

# **Reaktionen der Halogenide der Gruppe 14 mit 1,5-Diphenylbispidin**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität zur Erlangung des  
Grades und Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) angenommene Dissertation

von

**Nadine Dehnert**

Geboren am 17. März 1981 in Dresden

Oldenburg, Januar 2011

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2007 bis September 2010 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Müller am Lehrstuhl für Anorganische Chemie am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Gutachter: Prof. Dr. T. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 14.01.2011

## Summary

In the present thesis the reactions of group 14 halides with 1,5-diphenylbispidin **36** are described. The resulting products are interesting precursor molecules for the synthesis of diaminosubstituted heavier carbenes **34**. These are expected to dimerize to tetraaminosubstituted heavier alkenes **35**. The synthesis and characterization by NMR spectroscopy and single crystal structure analysis of 1,5-diphenylbispidin **36** and some of its protonated compounds are discussed. These compounds reveal some interesting structures through inter- and intramolecular hydrogen bonding.

The salt metathesis reactions of 1,5-diphenylbispidin **36** with silicon tetrahalides give different products depending on the reaction conditions and the halide used. This reaction exclusively yields bisilylated bispidines including a unique 12-membered disilaheterocycle **57**, of which the crystal structures and NMR spectroscopic results are discussed.

With germanium tetrabromide the germaadamantane **64** is formed, which deals as a precursor molecule for the synthesis of the diaminosubstituted germylene **37**. Reduction experiments are described which use different reducing agents to obtain the heavier carbenes **34** or their dimerization products the tetraaminosubstituted heavier alkenes **35**.

Attempts to gain the heavier carbenes **34** directly from divalent group 14 compounds are shown. The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of the reaction of 1,5-Diphenylbispidin **36** with  $\text{SiBr}_2$  carbene adduct **17** gives evidence for the formation of the silylene carbene adduct **83**. The spectroscopic data are discussed and compared with computational results.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Reaktionen der Gruppe 14 Halogenide mit 1,5-Diphenylbispidin **36** vorgestellt. Die daraus resultierenden Produkte dienen als Vorläufermoleküle für die Synthese von diaminosubstituierten schweren Carbenen des Typs **34**. Von diesen wird die Dimerisierung zu den bislang unbekanntem tetraaminosubstituierten schweren Alkenen **35** erwartet. Die Synthese und Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse des 1,5-Diphenylbispidin **36** sowie einiger seiner protonierten Verbindungen werden vorgestellt. Diese Verbindungen zeigen interessante Festkörperstrukturen, welche durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückennetzwerke dominiert werden.

Salzmetathesereaktionen des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit Silicium(IV)halogeniden liefern abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Halogenid verschiedene Produkte. In allen Fällen handelt es sich dabei um bissilylierte Bispidine, inklusive des neuartigen 12-gliedrigen Disilaheterocyclus **57**, von welchen die NMR-Daten und Molekülstrukturen hier diskutiert werden.

Im Gegensatz dazu wird mit Germaniumtetrabromid das Germaadamantan **64** gebildet. Die Reduktion des Dibromids **64** liefert in quantitativer Ausbeute die spirocyclische Verbindung **65**. Die unerwartete Bildung der Germanium(IV)verbindung **65** kann durch die intermediäre Bildung des Germylens **37** erklärt werden.

Ergebnisse von Untersuchungen, die schweren Carbene **34** direkt durch Salzmetathesereaktionen mit den zweiwertigen Halogeniden der Gruppe 14 oder durch Transaminierungsreaktionen zu erhalten, werden vorgestellt. Das  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum der Reaktion von 1,5-Diphenylbispidin **36** mit dem  $\text{SiBr}_2$ -Carben-Addukt **17** gibt Hinweis auf die Bildung des Silylen-Carben-Addukts **83**.

## Danksagung

Ich danke vor allem Herrn Prof. Dr. T. Müller für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und die intensive Betreuung während dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau M. Rundshagen, Frau A. Tschirne und Herrn D. Neemeyer danke ich für die zahlreichen Aufnahmen der NMR-Spektren.

Herrn Dipl. Chem. W. Saak gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und das Kennenlernen von Begriffen wie „Schichtenwillis“ und „Fusselnadeln“ - um hier nur einige zu nennen. Herrn Dipl. Ing. D. Haase danke ich für die Lösung der Strukturen.

Für die Aufnahme der Massenspektren und der hochaufgelösten Massenspektren bedanke ich mich bei Herrn Dipl. Ing. F. Fabretti.

Herrn M. Schulz und besonders Frau M. Stumm danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums.

Den Auszubildenden Frau I. Ulber, Frau A. Arbandt und Herrn K. Faust danke ich für das Synthetisieren des Bispidin-Liganden während ihrer Ausbildungszeit im Arbeitskreis Müller.

Mein ganz besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis Müller. Bei Frau Dr. A. Schäfer und Frau M. Ahrnsen bedanke ich mich vor allem für die fachliche Unterstützung und das Bereitstellen diverser Chemikalien. Herrn R. Schmidt danke ich für die Durchführung der GC/MS-Untersuchungen, sowie die Hilfestellung bei zahlreichen anderen Messungen. Bei A. Schäfer, P. Zark., M. Reißmann, N. Lühmann und C. Gerdes bedanke ich mich für die stets gute Atmosphäre sowohl im Labor als auch im Büro und ihre ständige Diskussionsbereitschaft, sei sie wissenschaftlicher oder auch

zwischenmenschlicher Natur gewesen. P. Rösner danke ich für das Übernehmen von organisatorischen Dingen und für ihre stets offene Tür.

Auch bei den Arbeitskreisen Beckhaus und Wickleder bedanke ich mich für die gute Stimmung und Zusammenarbeit in der Anorganischen Chemie.

Außerdem gilt mein Dank einigen ehemaligen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie, darunter seien hier nur einige genannt: F. Gerlach, P. Kalina, A. Arndt, M. Ahlers, A. Klaer.

Es sind während dieser Arbeit viele nette Bekanntschaften, aber auch Freundschaften entstanden, welche hoffentlich fortbestehen werden und für welche ich sehr dankbar bin.

Nicht zuletzt bedanke ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meiner Familie und meinem Freund Sebastian für ihre ständige und liebevolle Unterstützung und Geduld während der ganzen letzten Jahre – „Ihr seid die Besten“!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>10</b>
1.1. Stabilität und elektronische Struktur von Silylenen.....	14
1.2. Dimerisierung der divalenten Verbindungen der Gruppe 14 .....	18
1.3. Tetraaminosubstituierte schwere Alkene.....	21
<b>2. Aufgabenstellung und Motivation .....</b>	<b>26</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>29</b>
3.1. 1,5-Diphenylbispidin 36 und dessen protonierte Derivate .....	29
3.1.1. Synthese des 1,5-Diphenylbispidins 36 und dessen protonierter Derivate .....	29
3.1.2. Charakterisierung der Verbindungen über NMR-Spektroskopie	31
3.1.3. Diskussion der Festkörperstrukturen von 1,5-Diphenylbispidin 36 und dessen Derivaten .....	35
3.1.4. Synthese und Charakterisierung des Hydrazinderivats 50 .....	50
3.2. Reaktionen von E(IV)-Halogenid-Verbindungen der Gruppe 14 mit 1,5-Diphenylbispidin 36 .....	55
3.2.1. Darstellung bissilylierter Bispidine.....	55
3.2.2. Darstellung eines neuartigen 12-gliedrigen Disilaheterocyclus.	61
3.2.3. Darstellung von Germaniumverbindungen mit 1,5-Diphenylbispidin 36.....	68
3.3. Reduktionsversuche der vierwertigen Verbindungen .....	75
3.3.1. Versuchte Reduktion der bissilylierten Bispidine 51 und 53.....	75
3.3.2. Versuchte Reduktion des Heterocyclus 57 .....	77
3.3.3. Versuchte Reduktion des Germaadamantans 64 .....	82
3.4. Reaktionen der E(II)-Halogenide der Gruppe 14 mit 1,5- Diphenylbispidin 36 .....	87

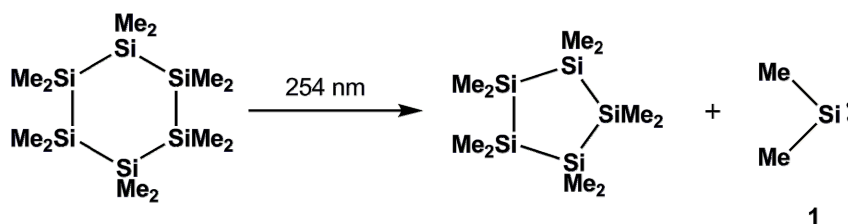
3.4.1. Versuche zur Synthese des Stannylens 38 und des Germylens 37 .....	87
3.4.2. Reaktion des 1,5-Diphenylbispidins 36 mit einem neuartigen SiBr <sub>2</sub> -Carben-Addukt 17 .....	90
3.5. Transaminierungsversuche mit Germanium(II)- und Zinn(II)- Amiden .....	95
3.5.1. Transaminierungsversuche mit Germanium(II)-amid 39 .....	95
3.5.2. Transaminierungsversuche mit Zinn(II)amid 40 .....	97
<b>4. Experimentaltteil .....</b>	<b>98</b>
4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden .....	98
4.2. Lösungsmittel .....	98
4.3. Chemikalien und Ausgangsverbindungen .....	99
4.4. Spektroskopie und Analysemethoden .....	100
4.5. Synthese und Charakterisierung der Verbindungen.....	103
4.5.1. Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan-6-ons 42 ....	103
4.5.2. Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantans 43.....	104
4.5.3. Synthese des N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidins 44 .....	106
4.5.4. Synthese des 1,5-Diphenylbispidins 36 .....	107
4.5.5. Synthese des 1,5-Diphenylbispidiniumbromids 45.....	108
4.5.6. Synthese des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenyl-bispidins 51	109
4.5.7. Synthese des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenyl-bispidins 53	110
4.5.8. Synthese des Disilaheterocyclus 57 .....	112
4.5.9. Synthese des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2- germaadamantans 64 .....	113
4.5.10. Synthese der Germaniumspiroverbindung 65.....	115
4.5.11. Versuchte Reduktion des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5- diphenylbispidins 51 .....	116



4.5.12. Versuchte Reduktion des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins 53 zum 1,3-Diaza-2-silaadamant-2-yliden 56117	
4.5.13. Versuchte Reduktion des Disilaheterocyclus 57 .....	118
4.5.14. Versuchte Reduktion des 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans 64 .....	121
4.5.15. Versuchte Synthese des Stannylens 38 mit SnBr <sub>2</sub> .....	123
4.5.16. Versuchte Synthese des Germylens 37 mit GeCl <sub>2</sub> *diox.....	125
4.5.17. Synthese des Silylen-Carben-Addukts 83.....	126
4.5.18. Versuchte Transaminierung mit 1,5-Diphenyl-bispidin 36 und Ge(II)-Amid 39 .....	127
4.5.19. Versuchte Transaminierung mit 1,5-Diphenylbispidin 36 und Sn(II)-Amid 40.....	128
<b>5. Zusammenfassung.....</b>	<b>130</b>
<b>6. Anhang .....</b>	<b>134</b>
6.1. Symbole und Abkürzungen .....	134
6.2. Verbindungsverzeichnis .....	136
6.3. Kristallographische Daten .....	143
<b>7. Literatur .....</b>	<b>154</b>

# 1. Einleitung

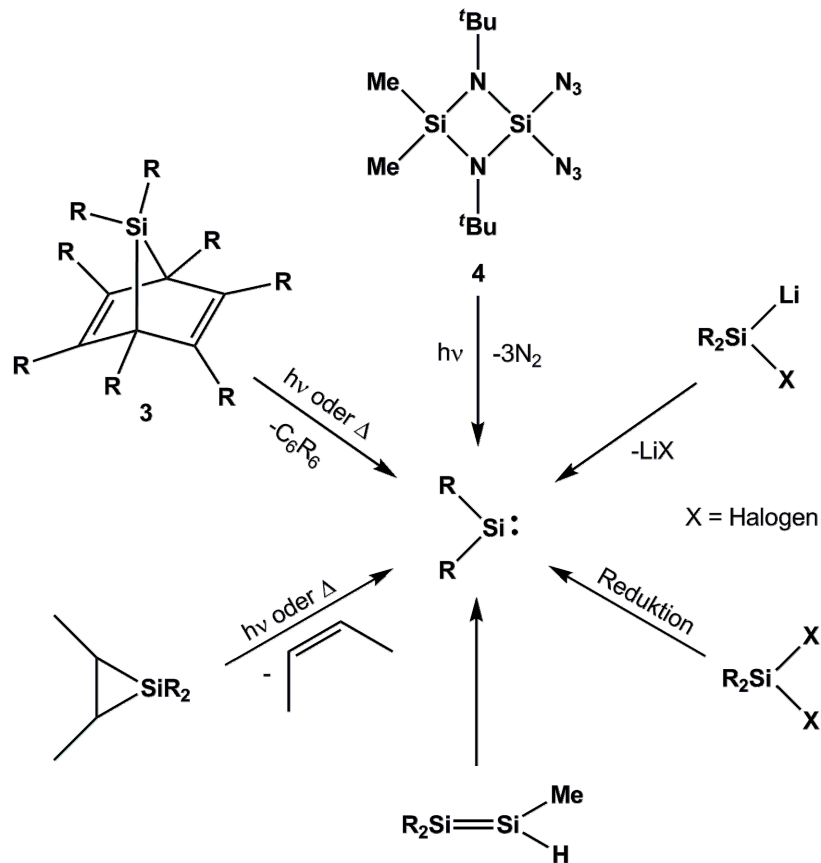
Die divalenten schweren Homologe der Carbene  $R_2C$ : (R = organischer Rest), die Silylene, Stannylene und Germylene sind nun mittlerweile schon seit mehreren Jahrzehnten eine bekannte Klasse von Verbindungen. Aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität sind diese Verbindungen von großem Interesse für die Chemie der Gruppe 14. <sup>[1-5]</sup> Noch vor 20 Jahren ist es nur möglich gewesen Silylene, wie das Dimethylsilylen **1**, durch photochemische Prozesse in Argon- oder Kohlenwasserstoffmatrizes bei sehr tiefen Temperaturen (77 K) darzustellen (Schema 1.1). <sup>[6]</sup> Bei höheren Temperaturen findet sofort eine Reaktion des Silylens **1** mit sich selbst oder dem Lösungsmittel statt.



**Schema 1.1** Synthese des Dimethylsilylens **1** durch Bestrahlung des Dodecamethylcyclohexasilans bei 77 K in einer Kohlenwasserstoffmatrix.

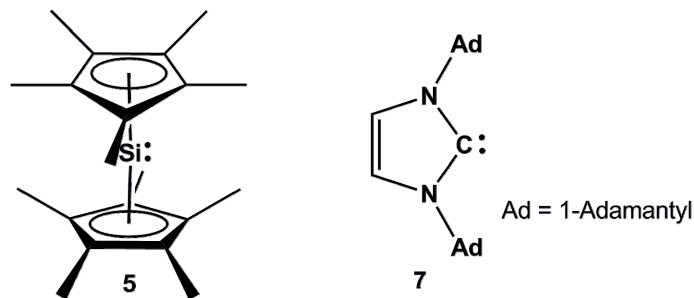
Auch anorganische Derivate, wie das Dichlorsilylen  $SiCl_2$ , **2**, konnten unter Normalbedingungen nicht dargestellt werden. Das Silylen **2** ist nur in der Gasphase bei sehr hohen Temperaturen synthetisierbar. <sup>[7]</sup>

Generell gibt es mehrere Möglichkeiten Silylene darzustellen. Neben der Photolyse von Polysilanen (Schema 1.1) können Silylene auch aus Silanorbornadienen **3** photolytisch oder thermisch freigesetzt werden (Schema 1.2). <sup>[8]</sup> In gleicher Weise kann die Photolyse des Silylacids **4**, durch welche es Veith, Schnöckel und Mitarbeitern gelang das erste Diaminosilylen bei 77 K zu synthetisieren <sup>[9]</sup>, oder die Pyrolyse von Silacyclopropanen zur Darstellung von Silylenen genutzt werden. Umlagerungsreaktionen von Disilenen, die reduktive Enthalogenierung oder die metallinduzierte  $\alpha$ -Eliminierung eignen sich ebenso um Silylene darzustellen (Schema 1.2). <sup>[1]</sup> Analog können auch Germylene und Stannylene dargestellt werden. <sup>[4,5]</sup>

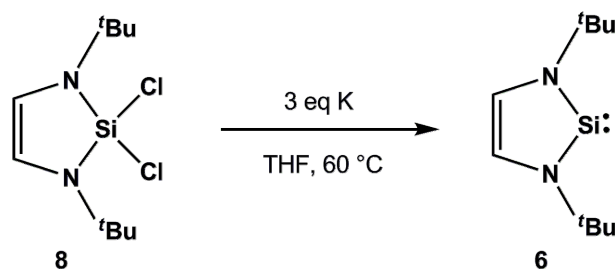


**Schema 1.2** Darstellungsmethoden von Silylenen.

Die Darstellung bei Raumtemperatur stabiler Silylene ist lange Zeit nicht für möglich gehalten worden. Erst Jutzi und seinen Mitarbeitern ist es 1986 gelungen ein bei Raumtemperatur stabiles Silylen, das Decamethylsilicocen **5**, zu synthetisieren. <sup>[10]</sup>



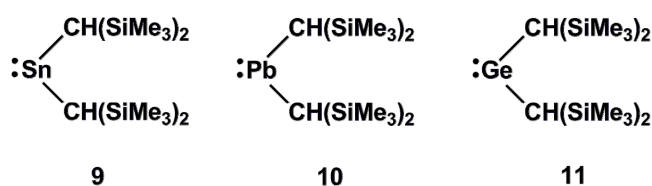
Bei dieser Siliciumverbindung handelt es sich zwar um eine Siliciumspezies mit der Oxidationsstufe +II, allerdings überschreitet das Siliciumatom die Koordinationszahl zwei. Die Synthese bei Raumtemperatur stabiler divalenter und dikoordinierter Silylene gelang erst 1994 West und Mitarbeitern mit der Darstellung des N-heterocyclischen Silylens **6**. <sup>[11]</sup> Die enge Verwandtschaft des Silylens **6** zum N-heterocyclischen Carben **7**, erstmals dargestellt durch Arduengo und Mitarbeiter 1991 <sup>[12]</sup>, ist offensichtlich.



**Schema 1.3** Synthese des Silylens **6** durch Reduktion des Dichlorsilans **8** mit Kalium. <sup>[11]</sup>

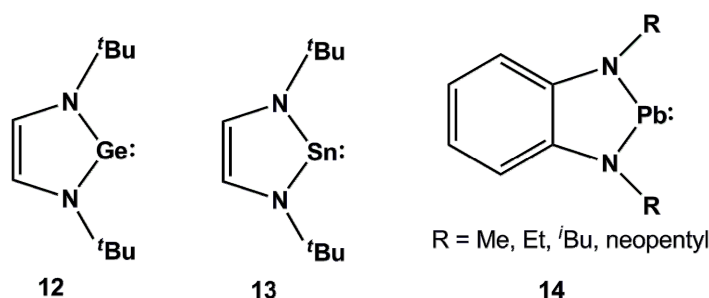
Die Synthese des Silylens **6** erfolgte durch reduktive Enthalo-genierung des entsprechenden Dichlorsilans **8** mit Kalium in Tetrahydrofuran (Schema 1.3). Das Silylen **6** weist hohe thermische Stabilität auf, so dass es für mehrere Monate in siedendem Toluol erhitzt werden kann und sich im festen Zustand erst oberhalb seines Schmelzpunktes ( $\sim 220$  °C) zersetzt. <sup>[13]</sup> Die Reaktivität dieses und weiterer stabiler N-heterocyclischer Silylene ist von West und seinen Mitarbeitern untersucht worden. <sup>[14,15]</sup>

Mit steigender Ordnungszahl erhöht sich die Stabilität der zweiwertigen Verbindungen der Gruppe 14. So ist es Lappert und Mitarbeitern schon 1973 gelungen, die ersten bei Raumtemperatur stabilen divalenten, dikoordinierten, organosubstituierten Verbindungen des Zinns und Bleis in Form des dialkylsubstituierten Stannylens **9** bzw. Plumbylens **10** darzustellen. <sup>[16]</sup> Kurze Zeit später (1976) stellte dieselbe Arbeitsgruppe die Synthese des analogen Germylens **11** vor. <sup>[17]</sup>

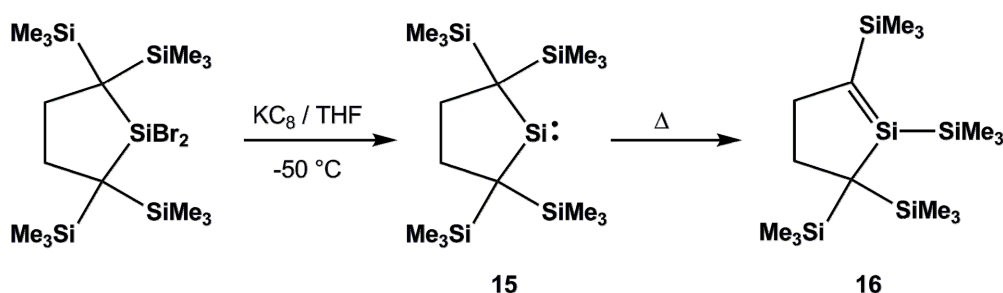


Das erste zum Arduengo-Carben analoge N-heterocyclische Germylen **12** ist bereits 1992 von Herrmann und Mitarbeitern dargestellt worden. <sup>[18]</sup>

Das entsprechende Stannylen **13** ist erst 2002 von Gudat und Mitarbeitern erfolgreich synthetisiert worden. <sup>[19]</sup> Ein analoges Plumbylen existiert bis heute nicht. Dennoch ist es 2008 Hahn und Mitarbeitern gelungen die ersten N-heterocyclischen Plumbylene **14** <sup>[20]</sup>, analog zu den bereits von Lappert, Gerhus, Heinicke und Mitarbeitern synthetisierten Silylenen <sup>[21]</sup>, darzustellen.

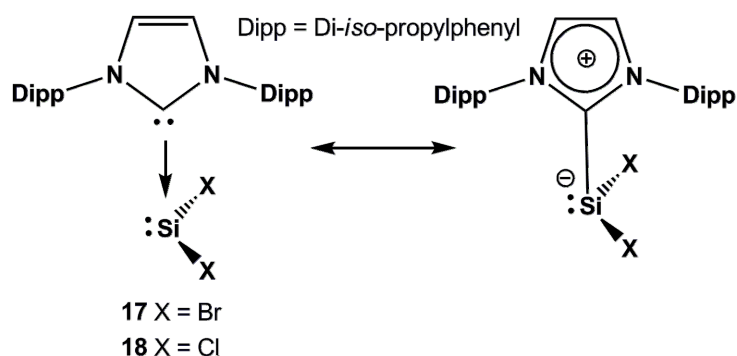


Die Synthese des ersten stabilen alkylsubstituierten Silylens **15** ist 1999 Kira und Mitarbeitern gelungen (Schema 1.4).<sup>[22,23]</sup> Bei 0 °C ist das Silylen **15** als Feststoff lagerbar. In Lösung hingegen findet bei Raumtemperatur langsam eine Isomerisierung zum entsprechenden cyclischen Silaethen **16** durch 1,2-Silylmigration statt.<sup>[24]</sup>



**Schema 1.4** Synthese und anschließende Umlagerung des alkylsubstituierten Silylens **15**.

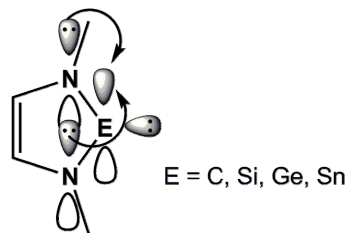
In jüngster Zeit ist es sowohl Filippou und Mitarbeitern<sup>[25]</sup>, als auch Roesky, Stalke und Mitarbeitern<sup>[26]</sup> gelungen, die ersten bei Raumtemperatur stabilen anorganischen Silylene durch deren Carben-Addukte **17** und **18** zu synthetisieren.



In den Silylenen **17** und **18** wird das divalente Siliciumatom durch Koordination eines N-heterocyclischen Carbens stabilisiert. Diese neuen Siliciumverbindungen öffnen den Weg für neue Synthesemethoden in der Siliciumchemie und sind die ersten beiden Beispiele für divalente Siliciumdihalogenverbindungen die bei Raumtemperatur stabil sind.

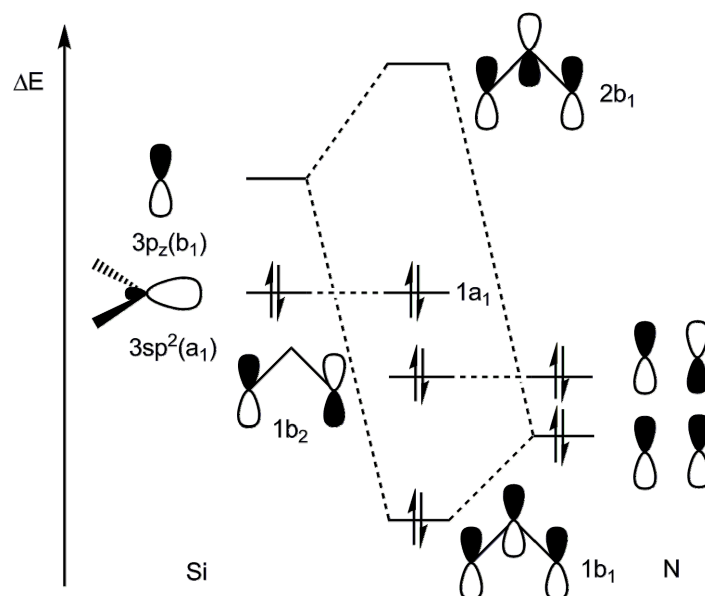
## 1.1. Stabilität und elektronische Struktur von Silylenen

Die Stabilität der divalenten Verbindungen beruht auf zwei Faktoren, der kinetischen und thermodynamischen Stabilisierung. Das Dialkylsilylen **15** erfährt durch die sterisch sehr anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen, welche in  $\beta$ -Position zum divalenten Siliciumatom dieses abschirmen, hauptsächlich kinetische Stabilisierung.



**Abbildung 1.1** Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom in das freie  $p_z$ -Orbital am Zentralatom.

In den N-heterocyclischen Verbindungen, wie dem Silylen **6**, wird die Stabilität vor allem durch die Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem leeren  $3p_z$ -Orbital am Siliciumatom (Abbildung 1.1) gegeben, sowie durch zusätzliche sterische Abschirmung des divalenten Zentrums durch die Substituenten an den Stickstoffatomen. Diese konjugative Stabilisierung wird deutlich wenn man das vereinfachte MO-Schema in Abbildung 1.2 betrachtet.



**Abbildung 1.2** Qualitatives MO-Diagramm für die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem leeren  $3p_z$ -Orbital des Siliciumatoms.

Das Silylen **6** verfügt über ein Heteroallylsystem. Hierbei tritt das leere  $3p_z$ -Orbital des Siliciumatoms mit dem besetzten  $2p_z$ -Orbital geeigneter Symmetrie des Stickstoffatoms in Wechselwirkung. Die Stabilisierung erfolgt maßgeblich durch die Bildung eines bindenden  $\pi$ -Molekülorbitals ( $1b_1$ ). Gleichzeitig wird das antibindende LUMO ( $2b_1$ ) durch die konjugative Wechselwirkung destabilisiert. Insgesamt wird also der Abstand zwischen dem HOMO ( $1a_1$ ) und dem LUMO ( $2b_1$ ) vergrößert und somit die Reaktivität verringert.

Des Weiteren bilden die Verbindungen **6** und **7** ein cyclisches  $6\pi$ -Elektronensystem<sup>[13,27-29]</sup> aus, welches zusätzliche Stabilisierung liefert.

Prinzipiell liegen Silylene anders als die meisten Carbene in einem Singulett-Grundzustand vor. In allen  $MH_2$ -Spezies ( $M = C, Si$ ) mit sechs Valenzelektronen liegen im Singulettzustand ( $^1A_1$ ) zwei dieser Valenzelektronen in einem Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie ( $a_1$ ). Im Triplettzustand ( $^3B_1$ ) liegen diese beiden Elektronen ungepaart vor, wobei eines in dem Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie verbleibt, während das andere in ein Orbital mit  $\pi$ -Symmetrie ( $b_1$ ) übergeht (Abbildung 1.2 und 1.3).<sup>[30]</sup>

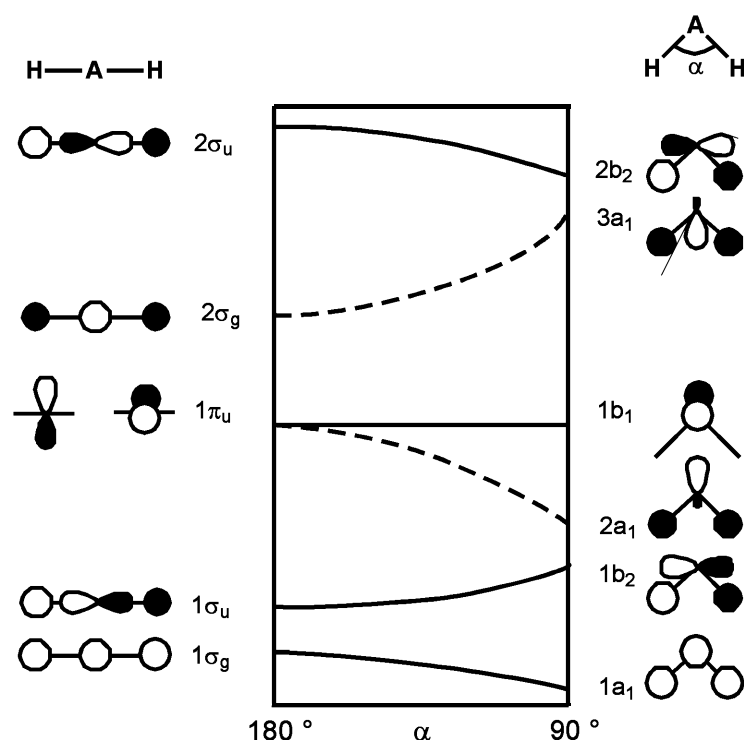


**Abbildung 1.3** Singulett- und Triplettzustand einer  $MH_2$ -Spezies ( $M = C, Si$ ).

Dieser Unterschied zwischen Silylenen und Carbenen ist unter anderem mit der Größe der Frontorbitale zu erläutern. Siliciumatome (3. Periode) besitzen größere Valenzorbitale als Kohlenstoffatome (2. Periode). Somit können die Elektronen in einem Orbital weiter voneinander entfernt liegen und stoßen sich folglich weniger untereinander ab. Die endotherme Spinpaarungsenergie ist in Silylenen somit geringer als in Carbenen. Daher bevorzugen letztere einen Triplettzustand.<sup>[31]</sup>

Der entscheidende Faktor für das Vorliegen eines Singulettzustands in Silylenen ist die größere Energiedifferenz zwischen dem HOMO  $2a_1$  und

dem LUMO  $1b_1$  (Abbildung 1.4). Zwischen der 2. und 3. Periode steigt dieser Energieunterschied deutlich an.<sup>[30]</sup> Mit der Vergrößerung dieses Abstandes zwischen HOMO und LUMO muss gleichzeitig auch eine höhere Energie aufgebracht werden (Promotionsenergie), um die gepaarten Elektronen im Singulettzustand zu separieren und somit einen Triplettzustand zu erhalten. Da die Abnahme der Spinpaarungsenergie von der 2. zur 3. Periode in der Regel nicht ausreichend ist, um die Zunahme der Promotionsenergie zu kompensieren, besitzen Silylene einen Singulettgrundzustand.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 1.4** Walsh-Diagramm für eine  $AH_2$ -Spezies.

Die Größe der Frontorbitale ist unveränderlich. Die einzige Möglichkeit, Einfluss auf die Erzeugung eines Triplettzustands im Silylen zu nehmen, liegt also in der Verringerung der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand ( $\Delta E_{S \rightarrow T}$ ). Einfluss auf die energetische Lage der Orbitale kann durch die Größe des p-Charakters des nichtbindenden  $3a_1$ -Orbitals, den Bindungswinkel zwischen den Substituenten am divalenten Siliciumatom und die Elektronegativität der Substituenten ausgeübt werden.<sup>[31]</sup>

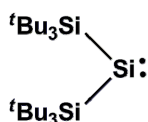
Die Einführung elektronegativer Substituenten, welche zusätzlich über  $\pi$ -Donoreigenschaften verfügen, wie z.B.  $NH_2$ , führt somit zu einer



Stabilisierung des Singulettzustands, denn diese bevorzugen die Wechselwirkung mit Orbitalen mit größerem p-Charakter und verstärken dadurch den s-Charakter des  $2a_1$ -Orbitals, in welchem sich die gepaarten Elektronen befinden. Es kommt somit zu einer Absenkung des  $2a_1$  HOMO. Dies führt zu einer Aufweitung des Abstands zwischen HOMO und LUMO  $1b_1$  und zur Stabilisierung des Singulettzustands (siehe Abbildung 1.2).

Entgegengesetzt können elektropositive Substituenten am Siliciumatom, wie z.B. Li im SiHLi<sup>[32]</sup>, den Triplettzustand durch eine Verstärkung des p-Charakters des  $2a_1$ -Orbitals begünstigen. Silylsubstituenten sollten einen ähnlichen Effekt auf die energetische Lage im Silylen ausüben. Des Weiteren führt die Wahl großer sperriger Substituenten in  $\beta$ -Position zum divalenten Siliciumatom zu einer Aufweitung des Winkels  $\alpha$  (RSiR), welche für eine Stabilisierung des Triplettzustands sorgt, da der Abstand zwischen  $2a_1$  (HOMO) und  $1b_1$  (LUMO) mit größerem Winkel  $\alpha$  verringert wird (Abbildung 1.4).<sup>[33]</sup> All diese theoretischen Überlegungen lassen sich ebenso auf Germanium und Zinn anwenden.

Mit der Synthese des Bis(tri-*tert*-butylsilyl)silylens **19** als erstem Silylen mit Triplettgrundzustand konnten Sekiguchi und Mitarbeiter<sup>[34]</sup> 2003 die zuvor angestellten theoretischen Überlegungen experimentell belegen.<sup>[35]</sup>

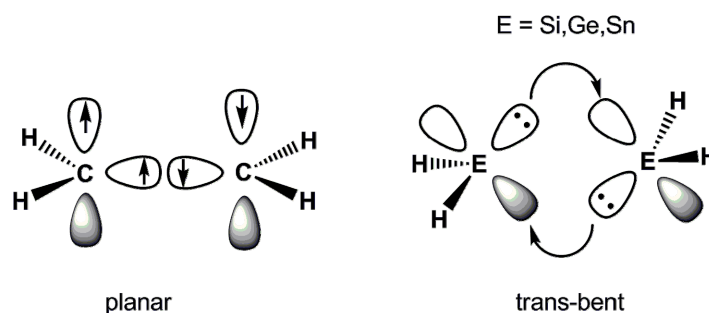


**19**

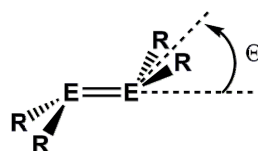
Das Silylen **19** besitzt mit den Tri-*tert*-butylsilyl-Gruppen sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, die den RSiR-Winkel aufweiten und elektropositiv sind. Dies sind die zuvor genannten Bedingungen, um den Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand zu verringern und so einen Triplettzustand zu erzeugen.

## 1.2. Dimerisierung der divalenten Verbindungen der Gruppe 14

Während Alkene C=C-Doppelbindungen mit einer starken  $\pi$ -Bindung (C=C nahezu doppelt so stark wie eine C-C-Einfachbindung) ausbilden, welche eine planare Geometrie besitzen, bilden die schweren Alkene der Gruppe 14 schwächere doppelte Donor-Akzeptor-Bindungen aus, bei welchen das freie Elektronenpaar des divalenten Atoms mit dem leeren p-Orbital eines weiteren divalenten Atoms in Wechselwirkung tritt.<sup>[36]</sup> Diese Bindungen sind nicht planar sondern gewinkelt. Diese trans-bent-Abwinkelung resultiert aus dem Vorliegen der schwereren Carbene in einem Singulettzustand (Abbildung 1.5).



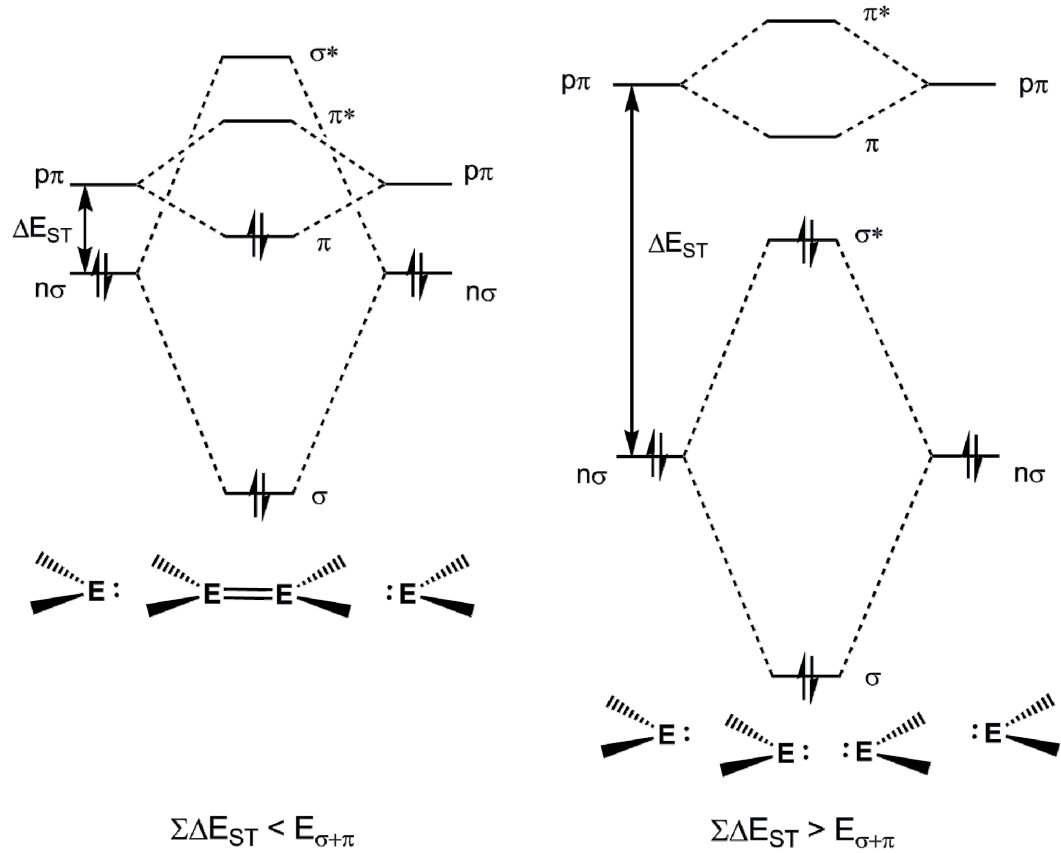
**Abbildung 1.5** Ausbildung einer E=E-Doppelbindung. Links: planar für C. Rechts: trans-bent für E = Si, Ge, Sn.



Der Grad der Abwinkelung ( $\Theta$ ) bei der Ausbildung einer Doppelbindung steigt in der Reihe der Gruppe 14 Elemente vom Silicium zum Zinn stark an.

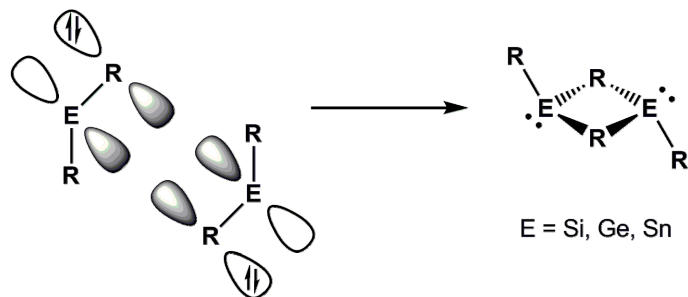
Die Bindungssituation in den schweren Alkenen lässt sich mithilfe des Modells von Carter, Goddard, Malrieu und Trinquier (CGMT-Modell) beschreiben.<sup>[37-39]</sup> Ob eine Doppelbindung zwischen zwei carbenanalogen Fragmenten vorliegt, oder nicht wird durch die Größe des Energieunterschieds zwischen Singulett- und Triplettzustand  $\Delta E_{ST}$  bestimmt (Abbildung 1.6). Ist die Summe der  $\Delta E_{ST}$ -Werte beider

Carbenfragmente ( $\sum \Delta E_{ST}$ ) größer als die Doppelbindungsenergie  $E_{\sigma+\pi}$  wird kein Alkenanalogon gebildet.



**Abbildung 1.6** Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen zwischen zwei  $EH_2$ -Spezies.

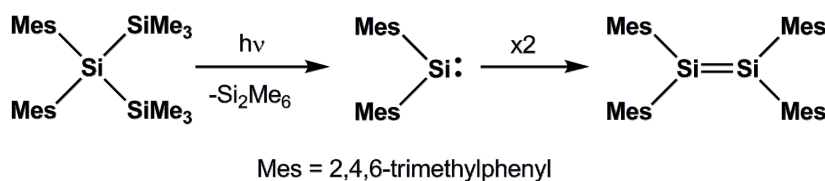
Bildet sich keine Doppelbindung zwischen den carbenanalogen Fragmenten aus kann es zur Ausbildung von verbrückten Strukturen kommen (Schema 1.5).



**Schema 1.5** Dimerisierung unter Ausbildung eines verbrückten Donor-Akzeptor-Komplexes.

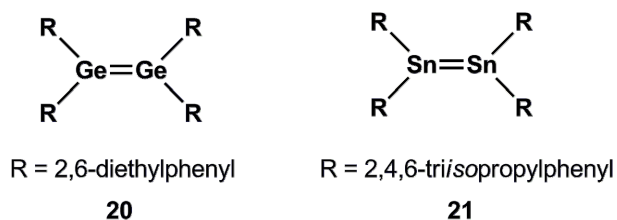
Die besetzten Ligandenorbitale der Silylene treten bei dieser Art der Dimerisierung mit den freien  $3p_z$ -Orbitalen der Siliciumatome in Wechselwirkung. <sup>[40]</sup>

Die Synthese des ersten bei Raumtemperatur stabilen Disilens gelang West und Mitarbeitern 1981 mit dem Tetramesityldisilen (Schema 1.6).<sup>[41]</sup>



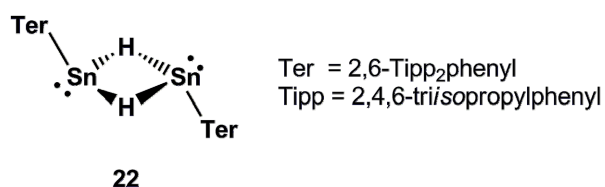
**Schema 1.6** Synthese des Tetramesityldisilens durch Photolyse.

Die E=E-Doppelbindung wird hier ebenso wie in vielen weiteren dargestellten schweren Alkenen<sup>[42-45]</sup> durch sterisch anspruchsvolle Gruppen (hier Mesitylgruppen) gut abgeschirmt. Mit den im Festkörper als Dimere vorliegenden Stannylene **9** und Germylene **11** haben Lappert und Mitarbeiter das erste Distannen bzw. Digermen synthetisiert.<sup>[16,17]</sup> Die Synthese des ersten auch in Lösung als Dimer vorliegenden Digermens **20** und Distannens **21** ist 1984 und 1985 Masamune und Mitarbeitern gelungen.<sup>[46,47]</sup>



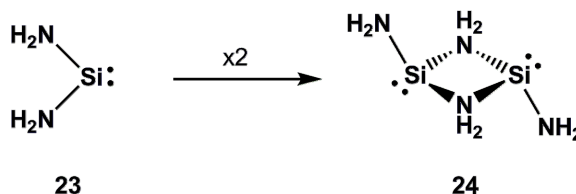
Ebenso wie das Disilen **19** besitzen das Digermen **20** und das Distannen **21** große Arylsubstituenten, die die Doppelbindung effektiv abschirmen.

Ein bekanntes Beispiel für einen bei Raumtemperatur stabilen verbrückten Donor-Akzeptor-Komplex ist der von Power und Mitarbeitern 2000 synthetisierte terphenylsubstituierte Zinnhydrid-Komplex **22**.<sup>[48]</sup>



Des Weiteren sagen Berechnungen zur Struktur des Diaminosilylens **23** für das Dimer einen verbrückten Komplex **24** voraus (Schema 1.7). Die

entsprechende Disilenspezies ist auf der Potentialhyperfläche kein Minimum und wird daher nicht gebildet. <sup>[49]</sup>



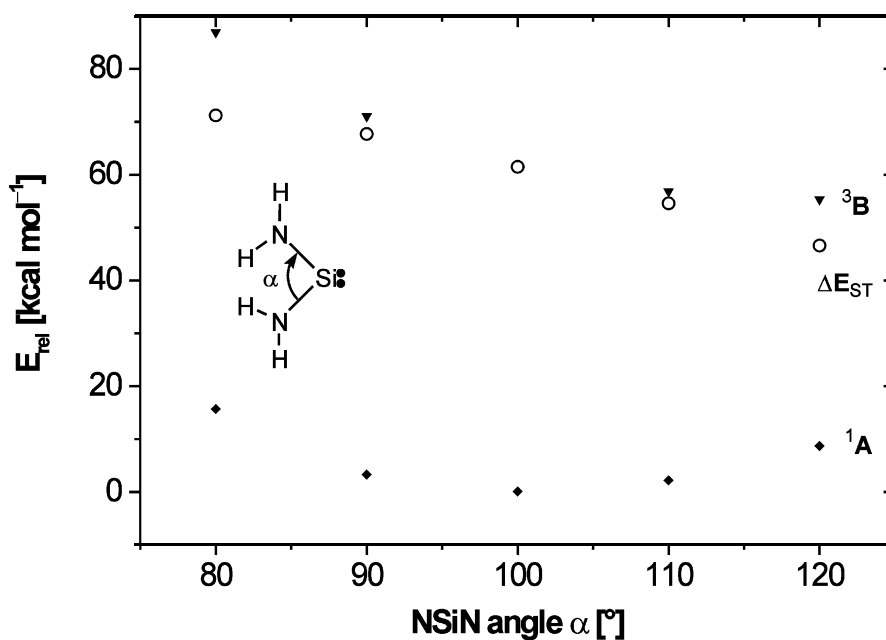
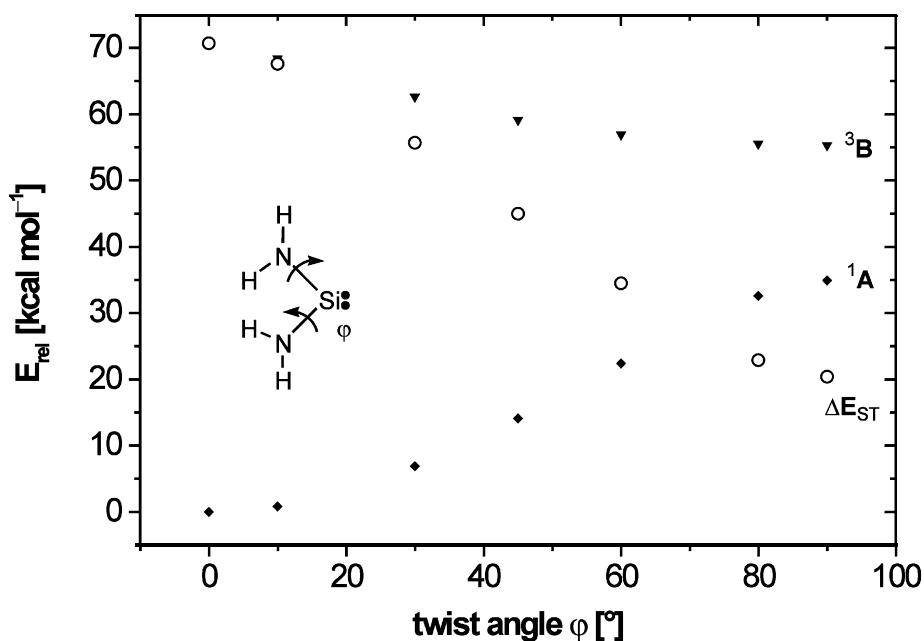
**Schema 1.7** Bildung des verbrückten Aminodimers **24**.

