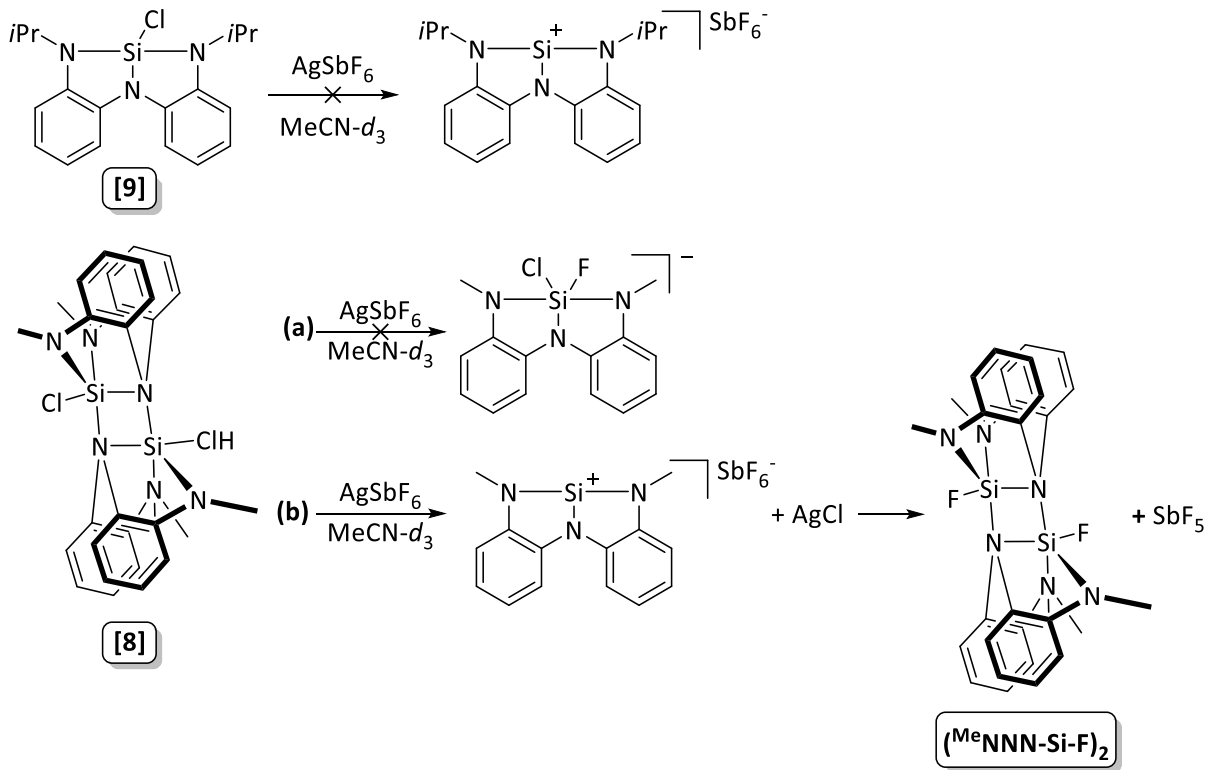
Abbildung 129: ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Umsetzungen von **[8]** (rot) und **[9]** mit AlCl_3 (blau) in CD_2Cl_2 .

Wie bereits erwähnt, erweist sich AlCl_3 nicht als potentes Chloridabstraktionsmittel bei Aminosilanen, sondern kann in Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiCl}$ Lewisaddukte mit den Stickstoffatomen der Aminofunktionen ausbilden. Zudem eignet sich AlCl_4^- als Gegenion nicht für stark lewissaure Kationen, da es zur Chloridabstraktion des Anions durch das gebildete Silyliumion kommen kann.



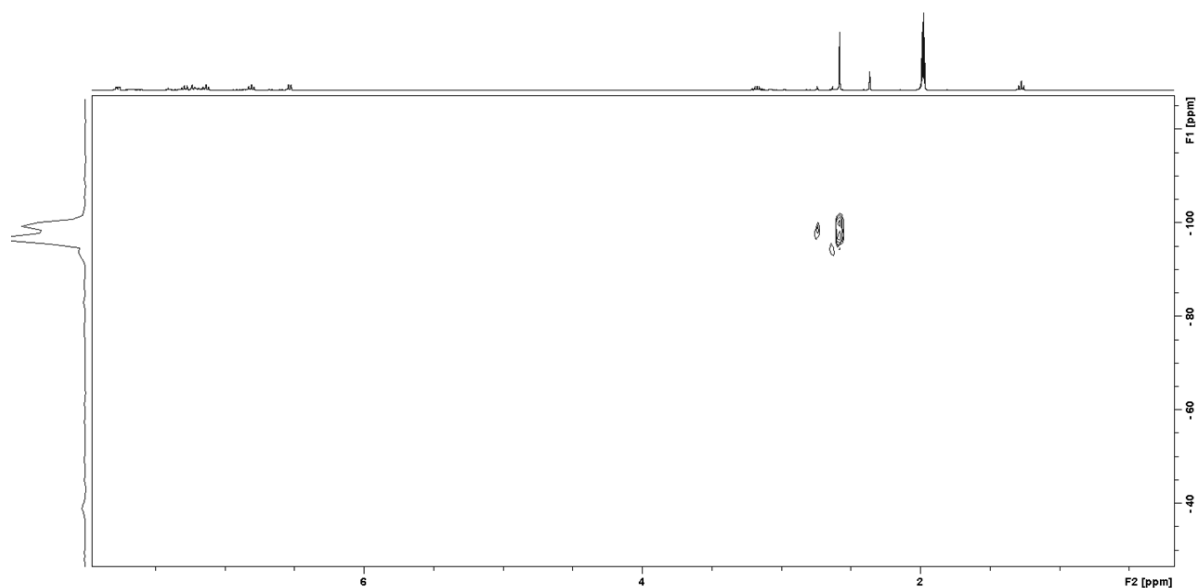
Schema 68: Syntheseveruche zum Silyliumion NNN-Si^+ mithilfe von AlCl_3 ausgehend von **[8]** und **[9]**.

Bei der neu entstandenen Siliziumverbindung bei $\delta = -95.8$ ppm handelt es sich möglicherweise um das anionische, pentakoordinierte Chloridaddukt $^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Cl}_2^-$. In Gegenwart einer Chloridquelle und aufgrund der beobachteten, hohen Tendenz von **[8]**, zu dimerisieren und die Koordinationssphäre mit verschiedenen Donormolekülen wie auch Acetonitril auf KZ = 5 aufzuweiten, wäre dieser Schluss plausibel, jedoch ist AlCl_3 kein potenter Chloriddonor. In Dichlormethan ist AlCl_3 jedoch als starkes Oxidationsmittel bekannt, daher wäre auch ein radikalischer Reaktionspfad denkbar.

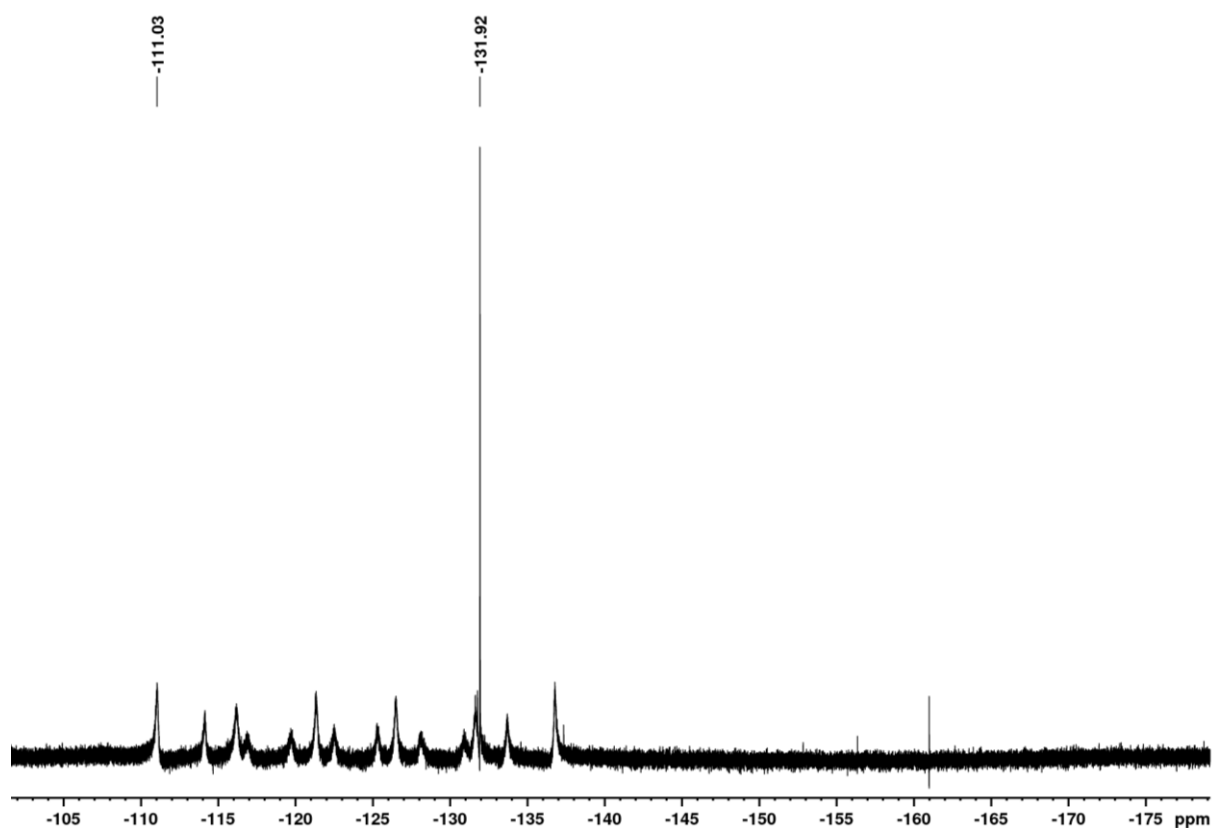


Schema 69: Syntheseveruche zum Silyliumion NNN-Si^+ mithilfe von AgSbF_6 .

Als weiteres Chloridabstraktionsreagenz für **[9]** und **[8]** wurde das Silbersalz AgSbF_6 verwendet. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung des schwerlöslichen AgCl . Durch die potentiell redoxaktiven Substituenten und somit einer möglichen Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Ag^+ wurde MeCN-d_3 als Lösungsmittel verwendet, da es den oxidativen Charakter des Silbersalzes abschwächt. In den aufgenommenen ^1H - und ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektren der Umsetzung mit **[9]** zeigt sich keine signifikante Änderung der Signale. Mit **[8]** kommt es unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion mit AgSbF_6 und **[8]** wird vollständig verbraucht. Im ^{29}Si -HMBC-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = -97.2$ ppm zu sehen, dessen chemische Verschiebungen im Bereich der pentakoordinierten Siliziumverbindungen liegt.

Abbildung 130: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von [8] mit AgSbF_6 in $\text{MeCN-}d_3$.

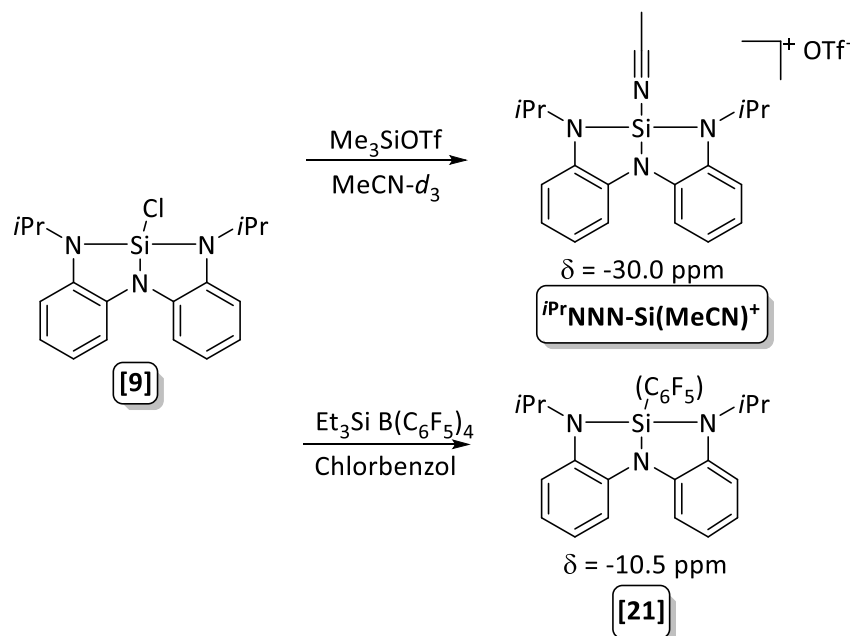
Auch das ^{19}F -NMR-Spektrum weist mehrere breite Signale und ein scharfes Singulett bei $\delta(^{19}\text{F}) = -131.9$ ppm auf, was für eine Reaktion des Kations mit dem Anion spricht. Es kommt vermutlich zur Defluorierung von SbF_6^- , da intaktes SbF_6^- durch die Kopplung zu den NMR-aktiven Sb-Kernen ein Multiplett bei $\delta(^{19}\text{F}) = -120$ ppm zeigt, während das Signal des durch Fluoridabstraktion gebildeten SbF_5 eine chemische Verschiebung von $\delta(^{19}\text{F}) = -111.0$ ppm aufweist (Abbildung 131).

Abbildung 131: ^{19}F -NMR-Spektrum der Umsetzung von [8] mit AgSbF_6 in $\text{MeCN-}d_3$.

Aus der gezielten Synthese von **[16]** sind die chemischen Verschiebungen des Dimers von $\delta(^{19}\text{F}) = -104.8$ ppm und $\delta(^{29}\text{Si}) = -94.4$ ppm bekannt. Daher handelt es sich bei der Verbindung, welche dem scharfen Singulett bei $\delta(^{19}\text{F}) = -131.9$ ppm zugeordnet werden kann, entweder um das Fluoridaddukt $^{\text{Me}}\text{NNN-Si-Cl-F}^-$ oder wahrscheinlicher um die dimere Verbindung $(^{\text{Me}}\text{NNN-Si-F})_2$. Das Kation $^{\text{Me}}\text{NNN-Si}^+$ stellt einen stärkeren Fluoridakzeptor als SbF_5 dar und kann *per definitionem* als kationische Lewissupersäure bezeichnet werden.^[132]

Weiterhin wurde **[9]** in $\text{MeCN-}d_3$ mit Me_3SiOTf zur Reaktion gebracht. Die gewünschte Triebkraft lag in der Bildung der starken Si-Cl-Bindung von Me_3SiCl , welche durch ein entsprechendes Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = +32.1$ ppm im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Daneben kam es zur Bildung einer neuen Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.0$ ppm, welche im Bereich der tetrakoordinierenden Si(IV)-Verbindungen liegt. Die möglichen Produkte sind das Acetonitriladdukt $^{\text{iPr}}\text{NNN-Si}(\text{MeCN})^+$ mit Triflat als Gegenion oder die Triflatverbindung **[15]**. Durch die stärkere Donorfähigkeit von Acetonitril im Vergleich zu Triflat ist das Acetonitriladdukt $^{\text{iPr}}\text{NNN-Si}(\text{MeCN})^+$ wahrscheinlicher, jedoch konnten keine Einkristalle der Verbindung zur Bestätigung erhalten werden.

Auch $\text{Et}_3\text{Si B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurde mit **[9]** in C_6D_6 zur Reaktion gebracht und das entstandene, grünliche Öl in $\text{MeCN-}d_3$ gelöst. Die aufgenommenen NMR-Spektren wiesen jedoch nur unreaktiertes Startmaterial auf. Die Reaktion wurde in $\text{MeCN-}d_3$ wiederholt, um das entstehende Silyliumion zu stabilisieren. Es zeigt sich jedoch, dass $\text{MeCN-}d_3$ das Et_3Si^+ Kation ebenfalls inhibiert, sodass es nicht zur Reaktion kommt. Da Dichlormethan mit Et_3Si^+ inkompatibel ist, wurde ein Lösungsmittelwechsel auf Chlorbenzol durchgeführt. Wird die Umsetzung von $\text{Et}_3\text{Si B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ mit **[9]** in Chlorbenzol durchgeführt, bildet sich eine symmetrische Siliziumverbindung, welche ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -10.5$ ppm aufweist.



Schema 70: Umsetzungen von **[9]** mit Me_3SiOTf in $\text{MeCN-}d_3$ und mit $\text{Et}_3\text{Si B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Chlorbenzol.

Die Tatsache, dass es sich gemäß der chemischen Verschiebung um eine vierfach substituierte Siliziumspezies handelt, wurde mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie unterstützt. Das gebildetete Produkt mit $m/z = 476.4$ konnte als $^{\text{iPr}}\text{NNN-Si}(\text{C}_6\text{F}_5)$ / **[21]** identifiziert werden und entstammt einem C_6F_5 -Gruppentransfer des $(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ -Anions auf das Silyliumion. Durch die Insertion des Silyliumions $^{\text{iPr}}\text{NNN-Si}^+$ in die B-C-Bindung des schwach koordinierenden Anions kommt es zur Bildung der

beobachteten Verbindung **[21]**. Die Übertragung einer C_6F_5 -Gruppe ist literaturbekannt für Zink- und Aluminiumorganyle und unterstreicht die besondere Reaktivität des untersuchten NNN-Silyliumions.^[206,207]

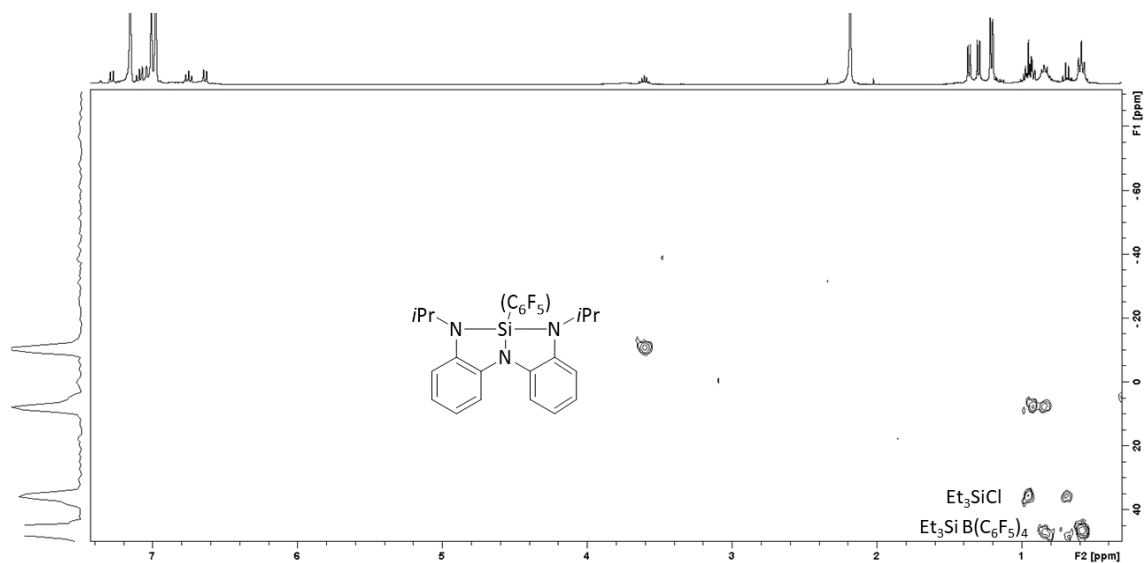


Abbildung 132: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von **[9]** mit $\text{Et}_3\text{SiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Chlorbenzol zu **[21]**.

Umsetzungen ausgehend von $i\text{Pr}$ NNN-Si-H **[6]** und Me NNN-Si-H **[5]**

Ausgehend von **[6]** wurden MeOTf, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (nach Bartlett-Condon-Schneider) als Dehydrierungsreagenzien getestet.

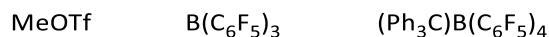


Abbildung 133: Verwendete Reagenzien für die Dehydrierung von **[6]** und **[5]**.

Die Reaktion von **[6]** mit MeOTf in Toluol- d_8 führte zur Bildung einer pentakoordinierenden Siliziumverbindung mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -70.3$ ppm. Es sind zwei Signalsets für die Isopropylsubstituenten im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten, welche den Schluss zulassen, dass eine Aufhebung der Symmetrie der Verbindung stattgefunden hat.

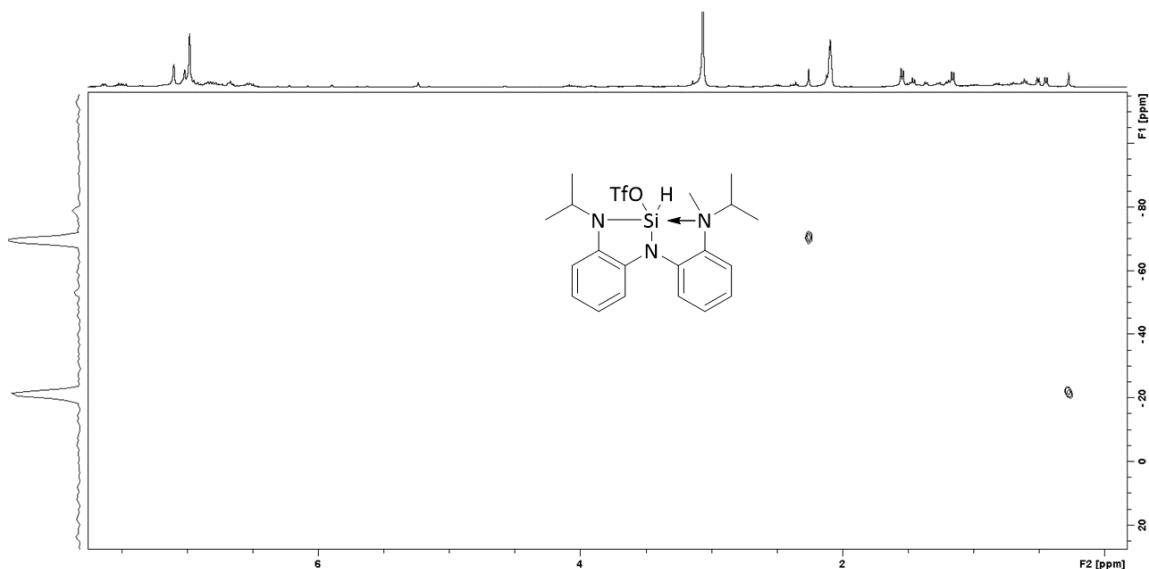
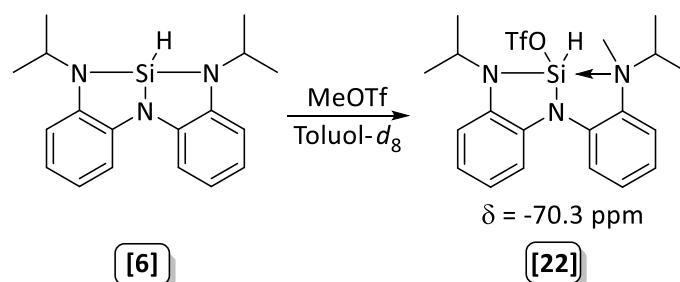


Abbildung 134: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von **[6]** mit MeOTf in Toluol- d_8 .

Es liegt nahe, dass es zur Methylierung eines seitlichen Stickstoffatoms des Substituenten kam und das Siliziumatom nun von zwei Stickstoffatomen des NNN-Substituenten sowie dem hydridischen Wasserstoffatom und dem Triflatanion umgeben wird, wie in Schema 71 gezeigt wird.



Schema 71: Postuliertes Reaktionsprodukt der Umsetzung von [6] mit MeOTf zu [22].

Die Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und [6] sowie [5] führt in Toluol- d_8 jeweils zur Bildung einer Hauptspezies im ^{29}Si -HMBC-NMR-Spektrum. Bei der Umsetzung mit [6] wird eine intermediäre, hydridhaltige Siliziumspezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -85.0$ ppm beobachtet, bei welcher es sich vermutlich um das Dimer von [6] und $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$ handelt. Die Tendenz zur Dimerisierung ist in Lösung bei zwei neutralen [6] Molekülen nur bei tiefen Temperaturen vorhanden, wird aber durch die Einführung des Silyliumions erhöht. Das Intermediat reagiert weiter zu einem Produkt mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -38.2$ ppm. Die berechnete, chemische Verschiebung für das freie Kation $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$ liegt bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -28$ ppm, die des toluolstabilisierten Kations $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{toluol})^+$ allerdings bei $\delta = -37$ ppm, welche gut mit dem experimentell beobachteten Wert übereinstimmt.

