



**Terphenylsubstituierte
7-Silanorbornadiene und das erste
7-Silanorbornadienylkation
als Precursorverbindung für ein
intermediäres Silyliumyliden**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Frau Dipl.-Chem. Claudia Gerdes
geboren am 30.10.1981 in Papenburg

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Müller am Institut für Reine und Angewandte Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von Juni 2009 bis April 2012 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. T. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 20.07.2012

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für das wissenschaftliche Engagement und die stete Diskussionsbereitschaft, aber auch für die Freiheiten in der Bearbeitung dieses spannenden Themas.

Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Für die Messung zahlreicher NMR-Spektren und die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Frau Andrea Tschirne, Herrn Dieter Neemeyer und Frau Marlies Rundshagen bedanken. Bei Herrn Dipl. Ing. Francesco Fabretti möchte ich mich für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen bedanken.

Gedankt sei auch Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Saak für die Messung der Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Dipl. Ing. Detlev Haase für die Verfeinerung der Strukturen.

Ein besonderer Dank gilt dem Arbeitskreis. Allen voran Frau Dr. Annemarie Schäfer für die stete Diskussionsbereitschaft hinsichtlich präparativer Fragestellungen und die Bereitstellung von Chemikalien. Herzlichst gedankt sei auch Frau Maria Ahrnsen für die Unterstützung, sei es durch Bereitstellung von Glasgeräten oder in Form eines netten Gespräches. Ebenso sei Frau Petra Rösner für die Hilfe bei organisatorischen Dingen und die stets offene Tür gedankt. Herrn Rainer Schmidt danke ich für die Messung zahlreicher gaschromatischer Analysen und die nette Zusammenarbeit. Den ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern Frau Dr. Nadine Dehnert, Frau Dr. Nicole Lühmann und Frau Dr. Andrea Klaer danke ich für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die humorvolle und gute Zusammenarbeit. Den aktuellen Arbeitsgruppenmitgliedern Patrick Zark, André Schäfer, Matti Reißmann, Lena Albers, Natalie Kordts sowie den Masterstudenten Dennis Lutters und Crispin Reinhold sei ebenfalls gedankt. Lena Albers sei zudem für die Übernahme einiger quantenmechanischer Berechnungen gedankt.

Den Arbeitskreisen Beckhaus und Wickleder danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit und die lustigen gemeinsamen Feiern.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an meine Familie und meine Freunde. Insbesondere danke ich meinen Eltern für ihre tolle Unterstützung während der letzten Jahre. Meinem Freund René möchte ich für das große Verständnis und den liebevollen Rückhalt danken.

Zusammenfassung

7-Silanorbornadiene sind für ihre thermisch oder photochemisch induzierten Fragmentierungsreaktionen unter Bildung von Silylenen bekannt. In diesem Zusammenhang ist die hier beschriebene erfolgreiche Synthese verschiedener terphenylsubstituierter 7-Hydrido-7-silanorbornadiene und die eines Chlor-funktionalisierten 7-Silanorbornadiens als Verbindungen mit hohem Synthesepotential in der Chemie des niedervalenten Siliciums interessant.

Diese Arbeit beschreibt die Synthese der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene als potentielle Vorläuferverbindungen für die Generierung schwer zu fassender monokoordinierter Silylkationen, den Silyliumylidenen. Vornehmliches Ziel war hierbei die Untersuchung der Hydridtransferreaktionen terphenylsubstituierter 7-Hydrido-7-silanorbornadiene mit Tritylkation unter Verwendung des schwach nucleophilen Tetrakis(pentafluorophenyl)borat unter Bildung von trivalenten 7-Silanorbornadienylylkationen.

Der erfolgreiche Hydridtransfer des 7-Ter*-7-hydrido-7-silanorbornadiens (Ter* = 2,6-Bis(mesityl))phenyl-) führte zur Bildung des ersten terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadienylylkations. Die bemerkenswerte Hochfeldverschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz des Silylkations weist auf seine ungewöhnliche Molekülstruktur hin. Diese konnte nach Stabilisierung des Kations als Acetonitrilkomplex auch röntgenographisch belegt werden.

Überraschenderweise führt die thermische Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylylkations zum terphenylsubstituierten Diphenylsilylkation. Das durch Abfang- und Kontrollexperimente belegte mechanistische Szenario beinhaltet als zentrales Intermediat das terphenylsubstituierte Silyliumyliden und erklärt die konsekutive Chemie. Versuche das Silyliumyliden in situ abzufangen, stehen im Mittelpunkt aktueller Untersuchungen.

Im Zuge dieser Arbeiten wurden unerwartete Austauschreaktionen der terphenylsubstituierten diaryl- bzw. alkyl/aryl-substituierten Silylkationen in aromatischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur beobachtet. Nähere Untersuchungen zeigen, dass arylsubstituierte Silylkationen in aromatischen Lösungsmitteln ein hoch dynamisches System sind. Die finalen Produkte hängen dabei von der Konzentration des aromatischen Lösungsmittels, der Konzentration des Kations und dem verwendeten Terphenylsubstituenten ab.

Summary

In general 7-silanorbornadienes are well known for their thermal and photochemical fragmentation reactions into silylenes. In this respect, the described successful syntheses of different terphenyl substituted 7-hydrido-7-silanorbornadienes and a chloro 7-silanorbornadiene are of high interest to generate low valent silicon(II) compounds.

The present work focuses on the syntheses of 7-hydrido-7-silanorbornadienes as potential precursors for the generation of the elusive monocoordinated silylcations, the silyliumylidenes. Therefore the hydride transfer reactions of terphenyl substituted 7-hydrido-7-silanorbornadienes with trityl salt and the weakly coordinating tetrakis(pentafluorophenyl)borate under the formation of trivalent 7-silanorbornadienyl cations were the first important steps.

The successful hydride transfer reaction of the 7-Ter*-7-hydrido-7-silanorbornadiene (Ter* = 2,6-[bis(mesityl)]phenyl-) resulted in the formation of the first terphenyl substituted 7-silanorbornadienyl cation. The remarkable ^{29}Si NMR high field shift of the silyl cation refers to its unusual molecular structure. This is constrained after stabilization of the cation with acetonitrile to its corresponding complex which is examined by XRD. Thermal fragmentation of the 7-silanorbornadienyl cation surprisingly leads to the formation of the terphenyl diaryl substituted silyl cation. The presented mechanism strongly indicates the formation of the terphenyl substituted silyliumylidene as a transient species. This result was further reinforced by capture and control experiments that explain the consecutive chemistry. Attempts to trap the silyliumylidene in situ are still under investigation.

From these results, diaryl and alkyl/aryl terphenyl substituted silyl cations undergo several unexpected transformations in arene solvents at room temperature. Further investigations clearly indicate that aryl substituted silyl cations in arene solvents represent a highly dynamic system. The final products strongly depend on the concentration of arene, the concentration of cation and the nature of the aryl substituent.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	7-Silanorbornadiene	2
1.2	Niederkoordinierte Verbindungen des Siliciums	9
1.2.1	Silylene	9
1.3	Niederkoordinierte kationische Verbindungen des Siliciums	13
1.3.1	Silyliumionen	13
1.3.2	Das Terphenylsystem und terphenylsubstituierte Silylkationen	17
1.3.3	Silyliumylidene	19
1.3.3.1.	7-Silanorbornadienylkationen als Precursoren für Silyliumylidene	21
2.	Motivation und Zielsetzung	26
3.	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	Synthese der 7-Hydrido-7-Ter-silanorbornadiene I	31
3.1.1	Terphenylhalogenide IV	33
3.1.1.1	Synthese der Terphenylhalogenide IV	33
3.1.1.2	Charakterisierung der Terphenylhalogenide IV	35
3.1.2	Dichlorsilane V	37
3.1.2.1	Synthese der Dichlorsilane V	37
3.1.2.2	Charakterisierung der Dichlorsilane V	42
3.1.3.	Chlorsilane II	46
3.1.3.1	Synthese der Chlorsilane II	46
3.1.3.2	Charakterisierung der Chlorsilane II	48
3.1.4	Darstellung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I	54
3.1.4.1	Synthese der Ter-7-hydrido-7-silanorbornadiene I	54
3.1.4.2	NMR-Charakterisierung der 7-Silanorbornadiene I	57
3.1.4.3	Kristallstruktur des Ter ^{**} -7-silanorbornadiens 108	63
3.2	Hydridtransferreaktionen und Fragmentierungsreaktionen	65
3.2.1	Hydridtransferreaktion des Ter [*] -7-silanorbornadiens 23	66
3.2.1.1	Darstellung des Ter [*] -7-silanorbornadienylkations 72	66
3.2.1.2	Charakterisierung des 7-Silanorbornadienylkations 72	68
3.2.1.2.1	Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten	71
3.2.1.3	Darstellung des Acetonitrilkomplexes 112	75
3.2.1.3.1	NMR-Charakterisierung und Diskussion	76
3.2.1.3.2	Kristallstruktur des Acetonitrilkomplexes 112	77

3.2.2	Versuche zur Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations 72	80
3.2.2.1	Fragmentierungsreaktion in Benzol	80
3.2.2.1.1	NMR-Ergebnisse der Fragmentierungsreaktion und Diskussion	81
3.2.2.1.2	Identifizierung des Fragmentierungsproduktes	83
3.2.2.1.3	Charakterisierung des Diphenylsilans 118	87
3.2.2.2	Fragmentierungsreaktion in Toluol	88
3.2.2.3	Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von 119	90
3.2.3	Abfangreaktionen des intermediären Ter*silyliumylidens 74	92
3.2.3.1	Abfangreaktionen mit Acetylenen	92
3.2.3.2	Abfangreaktion mit Triethylsilan	94
3.2.3.3	Vorläufige Zusammenfassung der Abfangreaktionen	96
3.2.4	Abfangreaktionen des intermediären Silyliumylidens 74 mit NHCs	96
3.2.4.1	Reaktion des Tritylkations 48 mit NHC 130	97
3.2.4.2	Reaktionen des Silylkations 72 mit verschiedenen NHCs	98
3.2.5	Austauschreaktionen des Diphenylsilylkations 119	108
3.2.6	Untersuchungen der Austauschreaktionen ausgehend vom Silan 125	112
3.2.7	Hydridtransferreaktionen der Verbindungen des Ter**-Systems	128
3.3	Versuche zur Darstellung funktionalisierter 7-Silanorbornadiene	138
3.3.1	Darstellung der 7-Chlor-7-silanorbornadiene 175 und 176	139
3.3.2	Synthese der 7-Chlor-7-silanorbornadiene XI ausgehend von den Trichlorsilanen XV	142
3.3.2.1	Darstellung des 7-Chlor-7-silanorbornadiens 175 durch Dehydrochlorierung	143
3.3.3	Versuche zur Einführung der Allylgruppe	146
3.3.4	Versuche zur Darstellung terphenylsubstituierter Silyltriflate	149
3.4	Darstellung und Hydridtransferreaktionen der Ter***silane	150
3.5	Übersicht der Kristallstrukturen versch. terphenylsubstituierter Silane	165
4.	Zusammenfassung und Ausblick	171
5.	Experimenteller Teil	181
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	181
5.2	Analysemethoden	182
5.3	Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen	185
5.3.1	Darstellung und Charakterisierung der Terphenylhalogenide IV	185
5.3.2	Darstellung und Charakterisierung der Dichlorsilane V	196
5.3.3	Darstellung und Charakterisierung der Chlorsilane II	205

5.3.4	Darstellung und Charakterisierung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I	214
5.3.5	Versuche zur Darstellung funktionalisierter 7-Silanorbornadiene	222
5.3.6	Darstellung und Charakterisierung der Diphenylhydridosilane XVII	236
5.3.7	Darstellung und Charakterisierung des Methylphenylhydridosilans 141	239
5.3.8	Darstellung und Charakterisierung der Dihydridophenylsilane XVIII	240
5.3.9	Darstellung und Charakterisierung der Trihydridosilane XX	250
5.3.10	Darstellung und Charakterisierung der Hydridtransferreagenzien	256
5.3.11	Darstellung und Charakterisierung der Silylkationen	265
5.3.12	Übersicht der thermischen Fragmentierungsreaktionen des 7-Silanorbornadienylkations 72	274
5.3.13	Hydridtransferreaktionen verschiedener Ter-substituierter Silane	276
5.3.14	Überführung der Silylkationen in die entsprechenden Silane durch Umsetzung mit Zinnhydrid 116	276
5.3.15	Darstellung und Charakterisierung des NHCs 38 ^[80]	277
6.	Kristallographischer Anhang	279
7.	Verbindungsverzeichnis	287
8.	Abkürzungen und Symbole	303
9.	Literatur	305
10.	Anhang	309

1. Einleitung

Friedel und Crafts konnten 1863 die erste Silicium-Kohlenstoff-Bindung durch Umsetzung von Diethylzink mit Tetrachlorsilan darstellen und haben somit den Grundstein für die Organosiliciumchemie gelegt.^[1] Etwa 150 Jahre später sind siliciumorganische Verbindungen wie bspw. die Silicone aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Trotz der Fortschritte gibt es aber immer noch zahlreiche Beispiele für ungelöste Problemstellungen. Beispielsweise ist das Benzol die zentrale Verbindung in der Kohlenstoffchemie und sie zeichnet sich auf Grund der Aromatizität durch ihre thermodynamische Stabilität aus. Im Falle des Siliciums hat es zahlreiche Syntheserversuche zur Darstellung des analogen Hexasilabenzols gegeben, die jedoch lediglich zur Isolierung von Persilatetrahedranen, -prismanen oder -cubanen führten.^[2] Mit der Synthese einer isomeren Verbindung des Hexasilabenzols von Scheschkewitz und Mitarbeitern ist man dem Ziel jedoch etwas näher gekommen.^[3] Diese und andere Problemstellungen sind es, die Chemiker seit Generationen an der Organosiliciumchemie gleichermaßen faszinieren und herausfordern.

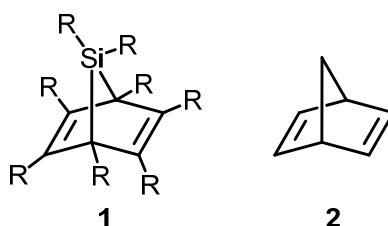
Im Vergleich zum Kohlenstoffatom ist das Siliciumatom größer, besitzt eine geringere Elektronegativität und wird leichter nucleophil angegriffen. Diese Unterschiede bedingen in erster Linie die Unterschiede in den Strukturen, der Bindungsverhältnisse und der unterschiedlichen Reaktivität. Anders als beim Kohlenstoffatom sind für das Siliciumatom auch Koordinationszahlen (CoN) von CoN = 5-6 üblich. Gibt es in der Kohlenstoffchemie zahlreiche Beispiele niederkoordinierter Verbindungen wie Alkene, Allene und Alkine, sind Beispiele niederkoordinierter Verbindungen des Siliciums selten und ihre Darstellung schwierig. Im Vergleich zu den Elementen der zweiten Periode sind die Bindungslängen, bedingt durch die größeren 3s- und 3p-Valenzorbitale des Siliciumatoms, länger und durch die diffusere Elektronenverteilung innerhalb der 3p-Orbitale kommt es zur schlechteren π -Überlappung. Die Fähigkeit des Siliciumatoms π -Bindungen auszubilden, ist verglichen zum Element Kohlenstoff der zweiten Periode daher stark eingeschränkt.

In den folgenden Unterpunkten wird ein kurzer Abriss über lange bestehende Herausforderungen in der Organosiliciumchemie gegeben und in diesem Zusammenhang elegante Lösungswege und Synthesetricks aufgezeigt. Vor allem die Verwendung besonderer Substituenten am Siliciumatom hat in den letzten

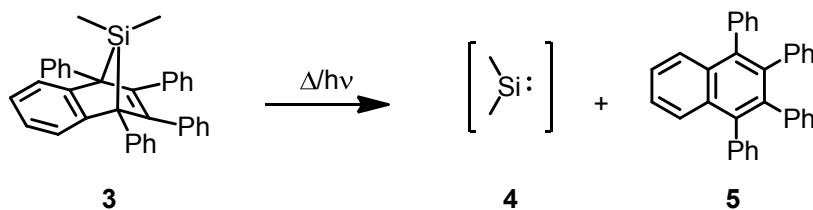
Jahren die Chemie der niederkoordinierten Siliciumverbindungen enorm vorangetrieben.

1.1 7-Silanorbornadiene

Die 7-Silanorbornadiene **1** sind die Siliciumanaloga des Norbornadiens **2**. Sie sind seit den 1960er bekannt und nicht nur strukturell interessante Verbindungen.^[4]

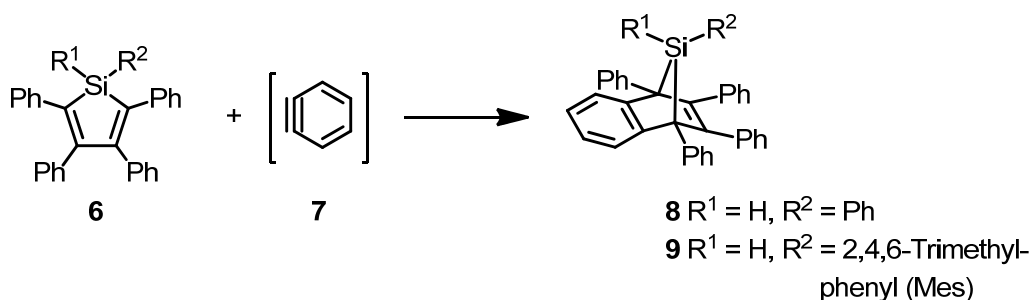


Die gespannten bicyclischen Systeme der 7-Silanorbornadiene weisen zwei Besonderheiten auf. Die Brückenkopfkohlenstoffatome bilden mit dem Siliciumatom einen spitzen Winkel und außerdem sind die Bindungslängen der Silicium-Brückenkopfkohlenstoffatome in der Regel verlängert. Die 7-Silanorbornadiene sind besonders leicht anhand der ungewöhnlichen ^{29}Si NMR-Tieffeldverschiebung des tetrakoordinierten Siliciumatoms zu identifizieren.^[5] Quantenmechanische Berechnungen zeigen das sowohl die angesprochenen langen SiC-Bindungen als auch die charakteristische ^{29}Si NMR-Verschiebung direkte Folgen der Bindungssituation in 7-Silanorbornadienen sind. Aus der intramolekularen Wechselwirkung des Siliciumatoms mit der C-C-Doppelbindung und durch Hyperkonjugation zwischen den Si-C- σ -Bindungen und den unbesetzten Orbitalen der C-C-Doppelbindung resultieren die vorgestellten Besonderheiten dieser Substanzklasse. Die spezielle Bindungssituation ist zudem die Ursache für die hohe Reaktivität der 7-Silanorbornadiene in thermischen und photolytischen Reaktionen. Durch α -Eliminierungsreaktionen haben sich die 7-Silanorbornadiene vor allem als hervorragende Silylenquelle etabliert.^[6] Durch Thermolyse oder Photolyse des ersten 7-Silanorbornadiens, dem 2,3-Benzo-7,7-dimethyl-1,4,5,6-tetraphenyl-7-silanorbornadien (**3**), konnte in situ das instabile Dimethylsilylen (**4**) generiert werden (siehe **Schema 1**).^[4, 7] Das Dimethylsilylen konnte nur in einer Argonmatrix bei 77 K nachgewiesen werden.



Schema 1 Erzeugung des bei Raumtemperatur instabilen Silylens 4 aus dem 7-Silanorbornadien 3 unter Abspaltung von Tetraphenylnaphthalin 5.

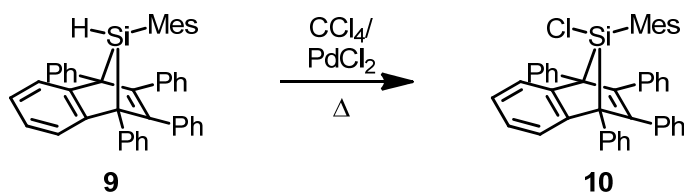
Die klassische und gängigste Methode zur Darstellung der 7-Silanorbornadiene ist die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von verschiedenen substituierten Silolen **6** mit in situ dargestelltem Dehydrobenzol **7**.^[4] Das **Schema 2** zeigt die Darstellung am Beispiel der zwei bis dato einzigen Benzo-Derivate der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **8** von Müller^[8] und **9** von Kawachi^[9].



Schema 2 Syntheseroute zur Darstellung der 7-Silanorbornadiene aus Silolen.

Sakurai und Mitarbeiter konnten ebenfalls eine Reihe annellierter Benzoderivate synthetisieren mit Substituenten am Siliciumatom wie bspw. $R^1 = CH_3$, $Si(CH_3)_3$ und $R^2 = CH_3$, $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2Ph$, $Si_2(CH_3)_5$.^[10]

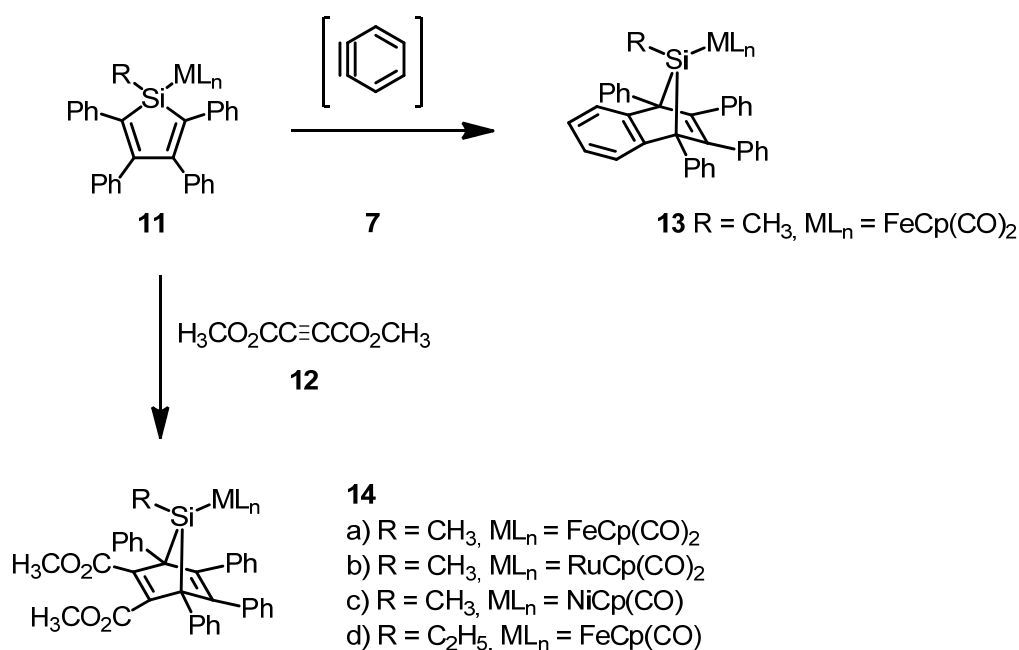
Kawachi ist es nicht nur gelungen den bisher anspruchsvollsten Substituenten in das 7-Silanorbornadien des Benzoderivats einzuführen, sondern er konnte durch die Chlorierung mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Palladiumdichlorid die Funktionalisierung zum 7-Chlor-7-silanorbornadien **10** erreichen (**Schema 3**).^[9]



Schema 3 Funktionalisierung zum 7-Chlor-7-silanorbornadien 10 durch Umsetzung von 9 mit $CCl_4/PdCl_2$.

Die Folgereaktion mit Lithiumnaphthalid führte zur entsprechenden nucleophilen 7-Silanorbornadienyllithiumverbindung über die weitere 7-Silanorbornadienderivate zugänglich waren.

Sehr interessant sind auch die Übergangsmetallkomplex-substituierten 7-Silanorbornadiene, die bspw. von West und Mitarbeitern^[11] sowie Lee und Mitarbeitern^[12] aus entsprechenden Silolen dargestellt werden konnten. Durch Umsetzung der Silole **11** mit Dehydrobenzol **7** oder Dimethylacetylendicarboxylat **12** konnten die 7-Silanorbornadiene **13** und **14** erhalten werden.



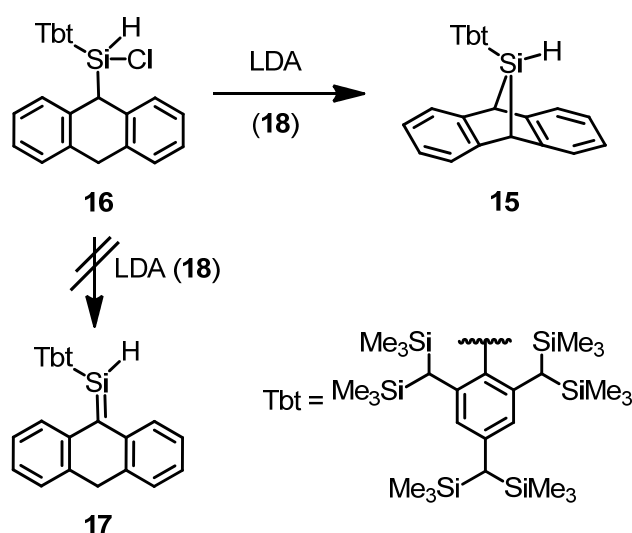
Schema 4 Darstellung Übergangsmetallkomplex-substituierter 7-Silanorbornadiene.