### 1.3. Tetraaminosubstituierte schwere Alkene

Ob sich eine E=E-Doppelbindung ausbildet, oder nicht hängt wie in 1.2 schon erwähnt von der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand ab. Eine E=E-Doppelbindung (E = C→Pb) bildet sich nach dem CGMT-Modell nur dann aus, wenn die Summe der Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplettzustand ( $\Sigma \Delta E_{ST}$ ) der Edukte kleiner ist als die Doppelbindungsenergie ( $E_{\sigma+\pi}$ ). Ist hingegen  $\Sigma \Delta E_{ST}$  größer als  $E_{\sigma+\pi}$ , so bilden sich zum Beispiel die in 1.2 gezeigten verbrückten Dimere **22** und **24** aus.

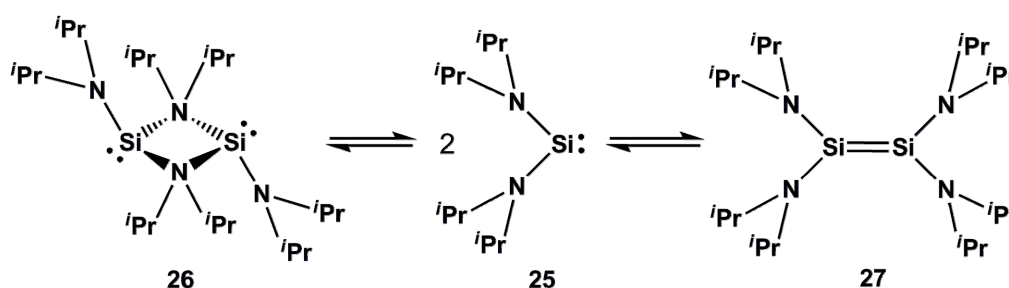
Da die Größe der Energiedifferenz  $\Delta E_{S \rightarrow T}$  stark vom Substituenten am divalenten Siliciumatom abhängig ist <sup>[50-54]</sup> und es bei aminosubstituierten Silylenen aufgrund der  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Stickstoffatoms zur Stabilisierung des Singulettzustands und somit zu einer Vergrößerung von  $\Delta E_{ST}$  kommt, stellt sich folglich die Frage, ob es überhaupt möglich ist ein tetraaminosubstituiertes Disilen durch Dimerisierung der diaminosubstituierten Silylene des Typs  $(R_2N)_2Si$ : darzustellen. <sup>[55]</sup>

Rechnungen belegen, dass sperrige Substituenten am Stickstoffatom, wie *iso*-Propyl-Reste im Bis(*di*isopropylamino)silylen **25**, welche für eine Aufweitung des Winkels  $\alpha$  am divalenten Siliciumatom sorgen, eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand zur Folge haben (Abbildung 1.7) kann. <sup>[49,55]</sup>



**Abbildung 1.7** Berechnete (B3LYP/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-31G(d)) relative Energien des <sup>1</sup>A- (Singulett, Rechtecke) und <sup>3</sup>B-Zustands (Triplett, Dreiecke) und die resultierenden  $\Delta E_{\text{ST}}$  (Kreise) als Funktion des Diederwinkels  $\phi$  (zwischen der NH<sub>2</sub> und der N<sub>2</sub>Si-Ebene) (oben) und des NSiN-Bindungswinkels  $\alpha$  (unten).<sup>[55]</sup>

Einen größeren Effekt auf die Verringerung des Energieunterschieds zwischen Triplett- und Singulettzustand hat diesen Berechnungen nach aber der Diederwinkel  $\varphi$  zwischen der  $\text{NH}_2$ - und der  $\text{N}_2\text{Si}$ -Ebene, der die Verdrillung im Molekül angibt (Abbildung 1.7). Mit steigender Verdrillung kommt es zur Absenkung des  $\Delta E_{\text{ST}}$ , da die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen nicht mehr mit dem leeren  $3p_z$ -Orbital am Siliciumatom in Wechselwirkung treten können und somit der Singulettzustand destabilisiert und der Triplettzustand stabilisiert wird. Am stärksten ist dieser Effekt, wenn die Orbitale senkrecht zueinander stehen, da dann die Konjugation völlig unterbunden wird.<sup>[55]</sup>

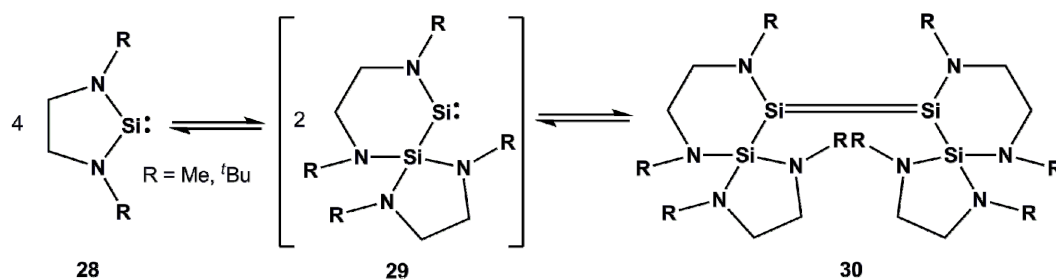


**Schema 1.8** Dimerisierung des Bis(diisopropylamino)silylens **25**.

Das Silylen **25** ist in der Lage neben dem verbrückten Dimer **26** bei tiefen Temperaturen das Disilen **27** zu bilden (Schema 1.8).<sup>[55,56]</sup>

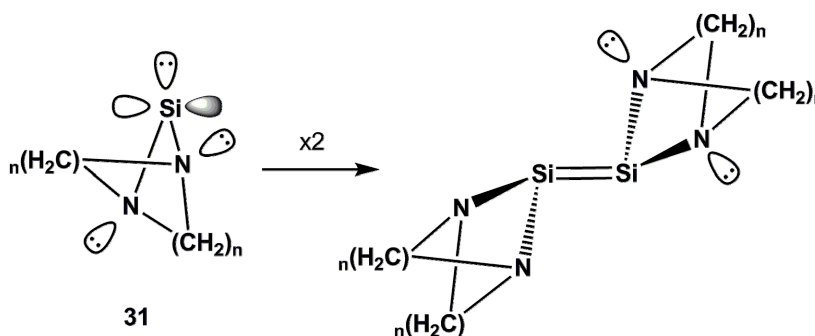
Die berechnete Bindungslänge für das Disilen **27** ist allerdings mit 247.2 pm sehr lang für eine normale  $\text{Si}=\text{Si}$ -Doppelbindung (214.2 pm in  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ ). Da die Bindung sehr stark verdrillt ist, kommt es nicht mehr zu einer idealen Überlappung der Orbitale an den Siliciumatomen, sodass die  $\text{Si}=\text{Si}$ -Doppelbindung geschwächt wird und man bei der Verbindung **27** eher von einem schwachen Disilylen-Komplex sprechen sollte und nicht von einem Tetraaminodisilen.<sup>[55,57]</sup>

West und Mitarbeiter konnten ebenfalls die Dimerisierung eines Diaminosilylens beobachten. Das Silylen **28** geht allerdings erst eine Insertionsreaktion zum Silylsilylen **29** ein, bevor es zum diaminosubstituierten Disilen **30** dimerisiert (Schema 1.9).<sup>[57]</sup>



**Schema 1.9** Tetramerisierung des Silylen **28** zum Disilen **30**.

Um Tetraaminodisilene synthetisieren zu können, müssen folglich bestimmte Bedingungen im Molekül erfüllt sein. Die wichtigste Bedingung ist, dass die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome senkrecht zum unbesetzten  $3p_z$ -Orbital am Siliciumatom stehen (siehe Schema 1.10 und Abbildung 1.7), um eine Konjugation zu unterbinden. Dies hätte gleichzeitig eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand zur Folge.<sup>[55]</sup> Außerdem sollte der NSiN-Winkel möglichst groß sein, da eine Aufweitung dieses ebenfalls den Triplettzustand begünstigt. Findet man einen Liganden, der diese zwei Bedingungen erfüllt, sollte es möglich sein stabile tetraaminosubstituierte Disilene durch Dimerisierung der entsprechenden Diaminosilylene zu synthetisieren.



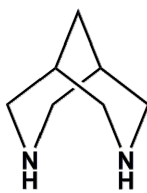
**Schema 1.10** Dimerisierung des Diaminosilylens **31** zum Tetraaminodisilen.

Diese theoretischen Überlegungen zur Synthese tetraaminosubstituierter schwerer Alkene können auch auf Germanium und Zinn ausgeweitet werden, denn auch unter den Germanium- und Zinnverbindungen existieren bis heute keine tetraaminosubstituierten Alkenanaloga.

Als geeignete Liganden haben Müller und Apeloig cyclische Diamine, wie im Silylen **31** identifiziert.<sup>[55]</sup> Ein Ligand welcher die benötigten Anforderungen zur Bildung von tetraaminosubstituierten schweren

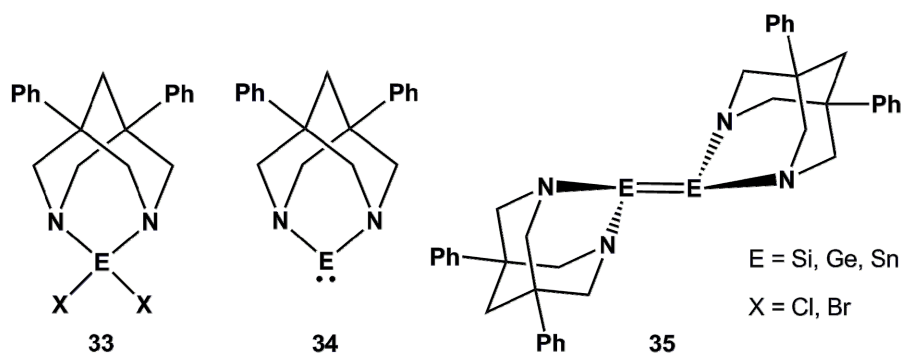


Alkenen erfüllt, ist das bicyclische 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan (Bispidin) **32**.

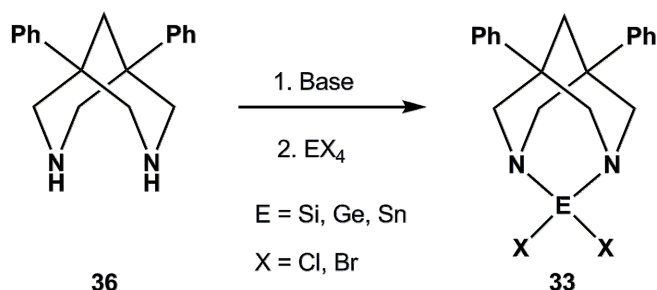
**32**

## 2. Aufgabenstellung und Motivation

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung von 1,3-Diazaadamantanen der allgemeinen Form **33**. Des Weiteren soll deren Reduktion zu den schweren Carbenen **34** bzw. deren Dimeren, den schweren Alkenen **35**, untersucht werden.

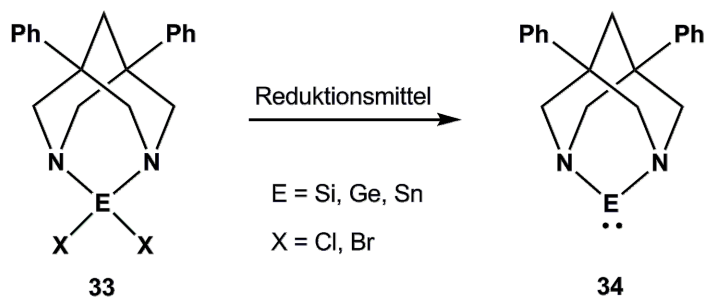


Die Darstellung der 2,2-Dihalo-1,3-diazaadamantane **33** ist für diese Arbeit ein wichtiger Schritt und soll über die Verwendung von 1,5-Diphenylbispidin **36** durch Salzmetathesereaktionen mit den vierwertigen Halogeniden der Gruppe 14 erfolgen (Schema 2.1).



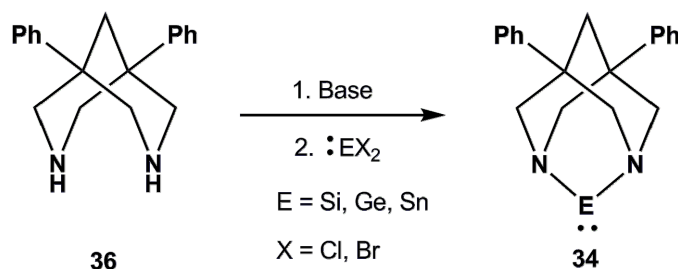
**Schema 2.1** Synthese der 2,2-Dihalo-1,3-diazaadamantane **33**.

Für die Synthese der schweren Carbene **34** gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten. Die erste ist die reduktive Enthalogenerung der zuvor durch Salzmetathese dargestellten 2,2-Dihalo-1,3-diazaadamantane **33** mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Schema 2.2).



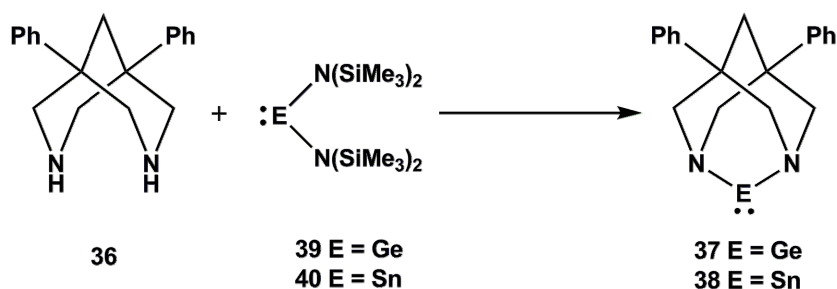
**Schema 2.2** Reduktion der 2,2-Dihalo-1,3-diazaadamantane **33** zu den schweren Carbenen **34**.

Eine weitere Methode ist die direkte Synthese der schweren Carbene **34** ausgehend von den zweiwertigen Halogeniden der Gruppe 14 durch Salzmetathesereaktionen (Schema 2.3).



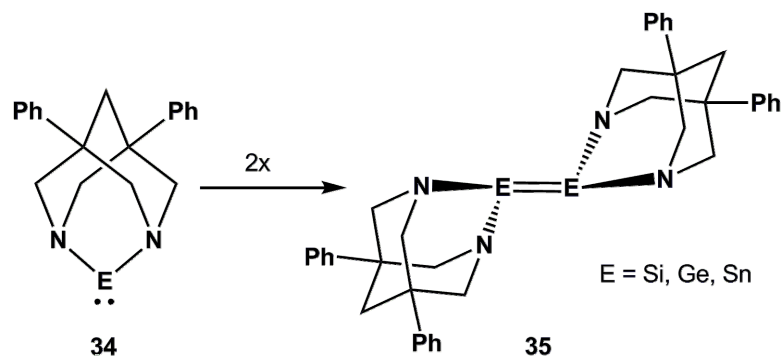
**Schema 2.3** Synthese der schweren Carbene **34** durch Salzmetathesereaktionen mit den zweiwertigen Halogeniden der Gruppe 14.

Eine Methode, die nur für die Darstellung des Germylens **37** bzw. Stannylens **38** geeignet ist, ist die Transaminierung ausgehend von den zweiwertigen Amiden **39** und **40** des Germaniums und Zinns (Schema 2.4). Auch dies ist eine Methode die diaminosubstituierten schweren Carbene **34** auf direktem Weg zu synthetisieren.



**Schema 2.4** Transaminierung der Amide **39**, **40** mit 1,5-Diphenylbispidin **36** zum Germylen **37** bzw. Stannylene **38**.

Von den gewonnenen schweren Carbenen **34** wird erwartet, dass sie unter Bildung der schweren tetraaminosubstituierten Alkene **35** dimerisieren (Schema 2.5).



**Schema 2.5** Bildung der schweren tetraaminosubstituierten Alkene **35** durch Dimerisierung der schweren Carbenanaloga **34**.

Die erhaltenen Verbindungen werden unter Zuhilfenahme der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. 1,5-Diphenylbispidin **36** und dessen protonierte Derivate

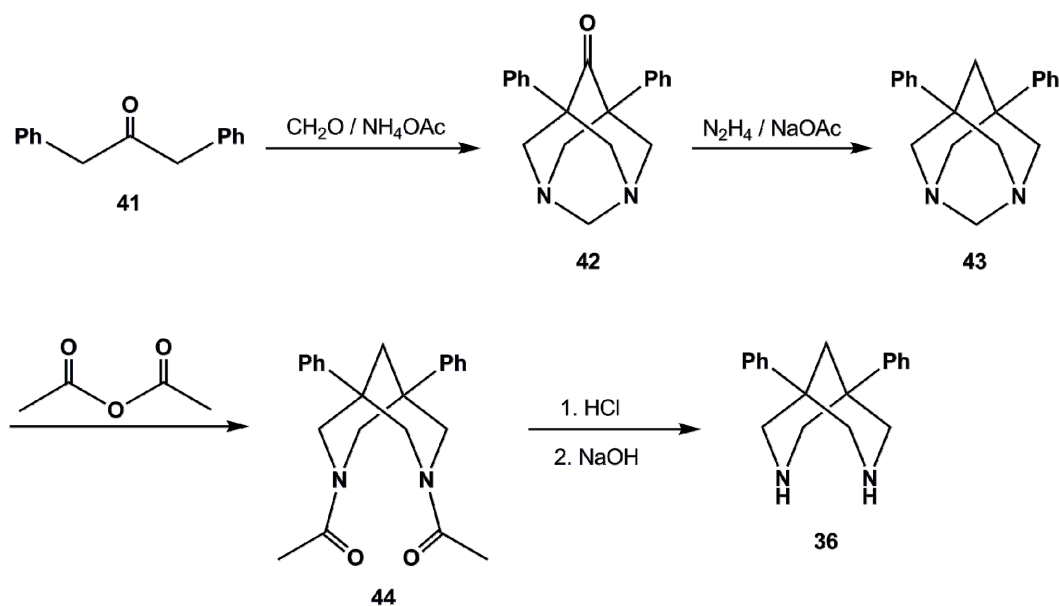
Um die gewünschten schweren Homologen der tetraaminosubstituierten Alkenanaloge **35** darstellen zu können, ist die Synthese des Liganden ein wichtiger Schritt. Für diese Arbeit wurde das 1,5-Diphenylbispidin **36** ausgewählt, da es als Ligand geeignet sein sollte, die divalenten Atome der Gruppe 14 so zu fixieren, dass keine Konjugation mit den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen möglich ist (siehe Kapitel 1.3). Ein geeigneter Syntheseweg für das 1,5-Diphenylbispidin **36** ist bereits im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit<sup>[58]</sup> ermittelt und während dieser Arbeit noch optimiert worden. Des Weiteren erhofft man sich von diesem phenylsubstituierten Bispidin **36** bessere Kristallisationseigenschaften als von dem unsubstituierten Bispidin **32**.

##### 3.1.1. Synthese des 1,5-Diphenylbispidins **36** und dessen protonierter Derivate

Die Darstellung des 1,5-Diphenylbispidin **36** erfolgt nach einer bereits seit 1958 in der Literatur bekannten Synthese von Stetter, Schäfer und Dieminger in vier Stufen (Schema 3.1).<sup>[59]</sup>

Ausgehend vom Dibenzylketon **41** wird mit Paraformaldehyd und Ammoniumacetat in einer doppelten Mannich-Reaktion zunächst das Adamanton **42** gebildet. Dieses wird in einer darauf folgenden modifizierten Version der Wolff-Kishner-Reduktion mit Hydrazin und Natriumacetat zum Adamantan **43** reduziert. Setzt man dieses nun mit Essigsäureanhydrid um, erreicht man eine Aufspaltung des Adamantangerüsts zum N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidin **44**. In einem letzten Schritt werden die Acetylgruppen sauer abgespalten und das

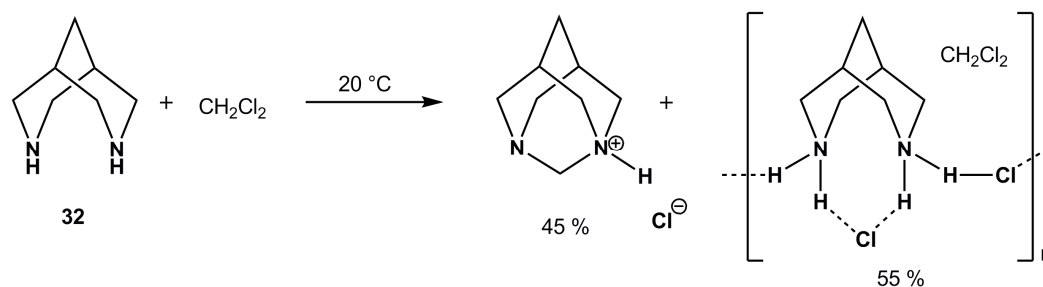
1,5-Diphenylbispidin **36** durch Natronlauge freigesetzt. Die Gesamtausbeute konnte gegenüber der Diplomarbeit noch einmal von 26 % auf 29 % gesteigert werden.<sup>[58]</sup>



**Schema 3.1** Darstellung von 1,5-Diphenylbispidin **36**

Des Weiteren ist auch ein protoniertes Derivat des 1,5-Diphenylbispidin im NMR-Maßstab synthetisiert worden. Dafür ist das 1,5-Diphenylbispidin **36** in Chloroform gelöst und anschließend mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versehen worden. Das 1,5-Diphenylbispidiniumbromid **45** ist als farbloser Feststoff ausgefallen, welcher zur Untersuchung der Verbindung in deuteriertem Wasser wieder gelöst worden ist.

Anders als bei Pörschke und Mitarbeitern, die schon bei Raumtemperatur eine Reaktion des Bispidins **32** mit Dichlormethan erhalten haben (Schema 3.2)<sup>[60]</sup>, ist hier nicht die Bildung des entsprechenden Adamantans **43** beobachtet worden. Dies spricht dafür, dass das 1,5-Diphenylbispidin **36** eine geringere Basizität als das entsprechende unsubstituierte Bispidin **32** besitzt.

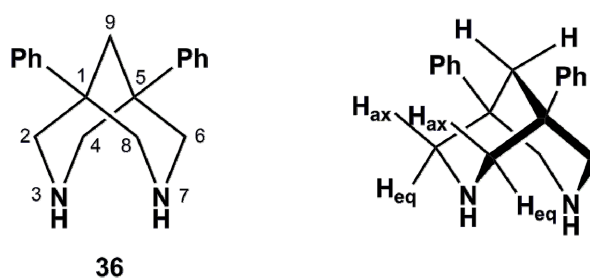


**Schema 3.2** Von Pörschke und Mitarbeitern beobachtete Bildung des Diazaadamantanderivats aus Bispidin **32** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[60]</sup>

Eine Bildung des 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantans **43** aus dem 1,5-Diphenylbispidin **36** in Dichlormethan kann lediglich im GC/MS beobachtet werden, wo es vermutlich bei der hohen Injektionstemperatur zu einer Reaktion kommt. Dennoch zeigt diese beobachtete Reaktion wie basisch die Bispidine im Allgemeinen sind und wie leicht sie in Anwesenheit von Säure ihre entsprechenden Salze bilden.

### 3.1.2. Charakterisierung der Verbindungen über NMR-Spektroskopie

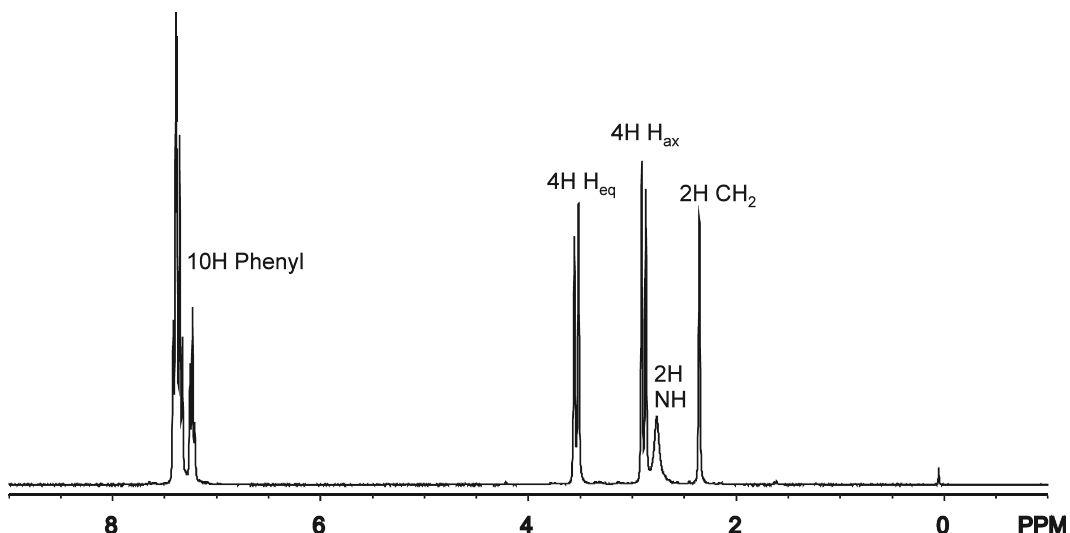
Die Charakterisierung der Verbindungen **36**, **41-45** erfolgte unter anderem über  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie. In Abbildung 3.2 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des 1,5-Diphenylbispidins **36** abgebildet.



**Abbildung 3.1** Positionen im 1,5-Diphenylbispidin **36** und Positionen der axialen und equatorialen Wasserstoffatome im Ringgerüst.

Wie deutlich zu erkennen ist, erhält man im aromatischen Bereich Multipletts, welche den Phenylgruppen in 1,5-Position am Bispidin **36** zugeschrieben werden können. Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind ein Singulett für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Brückenkopfposition (9) und zwei

Dubletts für die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen am Stickstoff (Position 2,4,6,8) zu erkennen. Weshalb es hier zur Aufspaltung in zwei Dubletts kommt, wird deutlich, wenn man die axialen und equatorialen Positionen der Wasserstoffatome im Gerüst betrachtet (Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.2** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 300.132 MHz, 295 K) des 1,5-Diphenylbispidins **36**.

So sind die Wasserstoffatome in Position 2,4,6 und 8 zwar chemisch äquivalent, aber aufgrund ihrer Position im Ringgerüst nicht magnetisch äquivalent, was zu einem Verschiebungsunterschied zwischen den equatorialen und axialen Wasserstoffatomen führt. Die Aufspaltung zu Dubletts dieser Signale erfolgt aus der geminalen Kopplung zwischen den axialen und equatorialen Protonen. Die Zuordnung der axialen und equatorialen Protonensignale ist über die Regel erfolgt, dass der Unterschied in den Verschiebungen für axiale und equatoriale Protonen positiv ist, wenn man die Verschiebung der axialen von der der equatorialen abzieht ( $\Delta\delta_{\text{eq,ax}} = \delta_{\text{eq}} - \delta_{\text{ax}} > 0$ ).<sup>[61]</sup> Es existiert nur eine Ausnahme von dieser Regel, nämlich dann, wenn in 1,5-Position Carbomethoxy-Gruppen eingeführt sind.<sup>[61,62]</sup>

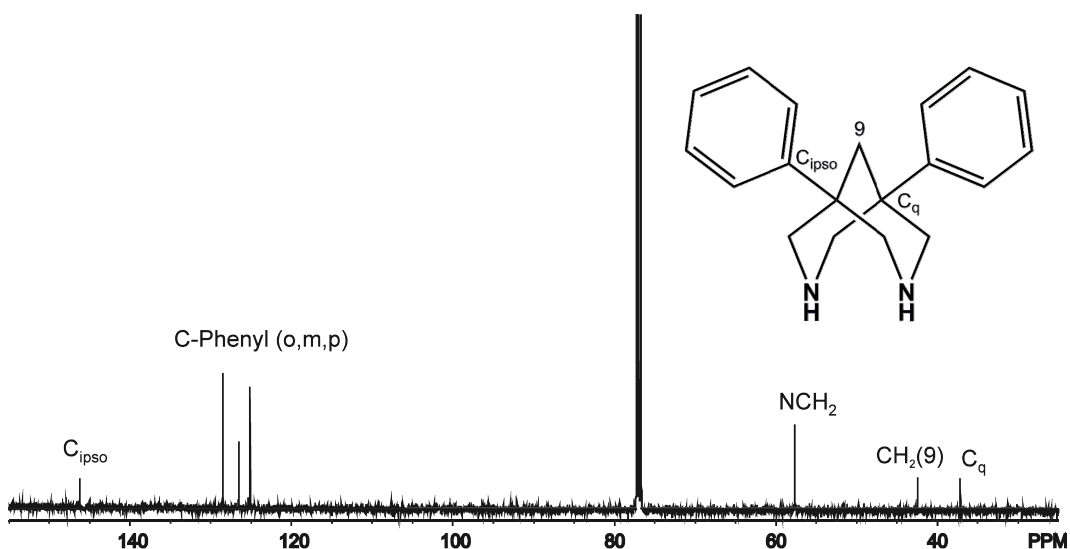
In Tabelle 3.1 sind die Verschiebungen der Verbindungen **36**, **42-44** sowie des 1,5-Diphenylbispidiniumbromids **45** zusammengefasst aufgeführt. Für das diacetylsubstituierte Bispidin **44** werden aufgrund einer Resonanz, welche zu einer eingeschränkten freien Drehbarkeit der Acetylgruppen um die C-N-Achse führt, jeweils zwei Dublettsignale für die axialen und equatorialen Protonen erhalten (siehe auch Schema 3.3).



**Tabelle 3.1** Signifikante  $^1\text{H}$  NMR-Verschiebungen der 1,3-Diazaadamantane **42** und **43** sowie der Bispidine **44** und **36** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und des Bispidiniumbromids **45** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

Verbindung	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ -Brücke)	$\delta$ $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2\text{C})$	$\delta$ $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2\text{C})$	$\delta$ ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )	$\Delta\delta$ $\text{H}_{\text{eq-ax}}$
<b>42</b>		3.79	3.85	4.26	0.06
<b>43</b>	2.47	3.35	3.56	4.23	0.21
<b>44</b>	2.45	2.71, 2.17	4.20, 5.33		1.49, 3.16
<b>36</b>	2.35	2.89	3.54		0.65
<b>45</b>	2.78	3.30	3.99		0.69

Es wird deutlich, dass die Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Brückenkopposition (9) von der Substitution an den Stickstoffatomen kaum betroffen ist. Während es bei der Verschiebung der axialen und equatorialen Wasserstoffatome im Ringgerüst zu einem deutlich größeren Unterschied in der Verschiebung kommt, wenn nicht mehr das geschlossene Adamantangerüst wie in **42** und **43** ( $\Delta\delta_{\text{eq,ax}} = 0.06, 0.21$ ), sondern die offenen Bispidinderivate **44**, **36** und **45** ( $\Delta\delta_{\text{eq,ax}} = 0.65\text{-}3.16$ ) vorliegen. Besonders drastisch ist dieser Verschiebungsunterschied bei der Substitution der Stickstoffatome mit Acetylgruppen ( $\Delta\delta_{\text{eq,ax}} = 1.49$  und  $3.16$ ). Es scheint also so, dass durch den Verschiebungsunterschied der axialen und equatorialen Wasserstoffatome in Position 2,4,6 und 8 eine Aussage über die Struktur der vorliegenden Verbindungen getroffen werden kann.



**Abbildung 3.3**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 300 K) des 1,5-Diphenylbispidins **36**.

In den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren der Verbindungen (Abbildung 3.3 exemplarisch am Beispiel des 1,5-Diphenylbispidins **36**) findet man ebenso einen geringen Verschiebungsunterschied der  $\text{NCH}_2$ -Signale zwischen den Adamantanen **42** und **43**, den Bispidinen **44**, **36** und dem protonierten Bispidin **45** (Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2** Signifikante  $^{13}\text{C}$  NMR-Verschiebungen der 1,3-Diazaadamantane **42** und **43** sowie der Bispidine **44** und **36** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und des Bispidiniumbromids **45** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) und  $^{15}\text{N}$  NMR-Verschiebungen.

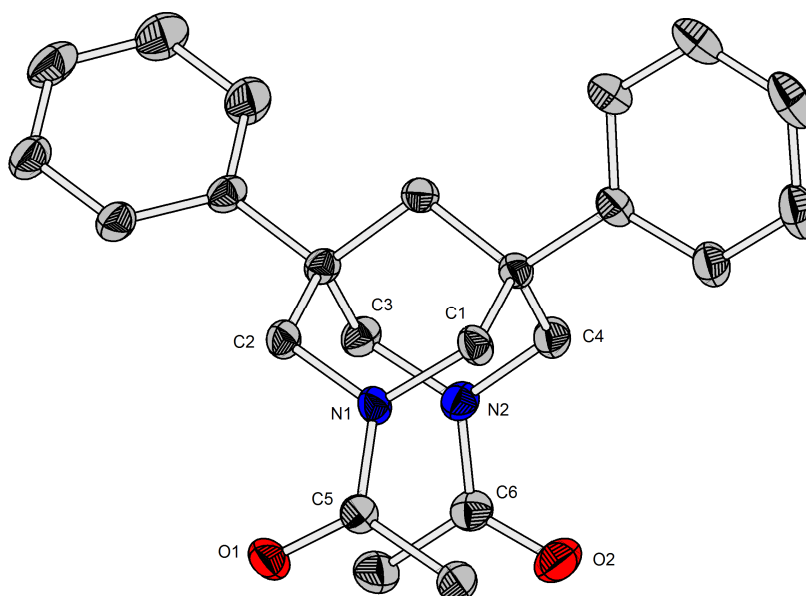
Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_2$ -Brücke)	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{NCH}_2\text{C}$ )	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{NCH}_2\text{N}$ )	$\delta^{15}\text{N}$
<b>42</b>		64.4	73.1	42
<b>43</b>	46.0	62.1	73.1	39
<b>44</b>	41.6	49.8, 55.9		
<b>36</b>	42.5	57.7		35
<b>45</b>	34.9	49.4		

Es ist zu erkennen, dass die Signale der am Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatome (NCH<sub>2</sub>C) bei den Adamantanen **42** und **43** mehr zu tieferem Feld verschoben sind, als in den Bispidinen **44** und **36**.

Vergleicht man die <sup>15</sup>N NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 3.2) der Verbindungen **42**, **43** und **36**, so erkennt man dort keinen großen Unterschied zwischen der offenen Käfigstruktur des Bispidins **36** und den tricyclischen Adamantanen **42** und **43**.

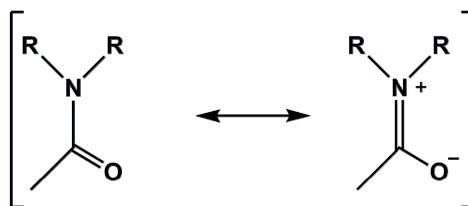
### 3.1.3. Diskussion der Festkörperstrukturen des 1,5-Diphenylbispidins **36** und dessen Derivaten

Erstmals ist es gelungen sowohl das N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidin **44** als auch das 1,5-Diphenylbispidin **36** durch Einkristallstrukturanalyse zu untersuchen. In Wasser kristallisierte das N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidin **44** direkt aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur aus. Die Molekülstruktur der Verbindung **44** ist in Abbildung 3.4 dargestellt.



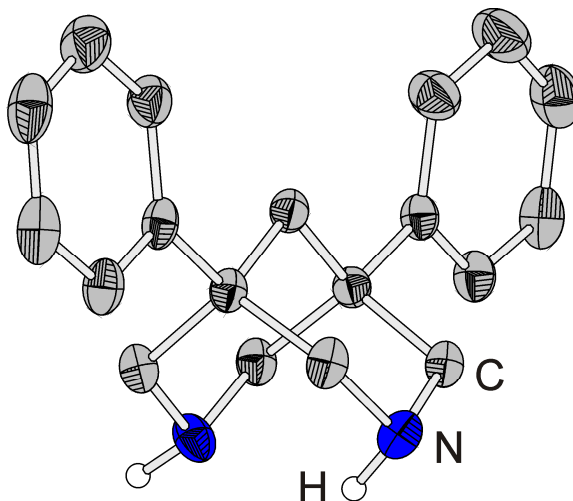
**Abbildung 3.4** Molekülstruktur des N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidins **44**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Vergleicht man die Bindungslängen N1-C5 und N2-C6 zwischen den Stickstoffatomen und den Carbonylkohlenstoffatomen von 135.5(1) und 135.3(1) pm mit denen zwischen den Stickstoffatomen N1 und N2 und den Gerüstkohlenstoffatomen C1-4 von 145.7(1)-146.4(1) pm, erkennt man deutlich die Verkürzung von einer normalen Einfachbindung hin zu einer N-C-Doppelbindung (berechnet: 122 pm)<sup>[7]</sup>. Dies ist auf die im Molekül vorliegende Resonanz zurückzuführen (Schema 3.3).



**Schema 3.3** Resonanzformeln in Carbonsäureamiden

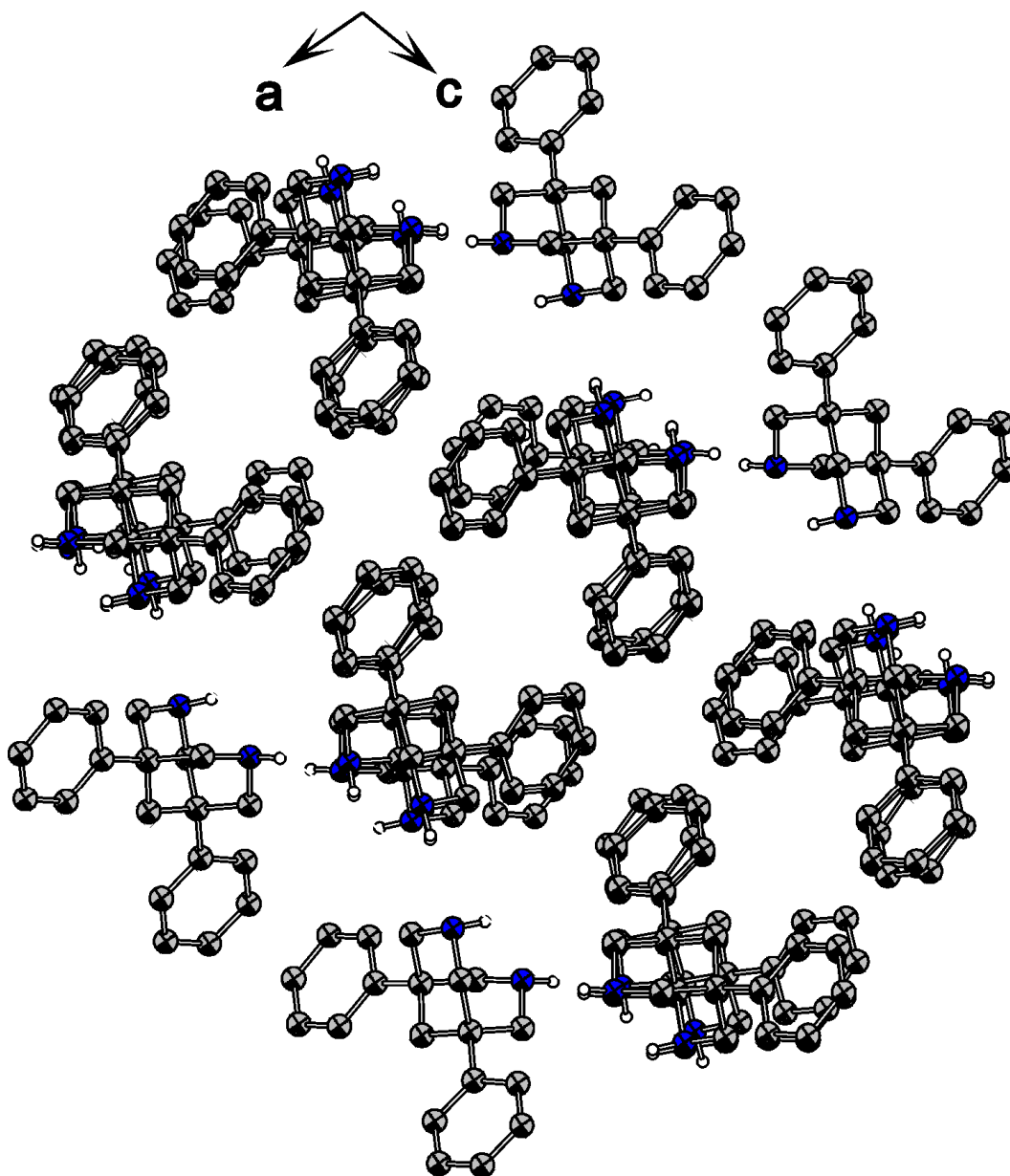
Aufgrund dieser Resonanz kommt es auch zu einer geringen Verlängerung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung zu 122.9(1) bzw. 123.7(1) pm gegenüber 119 pm (berechnet aus der Summe der Kovalenzradien)<sup>[7]</sup>. Diese vorliegenden Ergebnisse sind typisch für Carbonsäureamide wie das N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidin **44**.



**Abbildung 3.5** Molekülstruktur des 1,5-Diphenylbispidins **36**. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Auch vom 1,5-Diphenylbispidin **36** ist es erstmals möglich gewesen für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Diese konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. In der Elementarzelle befinden sich zwei

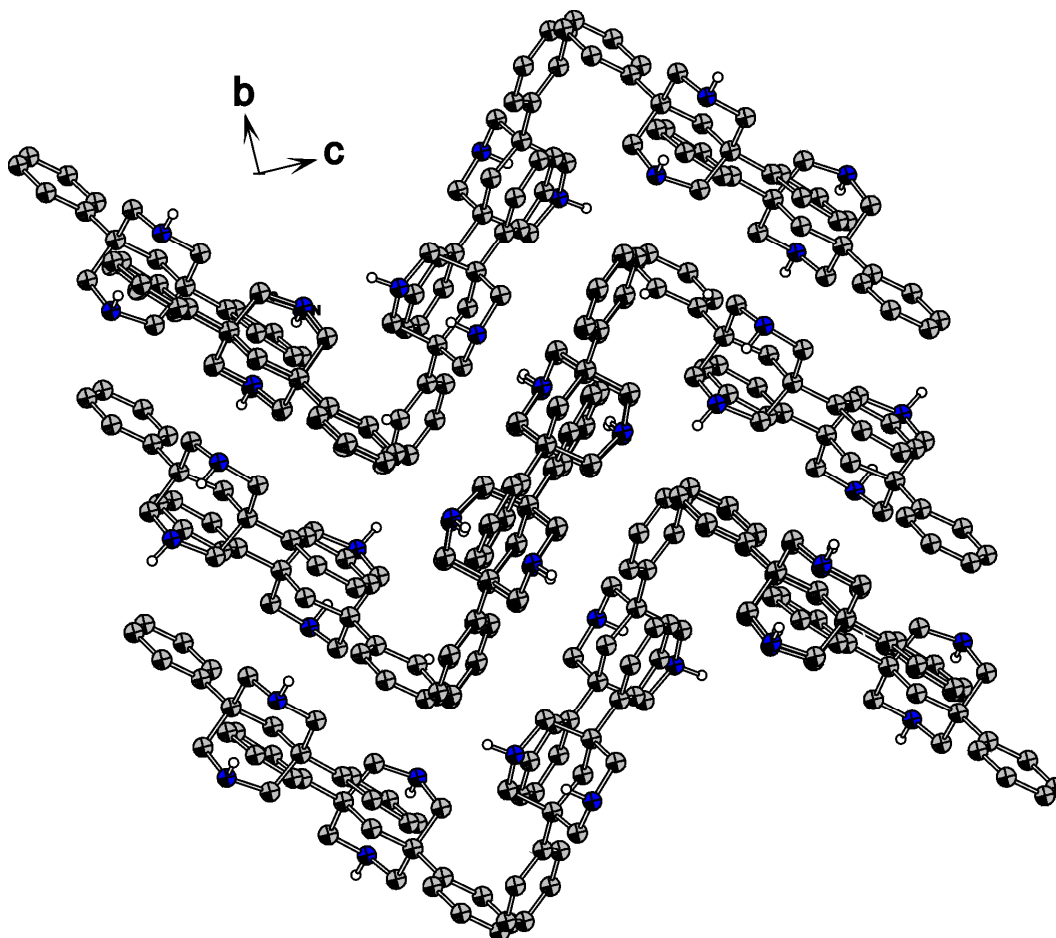
unterschiedliche Anordnungen der Moleküle des 1,5-Diphenylbispidins **36**. Betrachtet man nicht nur die Molekülstruktur der Verbindung sondern schaut sich die Struktur im Kristall an, ist eine deutliche Ausrichtung der einzelnen Moleküle im Kristall entlang der b-Achse zu erkennen (Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidins **36**. Blick entlang der b-Achse. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Es ordnen sich jeweils die unpolen Seiten (Phenylringe) und ebenso die polen Seiten (Aminogruppen) gegenseitig an, wodurch man eine Schichtstruktur im Kristall entlang der b-Achse erhält (Abbildung 3.6).