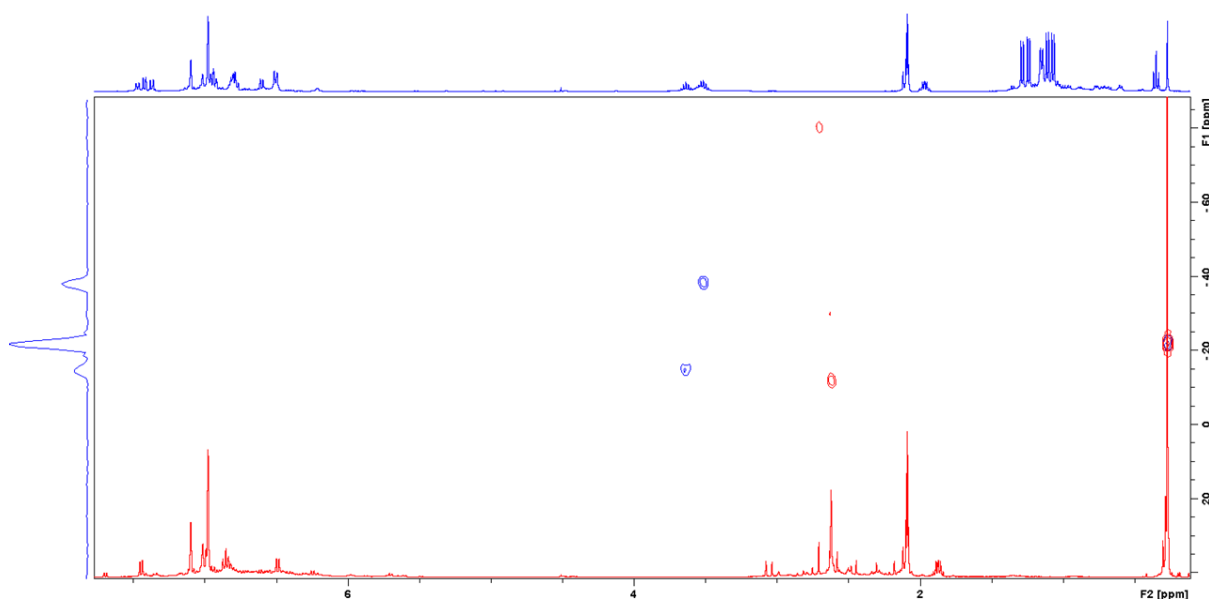


Abbildung 135: ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Umsetzungen von [5] (rot) und [6] (blau) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol- d_8 .

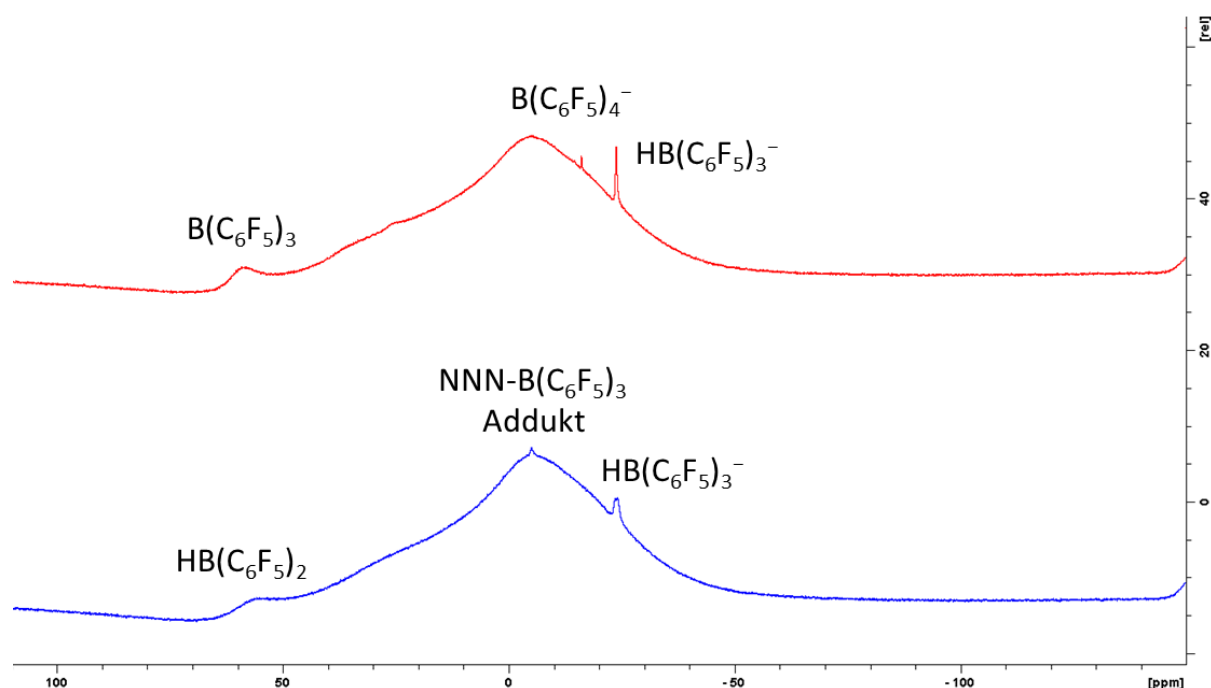
Die Signale der weiteren entstandenen Spezies in Abbildung 135 können [6] und [9] zugeordnet werden, welche durch einen geringen Rückstand von HNET_3Cl aus der Eduktsynthese mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu NEt_3 , H_2 und den erwähnten Chlorsilanen reagieren.

Die chemische Verschiebung lässt auf ein tetrakoordiniertes, siliziumhaltiges Produkt schließen, bei welchem das Siliziumatom des Silyliumions in Kontakt mit einem vierten Substituenten steht und nicht frei vorliegt. In Übereinstimmung mit der berechneten, chemischen Verschiebung handelt es sich bei der beobachteten Verbindung vermutlich um $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{toluol}) \text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Tabelle 20: Chemische Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ in ppm von ausgewählten $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}$ -Verbindungen und –Addukten im Vergleich.

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si-H}$ [6]	-14.9
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{MeCN})\text{OTf}$	-30.0
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{OPeT}_3)\text{Cl}$	-36
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{toluol})\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	-38.2
$^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{toluol})^+_{\text{calc.}}$	-37

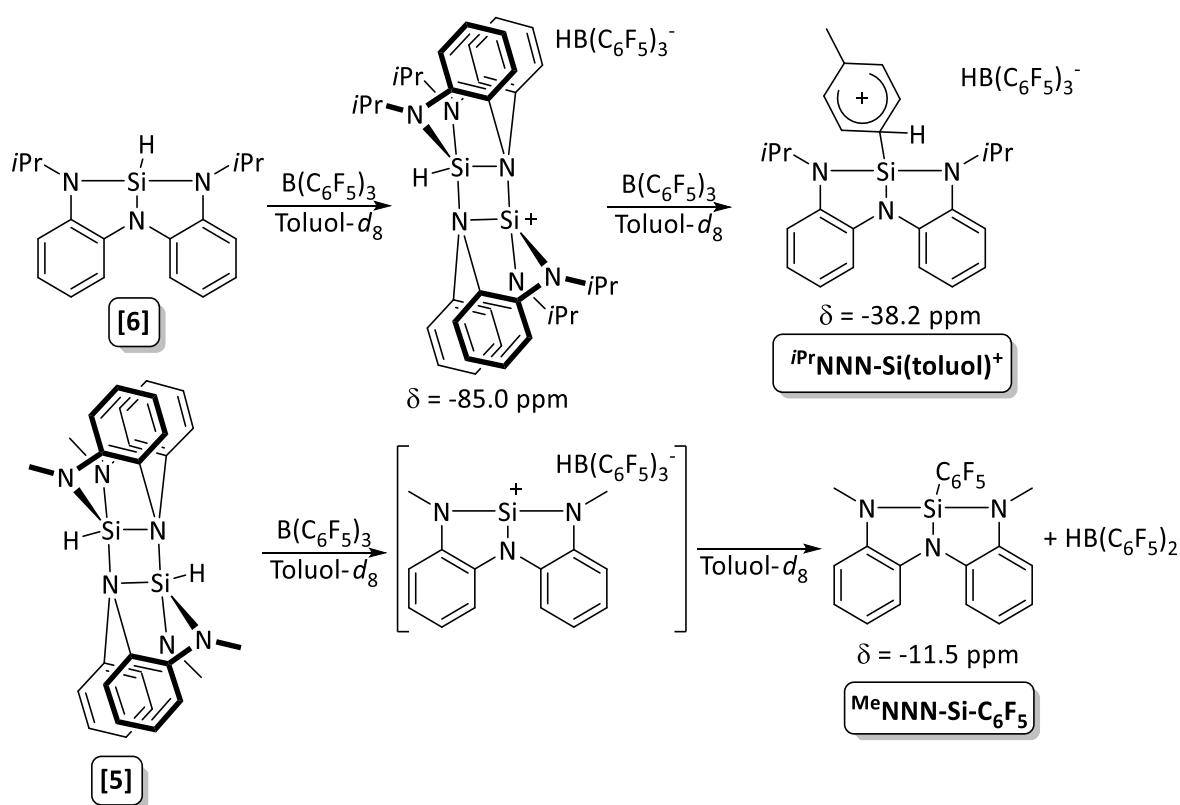
Im Vergleich mit der chemischen Verschiebung des entstandenen Produkts mit den Silylium-Donor-Addukten $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{MeCN})\text{OTf}$ mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -30.0$ ppm und $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{OPeT}_3)\text{Cl}$ mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -36$ ppm aus Tabelle 20 sowie Linienform und –breite in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liegt die Vermutung nahe, dass die entstandene Spezies ähnlich geartet ist. Ein NMR-spektroskopisch nachweisbares Intermediat wird im Fall der Umsetzung mit [5] nicht beobachtet, es wird jedoch vermutet, dass das intermediär gebildete $^{\text{Me}}\text{NNN-Si}^+$ ebenfalls durch Toluol stabilisiert wird. Die Reaktionszeit für die Dehydrierung ist für [5] zudem länger als für [6], was der höheren Si-H-Bindungsstärke geschuldet ist. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum kann nach 12 h Reaktionszeit neben dem Signal von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei $\delta(^{11}\text{B}) = -24.1$ ppm eine neue, borhaltige Spezies bei $\delta(^{11}\text{B}) = +58.9$ ppm beobachtet werden. Die chemische Verschiebung stimmt mit derjenigen der literaturbekannten Verbindung $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ überein.^[208] Eine weitere, borhaltige Verbindung zeigt ein Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -16.1$ ppm. Diese chemische Verschiebung ist typisch für das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ Anion (Abbildung 136).

Abbildung 136: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren der Umsetzungen von [5] mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol- d_8 nach 15 min (rot) und nach 24 h (blau).

Das entstehende Produkt besitzt eine chemische Verschiebung im $^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ -Spektrum von $\delta(^{29}\text{Si}) = -11.5$ ppm. Ein monokationisches Dimer kann anhand der chemischen Verschiebung ausgeschlossen werden, ebenso aufgrund des Unterschieds von fast 30 ppm eine analoge Verbindung zu $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}(\text{toluol})^+$. Die Reaktion von [9] mit $\text{Et}_3\text{Si B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Chlorbenzol zum intermediären $^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$ lieferte Verbindung [21], welche durch eine B-C-Bindungsaktivierung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ durch das

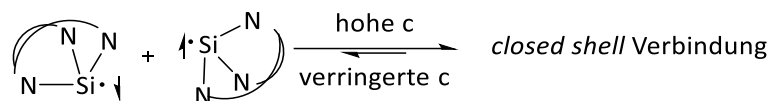
Silyliumion gebildet wurde. Die experimentell beobachtete, chemische Verschiebung von **[21]** beträgt $\delta(^{29}\text{Si}) = -10.5$ ppm, daher kann es sich bei dem hier beobachteten Produkt mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -11.5$ ppm um $^{\text{Me}}\text{NNN-Si-C}_6\text{F}_5$ handeln. Da die Bindungsstärke der B-C-Bindungen mit 356 kJ/mol in gebildetem $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ geringer ist als die der B-H-Bindungen mit 389 kJ/mol, ist die Insertion eines intermediär gebildeten $^{\text{Me}}\text{NNN-Si}^+$ in die B-C-Bindung durchaus plausibel und würde die Entstehung des Produkts erklären. Die Beobachtung von Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum, welche $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zugeordnet werden können, unterstreicht diese These.

Bei der Reaktion von **[6]** mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur bildete sich eine intensiv grüne Lösung, was auf eine radikalische Reaktion hinweist. Die Grünfärbung der Lösung konnte auch bei einer Reaktionstemperatur von -78 °C nicht unterdrückt werden. Ebenso führten ein Lösungsmittelwechsel zum inerten *o*-Dichlorbenzol und eine Reaktionsführung bei -35 °C nicht zu einer selektiven Produktbildung. Das Hydrosilan **[6]** wurde vollständig verbraucht und es entstand Ph_3CH , was für eine erfolgreiche Dehydrierung bzw. für eine Reaktion des Tritylkations spricht.



Schema 72: Erzeugung eines Silyliumions NNN-Si^+ mithilfe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Um die Entstehung einer radikalischen Spezies zu verifizieren, wurde ein ESR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Das ESR-Spektrum der Umsetzung von **[6]** zeigt ein konzentrationsabhängiges Signal, welches nur in verdünnter Lösung auftritt. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass bei niedrigerer Konzentration zwei Äquivalente der radikalischen Verbindung vorliegen, welche sich bei höherer Konzentration zu einer *closed shell* Verbindung kombinieren (Schema 73). Bei der *closed shell* Verbindung erfolgt die Kopplung der Spins über den Raum und das ESR-Signal ist nur bei konzentrierter Lösung sichtbar.



Schema 73: Konzentrationsabhängigkeit der closed shell Verbindung. Der NNN-Substituent wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur schematisch dargestellt.

Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -Anion zeigt sich in allen Umsetzungen gemäß der aufgenommenen ^{11}B - und ^{19}F -NMR Spektren intakt. Das ^{29}Si -HMBC-Spektrum weist ein Signal bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -76.4$ ppm auf, welches auf die Bildung einer neuen, hydridhaltigen Spezies zurückgeführt werden kann. Möglicherweise liegt auch ein Gleichgewicht zwischen einem dimerisierten Singulett-Diradikal und dem vorher erwähnten, beobachteten Addukt vor, dessen chemische Verschiebung bei $\delta(^{29}\text{Si}) = -76.4$ ppm liegt. Die chemische Verschiebung befindet sich im Bereich der pentakoordinierten Siliziumverbindungen. Das Bestreben der neutralen NNN-Verbindungen zur Dimerisierung in Lösung oder wie bei **[6]** im Festkörper legt nahe, dass es sich bei der beobachteten Spezies somit um ein Addukt aus dem neutralen Silan **[6]** und dem monomeren Silyliumyliden $^{\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$ handelt. Das Dimer kann als maskiertes und stabilisiertes $^{\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$ angesehen werden, welches durch beispielsweise thermische Anregung freigesetzt und zur Reaktion gebracht werden kann (Schema 74).

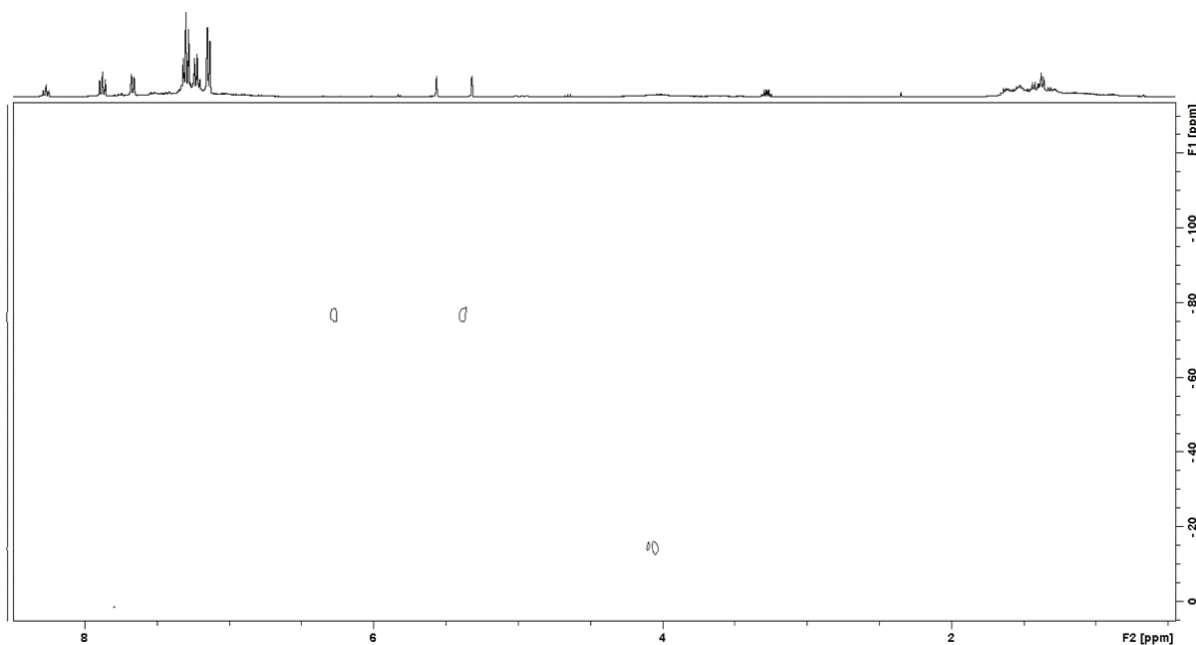
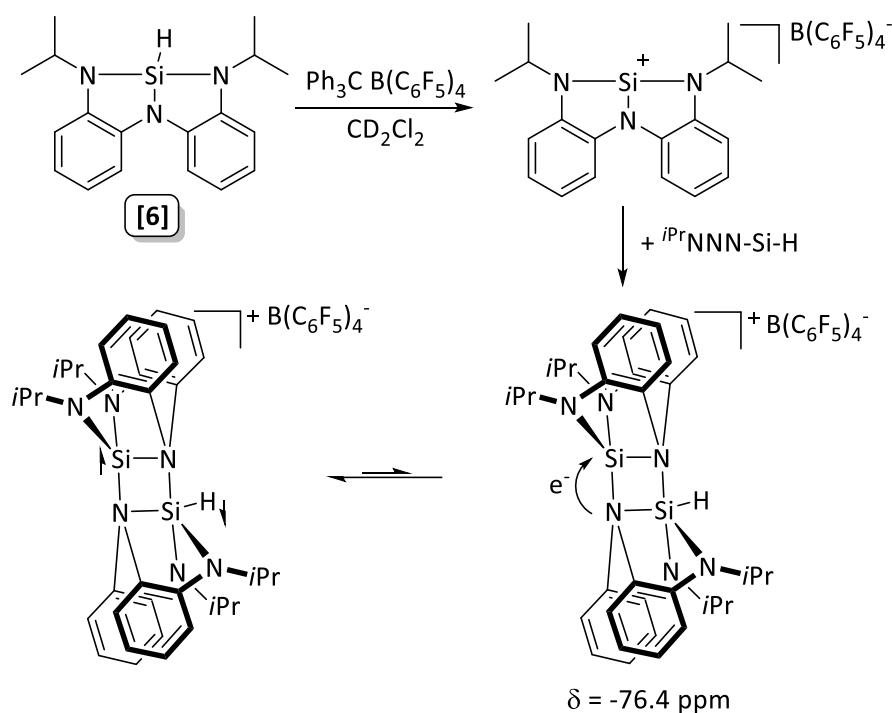


Abbildung 137: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzungen von **[6]** und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in CD_2Cl_2 .



Schema 74: Umsetzung von [6] mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ und mögliche Dimerbildung eines neutralen [6] mit ${}^{i\text{Pr}}\text{NNN-Si}^+$. Bildung des postulierten Singulett-diradikals unten rechts.

Auch bei der analogen Umsetzung mit [5] wurde das Startmaterial vollständig verbraucht, es kam zur Bildung von Ph_3CH und die Reaktionslösung färbte sich tiefgrün, was wie im Fall der Umsetzung von [6] für die Entstehung einer radikalischen Spezies spricht. Das ${}^1\text{H}$ - und das ${}^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektrum weisen eine Vielzahl von Signalen auf, was für eine unselektive Umsetzung spricht (Abbildung 138).

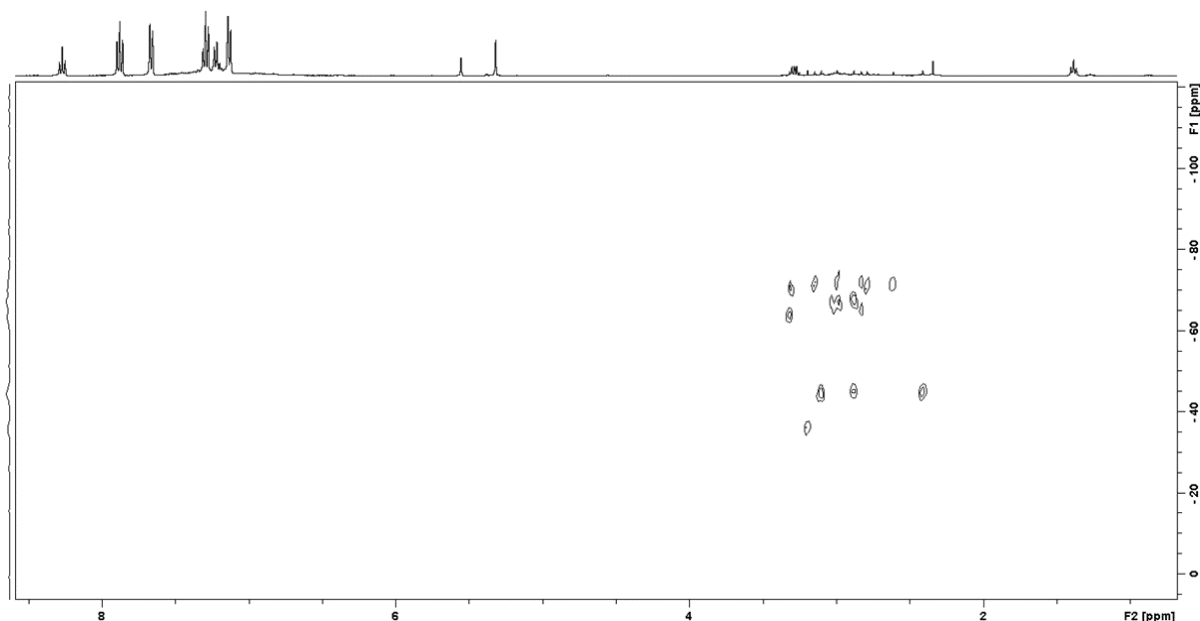


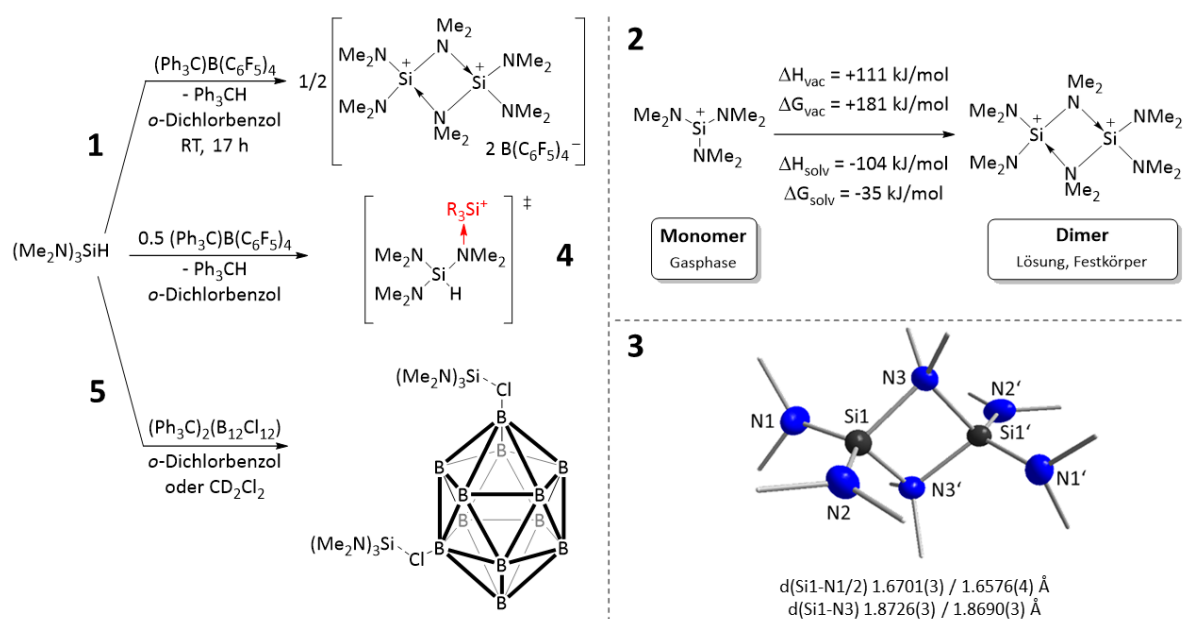
Abbildung 138: ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Umsetzungen von [5] und $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in CD_2Cl_2 .

Das aufgenommene GCMS-Massenspektrum zeigt ein Signal bei $m/z = 329$, was [11] entspricht und für die Abstraktion eines Phenylsubstituenten des entstandenen Ph_3CH spricht, wie es bereits für die B-C-Bindung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ beobachtet wurde. Es wurden keine geeigneten Einkristalle für die

Einkristallstrukturanalyse aus den Reaktionen erhalten, welche zur weiteren Aufklärung der entstandenen Produkte herangezogen werden konnten.