Die Fragmentierung führte in diesen Fällen zu Übergangsmetall-substituierten Silylenen $[\text{LnM}(\text{R})\text{Si}:]$, die ausschließlich über entsprechende Abfangprodukte nachgewiesen wurden. Das aus dem 7-Silanorbornadien **14a** durch Thermolyse generierte Silylen $[(\text{CO})_2\text{CpFe}(\text{CH}_3)\text{Si}:]$ konnte durch diverse Abfangreagenzien wie Triethylsilan, Phenyltrimethoxysilan und Benzylalkohol eindeutig nachgewiesen werden. Die Abfangreagenzien reagieren mit dem Silylen $[(\text{CO})_2\text{CpFe}(\text{CH}_3)\text{Si}:]$ in entsprechenden Si-H-, Si-O- und O-H-Insertionsreaktionen, welche für Silylene typisch sind.^[11, 13]

Dibenzoderivate der 7-Silanorbornadiene wurden durch Umsetzungen von verschiedenen substituierten Dihalogensilanen mit in situ lithiiertem Anthracen erhalten.^[14, 15] Von der erfolgreichen Synthese durch Umsetzung einer

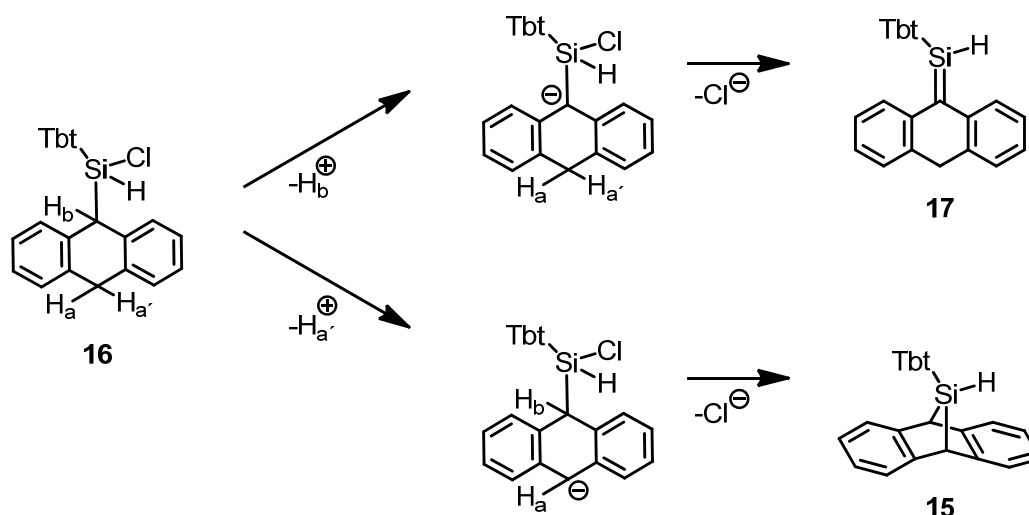
Dilithioverbindung mit Anthracen wurde ebenfalls berichtet.^[16] Die Synthese von 7-Silanorbornadienen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Siliciumatom gestaltet sich gerade bei der Silolvariante schwierig. Hinsichtlich einer Fragmentierung in bei Raumtemperatur stabile Silylene sind aber sterisch anspruchsvolle Substituenten zwingend notwendig (siehe auch **1.2.1**).

Tokito und Mitarbeiter konnten im Jahre 2007 ein sterisch sehr anspruchsvolles Dibenzo-7-silanorbornadien isolieren. Die selektive Darstellung des 2, 4, 6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl(= Tbt)-substituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **15** war allerdings überraschend (**Schema 5**).^[17]



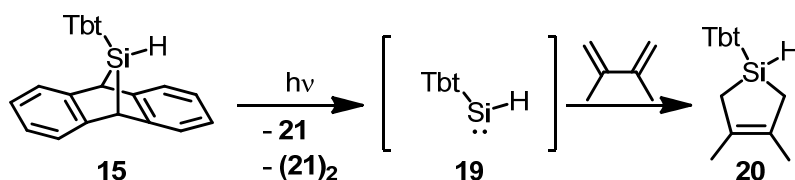
Schema 5 Darstellung des 7-Silanorbornadiens **15** durch Dehydrochlorierung des Silylchlorids **16** mit LDA **18**.

Das ursprüngliche Syntheseziel war die Darstellung des Tbt-substituierten Silens **17**. Die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA, **18**) erfolgte allerdings regioselektiv an der besser zugänglichen Position (H_a bzw. H_a') und nicht an der durch α -Silyl-Effekt begünstigten Position (H_b) (**Schema 6**). Der sterisch anspruchsvolle Tbt-Rest schirmt das acidere H-Atom H_b jedoch sterisch so gut ab, dass die sterisch ebenfalls anspruchsvolle Base lediglich an der besser zugänglichen Position angreifen kann und nach der sich anschließenden intramolekularen Substitutionsreaktion ausschließlich zur Bildung des 7-Silanorbornadiens **15** führt.



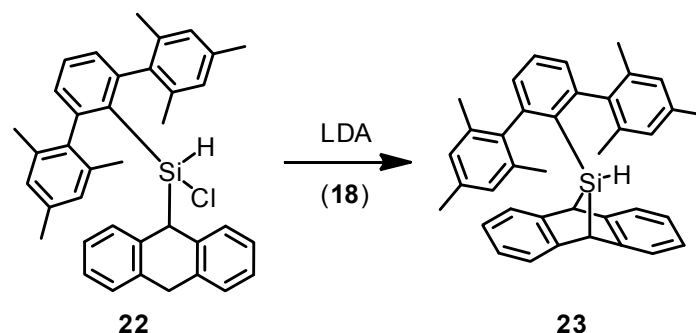
Schema 6 Übersicht der Reaktionsmöglichkeiten des Silylchlorids **16** durch Deprotonierung.

Trotz des sterisch anspruchsvollen Tbt-Substituenten führt die Bestrahlung des 7-Silanorbornadiens **15** nicht zur Bildung eines stabilen Hydridosilylens (**19**), sondern es kann lediglich in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als [1+4]-Cycloaddukt **20** isoliert werden (**Schema 7**). Als zusätzliche Fragmentierungsprodukte entstehen Anthracen **21** und das Photodimer des Anthracens (**21**)₂.



Schema 7 Bestrahlung des 7-Silanorbornadiens **15** zur Generierung des intermediären Hydrosilylens **19** und Bildung des Cycloaddukts **20**.

In der vorangegangenen Diplomarbeit sollte ein 1,3-Diphenylphenyl(= Ter)-substituiertes 7-Hydrido-7-silanorbornadien als Precursorverbindung für die Ionisierung zum 7-Silanorbornadienylkation synthetisiert werden (siehe **1.2.3.1**).^[18] In diesem Zusammenhang wurde die Methode von Tokitoh eingehender untersucht und es bestätigte sich, dass ein sterisch anspruchsvoller Substituent die Voraussetzung für die Bildung eines entsprechenden 7-Hydrido-7-silanorbornadiens ist. Die Dehydrochlorierung des terphenylsubstituierten Silylchlorids **22** führte durch Deprotonierung mit LDA (**18**) unter den Tokitoh'schen Bedingungen zur Bildung des ersten terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **23** (**Schema 8**).



Schema 8 **Synthese des terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens 23.**

Durch die Bildung von Nebenprodukten konnte das leicht verunreinigte 7-Silanorbornadien **23** jedoch nur in einer Ausbeute von 51.8 % (d. Th.) isoliert werden. Es zeigte alle charakteristischen Eigenschaften eines 7-Silanorbornadiens wie die Entschirmung des Siliciumatoms ($\delta^{29}\text{Si} = 31.6$ ppm) und die langen Si-C(Brückenkopf)-Bindungslängen und den spitzen C-Si-C-Winkel (siehe **Abbildung 1**).^[5]

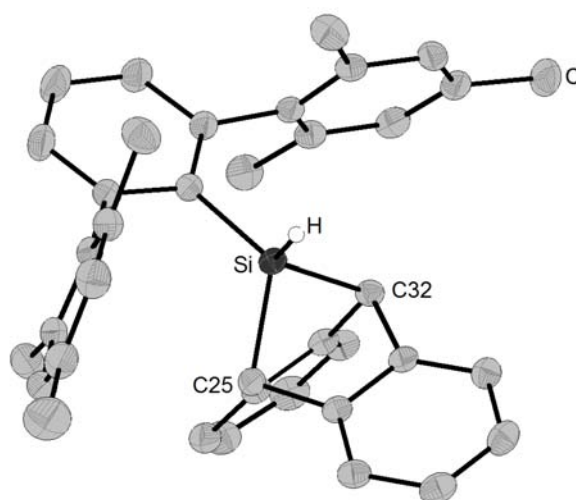
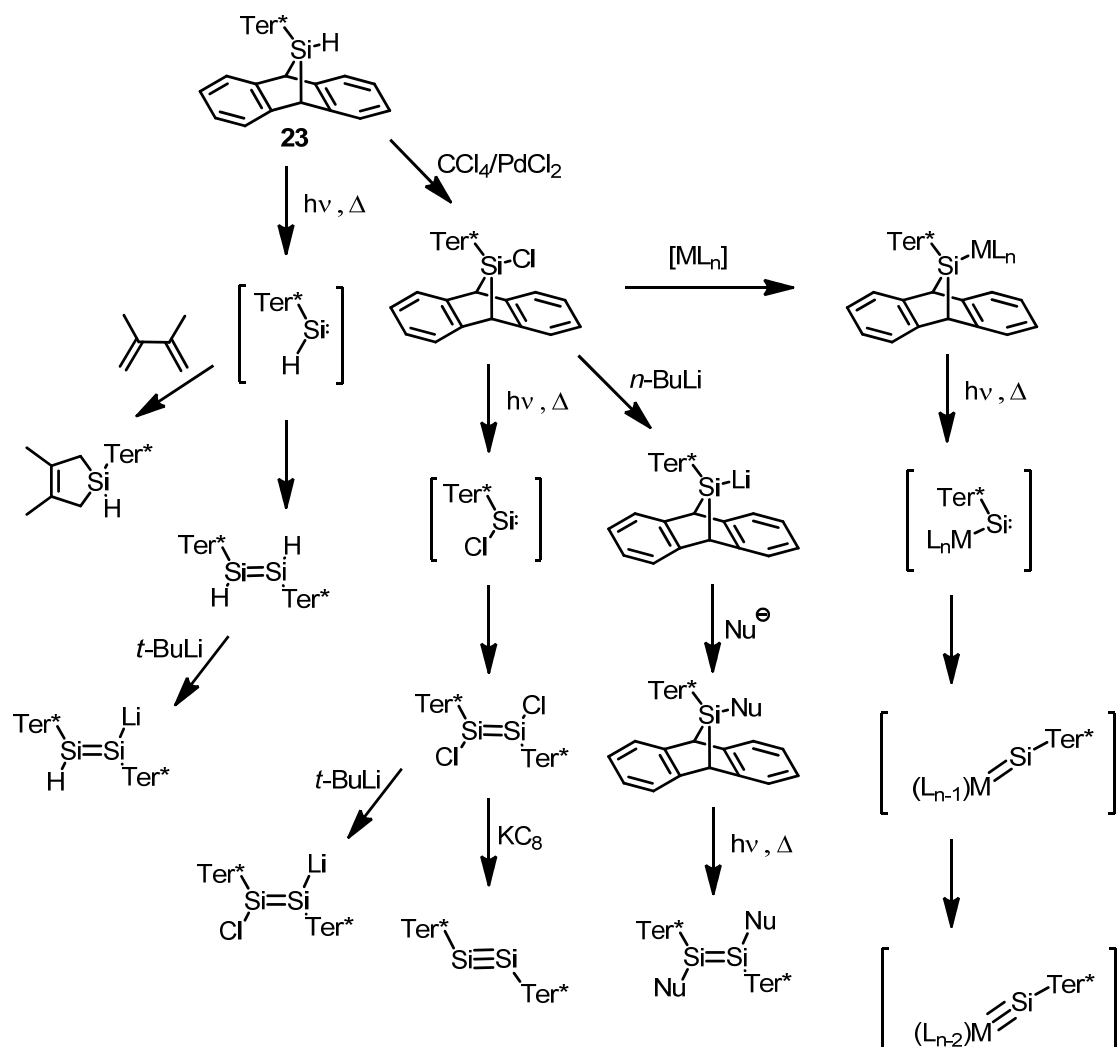


Abbildung 1 **Molekülstruktur des 7-Silanorbornadiens 23 im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das Si-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen r und der Bindungswinkel α : $r(\text{SiC}25) = 192.60(15)$ pm und $r(\text{SiC}32) = 192.74(12)$ pm; $\alpha(\text{C}25\text{SiC}32) = 81.362(57)^\circ$.**

Die Folgechemie, die sich ausgehend von dem terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadien **23** bzw. durch Funktionalisierungen eröffnet, ist im **Schema 9** gezeigt. Neben der Darstellung von Silylenen, Disilenen, Disilinen und der Funktionalisierung der Si-H-Bindung zur Darstellung neuer 7-Silanorbornadiene ist

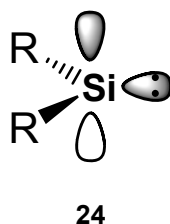
auch der Zugang zu Übergangsmetallverbindungen möglich, die unter Bildung von Silyliden- und Silylidin-Komplexen zu Metall-Silicium-Mehrfachbindungen führen können.



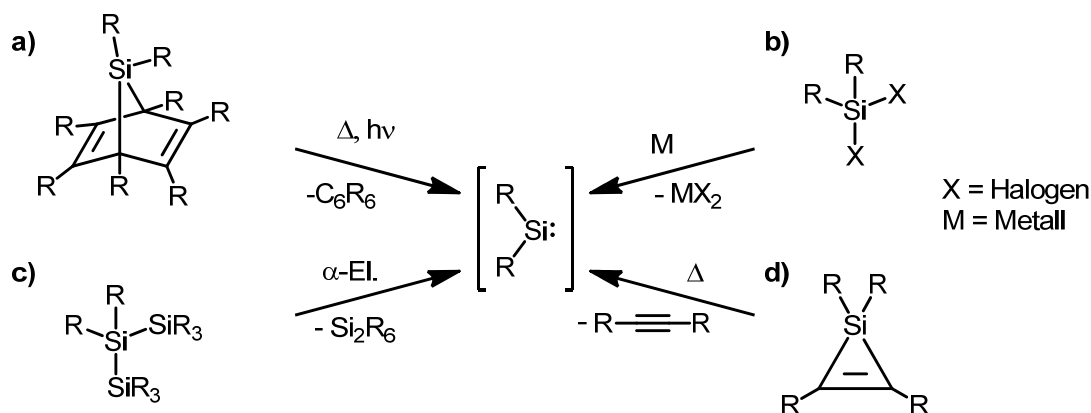
Schema 9 Mögliche Folgechemie der terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene, hier gezeigt am Beispiel des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **23**.

1.2 Niederkoordinierte Verbindungen des Siliciums

1.2.1 Silylene



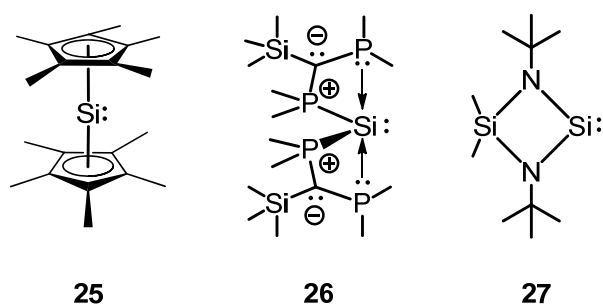
Bei den Silylenen $R_2Si:$ (**24**) handelt es sich um die Siliciumanaloga der Carbene $R_2C:$, die aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität wichtige Verbindungen der Organosiliciumchemie sind. Bei den Silylenen $R_2Si:$ (**24**) liegt das Siliciumatom in der Oxidationsstufe +II vor. Es besitzt ein freies Elektronenpaar und ein formal unbesetztes 3p-Orbital. Anders als beim Kohlenstoffanalogon liegt das Silylen in der Regel im Singulettgrundzustand vor. Die hohe Reaktivität der Silicium(II)-Verbindungen macht gerade die Isolierung von Silylenen **24** mit kleinen Substituenten R schwierig. In den meisten Fällen werden sie daher in situ generiert und direkt umgesetzt. Auf die Bedeutung der 7-Silanorbornadiene als hervorragende Silylenquelle wurde bereits eingegangen (siehe **1.1**). Zudem gibt es zahlreiche Möglichkeiten durch Photolyse oder Thermolyse, Reduktion von Dihalosilanen oder α -Eliminierungsreaktionen Silylene darzustellen, die im **Schema 10** allgemein dargestellt sind. In den meisten Fällen sind die sich ergebenden Silylene jedoch bei Raumtemperatur nicht stabil.



Schema 10 Möglichkeiten zur Darstellung von Silylenen $R_2Si:$; a) und d) α -Eliminierungen aus cyclischen Vorläuferverbindungen, b) metallinduzierte Enthalogenerung, c) α -Eliminierungen aus silylsubstituierten Silanen.

Die typischen Reaktionen der Silylene sind Addition an π -Bindungen, Insertionen in σ -Bindungen und Dimerisierungsreaktionen zu Disilenen.

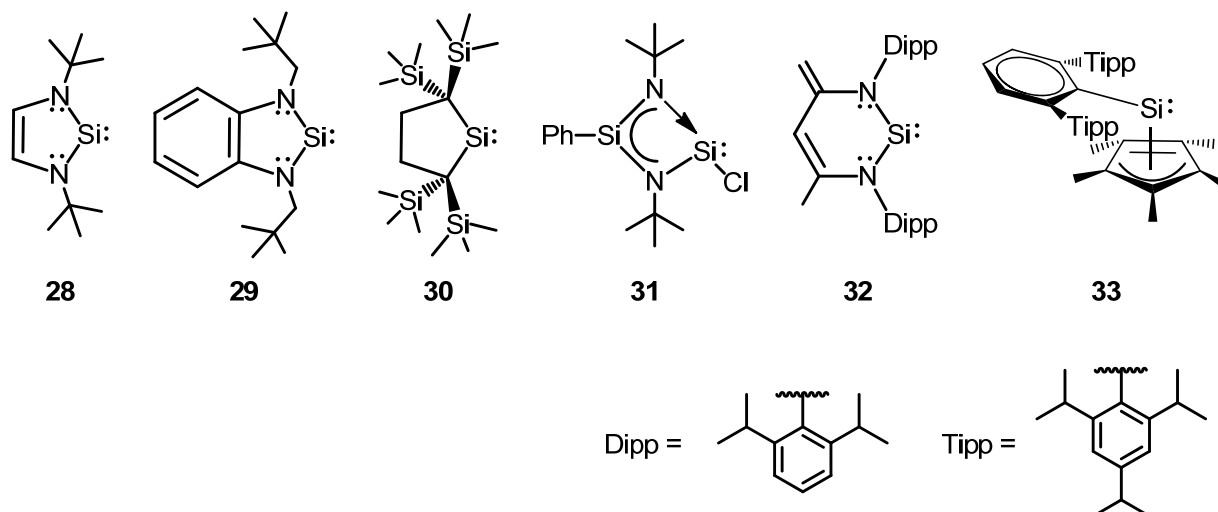
Jutzi und Mitarbeiter berichteten 1986 von der Synthese der ersten bei Raumtemperatur stabilen Silicium(II)-Verbindung, dem Decamethylsilicocen (**25**). Allerdings handelt es sich dabei um eine Sandwich-Verbindung, die die Koordinationszahl typischer Silylene mit $\text{CoN} = 2$ deutlich überschreitet.^[19] Durch Reduktion von Hexachlordisilan in Gegenwart von Lithiumdiphosphinomethanid ist es Karsch und Mitarbeitern 1990 gelungen, die vierfach koordinierte monomere Si(II)-Verbindung **26** durch intramolekulare Koordination der Phosphinomethanid-Liganden zu stabilisieren (Chelateffekt).^[20] Ein zweifach koordiniertes Bis(amino)silylen **27** konnte 1992 von der Gruppe um Veith spektroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings ist die Verbindung **27** in einer Argon-Matrix nur bis 77 K stabil.^[21]



Die ersten stabilen und isolierbaren Silylene **28** und **29** wurden von Denk und West (1994) bzw. von Gehrhus und Lappert (1995) dargestellt.^[22, 23] Im Falle der zu den N-heterocyclischen Carbenen analogen N-heterocyclischen Silylenen wird durch den +M-Effekt der Stickstoffatome die Lewis-Acidität der Silylene erniedrigt. Im Falle des gesättigten cyclischen Silylens **30** von Kira erfolgt die Stabilisierung der Silicium(II)-Verbindung durch die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen, die das reaktive Siliciumzentrum abschirmen. In Lösung findet zwar bei Raumtemperatur langsam eine Isomerisierung durch 1,2-Silylmigration statt, bei 0 °C ist es jedoch in festem Zustand lagerfähig. Dieses Silylen hält übrigens bis heute den Rekord bzgl. der Tieffeldverschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz mit $\delta^{29}\text{Si} = 567.4 \text{ ppm}$.^[24]

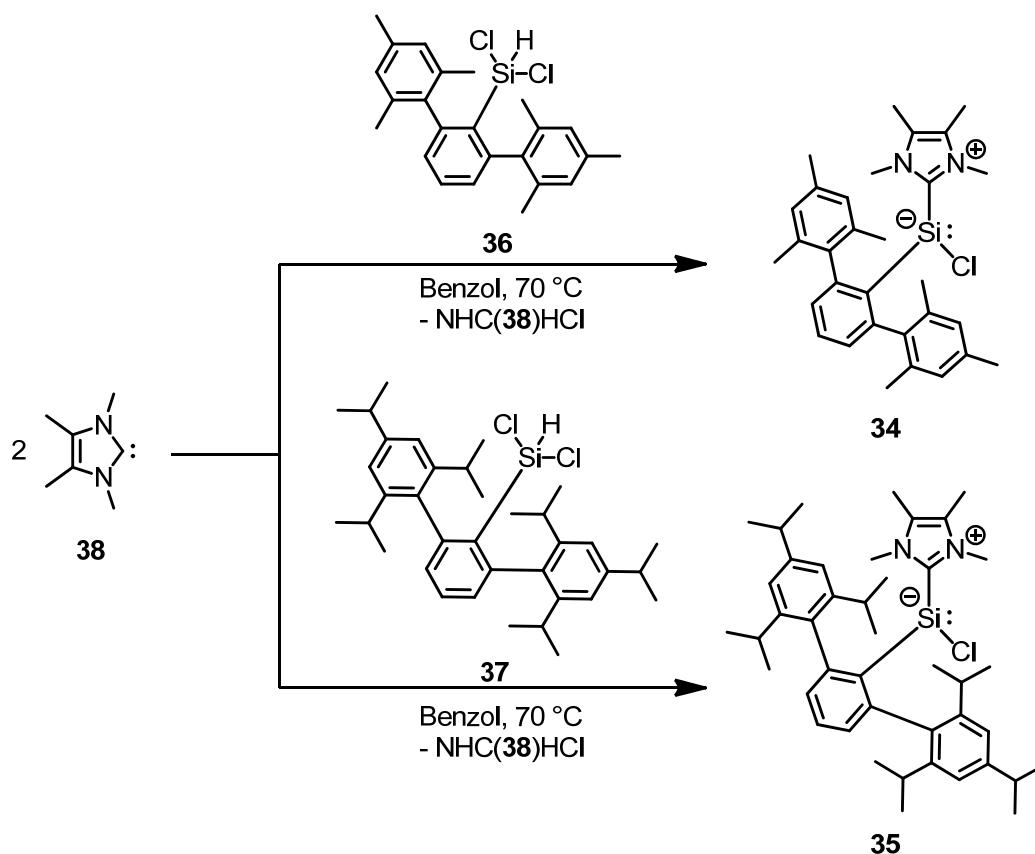
Roesky und Mitarbeiter konnten 2006 über die Synthese des bei Raumtemperatur stabilen monomeren Chlor-funktionalisierten und donorstabilisierten Silylens **31** berichten.^[25] Ein weiteres donorstabilisiertes Silylen **32**, welches als Precursorverbindung ebenfalls eine Reihe interessanter Reaktionen nach sich zog

(siehe auch **1.3.3**), konnte unter der Verwendung des β -Diketiminat-Liganden von Driess und Mitarbeitern vorgestellt werden.^[26] Diarylsubstituierte Silylene wie das Dimesitylsilylen^[27] und sogar das Di(triisopropylphenyl)silylen^[28] sind nur bis 77 K stabil. Im Jahre 2009 gelang es Jutzi und Mitarbeitern allerdings das bei Raumtemperatur stabile terphenyl- und η^3 -Cp*-substituierte Silylen **33** darzustellen.^[29]



Hinsichtlich der Synthesechemie sind funktionalisierte Silylene bedeutungsvoll, denn diese eröffnen synthetisch vielfältige Möglichkeiten. Besonders interessant sind die erst kürzlich von Filippou und Mitarbeitern vorgestellten N-heterocyclisch-Carben(NHC)-stabilisierten Chlorsilylene **34** und **35** (siehe **Schema 11**).^[30]

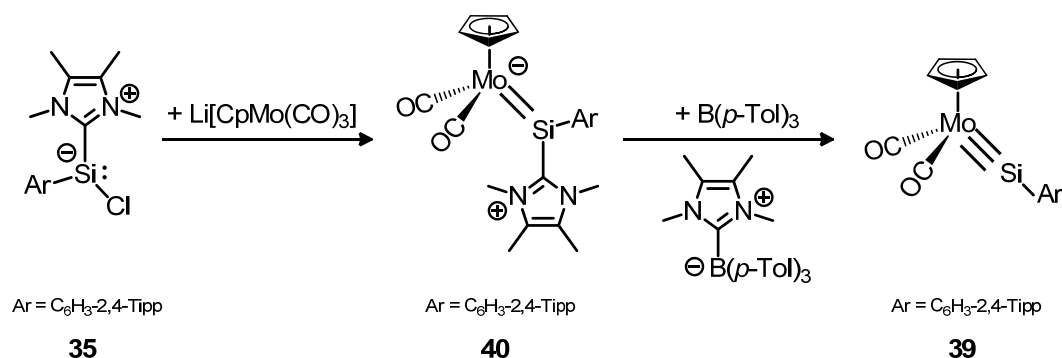
Durch Dehydrochlorierung, ausgehend vom terphenylsubstituierten Dichlorsilan **36** bzw. **37** mit dem N-heterocyclischen Carben 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**38**), konnten die bei Raumtemperatur stabilen Silylene **34** und **35** nahezu quantitativ dargestellt werden. Das Silylen **34** zeigt allerdings bereits nach 24 Stunden in Benzol bei Raumtemperatur erste Zersetzungserscheinungen, hingegen kann das Silylen **35** mindestens 120 Stunden in Benzol problemlos gelagert werden.