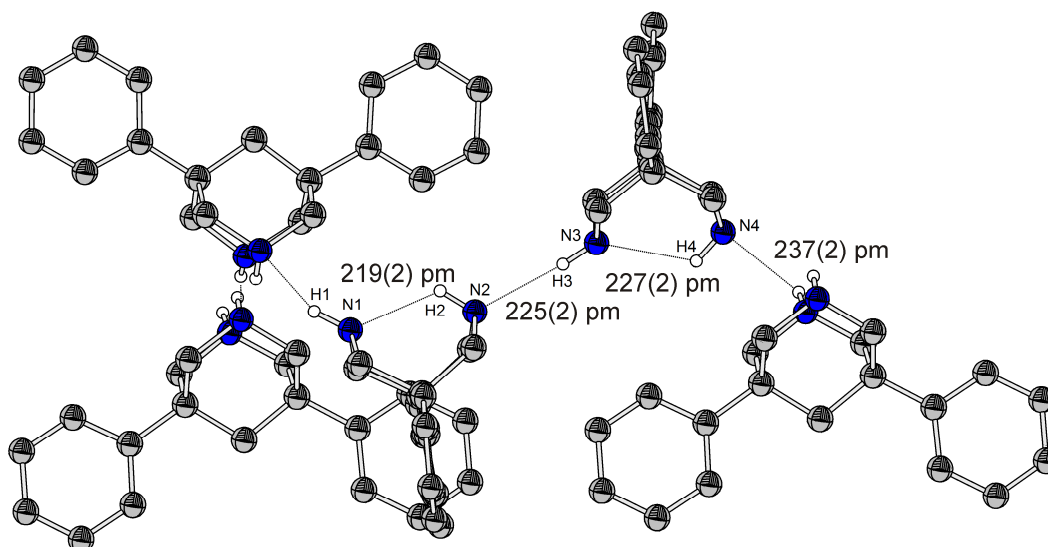
Schaut man im Kristall entlang der a-Achse wird eine Zick-Zack-Anordnung der Moleküle im Fischgrätenmuster sichtbar (Abbildung 3.7)



**Abbildung 3.7** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidins **36**. Blick entlang der a-Achse. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Das Zustandekommen dieses Fischgrätenmusters lässt sich durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall erklären. Jeweils ein Wasserstoffatom pro Molekül der Aminfunktionen weist in die Richtung eines weiteren Stickstoffatoms und bildet somit ein intermolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk aus (Abbildung 3.8). Dabei ordnen sich immer Paare von Molekülen senkrecht zueinander an. Es werden verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Zum einen bildet sich eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Partnern, also zwischen H3 und N2, mit einer N $\cdots$ H-Länge von 224.7(18) pm aus und zum anderen wird eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten, senkrecht angeordneten

Molekül mit einer N··H-Länge von 236.8(17) pm (zwischen H1 und N4) ausgebildet.

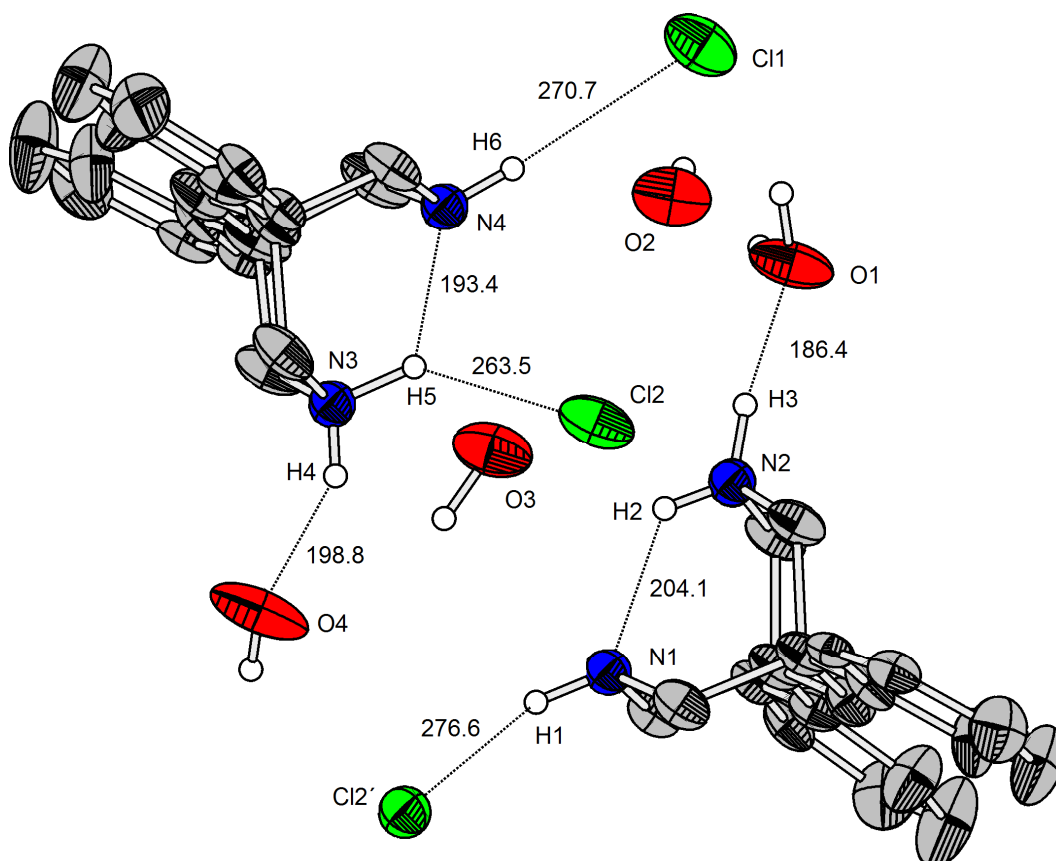


**Abbildung 3.8** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (N··H-Abstände in pm). Blick entlang der a-Achse. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Des Weiteren werden neben diesen intermolekularen Netzwerken auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, denn das jeweils nicht am Ausbilden des Netzwerkes beteiligte Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zum anderen Stickstoffatom im Molekül aus. Diese Bindungslängen sind mit 226.5(17) pm für N3-H4 und 218.9(19) pm für N1-H2 ebenfalls unterschiedlich in den zwei unabhängigen Molekülen. Auch der Abstand zwischen den Stickstoffatomen ist mit 283.4(2) pm für N3-N4 und 281.5(2) pm für N1-N2 leicht verschieden, was wiederum durch die kürzere Wasserstoffbrückenbindung zwischen N1 und H2 zu erklären ist.

Im Laufe dieser Arbeit sind außerdem einige Strukturen von Salzen des 1,5-Diphenylbispidins erhalten worden, welche hier im Folgenden gezeigt und diskutiert werden. Aufgrund der hohen Basizität des 1,5-Diphenylbispidins **36** erhält man in Anwesenheit von Säuren stets die protonierten Verbindungen des 1,5-Diphenylbispidins.

So kristallisiert bei Raumtemperatur in technischem Dichlormethan das 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvat **46** aus. Aufgrund der zu geringen Größe des gemessenen Einkristalls wurde ein vergleichsweise schlechter Datensatz erhalten, was dazu führte, dass jeweils eine Position des Wasserstoffatoms an zwei Wassermolekülen nicht gefunden und nicht frei verfeinert werden konnte.



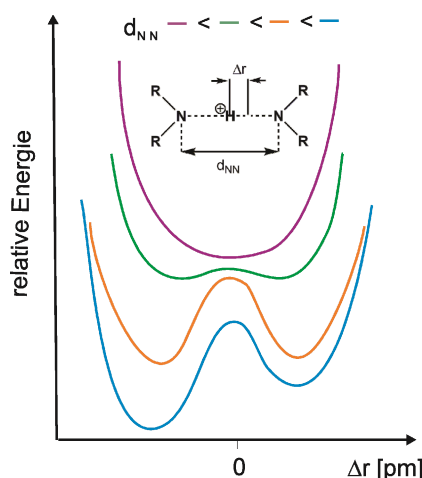
**Abbildung 3.9** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvats **46** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (E...H-Abstände in pm). C-H-Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Ebenso wie bei der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidins **36** bilden sich auch im Falle des Hydrochlorides **46** Schichten aus. Es ordnen sich erneut die Phenylringe und die Amingruppen des Bispidins gegeneinander an und lagern zwischen den Schichten zur Aminseite hin die Wassermoleküle und Chloridanionen ein. Dabei kommt es auch hier zur Ausbildung eines intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerkes (Abbildung 3.9). Von jedem Bispidiniumion wird jeweils eine Wasserstoffbrücke zu einem Chloridanion und zu einem Wassermolekül



ausgebildet. Des Weiteren kommt es auch hier zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom am positiv geladenen Stickstoffatom und dem benachbarten ungeladenen Stickstoffatom. Es fällt auf, dass die Wasserstoffatome zwischen den beiden Stickstoffatomen nicht symmetrisch zwischen den Stickstoffatomen sitzen, sondern an einem der beiden lokalisiert sind.

Ob eine Wasserstoffbrücke (N-H $\cdots$ N) symmetrisch vorliegt oder nicht, ist laut Emsley stark vom Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen abhängig.<sup>[63]</sup> Um die Bindungen zu beschreiben, werden abstandsabhängige Potentialrechnungen zu Hilfe genommen. Es existieren prinzipiell vier unterschiedliche Potentialfunktionen (Abbildung 3.10). So lässt sich eine sehr schwache unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindung durch ein asymmetrisches Doppelminimum (blau) beschreiben, bei welchem das Proton im niedrigeren Minimum sitzt, also an einem der beiden Stickstoffatome lokalisiert ist. Liegt hingegen eine sehr starke und somit symmetrische Wasserstoffbrückenbindung vor, so wird diese durch ein Einfachminimum (lila) beschrieben. Für Bindungen zwischen diesen beiden Extremen findet man ein symmetrisches Doppelminimum mit einer hohen (orange) oder niedrigen (grün) Energiebarriere, wenn das Wasserstoffatom mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder an dem einen oder an dem anderen Stickstoffatom sitzt.

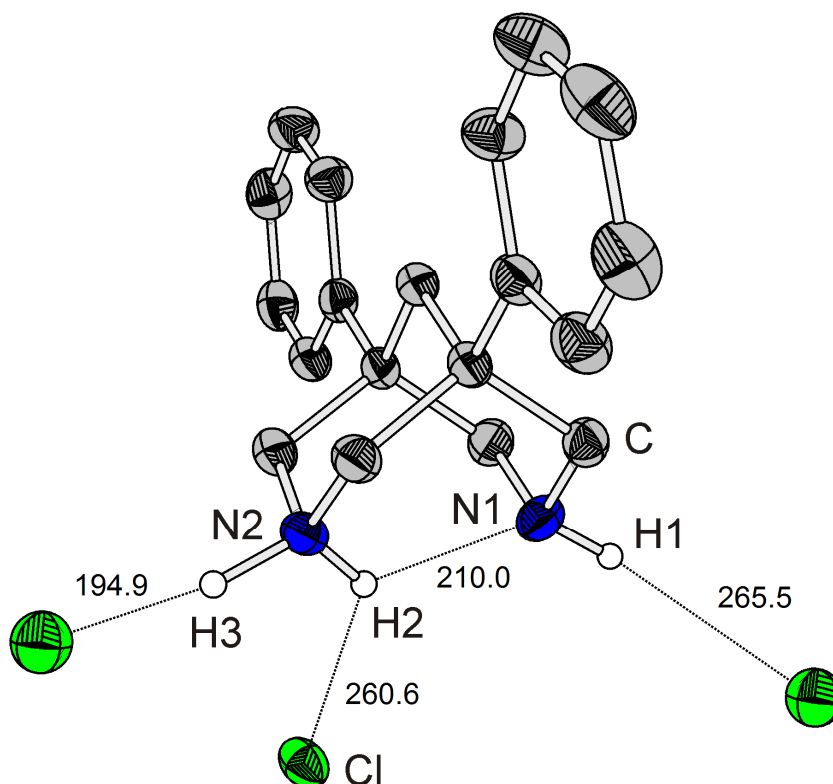


**Abbildung 3.10** Abstandsabhängige Potentialkurven für Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[63]</sup>

Mit einem N-N-Abstand von 266.7(4) pm (N1-N2) und 266.9(4) pm (N3-N4) liegt hier ebenso wie im Pyridiniumpyridin, welches von Bock und Mitarbeitern untersucht worden ist, keine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung sondern ein Doppelminimum vor. <sup>[64]</sup>

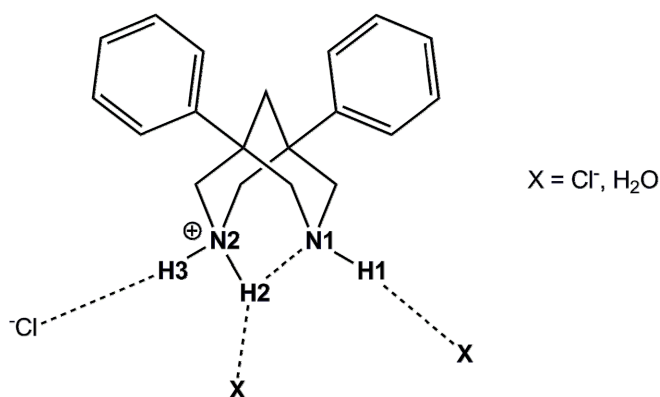
Vergleicht man die im 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvat **46** gefundenen N-N-Abstände mit denen im 1,5-Diphenylbispidin **36** fällt auf, dass diese im protonierten Bispidin **46** um ca. 17 pm verkürzt werden (siehe auch Tabelle 3.3). Dies liegt daran, dass die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im protonierten Bispidin **46** stärker ausgeprägt ist als im neutralen Bispidin **36**. Dies sieht man auch an der deutlichen Verkürzung der intramolekularen N...H-Abstände von 226.5(17) pm und 218.9(19) pm im 1,5-Diphenylbispidin **36** auf 204.1(40) pm und 193.4(40) pm im 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvat **46**.

Die Struktur eines weiteren Hydrochlorides **47** des 1,5-Diphenylbispidin konnte aus Benzol erhalten werden. Ein Auszug aus der Kristallstruktur, welcher das Hydrochloridmolekül und die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zeigt, ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Auch in dieser Kristallstruktur sind die Moleküle wie in **36** und **46** grob in Schichten angeordnet, so dass die Aminfunktionen jeweils aufeinander zeigen und die Phenylringe einander zugewandt sind. Zwischen den Schichten an der Aminseite sitzen die Chloridanionen und Benzolmoleküle. Pro 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid ist ein halbes Benzolmolekül mit in die Struktur eingelagert.



**Abbildung 3.11** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Benzolsolvats **47** mit Wasserstoffbrückenbindungen (in pm). Wasserstoffatome sind außer N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

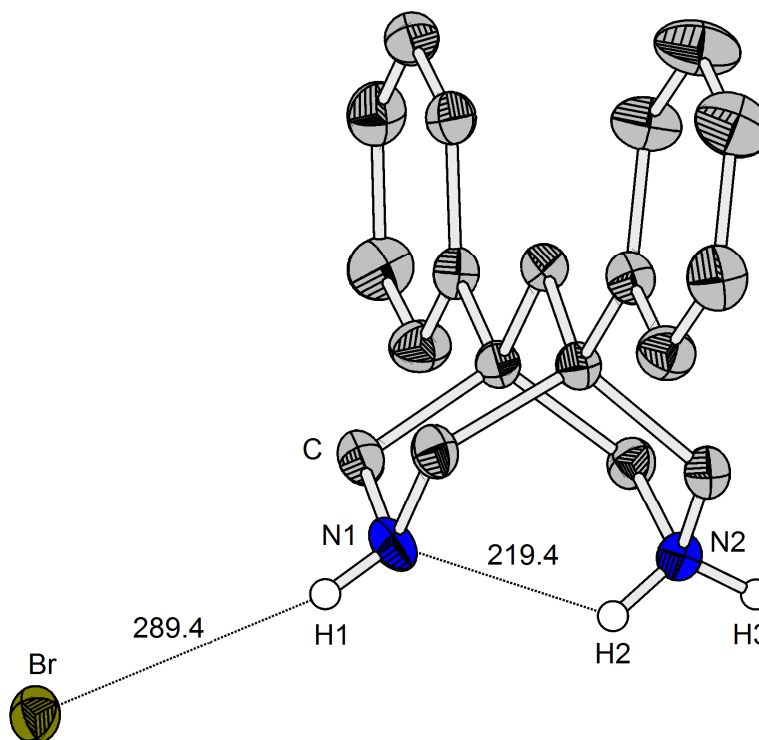
Ebenso wie im Wassersolvat **46** wird hier zwischen den beiden Stickstoffatomen keine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet, sondern H2 ist an einem Stickstoffatom lokalisiert und bildet jeweils zum anderen Stickstoffatom und zum Chloridanion Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 3.11 und 3.12). Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen ist mit 269.4(3) pm zwar etwas länger als im Wassersolvat **46**, aber immer noch deutlich kürzer als im neutralen Bispidin **36** (siehe auch Tabelle 3.3). Auch die beiden anderen Wasserstoffatome H1 und H2 an den Stickstoffatomen bilden mit Abständen von 194.9(19) pm und 265.5(26) pm Wasserstoffbrückenbindungen zum jeweils benachbarten Chloridanion aus.



**Abbildung 3.12** Muster in der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen in den Hydrochloriden **46**, **47** und **48** des 1,5-Diphenylbispidins.

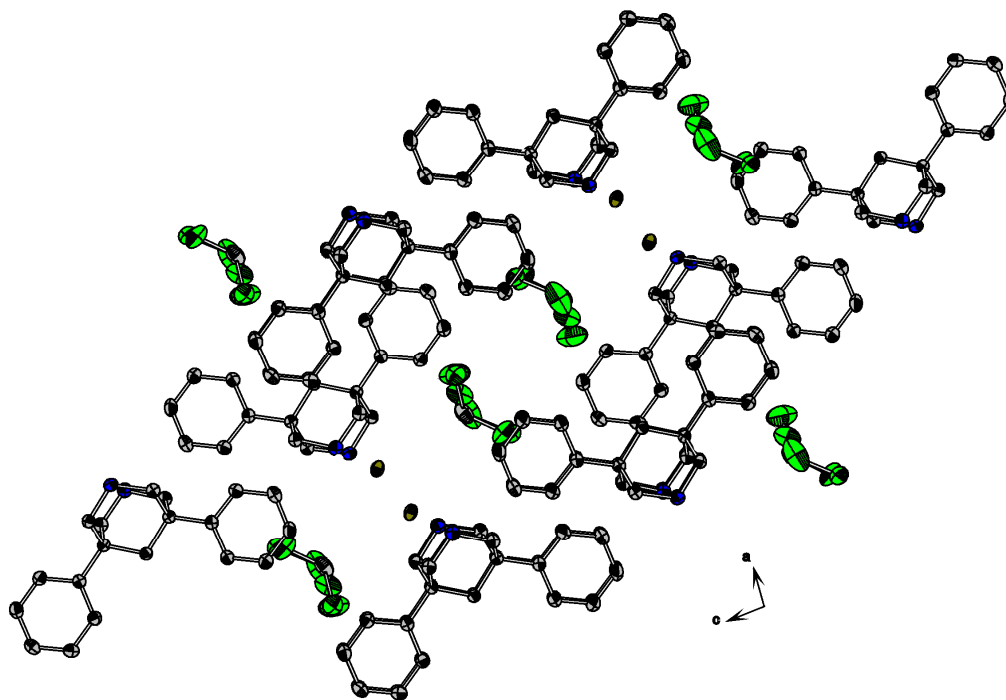
Dieses Muster in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 3.12) findet sich in allen hier untersuchten 1,5-Diphenylbispidiniumchloriden wieder, ebenso wie in der bereits in der Diplomarbeit vorgestellten Struktur eines 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Chloroformsolvats **48**.<sup>[58]</sup>

In Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure in Chloroform bildet sich mit 1,5-Diphenylbispidin **36** das 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvat **49**. In Abbildung 3.13 ist die Molekülstruktur des 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvats **49** dargestellt. Auch in dieser Molekülstruktur ist deutlich zu erkennen, dass das Wasserstoffatom H2 zwischen den beiden Stickstoffatomen mit einem N-N-Abstand von 270.4(2) pm nicht symmetrisch verbrückend, sondern an einem der beiden Stickstoffatome lokalisiert ist. Allerdings fällt ebenso auf, dass hier nur eine Wasserstoffbrücke von H1 zum Bromidanion ausgebildet wird. Das Wasserstoffatom H3 ist an der Vernetzung im Kristall völlig unbeteiligt und bildet anders als bei den Hydrochloriden **46**, **47**, **48**, und dem 1,5-Diphenylbispidin **36** keine Wasserstoffbrückenbindung aus (Abbildung 3.13).



**Abbildung 3.13** Molekülstruktur des 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvats **49** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (in pm). Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Betrachtet man die Struktur der Moleküle entlang der b-Achse im Kristall, erkennt man hier eine etwas andere Ausrichtung der Moleküle (Abbildung 3.14). Es ordnen sich in dieser Struktur nicht, wie im Falle des 1,5-Diphenylbispidins **36** und der Hydrochloride **46**, **47** und **48**, die Amingruppen und die Phenylringe gegeneinander an. Im Fall des hier vorliegenden Hydrobromides **49** sind die Bispidin-Einheiten immer abwechselnd angeordnet und bilden so Schichten zwischen welchen die Bromidanionen und die Chloroformmoleküle eingelagert sind.



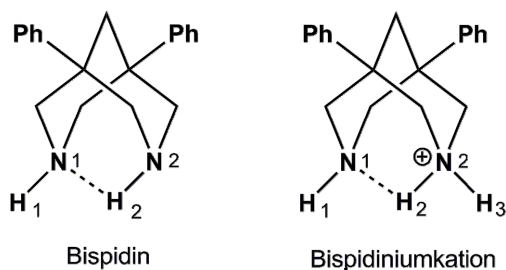
**Abbildung 3.14** Auszug aus der Kristallstruktur des 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvats **49**. Blick entlang der b-Achse. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

In allen hier vorliegenden Strukturen des 1,5-Diphenylbispidins **36** bzw. seiner Salze **46**, **47**, **49** liegen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Stickstoffatomen der Bispidineinheit vor. Nur im Fall des 1,5-Diphenylbispidins **36** werden auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Bispidineinheiten ausgebildet. Bei den erhaltenen protonierten Verbindungen des 1,5-Diphenylbispidins kommt es bei den Hydrochloriden **46**, **47** und **48** zur Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridanionen bzw. den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle (Abbildung 3.12). Bei dem erhaltenen Hydrobromid **49** hingegen kommt es nur zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Bromidanion, eine weitere Vernetzung ist in der Kristallstruktur nicht zu erkennen.

**Tabelle 3.3** Strukturdaten (NH- und NN-Abstände in pm, NHN-Winkel in °) der neutralen Bispidine **44** und **36**, sowie der protonierten Bispidine **46**, **47**, **48<sup>b</sup>** und **49**.

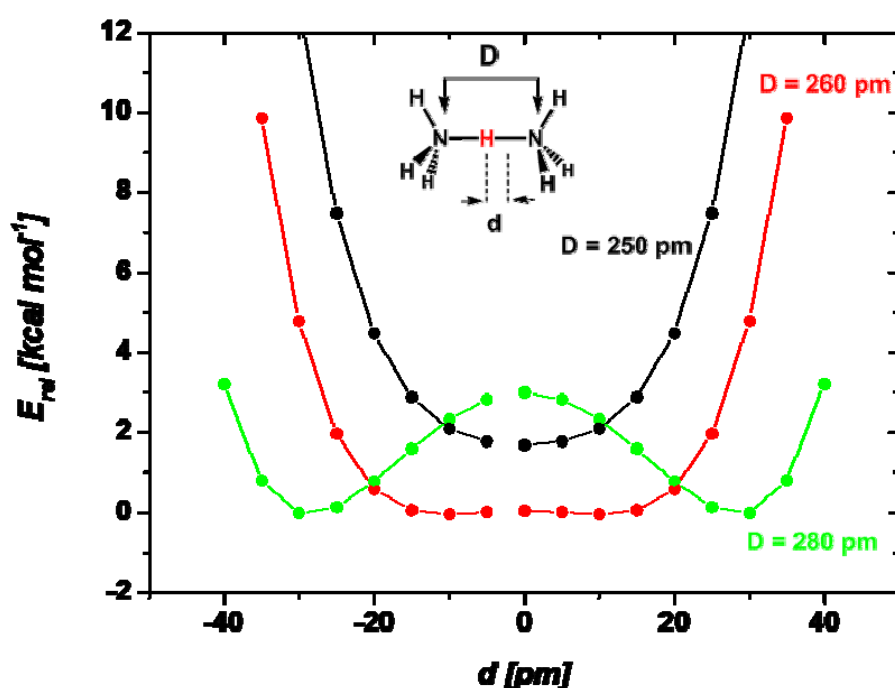
Verbindung	N2-H2	N1...H2- N2 <sub>intra</sub>	∠N1H2N2	N...H-N <sub>inter</sub>	N...N	Δ <sub>N...N</sub> <sup>c</sup>
<b>44</b>					281.8(1)	
<b>36<sup>a</sup></b>	90.8(16) 88.7(20)	218.9(19) 226.5(17)	125.4(14) 121.8(14)	224.7(18) 236.8(17)	281.5(2) 283.4(2)	
<b>46<sup>a</sup></b>	84.8(33) 104.8(35)	204.1(40) 193.4(40)	130.1(31) 124.3(27)		266.7(4) 266.9(4)	-15.8 -15.6
<b>47</b>	89.9(20)	210.0(20)	122.6(16)		269.4(3)	-13.1
<b>48<sup>b</sup></b>	88.9(25)	219.5(28)	117.3(22)		272.0(2)	-10.5
<b>49</b>	81.1(25)	219.4(26)	121.1(23)		270.4(2)	-10.1

<sup>a</sup> Daten beider unabhängiger Moleküle sind aufgeführt. <sup>b</sup> Aus der Diplomarbeit erhaltene Strukturdaten. <sup>[58]</sup> <sup>c</sup> Differenz = NN-Abstand (protoniertes Bispidin) – NN-Abstand (neutrales Bispidin **36** (Mittelwert)).



Vergleicht man nun die Abstände zwischen allen erhaltenen Strukturen (Tabelle 3.3), fällt auf, dass in den neutralen Bispidinen **44** und **36** der N-N-Abstand im Molekül zwischen 281.5 pm und 283.4 pm beträgt. In den protonierten Bispidinen ist eine Verkürzung dieses Abstandes um mindestens 10 pm im 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvat **49** bis hin zu einer Verkürzung um 15.8 pm im 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvat **46** zu beobachten. Dies ist auf die Ausbildung der stärkeren Wasserstoffbrückenbindung zwischen N1, H2 und N2 zurückzuführen. In keinem der Fälle ist die Bindung so stark bzw. der N-N-Abstand klein genug, dass es zur Ausbildung einer symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung kommt (siehe auch Abbildung

3.15). Dies wird auch deutlich, wenn man die Abstände N2-H2 und N1...H2 vergleicht, denn letztere sind mit Werten von 193.4-219.5 pm mehr als doppelt so lang wie die N2-H2-Abstände von 81.1-104.8 pm. Berechnungen<sup>[65]</sup> zum  $N_2H_7^+$ -Molekül zeigen, dass eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung erst ab einem N...N-Abstand von ca. 260 pm erwartet werden kann (Abbildung 3.15), da dort erst ein Doppelminimumpotential mit geringer Energiebarriere auftritt. Die Abstände in den Bispidiniumkationen liegen deutlich im Bereich eines Doppelminimums und bilden somit unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen aus.



**Abbildung 3.15** Berechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p)) zur Struktur der Wasserstoffbrückenbindung im  $N_2H_7^+$ -Molekül für verschiedene N...N-Abstände.<sup>[65]</sup>

Alle neutralen Stickstoffatome im Bispidingerüst sind pyramidalisiert und alle positiv geladenen Stickstoffatome liegen in einer tetraedrischen Umgebung vor. Die Betrachtung der C-N- und C-C-Bindungslängen im Bispidingerüst ist ebenso von Interesse (Tabelle 3.4).

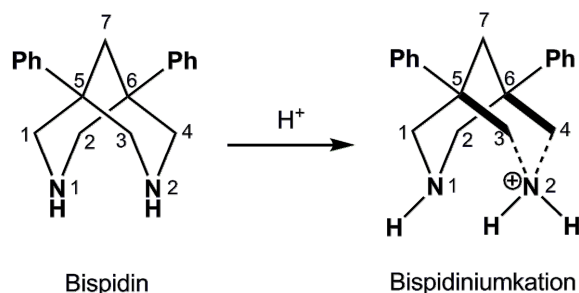


**Tabelle 3.4** C-N- und C-C-Bindungslängen in pm des neutralen 1,5-Diphenylbispidins **36**, sowie der protonierten Bispidine **46**, **47**, **48<sup>b</sup>** und **49**.

	C1-N1	C3-N2	$\Delta_{C3-N2}^c$	C1-C5	C3-C5	$\Delta_{C3-C5}^d$	C5-C7	$\Delta_{C7-C7}^d$
	C2-N1	C4-N2	$\Delta_{C4-N2}^c$	C2-C6	C4-C6	$\Delta_{C4-C6}^d$	C6-C7	$\Delta_{C6-C7}^d$
<b>36<sup>a</sup></b>	146.3(2)	147.4(3)		153.7(2)	155.0(3)		153.6(2)	
	146.5(2)	146.5(2)		153.6(3)	155.6(2)		153.8(2)	
	146.1(2)	146.5(2)		154.9(2)	154.8(3)		153.8(2)	
	147.0(2)	146.2(2)		153.7(3)	155.1(2)		153.7(2)	
<b>46<sup>a</sup></b>	146.1(4)	148.9(4)	1.9	154.0(4)	154.1(5)	-1.2	154.0(5)	0.3
	147.3(5)	150.3(5)	3.3	154.0(4)	153.9(5)	-1.4	152.3(4)	-1.4
	145.1(5)	149.5(5)	3.1	155.2(4)	153.8(6)	-1.5	153.1(4)	-0.6
	146.9(4)	149.8(4)	3.4	154.3(5)	153.0(5)	-2.3	153.4(5)	-0.4
<b>47</b>	146.4(3)	149.5(3)	2.5	154.1(3)	154.4(3)	-0.9	153.0(3)	-0.7
	146.2(3)	149.4(3)	3.4	155.0(3)	153.7(3)	-1.3	153.2(3)	-0.6
<b>48<sup>b</sup></b>	147.2(2)	149.7(2)	2.7	155.7(3)	154.9(3)	-0.4	154.3(3)	0.6
	147.2(3)	149.9(3)	3.5	155.0(3)	155.0(3)	-0.0	154.0(2)	0.2
<b>49</b>	146.6(2)	149.2(2)	2.2	154.4(2)	153.6(2)	-1.7	153.6(2)	-0.1
	146.1(2)	149.2(2)	2.8	154.1(2)	154.3(2)	-0.7	153.8(2)	0.0

<sup>a</sup> Daten beider unabhängigen Moleküle sind aufgeführt. <sup>b</sup> Aus der Diplomarbeit erhaltene Strukturdaten. <sup>[58]</sup> <sup>c</sup> Differenz = CN-Abstand (protoniertes Bispidin) – CN-Abstand (neutrales Bispidin **36** (Mittelwert)). <sup>d</sup> Differenz = CC-Abstand (protoniertes Bispidin) – CC-Abstand (neutrales Bispidin **36** (Mittelwert)).

Betrachtet man die Differenzen in den Bindungslängen vom neutralen 1,5-Diphenylbispidin **36** und seinen protonierten Verbindungen **46**, **47**, **48** und **49**, so stellt man eine signifikante Veränderung der Bindungslängen fest (Abbildung 3.16). Die C-N-Bindungen am protonierten Stickstoffatom werden gegenüber dem neutralen Stickstoffatom um 1.9 - 3.5 pm verlängert, während die C3-C5- und die C4-C6- Bindungen in den meisten Fällen deutlich verkürzt werden (bis zu 2.3 pm Verkürzung).



**Abbildung 3.16** Signifikante Veränderung (- - - = Verlängerte Bindung, — = verkürzte Bindung) der Bindungslängen im Bispidingerüst durch Protonierung an N2.

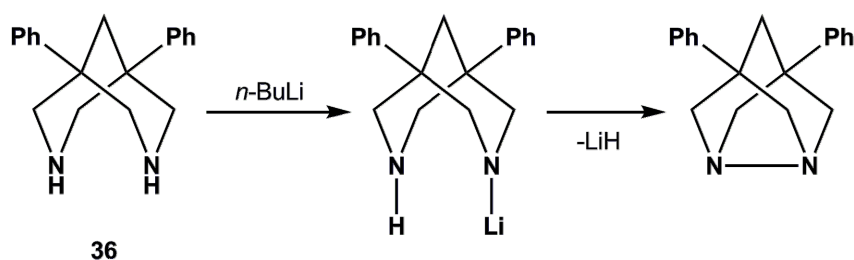
Der Vergleich der Länge der Brückenkopfbindungen C5-C7 und C6-C7 deutet auf keine systematische Änderung hin (siehe Tabelle 3.4). Auch die nicht protonierte Seite des Bispidingerüsts bleibt unverändert.

Diese Beobachtung unterscheidet sich von der von Gogoll und Mitarbeitern. Sie haben ebenfalls eine Verlängerung der C-N-Bindung und eine Verkürzung der C3-C5- und C4-C6-Bindungen beobachtet. Allerdings haben sie auch eine Verlängerung der Brückenkopfbindungen C5-C7 und C6-C7 und gleiche Beobachtungen auf der neutralen wie protonierten Seite des Bispidins machen können, obwohl auch bei ihnen keine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung im Molekül vorliegt. <sup>[66]</sup>

### 3.1.4. Synthese und Charakterisierung des Hydrazinderivats **50**

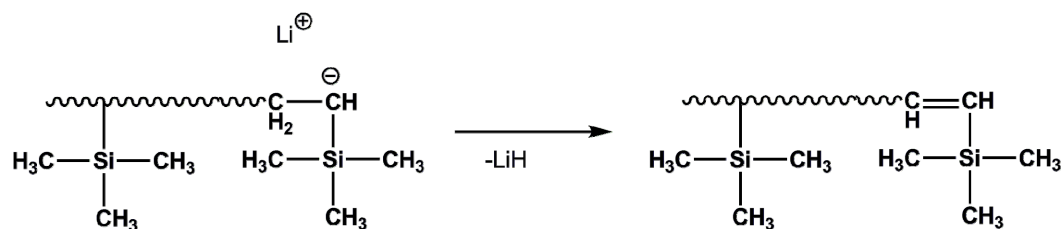
Bei einer Salzmetathesereaktion, in welcher *n*-Butyllithium als Deprotonierungsmittel zum Einsatz gekommen ist, konnten als Nebenprodukt aus Tetrahydrofuran einige wenige Kristalle einer weiteren interessanten, protonierten Verbindung **50** erhalten werden, deren Struktur im Folgenden erläutert wird. Es handelt sich bei der Verbindung **50** um ein Hydraziniumderivat dessen Molekülstruktur in Abbildung 3.17 dargestellt ist.

Die Entstehung dieses Hydrazinderivats lässt sich durch eine mögliche Lithiumhydrideliminierung aus dem einfach lithiierten 1,5-Diphenylbispidin und anschließender N-N-Knüpfung erklären (Schema 3.4). Durch Protonierung des Hydrazinderivats entsteht dann das Hydraziniumbromid **50**.



**Schema 3.4** Mögliche Entstehung des Hydrazinderivats durch Lithiumhydrideliminierung.

Lithiumhydrideliminierungen bei Lithiumorganyleen sind in der Literatur bereits bekannt.<sup>[67]</sup> Bei der Polymerisation von Trimethylvinylsilanen kommt es zum Beispiel bei der Verwendung von *sek*-Butyllithium zur Eliminierung von Lithiumhydrid unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung (Schema 3.5).<sup>[68]</sup>

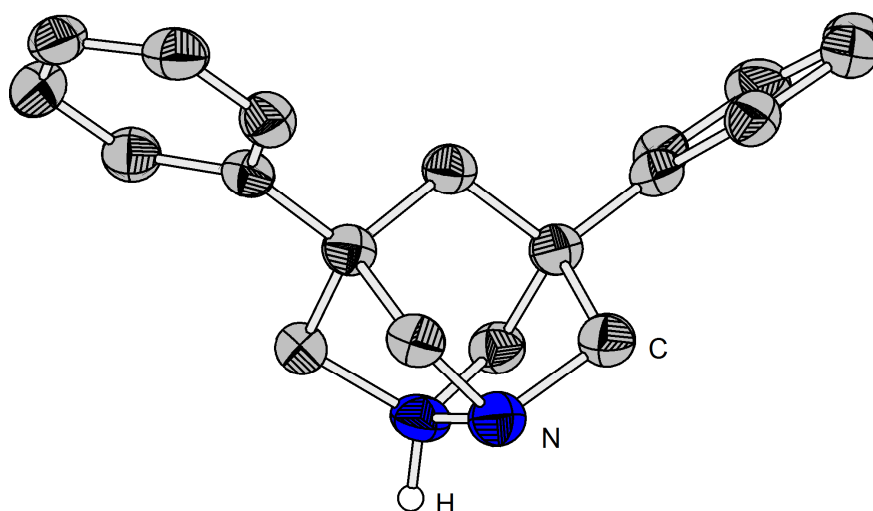


**Schema 3.5** Eliminierung von Lithiumhydrid unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung

Seyferth und Mitarbeiter haben außerdem die Eliminierung von Lithiumhydrid unter Ausbildung einer Stickstoff-Silicium-Bindung bei der Bildung von Cyclodisilazanen beobachten können.<sup>[69]</sup> Eine vergleichbare Reaktion bei der es zur N-N-Knüpfung kommt, ist bislang nicht bekannt.

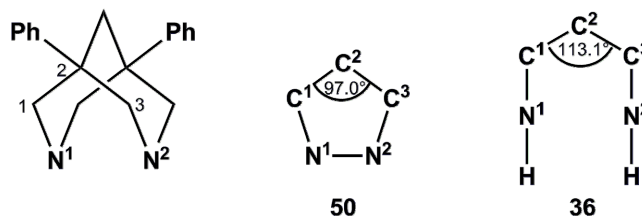
Aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu den Bispidiniumsalzen wird die Struktur des Hydraziniumderivats **50** in diesem Zusammenhang erläutert.

Es liegt hier mit einem Abstand von 156.8 (8) pm zwischen den beiden Stickstoffatomen eine etwas verlängerte N-N-Einfachbindung vor.



**Abbildung 3.17** Molekülstruktur des Hydraziniumbromidderivats **50**. Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von N-H zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Der etwas verlängerte N-N-Abstand lässt sich durch die starke Ringspannung innerhalb des Moleküls erklären.



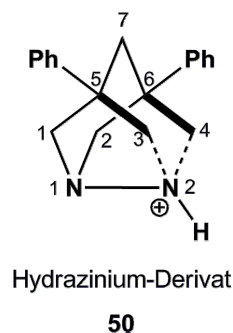
**Abbildung 3.18** Daten der Winkel im Molekül **50** und im 1,5-Diphenylbispidin **36**.

So hat man hier im Molekül einen Winkel zwischen  $C^1$ ,  $C^2$  und  $C^3$  von  $97.0^\circ$  vorliegen, wohingegen zum Beispiel im 1,5-Diphenylbispidin **36** dieser Winkel mit  $113.1^\circ$  deutlich aufgeweitet ist (Abbildung 3.18). Diese starke Ringspannung im Hydraziniumderivat **50** sorgt folglich dafür, dass die Bindung zwischen den zwei Stickstoffatomen gegenüber einer normalen N-N-Einfachbindung von 148 pm (berechnet aus der Summe der Kovalenzradien)<sup>[7]</sup> um 8.8 pm verlängert ist. Des Weiteren fällt bei diesem Hydraziniumderivat **50** auf, dass wie schon bei den protonierten

Bispidinen (siehe 3.1.3) eine signifikante Änderung der Bindungslängen im Ringgerüst auftritt (Tabelle 3.5).

**Tabelle 3.5** Signifikante Bindungslängen im Hydraziniumbromidderivat **50** (in pm). N1-C1 und N1-C2, N2-C3 und N2-C4, C1-C5 und C2-C6, C3-C5 und C4-C6, C5-C7 und C6-C7 sind jeweils identisch.

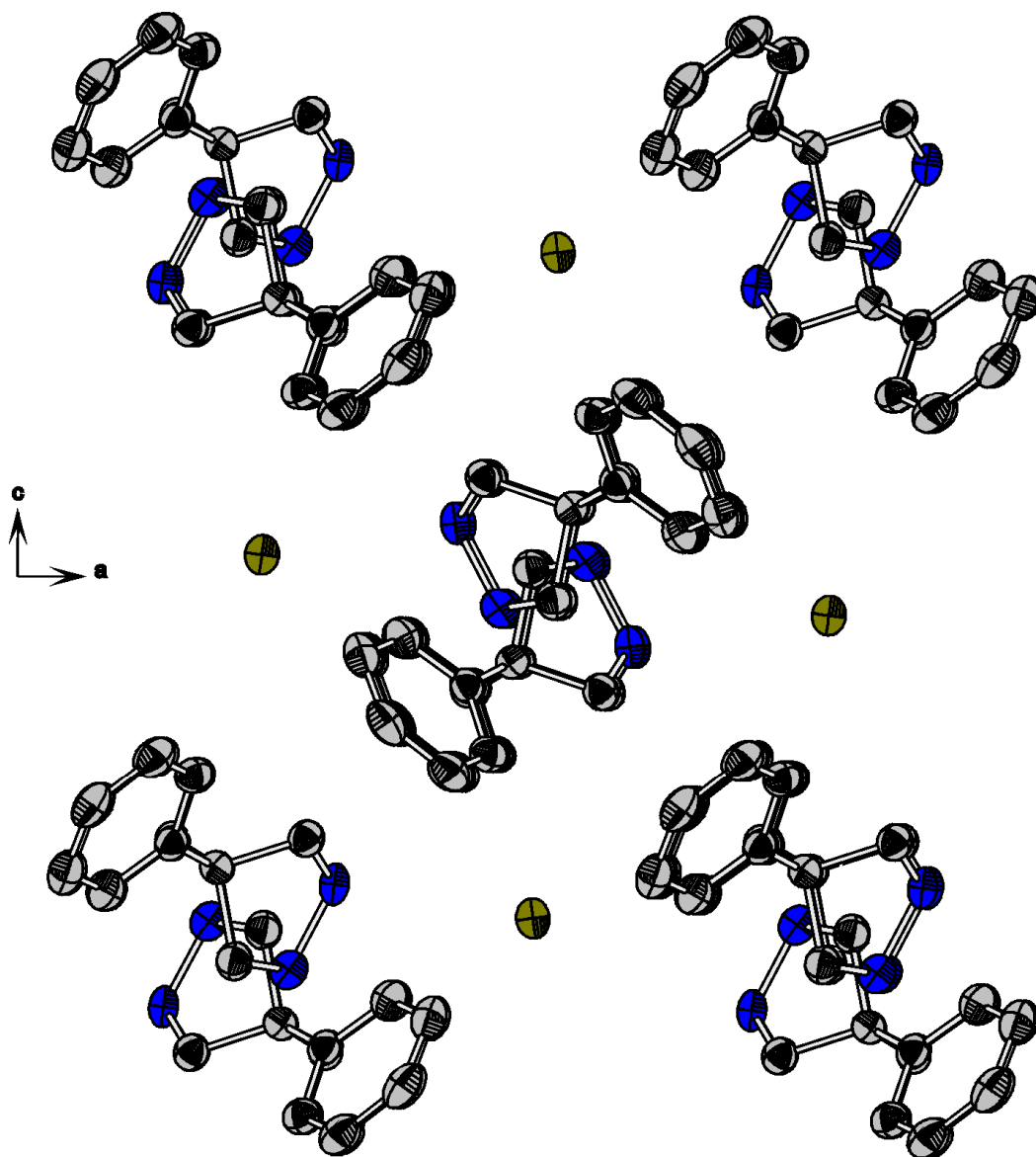
Bindung	Länge [pm]
N1-N2	156.8(8)
N1-C1	149.5(5)
N2-C3	150.6(6)
C1-C5	154.1(6)
C3-C5	152.2(7)
C5-C7	156.4(6)



So kommt es auch hier zu einer Verlängerung der C-N-Bindung mit dem protonierten Stickstoffatom um 1.1 pm und zu einer deutlichen Verkürzung der C3-C5- und C4-C6- Bindung um 1.9 pm gegenüber den Bindungen auf der neutralen Seite des Ringgerüsts.

Das am N2-Stickstoffatom lokalisierte Wasserstoffatom bildet zum Bromidanion eine Wasserstoffbrückenbindung von 240.6(67) pm aus. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Kristallstruktur nicht zu finden.

Ähnlich wie für die Bispidiniumderivate findet man im Hydraziniumderivat **50** in der Kristallstruktur eine Ausrichtung der Moleküle. Diese richten sich mit den Phenylringen immer entgegengesetzt zum Nachbarn aus (Abbildung 3.19), mit den Bromidanionen in den Lücken dieser Anordnung.



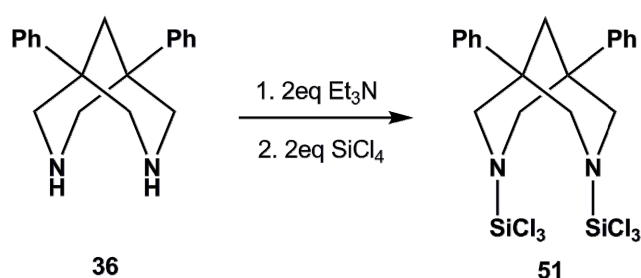
**Abbildung 3.19** Auszug aus der Kristallstruktur des Hydraziniumbromidderivats **50**. Blick entlang der b-Achse. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

## 3.2. Reaktionen von E(IV)-Halogenid-Verbindungen der Gruppe 14 mit 1,5-Diphenylbispidin **36**

Um die 1,3-Diazaadamantane **33** als Vorläufer-Verbindungen für die Synthese der schweren Alkene der Gruppe 14 darstellen zu können, sind Reaktionen der vierwertigen Halogenide der Gruppe 14 mit 1,5-Diphenylbispidin **36** durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Reaktionen werden im Folgenden vorgestellt.

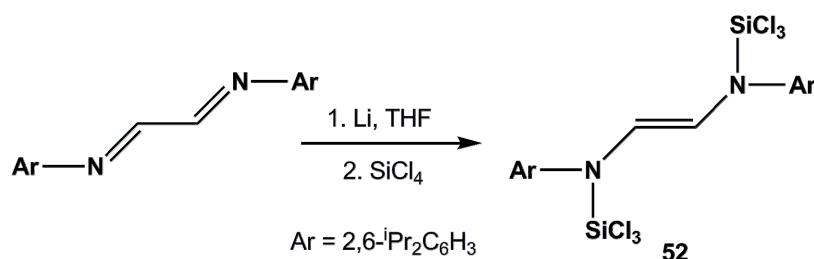
### 3.2.1. Darstellung bissilylierter Bispidine

Bei der Reaktion des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit Siliciumtetrachlorid ist unabhängig von der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und der gewählten Stöchiometrie das bissilylierte Bispidin **51** als einziges isolierbares Produkt entstanden. Die Synthese dieser Verbindung ist im Laufe der Arbeit optimiert worden (Schema 3.6), wodurch N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** als Produkt in sehr guten Ausbeuten von bis zu 97 % dargestellt werden konnte. Zunächst wird das 1,5-Diphenylbispidin **36** in Chloroform mit Triethylamin bei Raumtemperatur gemischt und anschließend bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, um das bissilylierte Bispidin **51** zu erhalten.