4 Zusammenfassung

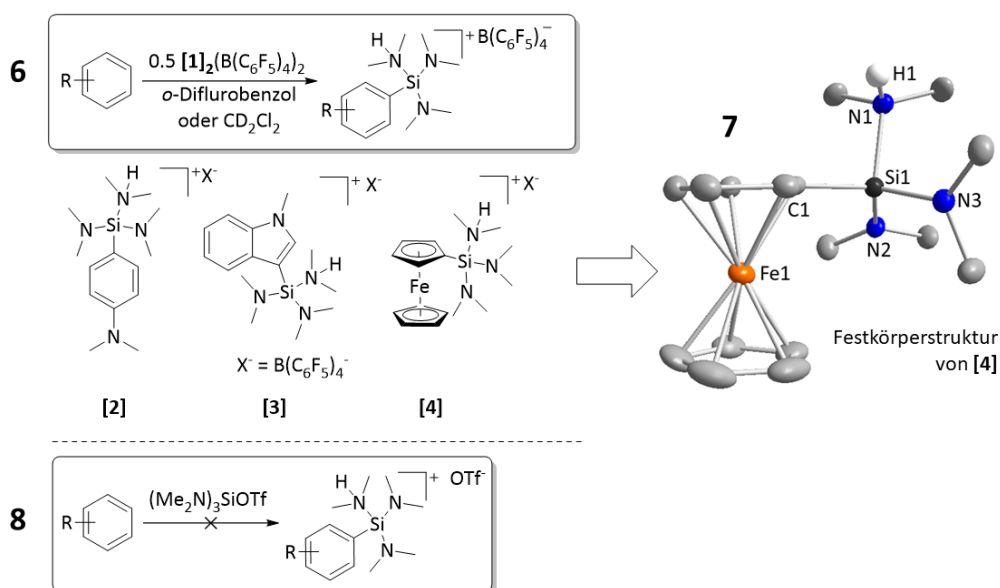
Die vorliegende Arbeit bietet einen Einblick in die Synthese und die Eigenschaften von aminosubstituierten Silanen und deren Silyliumionen und lässt sich in drei Hauptteile gliedern. Im ersten Teil der Arbeit konnte durch Hydridabstraktion von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mithilfe von $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in *o*-Dichlorbenzol das erste dreifach aminosubstituierte Silyliumion in Form des Dikations $((\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+)_2$ vollständig charakterisiert werden. Positiv hervorzuheben sind seine Herstellung aus kommerziell verfügbaren Edukten und die einfache Handhabung in gängigen, organischen Lösungsmitteln (**1**). Es stellte sich heraus, dass die Verbindung nur in der Gasphase als monomere Spezies vorliegt, in Lösung und im Festkörper jedoch als dimere Verbindung, welche formal dem Dimer des Silaguanidiniumions entspricht und das isoelektronische Analogon zu $\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_6$ darstellt.



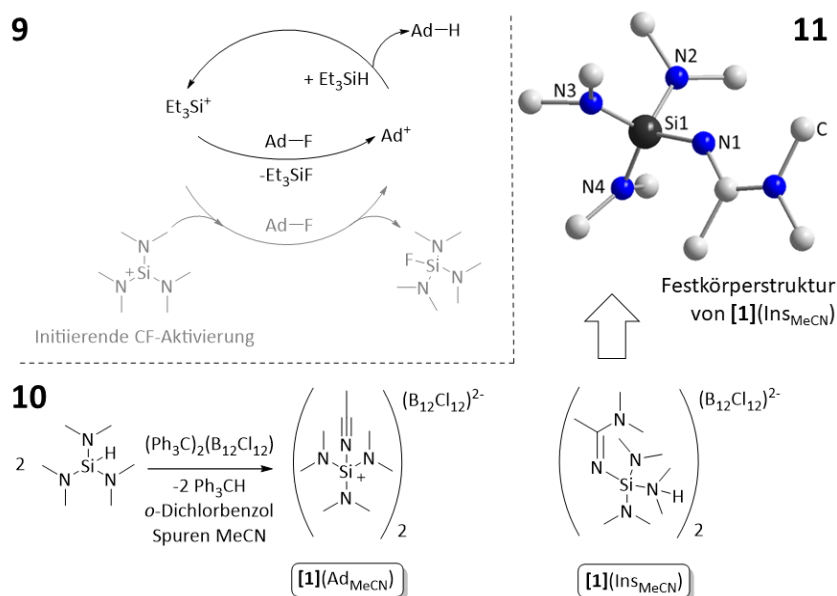
Diese Beobachtung deckte sich mit den theoretisch ermittelten Werten für ΔH und ΔG des Dimerisierungsprozesses (**2**). Durch die Aminosubstituenten weist die Verbindung eine höhere Stabilität im Vergleich mit bekannten, aliphatisch substituierten Vertretern der Substanzklasse auf und ist kompatibel mit gängigen, organischen Lösungsmitteln. In der Festkörperstruktur zeigen sich die verbrückenden Si-N-Bindungen mit 1.87 Å und 1.85 Å deutlich länger als normale Si-N-Bindungen und diejenigen vergleichbarer, verbrückender Dimere(**3**). Als Zwischenstufe des Bildungsmechanismus des Dimers wird eine Koordination von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+$ an eine Aminogruppe von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ angenommen (**4**). Der Einfluss eines zweiwertigen WCAs auf die Struktur wurde durch die Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ mit $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{B}(\text{Cl})_2$ überprüft. Die entstehende Verbindung konnte in Lösung nachgewiesen werden und weist auf eine Koordination des Silyliumions in 1,7-Position an die Chlorosubstituenten des WCAs hin (**5**).

Während aliphatisch substituierte Silyliumionen durch ihre äußerst hohe Elektrophilie häufig schwer zu bändigen sind, zeigt das Dikation trotz seiner Stabilität dennoch silyliumtypische Reaktivitätseigenschaften. So geht das Dikation spontan elektrophile, aromatische Friedel-Crafts-Silylierungsreaktionen von elektronenreichen, aromatischen Systemen wie *N,N*-Dimethylanilin, 1-Methylindol und Ferrocen ein (**6**). Die beobachtete Regioselektivität, die

milden Reaktionsbedingungen, die äußerst kurze Reaktionszeit und die intramolekulare Unterdrückung der Protodesilylierung trotz Abwesenheit einer Hilfsbase sind positiv hervorzuheben (7).

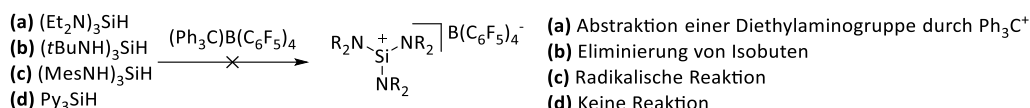


Die Silylierung der Substrate mit $(Me_2N)_3SiOTf$ als Elektrophil im Vergleich fand dagegen aufgrund verringerter Reaktivität nicht statt (8). Mit 6 mol% $[1]_2(B(C_6F_5)_4)_2$ als Initiator und Zugabe von Et_3SiH als Reduktionsmittel gelang ebenfalls unter sehr milden Bedingungen die Umsetzung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan (9). Ebenfalls kam es in Anwesenheit von Acetonitril zur Insertion in eine Si-N-Bindung. Das Insertionsprodukt konnte im Festkörper charakterisiert (10, 11), jedoch nicht selektiv wieder erzeugt werden. Mit dem $(Me_2N)_3SiH$ und $B(C_6F_5)_3$ kommt es zur literaturbekannten Hydrosilylierung sterisch anspruchsvollerer Nitrile und nicht zur Insertion des entsprechenden Nitrils in die Si-N-Bindung des Silans zu $[1](Ins_{Nitr})$.

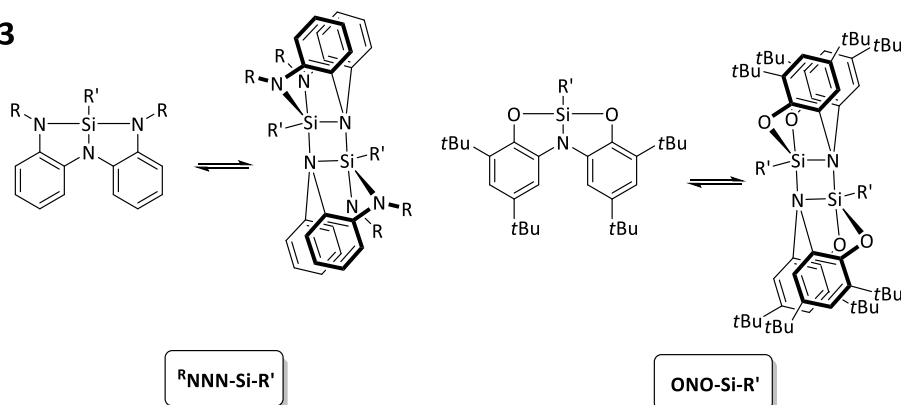


Das monomere Aminosilyliumion **[1]** konnte nicht erzeugt werden. Die Darstellung von sterisch anspruchsvollen, monomeren Aminosilyliumionen sowie die damit zusammenhängenden Hindernisse in der Synthese wurden eingehend erläutert. Die Synthese von Hydro- und Allylsilanen

mit sterisch anspruchsvollen Aminosubstituenten gelang durch die Umsetzung von Trichlorsilan mit den entsprechenden Aminen und Triethylamin als Hilfsbase für $(Et_2N)_3SiH$, $(tBuNH)_3SiH$ und $(MesNH)_3SiH$. Auf der Syntheseroute der Salzmetathese, ausgehend von Trimethoxy- und Trichlorallylsilan sowie $HSiCl_3$ und den entsprechenden Lithiumamiden, zeigte sich, dass $(Et_2N)_3SiH$, Py_3SiH und $(Me_2N)_3Si$ -Allyl erfolgreich dargestellt werden konnten. Die erfolgreich isolierten, dreifach aminosubstituierten Silane wurden im Anschluss nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion mit $(Ph_3C)B(C_6F_5)_4$ umgesetzt, um die entsprechenden Aminosilyliumionen zu erhalten, jedoch verliefen die Reaktionen unselektiv oder es wurden unerwünschte Nebenreaktionen eingegangen (**12**).

12


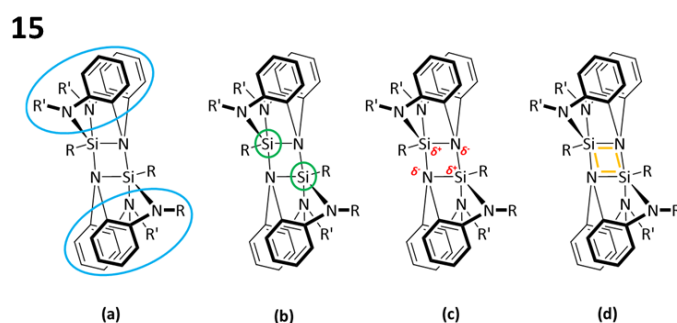
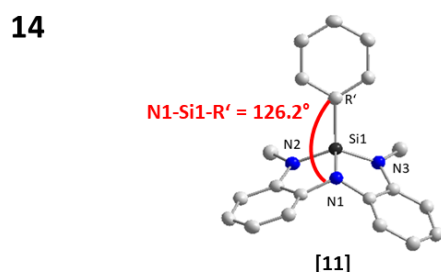
Im zweiten Teil wurde der Einfluss von aromatischen Triamido- (NNN^{3-}) und Amidodiphenolato (ONO^{3-})-Substituenten auf die resultierenden Silane untersucht. Die Substituenten üben eine äußere, strukturelle Spannung auf das Siliziumatom aus, was sich in einer erhöhten Lewisacidität äußerte und somit zur Dimerisierung der Verbindungen führt (**13**). Es ist in dieser Arbeit gelungen, verschiedene Silane ausgehend von **L1**, **L2** und **L3** darzustellen.

13


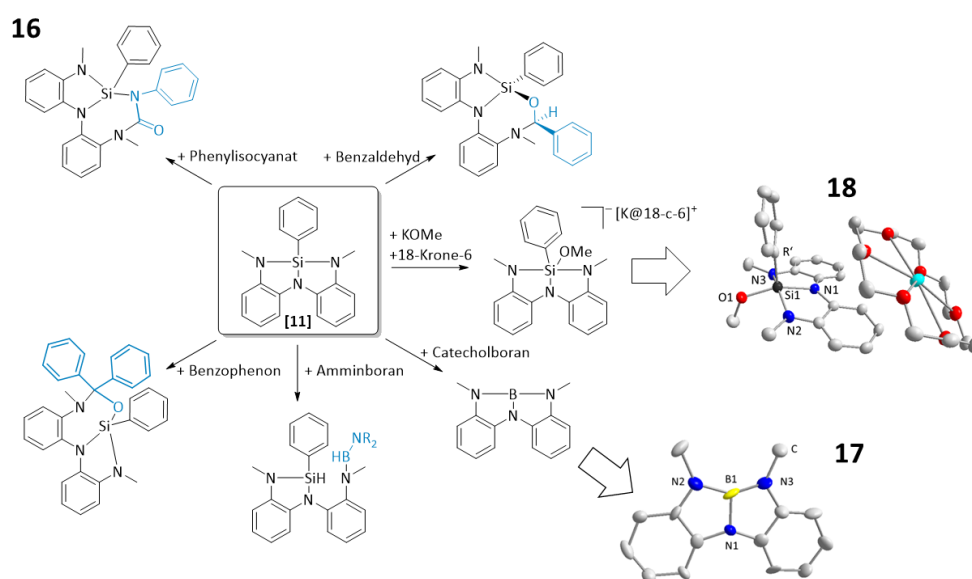
Durch die Ausstattung der Siliziumverbindungen mit Substituenten unterschiedlich sterischen und elektronischen Anspruchs gelang es erstmals, die Dimerisierung in Abhängigkeit der gewählten Substituenten gezielt hervorzurufen oder zu unterbinden. Die erhaltenen Verbindungen konnten in monomere, strukturell-reversible sowie dimere Spezies eingeteilt werden. Die lösungsmittelkorrigierten, freien Gibbs-Assoziationsenergien der Dimerisierung zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Monomer	Strukturell reversibel	Dimer
$Me^3NNN-Si-nHex$	$Me^3NNN-Si-H$	$Me^3NNN-Si-Cl$
$Me^3NNN-Si-Ph$	$iPr^3NNN-Si-H$	$ONO-Si-Ph$
$(Me^3NNN-Si-tBu)$	$iPr^3NNN-Si-F$	$(Me^3NNN-Si-Br)$
$iPr^3NNN-Si-Cl$		
$iPr^3NNN-Si-Ph$		
$iPr^3NNN-Si-Br$		
$iPr^3NNN-Si-I$		
$iPr^3NNN-Si-OTf$		
$ONO-Si-TIP$		

Die erhöhte Lewisacidität durch Präorganisation durch die angebrachten Liganden zeigte sich in den monomeren Festkörperstrukturen, welche eine Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie hin zur Planarisierung und Werte für den Bindungswinkel N1-Si1-R' von bis zu 126.2° bei Verbindung **[11]** aufweisen (**14**). Die verschiedenen Faktoren, welche Einfluss auf die Dimerisierung besitzen, wurden detailliert im Vergleich mit ausgewählten, bekannten Verbindungen mittels geeigneter, theoretischer Methoden herausgestellt.



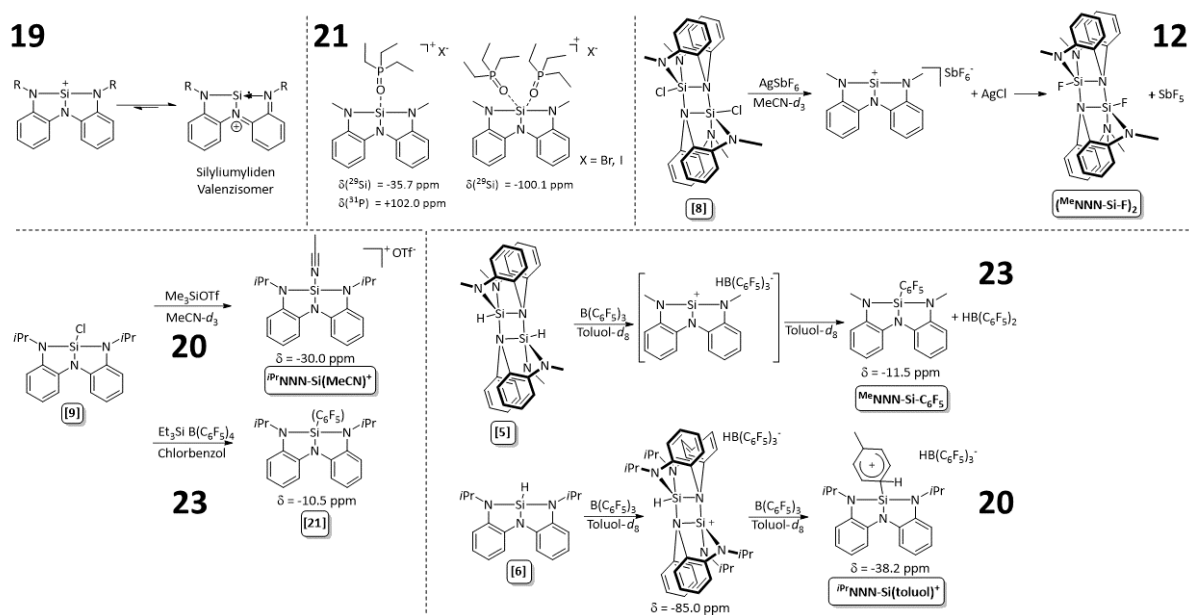
Als Gründe für die effektive Dimerisierung wurden Dispersionswechselwirkungen zwischen den Liganden, eine niedrige Deformationsenergie am Siliziumatom, die elektrostatische Anziehung zwischen Silizium und Stickstoff sowie eine σ -Bindungsresonanz der Si-N-Bindungen identifiziert (**15**). Die erhaltenen Ergebnisse wiesen auf einzigartige Stabilisierungsfaktoren innerhalb der dimeren Verbindungen hin und erlaubten allgemeinere Schlussfolgerungen über die Lewisacidität am Siliziumzentrum und die Aggregation amphiphiler Spezies.



Schließlich wurde die Reaktivität der Verbindungsklasse anhand einer Modellspezies gegenüber verschiedenen Substanzklassen untersucht (**16**). Dabei zeigt sich eine Insertion in die Si-N-Bindung

mit Benzophenon, Benzaldehyd und Phenylisocyanat. Bei der Umsetzung mit Aminboranen bildete sich eine Hydrosilanspezies und es kam zur Ausbildung einer N-B-Bindung. Beim Einsatz von Catecholboran kam es spontan zur Verdrängung des Siliziumatoms aus dem Liganden und zur Bildung von $^{\text{Me}}\text{NNN-B}$, was kristallographisch bestätigt werden konnte (**17**). Durch die Umsetzung mit KOMe konnte das pentakoordinierte Addukt erhalten und mit K@18-c-6 als Gegenion im Festkörper charakterisiert werden (**18**).

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Erzeugung eines silyliumyldenartigen Valenzisomers. Mithilfe des redoxaktiven Liganden kann durch Ladungsumverteilung ein Silyliumylden erhalten werden, dessen Kombination aus dem lewisbasischen Elektronenpaar und der hohen Elektrophilie des siliziumzentrierten Kations überaus interessante Reaktivitätseigenschaften zeigt (**19**).



Obwohl es nicht gelang, das Silyliumylden herzustellen, konnten verschiedene Addukte des Silyliumions mit Donormolekülen (**20**) erhalten sowie seine überaus hohe Lewisacidität nach Gutmann-Beckett herausgestellt werden (**21**). Zudem zeigte das Silyliumion durch die Beobachtung sekundärer Reaktionsprodukte eine starke Fluoridionenaffinität in Anwesenheit von SbF_6^- (**22**) sowie eine außergewöhnliche Reaktivität gegenüber dem schwach koordinierenden Gegenion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (**23**).

Mithilfe der vorgestellten Arbeiten wurde der Grundstein für die Synthese von aminosubstituierten Silyliumionen gelegt und deren vorteilhafte Anwendung im Vergleich mit aliphatisch substituierten Silyliumionen bereits in Testreaktionen bestätigt. Die erfolgreiche Synthese und die theoretische Aufklärung der Dimerisierung von geometrisch verzerrten ONO- und NNN-Si-Verbindungen leisten einen wichtigen Beitrag zum Forschungsgebiet neutraler Silizium-Lewisäuren. Durch das elektronenarme, kationische Siliziumzentrum und den elektronenreichen Substituenten birgt die freie Darstellung der korrespondierenden Silyliumionen für künftige Arbeiten ein großes Potential zu vielfältigen Anwendungen und weitreichender Folgechemie, bis hin zur anspruchsvollen $\text{C}_{sp^2}\text{-F}$ -Bindungsaktivierung.

5 Experimenteller Teil

5.1.1 Arbeitsmethoden, Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter Argon-Atmosphäre oder in einer *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das an der Schlenk-Linie verwendete Argon wurde zunächst zum Trocknen über eine Säule mit Molekularsieb (Porengröße 4 Å) geleitet, danach mithilfe eines beheizten Kupferkatalysators^[209] von Sauerstoffspuren befreit und letztlich mittels einer Phosphorpentoxid-Säule erneut getrocknet. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden entweder unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenkrohr gelagert oder in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)*, *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* oder *Sylatech (Y-05-G-7986)* Glovebox aufbewahrt und in die jeweiligen Reaktionsgefäße direkt eingewogen.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder kommerziell von den Herstellerfirmen (Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar und abcr GmbH) erworben.

Lösungsmittel wurden aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmittel-Trockenanlage entnommen oder bereits trocken und über Molekularsieb gelagert vom Hersteller bezogen. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top erworben. Vor der Verwendung wurden alle Lösungsmittel durch drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen oder, im Falle von Acetonitril, mittels Ultraschallbad und Vakuum entgast und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) in *J. Young-* bzw. *Normag-* Kolben aufbewahrt.^[210]

5.1.2 Analysemethoden

Elementaranalyse

Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario EL* und *vario MICRO cube* Gerät der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit den Geräten *BRUKER Avance DPX 200*, *BRUKER Avance II 400* oder *BRUKER Avance III 600* des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt (25 °C). Für ¹H- und ¹³C-NMR-Experimente wurden die Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als Sekundärreferenzen genutzt.^[211] Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Zur Signalzuordnung wurden außerdem 2D-Korrelationsexperimente (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹³C-HSQC) und ¹H-²⁹Si-HMBC-NMR-Spektren gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und die Kopplungskonstante ${}^nJ_{(AB)}$ in Hz (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen A und B). Die Multiplizitäten der NMR-Signale werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplet) und Kombinationen daraus abgekürzt.

ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) wurden an einem *BRUKER ESP 300 E* mit einem rechteckigen Resonator im TE_{102} Modus gemessen. Für Messungen bei Temperaturen zwischen 110 – 150 K wurde ein Durchfluss-Kryostat in Verbindung mit einem *Eurotherm (B-VT-2000)* Temperaturregler verwendet. Messungen im Tieftemperaturbereich unter 110 K wurden mithilfe eines *Oxford Instruments ESR 900 continuous liquid helium flow* Kryostaten und einem *ITC 4* Temperaturregler aufgenommen. Die Simulation der ESR-Spektren erfolgte mit einem Online-EPR-Simulationsprogramm.^[212]

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden im MS-Labor des Organisch- und Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Geräten *JEOL JMS-700 magnetic sector* (FD), *BRUKER ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR* (ESI) und *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* sowie *BRUKER Mikro TOF focus* (ESI) durchgeführt.

Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren von Feststoffen wurden an dem Gerät *Bruker Alpha Platinum ATR* aufgenommen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben. Die Signalstärken werden in vs = sehr stark (>0.9), s = stark (0.7-0.9), m = (0.2-0.7) und w = schwach (<0.2) relativ zur Bande größter Intensität eingeteilt. Die Auswertung erfolgte mithilfe des Programms *Bruker OPUS*.^[213]

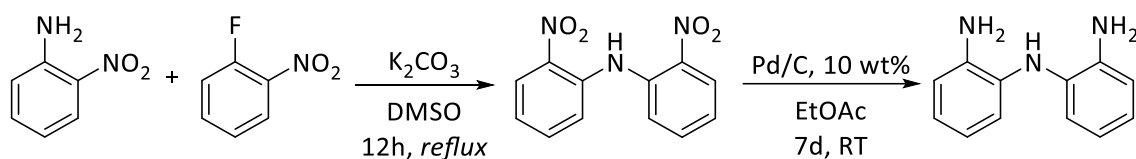
Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse von Kristallstrukturen wurden geeignete Einkristalle direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl getaucht und auf einer Nylonschleife fixiert. Die Messungen wurden an einem *Bruker Apex 3* oder *AXS Kappa CCD* Einkristalldiffraktometer der Firma *NONIUS* mittels monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 100-120 K durchgeführt. Die gesammelten Daten wurden mit der Software *Denzo-SMN* von *NONIUS* verarbeitet.^[214] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer, Dr. Lutz Greb oder Deborah Hartmann mit direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung von Atomkoordinaten und thermischen Parametern erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Berechnungen wurden mit den Programmen *SHELXL* und *SHELXS* aus dem *SHELXT-PLUS* Softwarepaket ausgeführt.^[215-218] Während des Lösungs- und Verfeinerungsprozesses wurde die graphische Auswertung der Strukturdaten mit *XPLA* durchgeführt.^[219] Sehr kleine Einkristalle wurden im strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg von Prof. Dr. Hubert Wadepohl an einem *Agilent Technologies Supernova-E CCD* ($\text{Cu-K}\alpha$ bzw. $\text{Mo-K}\alpha$ Strahlung) Einkristalldiffraktometer vermessen. Zur endgültigen Auswertung und graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurde das Programm *Diamond* von *Crystal Impact GbR* eingesetzt.^[220] Dabei wurden alle anisotropen Schwingungsellipsoide mit einem Wahrscheinlichkeitslevel von 50 % dargestellt. Auf die Anzeige von nicht relevanten Wasserstoffatomen und vorhandenen Lösungsmittelmolekülen in der Zelle wurde, zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Die wichtigsten Messwerte (Kristallsystem, Gitterparameter, R-Indizes, etc.) werden im Anhang tabellarisch aufgeführt.