Schema 11 Dehydrochlorierungsreaktion des terphenylsubstituierten Dichlorsilans **36** bzw. **37** mit zwei Äquivalenten NHC **38** zum NHC-stabilisierten Chlorsilylen **34** bzw. **35**.

Die Synthese dieser hoch reaktiven Silicium(II)-Verbindungen ist ein enormer Fortschritt, denn im Allgemeinen wurden die halogensubstituierten Organosilylene in situ durch Thermolyse oder Photolyse aus Halogendisilanen, Halotrisilanen oder 7-Silanorbornadienen^[9] (siehe auch **1.1**) generiert und direkt umgesetzt. Anorganische dihalogensubstituierte Siliciumverbindungen der Form NHC-SiX₂ (mit X = Br, Cl) konnten zudem bereits von Filippou^[31] bzw. von Roesky und Stalke^[32] erfolgreich synthetisiert werden. Die bedeutsamen Fortschritte auf diesem Gebiet zeigt die Stärke der NHCs zur Stabilisierung niedervalenter Organoelementverbindungen^[33], insbesondere auch von Siliciumzentren mit niedrigen Oxidationszahlen.^[34, 35]

Das synthetische Potential dieser Verbindungen wird eindrucksvoll durch die Umsetzung des NHC-Chlorsilylenkomplexes **35** zum ersten Molybdän-Silylidin-Komplex **39** aufgezeigt (**Schema 12**).^[36, 37]

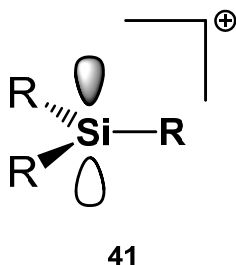


**Schema 12 Synthese des Molybdän-Silylidyne-Komplexes 39
ausgehend vom Silylen-Carben-Komplex 35.**

Der entscheidende Reaktionsschritt nach der Salzeliminierung zum vorläufigen basenstabilisierten Silylen-Komplex **40** ist der Bindungsbruch der Si-C(NHC)-Bindung durch Tris-*p*-tolylboran. Die Molekülstruktur des Molybdän-Silylidyne-Komplexes **39** weist eine sehr kurze Mo-Si-Bindung von $r(\text{SiMo}) = 222.4 \text{ pm}$ und bestätigt damit das Vorliegen der ersten Mo-Si-Dreifachbindung. Zudem erwähnenswert ist die mit $\alpha(\text{MoSiC}(\text{Ar})) = 173.5^\circ$ beinahe lineare Anordnung des mehrfach gebundenen Siliciumatoms. Durch die Synthese des Molybdän-Silylidyne-Komplexes **39** ist nicht nur ein schöner Übergang in die Metallkomplexchemie gelungen, sondern zudem ein beispielloser Zugang zu weiteren anionischen Silylidyne-Komplexen und dianionischen Silylkomplexen erreicht worden.^[38]

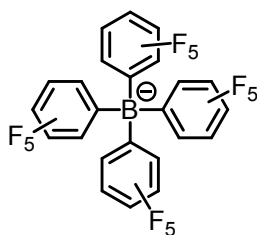
1.3 Niederkoordinierte kationische Verbindungen des Siliciums

1.3.1 Silyliumionen

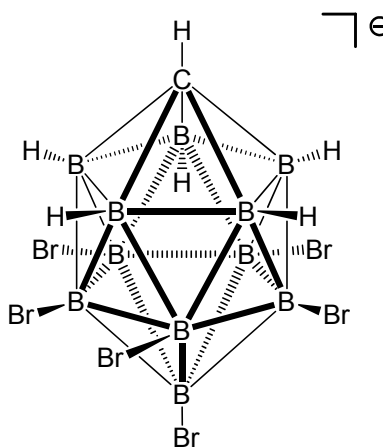


Für gewöhnlich liegt das Siliciumatom wie auch das Kohlenstoffatom tetravalent vor. Da das Siliciumatom im Vergleich zum Kohlenstoffatom elektropositiver, besser polarisierbar und größer ist, sollte es daher eigentlich leichter sein die trivalenten kationischen Silyliumionen R_3Si^+ (**41**) zu isolieren.

Auf Grund der hohen Elektrophilie des Siliciumatoms ist dies aber nicht der Fall. Neben der kinetischen Stabilisierung der reaktiven 6-Valenzelektronenspezies durch sterisch anspruchsvolle Substituenten können elektronendonierende Substituenten die Elektrophilie am Siliciumatom abschwächen und somit ebenfalls zur Stabilisierung beitragen. Desweiteren müssen bei der Darstellung schwach nucleophile Reaktionsbedingungen wie nichtkoordinierende Lösungsmittel und wenig nucleophile Anionen gewählt werden. Als Anion der Wahl hat sich hinsichtlich der NMR-spektroskopischen Untersuchung das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) (**42**) bewährt. Allerdings besitzt es auf Grund der hohen Symmetrie des Moleküls sowie der Perfluorierung schlechte Kristallisationseigenschaften, sodass sich die Carboranatanionen, wie bspw. das $[\text{CHB}_{10}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ -Anion (**43**), für die Kristallisation der Silyliumionen empfehlen.^[39]



42



43

Die ^{29}Si NMR-Spektroskopie ist in hervorragender Weise geeignet, eine mögliche Wechselwirkung des freien Silyliumions R_3Si^+ mit donierenden Lösungsmitteln sowie mit dem Anion auszuschließen. Wechselwirkungen kommen praktisch einer teilweisen Erhöhung der Koordinationszahl gleich und es kommt zu einer Hochfeldverschiebung. Bei der Ausbildung von Donor-Akzeptor-Komplexen durch Reaktion mit Donorlösungsmitteln, wie bspw. beim Nitriliumion **44**^[40], ist dieser Effekt wesentlich ausgeprägter als es bei der Bildung entsprechender Areniumionen^[41], **45** bzw. **46**, der Fall ist (siehe **Abbildung 2**).

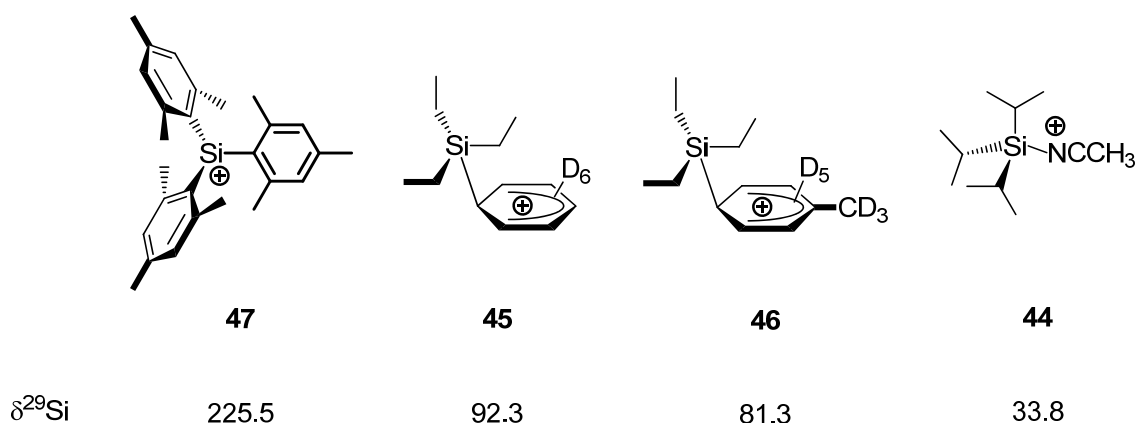
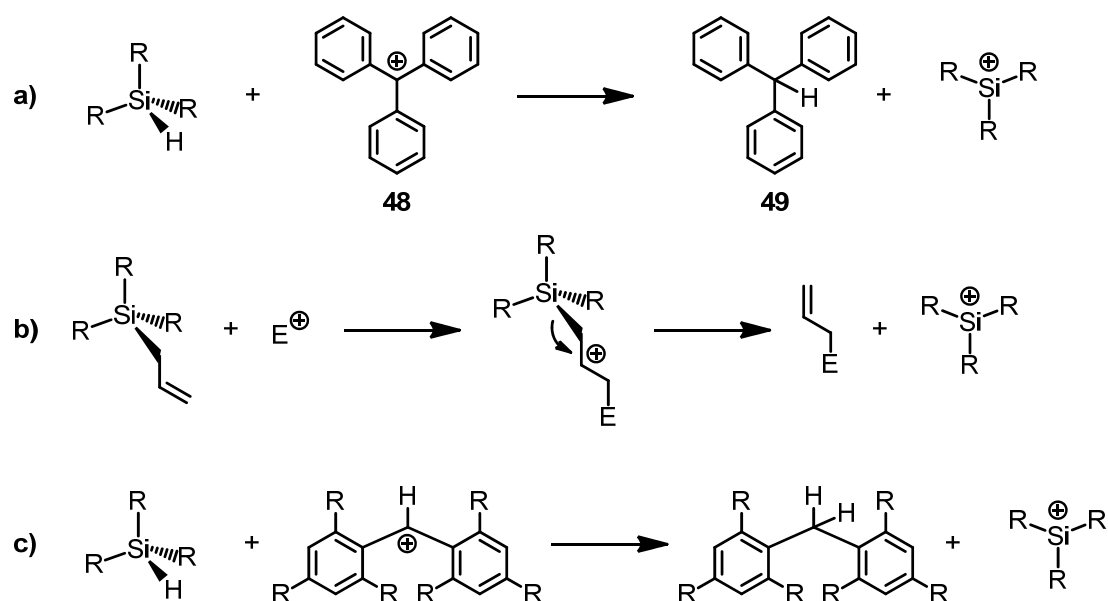


Abbildung 2 Vergleich der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungswerte freier, π -koordinierter und durch freie Elektronenpaare komplexierter Silyliumionen.

Bei dem Trimesitylsilyliumion (**47**) handelt es sich um das erste freie Silyliumion mit der charakteristischen Tieffeldverschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 225.5$ ppm das 1997 von Lambert und Zhao synthetisiert wurde.^[42] Im Jahre 2002 gelang es dann Reed und Mitarbeitern durch die Kristallisation des Carboranatsalzes des Silyliumions **47** das Vorliegen als freies Silylkation endgültig zu bestätigen.^[39]

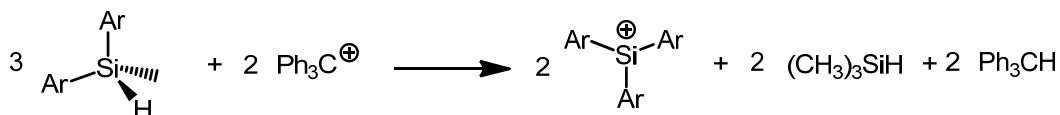
Der Zugang zu den trivalenten Silyliumionen wird über Hydridtransferreaktionen der entsprechenden Silane realisiert (**Schema 13**). Die gängigste Hydridtransferreaktion hat sich in Anlehnung an die klassische Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion aus der Kohlenstoffchemie entwickelt.^[43, 44] Durch die höhere Bindungsstärke der C-H-Bindung gegenüber der Si-H-Bindung wirkt das Triphenylmethylium (Tritylkation, **48**) als Hydridakzeptor unter Bildung von Triphenylmethan (**49**) und des entsprechenden Silyliumions R_3Si^+ . Das Triphenylmethan (**49**) verhält sich gegenüber den gebildeten Silyliumionen inert und kann durch Waschen leicht entfernt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass sie bei sterisch anspruchsvolleren Silanen versagt, da der Angriff des ebenfalls sterisch anspruchsvollen Tritylkations (**48**) zu stark gehindert ist. Demnach konnte das Trimesitylsilylium (**47**) auch nur durch eine modifizierte Reaktionsführung realisiert werden. Durch die Einführung einer Allylgruppe in das Silan, die wie eine Reißleine aus der Peripherie des Moleküls ragt, kann das Elektrophil leichter angreifen und es kommt zur Bildung eines β -silyl-stabilisierten Carbokations, siehe b) im **Schema 13**. Die Kohlenstoff-Siliciumbindung wird durch Hyperkonjugation mit diesem geschwächt und zerfällt in das Silyliumion und eine entsprechende Allylverbindung. Diese geschickte Methode ist unter dem Begriff

Allylfragmentierungsreaktion bekannt und führte neben der Isolierung des Trimesitylsilyliumions (**47**) auch zur Isolierung des zweiten freien Silyliumions, dem Tridurylsilyliumion^[45] ($\delta^{29}\text{Si} = 226.8 \text{ ppm}$). Die Allylfragmentierungsreaktion bietet sich ebenfalls an, wenn eine über die klassische Methode sehr langsam ablaufende Hydridtransferreaktion vorliegt. Bei sehr langsamen Hydridtransferreaktionen besteht grundsätzlich die Gefahr, dass sich die hoch reaktiven Silyliumionen wieder zersetzen, bevor das Silan vollständig umgesetzt wurde. Eine weitere Möglichkeit, die einen schnellen Hydridtransfer gewährleistet, ist die Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen Carbokationen, bspw. den Diarylcarbeniumionen. Diese interessante Alternative wurde von Duttwyler bei der Darstellung von terphenylsubstituierten Dialkylsilyliumionen bereits erfolgreich angewendet.^[46]



Schema 13 Übersicht der verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten von R_3Si^+ ;
 a) klassische Hydridtransferreaktion von Silanen R_3SiH mit Tritylkation **48** unter Bildung von Triphenylmethan **49**, b) Allylfragmentierungsreaktion mit dem Elektrophil E^+ [$(\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{Ph}_2)^+$],
 c) Hydridtransferreaktion von Silanen mit Diarylcarbeniumionen.

Ein weiterer und präparativ sehr einfacher Zugang zu sterisch anspruchsvollen Triarylsilyliumionen wurde erst kürzlich von unserer Gruppe aufgezeigt.^[47] Die Umsetzungen von Diarylmethylsilanen mit Tritylkation (**48**) führten zu intermolekularen alkyl-aryl-Austauschreaktionen, wodurch es zur selektiven Bildung von Triarylsilyliumionen (Ar_3Si^+) kam (**Schema 14**).



Schema 14 **Synthese von Triarylsilyliumionen ausgehend von Diarylmethylsilanen**
mit Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl- (Mes), 2,6-Dimethylphenyl- (Xylyl),
2,4,6-Triisopropylphenyl- (Tipp), 2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl- (Pemp).

Somit ist es gelungen neben den zwei Silyliumionen von Lambert weitere freie Silyliumionen darzustellen. Die charakteristischen ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen liegen mit $\delta^{29}\text{Si} = 216.2\text{-}229.8$ ppm im erwarteten Bereich.

1.3.2 Das Terphenylsystem und terphenylsubstituierte Silylkationen

Das sterisch sehr anspruchsvolle 1,3-Diarylphenyl(= Ter)-system hat sich nicht nur in der Organosiliciumchemie bei der Stabilisierung niederkoordinierter Verbindungen bereits mehrfach ausgezeichnet. Durch die Synthesen der *m*-Diarylphenylhalogenide nach Hart^[48, 49] sind die Terphenylsysteme einfach zugänglich und werden gerade bei der Forderung nach sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten häufig verwendet. Insbesondere die zahlreichen Syntheserfolge der Arbeitsgruppe Power sind auf die besondere Eigenschaft des *m*-Terphenylsubstituenten zurückzuführen.^[50, 51]

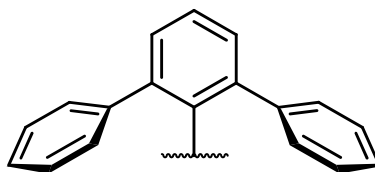
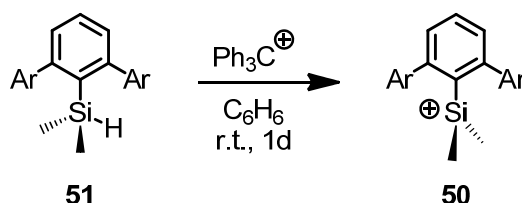


Abbildung 3 **1,3-Diphenylphenyl als einfachstes *m*-Terphenylsystem: die flankierenden Phenylgruppen sind senkrecht zum zentralen Phenylring angeordnet.**

Wie die **Abbildung 3** zeigt, stehen die flankierenden Arylreste des Terphenylsystems senkrecht zum zentralen Phenylring. Diese Anordnung führt dazu, dass ein an dem *ipso*-C-Atom gebundenes Atom besonders gut sterisch abgeschirmt wird. Außerdem besitzt der Terphenylsubstituent besondere elektronische Eigenschaften. Durch die flankierenden Arylsubstituenten kommt es zur intramolekularen π -Koordination. Im Falle der Silylkationen wird Elektronendichte in das leere 3p-Orbital des Siliciumatoms doniert und somit die Elektrophilie des

Siliciumatoms abgeschwächt. Dass die Lewis-Acidität des Siliciumatoms durch die Variation der flankierenden Arylreste gesteuert werden kann, haben Siegel und Mitarbeiter eindrucksvoll gezeigt.^[52, 53] Mit den 2,6-Diarylphenylsilyliumionen **50** konnten sie eine neue Klasse intramolekular stabilisierter Silyliumionen darstellen (**Schema 15**).



Schema 15 Synthese der terphenylsubstituierten Silyliumionen **50** durch Hydridtransferreaktionen aus den entsprechenden Silanen **51**.

Durch die intramolekulare π -Koordination liegt die ^{29}Si NMR-Resonanz der terphenylsubstituierten Silyliumionen im Bereich der Aren-kordinierten Silyliumionen. Bei der Bestimmung der Konformation der Silyliumionen stimmten die quantenmechanischen Berechnungen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Durch die bevorzugte Wechselwirkung des Siliciumatoms mit einem *ortho*-Kohlenstoffatom eines flankierenden Arylrestes nehmen die Silyliumionen eine Konformation mit C_1 -Symmetrie ein, siehe bspw. das Dimethylsilyliumion **52** in der **Abbildung 4**.^[52, 46]

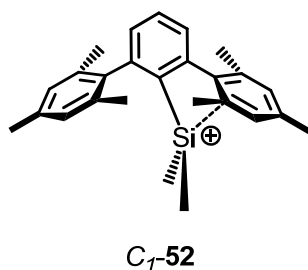
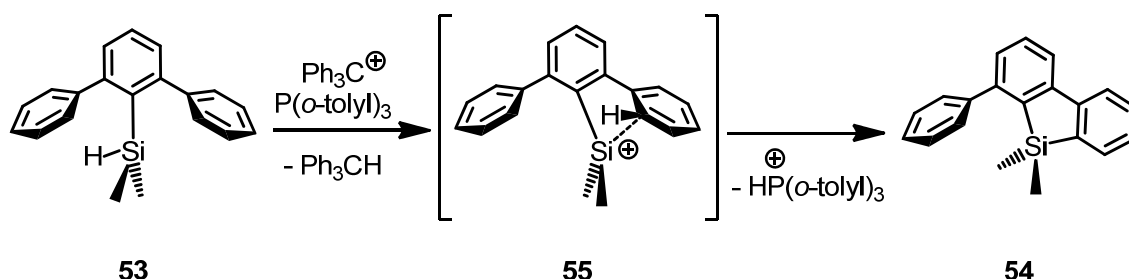


Abbildung 4 Darstellung der vorliegenden Konformation mit C_1 -Symmetrie des Dimethylsilyliumions **52**.

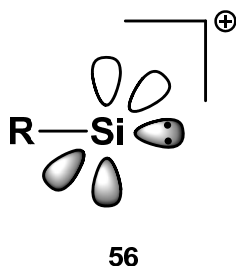
Ein interessantes Beispiel ist die Hydridtransferreaktion des 1,3-Diphenylphenyldimethylsilans (**53**), welche in Gegenwart des sterisch anspruchsvollen Tri(*o*-tolyl)phosphans zum Silafluoren **54** führt (siehe **Schema 16**). Es handelt sich dabei um ein seltenes Beispiel einer Sila-Friedel-Crafts-Reaktion. Wenn keine Base

vorhanden ist, kann das Silyliumion **55** übrigens nicht isoliert werden, sondern es liegt eine Reaktionsmischung vor, in der kein ^{29}Si NMR-Signal detektiert werden kann.^[46]



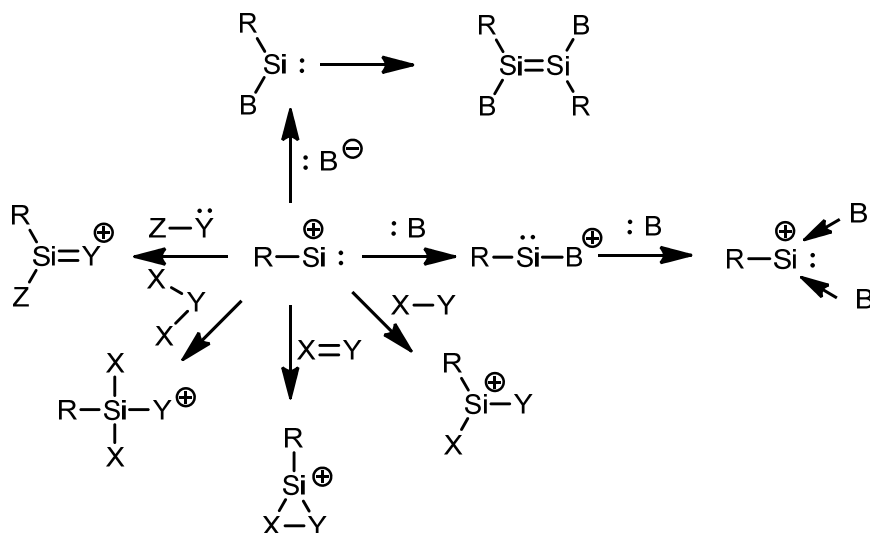
Schema 16 **Synthese des Silafluorens 54 durch Hydridtransferreaktion des Silans 53 mit**
Tritylkation in Gegenwart von P(*o*-tolyl)₃.

1.3.3 Silyliumylidene



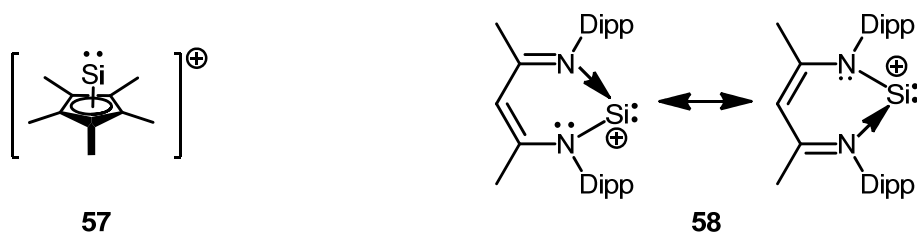
Bei den Silyliumylidenen RSi^+ **56** handelt es sich um monokoordinierte kationische Vier-Valenzelektronenverbindungen. Das Siliciumatom in der Oxidationsstufe +II besitzt eine positive Ladung, ein freies Elektronenpaar und zudem zwei unbesetzte 3p-Orbitale. Auf Grund des Redoxverhaltens des Siliciumatoms mit der bevorzugten Oxidationsstufe +IV, bspw. in Silyliumionen, ist die Isolierung der hoch reaktiven Silyliumylidene eine echte Herausforderung. Die Darstellung von Silyliumylidenen kann nur über die geeignete Wahl des Substituenten erfolgen, der die reaktiven Verbindungen durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste kinetisch und/oder durch elektronendonierende Substituenten thermodynamisch stabilisiert. Zudem müssen die Synthesebedingungen wie bei Silyliumionen ebenfalls schwach nucleophil sein und die Verwendung wenig nucleophiler Anionen ist die Grundvoraussetzung. Die Darstellung von Silyliumylidenen ist jedoch nicht nur eine präparative Herausforderung, sondern sie

verspricht auf Grund der hohen Elektrophilie des Siliciumatoms ein enormes Synthesepotential. Als Precursorverbindungen eröffnen Silyliumylidene einen direkten Zugang zu vielen funktionalisierten Silicium(II)-Verbindungen, deren Zugang aus Silicium(IV)-Verbindungen nicht oder nur schwer möglich ist (siehe **Schema 17**).