**Schema 3.6** Synthese des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidins **51**.

Die Beobachtung der Bildung von bissilylierten Diaminen, anstelle eines Ringschlusses zum Dichlorsilan, unabhängig von der Stöchiometrie und der Reihenfolge der eingesetzten Verbindungen, ist auch von Baker und Mitarbeitern 2008 schon gemacht worden (Schema 3.7).<sup>[70]</sup>



**Schema 3.7** Synthese des bisilylierten Endiamins **52** nach Baker. <sup>[70]</sup>

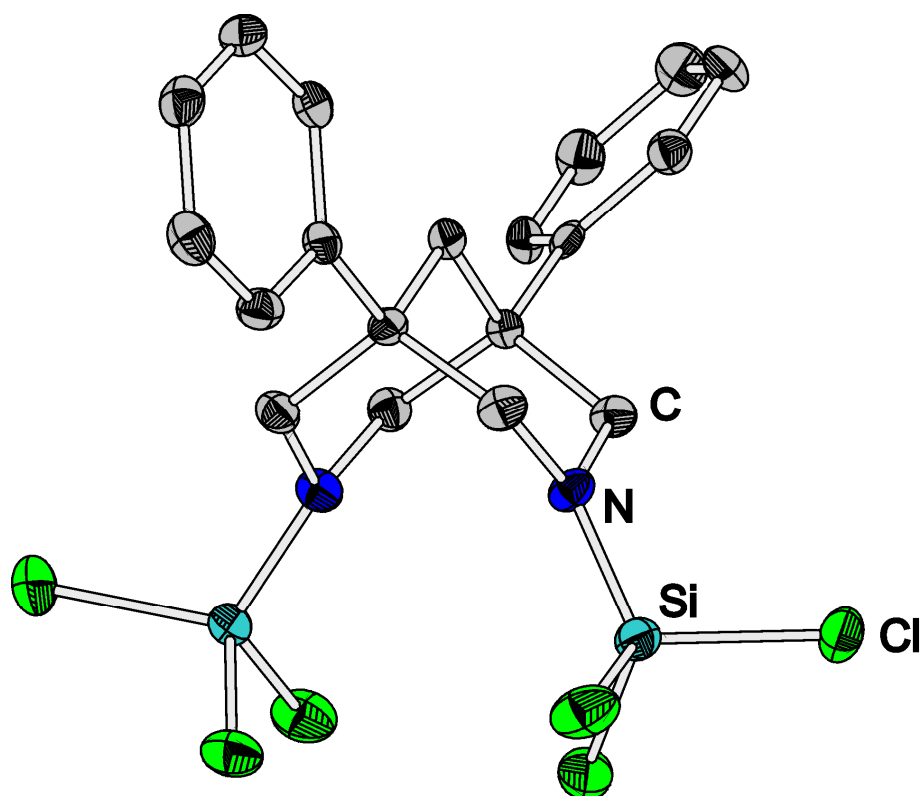
Der Versuch das lithiierte arylsubstituierte Diazabutadien mit Siliciumtetrachlorid umzusetzen, resultierte stets in der Bildung des bisilylierten Endiamins **52**. Auch Baker und Mitarbeiter haben keine Erklärung für diese Reaktion liefern können.

Durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallstrukturanalyse konnte das N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** eindeutig charakterisiert werden. Dabei erhält man im <sup>29</sup>Si NMR für die Verbindung **51** ein Signal bei -27.0 ppm, welches für aminosubstituierte Trichlorsilane eine charakteristische Verschiebung darstellt. So finden Heinicke und Mitarbeiter im <sup>29</sup>Si NMR für ihr Trichloro(diethylamino)silan eine Verschiebung von -27.7 pm. <sup>[71]</sup>

Bei der Massenfeinbestimmung unter zu Hilfenahme der chemischen Ionisation mit *iso*-Butan konnte ein Masse/Ladungs-Verhältnis von 542.9380 gefunden werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Verhältnis für protoniertes N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** von 542.9374.

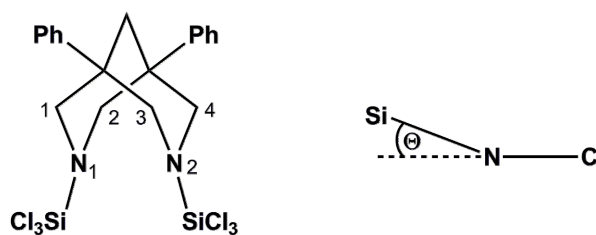
Des Weiteren konnten aus Chloroform geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden, welche das Vorliegen der Verbindung bestätigen (Abbildung 3.20). Die Si-N-Bindungslängen im Molekül liegen mit 166.9(1) und 167.5(0) pm im erwarteten Bereich. Die Siliciumatome sind unverzerrt tetraedrisch von je einem Stickstoffatom und drei Chloratomen umgeben. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen ist gegenüber dem unsubstituierten 1,5-Diphenylbispidin **36**, aufgrund der sterisch anspruchsvollen Trichlorsilyl-Gruppen, von 283.4(2) pm bzw. 281.5(2) pm auf 290.2(0) pm aufgeweitet.





**Abbildung 3.20** Molekülstruktur des N,N'-Bis(trichlorosilyl)-1,5-diphenylbispidins **51**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

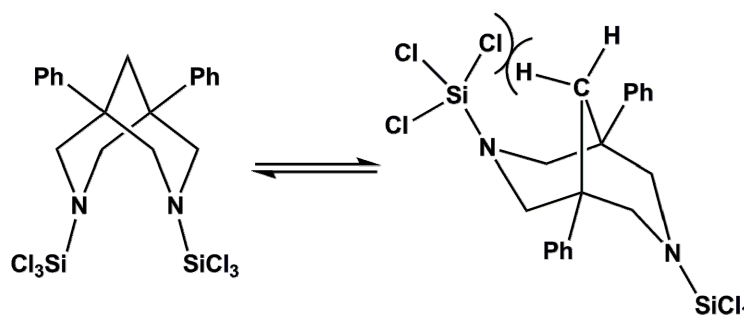
Die Stickstoffatome im N,N'-Bis(trichlorosilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** liegen pyramidalisiert vor. McCabe, Milne und Sim haben strukturelle Untersuchungen an N,N'-substituierten Bispidinonen durchgeführt, welche gezeigt haben, dass der Pyramidalisierungsgrad an den Stickstoffatomen im Zusammenhang mit der Konformation des Bispidingerüsts steht.<sup>[72]</sup> Als Maß für den Grad der Pyramidalisierung verwenden sie den Winkel  $\Theta$  zwischen der Si-N-Bindung und der Ebene durch C1-N1-C2 bzw. C3-N2-C4 (Abbildung 3.21).



**Abbildung 3.21** Bestimmung des Pyramidalisierungsgrades am Stickstoffatom über den Winkel  $\Theta$  zwischen der Si-N-Bindung und der Ebene durch C1-N1-C2 bzw. C3-N2-C4.

So finden sie bei geringer Pyramidalisierung (je nach Substituent) ( $\Theta = 1.2 - 8.5^\circ$ ) der Stickstoffatome stets die Sessel-Sessel-Konformation, während bei stark pyramidalisierten ( $\Theta = 24.9 - 54.5^\circ$ ) Stickstoffatomen eine Sessel-Boot-Konformation zu finden ist (siehe auch Schema 3.8).

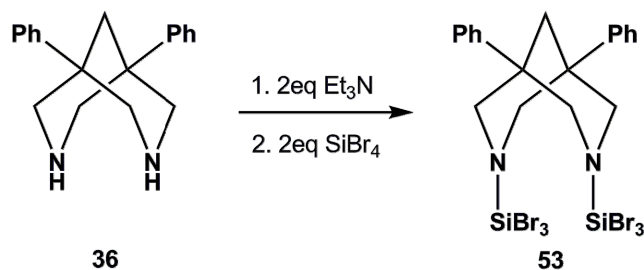
Im N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** finden sich für  $\Theta$  Werte von  $13.2^\circ$  am Stickstoffatom N1 und  $24.0^\circ$  an N2, was auf eine deutliche Pyramidalisierung der Stickstoffatome hinweist. Dennoch verbleibt auch dieses Bispidin-Derivat - ebenso wie alle zuvor untersuchten - in der Sessel-Sessel-Konformation und klappt nicht in die Sessel-Boot-Konformation um.



**Schema 3.8** Mögliche Strukturkonformere des bisilylierten Bispidins **51**.

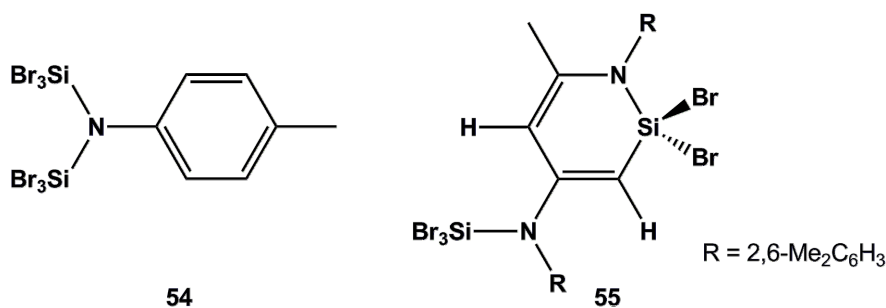
Der Grund dafür wird die dann einsetzende Abstoßung zwischen der Trichlorsilyl-Gruppe und der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Brückenkopffosition sein (Schema 3.8). Das Modell von McCabe, Milne und Sim für Bispidone mit einer Ketofunktion in Brückenkopffosition kann hier offensichtlich nicht auf das N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** übertragen werden.

Im Falle der Reaktion von 1,5-Diphenylbispidin **36** mit Siliciumtetrabromid wird die entsprechende bisilylierte Verbindung **53** unabhängig von der Stöchiometrie nur bei tiefen Temperaturen gebildet. Die Synthese der Verbindung ist optimiert worden (Schema 3.9), wodurch N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** als Produkt in guten Ausbeuten von bis zu 86 % erhalten wird. Auch in diesem Fall wird das 1,5-Diphenylbispidin **36** zunächst in Dichlormethan mit Triethylamin bei Raumtemperatur gemischt und anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  mit Siliciumtetrabromid umgesetzt.



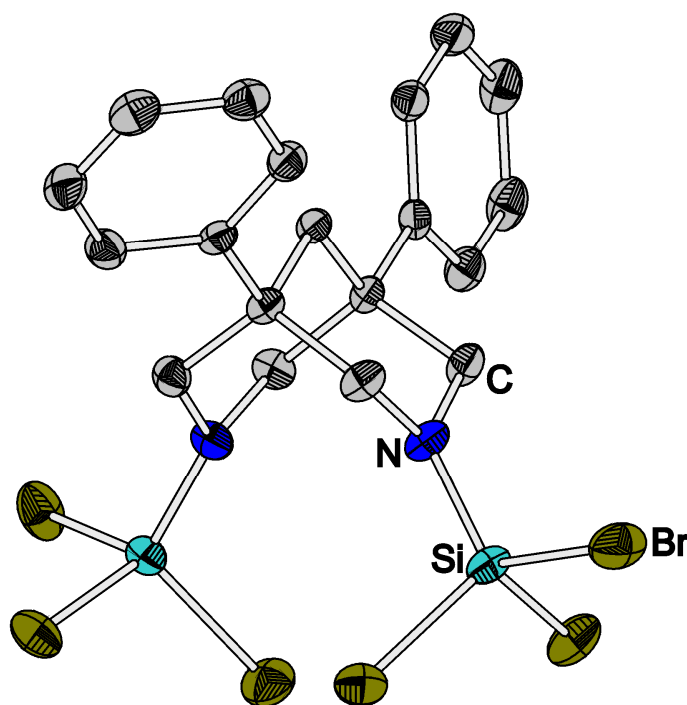
**Schema 3.9** Synthese des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53**.

Im  $^{29}\text{Si}$  NMR findet man für die Verbindung eine Verschiebung von  $-57.7$  ppm. Diese gefundene Verschiebung lässt sich gut mit den Verschiebungen für das Bis(tribromsilyl)-p-tolylamin **54** von West und Mitarbeitern <sup>[73]</sup> mit  $-61.8$  ppm und das Tribromsilylamin **55** von Driess und Mitarbeitern <sup>[74]</sup> mit  $-66.1$  ppm vergleichen.



Die Massenfnebestimmung zeigt ein Masse/ Ladungs-Verhältnis von  $805.6281$ , welches in guter Übereinstimmung für das berechnete  $m/z$  von  $805.6265$  für das N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenyl-bispidin **53** ist.

Aus Tetrachlormethan sind für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden, welche die angenommene Struktur des Moleküls bestätigen (Abbildung 3.22). Ebenso wie in der analogen Chlorverbindung **51** und den zuvor in 3.1 untersuchten Bispidinderivaten findet sich auch hier eine Sessel-Sessel-Konformation für das N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** wieder.



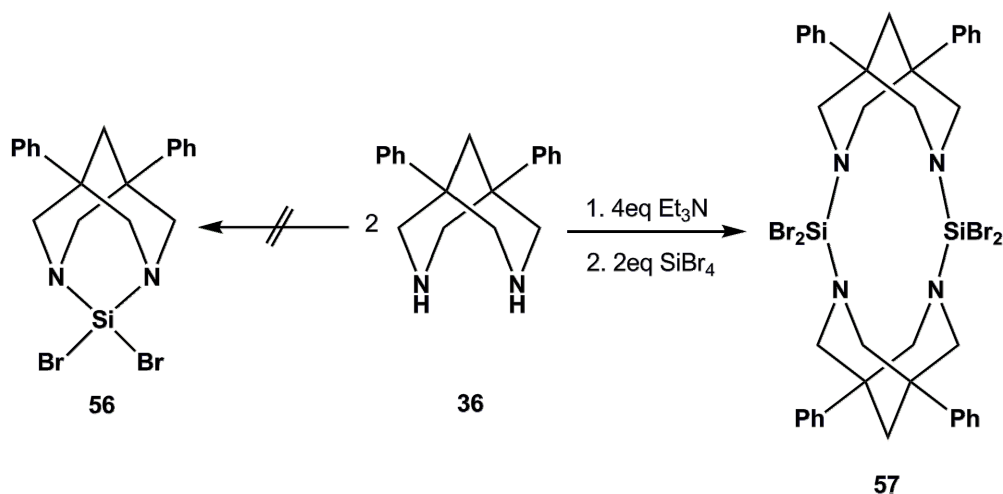
**Abbildung 3.22** Molekülstruktur des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Auch hier liegen beide Stickstoffatome mit  $\Theta$ -Werten von  $24.2(2)^\circ$  für N1 und  $19.3(2)^\circ$  für N2 deutlich pyramidalisiert vor, jedoch nicht deutlich mehr als im N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51**. Auch diese Verbindung verbleibt in der Sessel-Sessel-Konformation. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen beträgt hier  $285.9(3)$  pm und ist somit sogar um  $4.3$  pm kürzer als in der entsprechenden Chlorverbindung **51**, obwohl man eigentlich einen größeren Abstand erwarten könnte, da die Bromatome am Siliciumatom einen größeren sterischen Anspruch besitzen. Der Abstand zwischen den beiden Siliciumatomen im Molekül ist allerdings wie erwartet mit  $464.8(1)$  pm um  $6.1$  pm größer als im N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51**. Beide Siliciumatome in Verbindung **53** besitzen eine unverzerrt tetraedrische Umgebung mit Si-N-Bindungslängen von  $167.6(2)$  pm und  $168.0(2)$  pm, vergleichbar zur Chlorverbindung **51**. Im Vergleich zum Tribromsilylamin **55** von Driess<sup>[74]</sup> sind die Si-N-Bindungslängen gegenüber  $170.1$  pm etwas verkürzt. Die Si-Br-Bindungslängen sind mit  $218.6 - 221.8$  pm vergleichbar mit denen in Verbindung **55** von  $218.6 - 219.0$  pm.

Ein Versuch das in Toluol gelöste bissilylierte Bispidin **53** bei 70 °C für 6.5 h zu erhitzen, um durch Abspaltung von  $\text{SiBr}_4$  das 1,3-Diaza-2-silaadamantan **56** zu erhalten, führte nicht zum Erfolg. Nach dem Erhitzen ist im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum noch deutlich das N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** zu erkennen.

### 3.2.2. Darstellung eines neuartigen 12-gliedrigen Disilaheterocyclus

Wird die Reaktion mit Siliciumtetrabromid bei höheren Temperaturen ( $-40\text{ °C}$ ) und mit nur einem Äquivalent  $\text{SiBr}_4$  durchgeführt, so wird anstelle des bissilylierten Bispidins **53** nicht das erwartete, und als Vorläufermolekül für die Bildung schwerer Alkene gesuchte, 1,3-Diaza-2-silaadamantan **56** gebildet. Stattdessen wird aus dieser Reaktion ein Dimer des Adamantans in Form eines neuartigen 12-gliedrigen Disilaheterocyclus **57** erhalten (Schema 3.10).

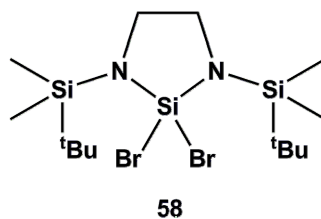


**Schema 3.10** Synthese des 12-gliedrigen Disilaheterocyclus **57**.

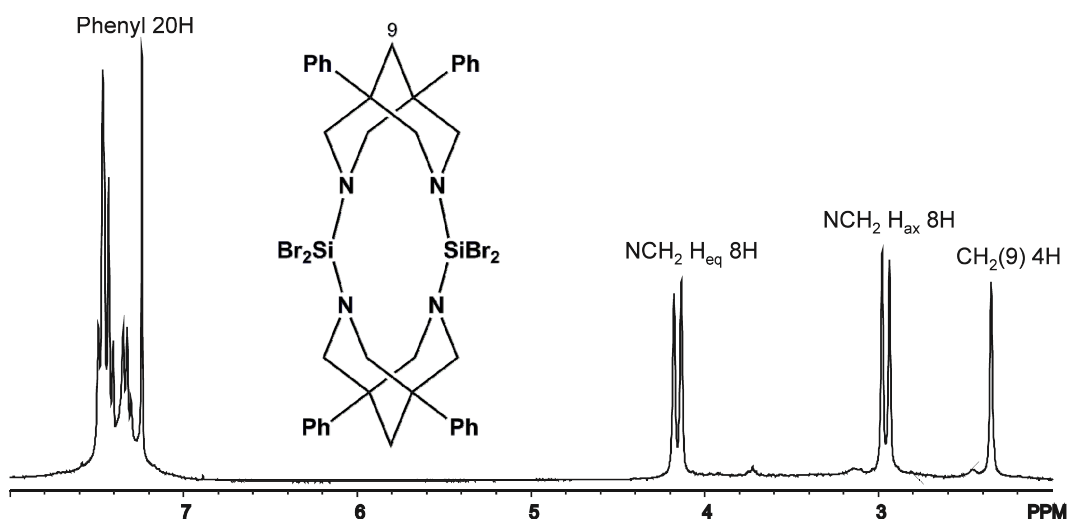
Zunächst wird analog zu den Synthesen für die bissilylierten Bispidine **51** und **53** das 1,5-Diphenylbispidin **36** mit Triethylamin in Chloroform bei Raumtemperatur vermischt und anschließend bei  $-40\text{ °C}$  mit Siliciumtetrabromid umgesetzt, um den Disilaheterocyclus **57** als Produkt in sehr guter Ausbeute (98 %) zu erhalten.

Zur Charakterisierung und genaueren strukturellen Untersuchung der Verbindung sind NMR-spektroskopische und massenspektrometrische

Untersuchungen angestellt und Einkristallstrukturanalyse betrieben worden. Das  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ein Signal bei  $-40.1$  ppm. Die Verschiebung dieses Signals ist mit der  $^{29}\text{Si}$  NMR-chemischen Verschiebung anderer diaminodibromsubstituierter Silane, wie zum Beispiel dem 1,3-Bis(tert-butyldimethylsilyl)-2,2-dibromo-1,3-diaza-2-silacycloptan **58** von Klingebiel und Mitarbeitern von  $-38.7$  ppm, vergleichbar. <sup>[75]</sup>



Betrachtet man das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung **57** (Abbildung 3.23), so sieht man deutlich einen großen Verschiebungsunterschied für die Protonensignale der  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome in axialer und equatorialer Position. Würde hier das 1,3-Diaza-2-silaadamantan **56** vorliegen, würde man für die Protonensignale eher einen geringeren Verschiebungsunterschied wie zum Beispiel im Adamantan **43** erwarten (siehe Tabelle 3.6).



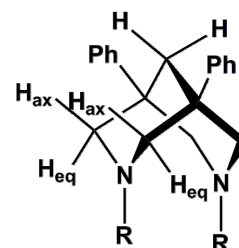
**Abbildung 3.23**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz, 305 K) des Heterocyclus **57**.

Im Adamantan **43** liegen die Dublettsignale für die axialen und equatorialen  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome nur  $0.21$  ppm auseinander, während in der hier vorliegenden Verbindung die Protonensignale in  $\text{CDCl}_3$  um  $1.2$  ppm und in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sogar um  $1.41$  ppm separiert sind. Die hier gefundenen Verschiebungen sind eher vergleichbar mit dem bissilylierten

Bispidin **53**, bei welchen ein Verschiebungsunterschied der Signale von 1.01 ppm zu finden ist (Tabelle 3.6).

**Tabelle 3.6** Signifikante  $^1\text{H}$  NMR-Verschiebungen des Heterocyclus **57**, der 1,3-Diazaadamantane **42** und **43** sowie der bissilylierten Bispidine **51** und **53** für die  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatome in axialer und equatorialer Position (in  $\text{CDCl}_3$ ).

Verbindung	$\delta \text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2\text{C})$	$\delta \text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2\text{C})$	$\Delta\delta \text{H}_{\text{eq-ax}}$
<b>42</b>	3.79	3.85	0.06
<b>43</b>	3.35	3.56	0.21
<b>51</b>	2.97	3.86	0.89
<b>53</b>	2.94	3.95	1.01
<b>57</b>	2.96	4.16	1.2



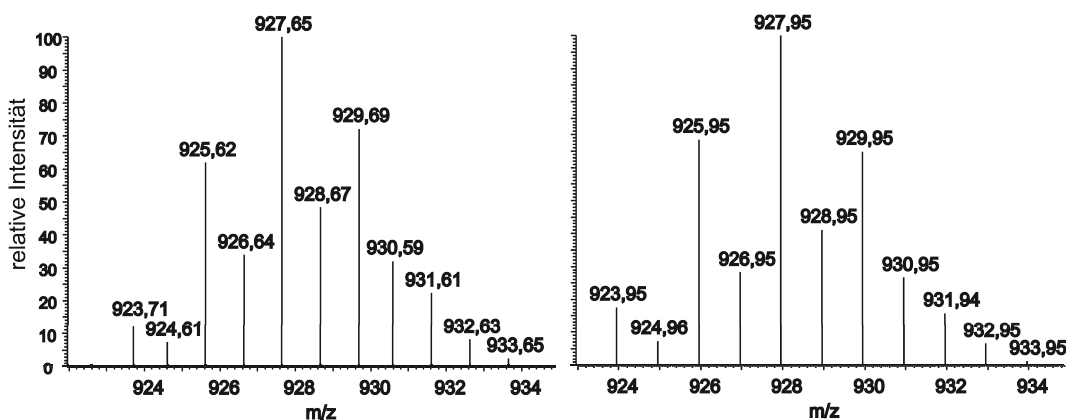
Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum findet man für die am Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatome ein Signal bei 57.1 ppm für den Heterocyclus **57**. Die Verschiebung liegt, verglichen mit denen der offenen Bispidine **51** und **53** und der geschlossenen Adamantane **42** und **43**, genau dazwischen (siehe Tabelle 3.7). Dies könnte daran liegen, dass in der Verbindung **57** immer noch ein Cyclus vorliegt und kein offenes System, wie in den bissilylierten Bispidinen **51** und **53**.

**Tabelle 3.7** Signifikante  $^{13}\text{C}$  NMR-Verschiebungen des Heterocyclus **57**, der 1,3-Diazaadamantane **42** und **43** sowie der bissilylierten Bispidine **51** und **53** für die  $\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatome (in  $\text{CDCl}_3$ ).

	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>51</b>	<b>53</b>	<b>57</b>
$\delta (\text{NCH}_2\text{C})$	64.4	62.1	53.4	53.7	57.1

Vor allem die im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum gefundenen Ergebnisse sprechen für das Vorliegen des Dimers **57** und nicht des 1,3-Diaza-2-silaadamantans **56**.

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt eine gute Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Isotopenverhältnis für den Heterocyclus **57** (Abbildung 3.24).



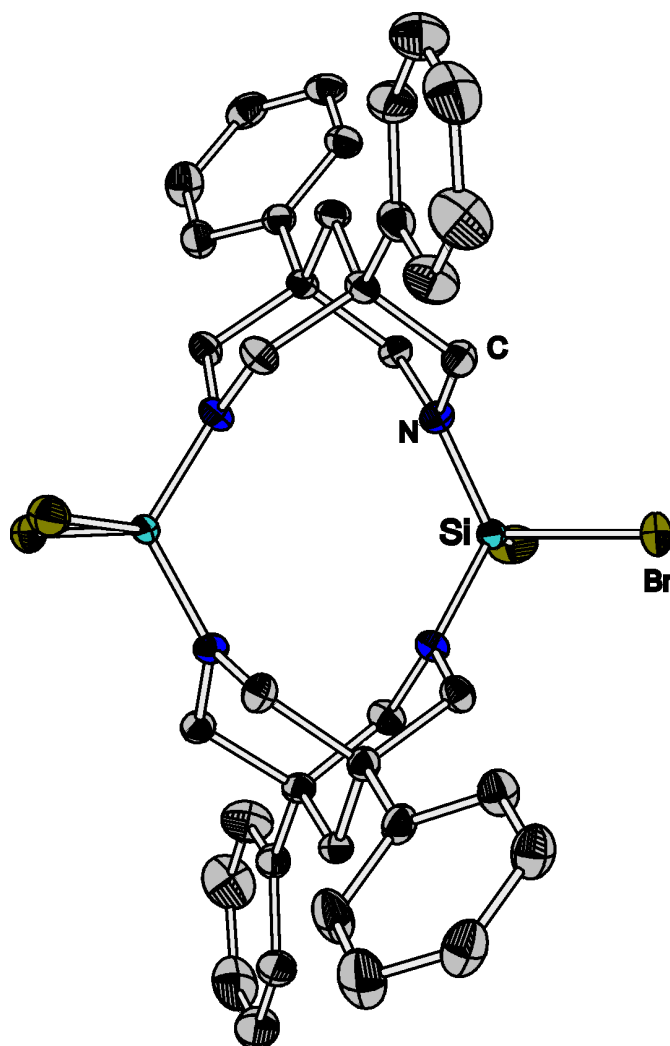
**Abbildung 3.24** Isotopenverhältnisse im Molekülionensignal des Heterocyclus **57** gefunden (links) und berechnet (rechts).

Ebenso zeigt die Massenfeinbestimmung ein Masse/ Ladungs-Verhältnis von 923.9504, welches in guter Übereinstimmung für das berechnete  $m/z$  von 923.9525 für den Heterocyclus **57** ist.

Des Weiteren wurden kryoskopische und osmometrische Untersuchungen zur Bestimmung der Molmasse der Verbindung **57** angestellt. Leider ist bei beiden Methoden nur ein improvisiertes Arbeiten unter Schutzgas möglich gewesen. Dies sorgte dafür, dass die Verbindung nicht ausreichend gegen Hydrolyse geschützt wurde, und die Messungen somit keine eindeutigen Ergebnisse liefern konnten.

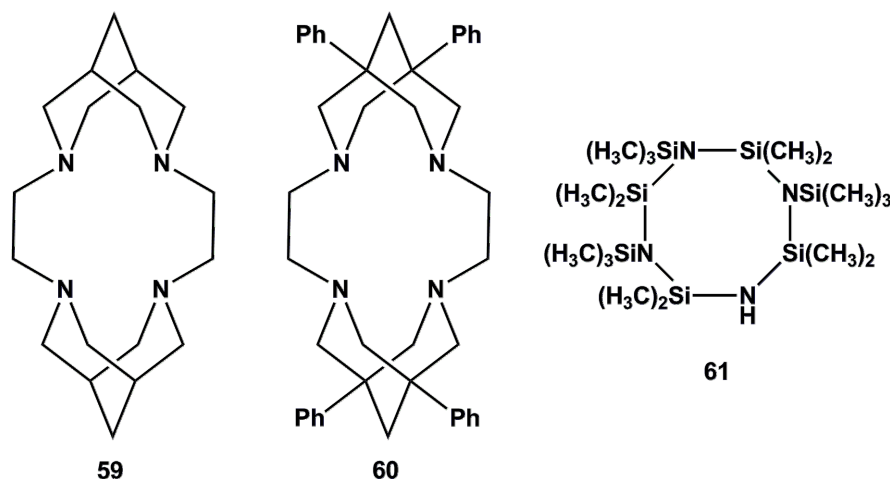
Die Struktur der Verbindung im Festkörper ist durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt worden und zeigt eindeutig das Vorliegen des Heterocyclus **57** (in Abbildung 3.25 dargestellt). Die Abstände zwischen den beiden Stickstoffatomen in einer Bispidineinheit sind mit 292.3(3) pm und 292.4(3) pm vergleichbar mit denen in den bissilylierten Bispidinen **51** und **53**. Auch der Abstand der beiden Siliciumatome im Molekül liegt mit 459.6(1) pm zwischen den Abständen in den bissilylierten Bispidinen **51** und **53**. Die Siliciumatome sind unverzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Stickstoff- und zwei Bromatomen umgeben mit Si-N-Einfachbindungen von 169.4(2) – 169.7(3) pm.



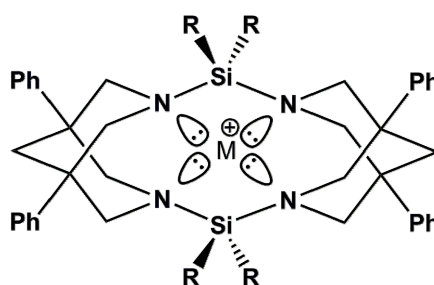


**Abbildung 3.25** Molekülstruktur des Heterocyclus **57**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

Bislang gibt es keine vergleichbare Struktur eines 12-gliedrigen-Disilaheterocyclus. Lediglich ähnliche Verbindungen **59** und **60** ohne Silicium mit zwei Bispidin-Einheiten sind von Miyahara, Inazu und Mitarbeitern bekannt.<sup>[76,77]</sup> Allerdings befinden sich bei ihren Verbindungen Ethylbrücken zwischen den Stickstoffatomen der Bispidin-Einheiten und keine Siliciumatome. Als größerer Silicium-Stickstoff-Heterocyclus ist in der Literatur nur das 8-gliedrige Cyclotetrasilazan **61** von Fink zu finden.<sup>[78]</sup>



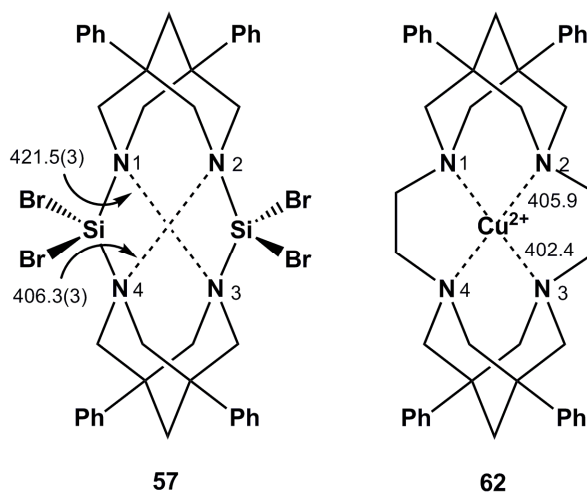
Die Bis-Bispidine **59** und **60** weisen einige sehr interessante Eigenschaften als Liganden auf. So sind beide einfach protoniert dazu in der Lage, als Protonenschwamm jeweils ein weiteres Proton im Innern ihres Käfigs aufzunehmen.<sup>[76,77,79]</sup> Außerdem ist es mit der Verbindung **60** möglich, ein Lithiumion im Innern des Makrocyclus so zu komplexieren, dass dieses vom Anion komplett separiert vorliegt.<sup>[77]</sup> Berechnungen zu den Bis-Bispidinen als Liganden sagen voraus, dass diese Kupfer(II)-Komplexe mit einem extrem starken Ligandenfeld bilden sollten.<sup>[80]</sup> Black und Mitarbeitern<sup>[81]</sup> ist es ebenso wie Comba und Mitarbeitern<sup>[82]</sup> gelungen, solche Tetraamino-Kupfer(II)-Komplexe darzustellen. Aufgrund der festen Position der Stickstoffatome in diesen Gerüsten liegen die freien Elektronenpaare am Stickstoffatom in einer Ebene und sind dazu in der Lage ein Metallkation fest im Innern des Makrocyclus einzubetten, und aufgrund ihrer Struktur vor axialen Angriffen abzuschirmen.



Eine Komplexierung eines Lithium- oder Metallions wäre auch für einen derivatisierten Disilaheterocyclus denkbar, denn auch hier weisen alle freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in eine Ebene im Innern des Cyclus. Dies bietet ideale Voraussetzung für die Komplexierung eines Metallions. Die Siliciumdibromid-Gruppen im Disilaheterocyclus **57** bieten

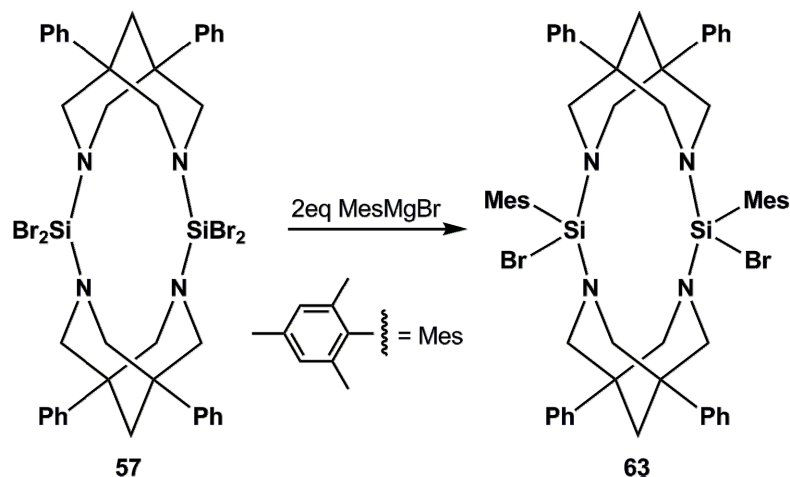
optimale Voraussetzungen für eine Substitution am Siliciumatom, so dass zum Beispiel sterisch anspruchsvolle Gruppen eingesetzt werden können, wodurch man eine ideale Abschirmung des Metallions im Innern erhält. Außerdem ist der Disilaheterocyclus mit den zwei Siliciumatomen noch unnachgiebiger als die Bis-Bispidine **59** oder **60** mit ihren Ethyleinheiten.

Vergleicht man die Abstände der diagonal angeordneten Stickstoffatome N1...N3 und N2...N4 im Kupferkomplex **62** von Comba<sup>[82]</sup> mit denen im Disilaheterocyclus **57** (Abbildung 3.26), so stellt man fest, dass diese sehr ähnlich sind, und somit auch der Disilaheterocyclus **57** bzw. seine Derivate ausreichend Platz für die Komplexierung von Metallionen bieten.



**Abbildung 3.26** N...N-Abstände im Disilaheterocyclus **57** und im Kupfer(II)komplex **62** von Comba.<sup>[82]</sup>

Ein erster Derivatisierungsversuch des Disilaheterocyclus **57** ist durch eine Grignardreaktion mit Mesitylmagnesiumbromid unternommen worden, bei welchem zunächst jeweils ein Bromatom gegen eine Mesitylgruppe ausgetauscht werden sollte (Schema 3.11). Allerdings konnte das Derivat **63** des Heterocyclus nicht aus dem Reaktionsansatz isoliert werden.



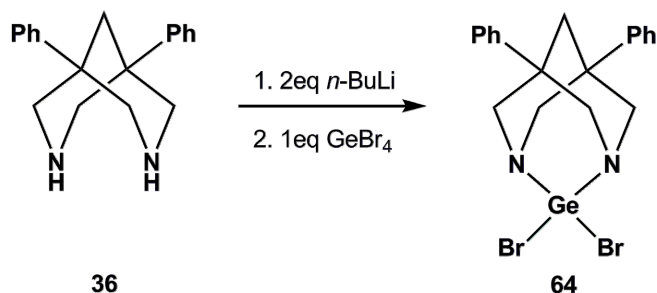
**Schema 3.11** Versuchte Derivatisierung des Heterocyclus **57** mit Mesitylmagnesiumbromid.

### 3.2.3. Darstellung von Germaniumverbindungen mit 1,5-Diphenylbispidin **36**

Wendet man sich in der Gruppe 14 dem schwereren Homologen Germanium zu, so findet man bei den Reaktionen mit Germaniumtetrabromid andere Produkte als im Falle von Silicium.

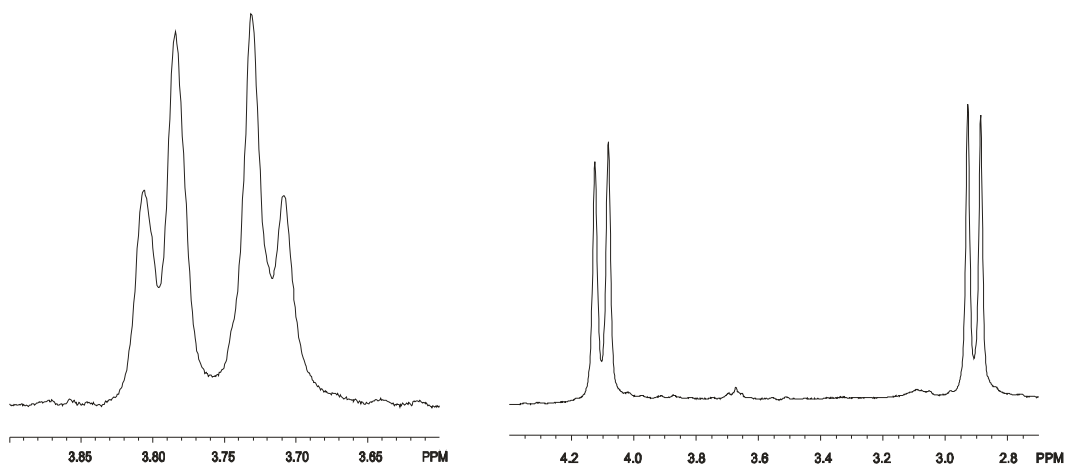
Bringt man das 1,5-Diphenylbispidin **36** stöchiometrisch mit Germaniumtetrabromid zur Reaktion, so kommt es zur Bildung des angestrebten 1,3-Diaza-2-germaadamantans **64** (Schema 3.12).

Zunächst ist das 1,5-Diphenylbispidin **36** bei tiefen Temperaturen ( $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium dilithiiert worden. Anschließend wurde, ebenfalls bei tiefen Temperaturen ( $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), das Germaniumtetrabromid zum Ansatz gegeben, und durch eine Salzmetathesereaktion das 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** in moderaten Ausbeuten von bis zu 70 % erhalten.



**Schema 3.12** Synthese des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64**.

Die Charakterisierung der Verbindung ist über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie erfolgt. Im  $^1\text{H}$  NMR bekommt man hier, wie für die Adamantane erwartet (siehe Tabellen 3.1 und 3.6), nur einen sehr geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung der Dubletts für die  $\text{NCH}_2$ -Signale in axialer und equatorialer Position im Vergleich zu der dimeren Verbindung **57** (Abbildung 3.27).

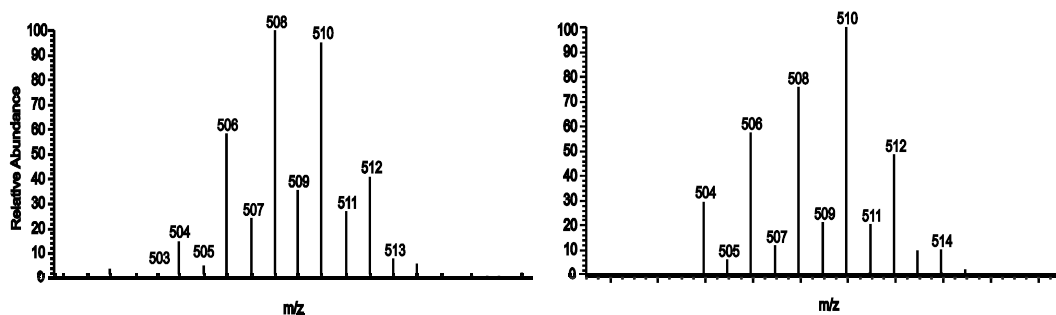


**Abbildung 3.27** Verschiebung der axialen und equatorialen Wasserstoffatome am Stickstoffatom ( $\text{NCH}_2$ ) im Bispidingerüst im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum. Links: Auszug aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 499.873 MHz, 305 K) des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64**. Rechts: Auszug aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz, 294 K) des Heterocyclus **57**.

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen beiden Dubletts im Spektrum des Germaadamantans **64** beträgt nur 0.07 ppm, und ist somit mit den Adamantanen **42** und **43** vergleichbar, wohingegen in der dimeren Siliciumverbindung **57** ein deutlicher Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale von 1.2 ppm vorliegt.

Auch wenn man die  $^{13}\text{C}$  NMR-chemische Verschiebung für die am Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome im Germaadamantan **64** von 68.4 ppm betrachtet, fällt auf, dass das Signal bei relativ tiefem Feld

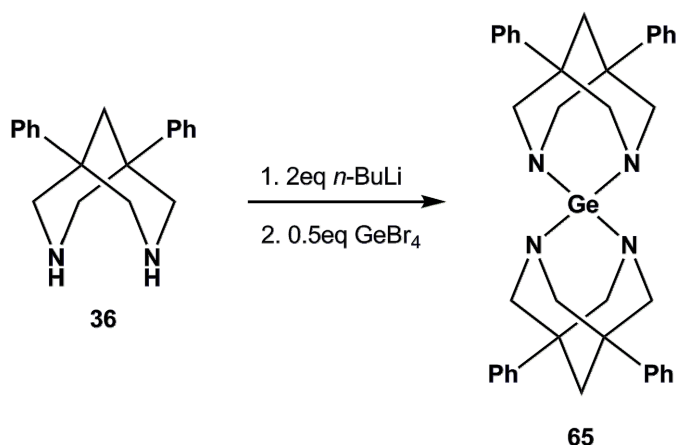
erscheint, was auch bei den 1,3-Diazaadamantanen **42** und **43** der Fall ist. Diese Ergebnisse weisen deutlich auf das Vorliegen des Adamantans **64** hin.



**Abbildung 3.28** Isotopenverhältnisse im Molekülionensignal des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** gefunden (links) und berechnet (rechts).

Des Weiteren ist im Massenspektrum der Verbindung kein Signal für das Dimer der Verbindung zu finden. Das Molekülionensignal des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** ist im Spektrum hingegen deutlich zu erkennen. Das gefundene Isotopenverhältnis stimmt gut mit dem berechneten Verhältnis überein (Abbildung 3.28). Die Massenfeinbestimmung stimmt ebenfalls mit dem für 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** berechneten Masse/ Ladungsverhältnis von 507.9205 gut mit dem gefundenen Wert von 507.9217 überein. Eine Überprüfung der Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse ist in diesem Fall nicht möglich gewesen, da die erhaltenen Einkristalle stets zu klein für die Röntgenbeugung waren.

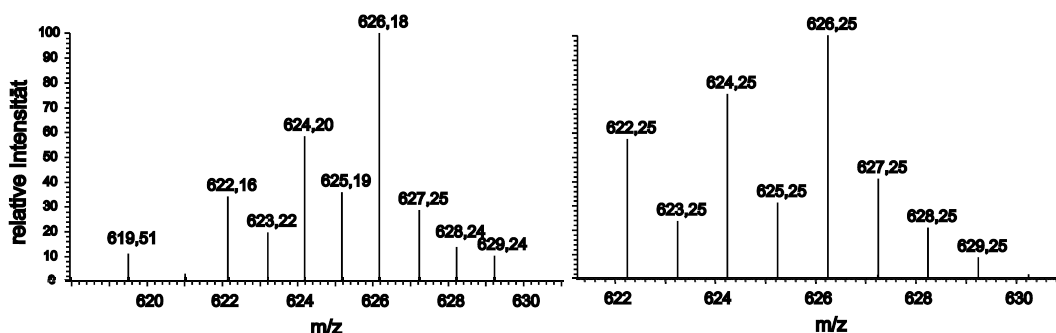
Eine weitere Germaniumverbindung ist erhalten worden, wenn das 1,5-Diphenylbispidin **36** im Überschuss zum Germaniumtetrabromid eingesetzt wurde. Durch Dilithierung des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen und anschließender Umsetzung mit einem halben Äquivalent Germaniumtetrabromid wurde die Germanium-Spiroverbindung **65** (Schema 3.13) erhalten.



**Schema 3.13** Synthese der Germaniumspiroverbindung **65**.

Zur Charakterisierung der Verbindung sind NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen sowie Einkristallstrukturanalyse betrieben worden, welche die Verbindung eindeutig als die Germaniumspiroverbindung **65** identifizieren.

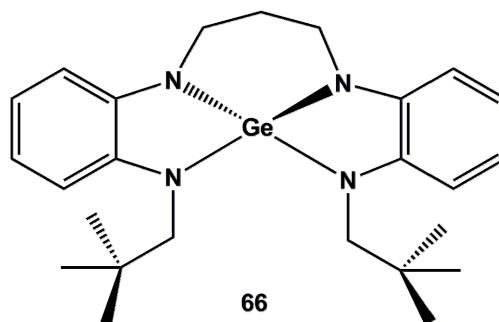
Im Massenspektrum ist deutlich das Molekülionensignal der Verbindung zu sehen, dessen Isotopenverteilung in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenverhältnis ist (Abbildung 3.29).