Quantenchemische Rechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden von Dr. Lutz Greb durchgeführt. Alle verwendeten Methoden und Programme sind in den *supporting information* der genannten Veröffentlichungen zu finden.^[14,144]

5.1.3 Synthesevorschriften

MeH₃NNN (L1) / ⁱPrH₃NNN (L2)Durchführung:1.Stufe

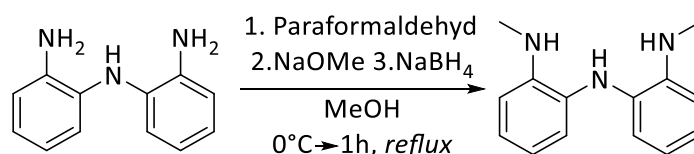
2-Nitroanilin (31.4 g, 228 mmol, 1.00 Äq.), 1-Fluor-2-nitrobenzol (24.0 mL, 228 mmol, 1.00 Äq.) und K₂CO₃ (37.7 g, 273 mmol, 1.20 Äq.) werden in DMSO (580 mL) gelöst. Die Reaktion wird über Nacht bei 150 °C gerührt und nach Abkühlen durch die Zugabe von destilliertem Wasser (400 mL) gequencht. Die orangefarbene Suspension wird mit Dichlormethan extrahiert (3 x 600 mL). Die vereinigten, organischen Phasen werden mit einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung gewaschen (3 x 600 mL) und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das gewünschte Produkt nach Trocknen im Hochvakuum als orangefarbener Feststoff erhalten (57.1 g, 220 mmol, 97 %). Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ 11.00 (br s, 1H), 8.21 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.60-7.49 (m, 4H), 7.14-7.05 (m, 2H).

2.Stufe

Bis(2-nitrophenyl)amin (57.0 g, 220 mmol, 1.00 Äq.) und Palladium auf Kohle (5.00 g, 10 wt%) werden in EtOAc (400 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird in einem Autoklaven mit Wasserstoff (36 bar) beladen und für 7 Tage bei RT gerührt. Die erhaltene Suspension wird durch Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewünschte Produkt wird nach Trocknen im Hochvakuum als brauner Feststoff erhalten (41.1 g, 206 mmol, 94 %) und ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe verwendet.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃) δ 6.96-6.86 (m, 2H), 6.81-6.72 (m, 6H), 5.00 (br s, 1H), 3.42 (br s, 4H).

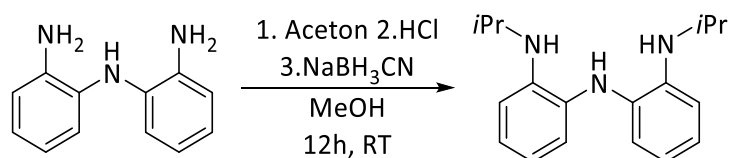
a) MeH₃NNN (L1)

Bis(2-aminophenyl)amin (8.00 g, 40.2 mmol, 1.00 Äq.) und Paraformaldehyd (11.9 g, 396 mmol, 9.85 Äq.) werden unter Argonatmosphäre in wasserfreiem Methanol (500 mL) gelöst. NaOMe (6.51 g, 120 mmol, 3.00 Äq.) wird portionsweise bei 0 °C zugegeben und die Reaktionslösung im Anschluss für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird auf 0 °C abgekühlt und NaBH₄ (16.6 g, 438 mmol, 10.9 Äq.) portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird erneut für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Reaktion mit einer 1M wässrigen NaOH Lösung (150 mL) gequencht und mit Dichlormethan extrahiert (3 x 300 mL). Die vereinigten, organischen

Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der violette Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Petrolether/EtOAc = 5:1) aufgereinigt und zweimal unter Argonatmosphäre aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Das gewünschte Produkt wird als blass rosafarbener, kristalliner Feststoff erhalten (2.39 g, 10.5 mmol, 26 %).

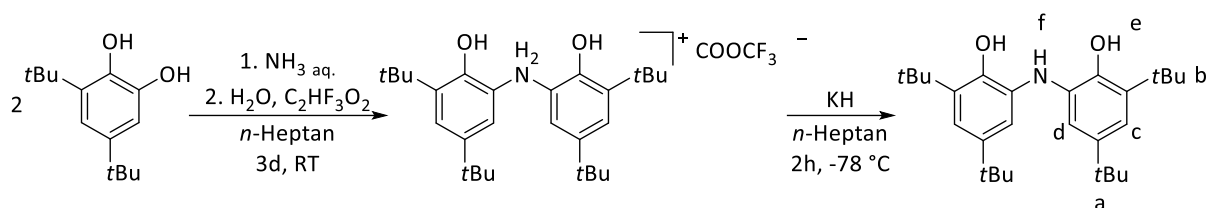
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ 7.08-6.97 (m, 2H), 6.75-6.66 (m, 6H), 4.87 (br s, 1H), 3.72 (br s, 2H), 2.87 (s, 6H).

b) $^i\text{Pr}_3\text{H}_3\text{NNN}$ (L2)



Bis(2-aminophenyl)amin (5.00 g, 25.1 mmol, 1.00 Äq.) wird in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argonatmosphäre in entgastem Methanol (150 mL) gelöst. Aceton (3.69 mL, 50.2 mmol, 2.00 Äq.) und konz. HCl (4.04 mL, 37 %-ig) werden hinzugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird für 1 h bei RT gerührt. NaBH_3CN (4.19 g, 66.8 mmol, 2.66 Äq.) wird langsam hinzugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (100 mL) gelöst. Die Lösung wird mit einer 1M wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung (2 x 100 mL) und mit einer gesättigten, wässrigen NaHCO_3 -Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mit Dichlormethan extrahiert (2 x 200 mL). Die vereinigten, organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Petrolether/EtOAc = 5:1) aufgereinigt und das gewünschte Produkt kann als braunes Öl erhalten werden (5.52 g, 19.5 mmol, 78 %). (SiO_2 , TLC R_f 0.61, Petrolether/EtOAc = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3) δ 7.02-6.94 (m, 2H), 6.76-6.62 (m, 6H), 4.92 (br s, 1H), 3.64 (sept., $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 3.63 (br s, 2H), 1.19 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 12H).

H₃ONO (L3)


Durchführung:

1. Stufe:

3,5-Ditertbutylcatechol (15.0 g, 67.0 mmol, 2.00 Äq.) wird in 150 mL *n*-Heptan gelöst und mit wässriger NH₃-Lösung (26 %-ig, 2.25 mL) versetzt. Nach 45 min verfärbt sich die Lösung tiefblau. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin mit Wasser (150 mL) und Trifluoressigsäure (60 mL) versetzt. Das Gemisch wird filtriert und der Feststoff mit 5 x 5.00 mL *n*-Pentan gewaschen. Der farblose, pulvrige Rückstand wird unter vermindertem Druck getrocknet und es können 11.1 g (26.0 mmol, 61 %) des gewünschten Produkts erhalten werden.

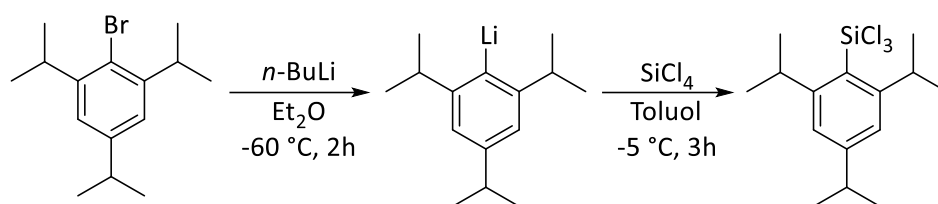
¹H-NMR (399.9 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.11 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, CH_a), 6.82 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, CH_b), 1.43 (s, 18H, tBu_c), 1.21 (s, 18H, tBu_d). Die Signale für die aziden Protonen (OH, NH₂⁺) werden wegen schneller Protonenaustauschreaktionen nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, CD₂Cl₂) δ = -75.98 (s, CF₃).

2. Stufe

H₄ONO COOCF₃ (1.41 g, 2.61 mmol, 1.00 Äq.) wird in 13.5 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Kaliumhydrid (1.41 g, 2.64 mmol) wird unter Rühren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h gerührt. Die Lösung färbt sich über diesen Zeitraum dunkelviolett. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 3 x 5.00 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Phasen werden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und unter Vakuum getrocknet. 0.98 g (2.3 mmol, 88 %) des gewünschten Produkts werden als hellblauer, pulvriger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (199.9 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.99 (bs, 2H, CH_d), 6.69 (bs, 2H, CH_c), 5.56 (bs, 2H, OH_e), 1.43 (s, 18H, tBu_a), 1.19 (s, 18H, tBu_b). Das Proton NH ist durch starke Signalverbreiterung nicht zu erkennen. Alle Signale sind durch leichte, radikalische Verunreinigungen verbreitert.

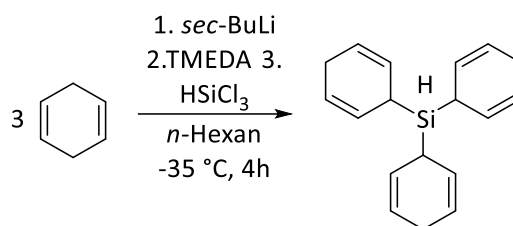
TIP-SiCl₃Durchführung:

2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (5.00 g, 17.6 mmol, 1.00 Äq.) wird in 21.0 mL Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf -60 °C gekühlt und 11.6 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 18.5 mmol) werden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h gerührt. Die Lösung verfärbt sich schwach gelb. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und ein gelber Feststoff bleibt zurück. (2,4,6-Triisopropylphenyl)lithium wird in 32.0 mL Toluol gelöst und auf -5 °C gekühlt. Siliziumtetrachlorid wird in 8.00 mL Toluol gelöst und zum Reaktionsgemisch getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Kugelrohrdestillation bei 5×10^{-2} mbar aufgereinigt. Die 2. Fraktion bei 100 °C enthält das Produkt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.19 (s, 2H, H_{arom}), 3.73 – 3.93 (sept, 2H, *i*Pr-CH), 2.85 – 3.02 (sept, 1H, *i*Pr-CH), 1.28 – 1.34 (m, 18H, *i*Pr-CH₃).

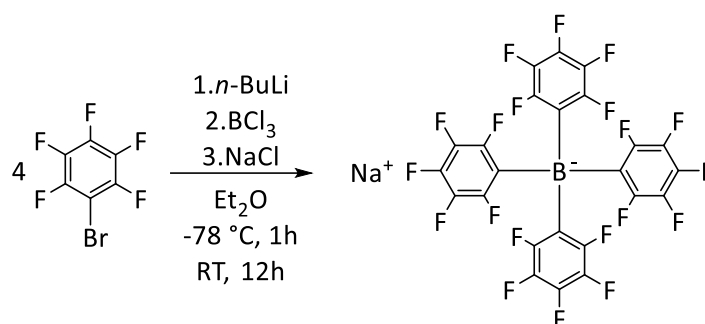
²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ -4.15.

Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan (Oestreichsilan) / [XXII]

Durchführung:

1,4-Cyclohexadien (2.19 mL, 23.5 mmol, 3.10 Äq.) wird unter Argonatmosphäre in wasserfreiem *n*-Hexan (85.0 mL) gelöst. Die Lösung wird mithilfe einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf -70 °C gekühlt und *sec*-Butyllithium (1.3 M in Cyclohexan, 17.8 mL, 23.1 mmol, 3.05 Äq.) wird tropfenweise hinzugegeben. TMEDA (3.48 mL, 23.1 mmol, 3.05 Äq.) wird langsam hinzugegeben und die gelbe Lösung wird über einen Zeitraum von 2 h auf -35 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird für 4 h bei einer Temperatur von -35 bis -30 °C gerührt. Trichlorsilan (769 μL , 7.57 mmol, 1.00 Äq.) wird hinzugegeben und die Reaktionslösung wird unter Rühren über Nacht auf RT erwärmt. Die erhaltene, gelbliche Suspension wird mit einer gesättigten, wässrigen NH_4Cl -Lösung (35.0 mL) gequenchet. Die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether (3 x 35.0 mL) extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser (50.0 mL) und einer gesättigten, wässrigen NaCl -Lösung (50.0 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile werden am Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst. Die Lösung wird vom unlöslichen Feststoff abgetrennt und das Produkt kristallisiert in der Kälte aus *n*-Pentan. Nach Trocknen im Hochvakuum wird das gewünschte Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (836 mg, 3.14 mmol, 41 %).

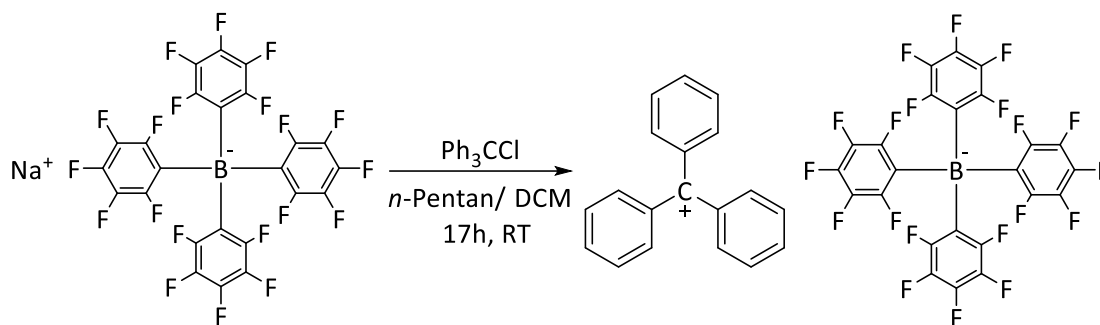
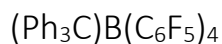
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) δ 5.82-5.75 (m, 6H, H_{CY}), 5.54-5.47 (m, 6H, H_{CY}), 3.90 (q, $^3J = 1.6\text{ Hz}$, 1H, SiH), 2.82-2.70 (m, 3H, H_{CY}), 2.65-2.56 (m, 6H, H_{CY}).

Na B(C₆F₅)₄Durchführung:

6.80 g (53.4 mmol, 4.70 Äq.) Brompentafluorbenzol werden in 80.0 mL Diethylether vorgelegt. 18.3 mL *n*-BuLi (45.3 mmol, 4.00 Äq. 2.5 M in *n*-Hexan) werden bei -78 °C tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach vollständiger Zugabe für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Es werden 11.3 mL BCl₃ (11.3 mmol, 1.00 Äq.) über einen Zeitraum von 10 min zugegeben und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, woraufhin sich die Lösung gelb färbt und sich ein kristalliner Niederschlag bildet. Es werden 12.4 g NaCl (212.9 mmol, 18.8 Äq.) und 200 mL dest. H₂O zugegeben und anschließend die organische von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit dest. H₂O und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das bräunliche Öl wird mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Pentan versetzt, im Ultraschallbad behandelt und so von Nebenprodukten befreit. Es werden 3.66 g (5.21 mmol, 46 %) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂) δ -16.7 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ -133.6 (d, ³J_{FF} = 11.3 Hz, F_{ortho}), -163.2 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{para}), -167.4 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{meta}).



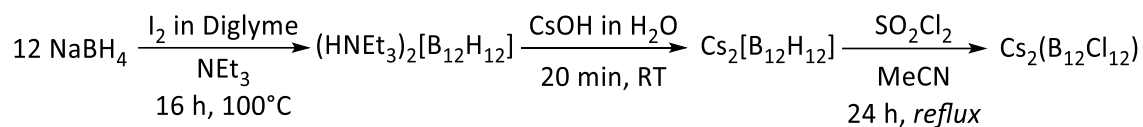
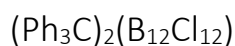
Durchführung:

8.02 g (11.4 mmol, 1.00 Äq.) $\text{Na B(C}_6\text{F}_5)_4$ und 3.18 g Ph_3CCl (11.4 mmol, 1.00 Äq.) werden in einem Gemisch aus 100 mL *n*-Pentan und 25.0 mL Dichlormethan suspendiert und 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von Dichlormethan und anschließender Filtration wird zunächst das Produkt mit mehreren Portionen Toluol extrahiert und ein gelber Feststoff fällt unter Zugabe von *n*-Hexan aus. Die Lösung wird abgenommen und nach Trocknen unter vermindertem Druck kann das gewünschte Produkt in Form eines intensiv gelben Feststoffs erhalten werden (8.96 g, 9.71 mmol, 85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.29 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.88 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H_{arom}).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_2Cl_2) δ -16.7 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2) δ -133.0 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}).



Durchführung:

1. Stufe: Triethylammonium-dodecahydro-closo-dodecaborat

Zu einer Lösung aus 17.2 g (454.2 mmol, 1.00 Äq.) NaBH₄ in 70.0 mL Diglyme werden über einen Zeitraum von 6 h 36.1 g (142.2 mmol, 0.31 Äq.) Iod in 61.4 mL Diglyme bei 100 °C zugetropft. Natriumborhydrid löst sich mit fortschreitender Zugabe und die Lösung färbt sich leicht rosa. Die Reaktionsmischung wird bei 100 °C über Nacht gerührt, gefolgt von 24 h Erhitzen unter Rückfluss. Die Lösung färbt sich gelblich. Anschließend wird sie mit 105.0 mL dest. H₂O und anschließend tropfenweise mit 50.0 mL 0.1 M HCl gequenchet. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist, wird die Lösung für drei Tage bei 6 °C gelagert. Die ausgefallenen Borsäurekristalle werden abgetrennt. Der Lösung werden 70.0 mL (506.4 mmol, 1.11 Äq.) Tritethylamin zugegeben und es fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird mittels Vakuumdestillation bei 160°C entfernt. 3.41 g (158.9 mmol, 35 %) des gewünschten Produkts Triethylammonium-dodecahydro-closo-dodecaborat werden erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, MeCN-*d*₃) δ 3.14 (m, 12H, CH₂), 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 18H, CH₃), 0.40-1.60 (m, 12H, [B₁₂H₁₂]).

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃) δ -15.3 (d, ¹J_{BH} = 125 Hz).

2. Stufe: Caesium-dodecahydro-closo-dodecaborat

Dieser Reaktionsschritt wird ohne Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. 3.41 g (9.80 mmol, 1.00 Äq.) Triethylammonium-dodecahydro-closo-dodecaborat werden langsam zu einer Lösung aus 3.86 g (20.6 mmol, 2.10 Äq.) Caesiumhydroxid-Hydrat (15-20 % Kristallwasser) in 35.0 mL dest. Wasser in einem Polypropylen-Becherglas zugegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag und die Suspension wird für 20 min gerührt und daraufhin filtriert. 1.68 g des Produkts können direkt isoliert werden. Das Filtrat wird aufkonzentriert und es können insgesamt 2.41 g Caesium-dodecahydro-closo-dodecaborat (5.88 mmol, 60 %) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ 0.40-1.80 (m, [B₁₂H₁₂]²⁻).

¹¹B-NMR (129 MHz, D₂O) δ -15.4 (d, ¹J_{BH} = 125 Hz, [B₁₂H₁₂]²⁻).

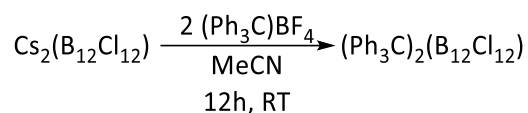
3. Stufe: Caesium-dodecachloro-closo-dodecaborat

Zu einer Suspension aus 1.00 g (2.45 mmol, 1.00 Äq.) Caesium-closo-dodecaborat in 30.0 mL Acetonitril werden tropfenweise 25.0 mL Sulfurylchlorid (Lösungsmittel und Reagenz) hinzugegeben. Dabei löst sich der Feststoff langsam auf. Die klare, gelbliche Lösung wird zunächst für 1 h bei Raumtemperatur gehalten und anschließend für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei 90 °C im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene, gelbliche Feststoff (2.08 g Rohprodukt) wird im

Hochvakuum getrocknet. Zu diesem Feststoff werden 0.20 mL einer 10 %-igen, wässrigen NaOH-Lösung und anschließend destilliertes Wasser hinzugegeben, um das Rohprodukt umzukristallisieren. Es können 1.17 g (1.42 mmol, 58 %) des gewünschten Produkts erhalten werden.

¹¹B-NMR (129 MHz, MeCN-*d*₃) δ -13.2 (s).

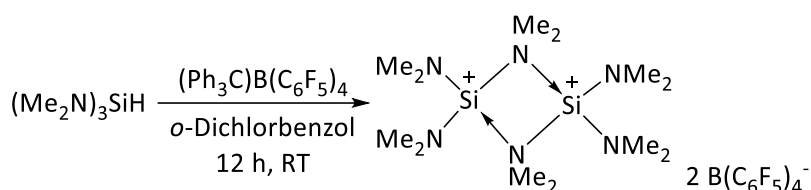
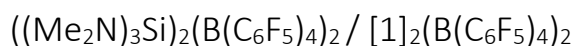
4. Stufe: Trityl-dodecachloro-closo-dodecaborat



0.41 g Trityltetrafluorborat (0.61 mmol, 2.02 Äq.) und 0.50 g Caesium-dodecachloro-closo-dodecaborat (1.23 mmol, 1.00 Äq.) werden in 10.0 mL Acetonitril gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene, orangefarbene Feststoff mit 1x 5.00 mL Toluol und dreimal mit jeweils 5.00 mL *n*-Pentan gewaschen. Das erhaltene Produkt wird anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.33 g (0.27 mmol, 44 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.29 (t, 6H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H_{arom}), 7.92 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H_{arom}), 7.71 (d, 12H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H_{arom}).

¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂) δ -12.7 (s).



Durchführung:

2.13 g (2.31 mmol, 1.00 Äq.) $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ werden in 10.0 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst. 0.37 g (2.30 mmol, 1.00 Äq.) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ werden langsam zu der gelben Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und die Lösung entfärbt sich. Farblose Kristalle scheiden sich aus der Lösung ab. Das Rohprodukt wird mit kleinen Portionen *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum wird das Produkt in Form eines farblosen Pulvers erhalten (1.23 g, 1.47 mmol, 64 %). Das gleiche Produkt kann erhalten werden, wenn die Reaktion in Toluol durchgeführt und das entstehende Öl in Dichlormethan oder *o*-Difluorbenzol aufgenommen wird.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ 3.67 (s, 6H, verbrückend $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (s, 12H, terminal $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ 44.1 (verbrückend $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 37.4 (terminal $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{15}\text{N-HMBC}$ (600 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ 49.1 (terminal $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, verbrückend $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht sichtbar).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ -16.2.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ -132.5 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, 2F, F_{ortho}), -163.7 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 1F, F_{para}), -167.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 2F, F_{meta}).

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, *o*-Difluorbenzol): δ -30.6.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 3.22 (s, 6H, verbrückend $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.58 (s, 12H, terminal $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_2Cl_2) δ -16.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2) δ -133.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, 2F, F_{ortho}), -166.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 1F, F_{para}), -167.1 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 2F, F_{meta}).

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -31.3.

MS (ESI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Si}^+ = 160.13$; beobachtet 160.13.

Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$, $MW = 276.73$ g mol $^{-1}$):

ber.: C: 43.93 % H: 2.16 % N: 5.01 %

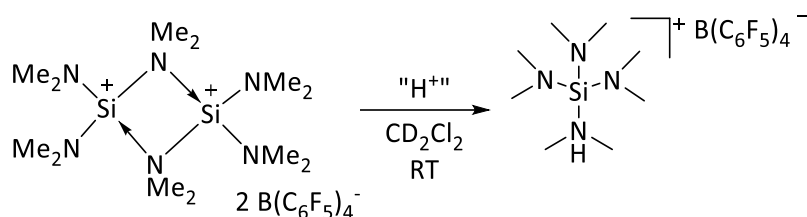
gef.: C: 43.36 % H: 2.54 % N: 4.92 %

Um die Stabilität der Verbindung zu überprüfen, wurde sie in *o*-Difluorbenzol gelöst, um vollständige Löslichkeit zu gewährleisten und mit Benzol, Toluol, Fluorbenzol oder Dichlormethan versetzt. Bei

Raumtemperatur wurde keine Zersetzung beobachtet. Die chemische Verschiebung des Dimers im ^1H -NMR-Spektrum hängt vom zugesetzten Lösungsmittel ab (Tabelle 21).

Tabelle 21: Chemische Verschiebungen von $[\text{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

	<i>o</i> -Difluorbenzol	<i>o</i> -Difluorbenzol + Benzol	<i>o</i> -Difluorbenzol + Toluol	<i>o</i> -Difluorbenzol + Fluorbenzol	<i>o</i> -Difluorbenzol + Dichlor- methan
$\delta(^1\text{H})$ / ppm	3.67, 3.20	3.11, 2.79	3.21, 2.85	3.44, 2.98	3.45, 2.98
$\delta(^{29}\text{Si})$ / ppm	-30.6	-32.15	-31.3	-31.8	-31.4



Durchführung:

Die Verbindung $([\mathbf{1}]^*\text{HNMe}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ wurde bei der Synthese von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ als Nebenprodukt und ebenfalls in vielen Umsetzungen von $[\mathbf{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit verschiedenen Substraten beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 2.59 (s, 24 H).