Schema 17 Schematische Darstellung des Synthesepotentials der Silyliumylidene RSi^+ .^[54]

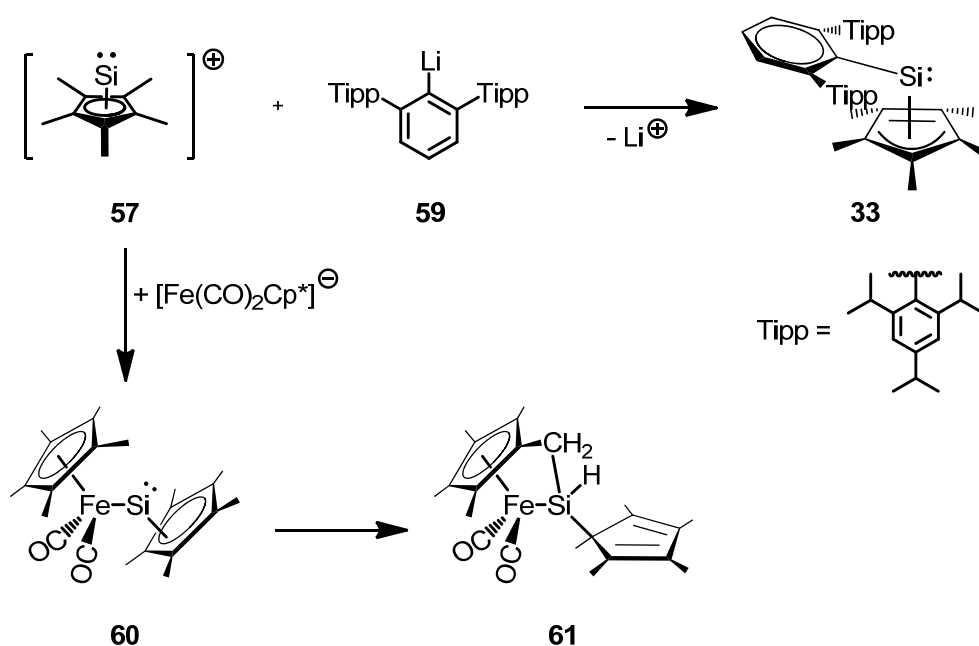
Die kationischen Silicium(II)-Verbindungen des Pentamethylcyclopentadienylsilyliumylidens **57** von Jutzi und Mitarbeitern^[55] sowie das β -Diketiminat-substituierte Silyliumyliden **58** von Driess und Mitarbeitern^[56] konnten ausgehend von den Silylenen **25** und **32** durch Oxidation synthetisiert werden.



Durch die geschickte Wahl der Substituenten war es möglich die Elektrophilie des Siliciumatoms abzuschwächen. Beim nido-Cluster **57** wird die Siliciumverbindung durch den η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl(= Cp^*)-Substituenten elektronisch abgesättigt, d.h., das Siliciumatom liegt in Wirklichkeit nicht monokoordiniert vor. Auch im Falle des mesomeriestabilisierten Silyliumylidens **58** von Driess wird die Elektrophilie des Siliciumatoms durch den +M-Effekt der

benachbarten Stickstoffatome abgeschwächt. Es liegt eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vor, die die Koordinationszahl des Siliciumatoms auf $\text{CoN} = 2$ erhöht.

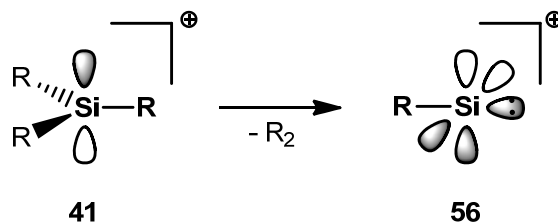
Durch die folgenden zwei Beispiele soll das Synthesepotential des nido-Clusters **57** aufgezeigt werden, der sich chemisch wie ein Silyliumyliden verhält. Das bereits vorgestellte Silylen **33** konnte durch Umsetzung des Silyliumylidens **57** mit der Terphenyllithiumverbindung **59** erhalten werden (siehe **Schema 18**).^[29] Es zeigt das hohe Synthesepotential der Silicium(II)-Verbindung **57** und ist ein weiteres Beispiel für die erfolgreiche Stabilisierung durch den Terphenylsubstituenten. Außerdem konnte durch die Reaktion des nido-Clusters **57** mit dem Pentamethylcyclopentadienyldicarbonylferratanion erstmals eine Eisen-substituierte neutrale Silicium(II)-Verbindung **60** synthetisiert werden.^[57] Diese zeigte durch Lagerung in festem Zustand bei Raumtemperatur allerdings eine Umlagerung zur Silicium(IV)-Verbindung **61**. Hier zeigt sich erneut die für Silylene typische Si-H-Insertionsreaktion (**Schema 18**).



Schema 18 Beispiele für zwei Reaktionen ausgehend vom nido-Cluster **57**.

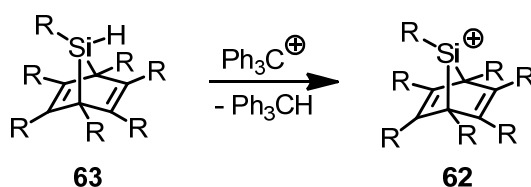
1.3.3.1 7-Silanorbornadienylkationen als Precursoren für Silyliumylidene

Der Zugang zu den Silyliumylidenen **56** soll durch reduktive Eliminierung aus trivalenten Silylkationen **41** der Oxidationsstufe +IV erfolgen (siehe **Schema 19**).



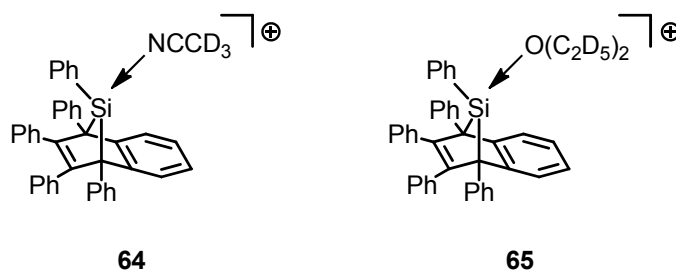
Schema 19 **Synthesestrategie zur Generierung von Silyliumylidenen 56.**

Als besondere trivalente Silylkationen sollen die 7-Silanorbornadienylkationen **62** eingesetzt werden, die durch Hydridtransferreaktionen aus den 7-Hydrido-7-Silanorbornadienen **63** zugänglich sind (**Schema 20**).



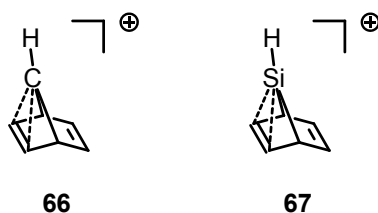
Schema 20 **Generierung der 7-Silanorbornadienylkationen 62 durch Hydridtransferreaktionen aus den 7-Hydrido-7-silanorbornadienen 63.**

Erste Versuche zur Synthese von 7-Silanorbornadienylkationen **62** wurden bereits im Jahre 2001 von Müller und Mitarbeitern durch Hydridtransferreaktionen des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **8** durchgeführt. Allerdings konnten die 7-Silanorbornadienylkationen damals nur als Nitriliumionen **64** bzw. Oxoniumionen **65** nachgewiesen werden.^[8]

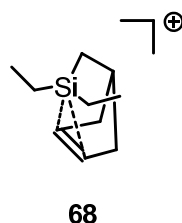


Bei den gespannten bicyclischen 7-Silanorbornadienylkationen **62** handelt es sich um intramolekular stabilisierte Silylkationen. Anders als bei den terphenylsubstituierten Silyliumionen der Siegel-Gruppe resultiert die π -Stabilisierung aus der Wechselwirkung des elektronendefizitären Siliciumatoms mit einer der C-C-

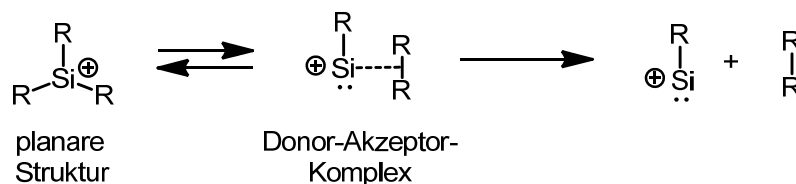
Doppelbindungen des 7-Silanorbornadienylgerüsts. Diese Art der Stabilisierung wird auch als Homoaromatizität bezeichnet. Das 7-Norbornadienylkation (**66**) ist das Kohlenstoffanalogon des 7-Silanorbornadienylkations (**67**). Das Carbokation **66** wurde 1960 erstmals von Winstein und Ordroneau in Lösung näher untersucht.^[58] Die außerordentliche Stabilität dieses nichtklassischen Kations **66** ist ebenfalls eine Folge der vorliegenden intramolekularen π -Stabilisierung. In der Kohlenstoffchemie handelt es sich beim Kation **66** um ein klassisches Beispiel der Homoaromatizität.^[59]



Durch die intramolekulare π -Koordination werden die ^{29}Si NMR-Resonanzen der 7-Silanorbornadienylkationen zu hohem Feld verschoben. Die intramolekulare π -Koordination von Silylkationen wurde erstmals bei Silanorbornylsystemen beobachtet.^[60, 61] Die ^{29}Si NMR-Resonanz des Silanorbornylkations **68** liegt mit $\delta^{29}\text{Si} = 82.7$ ppm im Bereich von Aren-stabilisierten Silyl-Kationen, wobei jede Art von Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel oder dem Anion ausgeschlossen wurde.



Die Silyliumionen R_3Si^+ können neben der klassisch planaren Struktur auch Isomerisierungen zu einem Donor-Akzeptor-Komplex unterliegen (siehe **Schema 21**). Durch die Komplexbildung wird Elektronendichte von der σ -Bindung der R-R-Bindung in das LUMO des R-Si^+ geschoben. Durch Dissoziation dieses Komplexes kommt es zur Bildung von monokoordinierten Silyliumionen RSi^+ und der Bildung von R-R.



Schema 21 **Mögliche Isomerisierung der Silyliumionen R_3Si^+ zum Donor-Akzeptor-Komplex und entsprechende Dissoziation.**

Beim SiH_3^+ weist das globale Minimum der Potentialhyperfläche die klassisch planare Struktur auf.^[54] Bei größeren Substituenten kann sich die Situation jedoch ändern. Isomere Verbindungen des 7-Silanorbornadienylkations **62** sind das Silabenzylkation **69**, das Silatropylium **70** und der entsprechende π -Komplex **71** (siehe **Abbildung 5**). Einzig der Zerfall des π -Komplexes **71** führt zur Bildung des Silyliumylidens **56**. Die formale reduktive Eliminierung des gespannten bicyclischen 7-Silanorbornadienylkations **62** führt also zu einer Isomerisierung, die unter der Abspaltung des sehr stabilen aromatischen Systems zur Bildung des Silyliumylidens **56** führt.

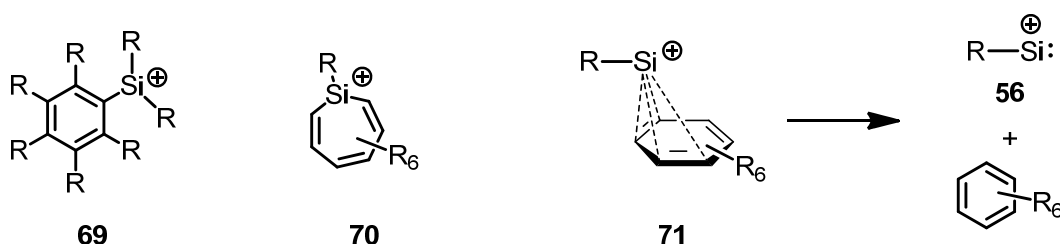
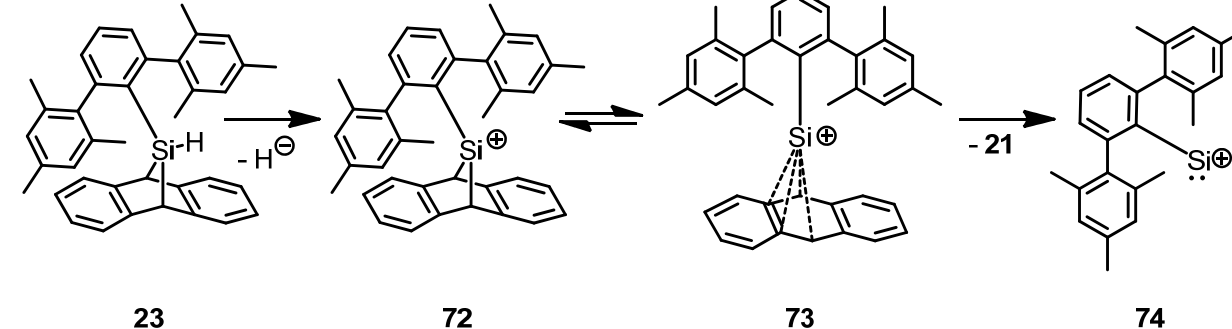


Abbildung 5 **Isomere Verbindungen des 7-Silanorbornadienylkations **62**.**

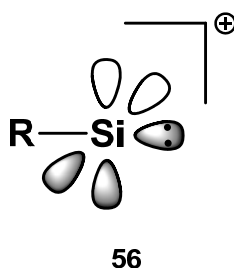
Alle vorangegangenen Beispiele zeigen, dass der Erfolg einer Synthese von der richtigen Wahl des Substituenten abhängt. Im Falle der Silyliumylidene **56** muss ein einziger Substituent das hoch elektrophile Siliciumatom sterisch und/oder elektronisch insoweit stabilisieren, dass es entweder in situ durch geeignete Abfangreagenzien oder im besten Fall sogar bei Raumtemperatur isoliert werden kann. Quantenmechanische Berechnungen sagen voraus, dass der Terphenylsubstituent durchaus geeignet ist, um das Silyliumyliden **56** ausreichend zu stabilisieren.^[62] Ausgehend vom terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadien **23** wird durch Ionisierung das 7-Silanorbornadienylkation **72** zugänglich. Dieses Silylkation ist durch die intramolekulare Wechselwirkung des Siliciumatoms mit der C-C-Doppelbindung und zusätzlich durch den Terphenylsubstituenten stabilisiert.



Schema 22 Mögliche Darstellung des Silyliumylidens **74** durch Ionisierung des 7-Silanorbornadiens **23** und anschließendem Zerfall.

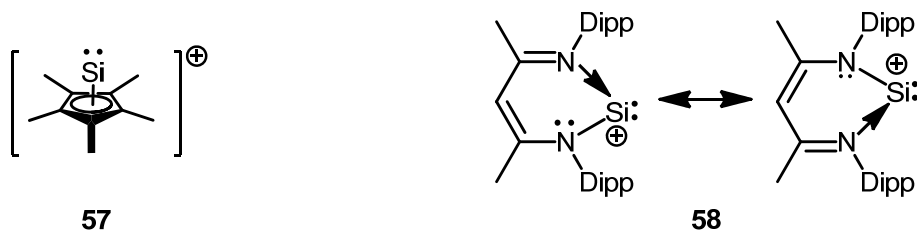
2. Motivation und Zielsetzung

Niedervalente Verbindungen des Siliciums zu synthetisieren und zu charakterisieren ist Gegenstand aktueller Forschung. In der Einleitung wurde bereits eine Auswahl der wichtigsten neueren Forschungsergebnisse diesbezüglich vorgestellt. Dabei ist nicht nur die synthetische Herausforderung, sondern vor allem die sich ergebende Reaktivität dieser Verbindungen im Hinblick auf mögliche Bindungsaktivierungsreaktionen durch Folgereaktionen mit reaktionsträgen Verbindungen hoch interessant. Im Fokus dieser Arbeit steht die Generierung von Silyliumylidenen RSi:^+ **56**.

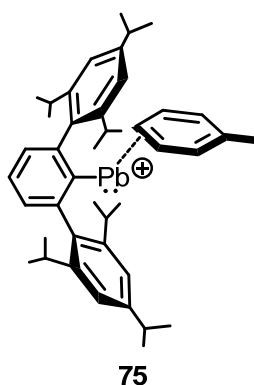


Die hohe Reaktivität dieser monokoordinierten Vier-Valenzelektronen-Spezies macht zwar die Synthese und vor allem die Isolierung extrem schwierig, verspricht aber gleichzeitig ein hohes Synthesepotential (siehe Einleitung, **Schema 17**). Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Synthese eines persistenten Vertreters der monokoordinierten Silyliumylidene **56** ist neben einem hoch stabilisierenden Substituenten R auch die Verwendung wenig nucleophiler Anionen.

Die bereits vorgestellten kationischen Silicium(II)-Verbindungen von Jutzi^[55] (**57**) und Driess^[56] (**58**) genügen der strengen Definition für Silyliumylidene als monokoordinierte Spezies nicht. Die Struktur des nido-Clusters $\text{Cp}^*\text{Si:}^+$ **57** ist durch die η^5 -Koordination des Siliciumatoms elektronisch abgesättigt. Im Falle der Driess'schen Verbindung **58** wird das Siliciumkation durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des β -Diketiminatliganden (Donor-Akzeptor-Wechselwirkung) sowie durch cyclische Konjugation stabilisiert.



Das terphenylsubstituierte Plumbilyumyliden **75**, dargestellt von Power, kann hingegen sehr wohl als ein Blei-Analogon des noch unbekannten Silyliumylidens RSi:^+ **56** angesehen werden. Denn sowohl die ^{207}Pb NMR-chemische Verschiebung als auch der große Abstand zwischen dem Bleiatom sowie dem *para*-Kohlenstoffatom des Toluolmoleküls weisen auf die Monokoordination des Bleiatoms hin.^[63]

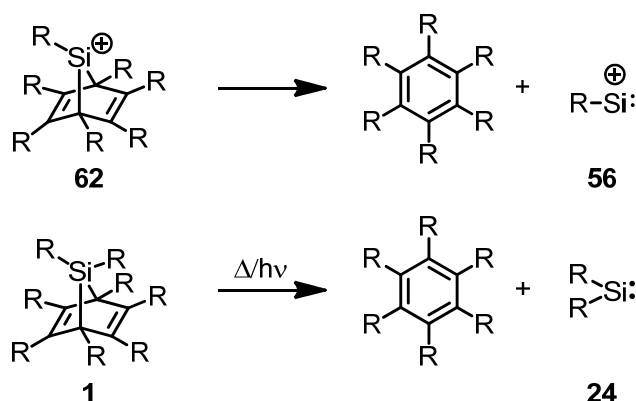


Die generelle Stärke des *m*-Terphenylsystems niedervalente Verbindungen zu stabilisieren, wurde bereits in der Einleitung anhand verschiedener Beispiele aufgezeigt. Es schirmt das reaktive Zentrum nicht nur sterisch gut ab, sondern es vermag es auch durch $\pi_{\text{aryl}}\text{-}\pi$ -Konjugation sowie Wechselwirkungen der flankierenden Phenylringe durch den Raum zudem elektronisch zu stabilisieren. Dass es sich bei dem *m*-Terphenylsystem im Falle der Silyliumylidene RSi:^+ **56** um einen potentiell geeigneten Substituenten R handelt, konnte durch quantenmechanische Berechnungen bereits gezeigt werden.^[62]

Bei den von Jutzi und Driess synthetisierten Kationen **57** bzw. **58** gelang der Zugang zu kationischen Si(II)-Verbindungen durch Protonierung entsprechender neutraler Silicium(II)-Verbindungen, den Silylenen. Der nido-Cluster **57** konnte durch Protonierung des Decamethylsilicocens (**25**) und den anschließenden Zerfall der intermediär gebildeten kationischen Spezies $[(\text{Cp}^*)_2\text{SiH}]^+$ unter Abspaltung von Cp^*H

erhalten werden. Die Driess'sche kationische Verbindung **58** wurde durch die Protonierung des zwitterionischen N-heterocyclischen Silylens **32** (siehe 1.2.1) synthetisiert.

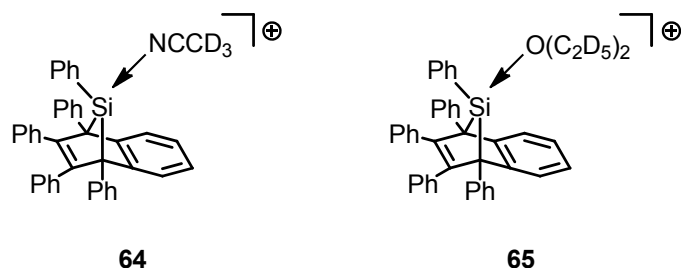
Auch die hier verfolgte Synthesestrategie zur Generierung von monokoordinierten Silyliumylidenen benutzt die reduktive Eliminierung ausgehend von trivalenten Silylkationen der Oxidationsstufe +IV. Bei den trivalenten Silylkationen soll es sich dabei um 7-Silanorbornadienylkationen **62** handeln, die unter Fragmentierung des gespannten bicyclischen Systems zu den Silyliumylidenen $\text{RSi}^+ \text{56}$ führen sollen. Solche Zerfallsreaktionen sind für die 7-Silanorbornadiene **1** gut dokumentiert und führen unter Abspaltung des aromatischen Systems zu Silylenen **24**, die in situ abgefangen werden müssen (**Schema 23**).



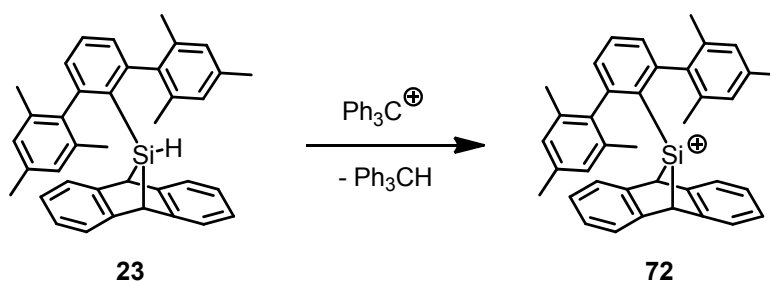
Schema 23 Fragmentierungsreaktion zur Generierung der Si(II)-Verbindungen.

In beiden Fällen ist die Bildung des aromatischen Systems die Triebkraft der Reaktion. Diese Variante der thermischen Silylenerzeugung ist bereits seit den 1960er Jahren bekannt und geht auf Arbeiten von Gilman zurück.^[4] Später zeigte dann Balasubramanian, dass die Silylengenerierung auch photochemisch induziert werden kann.^[7]

Die als Startverbindungen benötigten 7-Silanorbornadienylkationen **62** sind durch Hydridtransferreaktionen aus den entsprechenden 7-Hydrido-7-silanorbornadienen zugänglich. Erste Versuche zur Darstellung der Kationen **62** wurden bereits im Jahre 2001 durchgeführt. Allerdings konnten damals lediglich die entsprechenden Salze der Nitrilium-Ionen **64** bzw. der Oxonium-Ionen **65** erhalten werden.^[8]

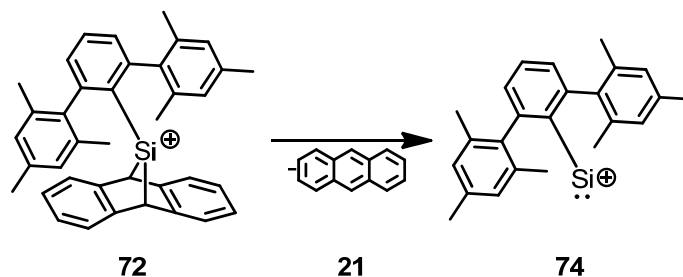


In der vorangegangenen Diplomarbeit ist es gelungen, das erste terphenylsubstituierte 7-Hydrido-7-silanorbornadien **23** darzustellen. Damit wurde die Voraussetzung geschaffen, durch Hydridtransferreaktion ein freies terphenylsubstituiertes 7-Silanorbornadienylkation **72** zu erhalten (**Schema 24**).



Schema 24 Hydridtransferreaktion des Silans **23**.

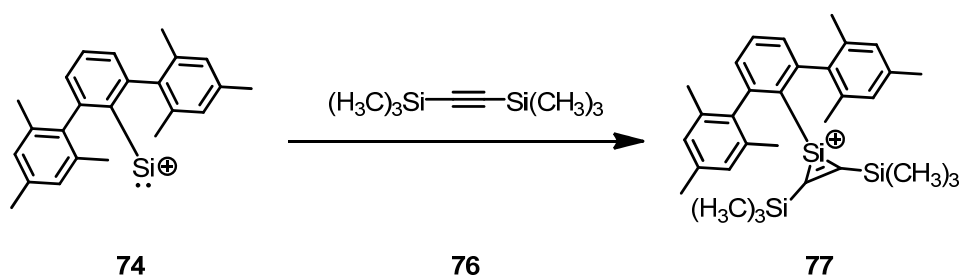
Durch eine sich anschließende Zerfallsreaktion unter Abspaltung von Anthracen (**21**) sollte analog **Schema 23** ein monokoordiniertes terphenylsubstituiertes Silyliumyliden **74** resultieren (**Schema 25**).