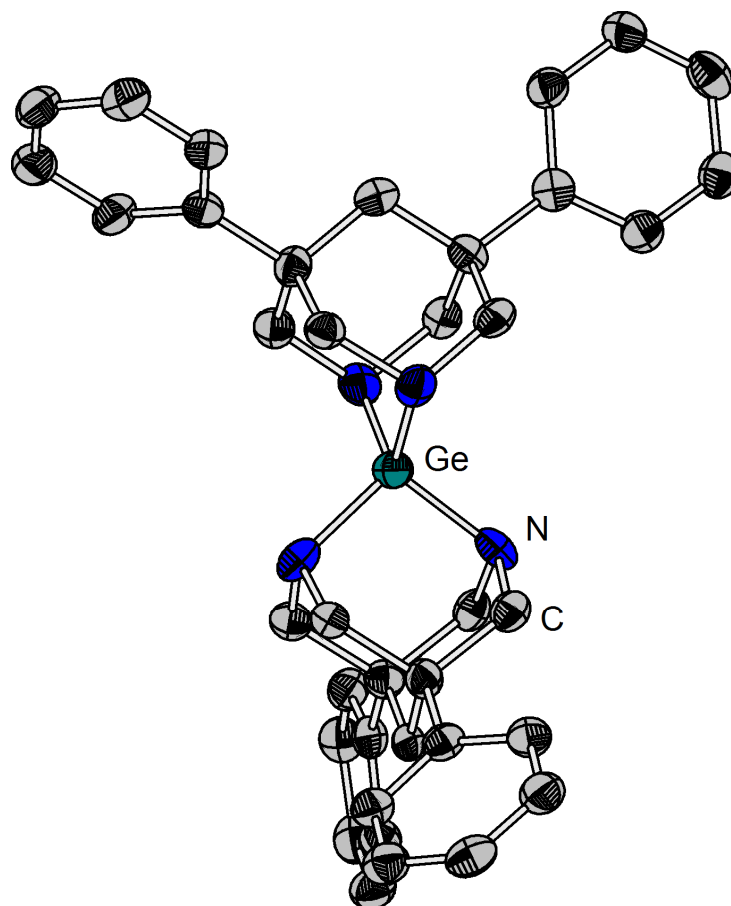
**Abbildung 3.29** Isotopenverhältnisse im Molekülionensignal der Germaniumspiroverbindung **65** gefunden (links) und berechnet (rechts).

Aus Benzol sind Kristalle der Verbindung in Form hellgelber Nadeln erhalten worden, was die Untersuchung der Struktur im Festkörper ermöglicht (Abbildung 3.30). Das Germaniumatom der Spiroverbindung ist unverzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Bindungslängen der Ge-N-Einfachbindung betragen 183.3(4) pm und 183.4(3) pm, und sind somit leicht verlängert gegenüber den Ge-N-Bindungslängen in der Germaniumspiroverbindung **66** von Hahn und Mitarbeitern<sup>[83]</sup> mit 181.2 – 182.5 pm, aber immer noch etwas kürzer

als eine durchschnittliche Ge-N-Einfachbindung von 184.2 pm für vierfachkoordiniertes vierfach aminosubstituiertes Germanium. [84]

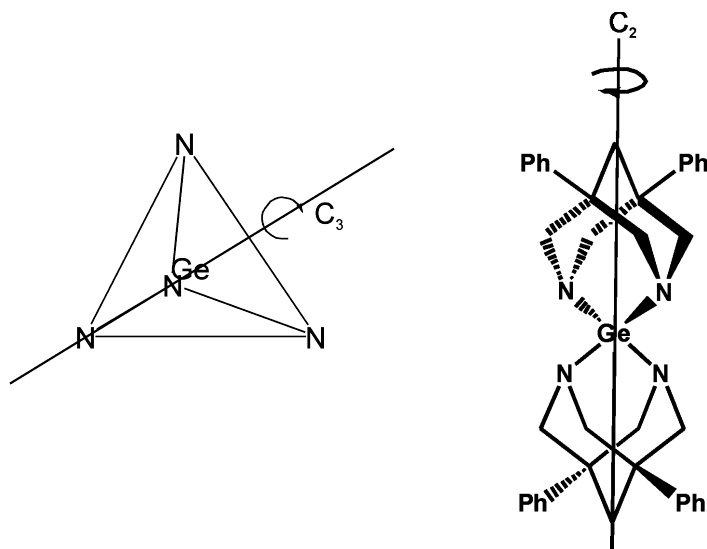


Die N-Ge-N-Bindungswinkel im Molekül liegen mit Winkelgrößen von 100.5 - 117.0 ° zwischen denen der Spiroverbindung **66** von Hahn mit 90.4 - 135.2 ° und mit einem Durchschnittswinkel von 111.3 ° annähernd am Tetraederwinkel von 109.5 °.



**Abbildung 3.30** Molekülstruktur der Germaniumspiroverbindung **65**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.





Betrachtet man die Umgebung des Germaniumatoms mit den vier Stickstoffatomen, liegt eine nahezu tetraedrische Anordnung ( $T_d$ -Symmetrie) der Stickstoffatome um das Germaniumzentrum vor, mit dreizähligen Drehachsen durch den Mittelpunkt der Dreiecksflächen, das Germaniumatom und das gegenüberliegende Stickstoffatom. Aufgrund der Substitution der Stickstoffatome mit dem starren Gerüst des Bispidin liegt diese Symmetrie aber nicht im gesamten Molekül vor. Dennoch ist die Germaniumspiroverbindung **65** mit einer zweizähligen Drehachse ( $C_2$ ) durch die Brückenkopf-Kohlenstoffatome und das Germaniumzentrum sehr symmetrisch. Des Weiteren befindet sich in der Kristallstruktur ein Inversionszentrum, welches jeweils zwischen zwei der  $C_2$ -Drehachsen liegt.

Zusammenfassend wird also deutlich, dass zwischen den Reaktionen mit den vierwertigen Siliciumhalogeniden und dem entsprechenden Germaniumanalogon ein großer Unterschied in den gebildeten Produkten liegt. Mit Silicium(IV)halogeniden ist es nicht möglich gewesen das gewünschte 1,3-Diaza-2-silaadamantan **56** zu isolieren, wohingegen mit Germaniumtetrabromid die entsprechende Germaniumverbindung **64** als Vorläufermolekül für tetraaminosubstituierte Digermene synthetisiert werden konnte. Die Bildung bisgermylierter Bispidine analog zum Silicium konnte hier nicht beobachtet werden.

---

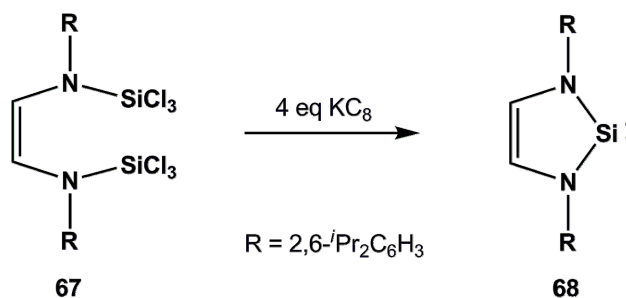
Die Verwendung des Bromidsalzes des schwereren Homologen Zinn ( $\text{SnBr}_4$ ) führte trotz Variation der Reaktionsbedingungen und des Lösungsmittels bei der Synthese nicht zur Isolierung eines einheitlichen Produktes.

### 3.3. Reduktionsversuche der vierwertigen Verbindungen

Um die angestrebten tetraaminosubstituierten schweren Alkene **35** zu erhalten, ist zunächst eine Reduktion der vierwertigen Verbindungen zu den entsprechenden zweiwertigen 1,3-Diazaadamant-2-ylidenen **34** notwendig. Diese sollten anschließend zu den entsprechenden tetraamino-substituierten schweren Alkenen dimerisieren. Im Folgenden werden Versuche zur Reduktion der zuvor dargestellten Verbindungen vorgestellt.

#### 3.3.1. Versuchte Reduktion der bissilylierten Bispidine **51** und **53**

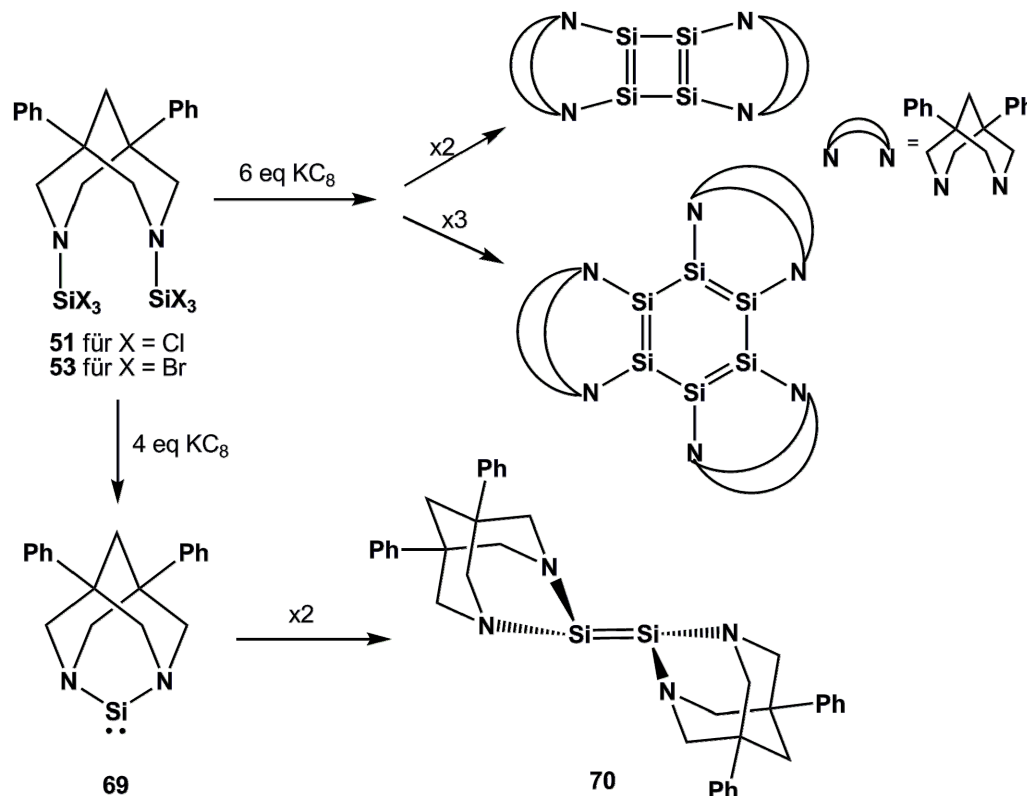
Obwohl die bissilylierten Bispidine **51** und **53** auf den ersten Blick nicht als Vorläufermoleküle für die Bildung von schweren Alkenen dienen, haben Cui und Mitarbeiter 2009 gezeigt, dass durch Reduktion des bissilylierten Diamins **67** mit Kaliumgraphit das Silylen **68** gebildet werden kann (Schema 3.14).<sup>[85]</sup>



**Schema 3.14** Reduktion des bissilylierten Endiamins **67** zum Silylen **68**.<sup>[85]</sup>

Analog dieser Reaktion ist eine Reduktion des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53** in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen mit Kaliumgraphit durchgeführt worden (Schema 3.15). Die Reaktionskontrolle per <sup>1</sup>H NMR zeigt nach 2 h Reaktionszeit bei -40°C nur Signale des Edukts. Nach Rühren über Nacht bei dieser Temperatur ist davon nichts mehr zu erkennen, jedoch auch keine neuen Signale, die der Bispidineinheit zugeschrieben werden können. Insgesamt sind im Spektrum eher breite undeutliche Signale zu erkennen. Des Weiteren sind bei der Aufarbeitung des Ansatzes im unpolaren Lösungsmittel Toluol

keine Salze ausgefallen. Der Versuch durch Kristallisation etwas aus dem Ansatz zu isolieren, schlug auch nach Monaten fehl. Die Reduktion auf diesem Weg führt für das N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** somit nicht zum gewünschten Silylen **69** bzw. Disilen **70**.



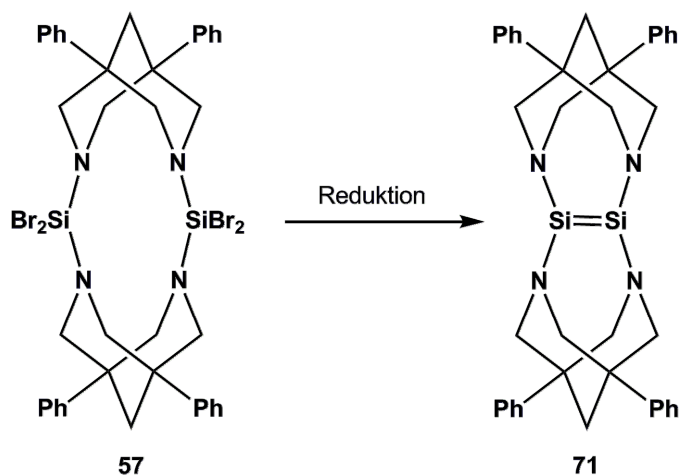
**Schema 3.15** Versuchte Reduktionen der bisilylierten Bispidine **51** und **53** zum Silylen **69** bzw. Disilen **70**, Tetrasilabutadien oder Hexasilabenzol.

Ein weiterer Versuch die bisilylierten Bispidine zu reduzieren, ist für das N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** angestellt worden. Dabei sind sechs Äquivalente Kaliumgraphit eingesetzt worden. Das Ziel dabei ist die Bildung eines Tetrasilabutadien- oder eines Hexasilabenzol-Derivates gewesen (Schema 3.15). In Bezug auf die Bildung eines Hexasilabenzols haben Scheschkewitz und Mitarbeiter 2010 mit der Darstellung eines Hexasilabenzolisomers den ersten Grundstein gelegt.<sup>[86]</sup>

Da nach der Reaktion mit Kaliumgraphit in der Kälte und anschließendem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur der entstandene gelbe Feststoff nicht in Lösung zu bringen war, liegt die Vermutung nahe, dass die Reduktion eine Polymerisation zur Folge hatte, die es nicht ermöglicht hat den entstandenen Feststoff weiter zu untersuchen.

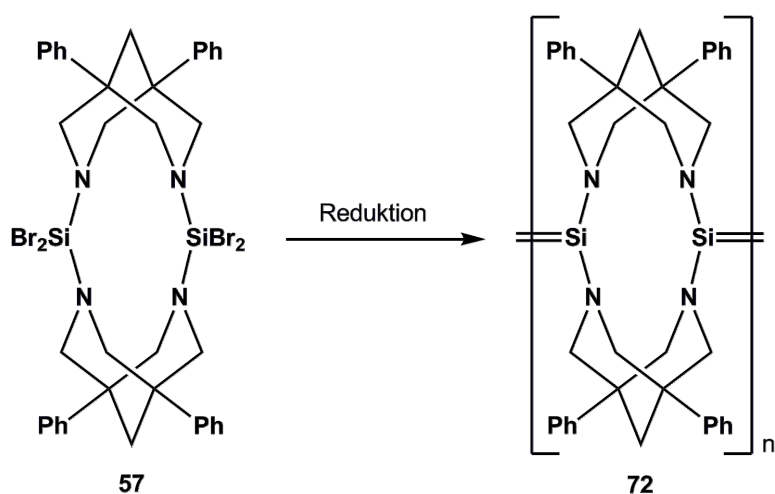
### 3.3.2. Versuchte Reduktion des Heterocyclus **57**

Obwohl das Vorliegen des Dimers **57** nicht die Bildung des Silylens **69** zum Darstellen der tetraaminosubstituierten Disilene **70** ermöglicht, ist die Reduktion dieser Verbindung dennoch interessant. Durch die Reduktion der beiden Siliciumatome im Molekül ist es möglich, ein vicinal verbrücktes tetraaminosubstituiertes Disilen **71** zu synthetisieren (Schema 3.16).



**Schema 3.16** Reduktion des Heterocyclus **57** zum vicinal verbrückten Disilen **71**.

Auch bei dieser Reduktion ist die Bildung von Polymeren nicht auszuschließen, da die gebildete Silyleneinheit auch mit einem weiteren Molekül zum Disilen abreagieren könnte. Führt sich diese Reaktion über mehrere Moleküle hinweg fort, erhält man oligomere oder polymere Disileneinheiten **72** (Schema 3.17).

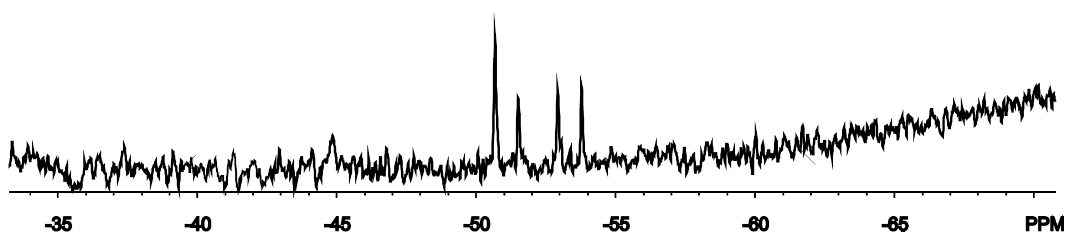


**Schema 3.17** Reduktion des Heterocyclus **57** zu polymeren Disilenen **72**.

Um den Heterocyclus **57** zu reduzieren, sind mehrere in der Literatur bekannte Reduktionsmethoden angewendet worden. [22,87,88] Dabei sind sowohl die Lösungs- und Reduktionsmittel, als auch die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Abfangreagenzien, etc.) variiert worden. Als Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Toluol, Benzol und Triethylsilan verwendet worden. Letzteres hat, ebenso wie Bistrimethylsilylacetylen, auch als Abfangreagenz gedient. Als Reduktionsmittel ist wegen seiner Verwendbarkeit bei tiefen Temperaturen zum größten Teil Kaliumgraphit eingesetzt worden. Aber auch Lithiumnaphthalid, Kalium mit und ohne Kronenether sowie Magnesium sind als Reduktionsmittel zum Einsatz gekommen. Eine Tabelle zu den verschiedenen durchgeführten Experimenten und deren Reaktionsbedingungen ist im Experimentalteil dieser Arbeit angegeben (Tabelle 4.2).

Bei keinem der durchgeführten Experimente ist es möglich gewesen, ein Silylen bzw. Disilen **71** oder die polymeren Disilene **72** zu isolieren. Insgesamt fällt auf, dass Magnesium, welches sich im Arbeitskreis bei der Reduktion von Dibromsilanen [89] bereits bewährt hat, hier als Reduktionsmittel unabhängig vom Lösungsmittel nicht geeignet zu sein scheint, da in keinem der Fälle die Bispidineinheit nach beendeter Reaktion noch zu identifizieren ist.

Bei der Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel fällt auf, dass die Reaktion sowohl im  $^1\text{H}$  als auch im  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum immer wieder ähnliche Signale zur Folge hat. Ein typisches Spektrum einer Reduktion mit Kaliumgraphit ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Diese Ergebnisse sind unabhängig von der Anwesenheit von Abfangreagenzien (auch im Überschuss) wie Bistrimethylsilylacetylen und Triethylsilan. Die Signale dieser Reagenzien sind nach Ablauf der Reaktion noch unverändert im NMR-Spektrum zu erkennen

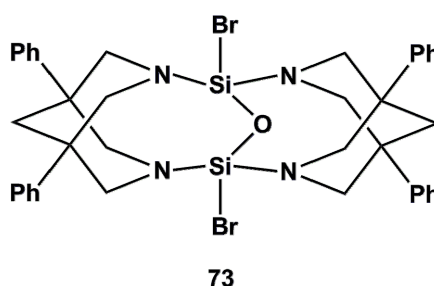


**Abbildung 3.31**  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 99.305 MHz, 305 K) der Reduktion des Heterocyclus **57** in Toluol mit Kaliumgraphit bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  (3.5 h) bis RT.

Die detektierten Signale in den  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren liegen stets im Bereich von  $-30$  bis  $-55$  ppm, also eher im Hochfeldbereich. Für ein Disilen werden die Signale eher im Tieffeldbereich (bekannte Disilene  $\delta^{29}\text{Si}$  ( $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ ) =  $50$ - $150$  für  $\text{R} = \text{Aryl}$ ,  $\text{SiR}_3$ )<sup>[43,90,91]</sup> erwartet.

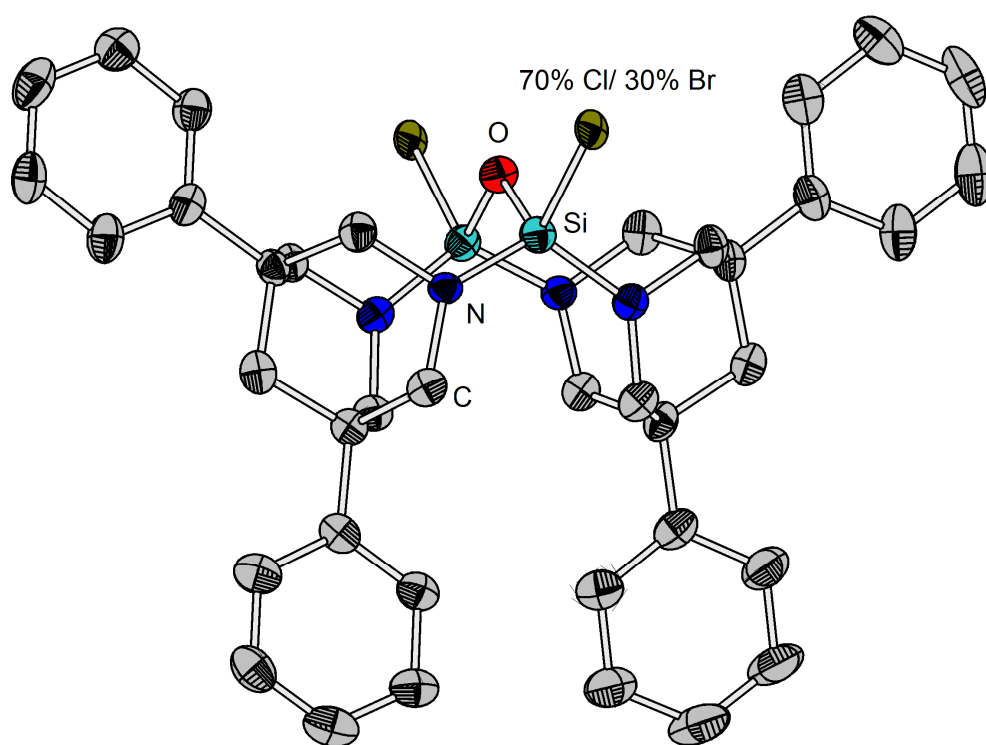
Die Reaktionen scheinen in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol deutlich langsamer abzulaufen als im polaren Lösungsmittel Tetrahydrofuran. Bei der Reaktion von Heterocyclus **57** mit Kaliumgraphit bei Raumtemperatur in Benzol findet man nach Rühren über Nacht teilweise noch vollständig das Edukt vorliegen, während in Tetrahydrofuran das Edukt schon nach 3 h bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu vollständig mit Kaliumgraphit abreagiert ist.

Nach der Reduktion des Heterocyclus **57** in Toluol mit Kaliumgraphit als Reduktionsmittel für 3.5 h bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur sind einige wenige Kristalle aus einer  $[\text{D}_6]$ Benzol-Lösung auskristallisiert, welche sich für die Einkristallstrukturanalyse eignen.



Die Molekülstruktur des dabei entstandenen Disiloxans **73** ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Das Vorliegen einer Si-Si-Einfachbindung kann hier aufgrund des großen Abstands zwischen den beiden Siliciumatomen von  $275.0\text{ pm}$  ausgeschlossen werden (normale Si-Si-Einfachbindung (aus der Summe der Kovalenzradien berechnet) entspricht ca.  $234\text{ pm}$ <sup>[7]</sup>). Die

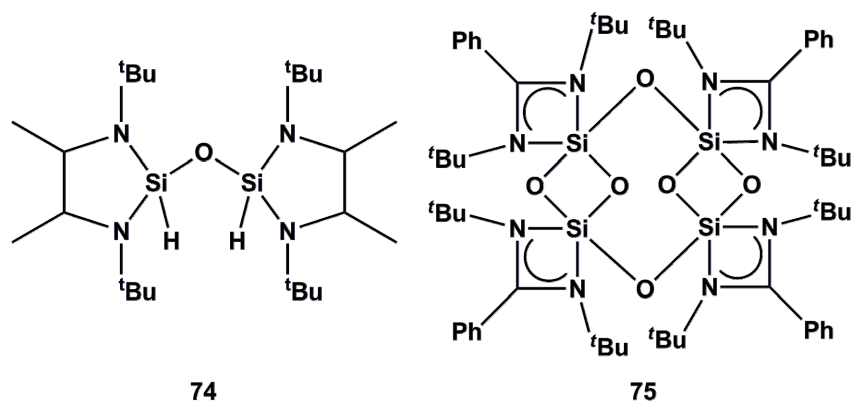
Siliciumatome im Molekül sind tetraedrisch von jeweils zwei Stickstoffatomen, einem verbrückenden Sauerstoffatom und einem Chlor- bzw. Bromatom umgeben. Dass die Bromatome im Molekül teilweise durch Chloratome ausgetauscht worden sind, lässt sich nur durch einen Brom-Chlor-Austausch des Edukts **57** mit den zuvor verwendeten chlorierten Lösungsmitteln erklären.



**Abbildung 3.32** Molekülstruktur des Disiloxans **73**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

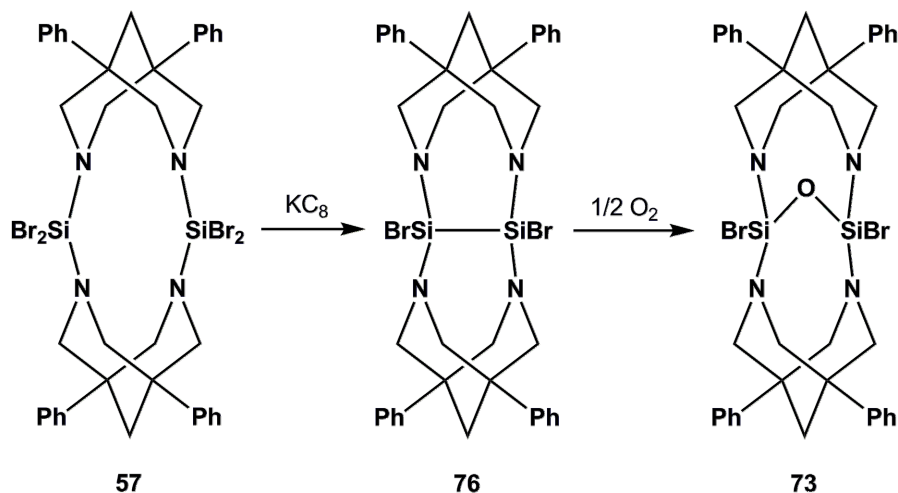
Die Abstände zwischen den Siliciumatomen und dem verbrückenden Sauerstoffatom liegen mit 165.3 pm und 165.4 pm im normalen Bereich für Disiloxane. Im Disiloxan **74** von West und Mitarbeitern<sup>[92]</sup> beträgt die Si-O-Bindungslänge 162.4 pm, und ist somit etwas kürzer, im Biscyclodisiloxan **75** von Roesky und Mitarbeitern<sup>[93]</sup> liegen Si-O-Bindungslängen von 164.6 – 165.5 pm für die verbrückenden Sauerstoffatome vor.





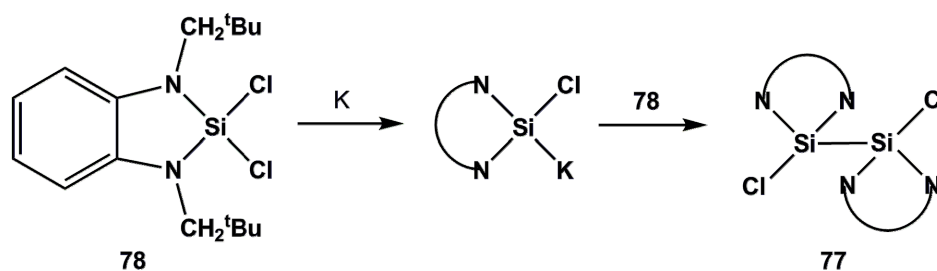
Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den Siliciumatomen sind mit 168.0 – 170.1 pm vergleichbar mit den Abständen im Heterocyclus **57** und den Si(O)-N-Bindungslängen im Disiloxan **74** von West mit 170.3 pm und 170.4 pm.

Die Bildung des Disiloxans **73** lässt sich durch die Reaktion von Sauerstoff mit dem zuvor durch Reduktion gebildeten Disilan **76** erklären (Schema 3.18).



**Schema 3.18** Mögliche Bildung des Disiloxans **73** aus dem Disilan **76**.

Die Entstehung eines analogen Disilans **77** hat bereits Gerhus 2006<sup>[94]</sup> bei der Reduktion eines Dichlorsilans **78** mit Kalium beobachten können und diskutiert (Schema 3.19).



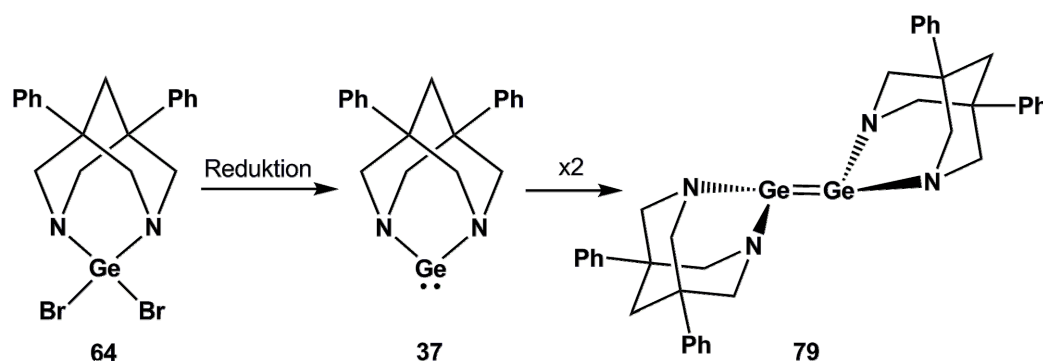
**Schema 3.19** Bildung des Disilans **77** aus dem Dichlorsilan **78** nach Gerhus.<sup>[94]</sup>

Es ist vorstellbar, dass das Disilan **76** auf ähnlichem Weg, aber nicht intermolekular sondern intramolekular gebildet wurde. Der Sauerstoff, der zur Bildung des Disiloxans **73** führte, ist wahrscheinlich durch eine undichte Stelle im Schlenkrohr während der versuchten Kristallisation eingetreten.

Ein weiteres Problem bei den Reduktionen des Heterocyclus **57** bestand in der Bildung von sehr schlecht löslichen Feststoffen, welche NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nicht untersucht werden konnten. Es wird angenommen, dass es sich dabei um polymere Verbindungen handelt.

### 3.3.3. Versuchte Reduktion des Germaadamantans **64**

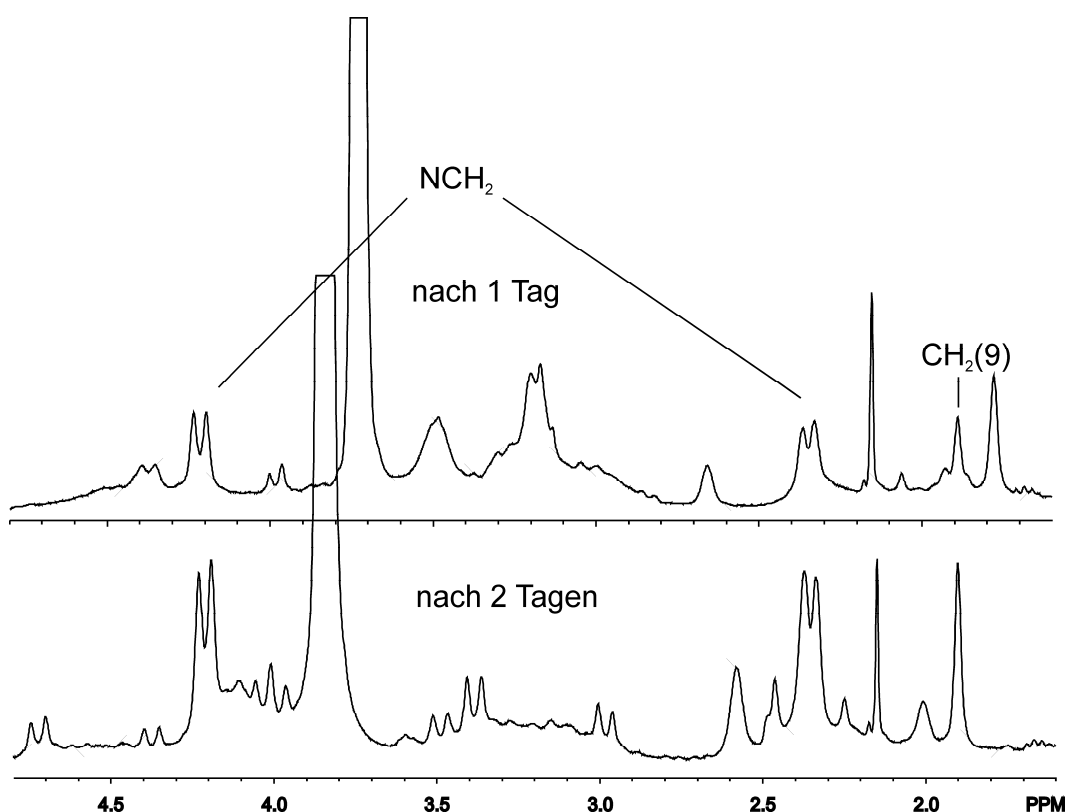
Eine ebenso interessante Reaktion stellt die Reduktion des Germaadamantans **64** zum Germylen **37** dar (Schema 3.20), welches anschließend durch Dimerisierung das gewünschte Tetraaminodigermen **79** bilden kann.



**Schema 3.20** Versuchte Reduktion des Germaadamantans **64** zum Germylen **37** und anschließende Dimerisierung zum Tetraaminodigermen **79**.

Bei dem Versuch das 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** zu reduzieren sind, ebenso wie bei der Reduktion des Heterocyclus **57**, verschiedene Reduktionsmittel zum Einsatz gekommen. Als Lösungsmittel ist bei den Reduktionen nur Tetrahydrofuran verwendet worden, da hier die Löslichkeit des Germaadamantans **64** am größten ist. Eine Liste der jeweiligen Reaktionsbedingungen ist im Experimentaltail dieser Arbeit angefügt (Tabellen 4.3 und 4.4). Als Reduktionsmittel sind hier Kaliumgraphit, Magnesium, Natriumamalgam (20 % Na) und *t*-Butyllithium eingesetzt worden.

Bei der Reduktion mit Magnesium bei Raumtemperatur erkennt man nach einem Tag Rühren im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine deutliche Veränderung der Signale. Bei 2.34 und 4.21 ppm sind neben anderen kleineren Signalen zwei Dubletts entstanden, deren Intensität nach einem weiteren Tag Rühren noch zunahm (Abbildung 3.33).



**Abbildung 3.33**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.132 MHz, 294 K) der Reduktion des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** mit Magnesium bei Raumtemperatur. Oben: nach einem Tag Rühren. Unten: nach zwei Tagen Rühren.

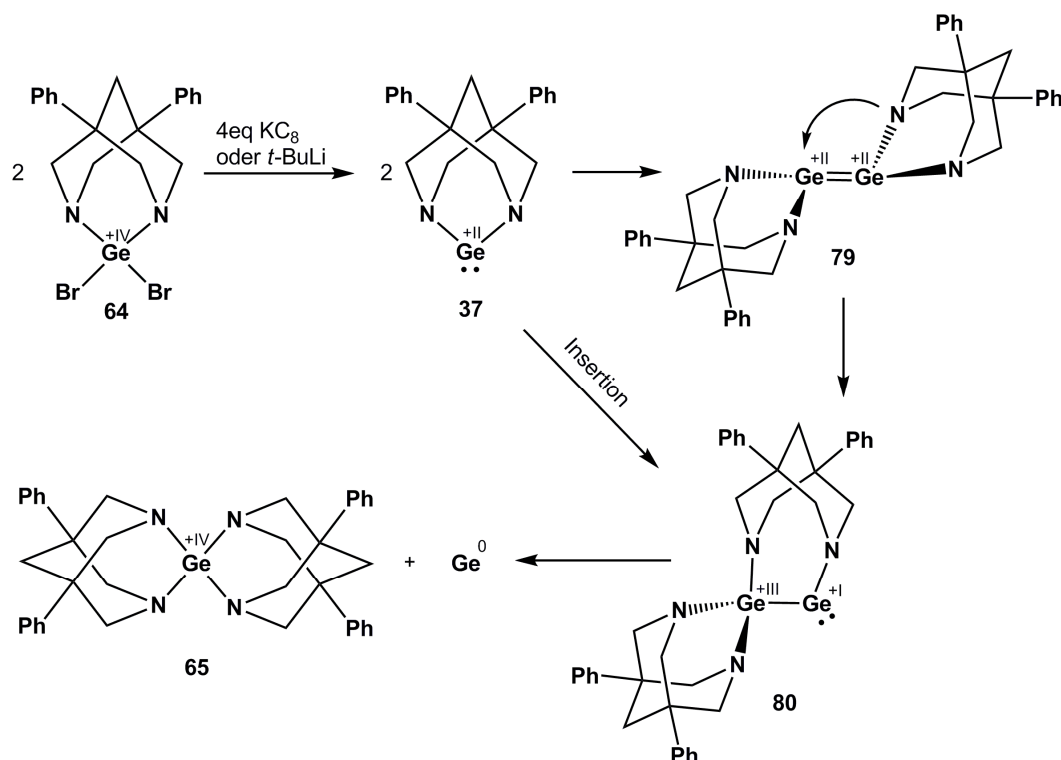
Diese zwei Dubletts können eindeutig als die axialen und equatorialen NCH<sub>2</sub>-Protonen-Signale des Bispidingerüsts identifiziert und keiner der bislang charakterisierten Verbindungen zugeschrieben werden. Nach einem weiteren Tag Rühren bei Raumtemperatur sind die Signale allerdings verschwunden und man erhält im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum nur noch sehr viele nicht identifizierbare Signale. Offensichtlich ist bei der Reduktion also ein neues Produkt entstanden, welches allerdings nicht isoliert werden konnte. Ob es sich dabei um das Germylen **37** oder sein Dimer, das Digermen **79**, handelt, bleibt bislang ungeklärt.

Bei der Reaktion des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** mit Natriumamalgam (20 % Na) ist das 1,5-Diphenylbispidin **36** das einzige im <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektrum identifizierbare Produkt. Es hat offensichtlich eine Spaltung der Ge-N-Bindung stattgefunden, welche die Bildung des Bispidins **36** zur Folge hatte.

Bei den Reduktionen mit Kaliumgraphit (bei -40 °C für 3h) und *t*-Butyllithium (bei -100 °C für 1 h) ist jeweils nur die Germaniumspiroverbindung **65** isoliert worden. Diese ist per NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert worden.

Die Bildung der Spiroverbindung **65** lässt sich wie folgt erklären. Zunächst findet eine Reduktion zum zweiwertigen Germylen **37** statt, welches dann in die Germanium-Stickstoff-Bindung eines weiteren Germylens **37** insertiert und das germylsubstituierte Germylen **80** bildet. Dieses bildet unter Freisetzung von Germanium(0) die vierwertige Germaniumspiroverbindung **65** (Schema 3.21). Für Silicium ist die Insertion eines Diaminosilylens **28** in die Si-N-Bindung eines weiteren Silylens von West und Mitarbeitern schon beobachtet worden (siehe Einleitung 1.3).<sup>[57]</sup> Allerdings kommt es dabei nicht zur Bildung der Spiroverbindung, sondern zur Ausbildung einer Si=Si-Doppelbindung. Analog haben Weidenbruch und Mitarbeiter bereits vorher bei der Umsetzung von N-heterocyclischen Silylenen mit N-heterocyclischen Germylenen ein disilylsubstituiertes Digermen erhalten, bei welchem sie die Insertion des Silylens in die Ge-N-Bindung des eingesetzten Germylens beobachten können.<sup>[95]</sup> Aber auch

eine Umlagerung ausgehend von einem Germsilen zum silylsubstituierten Gemylen und anschließende Dimerisierung zum Digermen konnten Weidenbruch und Mitarbeiter nicht ausschließen.



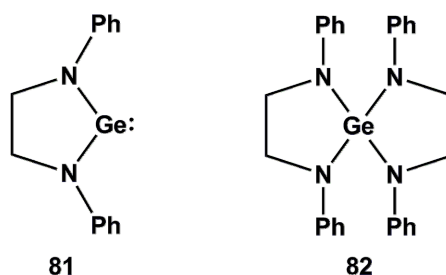
**Schema 3.21** Mögliche Entstehung der Germaniumspiroverbindung **65** über das intermediär gebildete germysubstituierte Gemylen **80**, durch vorherige Reduktion des Germaadamantans **64** zum Gemylen **37**.

So ist es hier ebenfalls möglich, dass zunächst das Digermen **79** entsteht. Von diesem lagert sich eine Aminfunktion des Bispidins zum benachbarten Germaniumatom um und bildet so intermediär das germysubstituierte Gemylen **80**, welches dann wiederum unter Freisetzung von Germanium(0) die Spiroverbindung **65** bildet (Schema 3.21). In beiden Fällen verläuft die Bildung der Spiroverbindung **65** über das Gemylen **37**. Eine ähnliche Umlagerung haben Baines und Mitarbeiter beim Tetramesityldigermen unter Ausbildung des entsprechenden germysubstituierten Gemylens beobachten können.<sup>[96]</sup>

Einen Hinweis auf die Entstehung von Germanium(0) liefert ein grauer, ausfallender Feststoff nach der Aufarbeitung. Wie viel Germanium sich eventuell schon während der Reduktion bildet, kann im Falle der Verwendung von Kaliumgraphit aufgrund der Bildung des schwarzen Graphits nicht festgestellt werden. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind die Signale

der Germaniumspiroverbindung **65** vor der Aufarbeitung des Ansatzes allerdings die einzigen zu identifizierenden. Nach erfolgter Aufarbeitung bildet sich neben der Spiroverbindung noch eine weitere Verbindung, welche vermutlich ein weiteres Zerfallsprodukt ist. Im Falle von *t*-Butyllithium ist nur wenig des grauen Feststoffes zu sehen, allerdings sind die Signale der Spiroverbindung **65** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum auch deutlich kleiner gegenüber den anderen vorhandenen Signalen im Vergleich zur Reduktion mit Kaliumgraphit.

Dass die Bildung von Germaniumspiroverbindungen nach erfolgter Gemylen Darstellung ein bekanntes Problem darstellt, haben Meller und Mitarbeiter schon 1985<sup>[97]</sup> feststellen müssen. Sie konnten das Gemylen **81** nicht als Reinsubstanz isolieren, sondern immer nur in einem Gemisch mit der entsprechenden Spiroverbindung **82**. Sie führen die Bildung der Spiroverbindung auf eine thermische Zersetzung während der Hochvakuumsublimation zurück.



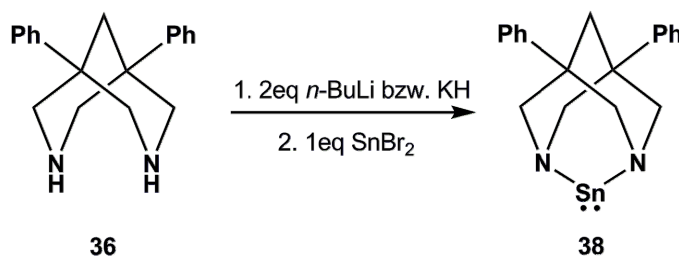
Bislang ist es nicht gelungen, Reaktionsbedingungen zu finden, unter welchen das Gemylen **37** zum tetraaminosubstituierten Digermen **79** dimerisiert und die Bildung der Spiroverbindung **65** verhindert werden kann.

### 3.4. Reaktionen der E(II)-Halogenide der Gruppe 14 mit 1,5-Diphenylbispidin 36

Um die Reduktion der vierwertigen Elementhalogenide zu umgehen, ist es auch möglich, die 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamant-2-ylidene **34** auf direktem Weg durch Salzmetathese mit den zweiwertigen Elementhalogeniden zu synthetisieren. Im Folgenden werden die Reaktionen mit verschiedenen Element(II)-halogeniden vorgestellt.

#### 3.4.1. Versuche zur Synthese des Stannylens **38** und des Germylens **37**

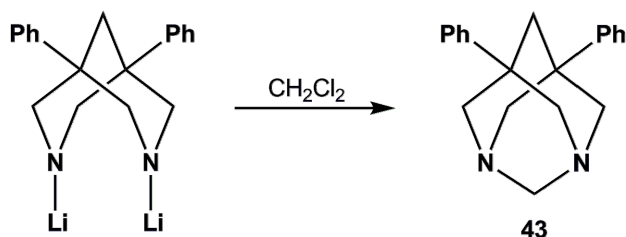
Zur Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diaza-2-stannaadamant-2-ylidens **38** ist in dieser Arbeit das Zinn(II)bromid verwendet worden. Dafür ist zunächst das 1,5-Diphenylbispidin **36** mit *n*-Butyllithium bzw. Kaliumhydrid bei tiefen Temperaturen deprotoniert, und anschließend ebenfalls bei tiefen Temperaturen mit SnBr<sub>2</sub> umgesetzt worden (Schema 3.22). Als Lösungsmittel sind Toluol und Tetrahydrofuran, sowie deren deuterierte Verbindungen zum Einsatz gekommen. Es sind des Weiteren die Reaktionstemperatur und die Reihenfolge der Zugabe variiert worden (siehe Tabelle 4.5).



**Schema 3.22** Versuchte Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diaza-2-stannaadamant-2-ylidens **38**.

Allgemein lässt sich zu den durchgeführten Reaktionen sagen, dass bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel bei zu tiefen Reaktionstemperaturen (-80 °C) das SnBr<sub>2</sub> nicht mit dem lithiierten Bispidin reagiert hat. Dies wurde bemerkbar wenn das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen wurde, da sich dann das Adamantan **43** gebildet hat (Schema 3.23). Vermutlich ist das Zinn(II)bromid bei zu tiefen

Temperaturen in Toluol nicht mehr ausreichend löslich und kann somit auch keine Reaktion mehr eingehen.



**Schema 3.23** Erfolgte Adamantan-Bildung **43** durch Zugabe von Dichlormethan nach versuchter Umsetzung des lithiierten Bispidins mit SnBr<sub>2</sub> bei -80 °C in Toluol.

Bei höheren Temperaturen (-40 °C) in Toluol ebenso wie bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ist es zu einem Produktgemisch gekommen, welches nicht genauer identifiziert werden konnte. Es war zum einen schwierig die nach der Reaktion erhaltenen Feststoffe wieder in Lösung zu bringen, und zum anderen wurden im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum nur breite Signale erhalten. Auch die Messung von <sup>1</sup>H NMR-Spektren mit großer Sweepweite und kurzer Pulsfolge für paramagnetische Substanzen brachte keine neuen Signale hervor. Bei der Vermessung einer NMR-Probe im ESR wurde ein schwaches einzelnes Signal erhalten, welches keine weitere Feinaufspaltung aufwies. Es ist also anzunehmen, dass bei der Reaktion von Zinn(II)bromid mit lithiiertem Bispidin Radikale entstehen. Es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, um was für Radikale es sich dabei handelt und ob diese das Hauptprodukt der Reaktion darstellen, oder nur ein geringes Nebenprodukt sind.