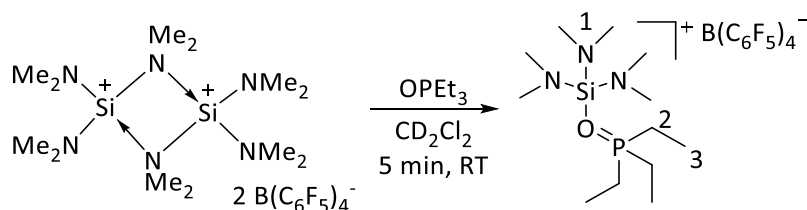
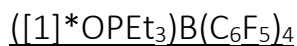
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 37.7.

$^{11}\text{B-NMR}$ (129 MHz, CD_2Cl_2) δ -16.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2) δ -133.1 (d, 2F, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, 1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, 2F, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}).

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -30.9.

$\text{LIFDI}(+) \frac{m}{z}$ berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Si}^+$ = 205.18; beobachtet 205.18.



Durchführung:

30.0 mg ($1.79 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **[1]**($B(C_6F_5)_4$)₂ werden in 0.50 mL CD_2Cl_2 suspendiert. 4.80 mg ($3.58 \cdot 10^{-5}$ mmol, 2.00 Äq.) $OPeT_3$ werden zu der farblosen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min gelagert und daraufhin NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 2.49 (s, 18 H, H_1), 2.13 (dq, $^2J_{PH} = 11.5$ Hz, 6H, H_2), 1.29 (dt, $^3J_{PH} = 19.5$ Hz, 9H, H_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 37.3 (C_1), 17.9 (d, $^1J_{PC} = 65.8$ Hz, C_2), 5.1 (d, $^2J_{PC} = 5.6$ Hz, C_3).

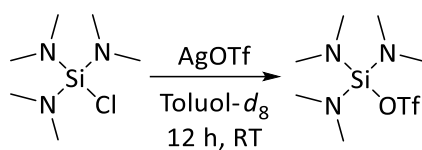
^{11}B -NMR (129 MHz, CD_2Cl_2) δ -16.7.

^{19}F -NMR (376 MHz, CD_2Cl_2) δ -133.1 (d, 2F, $^3J_{FF} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, 1F, $^3J_{FF} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, 2F, $^3J_{FF} = 21.7$ Hz, F_{meta}).

^{29}Si -HMBC-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -44.8.

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ 85.2.

ESI+ $\frac{m}{z}$ berechnet für $C_{12}H_{33}N_3SiOP^+$ = 294.21; beobachtet 294.21.

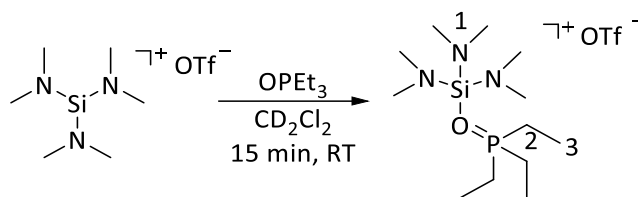
(Me₂N)₃SiOTfDurchführung:

Unter Lichtausschluss werden 36.0 mg ($1.40 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) AgOTf in 0.50 mL Toluol-*d*₈ suspendiert. 27.0 mg ($1.40 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) (Me₂N)₃SiCl werden zu der farblosen Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h gelagert und AgCl fällt aus der Lösung aus. Nach der Filtration kann das Produkt durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhalten werden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch quantitativen Umsatz des Startmaterials.

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ 2.29 (s, 18 H, NMe).

¹⁹F-NMR (376 MHz, Toluol-*d*₈) δ -77.5 (OTf).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ -43.2.

([1]*OPEt₃)OTf

Durchführung:

34.1 mg ($1.10 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$ werden mit 14.8 mg ($1.10 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) OPEt_3 in Toluol- d_8 für 15 min gelagert. Die Verbindung kristallisiert direkt aus der Reaktionslösung und kann mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden. Eine Ausbeute der erhaltenen Verbindung wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ 2.26 (s, 18 H, H_1), 1.18 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 6H, H_2), 0.88 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz, 9H, H_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, Toluol- d_8) δ 36.9 (C_1), 17.6 ($^1J_{\text{PC}} = 65.8$ Hz, C_2), 4.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, C_3).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}\text{-HMBC}$ (79 MHz, Toluol- d_8) δ -46.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, Toluol- d_8) δ -77.9 (OTf).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, Toluol- d_8) δ 89.9.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 2.48 (s, 18 H, H_1), 2.29 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 6H, H_2), 1.28 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz, 9H, H_3).

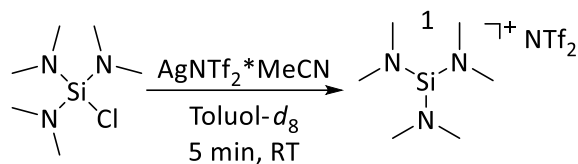
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 37.1 (C_1), 17.7 ($^1J_{\text{PC}} = 65.8$ Hz, C_2), 4.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, C_3).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}\text{-HMBC}$ (79 MHz, CD_2Cl_2) δ -46.1.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2) δ -79.0 (OTf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2) δ 87.5.

(Me₂N)₃SiNTf₂



Durchführung:

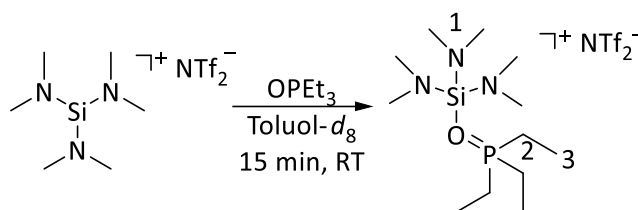
Unter Lichtausschluss werden 38.0 mg ($1.13 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) AgNTf₂·MeCN in 0.50 mL Toluol-*d*₈ suspendiert. 22.2 mg ($1.13 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) (Me₂N)₃SiCl werden zu der farblosen Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 5 min gelagert und daraufhin NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ 2.30 (s, 18 H, NMe).

¹⁹F-NMR (376 MHz, Toluol-*d*₈) δ -77.5 (NTf₂).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ -42.9.

([1]*OPEt₃)NTf₂



Durchführung:

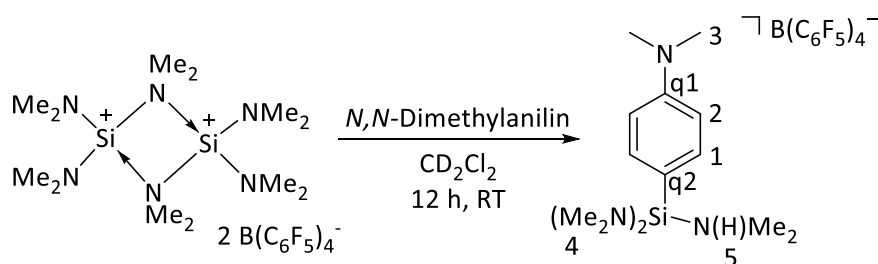
34.1 mg ($1.10 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNTf}_2$ werden mit 14.8 mg ($1.10 \cdot 10^{-4}$ mmol, 1.00 Äq.) OPEt_3 in $\text{Toluol-}d_8$ zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird für 15 min gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{Toluol-}d_8$) δ 2.4 (bs, 18 H, NMe_2).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMBC}$ (79 MHz, $\text{Toluol-}d_8$) δ -46.8.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, $\text{Toluol-}d_8$) δ -77.8 (OTf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, $\text{Toluol-}d_8$) δ 89.0.

N,N-Dimethyl-4-(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silylbenzamin B(C₆F₅)₄ [2]Durchführung:

29.2 mg ($1.73 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **[1]**(B(C₆F₅)₄)₂ werden in 0.50 mL CD₂Cl₂ suspendiert. 4.20 mg ($3.49 \cdot 10^{-5}$ mmol, 2.00 Äq.) *N,N*-Dimethylanilin werden zum Reaktionsgemisch gegeben. Ein farbloser Feststoff bildet sich intermediär, aber löst sich langsam über Nacht. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan und Toluol gewaschen und wieder getrocknet. Eine Ausbeute der Zielverbindung wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.35 (d, ³J_{HH} = 9.18 Hz, 2H, H₁), 6.77 (d, ³J_{HH} = 9.18 Hz, 2H, H₂), 3.02 (s, 6H, H₃), 2.83 (bs, 6H, H₅), 2.71 (s, 12H, H₄).

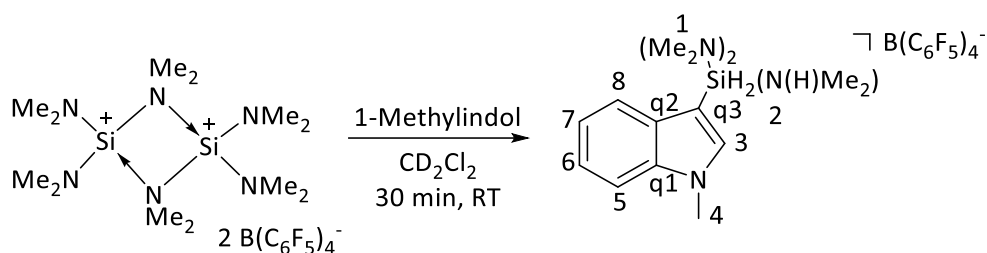
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 153.7 (C_{q1}), 137.0 (C₁), 112.6 (C₂), 106.1 (C_{q2}), 40.0 (C₂), 38.7 (C₄), 38.2 (C₅).

¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂) δ -16.7.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ -133.1 (d, ³J_{FF} = 11.3 Hz, F_{ortho}), -163.5 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{para}), -167.5 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{meta}).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -15.5.

LIFDI(+) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₄H₂₉N₄Si⁺ = 281.22; beobachtet 281.20.

1-Methyl-3-(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silylindol B(C₆F₅)₄ [3]

Durchführung:

20.0 mg ($1.19 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **[1]**(B(C₆F₅)₄)₂ werden in 0.50 mL CD₂Cl₂ suspendiert. 3.20 mg ($2.38 \cdot 10^{-5}$ mmol, 2.00 Äq.) 1-Methylindol werden zum Reaktionsgemisch gegeben. Untersuchungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigten vollständigen Umsatz. Das Produkt wird mit *n*-Pentan und Toluol gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck von allen, flüchtigen Bestandteilen befreit. Eine Ausbeute der Zielverbindung wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.49 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_{8,5}), 7.39 (s, 1H, H₃), 7.38 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₇), 7.28 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₆), 4.45 (bs, 1H, NH), 3.88 (s, 3H, H₄), 2.78 (d, ⁴J_{HH} = 5.3 Hz, 6H, H₂), 2.75 (s, 12H, H₁).

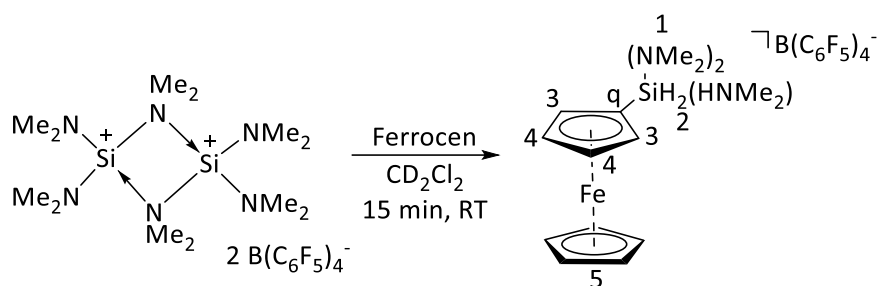
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 140.6 (C₃), 139.3 (C_{q1}), 131.5 (C_{q2}), 123.9 (C₇), 122.5 (C₆), 121.7 (C₈), 111.4 (C₅), 93.6 (C_{q3}), 38.6 (C₂), 36.8 (C₁), 33.9 (C₄).

¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂) δ -16.7.

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ -133.1 (d, ³J_{FF} = 11.3 Hz, F_{ortho}), -163.5 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{para}), -167.5 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{meta}).

²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -16.9.

LIFDI(+) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₅H₂₇N₄Si⁺ = 291.20; beobachtet 291.19.

Ferrocenyl(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silyl B(C₆F₅)₄ [4]


Durchführung:

24.7.0 mg ($1.47 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **[1]**(B(C₆F₅)₄)₂ werden in 0.50 mL Dichlormethan-*d*₂ suspendiert. 5.45 mg ($2.94 \cdot 10^{-5}$ mmol, 2.00 Äq.) Ferrocen werden zu der farblosen Lösung gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich orange und wird über Nacht bei RT gerührt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen vollständigen Umsatz von Ferrocen. Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan führt nach 12 h zur Bildung gelber Kristalle der Zielverbindung.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.66 (t, 2H, H₃), 4.45 (s, 1H, H₂), 4.27 (s, 5H, H₅), 4.22 (t, 2H, H₄) 2.77 (s, 18H, H_{1,2}).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 75.1 (C₃), 74.5 (C₄), 69.9 (C₅), 55.6 (C_q), 38.6 (C_{1,2}).

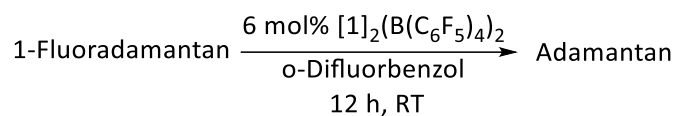
¹¹B-NMR (129 MHz, CD₂Cl₂) δ -16.7 (s).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂) δ -133.1 (d, ³J_{FF} = 11.3 Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{para}), -167.5 (t, ³J_{FF} = 21.7 Hz, F_{meta}).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -11.7.

LIFDI(+) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₆H₂₈FeN₃Si⁺ = 346.14; beobachtet 346.12.

Katalytische Umsetzung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan



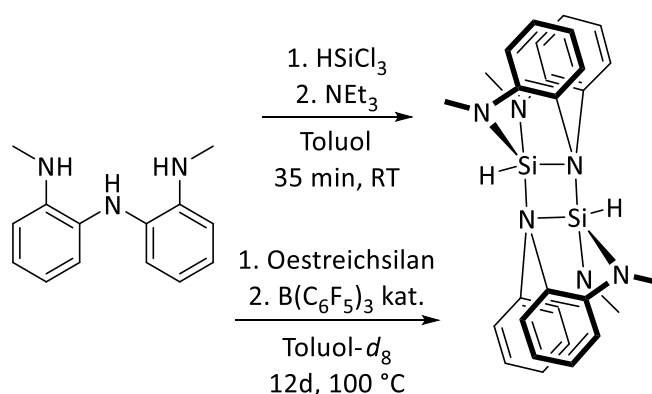
Durchführung:

8.50 mg ($5.51 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) 1-Fluoradamantan und 9.50 mg ($8.17 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.40 Äq.) Et_3SiH werden in 0.50 mL *o*-Difluorbenzol gelöst. 5.60 mg ($3.33 \cdot 10^{-6}$ mmol, 6.00 mol%) **[1]** $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ werden zum Reaktionsgemisch gegeben. 50 % Umsetzung von 1-Fluoradamantan zu Adamantan können nach 30 min mittels ^{19}F -NMR-Signalintegration vs. Et_3SiF (Lösungsmittelsignal als interner Standard) festgestellt werden. Es erfolgt vollständiger Umsatz zu Adamantan in weniger als 12 h.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ 3.79 (s, 1H, Et_3SiH), 2.71 (s, NMe_2), 1.88 (bs, 4H, Ad), 1.81 (bs, 12H, Ad), 1.04 (m, 28H, Et_3SiH und Et_3SiF), 0.68 (m, 19H, Et_3SiH und Et_3SiF).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ -132.4 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.8 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}), 175.7 (Et_3SiF).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, *o*-Difluorbenzol) δ 32.7 (Et_3SiF), 0.0 (Et_3SiH).

Me₂NNN-Si-H [5]Durchführung:

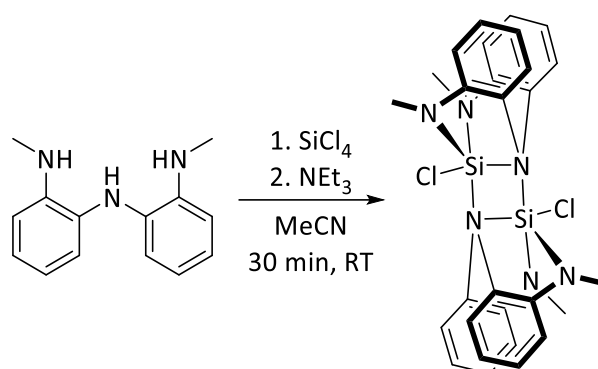
- a) 685 mg (2.89 mmol, 1.00 Äq.) **L1** werden in Toluol gelöst. 395 mg (2.91 mmol, 1.00 Äq.) Trichlorsilan werden bei Raumtemperatur hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 min gerührt. 885 mg (8.75 mmol, 3.00 Äq.) Triethylamin werden hinzugegeben und die Reaktion für weitere 20 min gerührt. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit kleinen Mengen Toluol extrahiert. 298 mg (1.24 mmol, 43 %) des reinen Produkts werden in Form eines farblosen Pulvers erhalten. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer -35 °C kalten, gesättigten Toluollösung erhalten werden.
- b) In der Glovebox werden 11.7 mg Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan (46.5 µmol, 1.00 Äq.) und 1.10 mg B(C₆F₅)₃ (2.20 µmol, 0.05 Äq.) in 0.25 mL Toluol-*d*₈ gelöst. Nach 30 min werden 10.5 mg **L1** (46.5 µmol, 1.00 Äq.) gelöst in 0.25 mL Toluol-*d*₈ zugegeben. Die Reaktionslösung wird für zwölf Tage auf 100 °C erhitzt, bis die Reaktion vollständigen Umsatz zeigt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 2.40 (s, 6H, CH₃), 4.70 (s, 1H, Si-H), 6.40 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, H_{arom}), 6.72 (t, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, H_{arom}), 7.03 (t, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, H_{arom}), 7.60 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.1 Hz, H_{arom}).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 146.4 (C_{quart.}), 134.6 (C_{quart.}), 127.0 (C_{arom}), 121.5 (C_{arom}), 116.9 (C_{arom}), 109.8 (C_{arom}), 31.0 (CH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -61.0.

MS (LIFDI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₄H₁₅N₃Si = 253.1; beobachtet: 253.1. Berechnet für C₂₈H₃₀N₆Si₂ = 505.75; beobachtet 506.17.

Me₂NNN-Si-Cl [8]Durchführung:

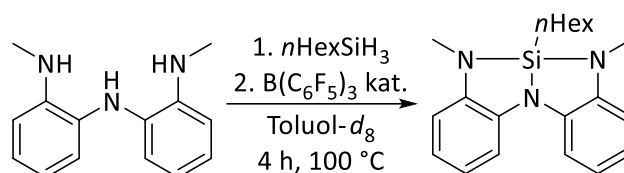
407 mg (1.79 mmol, 1.00 Äq.) **L1** werden in 20.0 mL MeCN gelöst. 305 mg (1.79 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan werden zur roten Lösung gegeben, die sich daraufhin hellblau färbt. Nach der Zugabe von 730 mg (7.16 mmol, 4.00 Äq.) Triethylamin färbt sich die Lösung wieder rot. Lagerung bei Raumtemperatur für 30 min führt zur Kristallisation des Nebenprodukts NEt₃HCl in Form farbloser Nadeln. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit kleinen Mengen Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 343 mg (1.20 mmol, 68 %) des reinen Produkts werden in Form eines hellbeigen Pulvers erhalten. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer mit *n*-Pentan überschichteten, -35 °C kalten Toluollösung erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.69 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H_{arom}), 6.82 (dt, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H_{arom}), 7.60 (dt, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H_{arom}), 6.24 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H_{arom}), 2.68 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 146.2 (C_{quart.}), 132.2 (C_{quart.}), 128.0 (C_{arom.}), 124.0 (C_{arom.}), 118.0 (C_{arom.}), 111.5 (C_{arom.}), 34.4 (CH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -80.2.

MS (ESI+) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₈H₂₃ClN₅Si = 372.14; beobachtet: 372.28 [M+2MeCN+3H⁺].

Me₂NNN-Si-*n*Hex [10]

Durchführung:

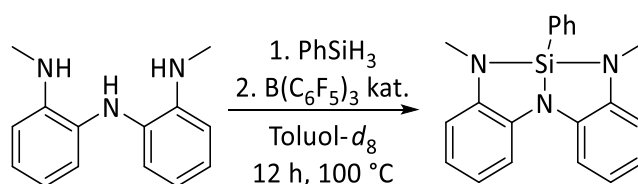
16.0 mg *n*-Hexylsilan (138 μmol, 1.60 Äq.) werden zu einer Lösung von B(C₆F₅)₃ in Toluol-*d*₈ (3.00 mg/mL, 0.88 μmol, 0.02 Äq.) gegeben. Nach 30 min werden 10 mg **L1** (44.0 μmol, 1.00 Äq.) in 0.25 mL Toluol-*d*₈ hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wird für 4 h auf 100 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand wird in 0.3 mL *n*-Hexan gelöst. Nach Phasentrennung wird das Lösungsmittel der Hexanphase entfernt und das gewünschte Produkt bleibt als orangefarbenes Öl zurück (12.0 mg, 35.6 μmol, 81 %).

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ 7.46 (dd, ³J_{HH} = 7.68 Hz, ⁴J = 1.25 Hz, 2H, H_{arom}), 6.99 (dt, ³J_{H-H} = 7.68 Hz, ⁴J_{HH} = 1.24 Hz, 2H, H_{arom}), 6.82 (dt, ³J_{HH} = 7.68 Hz, ⁴J_{HH} = 1.36 Hz, 2H, H_{arom}), 6.51 (dd, ³J_{HH} = 7.84 Hz, ⁴J_{HH} = 1.24 Hz, 2H, H_{arom}), 2.54 (s, 6H, CH₃), 1.20 – 1.06 (m, 8H, CH₂), 0.82-0.76 (m, 5H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, Toluol-*d*₈) δ 143.1 (C_{quart.}), 138.9 (C_{quart.}), 122.6 (C_{arom}), 118.0 (C_{arom}), 117.1 (C_{arom}), 107.7 (C_{arom}), 32.2 (CH₂), 31.3 (CH₂), 28.4 (CH₂), 22.3 (CH₂), 22.0 (CH₂), 13.7 (CH₃), 11.7 (CH₂).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ 9.76.

MS (LIFDI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet C₂₀H₂₇N₃Si = 337.20; beobachtet 337.2.

Me₂NNN-Si-Ph [11]Durchführung:

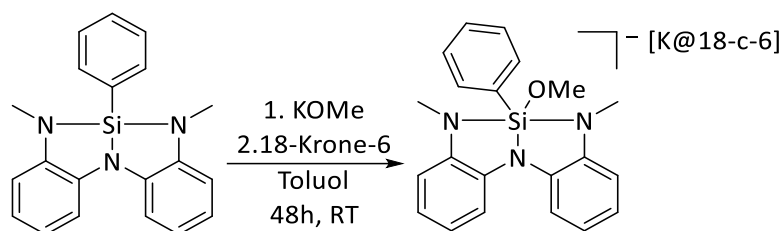
480 mg (4.40 mmol, 1.00 Äq.) PhSiH₃ und 45.1 mg B(C₆F₅)₃ (476 μmol, 0.02 Äq.) werden in 20.0 mL Toluol gelöst. Nach 1 h werden 1.00 g (440 μmol, 1.00 Äq.) **L1** in 20.0 mL Toluol hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird aus Et₂O umkristallisiert und das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten (343 mg (1.20 mmol, 68 %). Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten, -35 °C kalten Et₂O-Lösung erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ 7.44 (dd, ³J_{HH} = 8.09 Hz, ⁴J_{HH} = 1.28 Hz, 2H, H_{arom}), 7.28 (m, 2H, H_{arom}), 7.15-7.07 (m, 2H), 7.07-7.01 (m, 3H, H_{arom}), 6.85 (dt, ³J_{H-H} = 8.09 Hz, ⁴J_{HH} = 1.44 Hz, 2H, H_{arom}), 6.54 (dd, ³J_{HH} = 8.09 Hz, ³J_{HH} = 1.25 Hz, 2H, H_{arom}), 2.68 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, Toluol-*d*₈) δ 143.5 (C_q), 139.2 (C_q), 137.2 (C_{arom}), 132.1 (C_q), 122.9 (C_{arom}), 118.8 (C_{arom}), 117.5 (C_{arom}), 108.4 (C_{arom}), 29.7 (CH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ -3.42.

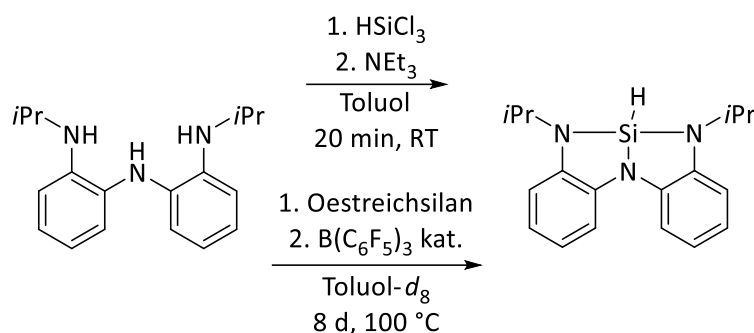
MS (LIFDI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₈H₂₃ClN₅Si = C₂₀H₁₉N₃Si = 329.13; beobachtet 329.2.