Schema 25 Zerfallsreaktion zum Silyliumyliden **74** unter Bildung von Anthracen **21**.

Die Hydridabstraktionsversuche sollten dabei unter Verwendung eines bewährten Hydridakzeptors, des Tritylkations, in Kombination mit dem wenig nucleophilen Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ($[\text{B(C}_6\text{F}_5)_4]^-$) durchgeführt werden.

Da es sich bei dem resultierenden terphenylsubstituierten Silyliumylidenborat **74**[B(C₆F₅)₄] um eine hoch reaktive Verbindung handeln sollte, könnte ein Nachweis durch geeignete Abfangreagenzien erforderlich sein. So könnte es z. Bsp. bei Verwendung des Bis(trimethylsilyl)acetylen (**76**) zur Bildung des wesentlich stabileren potentiell aromatischen Silacyclopropenylkations **77** kommen (siehe **Schema 26**).

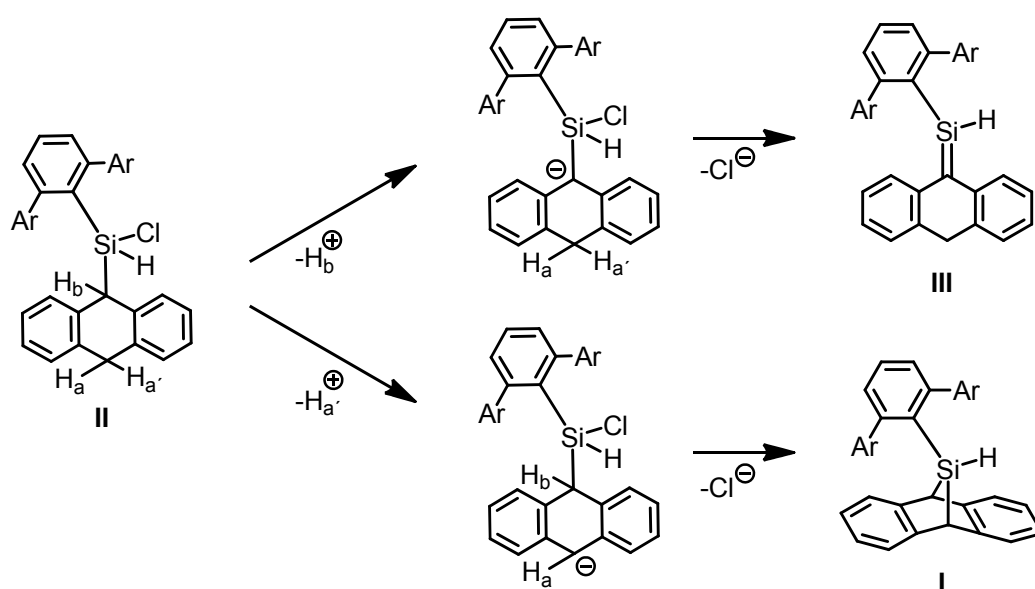


Schema 26 Mögliche Abfangreaktion mit Acetylen **76** zum Cyclopropenylkation **77**.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der 7-Hydrido-7-Ter-silanorbornadiene I

Die Synthese der terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** erfolgte nach der Variante von Tokitoh mittels Lithiumdiisopropylamid (LDA, **18**).^[17] Ein sterisch anspruchsvoller Substituent wie der bei der Synthese von Tokitoh 2007 verwendete Tbt-Rest (Tbt = 2,4,6-Tris[bis-(trimethylsilyl)methyl]phenyl-) ist dabei Voraussetzung für eine erfolgreiche Darstellung. Dieser gewährleistet, dass die ebenfalls notwendige räumlich anspruchsvolle Base LDA nur das sterisch besser zugängliche H-Atom abstrahiert. Das **Schema 27** zeigt dies beispielhaft für die terphenylsubstituierten Chlorsilane **II**. Die Abstraktion des H_b-Atoms ist durch den α-Silyl-Effekt prinzipiell bevorzugt und würde zu den Silenen **III** führen. In Gegenwart eines sterisch anspruchsvollen Substituenten und unter Verwendung einer anspruchsvollen Base sollte aber das sterisch besser zugängliche H_a-Atom bzw. H_a'-Atom abstrahiert werden.

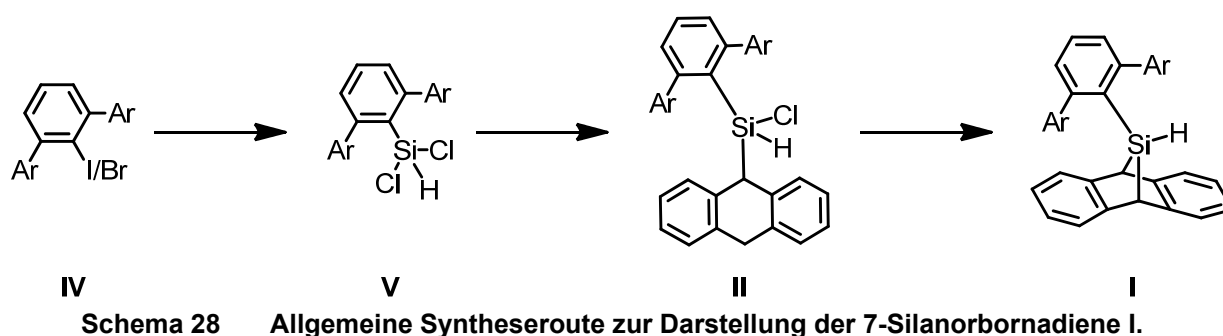


Schema 27 Reaktionsmöglichkeiten via Deprotonierung der Chlorsilane **II**.

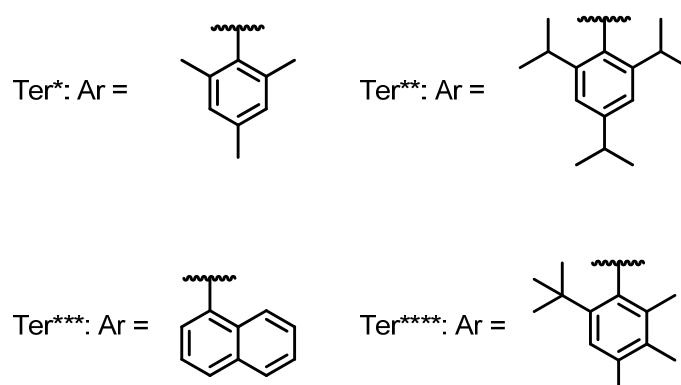
Der Einfluss der Substituenten am Siliciumatom wurde in der vorangegangenen Diplomarbeit untersucht und dabei konnte das erste terphenylsubstituierte 7-Hydrido-7-silanorbornadien (**23**) dargestellt werden.^[18]

In der vermeintlichen Einschränkung der Verwendung sperriger Substituenten am Siliciumatom liegt die Stärke der Methode. Über die klassische Silolvariante zur Darstellung von 7-Silanorbornadienen ist lediglich noch die Einführung eines Mes-Substituenten (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl-) beschrieben.^[4, 64, 8, 9] Zudem ist das 7-Silanorbornadienylgerüst in diesen Fällen komplett phenylsubstituiert. Gerade im Hinblick auf eine sich anschließende Hydridtransferreaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] könnte der Hydridtransfer bei sehr sperrigen Substituenten wie dem Terphenylrest am Siliciumatom dann jedoch unter Umständen ausbleiben.

In den folgenden Unterpunkten sind zunächst die Synthesen der Terphenylhalogenide **IV** und der Dichlorsilane **V** zum Aufbau der Chlorsilane **II** beschrieben. Abschließend sind die Ergebnisse der Darstellungen der 7-Hydrido-7-Silanorbornadiene **I** aufgeführt.



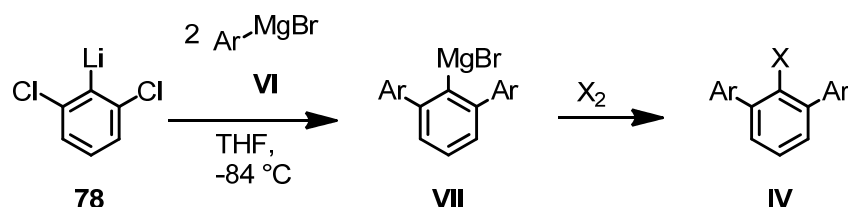
Im Verlauf dieser Arbeit konnten neben der Optimierung des Ter*-systems (Ter* = 2,6-Dimesitylphenyl-) noch drei weitere Systeme aufgebaut werden. Die unterschiedlichen Terphenylsubstituenten werden bzgl. ihrer flankierenden Arylsubstituenten (Ar) im weiteren Text wie folgt abgekürzt:



3.1.1 Terphenylhalogenide IV

3.1.1.1 Synthese der Terphenylhalogenide IV

Die symmetrischen *m*-Terphenylsysteme wurden nach der allgemeinen Vorschrift von Hart synthetisiert.^[49] Durch Umsetzung von mindestens zwei Äquivalenten Arylgrignardreagenz **VI** mit dem temperaturempfindlichen 2-Lithio-1,3-dichlorbenzol (**78**) (stabil bis -50 °C) und anschließender Reaktion des Terphenylgrignardreagenz **VII** mit elementarem Iod oder Brom (X₂) konnten die luft- und hydrolysestabilen Terphenylhalogenide **IV** in einer Eintopfreaktion dargestellt werden (**Schema 29**).

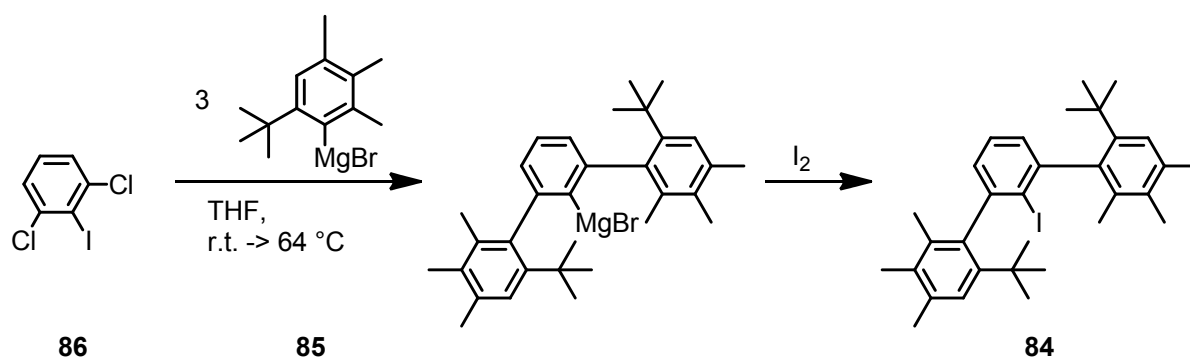


Schema 29 Darstellung der Terphenylhalogenide **IV** ausgehend von **78**.

Die Systeme Ter*iodid (**79**), Ter**bromid (**80**) und das Diastereomerengemisch des Ter***iodids (**81**) sind bereits literaturbekannt und wurden im Wesentlichen nach den beschriebenen Synthesen dargestellt.^[49, 65] Lediglich die Isolierung und Aufreinigung der Terphenylhalogenide (**79**, **80**, **81**) wurde optimiert. Durch einen Überschuss von einem Äquivalent Arylgrignardreagenz **VI** kann die Ausbeute laut Hart generell um 15-20 % erhöht werden. Beim Ter*iodid (**79**) konnte durch Umsetzung von drei Äquivalenten Mesitylgrignard (**82**) mit einem Äquivalent der Lithiumverbindung **78** eine Ausbeute von 51.8 % (d. Th.) erzielt werden. Im Falle des Ter**systems wurden auf Grund der höheren Kosten des 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzols (TippBr, **83**) lediglich 2.5 Äquivalente der Grignardverbindung umgesetzt. Nach der Reaktion mit Brom konnte eine Ausbeute von sogar 86.1 % (d. Th.) isoliert werden. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des 1-Naphthylmagnesiumbromids mit der Verbindung **78** führte zu einer Ausbeute von 63.9 % (d. Th.). In diesem Fall konnte die Verwendung eines überschüssigen Äquivalents des 1-Naphthylmagnesiumbromids die Ausbeute nicht erhöhen. Desweiteren gestaltete sich die Isolierung des Ter***I **81** im Vergleich schwieriger. Durch die in der Literatur beschriebene Reinigung der in *n*-Hexan suspendierten Verbindung

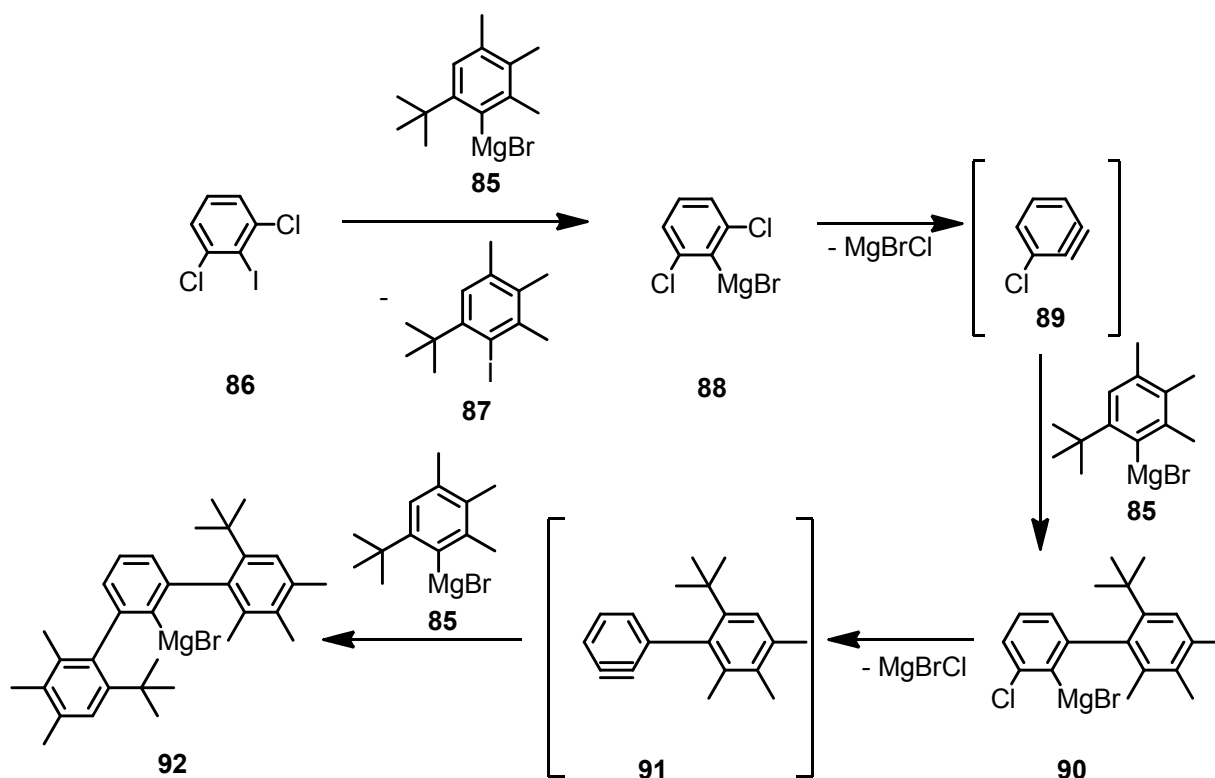
mittels Ultraschallbad konnte die Verbindung nicht zufriedenstellend aufgereinigt werden. Stattdessen wurde analog zu den anderen Terphenyl-Systemen versucht, die Verunreinigungen durch Waschen mit Ethanol zu entfernen. Die genauen Synthesebedingungen sowie die Charakterisierung der Verbindungen sind dem Experimentalteil zu entnehmen (siehe **5.3.1**).

Die Darstellung des neuen Terphenylhalogenids Ter****I **84** erfolgte über die Umsetzung der 2,3,4-Trimethyl-6-*tert*-butylphenyl(= mebp)-Grignardverbindung **85** mit 2,6-Dichloriodbenzol (**86**) in siedendem Tetrahydrofuran (**Schema 30**).^[48]



Schema 30 Darstellung des neuen Terphenyliodids **84**.

Ein Nachteil dieser Methode scheint zu sein, dass mindestens drei Äquivalente Grignardreagenz eingesetzt werden müssen. Das bedeutet hier, dass ein Äquivalent des mebp-Grignardreagenz **85** unproduktiv bleibt und nach der Umsetzung mit elementarem Iod vom Produkt abgetrennt werden muss. Unter Umständen könnte das erste Äquivalent jedoch in Zukunft durch bspw. Vinyl-^[48] oder Ethylmagnesiumbromid^[66] ersetzt werden. Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf, im **Schema 31** dargestellt, setzt nämlich zunächst einen Halogen-Metall-Austausch voraus, der hier zur Bildung von mebp-Iodid (**87**) und 1,3-Dichlorphenylmagnesiumbromid (**88**) führt. Das erste Äquivalent überträgt also praktisch nur die Grignardfunktion auf das 2,6-Dichloriodbenzol (**86**). Unter Ausbildung der Arinzwischenstufe **89**, welche vom zweiten Äquivalent mebp-Grignardverbindung **85** abgefangen wird, bildet sich regiospezifisch die Verbindung **90**. Durch wiederholte Arinausbildung (**91**) und Reaktion mit dem dritten Äquivalent mebp-Grignardverbindung **85** kommt es schließlich zur Bildung der Grignardverbindung **92**, die entsprechend mit elementarem Iod zum Ter****I **84** oder auch mit anderen Elektrophilen umgesetzt werden kann.^[48]



Schema 31 Möglicher Mechanismus zur Bildung des Ter****magnesiumbromids 92.

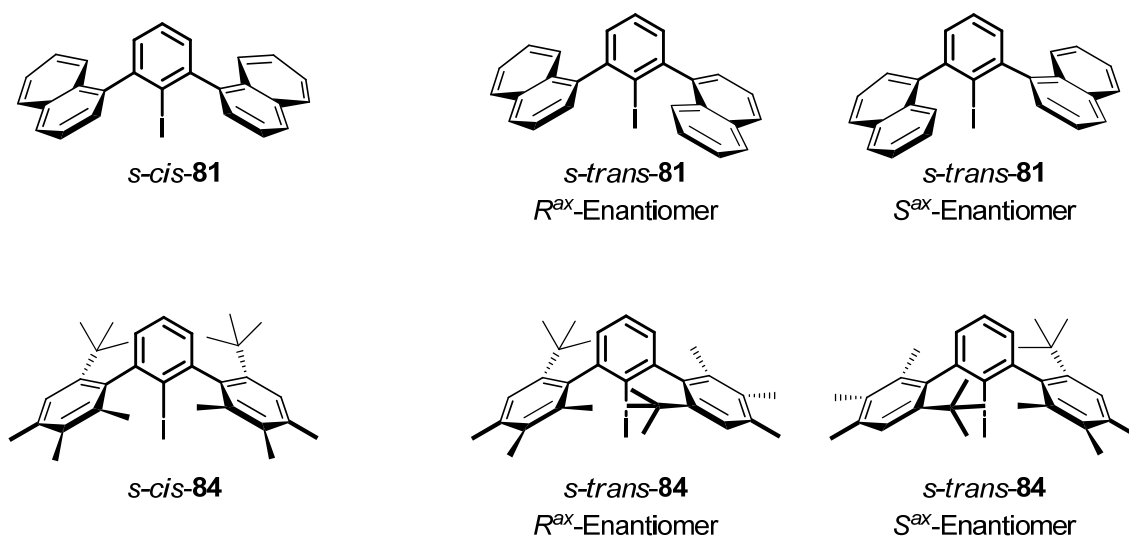
Durch Umsetzung von drei Äquivalenten mebp-Grignardverbindung **85** mit einem Äquivalent der Iodverbindung **86** konnte nach der Reaktion mit elementarem Iod das Ter****I **84** in einer Ausbeute von 36.7 % (d. Th.) erhalten werden. Das Abtrennen des mebp-Iodids **87** vom Produkt gelang durch häufiges Waschen mit Acetonitril. Aufgrund des zeitintensiven Abtrennens des entstehenden mebp-Iodids **87** wurde auf den Einsatz eines weiteren Äquivalents der mebp-Grignardverbindung **85**, welches die Ausbeute erhöhen könnte, verzichtet.

3.1.1.2 Charakterisierung der Terphenylhalogenide IV

Die NMR-spektroskopischen Daten der literaturbekannten Terphenylhalogenide (Ter*iodid (**79**), Ter**bromid (**80**) und Ter***iodids (**81**)) sind dem Experimentaltail zu entnehmen.

Bei den Terphenylsystemen Ter*** und Ter****, bspw. den Terphenylhalogeniden Ter****I **81** und Ter****I **84**, liegen auf Grund einer gehinderten Drehung um die C^{ipso}(naphthyl)-C^{ortho}(phenyl)-Bindung bzw. C^{ipso}(mebp)-C^{ortho}(phenyl)-Bindung *cis*-/*trans*-Diastereomeregemische vor. Im Falle der

C_2 -symmetrischen *s-trans*-Verbindungen kann noch jeweils zwischen zwei Enantiomeren (R^{ax} und S^{ax}) unterschieden werden. Beim Ter^{***}iodid **81** liegt bei Raumtemperatur in den NMR-Spektren ein doppelter Signalsatz vor. Allerdings können die Signale im NMR-Spektrum den beiden Diastereomeren nicht eindeutig zugeordnet werden.



Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Ter^{****}iodids **84** konnte bei Raumtemperatur kein doppelter Signalsatz detektiert werden, d.h., dass die Drehbarkeit des sterisch anspruchsvollen mebp-Restes um die $C^{ipso}(\text{mebp})$ - $C^{ortho}(\text{phenyl})$ -Bindung des zentralen Arylrestes im Iodid **84** bei Raumtemperatur gegeben ist. Das ^1H NMR-Spektrum stimmte mit der erwarteten Anzahl der Signale und der entsprechenden Integration überein. Im Bereich zwischen $\delta^1\text{H} = 1.40$ - 2.25 ppm lagen die vier Singulettssignale der Methylgruppen im richtigen Verhältnis von 18:6:6:6 vor. Die Signale der Wasserstoffatome des zentralen Arylrings fielen im aromatischen Bereich des NMR-Spektrums zu einem Multipllett zusammen und die Protonensignale der flankierenden mebp-Substituenten ergaben ein Singulett, das der Integration von zwei Wasserstoffatomen entspricht. In der **Abbildung 6** ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum, welches neben der charakteristischen Verschiebung des C-1-Atoms im hohen Feld (Iod-Schweratomeffekt) auch die eindeutige Zuordnung einiger Signale zu den übrigen Kohlenstoffatomen des Terphenyliodids **84** zeigt, die über DEPT 135 sowie zweidimensionale Korrelationsexperimente erfolgte.