Auch die Durchführung in deuterierten Lösungsmitteln zur direkten Kontrolle der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie hat keinen weiteren Aufschluss gebracht. Außerdem wurde bei der Verwendung von Kaliumhydrid als Deprotonierungsmittel, welches verwendet worden ist, um die *n*-Hexan-Signale der verwendeten *n*-Butyllithiumlösung im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zu vermeiden, wieder das eingesetzte 1,5-Diphenylbispidin **36** erhalten. Es ist also zu keiner Reaktion gekommen.

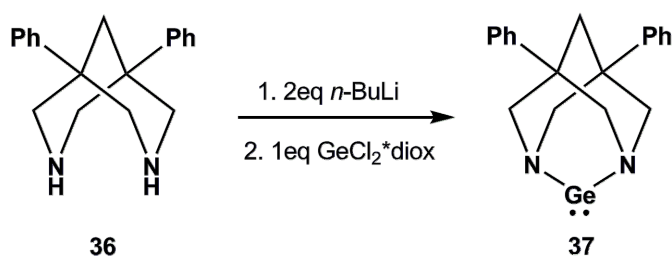


Weder Massenspektrometrie noch Kristallisationsversuche führten zur Identifizierung der entstandenen Produkte aus den Reaktionen mit Zinn(II)bromid.

Durch die Reaktionen des 1,5-Diphenylbispidin **36** mit Zinn(II)bromid ist es nicht möglich gewesen, das gesuchte Stannylen **38** bzw. dessen Dimer, das Distannen, zu erhalten.

Auch der Versuch das entsprechende Germylen **37** ausgehend von einem zweiwertigen Germaniumhalogenid zu synthetisieren, stellte sich schwierig dar. Um das gewünschte 5,7-Diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamant-2-yliden **37** darstellen zu können, wurde zunächst das in Tetrahydrofuran gelöste 1,5-Diphenylbispidin **36** mit *n*-Butyllithium bei  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  dilithiiert und anschließend ebenfalls bei  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Germanium(II)chlorid-Lösung versetzt (Schema 3.24).

Herrmann und Mitarbeitern ist es auf diesem Weg gelungen, das erste N-heterocyclische Germylen **12** darzustellen. <sup>[18]</sup>

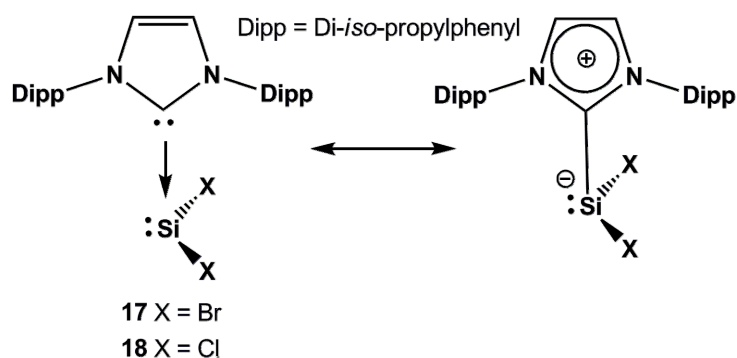


**Schema 3.24** Versuchte Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamant-2-ylidens **37**.

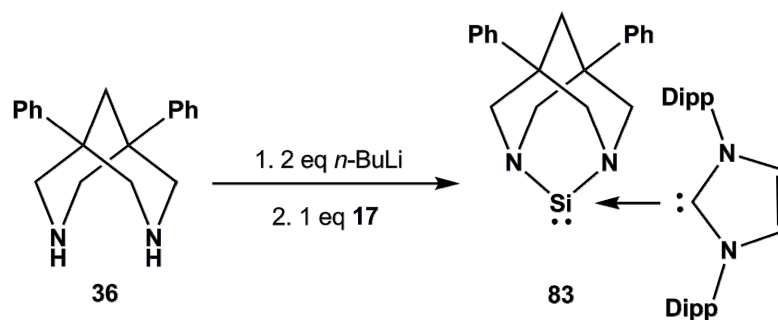
Leider sind auch hier nach beendeter Reaktion im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum nur sehr breite und unstrukturierte Signale zu erkennen, die keinen Aufschluss über den Verlauf der Reaktion geben. Bei dem Versuch durch Kristallisation das entstandene Produkt zu isolieren und anschließend zu charakterisieren, sind nur Flüssigkristalle erhalten worden, welche nicht für die Röntgenbeugung geeignet waren.

### 3.4.2. Reaktion des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit einem neuartigen SiBr<sub>2</sub>-Carben-Addukt **17**

Erst kürzlich haben Filippou und Mitarbeiter<sup>[25]</sup> ebenso wie Roesky, Stalke und Mitarbeiter<sup>[26]</sup> mit der Synthese ihrer Dihalogensilylen-Carben-Addukte **17** und **18** den Weg für Reaktionen mit zweiwertigen Siliciumhalogeniden eröffnet.

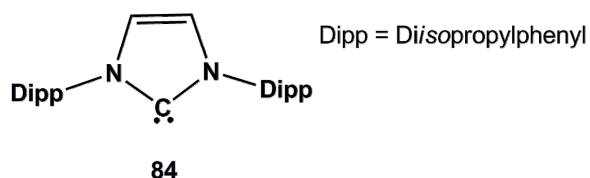


Da die Umsetzung mit den vierwertigen Siliciumhalogeniden nicht die gewünschten Silaadamantane **56** liefert, ist nun ebenso wie für Germanium und Zinn versucht worden, das Silylen **69** bzw. dessen Carben-Addukt **83** auf direktem Weg zu synthetisieren (Schema 3.25).



**Schema 3.25** Versuchte Synthese des Silylen-Carben-Adduktes **83** mit 1,5-Diphenylbispidin **36** und dem SiBr<sub>2</sub>-Carben-Addukt **17** von Filippou<sup>[25]</sup>.

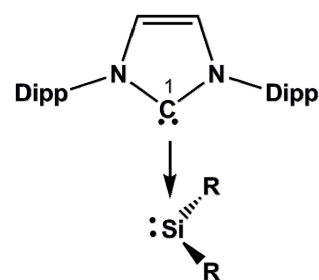
Das 1,5-Diphenylbispidin **36** ist dafür zunächst wieder bei tiefen Temperaturen mit *n*-Butyllithium dilithiiert und anschließend ebenfalls in der Kälte mit dem Silylen-Carben-Addukt **17** umgesetzt worden. Nach erfolgter Aufarbeitung wurde ein gelb-brauner Feststoff erhalten, welcher durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht worden ist.



Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind deutliche Signale für das N-heterocyclische Carben zu erkennen, welche weder dem freien Carben **84** noch dem zuvor eingesetzten  $\text{SiBr}_2$ -Carben-Addukt **17** zugeschrieben werden können. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum wird ebenfalls deutlich, dass es sich weder um das freie Carben **84**, noch um das zuvor eingesetzte  $\text{SiBr}_2$ -Carben-Addukt **17** handelt, da hier ein Signal bei 167.4 ppm für ein Carben-Kohlenstoffatom C1 zu finden ist, dessen Verschiebung weder mit der für das freie Carben **84** von 220.6 ppm<sup>[98]</sup> noch mit der für das  $\text{SiBr}_2$ -Carben-Addukt **17** von 164.5 ppm übereinstimmt (Tabelle 3.8). Berechnungen zu den NMR-chemischen Verschiebungen für das Silylen-Carben-Addukt **83** sagen eine Verschiebung für das Carben-Kohlenstoffatom C1 von 176 ppm voraus.<sup>[99]</sup>

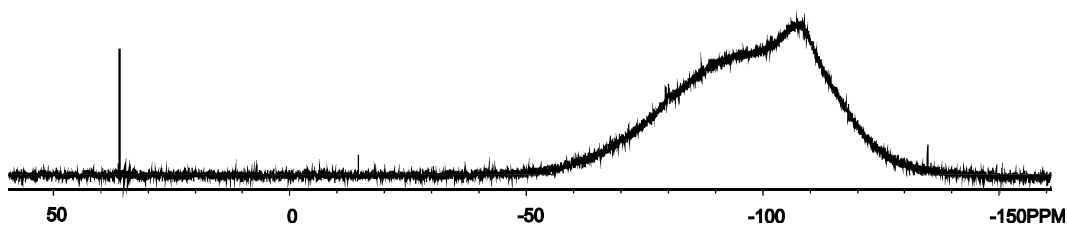
**Tabelle 3.8**  $^{29}\text{Si}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-chemische Verschiebungen für das Silylen-Siliciumatom und das Carben-Kohlenstoffatom C1.

Verbindung	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ für C1
Freies Carben <b>84</b> <sup>[98] a</sup>		220.6
$\text{SiBr}_2$ -Carben-Addukt <b>17</b> <sup>[25]a</sup>	10.9	164.5
Silylen-Carben-Addukt <b>83</b> <sup>a</sup>	36.1	167.4
Silylen-Carben-Addukt <b>83</b> <sup>b</sup>	52	176
Disilen <b>70</b> <sup>b</sup>	131	
Silylen <b>69</b> <sup>b</sup>	352	



<sup>a</sup>Experimentelle Werte (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). <sup>b</sup>Berechnete Werte (GIAO/B3LYP/6-311(2d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)).

Im  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum (Abbildung 3.34) des Ansatzes ist deutlich ein Signal bei 36.1 ppm zu erkennen.



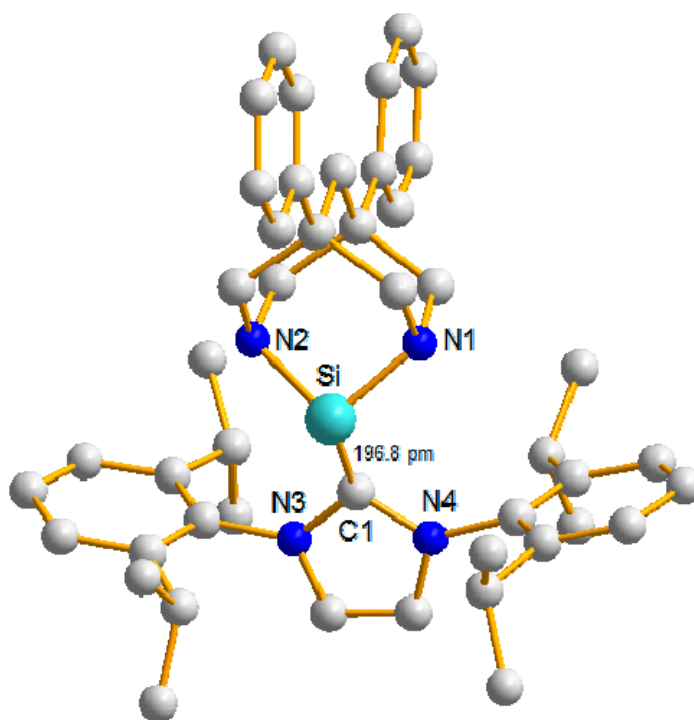
**Abbildung 3.34** Inverse gated <sup>29</sup>Si NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 99.305 MHz, 305 K) der Umsetzung des dilithiierten 1,5-Diphenylbispidins mit dem SiBr<sub>2</sub>-Carben-Addukt **17**.

Vergleicht man nun diese Verschiebung mit der Verschiebung des Silylsiliciumatoms von 10.9 ppm für das eingesetzte SiBr<sub>2</sub>-Carben-Addukt **17**, so erkennt man eine deutliche Verschiebung ( $\Delta \delta = 25.2$ ) zu tieferem Feld, wie sie laut Berechnungen für das Silylen-Carben-Addukt **83** erwartet wird (siehe Tabelle 3.8). Die Tieffeldverschiebung ist allerdings nicht ausreichend, um das Vorliegen des freien Silylens **69** ( $\delta$  <sup>29</sup>Si (berechnet) = 352) oder dessen Dimer **70** ( $\delta$  <sup>29</sup>Si (berechnet) = 131) vermuten zu lassen.

Laut Berechnungen sollte das Silylen-Carben-Addukt **83** eine <sup>29</sup>Si NMR-chemische Verschiebung von 52 ppm für das Silylen-Siliciumatom aufweisen. Diese berechneten Werte sind für das erwartete Silylen-Carben-Addukt **83** in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten, was die Vermutung nahe legt, dass hier tatsächlich das gewünschte Silylen-Carben-Addukt **83** entstanden ist.

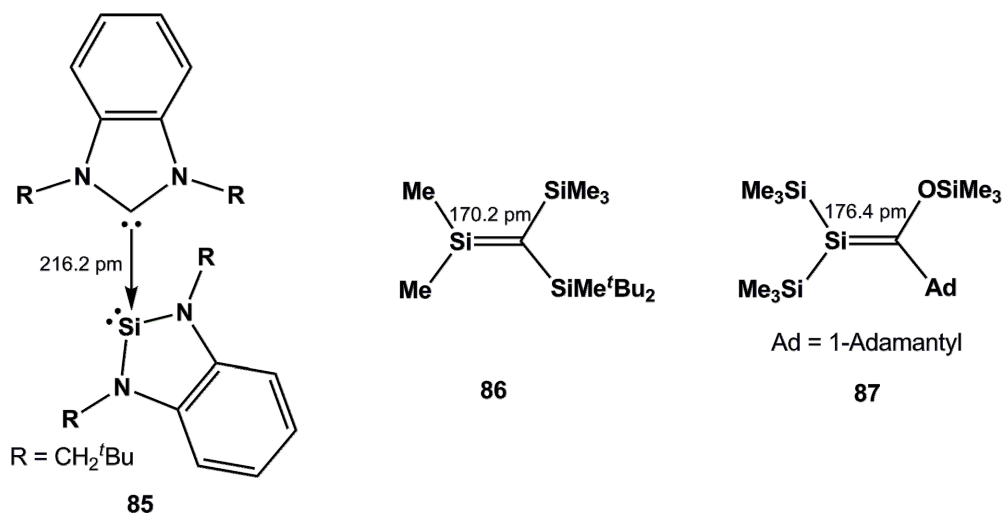
Die massenspektrometrische Untersuchung (EI) des Ansatzes zeigt in diesem Fall nur das Vorliegen des Carbens **84** und des 1,5-Diphenylbispidins **36**.

In Abbildung 3.35 ist die berechnete Molekülstruktur für das Silylen-Carben-Addukt **83** dargestellt.

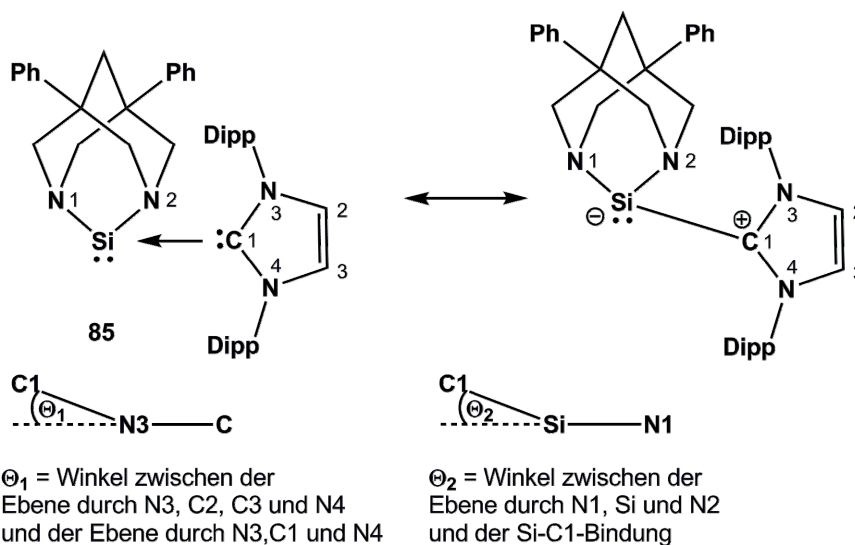


**Abbildung 3.35** Berechnete Molekülstruktur (B3LYP/6-311+G(d,p)) für das Silylen-Carben-Addukt **83**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In der berechneten Molekülstruktur des Silylen-Carben-Addukts **83** liegt ein Addukt mit einem relativ kurzen Si-C1-Abstand von 196.8 pm vor. Der Abstand ist ähnlich dem im SiBr<sub>2</sub>-Carben-Addukt **17** mit 198.9 pm aber kürzer als im Silylen-Carben-Addukt **85** von Lappert und Mitarbeitern mit 216.2 pm. <sup>[100]</sup>



Dennoch ist der Abstand noch deutlich länger als der Si=C-Abstand in den Silenen **86** (170.2 pm)<sup>[101]</sup> und **87** (176.4 pm)<sup>[102]</sup>. Das C1-Kohlenstoffatom befindet sich in einer nahezu planaren Umgebung ( $\Theta_1 = 1.74^\circ$ ), während das Siliciumatom eine deutliche Pyramidalisierung, verursacht durch das freie Elektronenpaar aufweist ( $\Theta_2 = 64.27^\circ$ ).

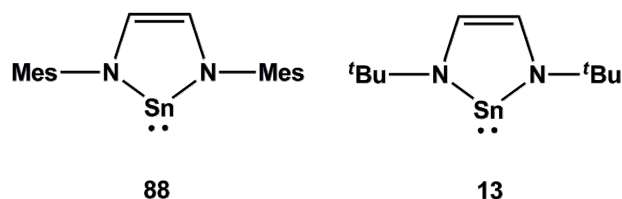


Es handelt sich also im vorliegenden Molekül um eine relativ starke Kohlenstoff-Silicium-Donor-Akzeptor-Einfachbindung, die aus der Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am C1 in das freie p-Orbital am Siliciumatom und der im Molekül vorliegenden Resonanz resultiert.

Bei dem Versuch das Silylen-Carben-Addukt **83** aus einer Benzollösung auszukristallisieren konnte stets nur das freie Carben **84** erhalten werden.

### 3.5. Transaminierungsversuche mit Germanium(II)- und Zinn(II)-Amiden

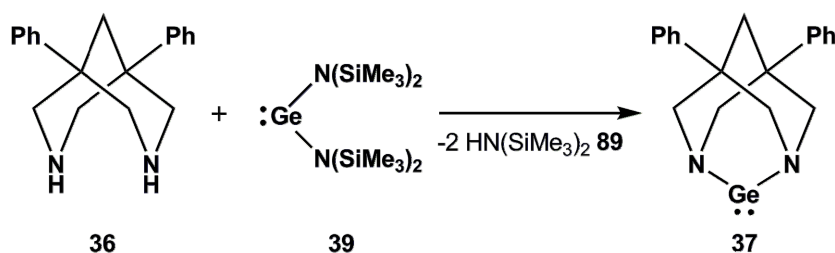
Bei dem Versuch die Stannylene **88** und **13** über Salzmetathesereaktionen ausgehend vom zweiwertigen Zinn(II)halogenid zu synthetisieren, haben auch Gudat und Mitarbeiter keine Erfolge verzeichnen können.<sup>[19]</sup>



Daher führten sie Transaminierungsreaktionen mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene **40** und dem entsprechenden Diamin durch. Auch Hahn und Mitarbeiter<sup>[20]</sup> haben durch erfolgreiche Transaminierungsreaktionen verschiedene N-heterocyclische Plumbylene ausgehend vom Bis[bis(trimethylsilyl)amino]plumbylen synthetisieren können. Im Folgenden werden nun die Ergebnisse zu Transaminierungsversuchen des 1,5-Diphenylbispidin **36** mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene **40** und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylene **39** zur Darstellung der schweren Carbene **37** und **38** oder derer Dimere vorgestellt.

#### 3.5.1. Transaminierungsversuche mit Germanium(II)-amid **39**

Um das Germylen **37** darzustellen ist zunächst eine Synthese (Schema 3.26) unter Reaktionsbedingungen analog der von Hahn und Mitarbeitern beschriebenen durchgeführt worden. Dafür ist das 1,5-Diphenylbispidin **36** in Toluol gelöst, bei Raumtemperatur mit einer Toluollösung des Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylene **39** versehen und für mehrere Tage gerührt worden.



**Schema 3.26** Versuchte Transaminierung des Germanium(II)amids **39** mit 1,5-Diphenylbispidin **36** zum Gernylen **37**.

Da bei der Reaktion Hexamethyldisilazan (HMDS) **89** entstehen sollte, kann die Reaktion gut per <sup>29</sup>Si NMR über INEPT-Methoden oder per GC/MS verfolgt werden. Sowohl im GC/MS-Chromatogramm als auch im <sup>29</sup>Si NMR-Spektrum der Reaktion ist kein HMDS **89** zu identifizieren. Im <sup>29</sup>Si NMR-Spektrum ist ein deutliches Signal bei 4.4 ppm für eine Trimethylsilyl-Gruppe zu sehen, welches weder dem HMDS **89** noch dem Gernylen **37** zugeschrieben werden kann.

Um genaueren Aufschluss über die Reaktion zu erhalten, ist die Transaminierung auch in [D<sub>8</sub>]Toluol durchgeführt worden, um auszuschließen, dass eventuell gebildetes HMDS **89** beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mit entfernt wird. Aus den NMR-Spektren dieser Reaktion ist deutlich zu erkennen, dass immer noch das 1,5-Diphenylbispidin **36** vorliegt, da die gefundenen Signale exakt mit denen von 1,5-Diphenylbispidin **36**, gemessen in [D<sub>8</sub>]Toluol, übereinstimmen. Im <sup>29</sup>Si NMR-Spektrum ist ein deutliches Signal bei 2.0 ppm zu sehen, welches den Trimethylsilyl-Gruppen im HMDS **89** zuzuschreiben ist. Offensichtlich hat hier also eine Zersetzung des Germanium(II)amids **39** stattgefunden, bei welcher HMDS **89** freigesetzt wurde. Dies wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass bei der Reaktion eine graue Suspension entstanden ist.

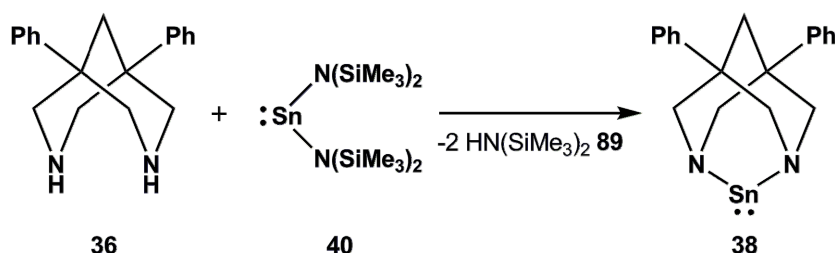
Bei der Verwendung von [D<sub>8</sub>]THF als Lösungsmittel oder bei höheren Reaktionstemperaturen von 47-49 °C findet man außer dem Signal für HMDS **89** nur nicht identifizierbare Signale in den <sup>1</sup>H und <sup>29</sup>Si NMR-Spektren wieder. Es kommt also zu Zersetzungsreaktionen.



Weder die Variation des Lösungsmittels noch der Reaktionsbedingungen und -zeit (siehe auch Tabelle 4.6) führten zum gesuchten Germylen **37** bzw. dessen Dimer **79**.

### 3.5.2. Transaminierungsversuche mit Zinn(II)amid **40**

Analog zur Reaktion mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylen **39** sind Reaktionen mit dem entsprechenden Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-stannylen **40** durchgeführt worden (Schema 3.27).



**Schema 3.27** Versuchte Transaminierung des Zinn(II)amids **40** mit 1,5-Diphenylbispidin **36** zum Stannylen **38**.

Auch bei diesen Transaminierungsversuchen sind das Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeiten variiert worden (siehe auch Tabelle 4.7).

Bei den Reaktionen in Tetrahydrofuran ist es, ähnlich wie bei der Verwendung des Germanium(II)amids **40**, nur zu Zersetzungsreaktionen gekommen. Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel ist das Bispidingerüst zwar erhalten geblieben, aber es ist nicht zur Bildung des erwarteten Stannylens **38** gekommen. Da es auch hier zur Bildung von HMDS **89** gekommen ist, wird angenommen, dass sich das eingesetzte Zinn(II)amid **40** zersetzt hat.

Versuche aus den Ansätzen durch Kristallisation ein entstandenes Produkt zu isolieren sind fehlgeschlagen.

## 4. Experimentaltteil

### 4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die Darstellung und Handhabung aller hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Inertgasatmosphäre in trockenen, ausgeheizten und zuvor evakuierten Schlenk-Glasapparaturen. Als Inertgas wurde handelsübliches Argon 5.0, mit Phosphorpentoxid (Siccapent® der Firma Merck, Darmstadt) zweifach nachgetrocknet, verwendet. Die Präparation der Masseproben, sowie das Abwiegen der hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgten in einer mit Stickstoff (5.0) gefüllten Handschuhbox der Firma MBraun.

### 4.2. Lösungsmittel

Die für die Darstellung aller hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen verwendeten Lösungsmittel wurden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0 bzw. Argon 5.0) gehalten.

Benzol und Toluol wurden über Natrium getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert.

Tetrahydrofuran wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Natriumdraht zum Sieden erhitzt und vor Verwendung frisch destilliert.

Dichlormethan, Chloroform, [D<sub>1</sub>]Chloroform und Tetrachlormethan wurden unter Inertgasatmosphäre über Calciumchlorid getrocknet und vor der Verwendung frisch abkondensiert.

Das verwendete [D<sub>6</sub>]Benzol und [D<sub>8</sub>]Toluol wurde über Natrium getrocknet, zum Sieden erhitzt und anschließend per Kälte-destillation auf Molsieb 4A kondensiert.

[D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran wurde über Natrium/ Kalium-Legierung getrocknet und vor der Verwendung frisch abkondensiert.

Triethylamin wurde vor der Verwendung über Kaliumhydroxid getrocknet und von diesem abdestilliert.

### 4.3. Chemikalien und Ausgangsverbindungen

Das zur Synthese der Verbindungen **53** und **57** verwendete Siliciumtetrabromid war im Arbeitskreis vorhanden.

Das verwendete Germaniumtetrabromid war im Arbeitskreis vorhanden und wurde vor Verwendung unter vermindertem Druck destilliert.

Das verwendete *n*-Butyllithium wurde von der Firma Acros Organics bezogen und vor der Verwendung wurde die Konzentration per doppelter Titration nach Gilman bestimmt. <sup>[103]</sup>

Das zur Darstellung des Kaliumgraphits benötigte Graphit wurde von der Firma Fisher Scientific als Pulver bezogen und vor der Verwendung im ausgeheizten Schlenkkolben mehrfach im Vakuum getrocknet.

Das für die Reduktionen verwendete Kaliumgraphit wurde nach einer Vorschrift von Lalancette<sup>[104]</sup> dargestellt und soweit nicht sofort verbraucht unter Inertgasatmosphäre in einer Handschuhbox aufbewahrt.

Das zur Reduktion verwendete Lithiumnaphthalid wurde vor der Verwendung frisch hergestellt. Dafür wurde Naphthalin in Tetrahydrofuran im Schlenkkolben vorgelegt und anschließend klein geschnittenes Lithium hinzugegeben. Der Ansatz wurde solange gerührt bis kein Lithium mehr in der dunkelgrünen Lösung zu erkennen war.

Die zur Reduktion verwendete Natrium/ Quecksilber-Legierung wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Beckhaus zur Verfügung gestellt.

Das verwendete Dibromsilylen-Carben-Addukt war im Arbeitskreis vorhanden und wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert. <sup>[105,25]</sup>

Die Germanium- und Zinnamide  $\text{Ge(II)[N(SiMe}_3)_2]_2$  **39** und  $\text{Sn(II)[N(SiMe}_3)_2]_2$  **40** waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. <sup>[106,107]</sup>

Alle weiteren verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

## 4.4. Spektroskopie und Analysemethoden

### Kernresonanzspektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Avance DPX 300 und Avance DRX 500 der Firma Bruker. Zur Referenzierung dienen die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 7.24 (s),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 77.0 (t,  $J_{\text{CD}}$  = 32 Hz)),  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 7.20 (s),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 128.0 (t,  $J_{\text{CD}}$  = 24 Hz.)),  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 3.58 (s,  $\text{OCH}_2$ , 1.73 (s,  $\text{CH}_2$ )),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 1.94 (m)),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 4.80 s).

Die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren wurden über den externen Standard  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  ( $\delta$   $^{29}\text{Si}$  = 11.1 vs. TMS) kalibriert und mit der inverse gated Methode vermessen.

Die  $^{15}\text{N}$  NMR-Verschiebungen wurden über  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC Korrelationsspektren mit einer angenommenen Kopplungskonstante  $^2J_{\text{N,H}}$  = 10 Hz gemessen. Für die  $^{15}\text{N}$  NMR-Spektren diente Dimethylformamid als externer Standard ( $\delta$   $^{15}\text{N}$  = 112.7 vs.  $\text{NH}_3$ ).

Um eine genaue Zuordnung der Signale aus den  $^{13}\text{C}$ -Spektren vornehmen zu können wurden zusätzlich DEPT(135)-Spektren und gegebenenfalls  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren aufgenommen. Die Zuordnung der Signale bekannter Verbindungen erfolgte anhand der Literaturdaten.

Die Messfrequenzen und –temperaturen der gemessenen Proben sind aus der Charakterisierung der jeweiligen Verbindungen zu entnehmen. Es wurden die üblichen Abkürzungen wie folgt verwendet:

s = singulett, d = dublett, t = triplett, q = quartett, sept = septett, m = multipllett

## Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden am Gerät Agilent 6890 N mit einer DB5-Säule der Länge 30 m und einem Durchmesser von 0.3 mm durchgeführt. Als Detektor diente ein Flammen-Ionisations-Detektor (FID).

## GC/MS

Für das gekoppelte System von Gaschromatographie und Massenspektrometrie diente als Gaschromatograph ein Focus der Firma Thermo mit einer DB5-Säule der Länge 25 m und 0.2 mm Innendurchmesser. Als Massenspektrometer diente ein DSQ von Thermo mit Elektronenionisation. Die Angabe der Intensitäten der Peaks ist relativ bezogen auf den höchsten Peak. Es sind die jeweils fünf höchsten Peaks angegeben, sowie gegebenenfalls der Molekülpeak.

**Tabelle 4.1** Geräteparameter GC/MS

	Parameter	Einstellungen Methode A	Einstellungen Methode B
<b>GC-Injektor</b>	Base Temperature	280 °C	280 °C
	Mode	Split	Split
<b>GC-Ofen</b>	Initial Temperature	60 °C	60 °C
	Initial Time	2.0 min	2.0 min
	Number of Ramps	1	1
	Rate	10 °C/min	10 °C/min
	Final Temperature	280 °C	320 °C
	Hold Time	10 min	20 min

## Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95 aufgenommen. Als Methode diente die Elektronenstoß Ionisation (EI) oder Chemische Ionisation (CI) mit Ammoniak bzw. *iso*-Butan. Die Angabe der Intensitäten der Peaks ist relativ bezogen auf den höchsten Peak. Es sind die jeweils fünf höchsten Peaks angegeben, sowie gegebenenfalls der Molekülpeak.

### **Massenfeinbestimmung**

Die Massenfeinbestimmung wurde an einem Finnigan MAT95 mit Elektronenstoßionisation (EI) bzw. Chemischer Ionisation (CI) mit *iso*-Butan durchgeführt.

### **Einkristallstrukturanalyse**

Die Einkristallstrukturanalysen erfolgten an einem STOE-IPDS-Einkristalldiffraktometer und einem Bruker Apex 2 mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung bei 153 K. Die anschließende Ermittlung der Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97 durchgeführt und mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert.<sup>[108]</sup> Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND dargestellt.

### **Elementaranalyse**

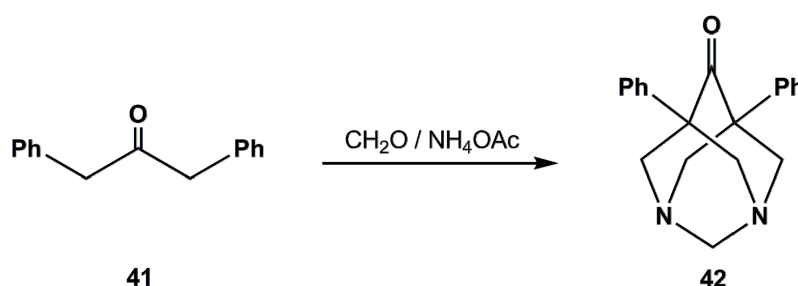
Die Elementaranalyse erfolgte am Gerät EA 1108 der Firma Fisons Instruments.

### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Vector 22 der Firma Bruker aufgenommen.

## 4.5. Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

### 4.5.1. Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan-6-ons **42**



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 21 g (0.1 mol) Dibenzylketon **41** in 60 mL Ethanol gelöst und 20 g (0.26 mol) Ammoniumacetat zugegeben, welches durch leichtes Erwärmen in Lösung zu bringen ist. Nach Zugabe von 15.2 g (0.5 mol) Paraformaldehyd wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot und bereits nach ca. 1 h beginnt die Abscheidung eines Feststoffes. Nach 3 h ist die Reaktion beendet und der Niederschlag wird von der noch warmen Reaktionslösung abfiltriert. Zu dem Filtrat werden weitere 20 g (0.26 mol) Ammoniumacetat gegeben und erneut für 2 h zum Sieden erhitzt. Danach wird auch diese Fraktion filtriert und der Feststoff mit Ethanol gewaschen. Die abfiltrierten Feststofffraktionen werden vereinigt und man erhält Verbindung **42** als einen farblosen Feststoff, der im Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird.

Ausbeute: 16.72 g (55 mmol)  $\equiv$  58 % d. Th.

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.133 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.38-7.17 (m, 10H, Phenyl), 4.26 (s, 2H, H<sub>eq</sub>(NCH<sub>2</sub>N)), 3.85 (d, <sup>2</sup>J(HH) = 12.6 Hz, 4H, H<sub>ax</sub>(NCH<sub>2</sub>C)), 3.79 (d, <sup>2</sup>J(HH) = 12.6 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>C)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 300 K):  $\delta = 206.7$  (C=O), 137.6 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.3; 127.3; 126.6 (CH-Phenyl), 73.1 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 64.4 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 52.7 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{15}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.662 MHz, 305 K):  $\delta = 42$

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1707 \text{ cm}^{-1}$  (C=O)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , 304.39 g/mol

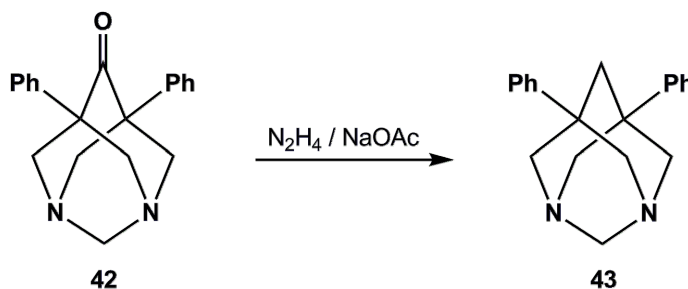
Berechnet            C 78.92 %    H 6.62 %    N 9.20 %    O 5.26 %

Gefunden            C 80.21 %    H 6.65 %    N 9.21 %

GC/MS (Methode A):

RT:25.03, min  $m/z$  (%) 304 (54) [ $\text{M}^+$ ], 261 (97), 233 (30), 131 (30), 103 (100)

#### 4.5.2. Synthese des 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantans 43



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetührzirkulus werden zu einer Lösung von 75 mL Hydraziniumhydroxid in 120 mL Diethylenglykol 6 g (19.7 mmol) 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan-6-on **42** und 7.5 g (91.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat hinzugegeben und der Ansatz für 18 h zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird per Gaschromatographie (siehe unten) verfolgt. Dafür wird nach 18 h eine Probe der Reaktionslösung entnommen und diese wie unten angegeben aufgearbeitet. Für die gaschromatographische Untersuchung wird der erhaltene Feststoff in Dichlormethan gelöst. Ist nach 18 h Reaktionszeit noch Edukt in der Reaktionslösung vorhanden, wird je nach Verhältnis Produkt : Edukt die Reaktionszeit verlängert und danach erneut per Gaschromatographie der Reaktionsfortschritt überprüft. Sollte nach dieser Zeit immer noch Edukt in der Reaktionslösung



vorhanden sein, kann noch weiteres Hydrazin und Natriumacetat zur Reaktion hinzu gegeben werden, um die Reaktion zum Abschluss zu bringen. Ist die Reaktion beendet, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und anschließend in die dreifache Menge an Wasser gegossen. Der dabei entstehende Niederschlag von **43** wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die farblosen Nadeln werden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 3.88 g (13.4 mmol)  $\equiv$  68 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300.131 MHz, 303 K):  $\delta$  = 7.40-7.22 (m, 10H, Phenyl), 4.23 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2\text{N})$ ), 3.56 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2\text{C})$ ), 3.35 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.7$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 2.47 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 300 K):  $\delta$  = 145.2 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.6; 126.6; 124.7 (CH-Phenyl), 73.1 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 62.1 ( $\text{NCH}_2\text{C}$ ), 46.0 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 32.5 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{15}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.662 MHz, 305 K):  $\delta$  = 39

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , 290.4 g/mol

Berechnet	C 82.72 %	H 7.64 %	N 9.65 %
-----------	-----------	----------	----------

Gefunden	C 82.19 %	H 7.45 %	N 9.46 %
----------	-----------	----------	----------

Gaschromatographie:

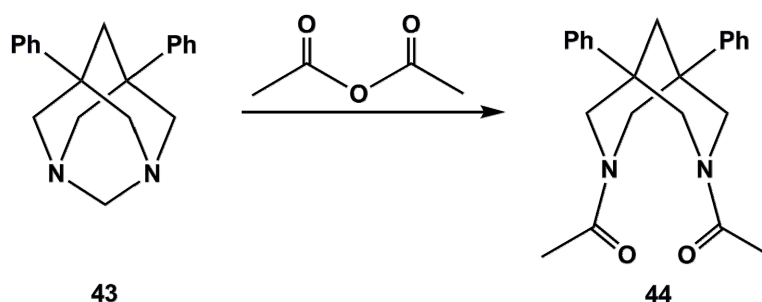
5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan-6-on	RT = 24.2 min
--------------------------------------	---------------

5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan	RT = 22.7 min
---------------------------------	---------------

GC/MS (Methode A):

RT: 23.36 min,  $m/z$  (%) 290 (32) [ $\text{M}^+$ ], 246 (30), 115 (28), 91 (30), 58 (100)

### 4.5.3. Synthese des N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidins **44**



In einem 50 mL Rundkolben mit Magnetrührstab werden 3.9 g (13.4 mmol) 5,7-Diphenyl-1,3-diazaadamantan **43** in 35 mL Acetanhydrid gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gegebenenfalls entstehende Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird für 2 h zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser versehen und kräftig geschüttelt. Das zuvor entstandene Öl scheidet sich nach und nach als Feststoff ab und kann so von der Kolbenwand abgekratzt und dann abfiltriert werden. Nach Waschen mit Wasser wird der farblose Feststoff an der Vakuumpumpe getrocknet und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **44** können aus dem im Wasser sich abscheidenden Öl erhalten werden.

Ausbeute: 3.60 g (9.94 mmol) ≙ 74 % d. Th.

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.133 MHz, 300 K): δ = 7.51-7.33 (m, 10H, Phenyl), 5.33 (d, <sup>2</sup>J(HH) = 13.5 Hz, 2H, H<sub>eq</sub>(NCH<sub>2</sub>)), 4.20 (d, <sup>2</sup>J(HH) = 13.5 Hz, 2H, H<sub>eq</sub>(NCH<sub>2</sub>)), 3.17 (dd, <sup>2</sup>J(HH) = 13.5 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.6 Hz, 2H, H<sub>ax</sub>(NCH<sub>2</sub>)), 2.71 (dd, <sup>2</sup>J(HH) = 13.5 Hz, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.6 Hz, 2H, H<sub>ax</sub>(NCH<sub>2</sub>)), 2.45 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>C), 2.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.771 MHz, 300 K): δ = 170.2 (C=O), 142.7 (C<sup>ipso</sup>), 129.0; 127.7; 125.3 (CH-Phenyl), 55.9 (CH<sub>2</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub>), 41.6 (CCH<sub>2</sub>C), 36.8 (C<sup>q</sup>), 21.9 (CH<sub>3</sub>)

Massenfeinbestimmung (EI):

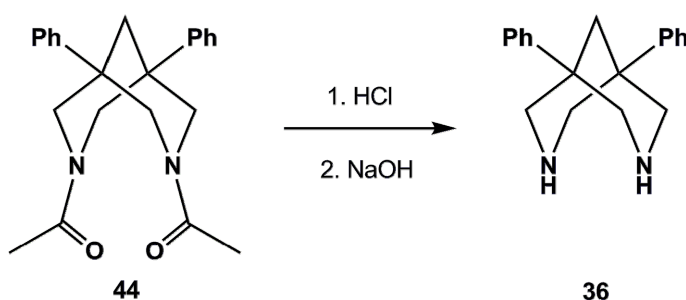
$m/z$  berechnet für  $^{12}\text{C}_{23}^{1}\text{H}_{26}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_2$  362.1994

$m/z$  gefunden 362.1994

GC/MS (Methode B):

RT: 27.89 min,  $m/z$  (%): 362 (68) [ $\text{M}^+$ ], 276 (56), 234 (100), 115 (34), 91 (86)

#### 4.5.4. Synthese des 1,5-Diphenylbispidins **36**



In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 2.5 g (7 mmol) N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidin **36** in 31 mL Wasser und 31 mL konzentrierter Salzsäure gelöst und für 5 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein Niederschlag bildet, der anschließend abfiltriert wird. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum wird das Produkt **36** als farbloser Feststoff erhalten und kann ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus Toluol erhalten werden.

Ausbeute: 1.98 g (6.82 mmol)  $\equiv$  99 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz, 295 K):  $\delta$  = 7.42-7.21 (m, 10H, Phenyl), 3.54 (d,  $^2J(\text{HH}) = 11.9$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.89 (d,  $^2J(\text{HH}) = 11.9$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.35 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.132 MHz, 295 K):  $\delta$  = 7.29-7.16 (m, 10H, Phenyl), 3.32 (d,  $^2J(\text{HH}) = 11.9$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.72 (d,  $^2J(\text{HH}) = 11.9$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.15 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta$  = 7.45-7.16 (m, 10H, Phenyl), 3.50 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.81 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.34 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

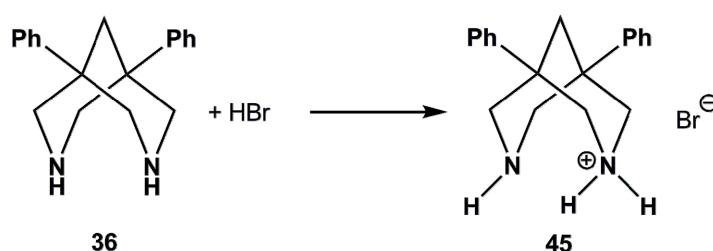
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 300 K):  $\delta$  = 146.2 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.5; 126.5; 125.1 ( $\text{CH-Phenyl}$ ), 57.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 42.5 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 37.2 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{15}\text{N}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50.662 MHz, 305 K):  $\delta$  = 35

GC/MS (Methode A):

RT: 23.65 min,  $m/z$  (%): 278 (6) [ $\text{M}^+$ ], 234 (100), 219 (42), 132 (13), 115 (20), 91 (34)

#### 4.5.5. Synthese des 1,5-Diphenylbispidiniumbromids **45**



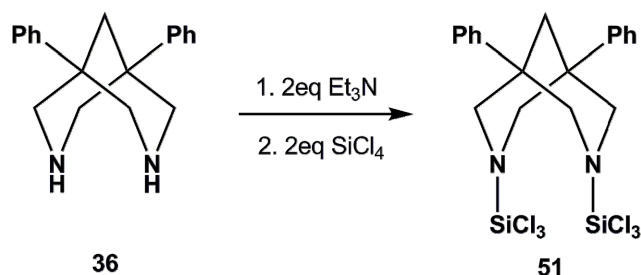
Im NMR-Maßstab werden ca. 20 mg des 1,5-Diphenylbispidin **36** in Deutero-Chloroform gelöst und mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach Rühren oder Schütteln des Ansatzes fällt sofort das 1,5-Diphenylbispidiniumbromid **45** als farbloser Feststoff aus. Da die Löslichkeit in Deutero-Chloroform zu gering ist, wird der Feststoff in deuteriertem Wasser gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

#### Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta$  = 7.67-7.55 (m, 10H, Phenyl), 4.11 (d,  $^2J(\text{HH}) = 13.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 3.43 (d,  $^2J(\text{HH}) = 13.7$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.89 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta = 140.2$  ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 129.6; 128.9; 125.3 (CH-Phenyl), 49.4 (NCH<sub>2</sub>), 35.4 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 34.9 (CCH<sub>2</sub>C)

#### 4.5.6. Synthese des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidins **51**



In einem 100 mL Zweihalschlenkkolben mit Magnetrührstab werden 0.5 g (1.8 mmol) 1,5-Diphenylbispidin **36** in 40 mL Chloroform gelöst. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0.5 mL (3.6 mmol) Triethylamin zu der Lösung gegeben und für circa 30 min gerührt. Danach wird der Kolben mit einem Kältethermometer versehen und der Ansatz mit einem Ethanol/ Stickstoff-Kältebad auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter kräftigem Rühren mit einer Spritze 0.41 mL (3.6 mmol) Siliciumtetrachlorid zügig zum Ansatz gegeben, für kurze Zeit der Ansatz in der Kälte gerührt und anschließend das Kältebad entfernt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel per Kälte-destillation vom Reaktionsansatz entfernt. Der Rückstand wird in circa 40 mL Tetrachlormethan aufgenommen und alle nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt. Das klare, meist hellgelbe Filtrat wird per Kälte-destillation komplett vom Lösungsmittel befreit, anschließend im Vakuum getrocknet und man erhält N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** als einen leicht gelblichen Feststoff.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus Chloroform erhalten werden.