Me₂NNN-Si-Ph(OMe) [K@18-Krone-6]Durchführung:

1.06 mg KOMe (15.2 μmol , 1.00 Äq.) und 5.00 mg (15.2 μmol , 1.00 Äq.) **[11]** sowie 4.01 mg 18-Krone-6 (15.2 μmol , 1.00 Äq.) werden in 0.5 mL C₆D₆ gelöst und für 48 h bei RT gerührt. Daraufhin fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Die Aufnahme des Rohprodukts in Dichlormethan und Überschichtung mit *n*-Hexan führt zur Bildung farbloser, zur Messung geeigneter Einkristalle der Verbindung. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.44 (dd, ³J_{H-H} = 8.09 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.28 Hz, 1H, H_{arom}), 7.41 (m, 2H, H_{arom}), 7.33 (d, ³J_{H-H} = 2H, H_{arom}), 7.15 (m, 2H), 6.74 (t, ³J_{H-H} = 8.09 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.44 Hz, 2H, H_{arom}), 6.47 (d, ³J_{H-H} = 8.09 Hz, 2H, H_{arom}), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 1.40 (s, 6H, NMe).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -96.6.

*i*PrNNN-Si-H [6] (Monomer)Durchführung:

a) 500 mg **L2** (1.76 mmol, 1.00 Äq.), 178 µL Trichlorsilan (1.76 mmol, 1.00 Äq.) und 758 µL Triethylamin (5.47 mmol, 3.10 Äq.) werden in 20.0 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 20 min gerührt und der entstehende, farblose Feststoff wird durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das gewünschte Produkt mit kleinen Mengen Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Farblose Kristalle des gewünschten Produkts können aus einer gesättigten Toluollösung bei -35 °C erhalten werden (183 mg, 0.62 mmol, 35 %).

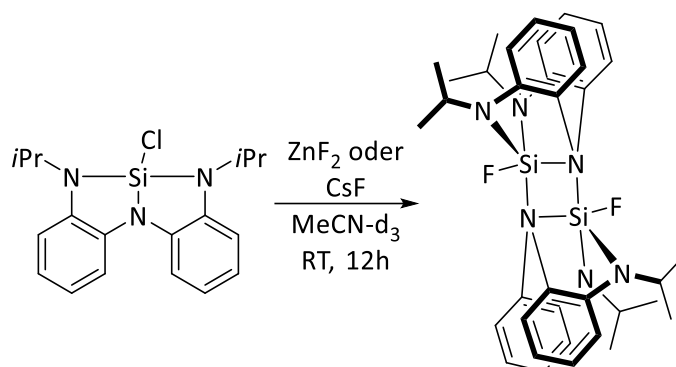
b) **L2** (5.00 mg, 17.6 µmol, 1.00 Äq.), Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan (4.70 mg, 17.6 µmol, 1.00 Äq.) und B(C₆F₅)₃ (181 µg, 353 nmol, 0.02 Äq.) werden in C₆D₆ (0.50 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 22 h auf 70 °C erhitzt und das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird in 0.50 mL Toluol-*d*₈ gelöst. Die Reaktionslösung wird für 60 h auf 100 °C erhitzt. Tri(cyclohexa-2,5-dien-1-yl)silan (1.50 mg, 5.28 µmol, 0.30 Äq.) wird hinzugegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf 100 °C erhitzt. Nach weiteren 7 Tagen bei RT ist die Reaktion vollständig.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.43 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H_{arom}), 6.93 (td, ³J_{HH} = 7.7, 2H, H_{arom}), 6.75 (td, ³J_{HH} = 7.7, 2H, H_{arom}), 6.68 (d, ³J_{HH} = 7.7, 2H, H_{arom}), 6.37 (s, 1H, Si-H), 3.94 (sep, 2H, *i*Pr-CH), 1.48 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 12H, *i*Pr-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 141.6 (C_q), 138.9 (C_q), 125.5 (C_{arom}), 117.9 (C_{arom}), 116.6 (C_{arom}), 109.9 (C_{arom}), 45.0 (*i*Pr-CH), 23.1 (*i*Pr-CH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -14.7.

MS (LIFDI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet C₁₈H₂₃N₃Si = 309.17; beobachtet 309.2.

$i\text{Pr}$ NNN-Si-F [16]Durchführung:

7.00 mg $i\text{Pr}$ NNN-Si-Cl ($2.23 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) und 5.90 mg ZnF_2 ($2.51 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.10 Äq.) werden in 0.50 mL $\text{MeCN-}d_3$ suspendiert. Die bräunliche Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und verfärbt sich blass violett. Kristalle des gewünschten Produkts können direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. In Lösung liegen die monomere und die dimere Form im Gleichgewicht vor. Das Produkt kann ebenfalls durch die Zugabe von 1.00 Äq. CsF statt ZnF_2 erhalten werden. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Dimer:

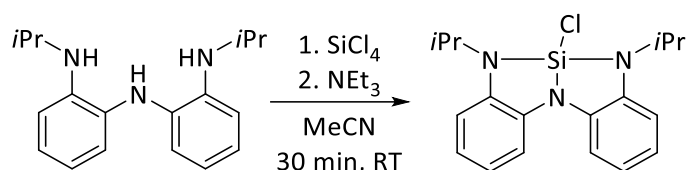
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ 7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.94 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2H, H_{arom}), 6.80 (überlagert, 2H, H_{arom}), 6.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 2H, H_{arom}), 3.82 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8): δ -28.7

Monomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ 7.38 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.94 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, 2H, H_{arom}), 6.78 (überlagert, 2H, H_{arom}), 6.78 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, 2H, H_{arom}), 6.51 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz 2H, H_{arom}) 3.63 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 12H, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8): δ -94.4.

*i*Pr NNN-Si-Cl [9]Durchführung:

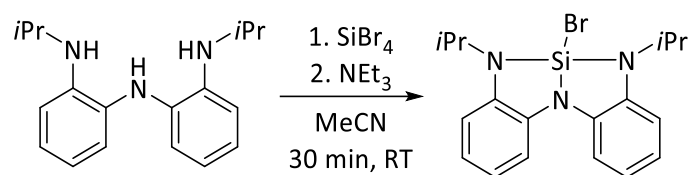
486 mg (1.71 mmol, 1.00 Äq.) **L2** werden in 12.0 mL Acetonitril gelöst. 294 mg (1.71 mmol, 1.00 Äq.) Tetrachlorsilan werden zu der braunen Lösung gegeben und für 15 min gerührt. 687 mg Triethylamin (6.80 mmol, 4.00 Äq.) werden bei Raumtemperatur zur Reaktionsmischung gegeben. Das Nebenprodukt NEt_3HCl scheidet sich in Form farbloser Nadeln aus der Lösung ab und wird abfiltriert. Nach 30 min werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt 3x mit je 5.00 mL Et_2O extrahiert. Die Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird als grünliches Pulver erhalten (363 mg, 1.06 mmol, 62 %). Farblose Kristalle des gewünschten Produkts können aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.47 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, H_{arom}), 6.98 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, H_{arom}), 6.83 (m, überlagert, 4H, H_{arom}), 4.01 (sep, 2H, *i*Pr-CH), 1.50 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, *i*Pr- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 140.4 (C_q), 136.9 (C_q), 122.6 (C_{arom}), 118.5 (C_{arom}), 116.9, 111.0 (C_{arom}), 45.5 ($\text{C}_{\text{iPr-CH}}$), 22.5 ($\text{C}_{\text{iPr-CH}_3}$), 20.9 ($\text{C}_{\text{iPr-CH}_3}$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}\text{-HMBC-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -14.8.

MS (ESI+) $\frac{m}{z}$ berechnet $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{Si}$ 343.13, beobachtet 344.24 [$\text{M}+\text{H}^+$].

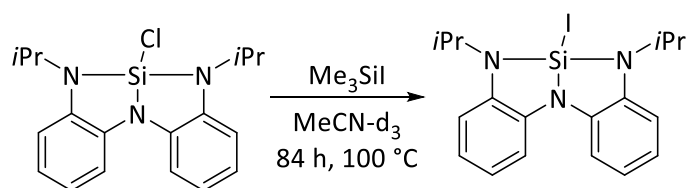
$i\text{Pr}$ NNN-Si-Br [13]Durchführung:

8.8 mg ($3.11 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **L2** werden in 0.50 mL Acetonitril gelöst. 13.2 mg (3.79 mmol, 1.20 Äq.) SiBr_4 werden hinzugegeben und es entsteht eine grünliche Lösung. Nach 30 min werden 11.2 mg Triethylamin ($1.11 \cdot 10^{-4}$ mmol, 3.50 Äq.) bei Raumtemperatur zur Reaktionsmischung gegeben. Nach 30 min werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt 3x mit je 1.00 mL Et_2O extrahiert. Die Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird als hellbeiges Pulver erhalten (7.0 mg, $1.87 \cdot 10^{-5}$ mmol, 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$) δ 7.49 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.97 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.82 (dt, 2H, H_{arom}), 4.09 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.53 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 122.3 (C_q), 118.2 (C_q), 116.5 (C_{arom}), 111.2 (C_{arom}), 45.1 ($\text{C}_{i\text{Pr-CH}}$), 22.0 ($\text{C}_{i\text{Pr-CH}_3}$), 19.9 ($\text{C}_{i\text{Pr-CH}_3}$).

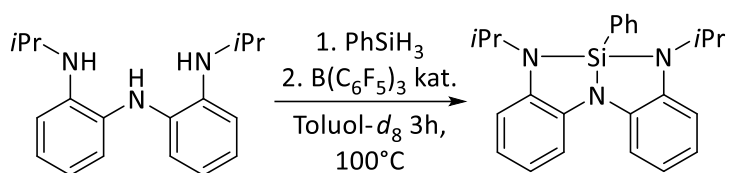
$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -21.5.

$i\text{Pr}$ NNN-Si-I [14]Durchführung:

7.30 mg **[9]** ($2.33 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) und 5.30 mg Me_3SiI ($2.64 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.20 Äq.) werden in 0.50 mL Toluol- d_8 gelöst. Die gelbliche Suspension wird für 72 h auf 100 °C erhitzt und daraufhin von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 0.50 mL Toluol- d_8 aufgenommen und die Lösung mit 27.0 mg Me_3SiI ($1.34 \cdot 10^{-4}$ mmol, 5.50 Äq.) versetzt und erneut für 12 h auf 100 °C erhitzt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Überschüssiges Me_3SiI , das Nebenprodukt Me_3SiCl sowie das Lösungsmittel können unter vermindertem Druck entfernt werden und das Produkt bleibt als bräunliches Öl zurück. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN-d_3) δ 7.32 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_{arom}), 6.88 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.76 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz 2H, H_{arom}), 6.60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz 2H, H_{arom}), 3.79 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.32 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, MeCN-d_3): δ -42.5.

$i\text{Pr}$ NNN-Si-Ph [12]

Durchführung:

8.00 mg ($7.08 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) PhSiH_3 und 2.00 mg $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($3.53 \cdot 10^{-6}$ mmol, 0.05 Äq.) werden in 0.50 mL Toluol- d_8 gelöst. Nach 30 min werden 20.0 mg ($7.08 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) **L2** in 0.10 mL Toluol- d_8 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h auf 100 °C erhitzt. Das gewünschte Produkt kristallisiert bei -35 °C direkt aus der Toluollösung quantitativ aus.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.11-6.98 (m, 2H, H_{arom}), 6.82 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.44$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.75 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.09$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.25$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.78 (sept, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.25 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) δ 136.0 (C_{arom}), 132.8 (C_q), 130.9 (C_{arom}), 128.8 (C_{arom}), 122.3 (C_{arom}), 118.2 (C_q), 117.6 (C_{arom}), 111.0 (C_{arom}), 45.0 ($\text{C}_{i\text{Pr-CH}}$), 22.2 ($\text{C}_{i\text{Pr-CH}_3}$).

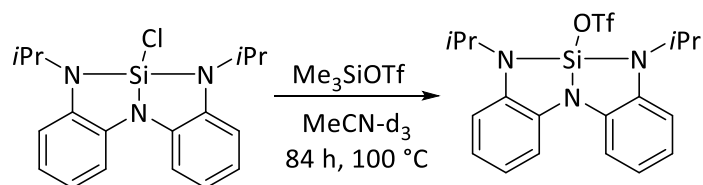
$^1\text{H}/^{29}\text{Si}\text{-HMBC-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8): δ -6.21.

MS (LIFDI(+)) $\frac{m}{z}$ berechnet $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si} = 385.59$; beobachtet 403.3 ($\text{M} + \text{H}_2\text{O}^+$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}$, $MW = 385.20$ g mol $^{-1}$):

ber.: C: 74.76 % H: 7.06 % N: 10.90 %

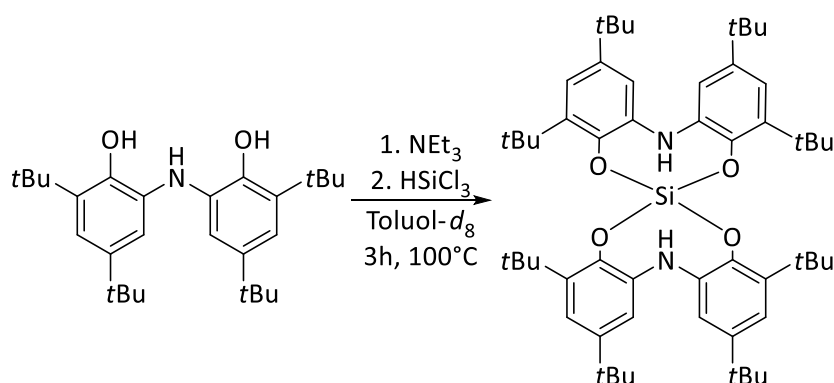
gef.: C: 74.74 % H: 7.13 % N: 11.25 %

*i*Pr NNN-Si-OTf [15]Durchführung:

7.30 mg **[9]** ($2.33 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.00 Äq.) und 5.30 mg $\text{Me}_3\text{Si-OTf}$ ($2.64 \cdot 10^{-5}$ mmol, 1.20 Äq.) werden in 0.50 mL Toluol- d_8 gelöst. Die gelbliche Suspension wird für 72 h auf 100 °C erhitzt und daraufhin von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in 0.50 mL Toluol- d_8 aufgenommen und die Lösung mit 27.0 mg Me_3SiOTf ($1.34 \cdot 10^{-4}$ mmol, 5.50 Äq.) versetzt und erneut für 12 h auf 100 °C erhitzt, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Überschüssiges Me_3SiOTf und das Nebenprodukt Me_3SiCl können unter vermindertem Druck entfernt werden. Eine Ausbeute des Produkts wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$) δ 7.56 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, H_{arom}), 6.98 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_{arom}), 6.91 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz 2H, H_{arom}), 6.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz 2H, H_{arom}), 4.01 (sep, 2H, *i*Pr-CH), 1.52 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, *i*Pr- CH_3).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMBC-NMR}$ (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$): δ -29.7.

Si(ON^HO)₂ [17]Durchführung:

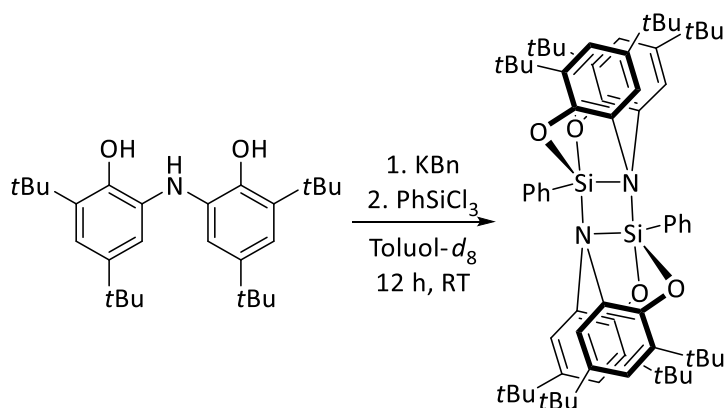
8.50 mg (0.02 mmol, 1.00 Äq.) H₃ONO werden mit 2.70 mg Trichlorsilan und einer katalytischen Menge Triethylamin in 0.50 mL Toluol-*d*₈ zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h auf 100 °C erhitzt. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen direkt aus der Reaktionslösung aus. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.25 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H_{arom}), 7.20 (s, 4H, H_{arom}), 7.14 (d, 2H, ³J_{H-H} = 2.2 Hz, H_{arom}), 5.63 (s, 2H, NH), 1.51 (s, 18H, H_{tBu}), 1.24 (s, 36 H, H_{tBu}), 1.03 (s, 18H, H_{tBu}).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 150.7 (C_q), 149.5 (C_q), 140.6 (C_q), 140.4 (C_q), 137.7 (C_q), 137.3 (C_q), 131.8 (C_q), 128.6 (C_q), 123.7 (C_{arom}), 122.6 (C_{arom}), 117.2 (C_{arom}), 116.9 (C_{arom}), 34.3 (C_{arom}), 34.3 (C_q), 34.7 (C_q), 34.9 (C_q), 31.6 (tBu-CH₃), 28.9 (tBu-CH₃), 28.2 (tBu-CH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.00.

MS (LIFDI) $\frac{m}{z}$ berechnet C₅₆H₈₂N₂O₄Si = 874.6; beobachtet 874.5.

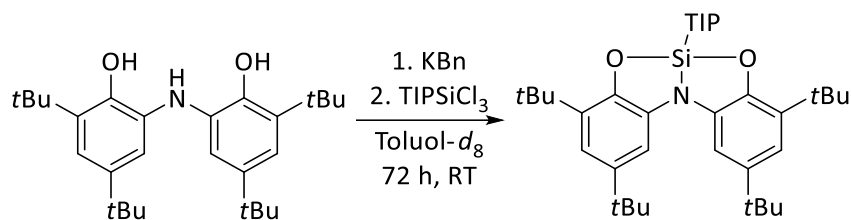
ONO-Si-Ph [18]Durchführung:

5.90 mg (0.01 mmol, 1.00 Äq.) H_3ONO und 5.30 mg (0.04 mmol, 2.94 Äq.) KBn werden in 0.50 mL Toluol- d_8 suspendiert. Nach 30 min im Ultraschallbad fällt ein gelber Feststoff aus der Lösung aus. 2.10 mg (0.01 mmol, 1.00 Äq.) PhSiCl_3 werden bei Raumtemperatur zum Reaktionsgemisch gegeben und die Lösung entfärbt sich zu schwachgelb unter simultaner Abscheidung von KCl. Die schlechte Löslichkeit der Verbindung in geläufigen Lösungsmitteln erschwert weitere spektroskopische Untersuchungen. Farblose Einkristalle der Verbindung, welche zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind, können direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden.

^{29}Si -HMBC-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ -66.5.

MS (EI+) $\frac{m}{z}$ berechnet $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}$ = 527.17; beobachtet 527.32.

ONO-Si-TIP [19]

Durchführung:

100 mg (0.02 mmol, 1.00 Äq.) H_3ONO werden mit 93.0 mg (0.06 mmol, 3.05 Äq.) KBn in 5.00 mL in Toluol- d_8 suspendiert. 79.0 mg (0.24 mmol, 1.00 Äq.) TIP-SiCl₃ werden zum Reaktionsgemisch gegeben. Die entstehende Lösung wird für 72 h gelagert, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit kleinen Mengen kaltem *n*-Hexan gewaschen. Das gewünschte Produkt kann als farbloser Feststoff erhalten werden. (106 mg, 0.16 mmol, 71 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.48 (*d*, 2H, ⁴*J*_{HH} = 2.54 Hz, H_{arom,ONO}), 7.10 (*s*, 2H, H_{TIP}), 6.98 (*d*, 2H, ⁴*J*_{HH} = 2.54 Hz, H_{arom,ONO}), 3.53 (*sep*, 2H, H_{iPr-CH}), 2.91 (*sep*, 1H, H_{iPr-CH}), 1.34 (*s*, 36H, *t*Bu), 1.28 (*d*, ³*J*_{HH} = 6.58 Hz, 12H, H_{iPrCH₃}), 1.26 (*d*, ³*J*_{HH} = 6.58 Hz, 6H, H_{iPrCH₃}).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ 154.3 (C_{arom}), 152.7 (C_{arom}), 145.8 (C_{arom}), 143.9 (C_{arom}), 139.3 (C_{arom}), 134.8 (C_{arom}), 123.7 (C_{arom}), 120.9 (C_{arom, TIP}), 117.6 (C_{arom, ONO}), 114.3 (C_{arom, ONO}), 35.8 (*i*PrCH), 34.2 (*i*PrCH), 34.1 (C_q), 34.1 (C_q), 31.0 (*t*Bu), 28.8 (*t*Bu), 24.2 (*i*PrCH₃), 23.0 (*i*PrCH₃).

¹H/²⁹Si-HMBC-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ -128.6.

MS (LIFDI) $\frac{m}{z}$ berechnet C₄₃H₆₃NO₂Si = 653.46; beobachtet 653.5.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, **2017**.
- [2] N. A. Figurowski, *Die Entdeckung Der Chemischen Elemente Und Der Ursprung Ihrer Namen*, **1981**.
- [3] J. W. Morgan, E. Anderst, *Physiol. Cladocera Second Ed.* **2017**, 77, 13–38.
- [4] “<https://www.mindat.org/min-3659.html>,” **2020**.
- [5] P. Neugebauer, B. Jaschke, U. Klingebiel, *Recent Developments in the Chemistry of Compounds with Silicon—Nitrogen Bonds*, **2003**.
- [6] S. Walter, U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 481–508.
- [7] R. Fessenden, J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 361–388.
- [8] U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, 6.
- [9] R. Odedra, C. Dong, S. Cembella, *Organometallic Compound and Method*, **2017**.
- [10] D. A. Fred Armitage, *Silicon-Heteroatom Bond Updat. from Chem. Funct. Groups* **2010**, 365–446.
- [11] H. Schmidbaur, Hubert; Schuh, *Z. Naturforsch.* **1990**, 1679.
- [12] J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16782–16785.
- [13] A. Simonneau, J. Friebel, M. Oestreich, *European J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 2077–2083.
- [14] N. Kramer, C. Jöst, A. Mackenroth, L. Greb, *Chem. A Eur. J.* **2017**, 23, 17764–17774.
- [15] K. Kraushaar, D. Schmidt, A. Schwarzer, E. Kroke, *Adv. Inorg. Chem.* **2014**, 66, 117–162.
- [16] H. Breederveld, *Silylcarbamate NL 258303* **1960**, 23.
- [17] G. Oertel, H. Holtschmidt, H. Malz, *DE 1157226* **1961**, Okt 28.
- [18] M. Mörtl, D. Knausz, Z. Kolos, L. Szakács, B. Csákvári, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 183–185.
- [19] M. T. Zoeckler, R. M. Laine, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2539–2543.
- [20] W. Fink, *Chemie der Si-N-Bindung* **1964**, 1433–1438.
- [21] R. H. Cragg, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 1964–1967.
- [22] R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, V. D. Mehta, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 9–26.
- [23] M. Herbig, U. Böhme, E. Kroke, *Inorganica Chim. Acta* **2018**, 473, 20–28.
- [24] D. L. J. Broere, R. Plessius, J. I. Van Der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6886–6915.
- [25] K. J. Blackmore, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5559–5561.
- [26] A. I. Nguyen, R. A. Zarkesh, D. C. Lacy, M. K. Thorson, A. F. Heyduk, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 166–189.
- [27] O. V. Kazarina, M. V. Moskalev, I. L. Fedushkin, *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 32–37.
- [28] T. J. Sherbow, C. R. Carr, T. Saisu, J. C. Fettinger, L. A. Berben, *Organometallics* **2016**, 35, 9–14.
- [29] O. T. Summerscales, T. W. Myers, L. A. Berben, *Organometallics* **2012**, 31, 3463–3465.

- [30] T. W. Myers, L. A. Berben, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11865–11867.
- [31] V. I. Minkin, R. M. Minyaev, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1247–1266.
- [32] G. . Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 210–217.
- [33] D. Nied, F. Breher, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3455–3466.
- [34] L. Yang, E. Ganz, Z. Chen, Z. Wang, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9468–9501.
- [35] L. Yang, E. Ganz, Z. Chen, Z. Wang, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9602–9637.
- [36] L. A. Meck, A. Y. Timoshkin, M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3942–3949.
- [37] L. A. Mück, A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 640–646.
- [38] M. El-Hamdi, M. Sola, J. Poater, A. Y. Timoshkin, *J. Comput.* **2016**, *37*, 1355–1362.
- [39] B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1439.
- [40] Y.N.Bubnov, M. E. Gurskii, D. G. Pershin, K.A.Lyssenko, M. Y. Antipin, *Russ.Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1771–1777.
- [41] H.Zhu, E. Y. X. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1481–1487.
- [42] S. A. Culley, A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1164–1165.
- [43] A. J. Arduengo, C. A. Stewart, F. Davidson, D. A. Dixon, J. Y. Becker, M. B. Mizen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 627–647.
- [44] A. J. Arduengo, C. A. Stewart, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1215–1237.
- [45] S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 486–501.
- [46] C. L. B. Macdonald, B.D.Ellis, A. a. Swidan, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2011**.
- [47] W. Zhao, S. M. McCarthy, T. Y. Lai, H. P. Yennawar, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17634–17644.
- [48] T. P. Robinson, D. M. De Rosa, S. Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 13758–13763.
- [49] G. Bettermann, A. J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 877–879.
- [50] M. Driess, N. Dona, K. Merz, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 5971–5976.
- [51] M. Driess, N. Muresan, K. Merz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 6738–6741.
- [52] D. G. Anderson, A. W. Duff, K. J. R. Goddard, H. Kraus, C. Kruger, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *9*, 107–108.
- [53] F. Lara-Ochoa, *Main Gr. Chem.* **1996**, *1*, 387.
- [54] J. M. Anglada, C. Bo, J. M. Bofill, R. Crehuet, J. M. Poblet, *Organometallics* **1999**, *18*, 5584–5593.
- [55] N. W. Mitzel, K. Vojinovic, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 5114–5125.
- [56] E.-Ui. Wirthwein, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chemie* **1979**, *18*, 553–554.
- [57] K. Yoshizawa, A. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *271*, 41–54.