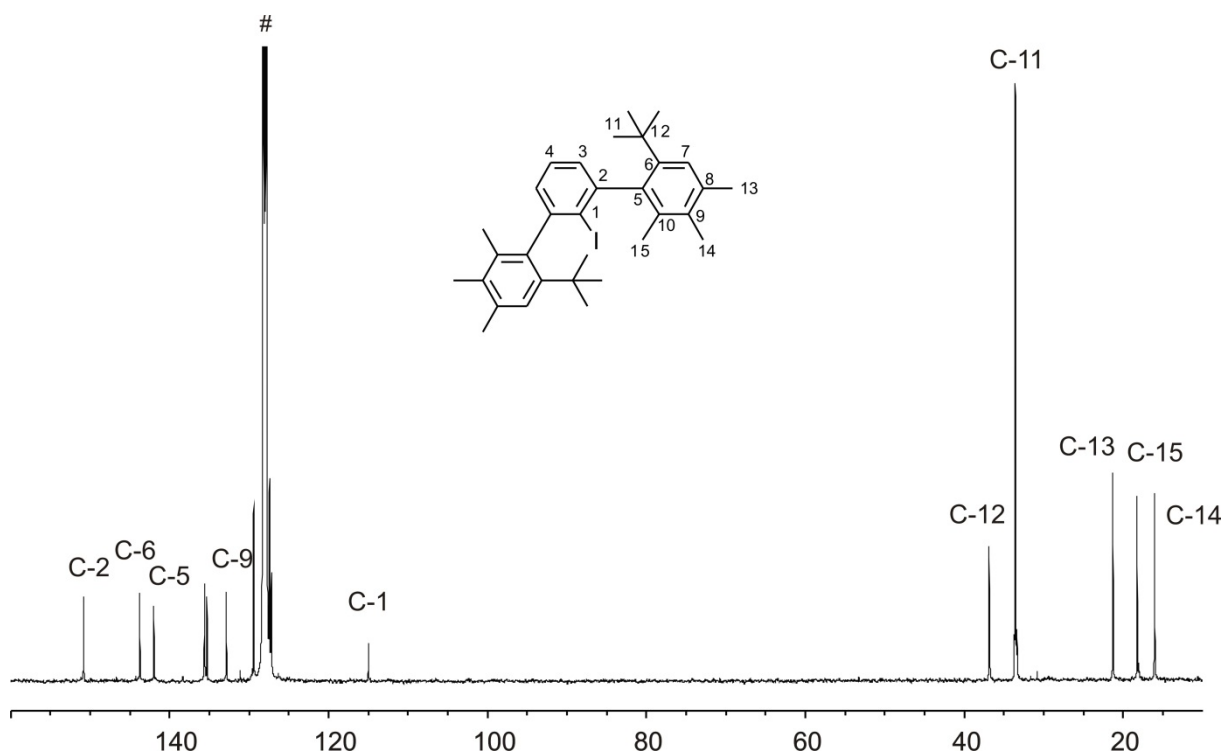
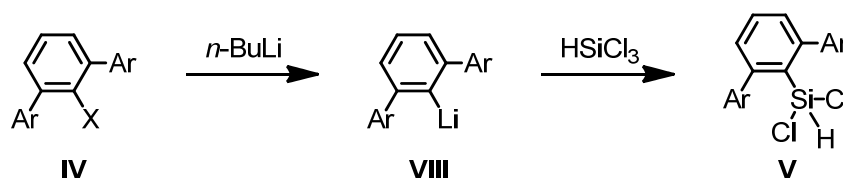


Abbildung 6 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Ter****iodids 84 in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 160\text{--}10$; #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

3.1.2 Dichlorsilane V

3.1.2.1 Synthese der Dichlorsilane V

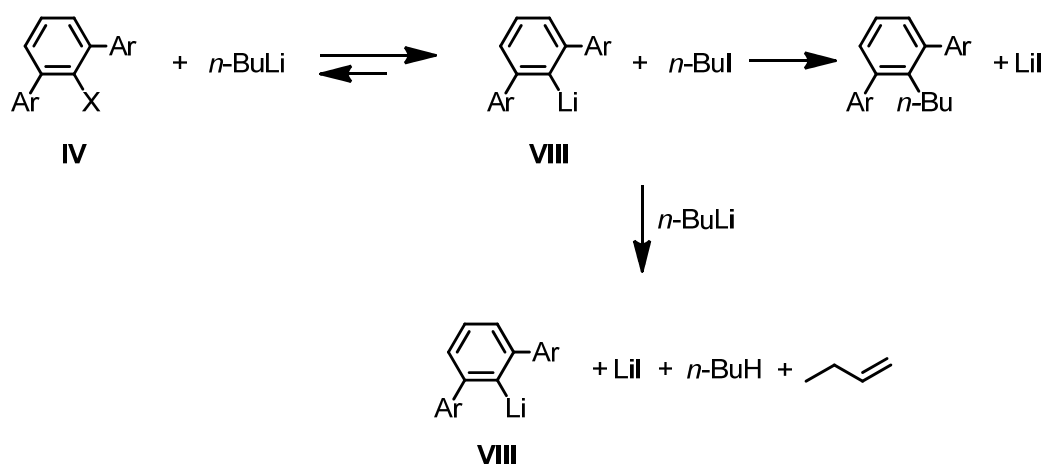
Die Darstellungen der Dichlorsilane **V** verlief über zwei Stufen. Durch Umsetzen mit *n*-Butyllithium konnten die Lithiumverbindungen **VIII** durch Halogen-Metall-Austauschreaktionen aus den Halogeniden **IV** dargestellt werden. Die isolierten Lithiumsalze **VIII** wurden dann mit Trichlorsilan (HSiCl_3) in Salzmetathesereaktionen zu den Dichlorsilanen **V** umgesetzt (**Schema 32**).



Schema 32 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Dichlorsilane **V**.

Die Darstellungen und Isolierungen der Dichlorsilane **V** gestaltete sich jedoch schwierig. Bei den Halogen-Metall-Austauschreaktionen (**IV**→**VIII**) steht die Bildung der Lithiumsalze **VIII** prinzipiell immer in Konkurrenz mit der Wurtz-Kupplung. Anstatt

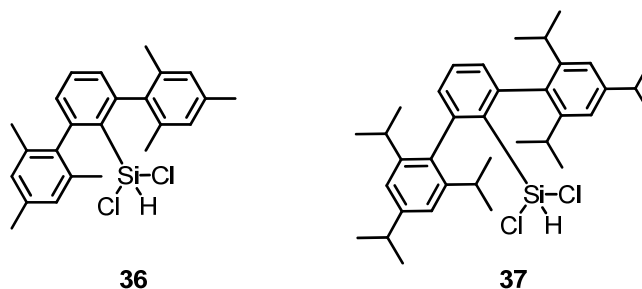
der ausschließlichen Bildung der Salze **VIII** und *n*-Butyliodid (bzw. -bromid im Fall von Ter**Br **80**) steht also auch die Bildung von Lithiumiodid (bzw. -bromid bei **80**) und des jeweiligen *n*-Butylterphenyls zur Diskussion. Um dies zu vermeiden, wurden außer im Falle des Ter*iodids **79** das Halogenid **IV** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt. Dadurch sollte die Kupplungsreaktion wie im **Schema 33** gezeigt, unterdrückt werden. Der Angriff des zweiten Äquivalents *n*-Butyllithiums auf das gebildete *n*-Butyliodid führt zur Bildung der inerten Kohlenwasserstoffe *n*-Butan und 1-Buten. Die Wurtz-Kupplungen des *n*-Butyliodids mit den Terphenyllithiumverbindungen **VIII** werden dabei ausgeschlossen.



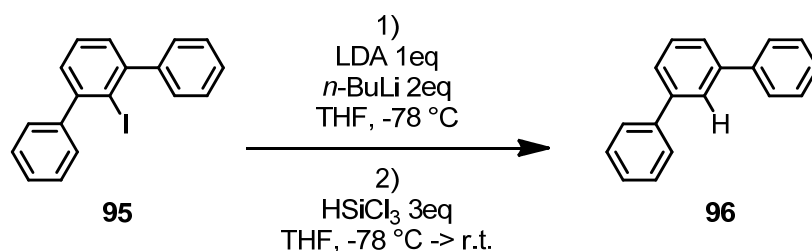
Schema 33 Unterdrückung der Wurtz-Kupplung mittels zwei Äquivalenten *n*-BuLi.

Die Lithierungen der Halogenide **IV** fanden in unterschiedlichen Lösungsmitteln statt und wurden, anders als bspw. bei Siegel und Mitarbeitern^[52] beschrieben, vorwiegend in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt (siehe unten, **Tabelle 1**). Die vollständigen Umsetzungen der Halogenide **IV** zu den Lithiumverbindungen **VIII** wurden in allen Systemen nach Hydrolyse per GC/MS-Analyse überprüft.

Die von Power und Mitarbeitern^[67] erstmals synthetisierten Dichlorsilane **36** und **37** wurden nach modifizierten Synthesen dargestellt.^[68] Dadurch konnten wesentlich höhere Ausbeuten isoliert werden (siehe **5.3.2.1** und **5.3.2.2**). Vom Dichlorsilan **36** konnten durch Kristallisation bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan Kristalle in Form farbloser Plättchen erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch vermessen wurden (siehe **3.5.1**).



Das generelle Problem bei den Umsetzungen der Lithiumverbindungen **VIII** mit Trichlorsilan ist die Bildung der nicht funktionalisierten 2,6-Diarylbenzole (TerH), die immer und zum Teil in erheblichem Maße entstanden sind. Im Falle der Dichlorsilane **36** und **37** lagen die Verunreinigungen durch Ter*H **93** bzw. Ter**H **94** bei maximal 20 % (d. Th.). Zudem konnten die Dichlorsilane **36** und **37** durch gute Kristallisationseigenschaften nach Lagerung bei -20 °C isoliert werden. Geringere Verunreinigungen durch Ter*H **93** bzw. Ter**H **94** konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan entfernt werden. In der Literatur fand dieser Umstand bislang kaum Beachtung.^[67] Einzig Duttwyler^[46] beschäftigte sich intensiver mit diesem Problem und konnte in seiner Dissertation zeigen, dass im Falle der Umsetzungen mit Dimethylchlorsilan die Bildung der TerH-Verbindungen (10-30 %) sowie Spuren der entsprechenden *n*-butylierten Verbindungen (*n*-BuTer) durch Zugabe eines Äquivalents LDA vor der Lithiierung mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi vermieden werden konnte.^[46] Allerdings wurden die Reaktionen in THF bei -78 °C durchgeführt und die Lithiumsalze **VIII** konnten ohne Isolierung direkt mit Dimethylchlorsilan weiter umgesetzt werden. Versuche, diese Variante auf die Umsetzung mit Trichlorsilan zu übertragen, waren nicht möglich. Bei dem Versuch das unsubstituierte Terphenyliodid **95** analog zu den Arbeiten von Duttwyler in Gegenwart von LDA zu lithieren und anschließend mit Trichlorsilan umzusetzen, führte in THF bei -78 °C ausschließlich zur Bildung von 1,3-Diphenylbenzol (**96**) (**Schema 34**). Auch die Umsetzung ohne LDA unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen führte ausschließlich zur Bildung von TerH **96**.



Schema 34 Versuch zur Vermeidung der Bildung von TerH 96 nach Duttwyler.

Wie sich in den Versuchen zur Optimierung der Umsetzungen mit Trichlorsilan bei allen Systemen gezeigt hat, ist das Isolieren und Waschen der Lithiumverbindungen **VIII** mit *n*-Hexan unerlässlich (siehe **Schema 32**). Außerdem zeigte die Reaktionskontrolle nach der Lithiierung in allen Fällen eine vollständige Umsetzung der Halogenide **IV**. Daher wird die geringe Löslichkeit der Lithiumverbindungen **VIII** in *n*-Hexan und Toluol als eine mögliche Ursache für die Bildung der 2,6-Diarylbenzole diskutiert. Bei den neuen Dichlorsilanen **97** und **98** ist die Bildung von Ter^{***}H (**99**) bzw. Ter^{****}H (**100**) durch Umsetzen der entsprechenden Lithiumverbindungen mit Trichlorsilan in Toluol bzw. *n*-Hexan noch ausgeprägter. Der Anteil der Verbindungen Ter^{***}H (**99**) bzw. Ter^{****}H (**100**), der per GC/MS-Analyse ermittelt wurde, lag teilweise bei 50 % (d. Th.). Eine Reinisolierung der Diastereoisomerengemische der Dichlorsilane **97** und **98** war in diesen Fällen nicht möglich.

Durch Lösungsmittelkombinationen mit Diethylether (Et₂O) und Variation der Reaktionstemperatur konnte das Verhältnis der Dichlorsilane (**97**, **98**) zu den 2,6-Diarylbenzolen (**99**, **100**) in beiden Fällen variiert und letztlich optimiert werden.

Die **Tabelle 1** zeigt in der Übersicht die Synthesebedingungen, die zur Darstellung und Isolierung der vier terphenylsubstituierten Dichlorsilane führten (siehe auch **5.3.2**).

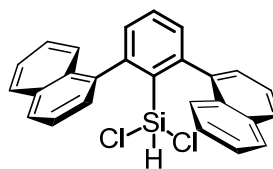
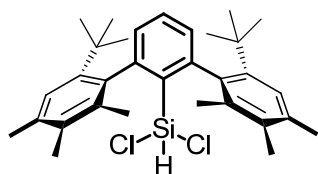
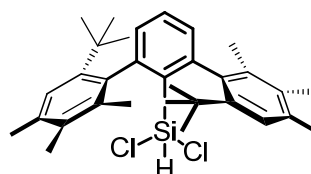
*s-cis-97**s-trans-97**s-cis-98**s-trans-98*

Tabelle 1 **Übersicht der Reaktionsbedingungen zur Darstellung der terphenylsubstituierten Dichlorsilane V.**

Dichlorsilan	Ter	Bedingung der Lithiierung	Bedingung der Silylierung	Isolierte Ausbeute
36	Ter*	1.2 eq <i>n</i> -BuLi <i>n</i> -Hexan r.t.	3 eq HSiCl ₃ <i>n</i> -Hexan -85 °C -> r.t. -> 55 °C (1 h)	67.8 %
37	Ter**	2 eq <i>n</i> -BuLi <i>n</i> -Hexan:THF = 10:1 r.t.	2 eq HSiCl ₃ <i>n</i> -Hexan -25 °C -> r.t. -> 55 °C	77.4 %
97	Ter***	1 eq <i>n</i> -BuLi Toluol -40 °C -> r.t.	2.5 eq HSiCl ₃ <i>n</i> -Hexan:Et ₂ O = 100:1 -40 °C -> r.t.	30.6 %
98	Ter****	2 eq <i>n</i> -BuLi <i>n</i> -Hexan r.t.	2 eq HSiCl ₃ <i>n</i> -Hexan:Et ₂ O = 4:1 -40 °C -> r.t.	41.5 %

3.1.2.2 Charakterisierung der Dichlorsilane V

Die experimentellen Daten des Ter*-dichlorsilans **36** und des Ter**-dichlorsilans **37** stimmen mit den Literaturdaten überein und sind dem Experimentalteil (siehe **5.3.2.1** bzw. **5.3.2.2**) zu entnehmen.

Die Reinheit des Ter***-Dichlorsilans **97** kann nur über GC/MS-Analyse sichergestellt werden (**Abbildung 7**). Verunreinigungen durch Ter***H (**99**) in weiteren Fraktionen konnten durch Umkristallisation nicht vollständig entfernt werden. Daher konnte das reine Dichlorsilan **97** lediglich in einer Ausbeute von 30.6 % (d. Th.) isoliert werden.

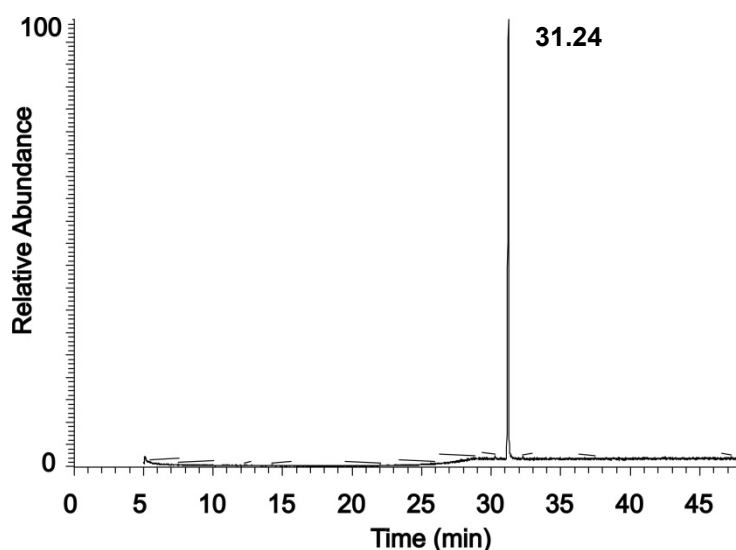
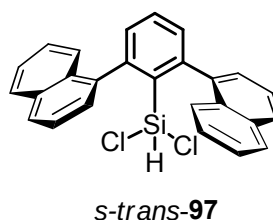
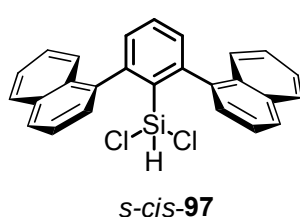


Abbildung 7 Gaschromatogramm des reinen Ter***-Dichlorsilans **97**.

Da das Dichlorsilan **97** bis auf das Wasserstoffatom am Siliciumatom ausschließlich aromatische Wasserstoffatome besitzt, ist die Auswertung der ^1H und ^{13}C NMR-Spektren kompliziert (**Abbildung 8**, **Abbildung 9**). Bei Raumtemperatur ist die Umwandlung des *s-cis*-**97** in das *s-trans*-**97**-Isomer auf der NMR-Zeitskala langsam, daher resultiert ein doppelter Signalsatz in den NMR-Spektren.



Das ^1H NMR-Spektrum der **Abbildung 8** zeigt, zwei Si-H-Signale bei $\delta^1\text{H} = 4.90$ ppm (Diastereomer I, 67.3 %) und $\delta^1\text{H} = 5.01$ ppm (Diastereomer II, 32.7 %). Eine Zuordnung zum *s-cis*-Isomer bzw. *s-trans*-Isomer des Dichlorsilans **97** kann nicht erfolgen, daher wird die vorherrschende Komponente mit Diastereomer I bezeichnet. Die direkten Kopplungskonstanten zu den Siliciumatomen der Konformere betragen $^1J_{\text{H,Si}} = 301.6$ Hz. Diese große Kopplungskonstante ist charakteristisch für Dichlorsilane und auch die Kopplungskonstanten der literaturbekannten Dichlorsilane **36** und **37** ($^1J_{\text{H,Si}} = 299.4\text{--}300.6$ Hz) fallen in diesen Bereich. Die Integration der Signalintensitäten der aromatischen Protonen erfolgte relativ zueinander.

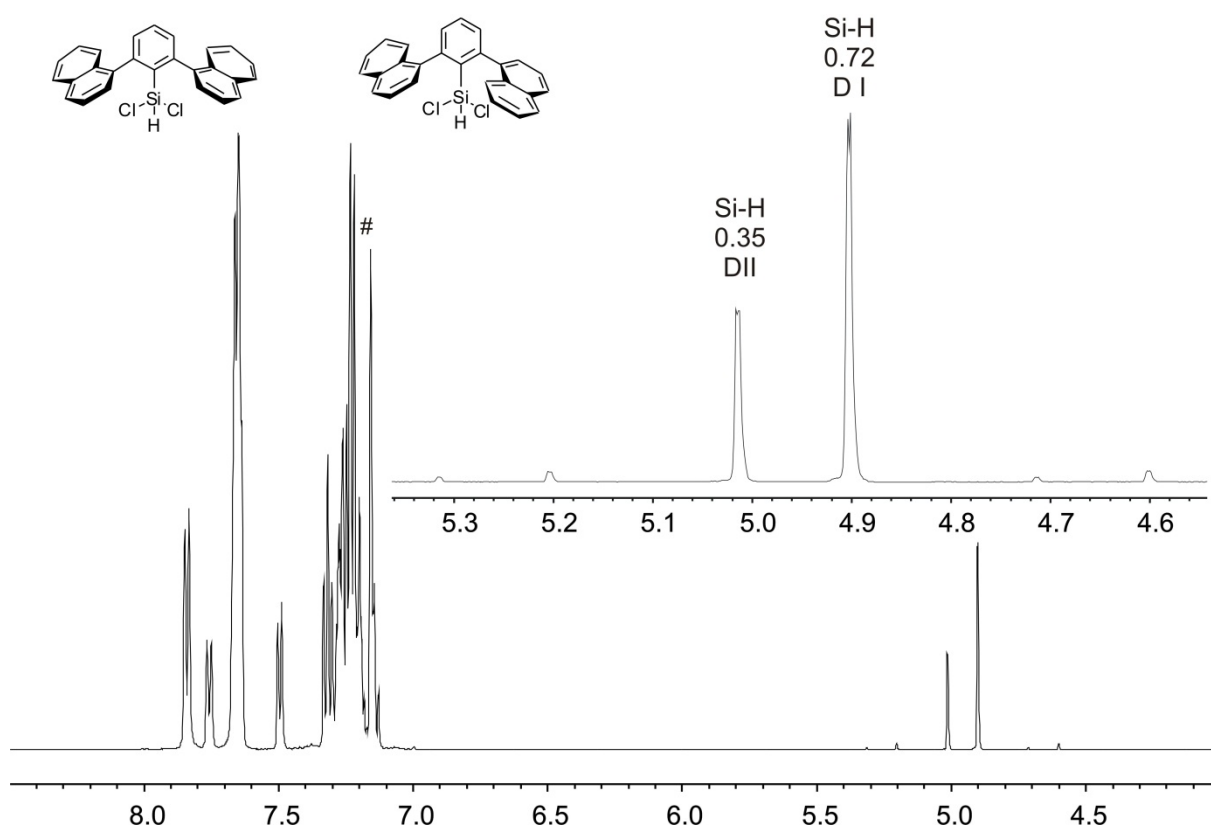


Abbildung 8 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs des Ter***-Dichlorsilans **97** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich von $\delta^1\text{H} = 8.5\text{--}4.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der **Abbildung 9** zeigt einen doppelten Signalsatz, wobei die Intensität der Signale des Diastereomeren II geringer ist. Eine eindeutige Zuordnung aller Signale konnte weder über DEPT 135 noch über zweidimensionale Korrelationsexperimente erfolgen.

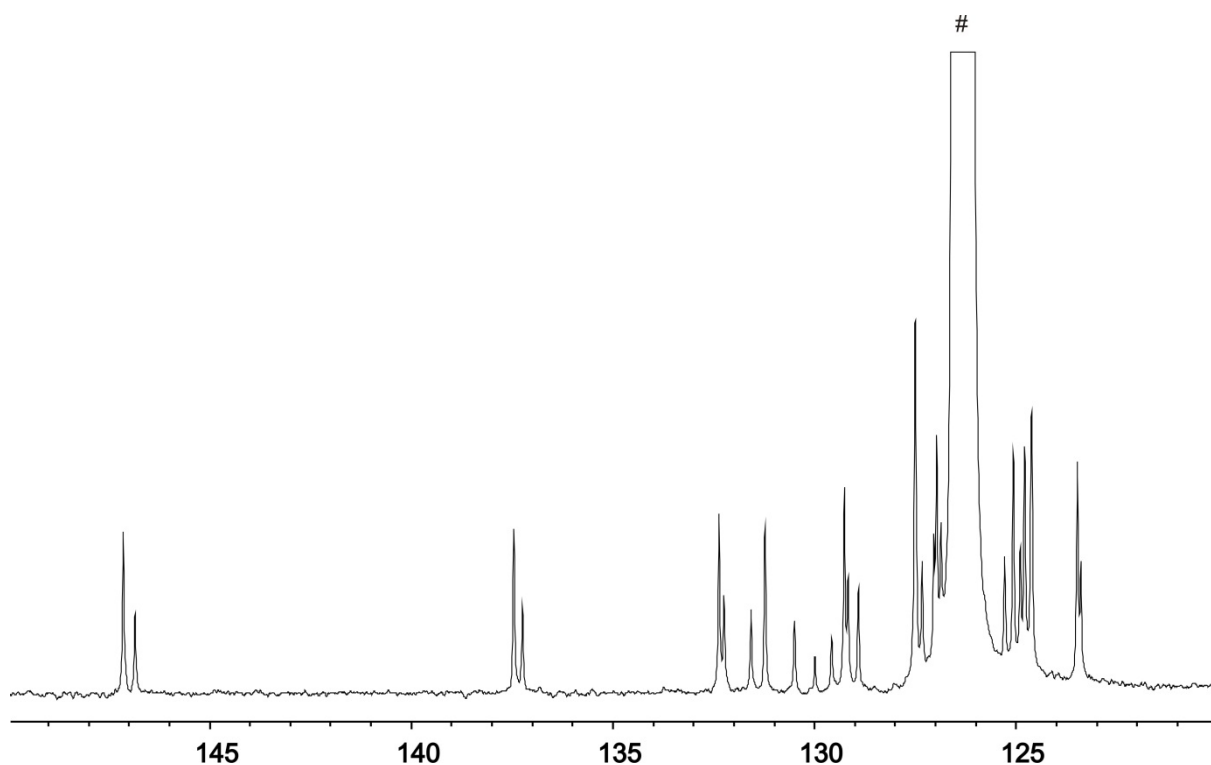
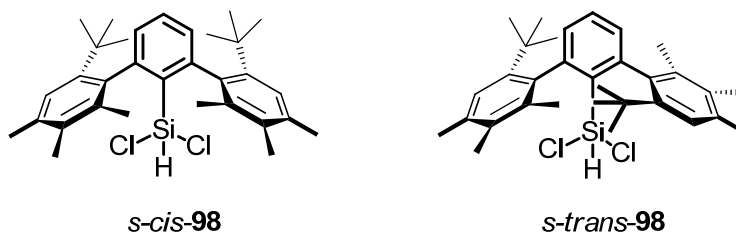


Abbildung 9 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches von **97** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 150\text{--}120$; #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

Die Siliciumatome weisen eine chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -8.8$ ppm (Diastereomer I) und $\delta^{29}\text{Si} = -8.7$ ppm (Diastereomer II) auf und liegen damit im erwarteten Bereich. Die massenspektrometrische Analyse bestätigte durch die typische Isotopenverteilung des Molpeaks das Vorliegen eines Dichlorsilans.

Die bei Raumtemperatur bestimmten NMR-spektroskopischen Daten des mebp-Ter-substituierten Dichlorsilans **98** schließen eine Unterscheidung der *s-cis-98* und *s-trans-98* Isomere der Verbindung **98** aus, da die Rotation um die $\text{C}^{ipso}(\text{mebp})\text{--}\text{C}^{ortho}(\text{phenyl})$ -Bindung bei Raumtemperatur schnell ist.