Ausbeute: 0.95 g (1.75 mmol)  $\equiv$  97 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500.133 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7.42-7.30 (m, 10H, Phenyl), 3.86 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 12.4 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.97 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 12.4 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.38 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.133 MHz, 300 K):  $\delta$  = 7.22-7.09 (m, 10H, Phenyl), 3.81 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 12.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.68 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 12.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 1.90 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 298 K):  $\delta$  = 144.4 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.9; 127.4; 125.1 (CH-Phenyl), 53.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 40.1 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 36.7 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 99.357 MHz, 298 K):  $\delta$  = -27.0

Massenfeinbestimmung (Cl *iso*-Butan):

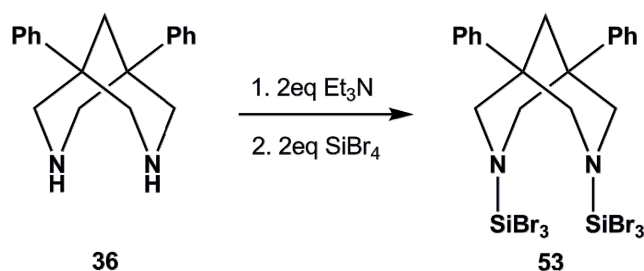
$m/z$  berechnet für  $^{12}\text{C}_{19}^{1}\text{H}_{21}^{14}\text{N}_2^{28}\text{Si}_2^{35}\text{Cl}_6$  542.9374

$m/z$  gefunden 542.9380

Massenspektrometrie (Cl *iso*-Butan):

$m/z$  (%): 545 (2) [ $\text{M}+\text{H}^+$ ], 375 (3) [ $\text{M}-\text{SiCl}_4+\text{H}^+$ ], 291 (25), 279 (100) [ $36+\text{H}^+$ ], 232 (6)

#### 4.5.7. Synthese des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53**



In einem 100 mL Zweihalschlenkkolben mit Magnetrührstab werden 0.5 g (1.8 mmol) 1,5-Diphenylbispidin **36** in 20 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0.5 mL (3.6 mmol) Triethylamin zu der Lösung gegeben und für circa 30 min gerührt. Danach wird der Kolben mit einem Kältethermometer versehen und der Ansatz mit einem Ethanol/ Stickstoff-Kältebad auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  (innen gemessen)

abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter kräftigem Rühren mit einer Spritze 0.44 mL (3.6 mmol) Siliciumtetrabromid zügig zum Ansatz gegeben, für kurze Zeit der Ansatz in der Kälte gerührt und anschließend das Kältebad entfernt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation vom Reaktionsansatz entfernt. Der Rückstand wird in circa 30 mL Tetrachlormethan aufgenommen und alle nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt. Das klare, meist hellgelbe Filtrat wird per Kälteedestillation komplett vom Lösungsmittel befreit, anschließend im Vakuum getrocknet und man erhält N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** als einen leicht gelblichen Feststoff.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus Tetrachlormethan erhalten werden.

Ausbeute: 1.26 g (1.55 mmol)  $\equiv$  86 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500.133 MHz, 298 K):  $\delta$  = 7.44-7.30 (m, 10H, Phenyl), 3.95 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.94 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.36 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.772 MHz, 298 K):  $\delta$  = 144.4 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.9; 127.5; 125.1 (CH-Phenyl), 53.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 39.9 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 36.9 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 99.357 MHz, 297 K):  $\delta$  = -57.7

Massenfeinbestimmung (EI):

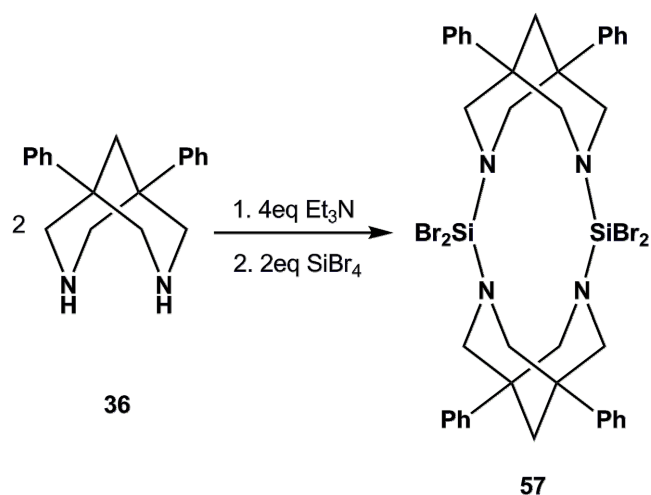
$m/z$  berechnet für  $^{12}\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Br}_6$  805.6265

$m/z$  gefunden 805.6281

Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  (%): 811 (0.5) [ $\text{M}^+$ ], 347 (52) [ $\text{SiBr}_4$ ], 269 (100), 234 (27), 82 (41)

#### 4.5.8. Synthese des Disilaheterocyclus **57**



In einem 100 mL Zweihalschlenkkolben mit Magnetrührstab werden 0.5 g (1.8 mmol) 1,5-Diphenylbispidin **36** in 40 mL Chloroform gelöst. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0.5 mL (3.6 mmol) Triethylamin zu der Lösung hinzugefügt und für circa 30 min gerührt. Danach wird der Kolben mit einem Kältethermometer versehen und der Ansatz mit einem Ethanol/ Stickstoff-Kältebad auf -40 °C (innen gemessen) abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter kräftigem Rühren mit einer Spritze 0.22 mL (1.8 mmol) Siliciumtetrabromid zügig zum Ansatz gegeben. Anschließend wird das Kältebad sofort entfernt und der Ansatz bei Raumtemperatur weiter über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation vom Reaktionsansatz entfernt. Der Rückstand wird in circa 30 mL Tetrachlormethan aufgenommen und alle nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt. Das klare, meist hellgelbe Filtrat wird per Kälteedestillation komplett vom Lösungsmittel befreit, anschließend im Vakuum getrocknet und man erhält den Heterocyclus **57** als einen leicht gelblichen Feststoff.

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus Chloroform oder Tetrachlormethan erhalten werden.

Ausbeute: 0.82 g (0.88 mmol)  $\equiv$  98 % d. Th.



Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta = 7.32\text{-}7.19$  (m, 20H, Phenyl), 4.35 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.94 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.01 (s, 4H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300.132 MHz, 294 K):  $\delta = 7.49\text{-}7.24$  (m, 10H, Phenyl), 4.16 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.96 (d,  $^2J(\text{HH}) = 12.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.35 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.706 MHz, 305 K):  $\delta = 144.7$  ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 129.0; 127.4; 125.6 (CH-Phenyl), 57.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 42.5 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 37.6 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 99.305 MHz, 305 K):  $\delta = -40.1$

Massenfeinbestimmung (EI):

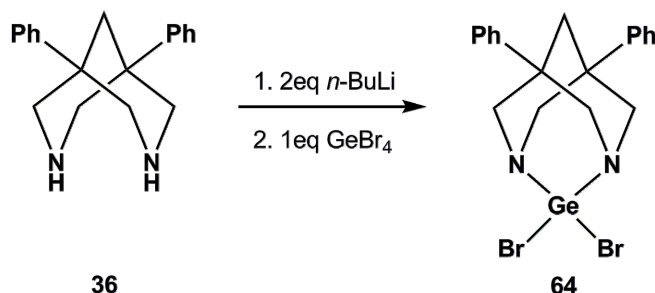
$m/z$  berechnet für  $^{12}\text{C}_{38}^{1}\text{H}_{40}^{14}\text{N}_4^{28}\text{Si}_2^{79}\text{Br}_4$  923.9525

$m/z$  gefunden 923.9504

Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  (%) 928 (1) [ $\text{M}^+$ ], 849 (1) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 347 (3) [ $\text{SiBr}_4$ ], 248 (18), 234 (84), 80 (100)

**4.5.9. Synthese des 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans 64**



In einem 100 mL Zweihalschlenkkolben mit Magnetrührstab werden 0.68 g (2.4 mmol) 1,5-Diphenylbispidin **36** in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird der Kolben mit einem Kältethermometer versehen und die Lösung mittels eines Ethanol/ Stickstoff-Kältebades auf  $-85$  °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden über ein Septum mit einer Spritze langsam 3.15 mL (4.9 mmol) *n*-Butyllithium zum Ansatz

getropft und nach vollendeter Zugabe für circa 30 min in der Kälte gerührt. Danach werden bei -80 °C über das Septum per Spritze 0.96 g (2.4 mmol) Germaniumtetrabromid zügig hinzugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass das Germaniumtetrabromid nicht in der Spritze bzw. Kanüle fest wird. Der Ansatz wird unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation vom Reaktionsansatz entfernt und der Rückstand anschließend noch für mindestens 1 h im Vakuum getrocknet. Danach wird der Rückstand in circa 50 mL Toluol aufgenommen und alle nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abfiltriert. Das meist hellgelbe Filtrat wird per Kälteedestillation komplett vom Lösungsmittel befreit, anschließend für mindestens 1 h im Vakuum getrocknet und man erhält 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** als einen leicht gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 0.86 g (1.69 mmol)  $\equiv$  70 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta$  = 7.40-7.29 (m, 10H, Phenyl), 3.80 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 11.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 3.72 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 11.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.47 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta$  = 7.17-7.05, 6.63-6.64 (m, 10H, Phenyl), 3.40 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 10.9 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 3.00 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 10.9 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 1.67 (s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125.706 MHz, 305 K):  $\delta$  = 137.9 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 129.2; 128.2; 126.0 (CH-Phenyl), 68.4 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.0 ( $\text{C}^{\text{q}}$ ), 46.0 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ )

Massenfeinbestimmung (EI):

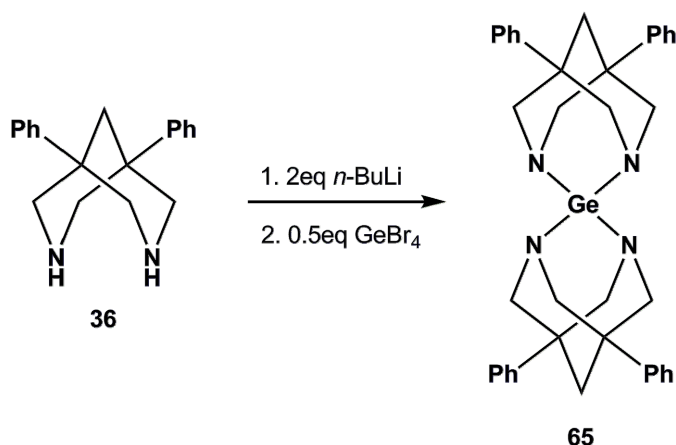
$m/z$  berechnet für  $^{12}\text{C}_{19}^{1}\text{H}_{20}^{14}\text{N}_2^{74}\text{Ge}^{79}\text{Br}_2$       507.9205

$m/z$  gefunden      507.9217

Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  (%): 508 (2) [ $\text{M}^+$ ], 290 (48), 247 (35), 231 (100), 91 (55), 58 (100)

#### 4.5.10. Synthese der Germaniumspiroverbindung **65**



In einem 100 mL Zweihalschlenkkolben mit Magnetrührstab werden 0.25 g (0.9 mmol) 1,5-Diphenylbispipidin **36** in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird der Kolben mit einem Kältethermometer versehen und die Lösung mittels eines Ethanol/ Stickstoff-Kältebades auf -85 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden über ein Septum mit einer Spritze langsam 1.16 mL (1.8 mmol) *n*-Butyllithium zum Ansatz getropft und nach vollendeter Zugabe für circa 30 min in der Kälte gerührt. Danach werden bei -75 °C über das Septum per Spritze 0.18 g (0.5 mmol) Germaniumtetrabromid zügig hinzugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass das Germaniumtetrabromid nicht in der Spritze bzw. Kanüle fest wird. Der Ansatz wird unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel per Kälteedestillation vom intensiv gelb-orange gefärbten Reaktionsansatz entfernt und der Rückstand anschließend noch für mindestens 1 h am Vakuum getrocknet. Danach wird der Rückstand in circa 20 mL Toluol aufgenommen und alle nicht gelösten Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abfiltriert. Das Filtrat wird per Kälteedestillation komplett vom Lösungsmittel befreit, anschließend für mindestens 1 h im Vakuum getrocknet und man erhält die Spiroverbindung **65** als einen gelben Feststoff.

Aus Benzol können nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Charakterisierung:

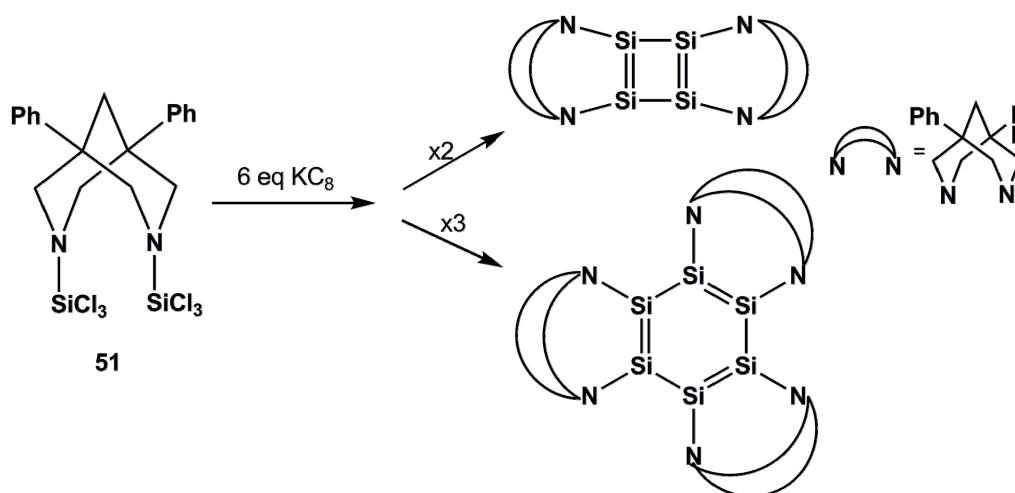
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 499.873 MHz, 305 K):  $\delta = 7.37\text{-}7.13$  (m, 20H, Phenyl), 4.38 (d,  $^2J(\text{HH}) = 13.3$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{eq}}(\text{NCH}_2)$ ), 3.39 (d,  $^2J(\text{HH}) = 13.3$  Hz, 8H,  $\text{H}_{\text{ax}}(\text{NCH}_2)$ ), 2.50 (s, 4H,  $\text{CCH}_2\text{C}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.706 MHz, 305 K):  $\delta = 145.8$  ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 128.8; 126.7; 125.7 (CH-Phenyl), 61.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 44.3 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 36.0 ( $\text{C}^{\text{q}}$ )

Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  (%): 626 (10) [ $\text{M}^+$ ], 350 (3) [ $\text{M}^+ - 36$ ], 276 (28) [**36**], 246 (26), 234 (100), 219 (30)

**4.5.11. Versuchte Reduktion des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidins **51****

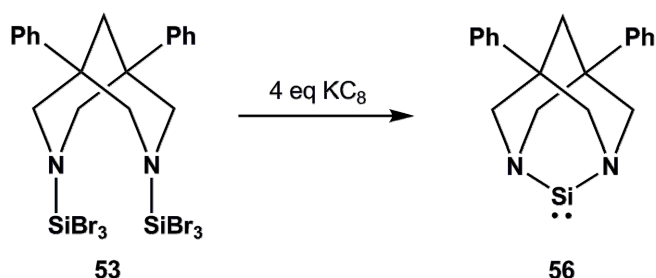


In einem 50 mL Schlenkkolben werden 0.37 g (2.8 mmol) Kaliumgraphit in 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit Hilfe eines Ethanol/ Stickstoff-Kältebades auf  $-80$  °C abgekühlt. In einem separaten Schlenkkolben werden 0.25 g (0.46 mmol) N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidin **51** in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Über ein Septum wird diese Lösung mit einem Teflonschlauch zur gekühlten Kaliumgraphit-Suspension gegeben. Der Ansatz wird für 2.5 h bei ca.  $-80$  °C gerührt und anschließend langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das entstandene Graphit wird über eine Umkehrfritte (P4) vom Ansatz abgetrennt. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand weitestgehend in wenig  $[\text{D}_6]$ Benzol aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

Auch die Verwendung anderer Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) führt nicht zur vollständigen Lösung des erhaltenen Feststoffes.

Aus dem Ansatz konnte kein Produkt isoliert werden.

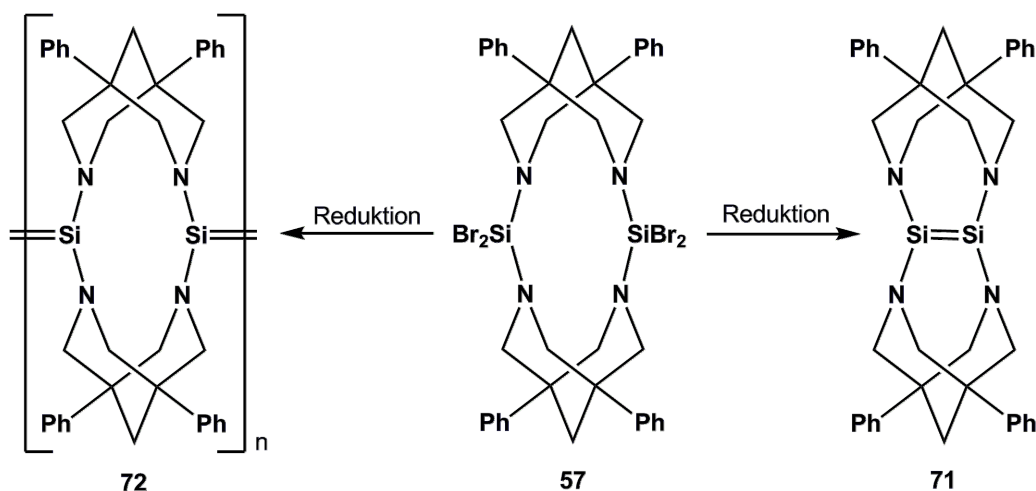
#### 4.5.12. Versuchte Reduktion des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53** zum 1,3-Diaza-2-silaadamant-2-yliden **56**



In einem 50 mL Schlenkkolben werden 0.55 g (4.1 mmol) Kaliumgraphit in 15 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem separaten Schlenkkolben werden 0.86 g (0.9 mmol) N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidin **53** in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst. Über ein Septum wird diese Lösung mit einem Teflonschlauch zur gekühlten Kaliumgraphit-Suspension gegeben. Der Ansatz wird für 2 Tage bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt (Reaktionskontrolle per  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie) und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Um das entstandene Graphit abzutrennen wird der Ansatz über eine Umkehrfritte (P4) filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Anschließend engt man die Toluollösung bis auf wenige Milliliter ein und stellt den Ansatz zum Kristallisieren kalt.

Das gewünschte Produkt konnte aus diesem Ansatz nicht isoliert werden.

### 4.5.13. Versuchte Reduktion des Disilaheterocyclus 57



Zur Reduktion des Disilaheterocyclus **57** sind mehrere Versuche angestellt worden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Die einzelnen Versuchsparameter sind unten in Tabelle 4.2 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

In einem Schlenk Kolben wird der Disilaheterocyclus **57** gelöst. Im Falle von Kaliumgraphit, Magnesium und Kalium wird das Reduktionsmittel im Lösungsmittel suspendiert und vorgelegt. Die Lösung des Disilaheterocyclus **57** wird anschließend über einen Teflonschlauch oder per Spritze zu der gegebenenfalls mittels Ethanol/ Stickstoff-Kältebad abgekühlten Suspension gegeben. Im Falle von Lithiumnaphthalid wird dieses als frische Lösung entweder vorgelegt oder langsam zur gekühlten Lösung des Disilaheterocyclus **57** getropft. Nach beendeter Reaktion wird gegebenenfalls das Lösungsmittel gewechselt um nicht gelöste Bestandteile abzentrifugieren oder abfiltrieren zu können. Das Zentrifugat/ Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Feststoffe können spektroskopisch untersucht werden.

Das gewünschte Produkt oder Abfangprodukte konnten aus diesen Ansätzen nicht isoliert werden.

**Tabelle 4.2** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen zur versuchten Reduktion des Heterocyclus **57**.

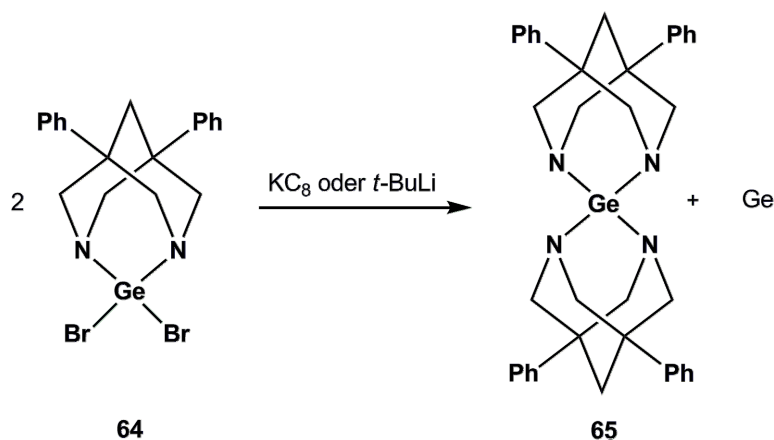
Ansatz Heterocyclus <b>57</b>	Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Abfangreagenz	Reaktionsbedingungen	Anmerkungen
0.7 g (0.75 mmol)	0.44 g Li/Naph (3.3 mmol)	THF	/	bei -80 °C Li-Naph zugetropft, bis RT gerührt	
0.4 g (0.43 mmol)	Li/Naph(20%) (1.9 mmol)	THF	0.29 g (1.72 mmol) Bistrimethylsilylacetylen	bei -80 °C <b>57</b> zugetropft, bis RT gerührt	
0.29 g (0.31 mmol)	0.11 g (2.7 mmol) Kalium	Et <sub>3</sub> SiH	Et <sub>3</sub> SiH	3 h Sieden	
0.33 g (0.36 mmol)	0.06 g (1.56 mmol) Kalium + Dibenzo-18-Krone-6 (kat.)	THF	/	1.5 h bei -80 °C, dann bis RT	Bispidin entstanden
0.29 g (0.31 mmol)	0.05 g (1.36 mmol) Kalium + Dibenzo-18-Krone-6 (kat.)	Toluol	/	1 h bei -80 °C, auf RT, 3.5 h Sieden	
0.3 g (0.32 mmol)	0.02 g (0.71 mmol) Magnesium-Späne	THF	/	4 d bei RT gerührt	
0.2 g (0.22 mmol)	0.01 g (0.47 mmol) Magnesium-Späne	Toluol	/	11 d bei RT	
0.5 g (0.55 mmol)	0.33 g (2.4 mmol) KC <sub>8</sub>	THF	0.19 g (1.1 mmol) Bistrimethylsilylacetylen	4 h bei -80 °C, dann bis RT	
0.5 g (0.55 mmol)	0.3 g (2.2 mmol) KC <sub>8</sub>	THF	1.84 g (10.8 mmol) Bistrimethylsilylacetylen	5 h bei -80 °C, dann bis RT	

0.38 g (0.41 mmol)	0.24 g (1.8 mmol) $KC_8$	THF	0.09 g (0.8 mmol) $Et_3SiH$	3.5 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , dann bis RT	
0.36 g (0.39 mmol)	0.23 g (1.73 mmol) $KC_8$	THF	/	1 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , dann bis RT	
0.5 g (0.54 mmol)	0.29 g (2.15 mmol) $KC_8$	THF	/	3 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$	
0.2 g (0.22 mmol)	0.13 g (0.95 mmol) $KC_8$	THF	/	über Nacht bei RT	
0.3 g (0.32 mmol)	0.17 g (1.26 mmol) $KC_8$	Benzol/ THF	/	1 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , dann bis RT	Bispidin entstanden
0.45 g (0.48 mmol)	0.26 g (1.94 mmol) $KC_8$	Toluol	/	17 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$	keine Umsetzung
0.55 g (0.6 mmol)	0.35 g (2.6 mmol) $KC_8$	Toluol	/	2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 d bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , 3d bei RT	
0.36 g (0.39 mmol)	0.59 g (4.37 mmol) $KC_8$	Toluol	/	3.5 h bei $-60$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , dann bis RT	
0.36 g (0.39 mmol)	0.26 g (1.94 mmol) $KC_8$	Toluol	/	Zugabe bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , dann von $0\text{ }^\circ\text{C}$ - RT	
0.25 g (0.27 mmol)	0.15 g (1.08 mmol) $KC_8$	Toluol	/	3.5 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , dann bis RT	
0.26 g (0.29 mmol)	0.16 g (1.16 mmol) $KC_8$	Toluol	/	über Nacht bei RT	
0.25 g (0.27 mmol)	0.15 g (1.08 mmol) $KC_8$	$C_6D_6$	/	2 d bei RT, dann zusätzliches $KC_8$ zugegeben	keine vollständige Umsetzung
0.24 g (0.26 mmol)	0.14 g (1.03 mmol) $KC_8$	$C_6D_6$	/	3 d bei RT	



#### 4.5.14. Versuchte Reduktion des 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64**

##### Methode A



Zur Reduktion des 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** sind mehrere Versuche angestellt worden mit Kaliumgraphit und *t*-Butyllithium. Die einzelnen Versuchsparemeter sind unten in Tabelle 4.3 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

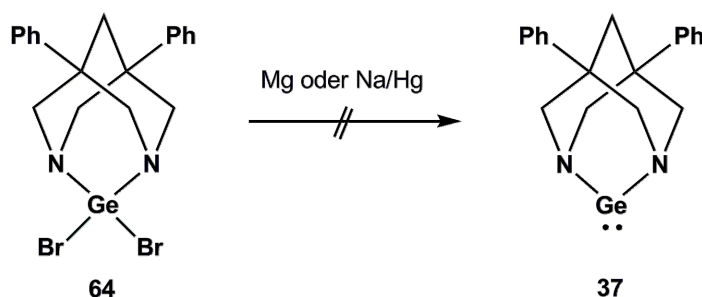
In einem Schlenk Kolben wird das 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantane **64** in Tetrahydrofuran gelöst. Im Falle von Kaliumgraphit wird das Reduktionsmittel in Tetrahydrofuran suspendiert und vorgelegt. Die Lösung des Germaadamantans **64** wird anschließend über einen Teflonschlauch zu der mittels Ethanol/ Stickstoff-Kältebad abgekühlten Suspension gegeben. Im Falle von *t*-Butyllithium wird dieses langsam mit Hilfe einer Spritze über ein Septum zur mittels Ethanol/ Stickstoff-Kältebad abgekühlten Lösung des Germaadamantans **64** getropft. Nach beendeter Reaktion wird in allen Fällen das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nicht gelöste Bestandteile können abzentrifugiert oder abfiltriert werden. Das Zentrifugat/ Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Feststoffe können spektroskopisch untersucht werden.

Als einziges isoliertes Produkt konnte die Germaniumspiroverbindung **65** erhalten werden.

**Tabelle 4.3** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen der Versuche zur Reduktion des Germaadamantans **64** nach Methode A.

Ansatz Germaadamantan <b>64</b>	Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen	Anmerkungen	Ausbeute Spiro <b>65</b>
0.7 g (1.4 mmol)	0.4 g $KC_8$ (3.0 mmol)	Zugabe bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , dann 3 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$	Spiroverbindung entstanden	ca. 100 %
0.41 g (0.81 mmol)	0.2 g $KC_8$ (1.45 mmol)	4 h bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$	Spiroverbindung entstanden	61 %
0.27 g (0.53 mmol)	0.58 mL <i>t</i> -BuLi (1.07 mmol)	1 h bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , über Nacht auf RT	Spiroverbindung entstanden	nicht bestimmt
0.5 g (0.99 mmol)	0.96 mL <i>t</i> -BuLi (1.77 mmol)	2.5 h bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , dann Lsm. in der Kälte entfernt	Spiroverbindung entstanden	nicht bestimmt

### Methode B



Zur Reduktion des 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantans **64** mit Magnesium bzw. Natriumamalgam ist jeweils ein Versuch angestellt worden. Die einzelnen Versuchsparameter sind unten in Tabelle 4.4 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

In einem Schlenkkolben wird das 2,2-Dibrom-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** in Tetrahydrofuran gelöst. Das Reduktionsmittel wird in Tetrahydrofuran suspendiert und vorgelegt. Die Lösung des Germaadamantans **64** wird anschließend über einen Teflonschlauch zu der gegebenenfalls mittels Ethanol/ Stickstoff-Kältebad abgekühlten Suspension gegeben. Nach beendeter Reaktion wird in beiden Fällen das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzol

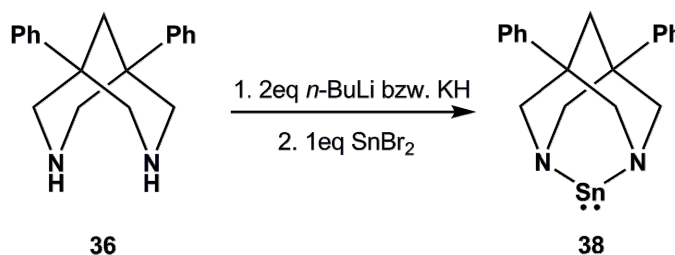
aufgenommen. Nicht gelöste Bestandteile können abzentrifugiert oder abfiltriert werden. Das Zentrifugat/ Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die erhaltenen Feststoffe können spektroskopisch untersucht werden.

Das gewünschte Produkt konnte aus diesen Ansätzen nicht isoliert werden.

**Tabelle 4.4** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen der Versuche zur Reduktion des Germaadamantans **64** nach Methode B.

Ansatz Germaadamantan <b>64</b>	Reduktionsmittel	Reaktions- bedingungen	Anmerkungen
0.7 g (1.4 mmol)	0.03 g Mg (1.4 mmol)	RT über Nacht	
0.35 g (0.68 mmol)	0.16 g Na(20%)/Hg (1.37 mmol)	1 h bei -40 °C, dann über Nacht bei RT	Bispidin entstanden

#### 4.5.15. Versuchte Synthese des Stannylens **38** mit SnBr<sub>2</sub>



Zur Umsetzung des 1,5-Diphenylbispidin **36** mit SnBr<sub>2</sub> sind mehrere Versuche angestellt worden bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln. Die einzelnen Versuchparameter sind unten in Tabelle 4.5 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

Das 1,5-Diphenylbispidin **36** wird in einem Schlenkkolben oder -rohr mit Magnetrührkern gelöst und anschließend mit *n*-Butyllithium bei tiefen Temperaturen lithiiert. Das SnBr<sub>2</sub> wird ebenfalls separat in einem Schlenkkolben oder -rohr gelöst bzw. suspendiert und dann bei tiefen Temperaturen per Teflonschlauch über ein Septum zum lithiierten Ansatz gegeben. Der Ansatz wird über Nacht unter Rühren langsam auf

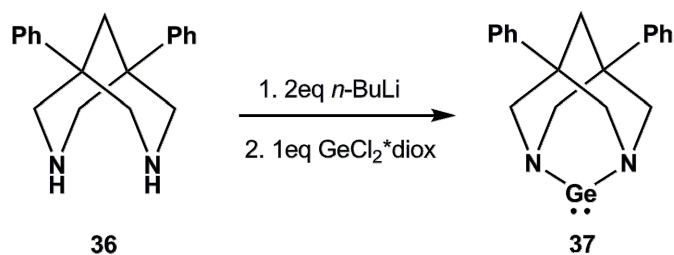
Raumtemperatur erwärmt. Gegebenenfalls wird das Lösungsmittel gewechselt und anschließend nicht gelöste Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt. Das Filtrat wird per Kälte­destillation vom Lösungsmittel befreit und man erhält einen meist gelb-orange-farbenen Feststoff.

Das gewünschte Produkt konnte aus diesen Ansätzen nicht isoliert werden.

**Tabelle 4.5** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen für die versuchte Darstellung des Stannylens **38** mit SnBr<sub>2</sub>.

Ansatz Bispidin <b>36</b>	Lösungs- mittel	Deprotonierungs- mittel	Ansatz SnBr <sub>2</sub>	Anmerkungen
0.25 g (0,9 mmol)	Toluol (30 mL)	<i>n</i> -BuLi 1.13 mL (1.8 mmol) bei -75 °C	0.25 g (0.9 mmol) bei -40 °C	
0.25 g (0,9 mmol)	Toluol (30 mL)	<i>n</i> -BuLi 1.13 mL (1.8 mmol) bei -60 °C	0.25 g (0.9 mmol) bei -40 °C	SnBr <sub>2</sub> vorgelegt
0.1 g (0.36 mmol)	[D <sub>8</sub> ]Toluol (2.5 mL)	<i>n</i> -BuLi 0.45 mL (0.72 mmol) bei -65 °C	0.1 g (0.36 mmol) bei -45 °C	SnBr <sub>2</sub> als Feststoff zugefügt
0.3 g (1.08 mmol)	Toluol (25 mL)	<i>n</i> -BuLi 1.35 mL (2.16 mmol) bei -80 °C	0.3 g (1.08 mmol) bei -80 °C	SnBr <sub>2</sub> vorgelegt
0.3 g (1.08 mmol)	THF (30 mL)	<i>n</i> -BuLi 1.36 mL (2.16 mmol) bei -85 °C	0.3 g (1.08 mmol) bei -60 °C	
0.2 g (0.72 mmol)	[D <sub>8</sub> ]THF (1 mL)	KH 0.06 g (1.5 mmol) bei -80 °C	0.2 g (0.72 mmol) bei -40 °C	
0.25 g (0.9 mmol)	THF (20 mL)	<i>n</i> -BuLi 1.2 mL (1.8 mmol) bei -80 °C	0.25 g (0.9 mmol) bei -55 °C	

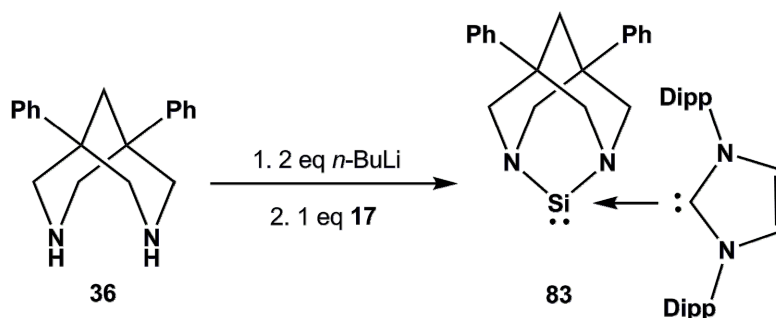
#### 4.5.16. Versuchte Synthese des Germylens **37** mit $\text{GeCl}_2^*\text{diox}$



In einem 50 mL Schlenkcolben werden 0.3 g (1.1 mmol) 1,5-Diphenylbisbidin **36** in ca. 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und mittels Ethanol/ Stickstoff-Kältebad auf  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Über ein Septum werden mit einer Spritze 1.41 mL (2:2 mmol) *n*-Butyllithium langsam zum Ansatz getropft und für ca. 15 min gerührt. Danach wird das zuvor in wenigen Milliliter Tetrahydrofuran gelöste  $\text{GeCl}_2^*\text{diox}$  bei  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Teflonschlauch über das Septum zum Ansatz gegeben. Der Ansatz wird für 3 h bei  $-70$  bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird per Kälte destillation vom Ansatz entfernt und der Rückstand in 20 mL Benzol wieder aufgenommen. Die nicht gelösten Bestandteile werden durch Zentrifugieren in einem Zentrifugenschlenkrohr von der Lösung abgetrennt. Das Zentrifugat wird mit Hilfe eines Teflonschlauchs vom Sediment abgenommen und in einen separaten Schlenkcolben überführt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum komplett vom Zentrifugat entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff NMR spektroskopisch untersucht.

Das gewünschte Produkt konnte aus diesem Ansatz nicht isoliert werden.

### 4.5.17. Synthese des Silylen-Carben-Addukts **83**



In einem 50 mL Schlenkkolben mit Magnetrührkern werden 0.4 g (1.44 mmol) 1,5-Diphenylbispidin **36** in circa 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe eines Ethanol/ Stickstoff-Kältebades auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der Kolben wird mit einem Septum versehen, über welches langsam 1.8 mL (2.87 mmol) *n*-Butyllithium zum Ansatz getropft werden. Es wird für circa 30 min in der Kälte gerührt. Bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden dann 0.84 g (1.44 mmol) Carben-Dibromsilylen-Addukt **17**, welche zuvor in einem separaten Schlenkkolben ebenfalls in Tetrahydrofuran (5 mL) gelöst werden, per Spritze über das Septum zum lithiierten Bispidin gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 4 h bei  $-70$  bis  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die nun gelb-braune Lösung wird per Kälteedestillation komplett vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 15 mL Benzol aufgenommen und nicht gelöste Bestandteile über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt und man erhält einen gelb-braunen Feststoff. Löst man diesen in wenig Benzol wieder auf, entstehen nach einigen Tagen Kristalle, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind und sich als das Carben **84** identifizieren lassen.

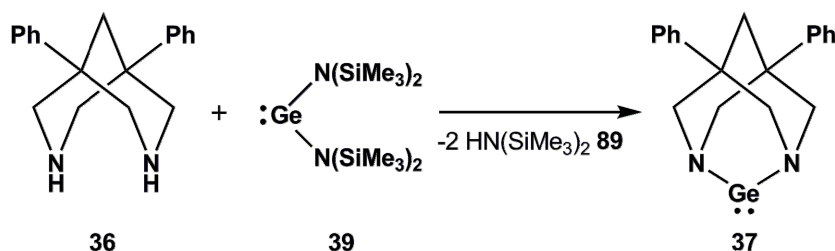
#### Charakterisierung:

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 99.305 MHz, 305 K):  $\delta$  (Intensität bezogen auf kleinstes Signal) = 36.2 (7.5), -14.4 (1.25), -79.5 (1), -80.0 (1), -134.8 (1.5)

#### Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  (%): 387 (100) [Carben-H], 279 (15) [**36**+ $\text{H}^+$ ], 234 (58), 186 (60), 149 (62), 84 (70)

#### 4.5.18. Versuchte Transaminierung mit 1,5-Diphenylbispidin **36** und Ge(II)-Amid **39**



Zur Umsetzung des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit dem Germanium(II)amid **39** sind mehrere Versuche angestellt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt worden. Die einzelnen Versuchsparameter sind unten in Tabelle 4.6 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

In einem 50 mL Schlenkcolben mit Magnetrührkern wird das 1,5-Diphenylbispidin **36** im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Das zuvor in einer Handschuhbox abgewogene Germaniumamid **39** wird ebenfalls in wenig Lösungsmittel gelöst. Über ein Septum wird bei Raumtemperatur die Germaniumamidlösung per Teflonschlauch zur Bispidinlösung gegeben. Anschließend wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt oder erhitzt. Das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff, der spektroskopisch untersucht werden kann.

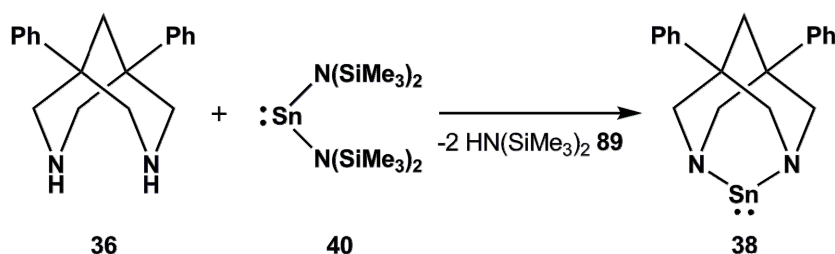
Das gewünschte Produkt konnte aus diesen Ansätzen nicht isoliert werden.

**Tabelle 4.6** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen für die versuchte Transaminierung zur Darstellung des Germylens **37**.

Ansatz Bispidin <b>36</b>	Ansatz Ge(II)Amid <b>39</b>	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
0.27 g (1.0 mmol)	0.38 g (1.0 mmol)	Toluol (30 mL)	bei Raumtemperatur über Nacht gerührt
0.05 g (0,2 mmol)	0.07 g (0.2 mmol)	[D <sub>8</sub> ]THF (1 mL)	bei Raumtemperatur für 10 min gerührt
0.05 g (0.2 mmol)	0.07 g (0.2 mmol)	[D <sub>8</sub> ]Toluol (1 mL)	bei Raumtemperatur über 2 Tage gerührt
0.2 g (0.7 mmol)	0.28 g (0.7 mmol)	Toluol (15 mL)	bei 47-49 °C für 2 h, danach bei Raumtemperatur über Nacht gerührt

#### 4.5.19. Versuchte Transaminierung mit

#### 1,5-Diphenylbispidin **36** und Sn(II)-Amid **40**



Zur Umsetzung des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit dem Zinn(II)amid **40** sind mehrere Versuche angestellt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln angestellt worden. Die einzelnen Versuchparameter sind unten in Tabelle 4.7 aufgeführt. Im Allgemeinen ist wie folgt verfahren worden.

In einem 50 mL Schlenkcolben mit Magnetrührkern wird das 1,5-Diphenylbispidin **36** im entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Das zuvor in einer Handschuhbox abgewogene Zinn(II)amid **40** wird ebenfalls in wenig Lösungsmittel gelöst. Über ein Septum wird bei Raumtemperatur die Zinn(II)amidlösung per Teflonschlauch zur Bispidinlösung gegeben.



Anschließend wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt oder erhitzt. Das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Man erhält einen gelben Feststoff, der spektroskopisch untersucht werden kann.

**Tabelle 4.7** Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen für die versuchte Transaminierung zur Darstellung des Stannylens **38**.

Ansatz Bispidin <b>36</b>	Ansatz Sn(II)Amid <b>40</b>	Lösungsmittel	Reaktions- bedingungen
0.3 g (1.1 mmol)	0.47 g (1.1 mmol)	Toluol (30 mL)	bei Raumtemperatur über Nacht gerührt
0.05 g (0,2 mmol)	0.08 g (0.2 mmol)	[D <sub>8</sub> ]Toluol (1 mL)	bei Raumtemperatur über Nacht gerührt *
0.05 g (0.2 mmol)	0.08 g (0.2 mmol)	[D <sub>8</sub> ]THF (1 mL)	bei Raumtemperatur für 10 min gerührt
0.05 g (0.2 mmol)	0.08 g (0.2 mmol)	[D <sub>8</sub> ]Toluol (1 mL)	bei Raumtemperatur für 2Tage gerührt *
0.2 g (0.7 mmol)	0.32 g (0.7 mmol)	Toluol (15 mL)	bei 45-49 °C für 2 h, danach bei Raumtemperatur über Nacht gerührt *
0.2 g (0.7 mmol)	0.32 g (0.7 mmol)	Toluol (15 mL)	mehrmals zum Sieden erhitzt *

\* Die Signale der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind unten aufgeführt.

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 499.873 MHz, 305 K): δ = 7.47-7.01 (m, 10H, Phenyl), 3.37 (d, <sup>2</sup>J(HH) = 11.9 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2.77 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2.19 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>C)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.706 MHz, 305 K): δ = 147.0 (C<sup>ipso</sup>), 128.6; 126.5; 125.5 (CH-Phenyl), 62.6 (NCH<sub>2</sub>), 42.9 (CCH<sub>2</sub>C) , 37.4 (C<sup>q</sup>)

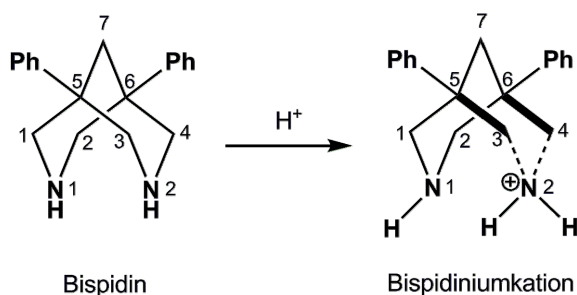
<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 99.305 MHz, 305 K): δ = 1.4, 0.8, -1.7

Massenspektrometrie (EI):

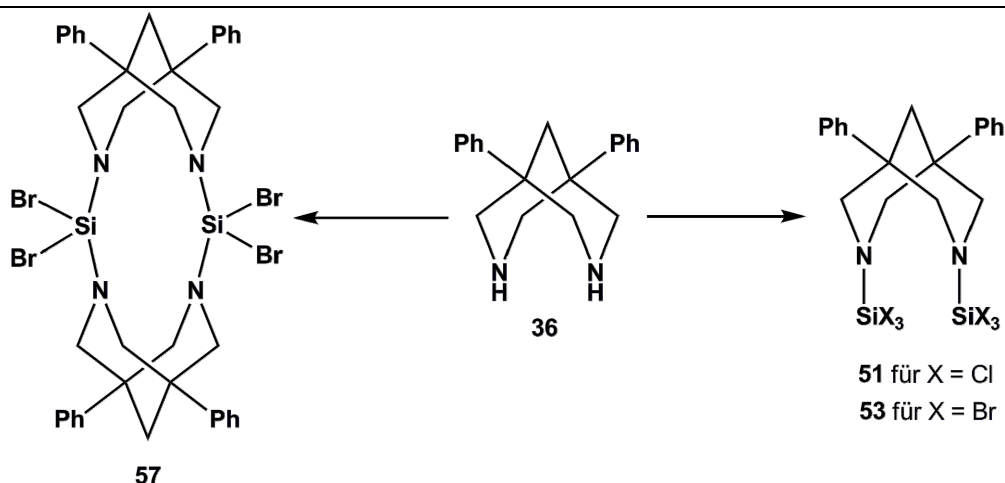
*m/z* (%): 278 (12) [**36**<sup>+</sup>], 234 (100), 220 (28), 207 (19), 91 (20)

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals das 1,5-Diphenylbispidin **36** und einige seiner protonierten Verbindungen durch Einkristallstrukturanalyse strukturell untersucht werden. Die Untersuchung der Strukturen im Festkörper bringt einige interessante Anordnungen der Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen, sowie eine signifikante Veränderung der Bindungslängen im Bispidingerüst für die protonierten Bispidine hervor.

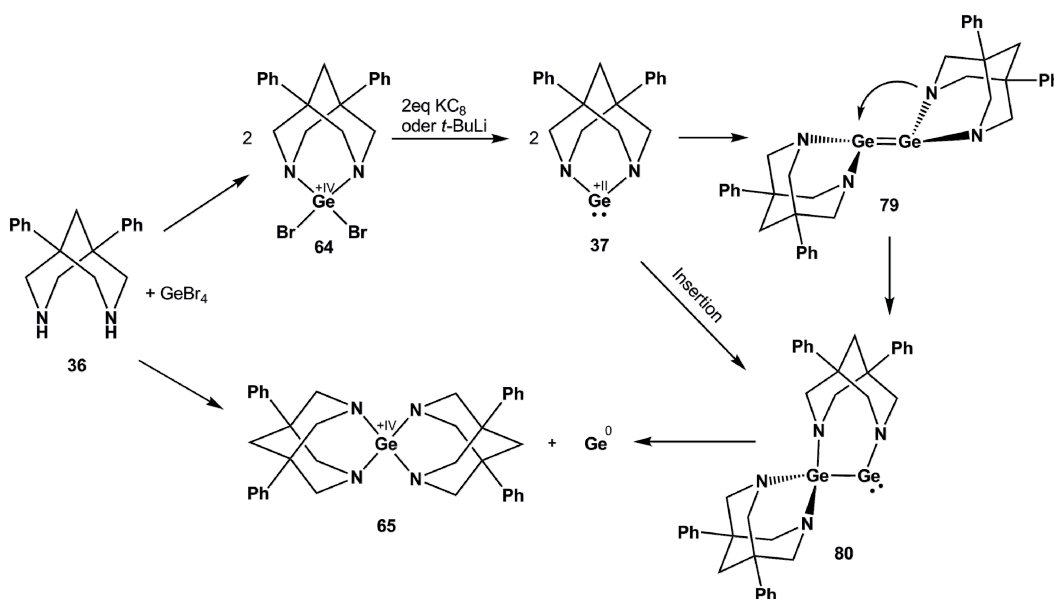


Die Versuche zur Darstellung der 2,2-Dihalo-1,3-diazaadamantane **33** zeigten deutliche Unterschiede zwischen Silicium und Germanium bezüglich der Art der gebildeten Produkte (Schema 5.1). So konnte mit Siliciumtetrachlorid als vierwertigem Halogenid einzig das bissilylierte Bispidin **51** isoliert werden, unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, der Reaktionstemperatur, der verwendeten Base oder der Reaktionsreihenfolge. Bei der Verwendung des Siliciumtetrabromids kommt es ebenso unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie zur Bildung eines bissilylierten Bispidins **53**, allerdings nur bei tiefen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Ausbildung eines neuartigen 12-gliedrigen Disilaheterocyclus **57**, welcher in der Literatur keinen Vergleich findet. In keinem Fall ist jedoch die Bildung eines 1,3-Diaza-2-silaadamantans **56** beobachtet worden.