- [58] M. B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E. U. Wüirthwein, J. B. Collins, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2263–2268.
- [59] A. J. Arduengo, D. A. Dixon, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6821–6823.
- [60] A. J. Arduengo, D. A. Dixon, D. C. Roe, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4437–4438.
- [61] W. J. Hehre, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [62] W. H. Stevenson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 309–310.
- [63] H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1979**, *18*, 551–553.
- [64] T. Müller, *Functional Molecular Silicon Compounds II Regular Oxidation States*, **2013**.
- [65] G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943–5957.
- [66] K. C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science (80-.)*. **2002**, *297*, 825–827.
- [67] Z. Rappoport, S. Patai, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Volume 2, Parts 1, 2, and 3*, **1989**.
- [68] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science (80-.)*. **1993**, *262*, 402–404.
- [69] J. B. Z. Y. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**.
- [70] T. Müller, *Struct Bond* **2014**, *155*, 107–162.
- [71] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [72] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [73] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1982**, *1*, 1705–1708.
- [74] W. S. Sheldrick, J. Y. Corey, Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Part I*, **1989**.
- [75] D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715–5720.
- [76] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [77] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 927–950.
- [78] L. Olsson, C. H. Ottosson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460–7479.
- [79] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383–384.
- [80] Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelínek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384–386.
- [81] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [82] C. Brelriere, F. Carre, R. Corriu, M. Wong, C. Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333–2334.
- [83] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.
- [84] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514–4519.
- [85] S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1989–2000.
- [86] H. Sakurai, *Chem Lett.* **1993**.
- [87] D. Cremer, L. Olsson, H. Ottosson, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**.

- [88] C. Maerker, J. Kapp, P. von Ragué Schleyer, *Organosilicon Chem. I From Mol. to Mater.* **2008**, 329–359.
- [89] J. A. A. McConnell, W. J. Schulz, J. B. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2482–2484.
- [90] J. B. Lambert, J. A. A. McConnell, W. Schilf, W. J. Schulz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 455–456.
- [91] G. K. Surva Prakash, S. Kevanivan, R. Aniszfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H. K. Choi, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123–5126.
- [92] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.
- [93] K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, *95*, 8249.
- [94] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [95] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science (80-.)*. **1993**, *260*, 1917–1918.
- [96] Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941.
- [97] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [98] U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chemie* **1957**, *69*, 783–783.
- [99] G. A. Olah, D. H. O'Brien, C. Y. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 701–706.
- [100] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.
- [101] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2009**, 2687–2694.
- [102] T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155–215.
- [103] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.
- [104] Y. Apeloig, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4647–4650.
- [105] U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Chem. - A Eur. J.* **1996**, *2*, 869–876.
- [106] A. H. Cowley, M. C. Cushner, P. E. Riley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 624–628.
- [107] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201.
- [108] J. A. A. McConnell, J. B. Lambert, W. J. Schulz, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201–2210.
- [109] S. Ishida, T. Nishinaga, R. West, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2005**, 778–780.
- [110] T. M. Annemarie Schäfer, André Schäfer, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9296–9303.
- [111] B. U. Kliebisch, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, **1986**, *98*, 15–16.
- [112] V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852–2853.
- [113] J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7867–7868.
- [114] C. Douvris, O. V Ozerov, *Science (80-.)*. **2008**, *321*, 1188–1190.
- [115] V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 3618–3628.
- [116] S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 52–59.

- [117] S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 52–59.
- [118] A. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 307–314.
- [119] G. A. Olah, T. Bach, G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3770–3771.
- [120] U. Frick, G. Simchen, *Synthesis (Stuttg.)* **1984**, *11*, 929–930.
- [121] G. A. Olah, T. Bach, G. K. Surya Prakash, *New J. Chem.* **1991**.
- [122] G. P. Sollott, W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5054–5056.
- [123] S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193.
- [124] S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.
- [125] L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5270–5272.
- [126] Y. Ma, B. Wang, L. Zhang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3663–3666.
- [127] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Company Book Department, New York, **1923**.
- [128] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.
- [129] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [130] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.
- [131] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [132] L. Greb, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 17881–17896.
- [133] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2009**, 7179–7188.
- [134] A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, P. N. Horton, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5921–5933.
- [135] K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron* **1990**, *9*, 257–263.
- [136] H. C. Marsmann, *29Si NMR*, **1999**.
- [137] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [138] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.
- [139] C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, *2*, 4991–4993.
- [140] L. Mei, J. M. Veleta, J. Bloch, H. J. Goodman, D. Pierce-navarro, T. L. Gianetti, **2020**, *1*.
- [141] C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, H. Scherer, C. Schulz, J. Warneke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 3536–3538.
- [142] M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [143] H. Kriegsmann, W. Förster, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1959**, 212–222.
- [144] N. Kramer, H. Wadepohl, L. Greb, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7764–7767.
- [145] “<https://docplayer.org/14615225-Relative-dielektrizitaetskonstante-e-r-dk-werte-von-fluessigen-und-festen-medien.html>,” **2020**.
- [146] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372.
- [147] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2519–2520.

- [148] X. Li, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1990**, *101*, 149–166.
- [149] K. Chandra Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080–1111.
- [150] K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12442–12444.
- [151] R. A. Musgrave, A. D. Russell, G. R. Whittell, M. F. Haddow, I. Manners, *Organometallics* **2015**, *34*, 897–907.
- [152] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, et al., *Synthesis (Stuttg.)*. **1982**, 1–26.
- [153] K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.
- [154] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 1575–1577.
- [155] H. Grosse-Ruyken, R. Kleesaat, **1958**, 537.
- [156] J. M. Kremsner, M. Rack, C. Pilgerb, C. O. Kappea, *BASF* **2009**.
- [157] W. B. Gerritsen, C. H. Buschmann, *Br. J. Ind. Med.* **1960**, *17*, 187 – 189.
- [158] K. N. Radhamani, D. K. Padma, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **1993**, *79*, 65–68.
- [159] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 31–35.
- [160] H. Sakurai, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons, **2001**, pp. 2–3.
- [161] C. chyi Shiau, T. L. Hwang, C. S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 31–39.
- [162] S. Spirk, F. Belaj, M. Nieger, H. Köfeler, G. N. Rechberger, R. Pietschnig, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 9521–9529.
- [163] H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060–3066.
- [164] R. A. Zarkesh, J. W. Ziller, A. F. Heyduk, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 4715–4718.
- [165] N. Hurkes, S. Spirk, F. Belaj, R. Pietschnig, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, *639*, 2631–2636.
- [166] V. D. Makhaev, A. N. Galiullin, E. E. Faingol'D, N. M. Bravaya, L. A. Petrova, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 651–656.
- [167] A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816–822.
- [168] D. Kost, I. Kalikhman, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 303–314.
- [169] B. Gostevskii, K. Ahear, A. Sivaramakrishna, G. Silbert, D. Stalke, N. Kocher, I. Kalikhman, D. Kost, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 1644–1645.
- [170] B. M. Kraft, W. W. Brennessel, A. E. Ryan, C. K. Benjamin, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2015**, *71*, 1531–1535.
- [171] B. Gostevskii, G. Silbert, K. Ahear, A. Sivaramakrishna, D. Stalke, S. Deuerlein, N. Kocher, M. G. Voronkov, I. Kalikhman, D. Kost, *Organometallics* **2005**, *24*, 2913–2920.
- [172] K. Lippe, D. Gerlach, E. Kroke, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, *28*, 621–629.
- [173] I. Kalikhman, B. Gostevskii, M. Botoshansky, M. Kaftory, C. A. Tessier, M. J. Panzner, W. J. Youngs, D. Kost, *Organometallics* **2006**, *25*, 1252–1258.
- [174] D. Kost, V. Kingston, B. Gostevskii, A. Ellern, D. Stalke, B. Walfort, I. Kalikhman, *Organometallics*

- 2002**, *21*, 2293–2305.
- [175] S. Muhammad, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, L. Male, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2011**, *30*, 564–571.
- [176] V. V. Negrebetsky, S. N. Tandura, Y. I. Baukov, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 21–51.
- [177] J. A. Barth, A. Von Liisungsmittel, T. Konzentration, **1996**, *622*, 57–66.
- [178] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1953–1961.
- [179] A. I. Boldyrev, X. Li, L. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39*, 3307–3310.
- [180] M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 9221–9224.
- [181] J. K. Puri, R. Singh, V. K. Chahal, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1791–1840.
- [182] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, *8*, 2772–2779.
- [183] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [184] M. Nakash, D. Gut, M. Goldvaser, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1023–1030.
- [185] M. Nakash, M. Goldvaser, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3436–3437.
- [186] H. Fleischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 393–404.
- [187] E. I. Davydova, A. Y. Timoshkin, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, G. Frenking, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *767*, 103–111.
- [188] A. Y. Timoshkin, E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, H. F. Schaefer, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *88*, 436–440.
- [189] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3195–3200.
- [190] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563–5568.
- [191] N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2004**, *630*, 1777–1793.
- [192] R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943–1960.
- [193] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314–7323.
- [194] J. Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328–337.
- [195] J. P. Gasparini, R. Gassend, J. C. Maire, *J. Organometallic Chem.* **1981**, *208*, 309–315.
- [196] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 201–205.
- [197] K. Huang, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 10532–10535.
- [198] J. L. Bréfort, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. W. C. Man, *Organometallics* **1990**, *9*, 2080–2085.
- [199] S. Shekar, S. N. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 556–564.
- [200] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.
- [201] J. Chojnowski, M. C. L., J. M. L., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 31–35.

- [202] R. Maskey, M. Schädler, C. Legler, L. Greb, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 1717–1720.
- [203] H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 171–174.
- [204] L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 1157–1162.
- [205] L. Greb, *Personal Note to Author*, **2016**.
- [206] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776.
- [207] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908–5912.
- [208] D. J. Parks, W. E. Piers, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.
- [209] M. Schütze, *Angew. Chemie* **2006**, *70*, 697–699.
- [210] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [211] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [212] “<http://www.eprsimulator.org/>,” **2020**.
- [213] “Bruker OPUS IR Software,” **2020**.
- [214] *DENZO-SMN* **1998**.
- [215] G. M. Sheldrick, **2017**.
- [216] G. M. Sheldrick, *Progr. Cryst. Struct. Refinement* **1997**.
- [217] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [218] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [219] G. H. L. Zolnai, *XPMA* **1994**.
- [220] K. Brandenburg, *Diam. Version 3.0 Cryst. Impact GbR* **2004**.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

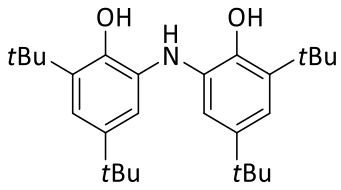
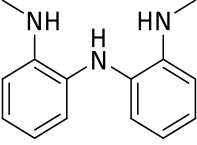
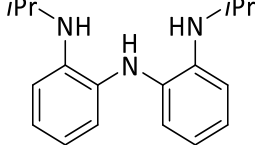
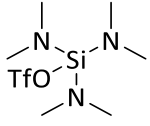
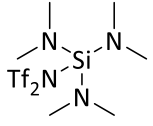
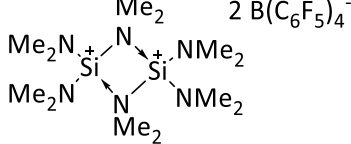
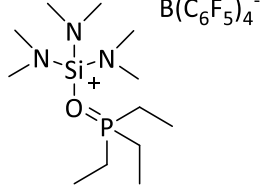
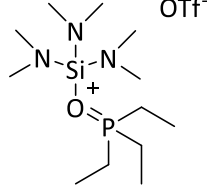
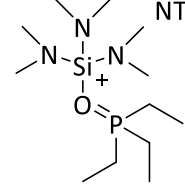
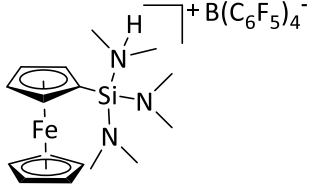
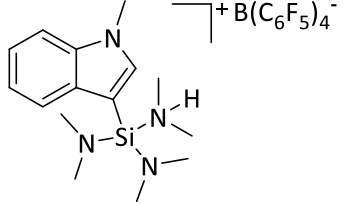
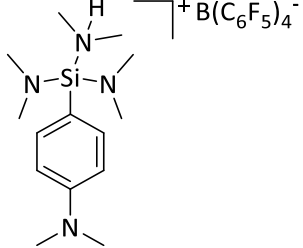
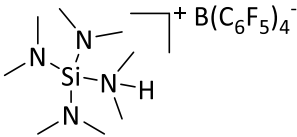
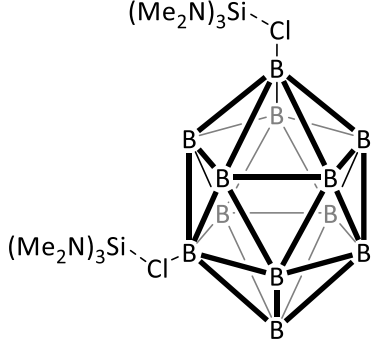
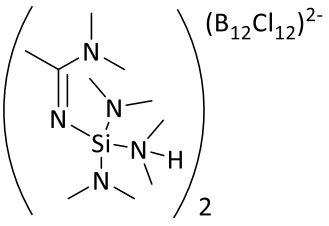
AdF	1-Fluoradamantan
Allyl	2-Propenyl-
BCF	Tris(pentafluorophenyl)boran
BCP	<i>bond critical point</i>
BCS	Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion
COSMO	<i>Conductor-like screening model</i>
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
DCB	Dichlorbenzol
DFB	Difluorbenzol
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>Distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DIP	Diisopropylphenyl
DMA	Dimethylamino
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDA	<i>Energy Decomposition Analysis</i>
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR / EPR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
ETS-NOCV	<i>Extended Transition State kombiniert mit Natural Orbitals for Chemical Valence</i>
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
FD	<i>Field desorption</i>
FIA	Fluoridionenaffinität
FT	Fourier Transformation
HIA	Hydridionenaffinität
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	höchstes besetztes MO (engl.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HSAB	<i>Pearsons principle of hard and soft Lewis acids and bases</i>
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
IGLO	<i>individual gauge for localized orbitals</i>
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarotstrahlung (ca. 780 nm bis 1 mm)

LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionisation</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes MO (engl.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	Mesityl
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
MS	Massenspektrometrie
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NCI	<i>non-covalent-interactions</i>
Nit	Nitril
NMR	Kernresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NTf ₂	Bistriflimid
OMe	Methoxy
OTf	Triflat
Ph	Phenyl
Py	Pyridyl
QTAIM	<i>quantum theory of atoms in molecules</i>
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> Bu	Tertbutyl
TIP	Triisopropylphenyl
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turnovernumber
Trityl	Triphenylmethyl
UV	Ultraviolettstrahlung (ca. 10 bis 380 nm)
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts (ca. 380 bis 780 nm, engl.: <i>visible</i>)
VSEPR	Valence shell electron pair repulsion
VT	<i>Variable temperature</i>
WCA	<i>weakly coordinating anion</i>

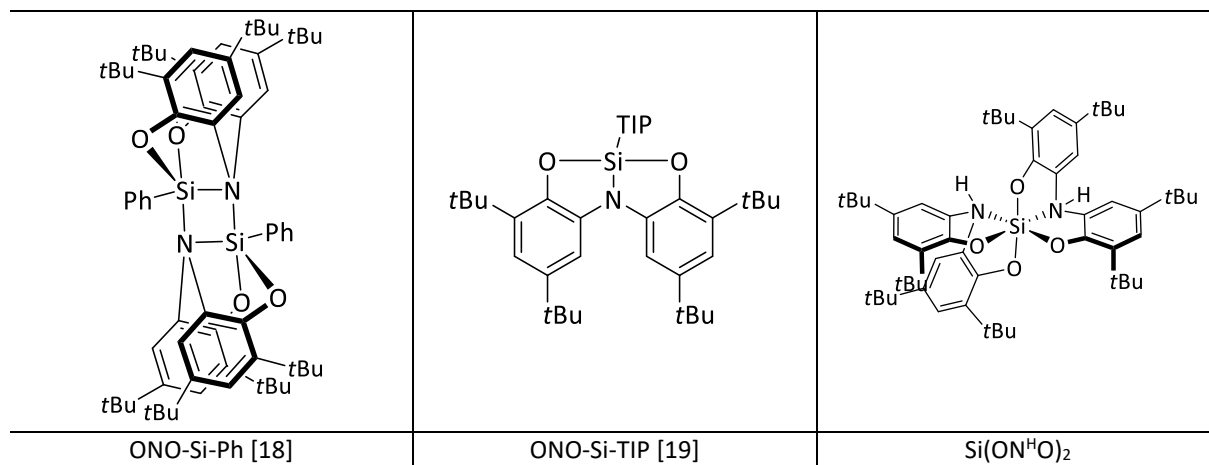
7.2 Symbolverzeichnis

\angle	Winkel zwischen zwei Ebenen in $^{\circ}$
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius – Einheit der Temperatur
\AA	Ångström ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) – Einheit der Länge
cm^{-1}	„Wellenzahl“ oder auch Kayser – Einheit der Energie
$E_{1/2}$	Halbwertspotential eines Redoxprozesses in V
E_{ox}	Potential eines Oxidationsprozesses in V
E_{red}	Potential eines Reduktionsprozesses in V
eV	Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1.6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ J}$) – Einheit der Energie
g	Landé-Faktor, auch gyromagnetischer Faktor oder kurz g -Faktor
G	Gauß – Einheit der magnetischen Flussdichte B (CGS-System)
J_{A-B}	Magnetische Kopplungskonstante zwischen den Kernen A und B
K	Kelvin – SI-Basiseinheit der Temperatur
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis in der Massenspektroskopie
mg	Milligramm – Einheit der Masse
Mol	Mol – SI-Basiseinheit der Stoffmenge
${}^n J_{A,B}$	Kopplungskonstante (NMR) in Hz zwischen den Kernen A und B
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) – Einheit der Länge
ppm	Teile von einer Millionen, Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>)
T	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ oder Kelvin
T	Tesla – Einheit der magnetischen Flussdichte \vec{B}
V	Volt – Einheit der Spannung
δ	Chemische Verschiebung in ppm
ϵ	Molarer Extinktionskoeffizient in $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
ϵ_r	Relative Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge in nm
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1} – Energie

7.3 Verbindungsverzeichnis

		
H ₃ ONO / L3	MeH ₃ NNN / L1	ⁱ PrH ₃ NNN / L2
		
(Me ₂ N) ₃ SiOTf	(Me ₂ N) ₃ SiNTf ₂	[1](B(C ₆ F ₅) ₄) ₂
		
([1]*OPET ₃)B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	([1]*OPET ₃)OTf	([1]*OPET ₃)NTf ₂
		
[4]	[3]	[2]
		
([1]*HNMe ₂)B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	2[1](B ₁₂ Cl ₁₂)	2([1]*HNMe ₂)(B ₁₂ Cl ₁₂) ²⁻

MeNNN-Si-H [5]	MeNNN-Si-Cl [8]	MeNNN-Si-nHex [10]
MeNNN-Si-Ph [11]	MeNNN-Si-Ph(OMe) [18-c-6]	
iPrNNN-Si-H [6]	iPrNNN-Si-F [16]	iPrNNN-Si-Cl [9]
iPrNNN-Si-Br [13]	iPrNNN-Si-I [14]	iPrNNN-Si-OTf [15]
iPrNNN-Si(OPEt ₃) ₂ Br		



7.4 NMR-Spektroskopischer Anhang

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ (^{19}F)	δ (^{11}B)	δ (^{31}P)
$^{\text{Me}}\text{H}_3\text{NNN}$ (L1)	7.08-6.97 (m, 2H), 6.75-6.66 (m, 6H), 4.87 (br s, 1H), 3.72 (br s, 2H), 2.87 (s, 6H) CDCl_3	-	-	-	-
$^{\text{iPr}}\text{H}_3\text{NNN}$ (L2)	7.02-6.94 (m, 2H), 6.76-6.62 (m, 6H), 4.92 (br s, 1H), 3.64 (sept., $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 3.63 (br s, 2H), 1.19 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 12H) CDCl_3	-	-	-	-
H_3ONO (L3)	6.99 (bs, 2H, CH_d), 6.69 (bs, 2H, CH_c), 5.56 (bs, 2H, OH_e), 1.43 (s, 18H, tBu_a), 1.19 (s, 18H, tBu_b) CD_2Cl_2	-	-	-	-
TIP-SiCl ₃	7.19 (s, 2H, H_{arom}), 3.73 – 3.93 (sept, 2H, iPr-CH), 2.85 – 3.02 (sept, 1H, iPr-CH), 1.28 – 1.34 (m, 18H, iPr-CH_3) CD_2Cl_2	-4.15 CD_2Cl_2	-	-	-
Oestreichsilan	5.82-5.75 (m, 6H, H_{Cy}), 5.54- 5.47 (m, 6H, H_{Cy}), 3.90 (q, $^3J =$ 1.6 Hz, 1H, SiH), 2.82-2.70 (m, 3H, H_{Cy}), 2.65-2.56 (m, 6H, H_{Cy}) C_6D_6	-3.8	-	-	-
$\text{Na B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	-	-	-133.6 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.2 (t, $^3J_{\text{FF}} =$ 21.7 Hz, F_{para}), -167.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD_2Cl_2	-16.7 CD_2Cl_2	-
$(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	8.29 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.88 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H_{arom}) CD_2Cl_2	-	-133.0 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, $^3J_{\text{FF}} =$ 21.7 Hz, F_{para}), -167.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD_2Cl_2	-16.7 CD_2Cl_2	-

Anhang

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ (^{19}F)	δ (^{11}B)	δ (^{31}P)
$(\text{Ph}_3\text{C})_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$	8.29 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_{arom}), 7.92 (t, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_{arom}), 7.71 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, H_{arom}) CD_2Cl_2	-	-	-12.7 CD_2Cl_2	-
$[\text{1}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$	3.67 (s, 6H, verbrückend $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (s, 12H, terminal $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) <i>o</i> -Difluorbenzol	-30.6 <i>o</i> -Difluorbenzol	-132.5 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, 2F, F_{ortho}), -163.7 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 1F, F_{para}), -167.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, 2F, F_{meta}) <i>o</i> -Difluorbenzol	-16.2 <i>o</i> -Difluorbenzol	-
$([\text{1}]^*\text{OPeT}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	2.49 (s, 18 H, H_1), 2.13 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 6H, H_2), 1.29 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz, 9H, H_3) CD_2Cl_2	-44.8 CD_2Cl_2	-133.1 (d, 2F, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, 1F, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, 2F, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD_2Cl_2	-16.7 CD_2Cl_2	85.2 CD_2Cl_2
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOTf}$	2.29 (s, 18 H, <i>NMe</i>) Toluol- d_8	-43.2 Toluol- d_8	-77.5 (OTf) Toluol- d_8	-	-
$([\text{1}]^*\text{OPeT}_3)\text{OTf}$	2.26 (s, 18 H, H_1), 1.18 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, 6H, H_2), 0.88 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz, 9H, H_3) Toluol- d_8	-46.7 Toluol- d_8	-77.9 (OTf) Toluol- d_8	-	89.9 Toluol- d_8
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNTf}_2$	2.30 (s, 18 H, <i>NMe</i>) Toluol- d_8	-42.9 Toluol- d_8	-77.5 Toluol- d_8	-	-
$([\text{1}]^*\text{OPeT}_3)\text{NTf}_2$	2.4 (bs, 18 H, <i>NMe</i>) Toluol- d_8	-46.8 Toluol- d_8	-77.8 (OTf) Toluol- d_8	-	89.0 Toluol- d_8

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ ^{19}F	δ ^{11}B	δ ^{31}P
[2]	7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, 2H, H_1), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.18$ Hz, 2H, H_2), 3.02 (s, 6H, H_3), 2.83 (bs, 6H, H_5), 2.71 (s, 12H, H_4) CD ₂ Cl ₂	-15.5 CD ₂ Cl ₂	-133.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD ₂ Cl ₂	-16.7 CD ₂ Cl ₂	-
[3]	7.49 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, $H_{8,5}$), 7.39 (s, 1H, H_3), 7.38 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_7), 7.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_6), 4.45 (bs, 1H, NH), 3.88 (s, 3H, H_4), 2.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 6H, H_2), 2.75 (s, 12H, H_1) CD ₂ Cl ₂	-16.9 CD ₂ Cl ₂	-133.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD ₂ Cl ₂	-16.7 CD ₂ Cl ₂	-
[4]	4.66 (t, 2H, H_3), 4.45 (s, 1H, H_2), 4.27 (s, 5H, H_5), 4.22 (t, 2H, H_4), 2.77 (s, 18H, $H_{1,2}$) CD ₂ Cl ₂	-11.7 CD ₂ Cl ₂	-133.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, F_{ortho}), -163.7 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{para}), -167.5 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21.7$ Hz, F_{meta}) CD ₂ Cl ₂	-16.7 (s) CD ₂ Cl ₂	-
^{Me} NNN-Si-H [5]	2.40 (s, 6H, CH_3), 4.70 (s, 1H, Si-H), 6.40 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.72 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 7.03 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 7.60 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, H_{arom}) CD ₂ Cl ₂	-61.0 CD ₂ Cl ₂	-	-	-
^{Me} NNN-Si-Cl [8]	7.69 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 6.82 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 7.60 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 6.24 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{arom}), 2.68 (s, 6H, CH_3) CD ₂ Cl ₂	-80.2 CD ₂ Cl ₂	-	-	-