Die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des Siliciumatoms mit $\delta^{29}\text{Si} = -8.6$ ppm weist eine große Si-H-Kopplung von $^1J_{\text{H,Si}} = 300.4$ Hz auf und liegt damit im erwarteten Bereich für Dichlorsilane (**Abbildung 10**). Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein

Singulettsignal mit der chemischen Verschiebung von $\delta^1\text{H}(\text{HSi}) = 5.38$ ppm detektiert. Die vier Singulettsignale der Methylgruppen liegen im Bereich $\delta^1\text{H} = 1.35$ -2.22 ppm und stimmen hinsichtlich der relativen Intensitäten mit den Erwartungen überein. Lediglich im ^{13}C NMR-Spektrum kann aufgrund von Signalüberlappung ein quartäres Kohlenstoffatom nicht eindeutig zugeordnet werden.

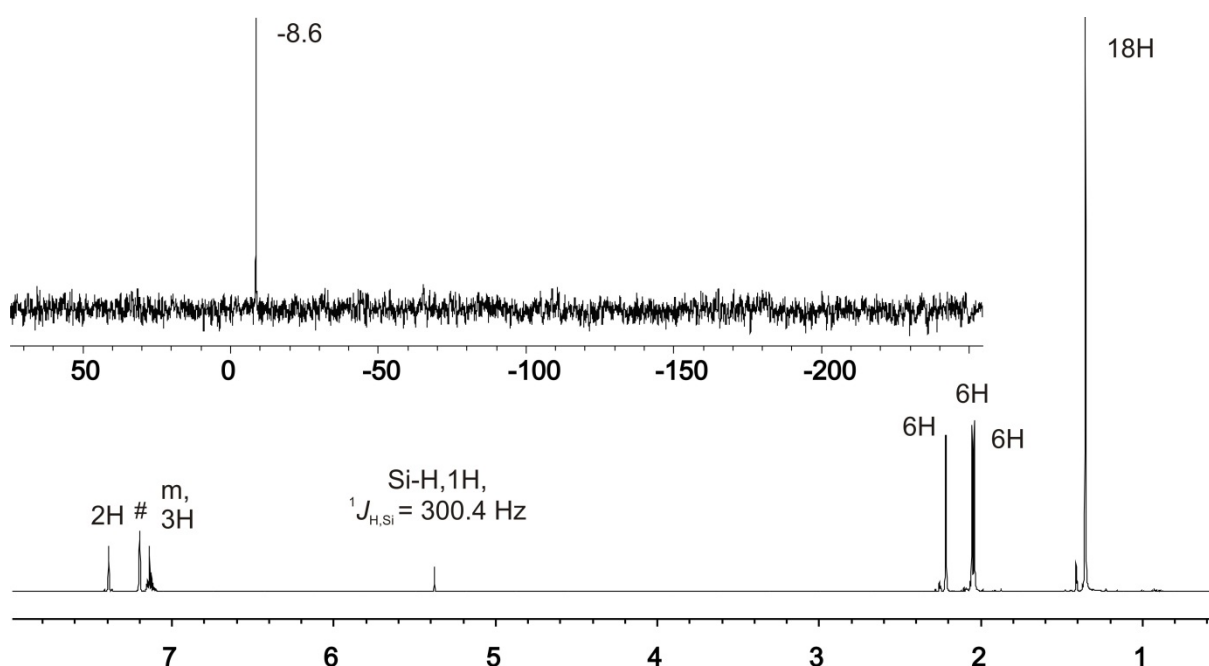


Abbildung 10 500 MHz ^1H NMR-Spektrum (unten) bzw. 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum (oben) des Dichlorsilans **98** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0$ -0.5 bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 52$ -(-252); #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Bei der GC/MS-Analyse kam es durch die Elektronenstoßionisation zur teilweisen Fragmentierung des Dichlorsilans **98** (siehe **Abbildung 11**). Detektiert werden konnte lediglich das Ion **101**, bei der die zwei *tert*-Butylgruppen (Basispeak $m/z = 57$ [C_4H_9]) der flankierenden mebp-Substituenten abgespalten wurden. Die Reaktionskontrolle der Synthese des Dichlorsilans **98** verlief indirekt immer über die Detektion des Ions **101** per GC/MS-Analyse.

Durch schonendere chemische Ionisierung mittels Ammoniak konnte die Dichlorsilanverbindung **98** mit dem typischen Isotopenmuster des Molpeaks nachgewiesen werden.

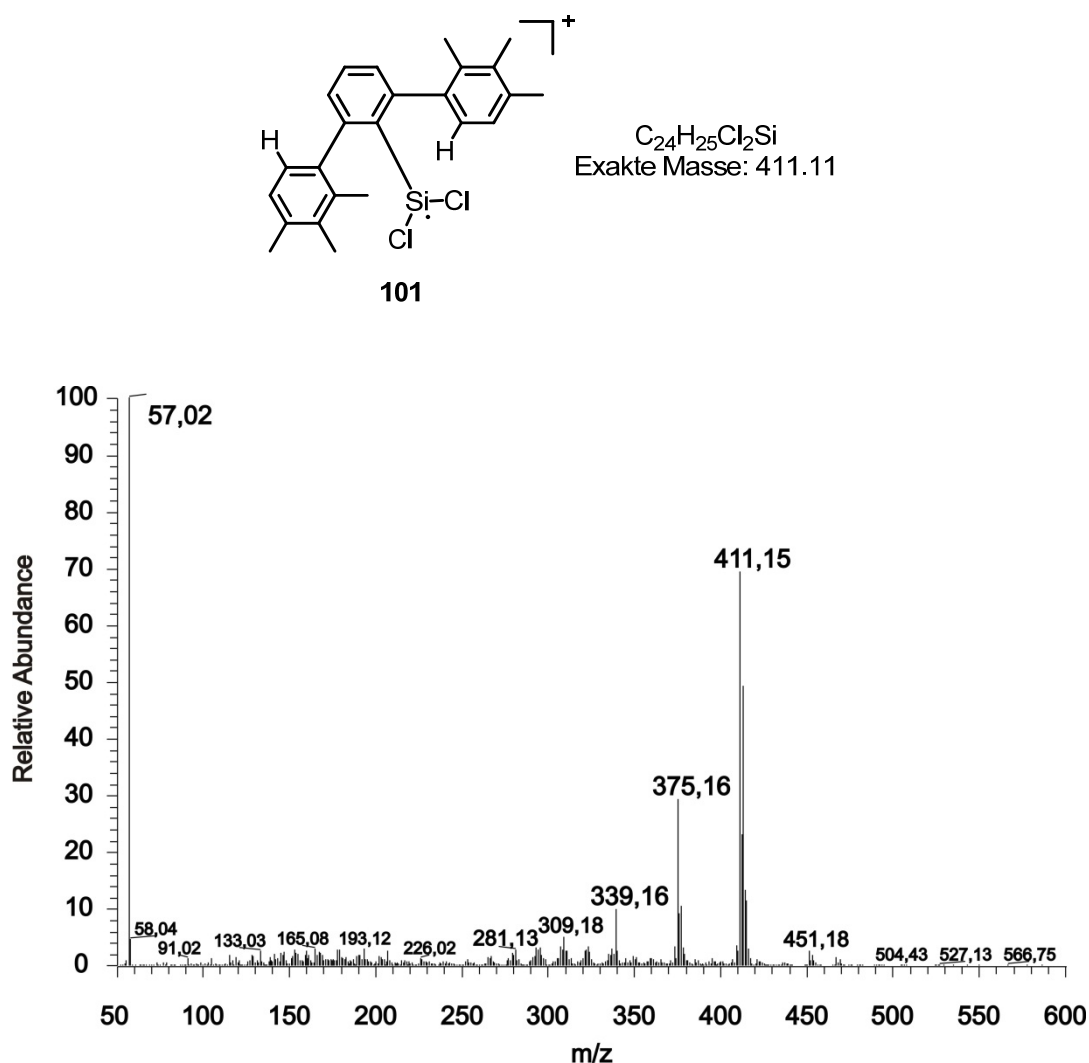


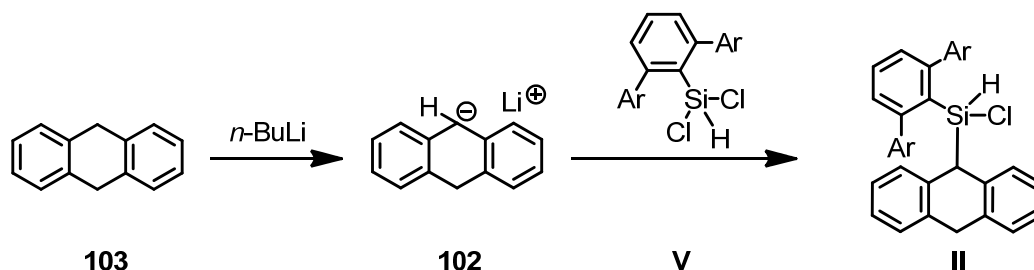
Abbildung 11 EI MS-Spektrum des Dichlorsilans 98 mit dem Fragment 101.

3.1.3. Chlorsilane II

3.1.3.1 Synthese der Chlorsilane II

Die Chlorsilane II wurden durch Umsetzung der Dichlorsilane V mit Dihydroanthracenyllithium (102) in THF dargestellt (Schema 35 und 5.3.3). Das Dihydroanthracenyllithium wurde durch Lithiierung von Dihydroanthracen (DHA, 103) mit *n*-BuLi hergestellt (siehe 5.3.3.1). Die Lithiumverbindung 102 ist bis etwa -50 °C stabil und oberhalb dieser Temperatur zersetzt sie sich langsam. Anders als in der Literatur^[18, 17] beschrieben, hat sich gezeigt, dass durch Vorlegen der Lithiumverbindung 102 bei (-60 - (-70)) °C und Zugabe des Dichlorsilans eine höhere Ausbeute erzielt werden kann. Die Salzmetathesereaktionen können über die

Entfärbung der rot-orangen Lithiumsusension (**102**) hervorragend zeitlich verfolgt werden.



Schema 35 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Chlorsilane **II**.

Die Ausbeute des bekannten Ter*chlorsilans **22** konnte durch die Synthesemodifizierung auf 68.1 % (d. Th.) erhöht werden.^[18] Die experimentellen Daten sind dem Experimententeil zu entnehmen (**5.3.3.2**). Das sterisch anspruchsvollere Ter**chlorsilan **104** ($\text{Ar} = \text{Tipp}$) konnte sogar in einer Ausbeute von 89.3 % (d. Th.) erhalten werden. Beide Chlorsilane (**22**, **104**) konnten durch Kristallisation aus Toluol bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und durch Waschen des Rückstandes mit n -Hexan rein isoliert werden. Vom Chlorsilan **104** konnten farblose Kristalle aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden, die zur Bestimmung der Kristallstruktur geeignet waren (siehe **3.5.2**).

Die Umsetzung des Bis(α -naphthyl)phenyl-substituierten Dichlorsilans **97** mit der Lithiumverbindung **102** in THF führte allerdings zu einem Diastereomergemisch des Chlorsilans **105** (siehe auch **3.1.3.2**). Das Ter***-substituierte Chlorsilan **105** konnte in einer ersten Fraktion (20.8 % (d. Th.)) rein erhalten werden. Die zweite Fraktion (65.2 % (d. Th.)), die isoliert werden konnte, war allerdings mit etwas Dihydroanthracen (DHA, **103**) verunreinigt, welches nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Das Dihydroanthracen **103** entsteht durch Disproportionierung der Lithiumverbindung **102** als Nebenprodukt. Die Umsetzung des sterisch anspruchsvolleren Ter****dichlorsilans ($\text{Ar} = \text{mebp}$) **98** führte zu diastereomeren Verbindungen des Chlorsilans **106**. Durch Kristallisation aus der Mutterlauge ist es gelungen ein Diastereomer teilweise abzutrennen. Allerdings konnte das vorherrschende Diastereomer I des Chlorsilans **106** bisher nur in einer Ausbeute von 14.9 % (d. Th.) isoliert werden. Aus der Mutterlauge des Diastereomergemisches **106** konnten durch Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten werden.

3.1.3.2 Charakterisierung der Chlorsilane II

Im ^1H NMR-Spektrum des Chlorsilans **104** in der **Abbildung 12** zeigen die Signale der Methylgruppen der flankierenden Tipp-Gruppen des Ter^{**}-Substituenten eine unerwartete Intensitätsverteilung der Signale. Diese lässt auf eine gehinderte Rotation um die $\text{C}^{\text{ipso}}(\text{Tipp})\text{-C}^{\text{ortho}}(\text{phenyl})$ -Bindung der flankierenden Tipp-Gruppen mit der zentralen Aryleinheit schließen.

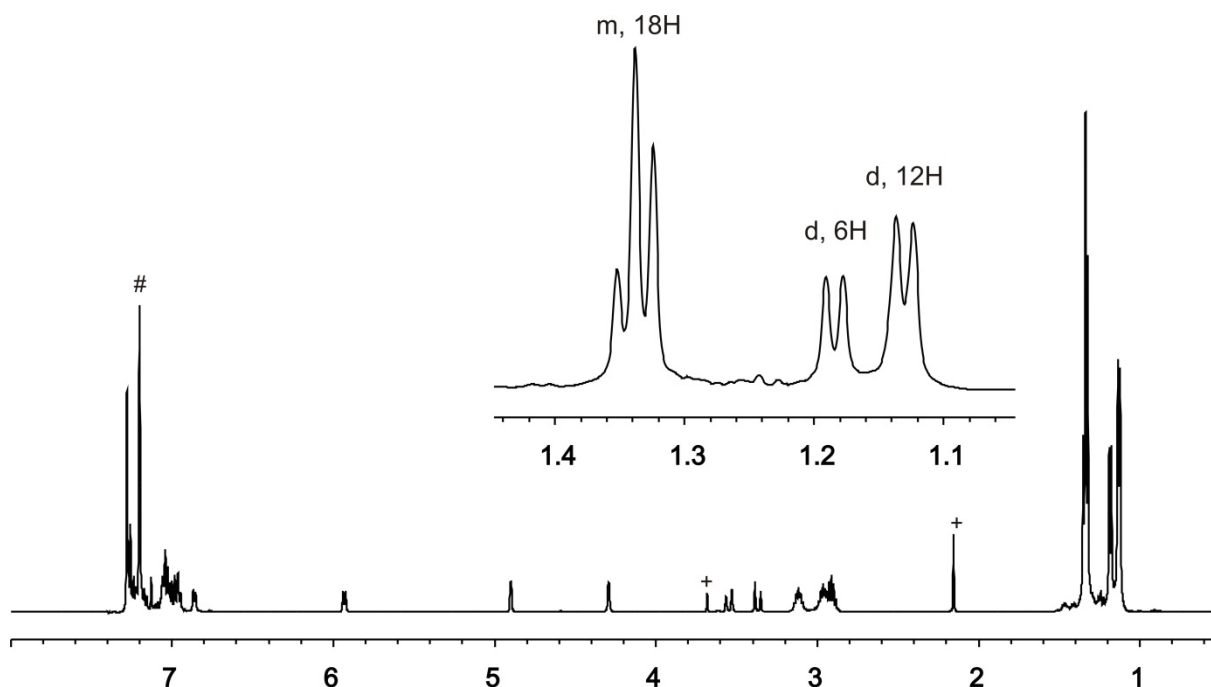


Abbildung 12 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Chlorsilans **104** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{-}0.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$ und +: Verunreinigungen durch DHA (**103**) bzw. Toluol.

Die Signalaufspaltung im Bereich $\delta^1\text{H} = 6.5\text{-}3.0$ ppm ist allerdings charakteristisch für die anthracenyl-substituierten Chlorsilane **II** (siehe **Abbildung 13**). Das H-Atom der SiH-Einheit koppelt mit dem H-Atom am C_A -Atom des Anthracenylrestes und spaltet zu einem Dublettsignal auf. Ebenso spaltet natürlich auch das Signal des H-Atoms am C_A -Atom durch die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zu einem Dublettsignal auf. Die zwei geminalen H-Atome am C_B -Atom spalten jeweils zu einem Dublettsignal mit einer Kopplungskonstante im Bereich von etwa $^2J_{\text{H,H}} = 18$ Hz auf.

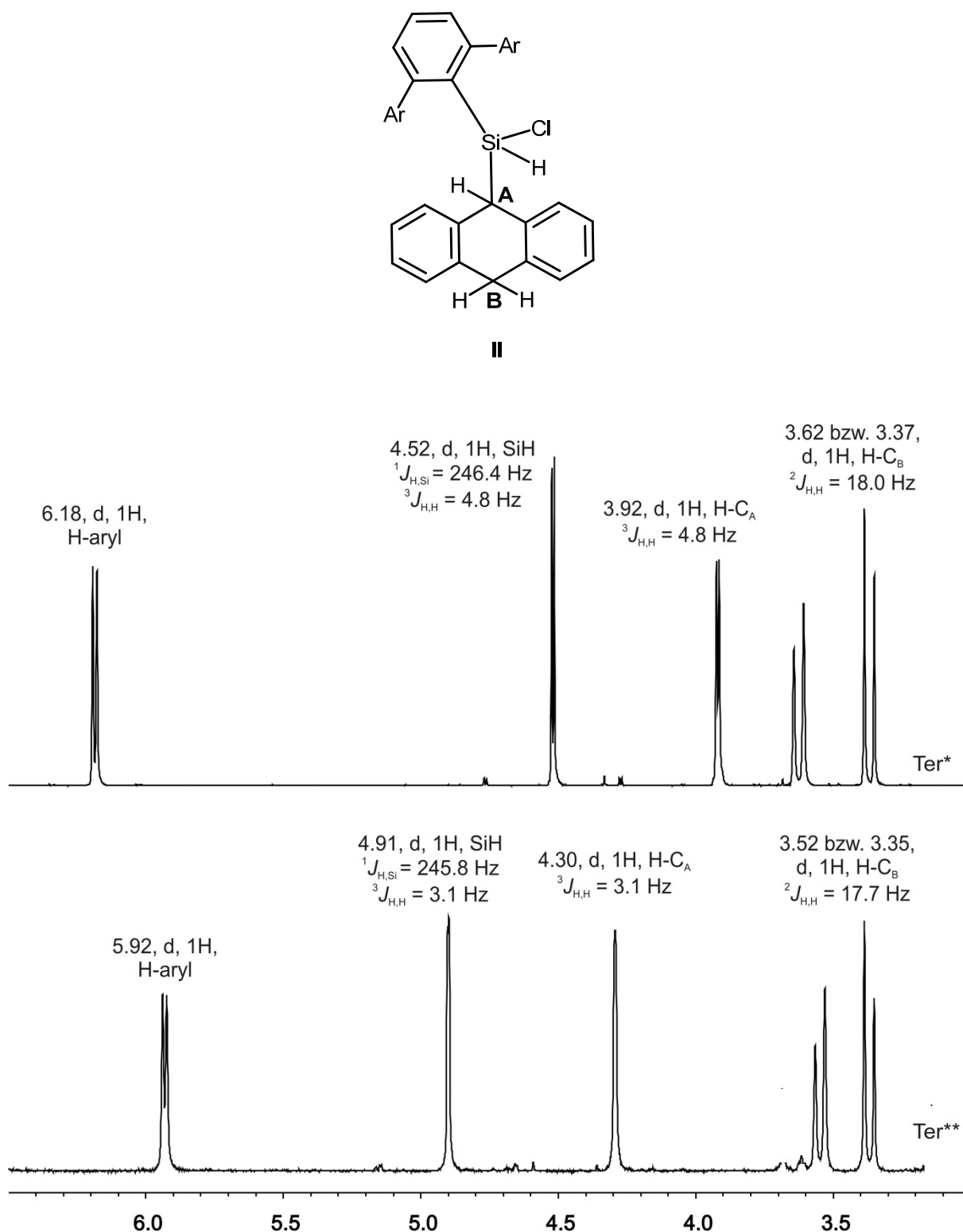
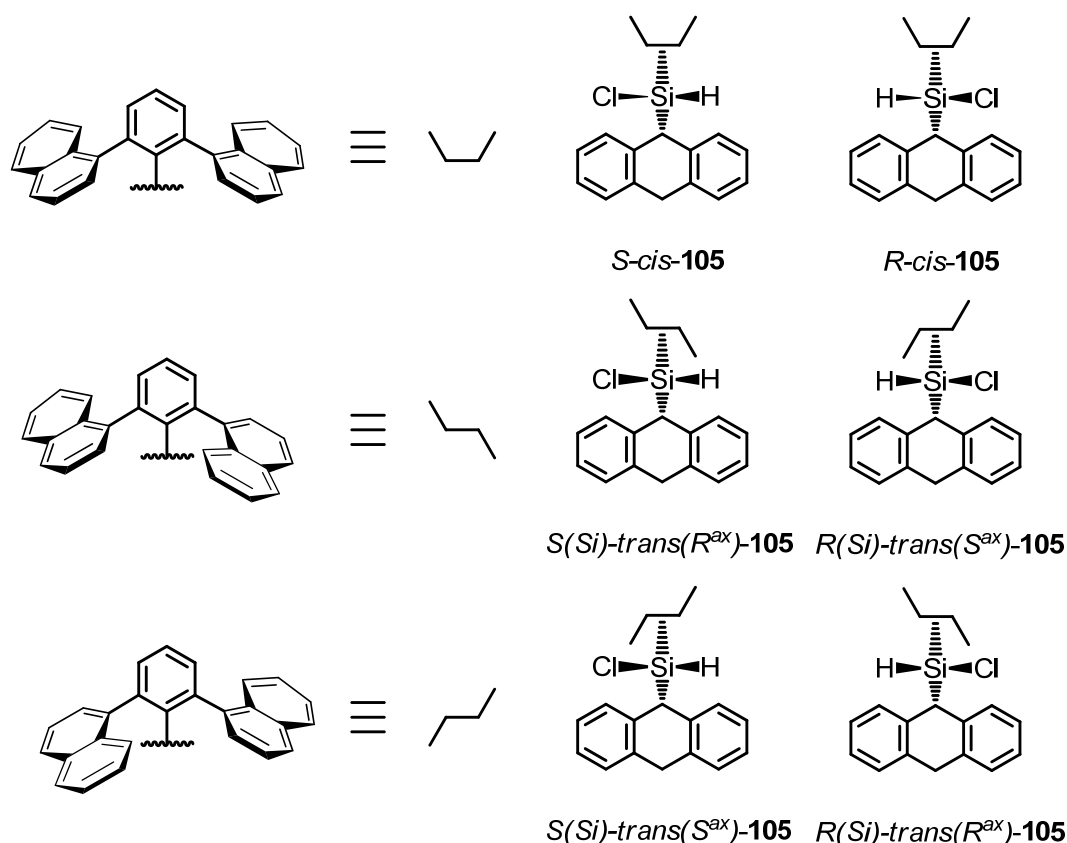


Abbildung 13 500 MHz ^1H NMR-Spektren der Chlorsilane **22** (Ter*, oben) und **104** (Ter**, unten) in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 6.5\text{-}3.0$.

Die **Abbildung 13** zeigt den charakteristischen Bereich der ^1H NMR-Spektren der Chlorsilane **22** und **104** im direkten Vergleich. Auffällig und ebenfalls charakteristisch für die vorliegenden Chlorsilane ist das Dublettsignal im ^1H NMR-

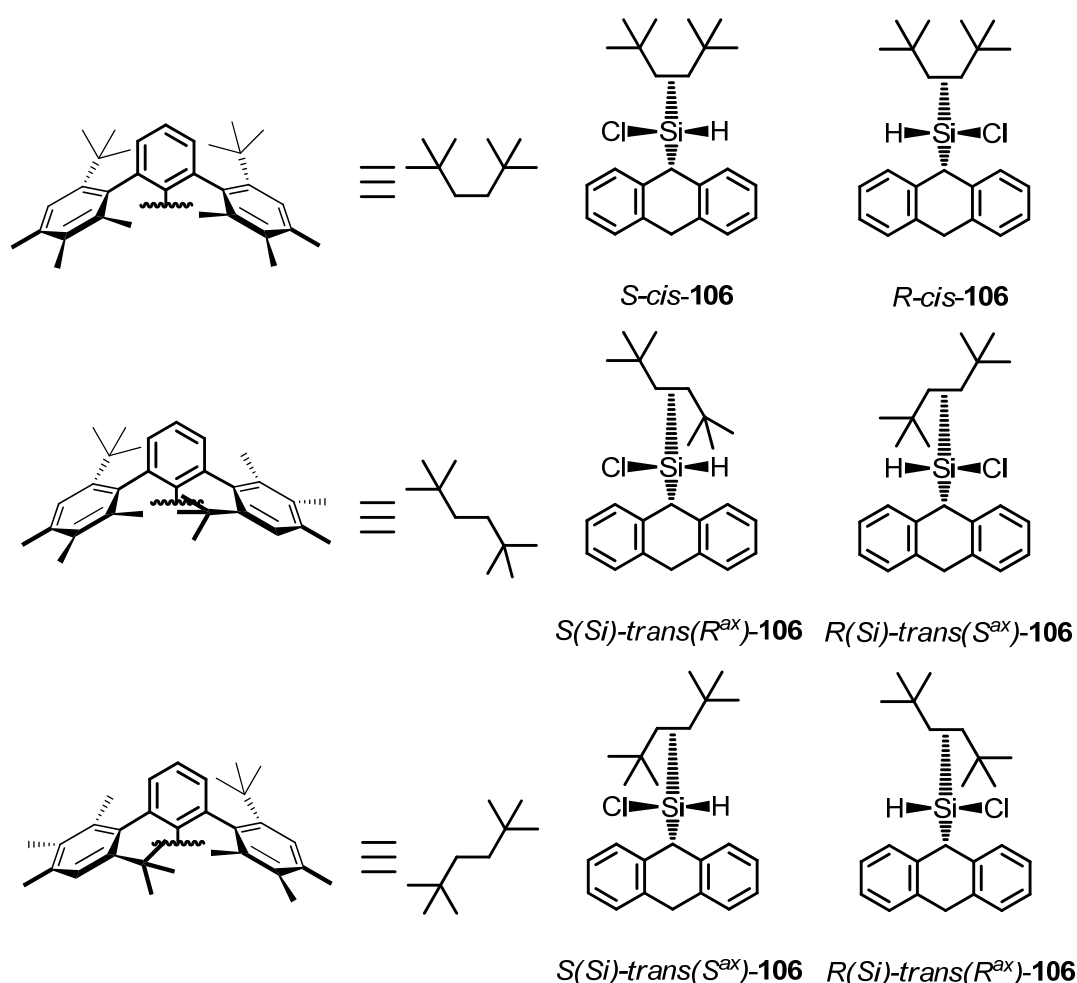
Spektrum für eine aromatische CH-Gruppe des Anthracenyl-Substituenten, das zu hohem Feld verschoben ist. Die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des Chlorsilans **104** beträgt $\delta^{29}\text{Si} = -7.3$ ppm und liegt im erwarteten Verschiebungsbereich. Ein Vergleich der $^1\text{J}_{\text{H,Si}}$ -Kopplungskonstanten mit den entsprechenden Dichlorsilanen ($^1\text{J}_{\text{H,Si}} = 299.4\text{--}300.6$ Hz) zeigt, dass die Chlorsilane die erwartete geringere Kopplung von $^1\text{J}_{\text{H,Si}} = 245.8\text{--}246.4$ Hz aufzeigen.