**Schema 5.1** Übersicht über erhaltene Produkte aus den Reaktionen des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit den vierwertigen Siliciumhalogeniden.

Setzt man anstelle der vierwertigen Siliciumverbindungen das vierwertige Germaniumtetrabromid ein, erhält man statt der zweifach substituierten Bispidine das 2,2-Dibromo-5,7-diphenyl-1,3-diaza-2-germaadamantan **64** (Schema 5.2).



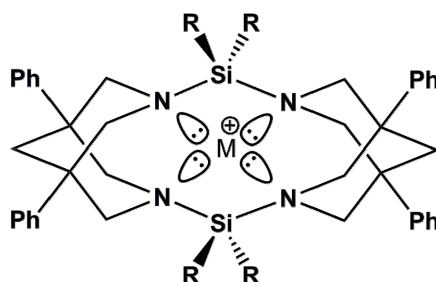
**Schema 5.2** Produkte **64** und **65** der Reaktion des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit GeBr<sub>4</sub> und mögliche Entstehung der Germaniumspiroverbindung **65** über das intermediär gebildete germylsubstituierte Germylen **80**, durch vorherige Reduktion des Germaadamantans **64** zum Germylen **37**.

Die Reduktion des Germaadamantans **64** mit verschiedenen Reduktionsmitteln führte bislang nicht zur Isolierung des Germylens **37** bzw. dessen Dimers **79**. Stattdessen konnte stets die

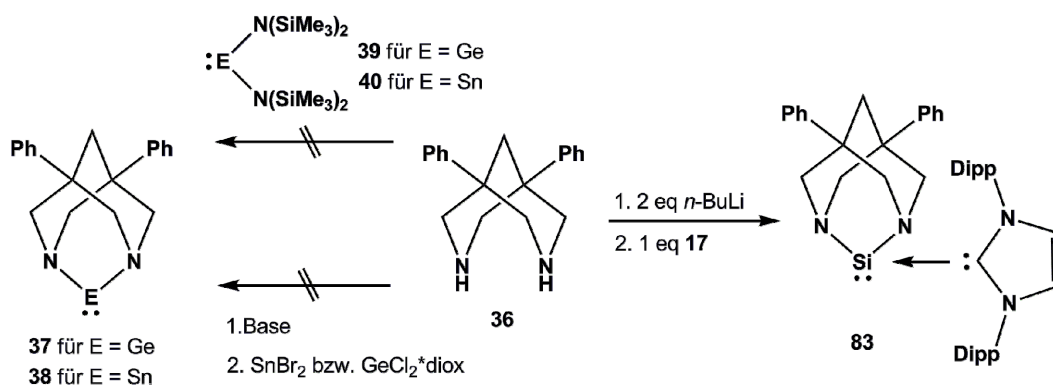
Germaniumspiroverbindung **65** isoliert werden, deren Entstehung über das intermediär gebildete Germylen **37** zu erklären ist (siehe Schema 5.2).

Auch die Reduktion des Disilaheterocyclus **57** führte trotz Variation des Reduktions- und Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Zugabe von Abfangreagenzien nicht zur Isolierung des vicinal verbrückten Disilens **71** oder eines Abfangproduktes. Nur das Disiloxan **73** konnte als Oxidationsprodukt des intermediär gebildeten Disilans **76** identifiziert werden. Häufig kam es bei den Reduktionen zur Bildung nicht löslicher Feststoffe, welche das Auftreten von Polymerisation vermuten lassen.

Dennoch ist der Heterocyclus **57** eine sehr interessante Verbindung, welche nach Derivatisierung z.B. Einsatz als Ligand finden könnte. Bei einem solchen Liganden wäre das Zentralatom innerhalb der Ebene der vier Stickstoffatome koordiniert und durch den Ring gut abgeschirmt.



Die Verwendung von zweiwertigen Verbindungen der Gruppe 14 (Schema 5.3) führte bei Transaminierungsreaktionen mit dem Germanium(II)amid **39** und dem Zinn(II)amid **40**, ebenso wie bei den Salzmetathesereaktionen mit Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt und Zinn(II)bromid, nicht zur Bildung des Germylens **37** bzw. dessen Dimer **79** oder des Stannylens **38** bzw. Distannens (Schema 5.3).



**Schema 5.3** Übersicht über die durchgeführten Reaktionen des 1,5-Diphenylbispidins **36** mit den zweiwertigen Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns.

Bei der Verwendung eines neuartigen Dibromsilylen-Carben-Adduktes **17** deuten die NMR-Untersuchungen auf die Bildung des Silylen-Carben-Adduktes **83** hin.

Hinweise auf dessen Existenz konnten mittels NMR-Spektroskopie gesammelt werden. Die experimentell erhaltenen Daten ( $\delta^{13}\text{C} = 167.4 \text{ ppm}$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = 36.1 \text{ ppm}$ ) stimmen gut mit den für das Silylen-Carben-Addukt **83** berechneten Daten ( $\delta^{13}\text{C} = 176 \text{ ppm}$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = 52 \text{ ppm}$ ) überein. Isoliert werden konnte das Silylen-Carben-Addukt **83** bislang nicht.

## 6. Anhang

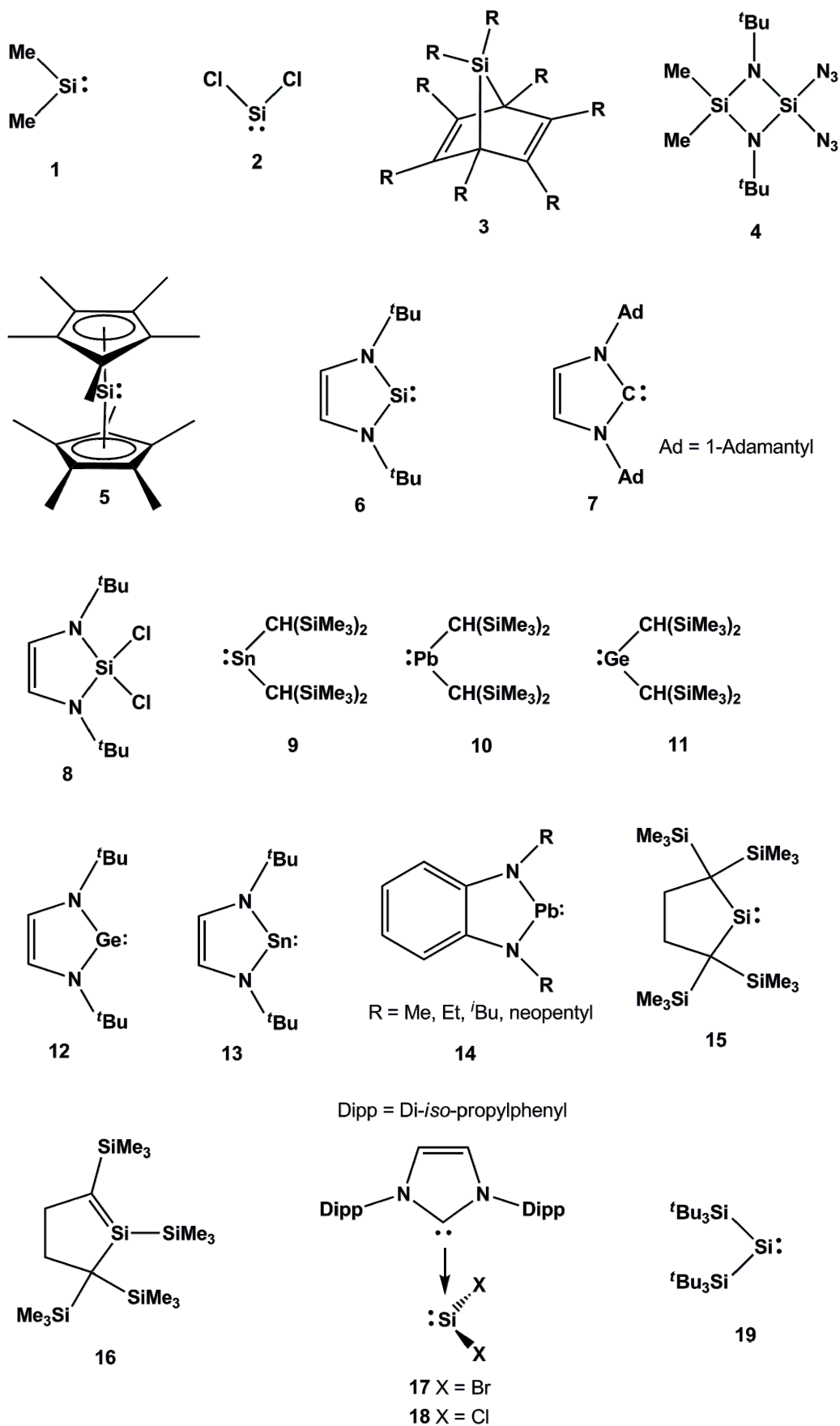
### 6.1. Symbole und Abkürzungen

$\delta$	chemische Verschiebung
abs.	absoluiert
Ac	Acetyl
C <sup>q</sup>	quartäres Kohlenstoffatom
CGMT-Modell	Modell von <u>C</u> arter, <u>G</u> oddard, <u>M</u> alrieu und <u>T</u> rinquier
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
DEPT	<u>D</u> istortionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
Diox	1,4-Dioxan
d. Th.	der Theorie
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
HMDS	<u>H</u> examethyl <u>d</u> isilazan
HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
HSQC	<u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
INEPT	<u>I</u> nsensitive <u>N</u> uclei <u>E</u> nhanced by <u>P</u> olarization <u>T</u> ransfer
IR	Infrarot
ISC	<u>I</u> nter <u>S</u> ystem <u>C</u> rossing
J	Kopplungskonstante
Li/Naph	Lithiumnaphthalid
LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie

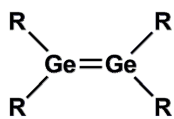
---

m/z	Masse/ Ladung
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
PES	<u>P</u> otential <u>E</u> nergy <u>S</u> urface
ppm	Parts per million
Pr	Propyl
q	Quartett
s	Singulett
RT	Retentionszeit
t	Triplett
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TIPP	2,4,6- <u>T</u> ri <u>i</u> sopropylphenyl
TMS	Tetramethylsilan

## 6.2. Verbindungsverzeichnis

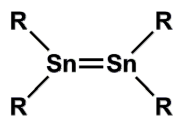






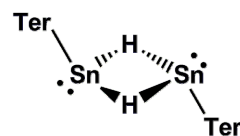
R = 2,6-diethylphenyl

20

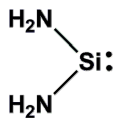


R = 2,4,6-triisopropylphenyl

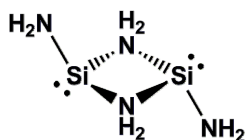
21

Ter = 2,6-Tipp<sub>2</sub>phenyl  
Tipp = 2,4,6-triisopropylphenyl

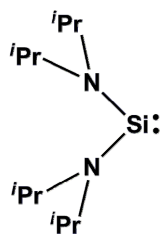
22



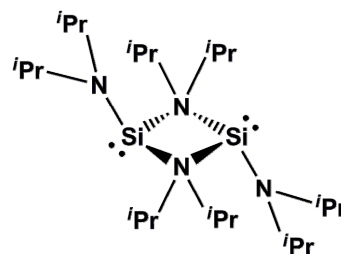
23



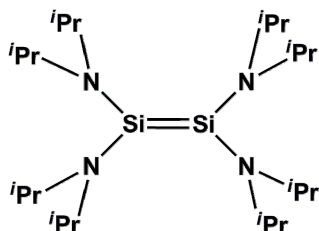
24



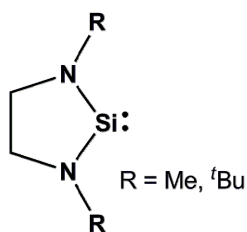
25



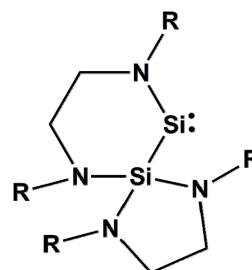
26



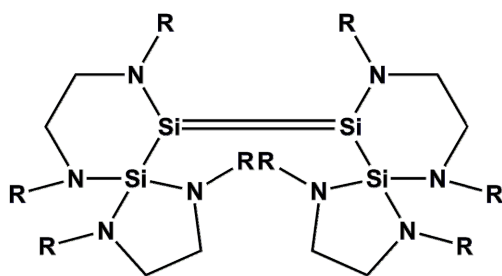
27



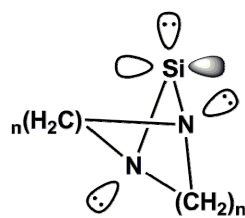
28

R = Me, <sup>t</sup>Bu

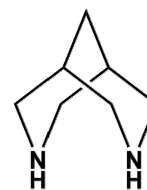
29



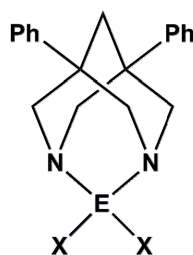
30



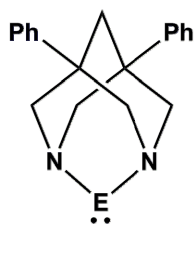
31



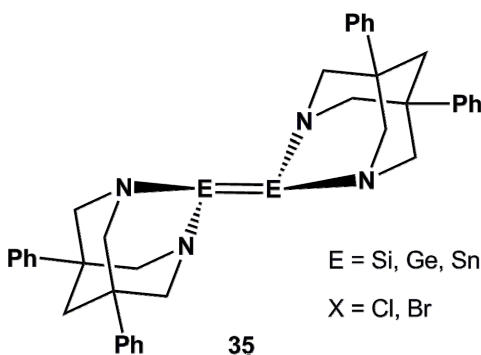
32



33



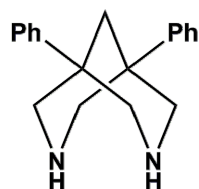
34



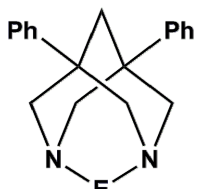
35

E = Si, Ge, Sn

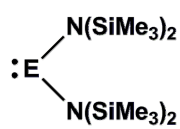
X = Cl, Br



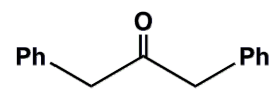
36



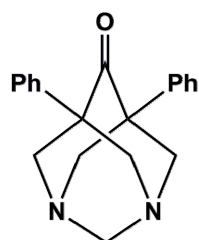
37 E = Ge  
38 E = Sn



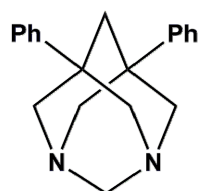
39 E = Ge  
40 E = Sn



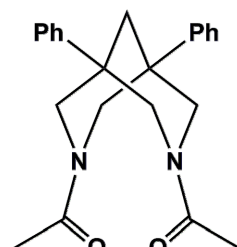
41



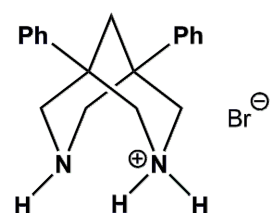
42



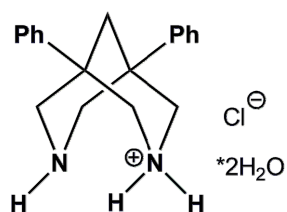
43



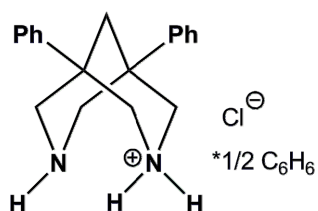
44



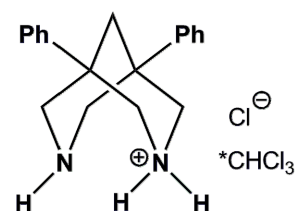
45



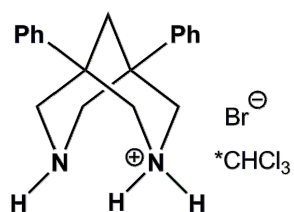
46



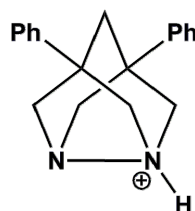
47



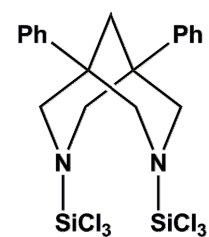
48



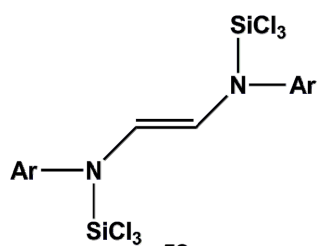
49



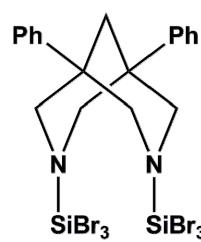
50



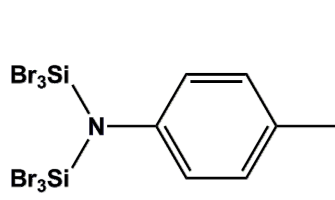
51



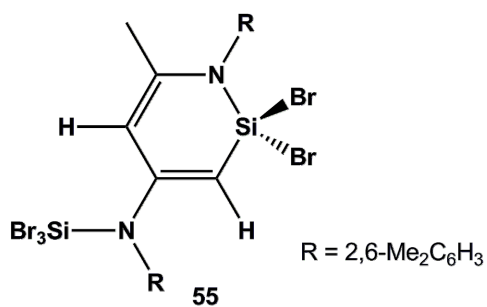
52



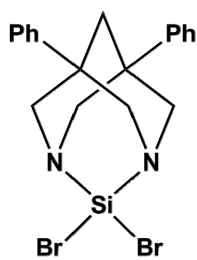
53



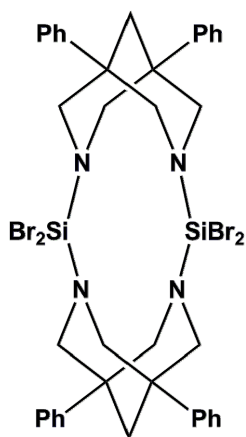
54



55



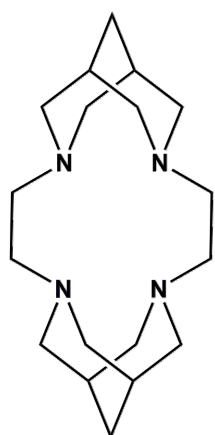
56



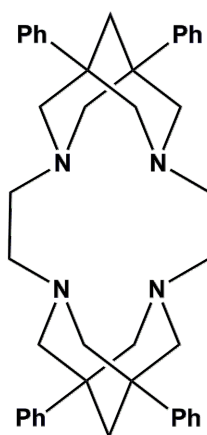
57



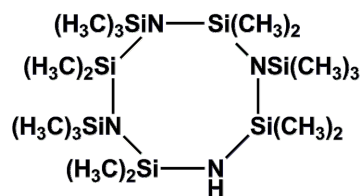
58



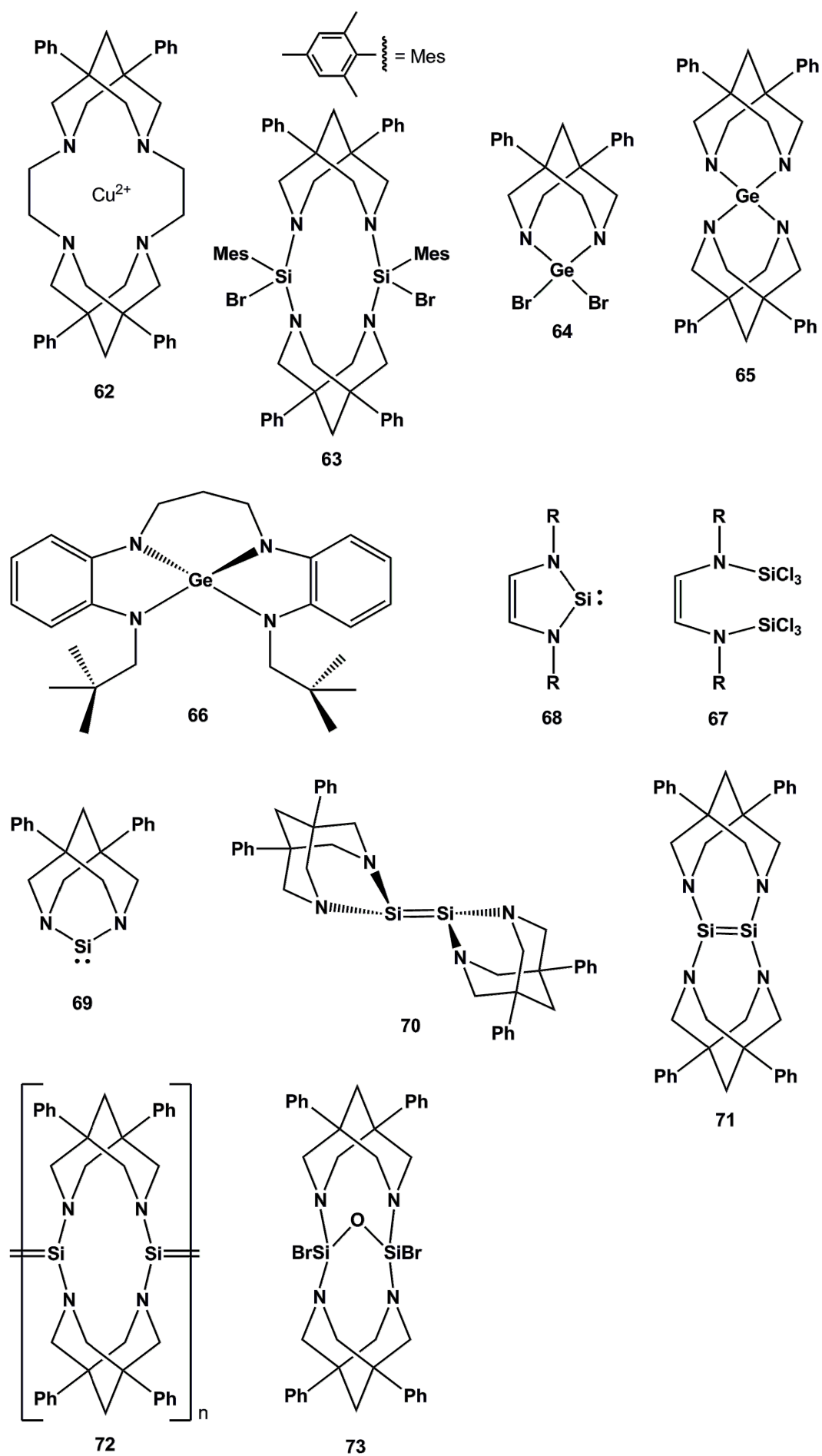
59

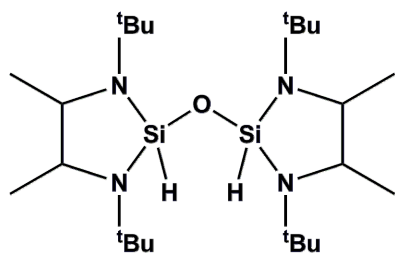


60

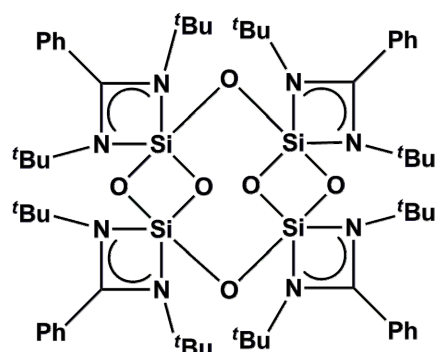


61

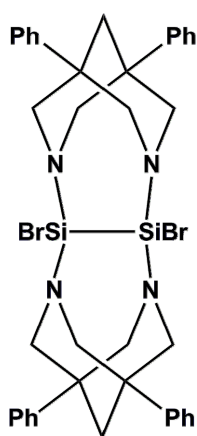




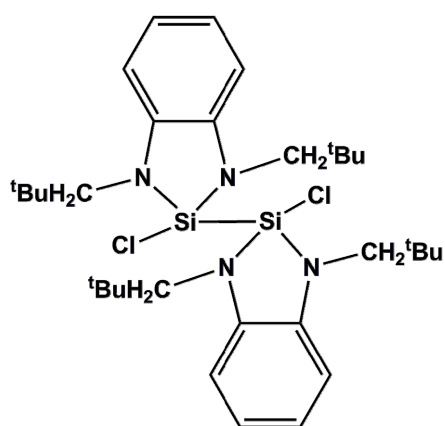
74



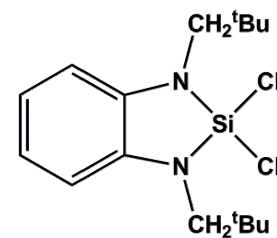
75



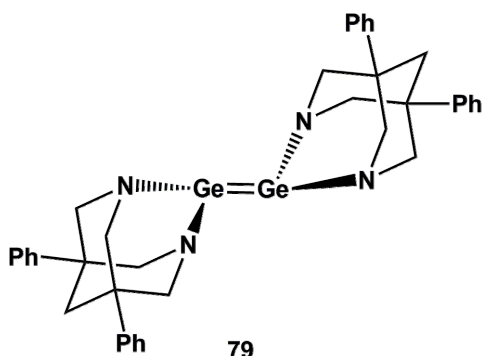
76



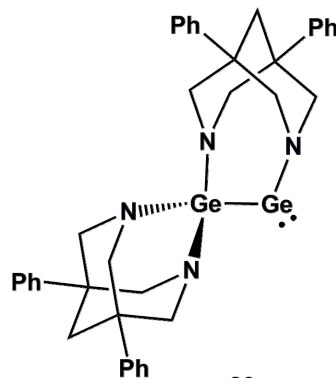
77



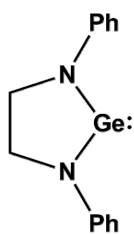
78



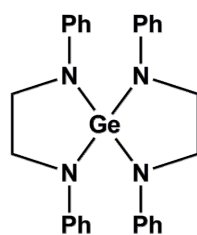
79



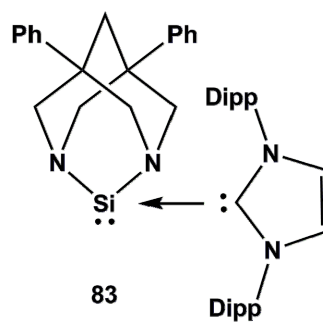
80



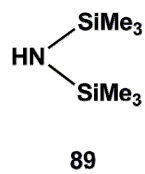
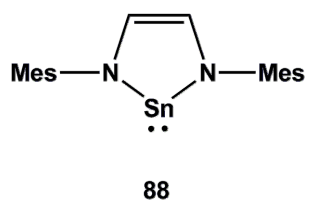
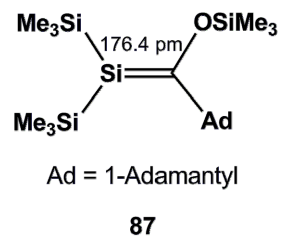
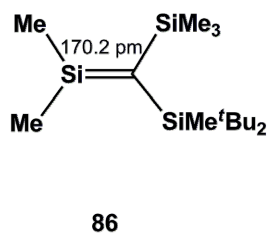
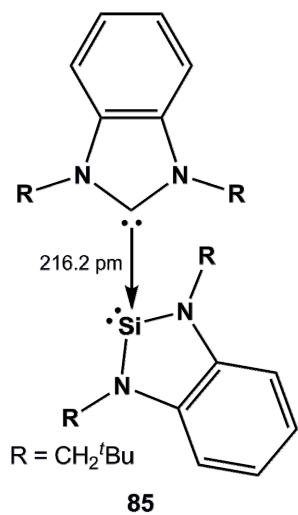
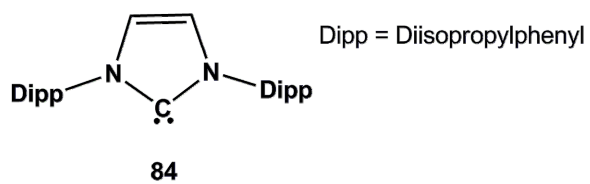
81



82



83



## 6.3. Kristallographische Daten

**Tabelle 6.1** Kristallographische Daten des N,N'-Diacetyl-1,5-diphenylbispidins **44**

Summenformel	$C_{23} H_{26} N_2 O_2$	
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	362.46	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 11.0850(4)\ \text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 9.2935(3)\ \text{Å}$	$\beta = 93.588(2)^\circ$ .
	$c = 18.2299(5)\ \text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$1874.33(10)\ \text{Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.284\ \text{Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.082\ \text{mm}^{-1}$	
F (000)	776	
Kristallgröße	$0.53 \times 0.34 \times 0.29\ \text{mm}^3$	
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.46 bis $31.12^\circ$ .	
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 15$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-26 \leq l \leq 26$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38650	
Unabhängige Reflexe	5954 [ $R(\text{int}) = 0.0275$ ]	
Beobachtete Reflexe	4738 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 31.12^\circ$	98.7 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9769 und 0.9579	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten/ Restraints/ Parameter	5954 / 0 / 246	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0422$ , $wR2 = 0.1119$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0561$ , $wR2 = 0.1226$	
Restelektronendichte (max., min.)	0.363 und $-0.178\ \text{e.Å}^{-3}$	

**Tabelle 6.2** Kristallographische Daten des 1,5-Diphenylbispidins **36**

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	278.39	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 12.9537(2) Å	α = 90°.
	b = 14.2891(2) Å	β = 105.5720(10)°.
	c = 17.2812(3) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	3081.28(8) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.200 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.070 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Kristallgröße	0.34 x 0.19 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.70 bis 27.50°.	
Index-Bereich	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22	
Anzahl der gemessenen Reflexe	33729	
Unabhängige Reflexe	7061 [R(int) = 0.0438]	
Beobachtete Reflexe	3875 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.50°	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9970 und 0.9766	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints/ Parameter	7061 / 0 / 391	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1160	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.1405	
Restelektronendichte (max., min.)	0.254 und -0.225 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabelle 6.3** Kristallographische Daten des 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Wassersolvats **46**

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> Cl N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	349.87
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 15.897(3) Å      α = 90°. b = 14.4780(10) Å    β = 110.149(16)°. c = 16.9067(18) Å    γ = 90°.
Zellvolumen	3653.0(8) Å <sup>3</sup>
Z	8
Berechnete Dichte	1.272 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.223 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1496
Kristallgröße	0.55 x 0.12 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Gemessener Θ-Bereich	2.46 bis 28.31°.
Index-Bereich	-21 ≤ h ≤ 21, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	38564
Unabhängige Reflexe	8561 [R(int) = 0.1204]
Beobachtete Reflexe	2782 [I > 2σ(I)]
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	96.4 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.9824 und 0.8873
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/ Restraints/ Parameter	8561 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.708
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1086
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1696, wR2 = 0.1360
Restelektronendichte (max., min.)	0.321 und -0.513 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 6.4** Kristallographische Daten des 1,5-Diphenylbispidiniumchlorid-Benzolsolvats **47**

Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> Cl N <sub>2</sub>
Molmasse	353.90
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 9.4462(5) Å      α = 90°. b = 13.4613(11) Å    β = 90°. c = 29.947(2) Å      γ = 90°.
Zellvolumen	3808.0(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Berechnete Dichte	1.235 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.207 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1512
Kristallgröße	0.52 x 0.17 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Gemessener Θ-Bereich	2.72 bis 26.13°.
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -36 ≤ l ≤ 36
Anzahl der gemessenen Reflexe	31909
Unabhängige Reflexe	3589 [R(int) = 0.1294]
Beobachtete Reflexe	1594 [I > 2σ(I)]
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	95.2 %
Absorptionskorrektur	Keine
Max. und min. Transmission	0.9877 und 0.8999
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/ Restraints/ Parameter	3589 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.638
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0518
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0914, wR2 = 0.0585
Restelektronendichte (max., min.)	0.195 und -0.180 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 6.5** Kristallographische Daten des 1,5-Diphenylbispidiniumbromid-Chloroformsolvats **49**

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Br Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
Molmasse	478.67	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten	a = 11.3506(3) Å	α = 90°.
	b = 8.8882(2) Å	β = 96.041(2)°.
	c = 21.3643(6) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2143.40(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.483 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.299 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	976	
Kristallgröße	0.39 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.92 bis 30.68°.	
Index-Bereiche	-16<=h<=16, -12<=k<=12, -30<=l<=29	
Anzahl der gemessenen Reflexe	54461	
Unabhängige Reflexe	6601 [R(int) = 0.0390]	
Beobachtete Reflexe	5144 [I>2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.68°	99.2 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.7763 und 0.4653	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints/ Parameter	6601 / 0 / 271	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0713	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0791	
Restelektronendichte (max., min.)	0.516 und -0.278 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.6** Kristallographische Daten des Hydraziniumbromid-Derivats **50**

Summenformel	$C_{19} H_{21} Br N_2$
Molmasse	357.29
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten	$a = 9.5566(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 14.3493(19) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ . $c = 11.7789(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	1615.2(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Berechnete Dichte	1.469 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.543 mm <sup>-1</sup>
F(000)	736
Kristallgröße	0.25 x 0.04 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.74 bis 26.26°.
Index-Bereiche	-11 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	14798
Unabhängige Reflexe	1602 [R(int) = 0.1595]
Beobachtete Reflexe	698 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.00^\circ$	95.5 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.9276 und 0.5689
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten/ Restraints/ Parameter	1602 / 0 / 108
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.611
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0624
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1002, wR2 = 0.0704
Restelektronendichte (max., min.)	0.421 und -0.433 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 6.7** Kristallographische Daten des N,N'-Bis(trichlorsilyl)-1,5-diphenylbispidins **51**

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	545.25	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.8208(11) Å	α = 63.536(12)°.
	b = 11.9654(14) Å	β = 68.584(12)°.
	c = 12.4399(14) Å	γ = 68.070(12)°.
Zellvolumen	1178.7(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.536 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.841 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	556	
Kristallgröße	0.15 x 0.11 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	2.30 bis 26.21°.	
Index-Bereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14676	
Unabhängige Reflexe	4365 [R(int) = 0.0642]	
Beobachtete Reflexe	2434 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	94.0 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9671 und 0.8842	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints/ Parameter	4365 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.678	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0426	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0702, wR2 = 0.0474	
Restelektronendichte (max., min.)	0.320 und -0.274 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.8** Kristallographische Daten des N,N'-Bis(tribromsilyl)-1,5-diphenylbispidins **53**

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	
Molmasse	812.01	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Gitterkonstanten	a = 7.8427(3) Å	α = 90°.
	b = 24.6164(9) Å	β = 94.352(2)°.
	c = 13.1368(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2528.87(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.133 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	9.631 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Kristallgröße	0.24 x 0.12 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	3.05 bis 30.21°.	
Index-Bereiche	-8 ≤ h ≤ 11, -34 ≤ k ≤ 34, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30919	
Unabhängige Reflexe	7413 [R(int) = 0.0360]	
Beobachtete Reflexe	5417 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.21°	98.7 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.5480 und 0.2040	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints/ Parameter	7413 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.002	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0628	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.0703	
Restelektronendichte (max., min.)	0.925 und -0.417 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.9** Kristallographische Daten des Disilaheterocyclus **57**

Summenformel	$C_{39} H_{41} Br_4 Cl_3 N_4 Si_2$
Molmasse	1047.93
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 10.68550(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 18.4984(2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.0390(10)^\circ$ . $c = 20.9164(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$4131.82(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.685 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$4.183 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2088
Kristallgröße	$0.38 \times 0.28 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.90 bis $31.07^\circ$ .
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 15$ , $-25 \leq k \leq 26$ , $-30 \leq l \leq 30$
Anzahl der gemessenen Reflexe	50398
Unabhängige Reflexe	13208 [R(int) = 0.0402]
Beobachtete Reflexe	9940 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Vollständigkeit bis $\Theta = 31.07^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.8505 und 0.3015
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	13208 / 0 / 473
Goodness-of-fit on $F^2$	1.038
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1168
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1280
Restelektronendichte (max., min.)	1.915 und $-1.597 \text{ e.\AA}^{-3}$

**Tabelle 6.10** Kristallographische Daten der Spirogermaniumverbindung **65**

Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>40</sub> Ge N <sub>4</sub>	
Molmasse	625.33	
Temperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2/a	
Gitterkonstanten	a = 17.816(3) Å	α = 90°.
	b = 7.1584(8) Å	β = 101.73(2)°.
	c = 23.957(5) Å	γ = 90°.
Zellvolumen	2991.5(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.388 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.059 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Kristallgröße	0.18 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Θ-Bereich	3.08 bis 28.36°.	
Index-Bereiche	-23 ≤ h ≤ 23, -8 ≤ k ≤ 8, -31 ≤ l ≤ 32	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18388	
Unabhängige Reflexe	3500 [R(int) = 0.2183]	
Beobachtete Reflexe	1121 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00°	95.2 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.9589 und 0.8322	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints/ Parameter	3500 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.497	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0533	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1530, wR2 = 0.0701	
Restelektronendichte (max., min.)	0.384 und -0.490 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabelle 6.11** Kristallographische Daten des Disiloxans **73**

Summenformel	$C_{50} H_{52} Br_{0.60} Cl_{1.40} N_4 O Si_2$
Molmasse	878.71
Temperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 9.7199(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 18.2822(17) \text{ \AA}$ $\beta = 96.8200(36)^\circ$ . $c = 24.612(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$4342.6(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.344 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.763 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1843
Kristallgröße	$0.17 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2.74 bis $27.04^\circ$ .
Index-Bereiche	$-9 \leq h \leq 12$ , $-19 \leq k \leq 23$ , $-31 \leq l \leq 30$
Anzahl der gemessenen Reflexe	39077
Unabhängige Reflexe	9482 [R(int) = 0.1488]
Beobachtete Reflexe	3735 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.04^\circ$	99.4 %
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0.9636 und 0.8805
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	9482 / 0 / 458
Goodness-of-fit on $F^2$	0.935
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1164
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2167, wR2 = 0.1613
Restelektronendichte (max., min.)	0.449 und $-0.558 \text{ e.\AA}^{-3}$

## 7. Literatur

- [1] P. P. Gaspar, R. West in *The chemistry of organic silicon compounds, Vol.2* (Hsg.: Z. Rappoport und Y. Apeloig), Wiley Interscience, Chichester, **1998**, Kapitel 43.
- [2] M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373-381.
- [3] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39-52.
- [4] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479-3511.
- [5] K. W. Klinkhammer in *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds, Vol.2* (Hsg.: Z. Rappoport), Wiley Interscience, Chichester, **2002**, Kapitel 4.
- [6] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5427-5428.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, de Gruyter **1995**, 910.
- [8] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5.Auflage; Teubner **2005**, 149.
- [9] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1375-1377.
- [10] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 164.
- [11] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691-2692.
- [12] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [13] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 785-788.
- [14] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704-714.

- 
- [15] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526-1533.
- [16] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [17] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268-2274.
- [18] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489-1492.
- [19] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966-1969.
- [20] F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1039-1041.
- [21] B. Gerhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931-1932.
- [22] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722-9723.
- [23] M. Kira, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893-2903.
- [24] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2009**, 919-921.
- [25] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797-5800.
- [26] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793-5796.
- [27] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [28] J. F. Lehmann, S. G. Urquhart, L. E. Ennis, A. P. Hitchcock, K. Hatano, S. Gupta, M. K. Denk, *Organometallics* **1999**, *18*, 1862-1872.

- 
- [29] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [30] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250-3256.
- [31] P. P. Gaspar, M. Xiao, D. Ho Pae, D. J. Berger, T. Haile, T. Chen, D. Lei, W. R. Winchester, P. Jiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 68-79.
- [32] M. E. Colvin, J. Breulet, H. F. Schaefer, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1429-1434.
- [33] R. S. Grev, H. F. Schaefer, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5638-5643.
- [34] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962-4963.
- [35] M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2623-2624.
- [36] J. Oláh, T. Veszprémi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 112-117.
- [37] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998-1001.
- [38] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315.
- [39] J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916-5921.
- [40] Y. Apeloig, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5363-5364.
- [41] R. West, M. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- [42] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877-3923.
- [43] M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *4*, 73-148.
- [44] N. Tokitoh, R. Okazaki in *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, Vol.2 (Hsg.: Z. Rappoport), Wiley Interscience, Chichester, **2002**, Kapitel 13.

- 
- [45] J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283-319.
- [46] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4191-4194.
- [47] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390-6391.
- [48] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785-8786.
- [49] M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 347-348.
- [50] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1039-1041.
- [51] P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8622-8623.
- [52] J. Maxka, Y. Apeloig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 737-739.
- [53] M. Takahashi, M. Kira, K. Sakamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1536-1541.
- [54] M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589-8590.
- [55] T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3457-3460.
- [56] S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955-9956.
- [57] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479-9480.
- [58] N. Dehnert, *Diplomarbeit*, Paderborn **2007**.
- [59] H. Stetter, J. Schäfer, K. Dieminger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 598.
- [60] K. R. Pörschke, H. Cui, R. Goddard, Posterbeitrag Nr. 23 zur 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung **2010**.
- [61] A. Gogoll, H. Grennberg, A. Axén, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 13-20.
- [62] A. Gogoll, H. Grennberg, A. Axén, *Organometallics* **1997**, *16*, 1167-1178.

- 
- [63] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91-124.
- [64] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 348-350.
- [65] Berechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p)) wurden von Prof. T. Müller durchgeführt.
- [66] L. Toom, A. Kütt, I. Kaljurand, I. Leito, H. Ottosson, H. Grennberg, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7155-7164.
- [67] K. Ziegler, H. G. Gellert, *Ann. Chem.* **1950**, 567, 179-184.
- [68] J. Oku, K. Shiraishi, S. Sago, M. Takaki, *Macromolecules* **1992**, 25, 2780-2781.
- [69] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, 5, 146-152.
- [70] R. J. Baker, C. Jones, D. P. Mills, G. A. Pierce, M. Waugh, *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 427-435.
- [71] J. Heinicke, S. Mantey, A. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, *Heteroat. Chem.* **1999**, 10, 605-614.
- [72] P. H. McCabe, N. J. Milne, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 625-626.
- [73] A. Frenzel, J. J. Buffy, D. R. Powell, T. Müller, R. West, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1597-1583.
- [74] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Dalton Trans.* **2009**, 421-423.
- [75] F. Diedrich, C. Ebker, U. Klingebiel, C. Reiche, T. Labahn, J. Magull, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57b, 99-106.
- [76] Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3097-3099.
- [77] Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Chem. Lett.* **2000**, 620-621.
- [78] W. Fink, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 467.

- [79] V. Galasso, K. Goto, Y. Miyahara, B. Kovač, L. Klasinc, *Chem. Phys.* **2002**, 277, 229-240.
- [80] R. D. Hancock, G. Pattrick, P. W. Wade, G. D. Hosken, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 473-476.
- [81] D. S. C. Black, G. B. Deacon, M. Rose, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2055-2076.
- [82] P. Comba, H. Pritzkow, W. Schieck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2465-2468.
- [83] A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, 26, 1972-1980.
- [84] Ergebnisse der Suche in der Cambridge Structural Database vom 8.11.2010 (für GeN<sub>4</sub> vierfachkoordiniert).
- [85] L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444-5446.
- [86] K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, 327, 564-566.
- [87] A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14164-14165.
- [88] K. Sakamoto, S. Tsutsui, H. Sakurai, M. Kira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 253-260.
- [89] P. Zark, A. Schäfer, D. Haase, W. Saak, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 398-408.
- [90] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [91] M. Weidenbruch in *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol.3 (Hsg.: Z. Rappoport und Y. Apeloig), Wiley Interscience, Chichester, **2001**, Kapitel 5.
- [92] W. Li, J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, 25, 3802-3805.
- [93] S. S. Sen, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, 29, 2343-2347.

- [94] B. Gerhus, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, L. Zhang, *Dalton Trans.* **2006**, 1847-1857.
- [95] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1733-1737.
- [96] K. M. Baines, J. A. Cooke, C. E. Dixon, H. W. Liu, M. R. Netherton, *Organometallics* **1994**, *13*, 631-634.
- [97] A. Meller, C. P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2020-2029.
- [98] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 14523-14534.
- [99] Berechnungen (GIAO/B3LYP/6-311(2d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) wurden von Prof. T. Müller durchgeführt.
- [100] W. M. Boesveld, B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. v. Ragué Schleyer, *Chem. Commun.* **1999**, 755-756.
- [101] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 32-35.
- [102] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667-5672.
- [103] H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 477.
- [104] J. M. Lalancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3058-3062.
- [105] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [106] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895-896.
- [107] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004-2009.



- 
- [108] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97* und *SHELXL-97*, Universität Göttingen **1997**.

## **Lebenslauf**

Name: Nadine Dehnert  
Geburtsdatum: 17.3.1981  
Geburtsort: Dresden  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

1987 – 1991 110. Polytechnische Oberschule „Theodor Körner“, Dresden  
1991 – 2000 Städtisches Gymnasium Bad Driburg  
Abschluss: Abitur

### **Studium**

10/00 – 03/07 Universität Paderborn  
Diplomstudiengang Chemie  
Abschluss: Diplom-Chemikerin

05/07 – 01/11 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Promotion im Fach Chemie  
Fachrichtung: Anorganische Chemie

### **Berufliche Tätigkeiten**

05/07 – 12/10 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Müller

## Tagungsbeiträge

N. Dehnert, T. Müller, *First Attempts Towards the Synthesis of 1,3-Diaza-2-silaadamant-2-ylidene*, 10. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Bremen, Sept. **2007**.

N. Dehnert, T. Müller: *Synthesis and Characterization of Silylated Bispidines*, 5<sup>th</sup> European Silicon Days, Wien, Sept. **2009**.

N. Dehnert, T. Müller: *Reactions of Group 14 Halides with a Bispidine*, 13. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute, Greifswald, Sept. **2010**.

N. Dehnert, T. Müller: *Reactions of Group 14 Halides with a Bispidine*, Wöhler Tagung - 15. Vortragstagung für Anorganische Chemie, Freiburg, Sept. **2010**.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Nadine Dehnert

Oldenburg, Januar 2011