Anhang

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ ^{19}F	δ ^{11}B	δ ^{31}P
$\text{Me}^{\text{e}}\text{NNN-Si-}n\text{Hex}$ [10]	7.46 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.68$ Hz, $^4J=1.25$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.99 (dt, $^3J_{\text{H-H}}=7.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.24$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.82(dt, $^3J_{\text{HH}}=7.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.36$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.51 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.84$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.24$ Hz, 2H, H_{arom}), 2.54 (s, 6H, CH_3), 1.20 – 1.06 (m, 8H, CH_2), 0.82-0.76 (m, 5H, CH_3) Toluol- d_8	9.76 Toluol- d_8	-	-	-
$\text{Me}^{\text{e}}\text{NNN-Si-Ph}$ [11]	7.44 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.09$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.28$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.28 (m, 2H, H_{arom}), 7.15-7.07 (m, 2H), 7.07-7.01 (m, 3H, H_{arom}), 6.85 (dt, $^3J_{\text{H-H}}=8.09$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1.44$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.54 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.09$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=1.25$ Hz, 2H, H_{arom}), 2.68 (s, 6H, CH_3) Toluol- d_8	-3.42 Toluol- d_8	-	-	-
[11](OMe) [K@18-Krone-6]	7.44 (dd, $^3J_{\text{H-H}}=8.09$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.28$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.41 (m, 2H, H_{arom}), 7.33 (d, $^3J_{\text{H-H}}=2$ Hz, H_{arom}), 7.15 (m, 2H), 6.74 (t, $^3J_{\text{H-H}}=8.09$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.44$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.47 (d, $^3J_{\text{H-H}}=8.09$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 1.40 (s, 6H, NMe) CD_2Cl_2	-96.6 CD_2Cl_2			
$i\text{Pr}^{\text{e}}\text{NNN-Si-H}$ [6] (Monomer)	7.43 (dd, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.93 (td, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, 2H, H_{arom}), 6.75 (td, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, 2H, H_{arom}), 6.68 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, 2H, H_{arom}), 6.37 (s, 1H, Si-H), 3.94 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.5$ Hz, 12H, $i\text{Pr-CH}_3$) CD_2Cl_2	-14.7 CD_2Cl_2	-	-	-
$i\text{Pr}^{\text{e}}\text{NNN-Si-F}$ [16]	7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.94 (td, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, 2H, H_{arom}), 6.80 (überlagert, 2H, H_{arom}), 6.63 (dd, $^3J_{\text{HH}}=8.1$, 2H, H_{arom}), 3.82 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}}=6.5$ Hz, 12H, $i\text{Pr-CH}_3$) Toluol- d_8	-28.7 (Monomer) -94.4 (Dimer)			

Anhang

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ ^{19}F	δ ^{11}B	δ ^{31}P
$i\text{Pr}^{\text{NNN}}\text{-Si-Cl}$ [9]	7.47 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.98 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.83 (m, überlagert, 4H, H_{arom}), 4.01 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.50 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$) CD_2Cl_2	-14.8 CD_2Cl_2	-	-	-
$i\text{Pr}^{\text{NNN}}\text{-Si-Br}$ [13]	7.49 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.97 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.82 (dt, 2H, H_{arom}), 4.09 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.53 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$) CD_2Cl_2	-21.5 CD_2Cl_2	-	-	-
$i\text{Pr}^{\text{NNN}}\text{-Si-I}$ [14]	7.32 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H_{arom}), 6.88 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{arom}), 6.76 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz 2H, H_{arom}), 6.60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz 2H, H_{arom}), 3.79 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.32 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$) $\text{MeCN-}d_3$	-42.5 $\text{MeCN-}d_3$	-	-	-
$i\text{Pr}^{\text{NNN}}\text{-Si-Ph}$ [12]	7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.78$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.11-6.98 (m, 2H, H_{arom}), 6.82 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.44$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.75 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.09$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.25$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.78 (sept, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.25 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$) $\text{Toluol-}d_8$	-6.21 $\text{Toluol-}d_8$	-	-	-
$i\text{Pr}^{\text{NNN}}\text{-Si-OTf}$ [15]	7.56 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, H_{arom}), 6.98 (dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_{arom}), 6.91 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz 2H, H_{arom}), 6.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz 2H, H_{arom}), 4.01 (sep, 2H, $i\text{Pr-CH}$), 1.52 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $i\text{Pr-CH}_3$) $\text{MeCN-}d_3$	-29.7 $\text{MeCN-}d_3$	-	-	-
ONO-Si-Ph [18]	-	-66.5 CD_2Cl_2	-	-	-

Verbindung	δ (^1H)	δ (^{29}Si)	δ ^{19}F	δ ^{11}B	δ ^{31}P
ONO-Si-TIP [19]	7.48 (<i>d</i> , 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.54$ Hz, $\text{H}_{\text{arom,ONO}}$), 7.10 (<i>s</i> , 2H, H_{TIP}), 6.98 (<i>d</i> , 2H, $^4J_{\text{HH}} = 2.54$ Hz, $\text{H}_{\text{arom,ONO}}$), 3.53 (<i>sep</i> , 2H, $\text{H}_{\text{iPr-CH}}$), 2.91 (<i>sep</i> , 1H, $\text{H}_{\text{iPr-CH}}$), 1.34 (<i>s</i> , 36H, <i>t</i> Bu), 1.28 (<i>d</i> , $^3J_{\text{HH}} = 6.58$ Hz, 12H, $\text{H}_{\text{iPrCH}_3}$), 1.26 (<i>d</i> , $^3J_{\text{HH}} = 6.58$ Hz, 6H, $\text{H}_{\text{iPrCH}_3}$) CD ₂ Cl ₂				-128.6 CD ₂ Cl ₂
Si(ON ^H O) ₂ [17]	7.25 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, H_{arom}), 7.20 (<i>s</i> , 4H, H_{arom}), 7.14 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, H_{arom}), 5.63 (<i>s</i> , 2H, <i>NH</i>), 1.51 (<i>s</i> , 18H, H_{tBu}), 1.24 (<i>s</i> , 36 H, H_{tBu}), 1.03 (<i>s</i> , 18H, H_{tBu}) CD ₂ Cl ₂	0.00 CD ₂ Cl ₂			

7.5 Kristallographischer Anhang

[1] ₂ (B(C ₆ F ₅) ₄) ₂ ·2 CH ₂ Cl ₂		Ferrocenyl(bis-dimethylamino)(dimethylammonium)silyl B(C ₆ F ₅) ₄ [4]	
Empirical formula	C ₆₂ H ₄₀ B ₂ Cl ₄ F ₄₀ N ₆ Si ₂	Empirical formula	C ₄₀ H ₂₈ BF ₂₀ FeN ₃ Si
Temperature/K	120.0	Temperature/K	120.0
Crystal system	monoclinic	Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	Space group	P2 ₁ /n
a/Å	17.9010(2)	a/Å	9.990(2)
b/Å	22.8764(3)	b/Å	18.213(4)
c/Å	17.21509(19)	c/Å	22.061(4)
α/°	90	α/°	90
β/°	98.6215(11)	β/°	92.18(3)
γ/°	90	γ/°	90
Volume/Å ³	6970.08(14)	Volume/Å ³	4011.0(14)
Z	4	Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.762	ρ _{calc} /cm ³	1.698
μ/mm ⁻¹	3.302	μ/mm ⁻¹	0.536
F(000)	3680	F(000)	69147
Radiation	Cu-Kα, 1.54184	Radiation	Mo-Kα, 0.71073
2θ range for data collection/°	2.5 to 71.2	2θ range for data collection/°	2.2 to 28.3
Index ranges	-21 ... 21, -27 ... 27, -21 ... 21	Index ranges	-13 ... 13, -24 ... 24, -29 ... 29
Reflections collected	189925	Reflections collected	69147
Independent reflections	13371 [0.0716]	Independent reflections	9957 [0.0675]
Data/restraints/parameters	13371 / 45 / 1079	Data/restraints/parameters	9957 / 0 / 638
Goodness-of-fit on F ²	1.022	Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indexes [I > 2σ (I)]	0.0734, 0.1981	Final R indexes [I > 2σ (I)]	0.0405, 0.0844
Final R indexes [all data]	0.0871, 0.2112	Final R indexes [all data]	0.0786, 0.0981
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.916, -1.150	Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.399, -0.430

MeNNN-Si-H [5]		MeNNN-Si-Cl [8]	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₀ N ₆ Si ₂	Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ Si ₂
Formula weight	506.76	Formula weight	575.64
Temperature/K	120.0	Temperature/K	120
Crystal system	monoclinic	Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	Space group	C2/c
a/Å	9.948(2)	a/Å	13.488(3)
b/Å	10.559(2)	b/Å	16.617(3)
c/Å	11.962(2)	c/Å	15.515(3)
α/°	90	α/°	90
β/°	94.88(3)	β/°	112.67(3)
γ/°	90	γ/°	90
Volume/Å ³	1251.9(4)	Volume/Å ³	3208.6(13)
Z	2	Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.344	ρ _{calc} /cm ³	1.192
μ/mm ⁻¹	0.172	μ/mm ⁻¹	0.303
F(000)	536.0	F(000)	1200.0
Crystal size/mm ³	0.15 × 0.1 × 0.1	Crystal size/mm ³	0.21 × 0.12 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.154 to 59.998	2θ range for data collection/°	4.2 to 59.992
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 16	Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -23 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	3650	Reflections collected	8986
Independent reflections	3650 [R _{int} = merged, R _{sigma} = 0.0542]	Independent reflections	4679 [R _{int} = 0.0384, R _{sigma} = 0.0561]
Data/restraints/parameters	3650/0/169	Data/restraints/parameters	4679/0/174
Goodness-of-fit on F ²	1.039	Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0487, wR ₂ = 0.1049	Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0438, wR ₂ = 0.1158
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0798, wR ₂ = 0.1180	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0717, wR ₂ = 0.1266
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.31/-0.40	Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.30/-0.29

Verfeinert als Zwilling, scales: 0.487(2), 0.513(2).

Verfeinert unter Berücksichtigung von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen

^{Me} NNN-Si-Ph [11]		^{Pr} NNN-Si-H [12]	
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ Si	Empirical formula	C ₃₆ H ₄₆ N ₆ Si ₂
Formula weight	329.47	Formula weight	618.97
Temperature/K	120.0	Temperature/K	120.0
Crystal system	monoclinic	Crystal system	triclinic
Space group	C2/c	Space group	P-1
a/Å	23.236(5)	a/Å	8.8360(18)
b/Å	16.503(3)	b/Å	9.2690(19)
c/Å	8.7560(18)	c/Å	10.454(2)
α/°	90	α/°	74.04(3)
β/°	91.35(3)	β/°	75.78(3)
γ/°	90	γ/°	86.23(3)
Volume/Å ³	3356.7(12)	Volume/Å ³	798.0(3)
Z	8	Z	1
ρ _{calc} /cm ³	1.304	ρ _{calc} /cm ³	1.288
μ/mm ⁻¹	0.146	μ/mm ⁻¹	0.148
F(000)	1392.0	F(000)	332.0
Crystal size/mm ³	0.45 × 0.3 × 0.25	Crystal size/mm ³	0.12 × 0.1 × 0.09
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.518 to 60.092	2θ range for data collection/°	4.172 to 54
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 32, -23 ≤ k ≤ 23, -12 ≤ l ≤ 12	Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	9476	Reflections collected	6314
Independent reflections	4915 [R _{int} = 0.0328, R _{sigma} = 0.0459]	Independent reflections	3433 [R _{int} = 0.0577, R _{sigma} = 0.0928]
Data/restraints/parameters	4915/0/241	Data/restraints/parameters	3433/0/207
Goodness-of-fit on F ²	1.030	Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0456, wR ₂ = 0.1159	Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0606, wR ₂ = 0.1397
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0714, wR ₂ = 0.1274	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1175, wR ₂ = 0.1647
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.28/-0.37	Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.31/-0.32

^{Pr} NNN-Si-F [16]		ONO-Si-Ph [18]	
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₄ F ₂ N ₆ Si ₂	Empirical formula	C ₆₈ H ₉₀ N ₂ O ₄ Si ₂
Formula weight	654.95	Formula weight	1055.59
Temperature/K	293(2)	Temperature/K	120.0
Crystal system	triklin	Crystal system	triclinic
Space group	P $\bar{1}$ (2)	Space group	P-1
a/Å	8.8950(18)	a/Å	9.759(2)
b/Å	9.3920(19)	b/Å	13.709(3)
c/Å	10.416(2)	c/Å	13.839(3)
α/°	72.75(3)	α/°	114.67(3)
β/°	75.51(3)	β/°	102.97(3)
γ/°	85.22(3)	γ/°	103.82(3)
Volume/Å ³	804.5(3)	Volume/Å ³	1519.7(7)
Z	1	Z	1
ρ _{calc} /cm ³	1.352	ρ _{calc} /cm ³	1.153
μ/mm ⁻¹	0.159	μ/mm ⁻¹	0.107
F(000)	348	F(000)	572.0
Crystal size/mm ³	0.34 × 0.22 × 0.2	Crystal size/mm ³	0.15 × 0.12 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)	Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.32 to 58.99 (0.72 Å)	2θ range for data collection/°	3.512 to 58
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14	Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	8017	Reflections collected	32698
Independent reflections	4438 R _{int} = 0.0276 R _{sigma} = 0.0462	Independent reflections	8090 [R _{int} = 0.1135, R _{sigma} = 0.1379]
Data/restraints/parameters	4438/0/212	Data/restraints/parameters	8090/0/355
Goodness-of-fit on F ²	1.034	Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0671 wR ₂ = 0.1797	Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0669, wR ₂ = 0.1221
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0907 wR ₂ = 0.1992	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1609, wR ₂ = 0.1528
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.69/-0.74	Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.28/-0.39

Verfeinert mit einer fehlgeordneten tBu Gruppe, fehlgeordnete CH₃-Gruppen isotrop verfeinert.

ONO-Si-TIP [19]	
Empirical formula	C ₄₃ H ₆₃ NO ₂ Si
Formula weight	654.03
Temperature/K	120.0
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.904(2)
b/Å	14.195(3)
c/Å	15.236(3)
α/°	71.33(3)
β/°	70.26(3)
γ/°	67.81(3)
Volume/Å ³	2004.5(9)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.084
μ/mm ⁻¹	0.093
F(000)	716.0
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.08 × 0.08
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.222 to 57.996
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	19293
Independent reflections	10629 [R _{int} = 0.0624, R _{sigma} = 0.1101]
Data/restraints/parameters	10629/0/443
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0690, wR ₂ = 0.1498
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1490, wR ₂ = 0.1823
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.02/-0.48

7.6 Liste wissenschaftlicher Beiträge

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht, beziehungsweise auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt.

Publikationen:

- I. *„Synthesis of electron-rich, planarized silicon (IV) species and a theoretical analysis of dimerizing aminosilanes.“*
N. Kramer, C. Jöst, A. Mackenroth, L. Greb, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 17764-74.
Doi: 10.1002/chem.201703649.
- II. *„Tris(dimethylamino)silylium ion: structure and reactivity of a dimeric silaguanidinium.“*
N. Kramer, H. Wadepohl, L. Greb, *Chem. Comm.* **2019**, 55, 7764-67.
Doi: 10.1039/C9CC03625C.

Posterbeiträge:

- I. *„Redox-active polydentate ligands for main group elements-first insights with lithium and silicon as central atom“*
Wöhler Tagung, Berlin, **2016**
- II. *„Synthesis and properties of electron-rich, planarized silicon(IV) aminosilanes and aminosilyliumions“*
European silicon days, Saarbrücken, **2018**
- III. *„Synthesis and properties of electron-rich, planarized silicon (IV) aminosilanes and aminosilyliumions“*
ACS Tagung, Heidelberg, **2018**

Vorträge:

- I. *„Ligand-element cooperativity for formal redox reactions and stereodynamics at silicon (IV) compounds“*
Seminartagung am Edersee, **2016**
- II. *„Synthese und Eigenschaften von Silizium (IV) Verbindungen mit tridentaten ONO- und NNN-Liganden*
Seminartagung am Edersee, **2017**
- III. *„Synthese und Reaktivität von Aminosilyliumionen I“*
Seminartagung am Edersee, **2018**
- IV. *„Synthese und Reaktivität von Aminosilyliumionen II“*
Seminartagung am Edersee, **2019**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein herzlicher Dank gilt *Dr. Lutz Greb* für die Übernahme des Erstgutachtens dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich ihm dafür danken, dass er mich als erste Doktorandin in seine Arbeitsgruppe zur Anfertigung meiner Dissertation aufgenommen hat, für die interessante Themenstellung, stetige Diskussionsbereitschaft sowie die hervorragende Betreuung und fachliche Unterstützung von Anfang an. Danke ebenfalls für die Anfertigung der Rechnungen, die einen nicht unerheblichen Beitrag zum Verständnis der untersuchten Verbindungen beigetragen haben.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich herzlich *PD Dr. Joachim Ballmann*.

Dem Fonds der chemischen Industrie danke ich für die Finanzierung meiner Promotion in den ersten zwei Jahren.

Den Service- und Analytikabteilungen sowie den Werkstätten des Chemischen Instituts möchte ich für die zügige und kompetente Bearbeitung meiner Aufträge danken.

Vielen Dank an meine Forschungspraktikanten und Bachelorstudenten *Christoph Jöst, Juliane Kamlah, Sarah Duckworth, Nuri Djulic und Henrik Habeck sowie Alexandra Mackenroth* für euren engagierten und unterstützenden Beitrag im Labor zu dieser Arbeit.

Nora Kipper, herzlichen Dank für die entspannte Zeit und die Kaffeepäuschen im MC 2 Praktikum, auch, wenn die Flut an Protokollen kein Ende zu nehmen schien.

Für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit und Hilfe bei der finalen Formatierung bedanke ich mich herzlich bei *Roxana Lorenz, Deborah Hartmann, Fabian Ebner, Rezisha Maskey, Silke Santner und Klaudia Kramer*.

Ein großes Dankeschön geht an die gesamte *Arbeitsgruppe Himmel und Greb aka. Grimmel* für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die schöne Zeit und eine angenehme und spaßige Atmosphäre während der Arbeit und bei diversen abendlichen und außeruniversitären Gelegenheiten!

Liebe *Karin*, ein ganz besonders herzliches Dankeschön geht an dich! Nicht nur, dass du immer einen klaren Kopf und den Überblick über die Bürokratie im AK behältst...Ohne deine lieben und aufmunternden Worte bei einer Tasse Kaffee und deinen niemals endenden Schokoladenvorrat, wenn es mal nicht so lief, würde diese Arbeit vielleicht nicht hier liegen.

Insbesondere gilt mein Dank meinen lieb gewonnenen Laborkollegen des *AK Greb aka die Grebfruits*, die mich in allen Höhen und Tiefen meiner Dissertation begleitet haben. Ich empfand uns immer als coole Truppe und Gemeinschaft, die mit jedem Mitglied positiv bereichert wurde. „The fellowship of the grebfruit“ wie bei Herr der Ringe, wo es „the fellowship of the ring“ gab.

Rezisha Maskey, mein kleiner Sonnenschein, Teepausen-Social Media- und Freizeitpartner, danke, dass du mit deiner unbeschwerten, fröhlichen Art (und Musik von Kygo) meinen Laboralltag immer wieder aufs Neue erheitert hast! Dank dir weiß ich nun eine ganze Menge mehr über Vögel, Lettering, Yoga und wo die besten veganen Restaurants in Heidelberg sind.

Fabian Ebner, ich bin sehr froh, dass du damals als zweites „Langzeitmitglied“ in den AK Greb gekommen bist! Diverse 90er Parties, Schilling-Besuche, Edersee Ausflüge, MC 2 Betreuungen, Fail-Buzzer, Karaokeveranstaltungen, die Silicon Days... so viele schöne, gemeinsame Erinnerungen an die letzten Jahre. Danke für deine Unterstützung, deinen unverwechselbaren Sinn für Humor und für deine Freundschaft!

Deborah Hartmann, vielen Dank all die lieben, kleinen Dinge, mit denen du mir immer ein Lächeln ins Gesicht gezaubert hast! Danke auch für deine motivierende Art und dass du immer für mich da bist, für all deine guten Ratschläge, deine stetige Unterstützung und die schönen Unternehmungen und Kochabende (mit und ohne Film) außerhalb der Uni.

Yael Gottlieb, it was so nice to have you here in Heidelberg. I will always remember that you called me „motherly, but in a good way“ and what I learned about the culture and customs in Israel from you and what is different compared to good old Germany. You have always been such an understanding and kind person. And I will think of you for sure if I drown my meal in sauce once again.

Thaddäus Thorwart und Heiko Ruppert, eigentlich könnte man sagen, wir sind zusammen aufgewachsen...still going strong seit Mai 2016, als wir mit *Chloe Baker* im Labor angefangen haben und Jonas und „der Andere“ gerade weg waren. Wahnsinn, wie die Zeit vergeht! Aber irgendwie war klar, wo ihr die die Promotion absolviert...einmal ein Grebfruit, immer ein Grebfruit, ne? *Thaddäus* (#forever19 #masterofcolumn), niemand hat sarkastische Sprüche oder schwarzen Humor so drauf wie du, das hat mir oft den Tag gerettet. Danke, dass du immer für spontane FABs zu haben und unser bester (und auch einziger) Fan beim Karaoke im Botanik warst! Halte die Tageslichtlampe in Ehren! *Heiko-Kevin*, danke, dass ich mir nie darüber Gedanken machen musste, dass ich am Wochenende, wenn ich mal an der Uni war, dort allein die Zeit verbringen muss. Vielen Dank auch für deine stets positive Art und die vielen interessanten und konstruktiven Gespräche, die geteilte Liebe zu Kaffee und dass ich ein wenig Glück von deinem roten, chinesischen Glücksknoten abgreifen durfte!

Lukas Sigmund und Daniel Roth: Seit meiner ersten MC 2 Betreuung ist nun auch einige Zeit vergangen. Schön, dass ihr trotzdem Lust hattet, in den AK Greb zu kommen. *Lukas aka. Labor Hiwi*, vielen Dank für die schöne Zeit mit dir als mein Boxpartner in -1.06 und dass der „Schieber der Versuchung“ immer gefüllt war. Ich werde die Bachelorabende mit Martini Fiero und Batida-Maracuja (500 mL, Mischungsverhältnis 1:1) nie vergessen! *Daniel*, danke für deine Hilfsbereitschaft und kollegiale Art, die das Arbeiten im Labor sehr angenehm gemacht haben. Und vielen Dank natürlich auch für den ersten Knochenbruch meines Lebens! Was auch immer der Plan bei diesem Fahrrad-Überholmanöver war-er ging nicht auf!

Ihr Lieben, ohne euch wäre die Zeit hier nicht halb so schön gewesen! Ich bin froh, dass ich sie mit euch verbringen durfte und hoffe, dass wir uns irgendwann über den Weg laufen und gemeinsam in Erinnerungen an die gute Promotionszeit schwelgen! Die Gemeinschaft des Rings hat sich schließlich am Ende auch wiedergesehen. ☺

Herzlichen Dank an meine Freunde, dass es euch gibt und ihr auch aus der Ferne immer für mich da wart und für Ablenkung gesorgt habt, wenn der Uni-Alltag wieder Überhand nahm.

Laura Behl für die Bachelor-mit-Sektchen-Mädelsabende. *Roxana Lorenz und Benjamin Eberle* für die coolen Balkon- und Filmssessions. Meinen ehemaligen Marburger Studienkolleginnen und -kollegen *Isabell Nußbruch, Mona Wagner, Fabian Müller, Lisa Vondung, Kerstin Stammschulte, Silke Santner, Lisa Unkel und Kathi Hanau* für die schöne Zeit in Hessen! Meinen besten Ex-WG-Mitbewohnerinnen

Maria Kreutzer, Corinna Radermacher und Anna Mutter, dass ich mich immer auch fernab der Heimat zuhause gefühlt habe. Meinen Bochumer Mädels *Eva Germies und Julia Drees* für die Musical und Karaoke Wochenenden. Meinen Mädels aus der Heimat, *Sanda Werthmann, Lena Geuecke und Vanessa Middel*, dass ich mich immer darauf gefreut habe, der Heimat einen Besuch abzustatten.

Ich bin froh, dass ich euch kennenlernen durfte und ich euch zu meinen Freunden zählen darf. Danke, dass ihr mich auf meinem Weg begleitet habt und für eure immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen. Und dass ihr immer mit einer offenen Tür, einem offenen Ohr und einer Flasche Wein für mich da seid.

Meiner Familie, Mama, Papa, Pia (+Dennis natürlich), Fabian und Sam, euch möchte ich im Besonderen abschließend für eure stetige und bedingungslose Liebe und Unterstützung in allen Bereichen danken.

Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Substituentenvermittelte Reaktivitätsmodulation von aminosubstituierten Silizium(IV)-Verbindungen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den 20.05.2020

Ort, Datum

Unterschrift (Nina Kramer)