Durch die zuvor beschriebene gehinderte Rotation liegen die Chlorsilane des Ter^{***}- sowie des Ter^{****}-Systems ebenfalls als diastereomere Verbindungen vor. Die Umsetzung des entsprechenden Ter^{***}- bzw. Ter^{****}-Dichlorsilans **97** bzw. **98** mit der Lithiumverbindung **102** zum Chlorsilan (**105** bzw. **106**) kann in beiden Fällen durch das zusätzliche asymmetrisch substituierte Siliciumatom zu einem Gemisch von insgesamt drei Diastereomeren (sechs Enantiomeren) führen (siehe **Schema 36** und **Schema 37**).



Schema 36 Mögliche Diastereomere und Enantiomere des Bis(α-naphthyl)phenyl-substituierten Chlorsilans **105**.

Durch Kristallisation konnten die drei Diastereomere des Chlorsilans **105** nicht voneinander getrennt werden. Im Falle des Ter^{****}-substituierten Chlorsilans **106** können in den NMR-Spektren nur zwei Diastereomere der erwarteten drei detektiert werden. Ursache hierfür kann sein, dass bei Raumtemperatur eine schnelle Umlagerung der cis-/trans-Isomere ineinander stattfindet. Zudem wäre möglich, dass die Bildung eines der drei Diastereomere auf Grund sterischer Hinderung stark benachteiligt ist. Durch Kristallisation konnte zudem ein Teil eines Diastereomeren abgetrennt werden (siehe **Abbildung 14** und **Abbildung 15**).



Schema 37 Mögliche Diastereomere und Enantiomere des Ter^{****}-substituierten Chlorsilans **106**.

Die NMR-spektroskopischen Daten lassen keinen Rückschluss auf die vorliegenden Diastereomere zu. Im Folgenden werden die Bezeichnungen der Diastereomere I, II und III entsprechend dem Anteil der vorliegenden Komponenten zugeordnet.

Die ^{29}Si NMR-Spektren des Ter^{***}-substituierten Chlorsilans **105** (Ar = α -Naphthyl) und des Ter^{****}-substituierten Chlorsilans **106** (Ar = mebp) sind im direkten Vergleich in der **Abbildung 14** gezeigt. Das ^{29}Si NMR-Spektrum des Ter^{***}-Chlorsilan **105** zeigt die erwarteten drei Diastereomere mit den chemischen Verschiebungen der Siliciumatome mit $\delta^{29}\text{Si} = (-12.7, -16.2, -17.8)$ ppm. Das ^{29}Si NMR-Spektrum des Rohproduktes des Ter^{****}-Chlorsilans zeigt zwei Diastereomere mit $\delta^{29}\text{Si} = -5.9, -6.1$ ppm, von denen das Hauptdiastereoisomer durch Kristallisation teilweise abgetrennt werden konnte (Diastereomer I, $\delta^{29}\text{Si} = -6.1$ ppm), siehe **Abbildung 14**.

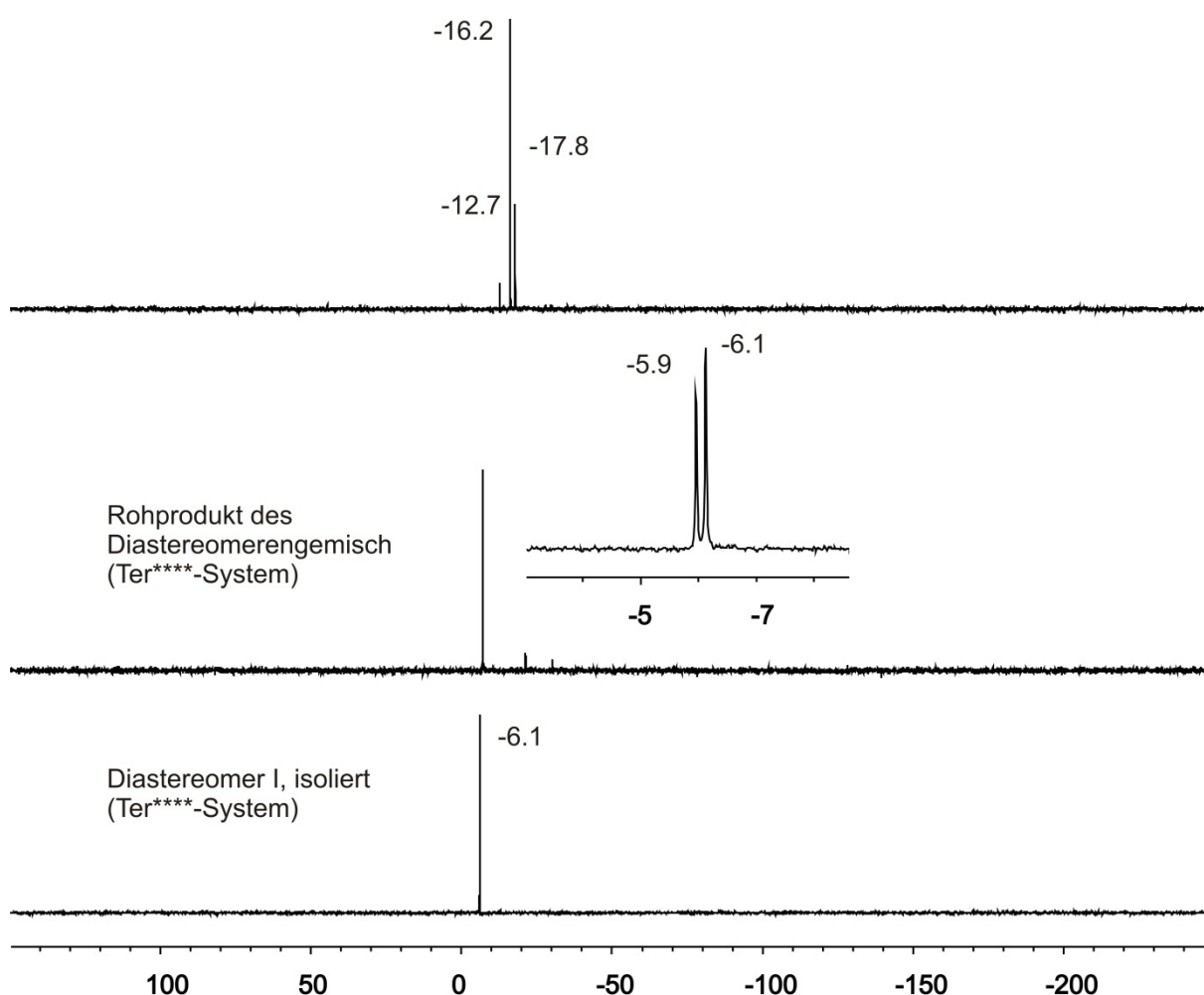


Abbildung 14 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektren der Chlorsilane **105** (oben) und **106** (Mitte und unten) in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die ^1H NMR-Spektren der Chlorsilane **105** und **106** zeigten das erwartete Aufspaltungsmuster der Signale (siehe auch **Abbildung 13**). Exemplarisch ist in der

Abbildung 15 das ^1H NMR-Spektrum des abgetrennten Diastereomers I des Chlorsilans **106** gezeigt. Die Signale der Methylgruppen des flankierenden mebp-Substituenten des Ter****-Systems liegen im Bereich $\delta^1\text{H} = 2.2\text{-}1.2$ ppm und spalten wie erwartet in vier Singulettensignale mit den Intensitäten 6:6:6:18 auf. Im Bereich von $\delta^1\text{H} = 6.2\text{-}2.8$ ppm findet sich dann das charakteristische Aufspaltungsmuster der Signale eines Dihydroanthracenyl-substituierten Monochlorsilans wieder. Lediglich sehr kleine Verunreinigungen durch das Diastereomer II und DHA (**103**) sind zudem im Spektrum zu erkennen.

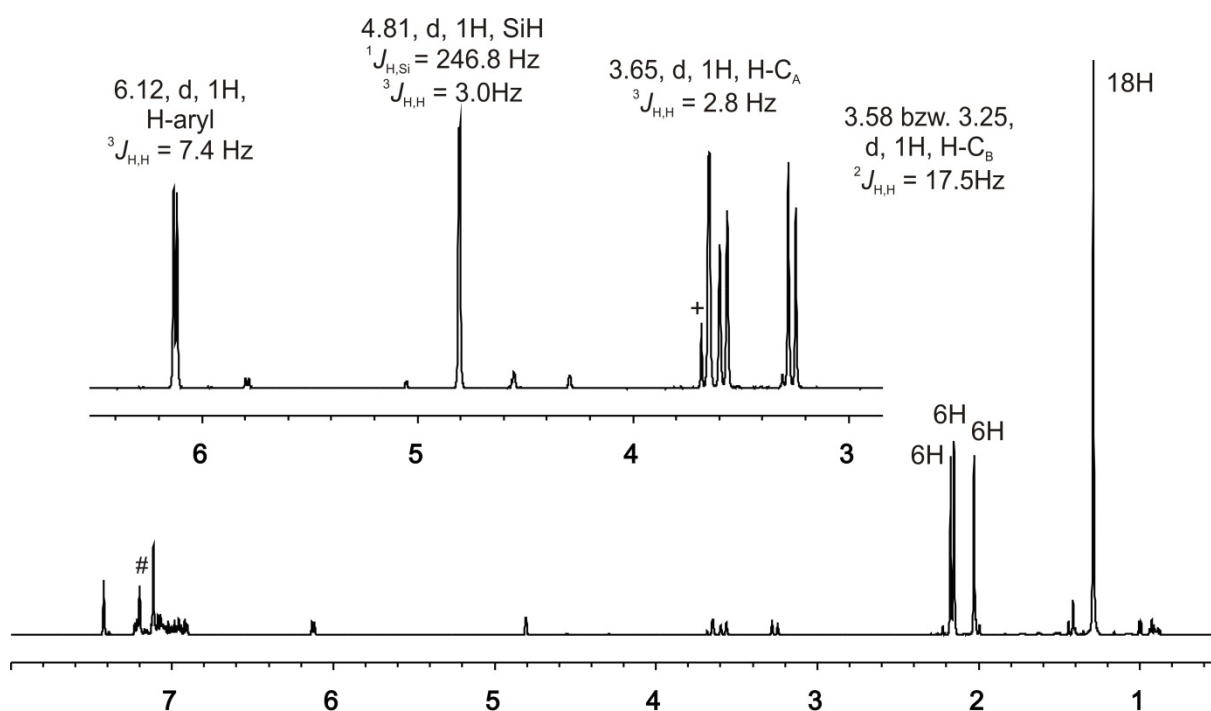


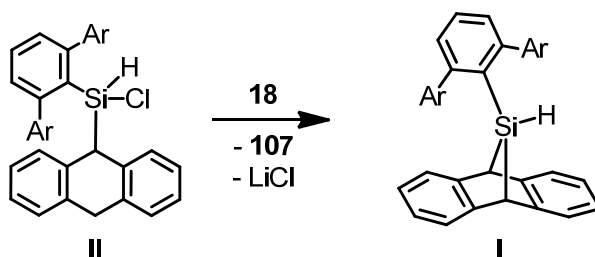
Abbildung 15 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Diastereomers I des Chlorsilans **106** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{-}0.5$; +: DHA (**103**) und #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die ^{13}C NMR-Spektren der Chlorsilane **105** und **106** weisen zahlreiche Signale in einem engen Bereich auf und eine genaue Zuordnung der Signale aller C-Atome der Diastereomere ist nicht möglich. Charakteristisch für die Chlorsilane **II** sind allerdings die Signale der CH- und der CH_2 -Einheit des Dihydroanthracenyl-restes im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 42.8\text{-}40.0$ ppm (CH) und $\delta^{13}\text{C} = 37.5\text{-}35.9$ ppm (CH_2). Bei der GC/MS-Analyse aller terphenylsubstituierten Chlorsilane **II** kam es durch die Elektronenstoßionisation zur Fragmentierung der Chlorsilane unter Abspaltung des Dihydroanthracenylrestes.

Insgesamt konnten neben der Optimierung der Synthese des bekannten terphenylsubstituierten Chlorsilans **22**^[18] drei weitere sterisch noch anspruchsvollere terphenylsubstituierte Chlorsilane **104**, **105** und **106** erfolgreich dargestellt werden.

3.1.4 Darstellung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I**

Die Darstellungen der terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** erfolgten durch Dehydrochlorierungsreaktionen der Chlorsilane **II** mittels der sterisch anspruchsvollen Base LDA **18** unter Bildung von Diisopropylamin **107** und Lithiumchlorid (**Schema 38**, siehe auch **Schema 27** unter **3.1**).



Schema 38 **Synthese der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** aus den Chlorsilanen **II** mittels LDA (**18**).**

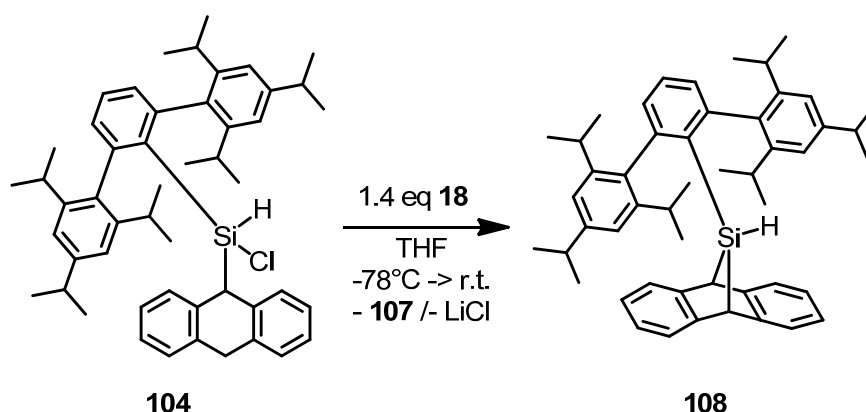
Das LDA (**18**) wurde vor jeder Umsetzung frisch hergestellt (siehe **5.3.4.1**) und je nach Ansatzgröße über eine Kanüle oder einen Tropftrichter langsam zum Chlorsilan **II** getropft.

3.1.4.1 **Synthese der Ter-7-hydrido-7-silanorbornadiene **I****

Es hat sich gezeigt, dass durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten LDA (**18**) bei -90 °C anstatt bei -40 °C das Ter*-7-silanorbornadien **23** selektiver dargestellt werden konnte.^[18] Unter Verwendung sterisch noch anspruchsvollerer Basen wie Lithiumhexamethyldisilazid (LHMDS) oder *t*-Butyllithium konnte das 7-Silanorbornadien **23** nicht dargestellt werden. Neben der erwarteten Bildung des Diisopropylamins (**107**) kommt es immer zur Bildung einer weiteren Siliciumverbindung mit der ²⁹Si NMR-chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -28.6$ ppm. Es wird vermutet, dass es sich dabei um eine Verbindung handelt, die sich aus dem terphenylsubstituierten Silen als Nebenprodukt ergibt. Versuche,

das Nebenprodukt zu isolieren und durch Kristallisation eindeutig zu identifizieren, führten in allen Fällen immer zur Isolierung von Anthracen (**21**). Durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan ist es allerdings möglich, sowohl das Amin (**107**) als auch das Nebenprodukt vom 7-Silanorbornadien **23** vollständig zu entfernen. Je nach Grad der Verunreinigung durch das entstehende Nebenprodukt liegen die isolierten Ausbeuten im Bereich von bis zu 72.0 % (d. Th.).

Dem Ter**chlorsilan **104** wurden bei -78 °C 1.4 Äquivalente LDA (**18**) zugetropft und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Anhand der typischen zunehmenden Braunfärbung wurde die komplette Umsetzung des Chlorsilans angenommen und durch Reaktionskontrolle per ¹H NMR-Spektroskopie bestätigt. Anders als beim sterisch weniger anspruchsvollen Ter*-System hatte sich das Ter**chlorsilan **104** quantitativ zum Ter**-7-silanorbornadien **108** ohne Bildung von Nebenprodukten umgesetzt (**Schema 39**).

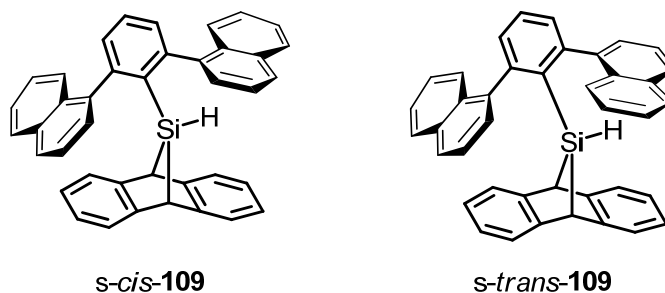


Schema 39 **Synthese des 7-Silanorbornadiens 108.**

Durch Waschen des Rohproduktes von **108** mit *n*-Hexan konnte das Amin (**107**) vollständig entfernt werden und das Ter**-7-silanorbornadien **108** in einer Ausbeute von 96.5 % (d. Th.) isoliert werden. Durch Umkristallisation aus Toluol konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe **3.1.4.3**)

Bei der Umsetzung des Diastereomerengemisches **105** mit LDA (**18**) bei -40 °C in THF konnte nur ein Signal im ²⁹Si NMR-Spektrum dem Ter***-7-silanorbornadien **109** zugeschrieben werden. Entweder kommt es nur zur Bildung eines Diastereomeren des Silans **109** oder die Rotationsbarriere um die C(α-naphthyl)-

C(phenyl)-Bindung ist gering und damit bei Raumtemperatur freie Drehbarkeit gegeben.



Die Reaktionskontrolle bestätigte zwar die vollständige Umsetzung des Ter^{***}chlorsilans **105**, allerdings kam es zur Bildung von Nebenprodukten (siehe unten, **Abbildung 19**). Das LDA (**18**) wurde bei unterschiedlichen Temperaturen (-80 °C, -60 °C, 0 °C) zugegeben, wodurch es zu keiner Optimierung kam. Das direkte Entfernen des Kältebades nach der LDA-Zugabe bei -40 °C zum Chlorsilan **105** lieferte die besten Ergebnisse. Zwar konnten die Verunreinigungen anderer Siliciumverbindungen per präparativer Dünnschicht-Chromatographie (DC) weitestgehend abgetrennt werden, die entsprechenden ¹H und ¹³C NMR-Spektren der isolierten Fraktion zeigen jedoch starke Verunreinigungen an.

Das Diastereomer I des Ter^{****}-substituierten (Ar = mebp) Chlorsilans **106** konnte nur in geringen Mengen isoliert werden, sodass die Umsetzung zum entsprechenden 7-Silanorbornadien **110** lediglich im analytischen Maßstab durchgeführt werden konnte (siehe **5.3.4.5**). Das LDA (**18**) wurde bei -90 °C in THF zum Diastereomer I des Chlorsilans **106** gegeben und auf Raumtemperatur aufgewärmt, solange bis kein Ter^{****}chlorsilan **106** mehr vorhanden war. Es wurden insgesamt vier Äquivalente LDA (**18**) zugegeben, bevor die typische Braunfärbung der Reaktionslösung eintrat. Es kam zu keiner Bildung anderer Siliciumverbindungen als Nebenprodukte. Das Ter^{****}-7-silanorbornadien **110** konnte in analytischen Mengen isoliert werden, allerdings war die Fraktion durch das mehrfache Umfüllen auf Grund wiederholter Reaktionskontrollen mit Schliff fett verunreinigt (siehe unten, **Abbildung 20**).

3.1.4.2 NMR-Charakterisierung der 7-Silanorbornadiene I

Das ^1H NMR-Spektrum des Ter*-7-Silanorbornadiens **23** ist in der **Abbildung 16** gezeigt. Das Spektrum zeigt im Bereich $\delta^1\text{H} = 2.8\text{--}1.9$ ppm die Signale der benzylichen Protonen des 7-Silanorbornadienylgerüsts und die Signale der Methylgruppen des Ter*-Substituenten. Das Protonensignal der SiH-Einheit des 7-Silanorbornadiens liegt im erwarteten Bereich und besitzt eine Kopplung mit dem Siliciumatom von $^1J_{\text{H,Si}} = 207.0$ Hz.

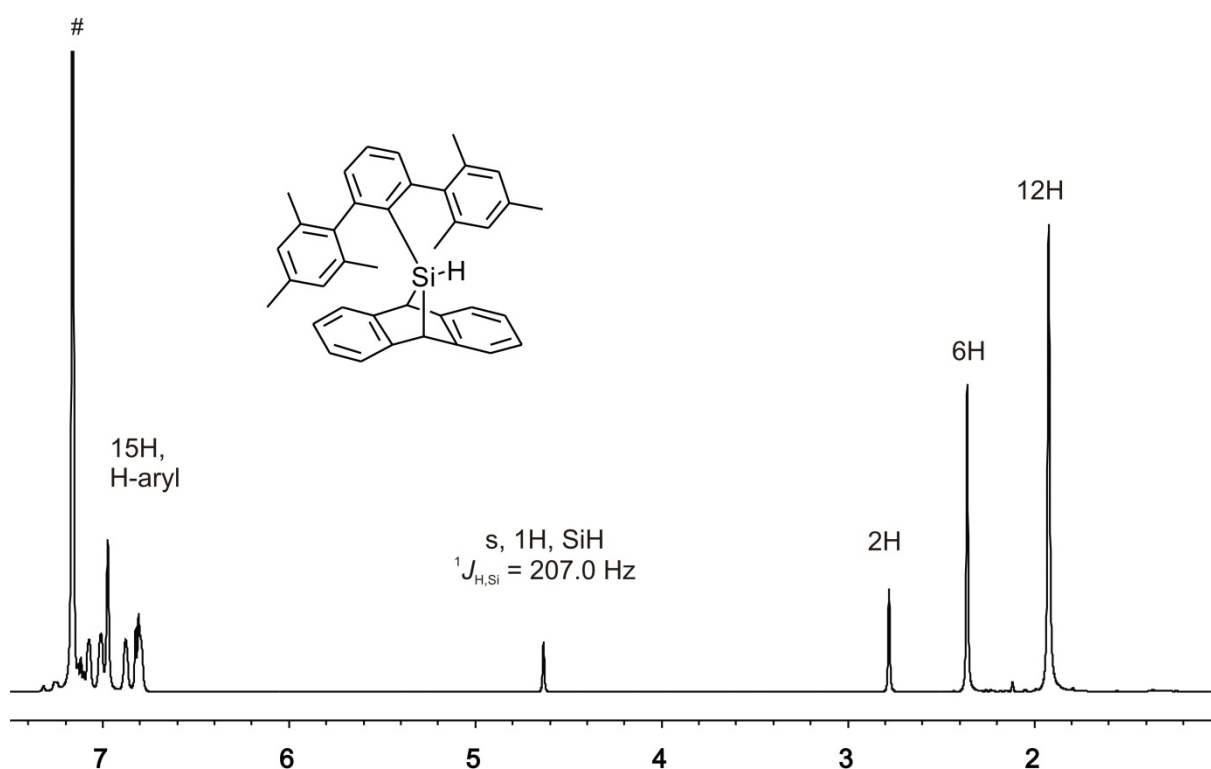


Abbildung 16 300 MHz ^1H NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadiens **23** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 7.5\text{--}1.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Charakteristisch für 7-Silanorbornadiene ist die bereits in der Einleitung erwähnte Entschirmung des Siliciumatoms.^[5] Das Ter*-7-Silanorbornadien **23** besitzt eine ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 31.6$ ppm. Alle übrigen spektroskopischen Daten und Strukturdaten des Ter*-7-silanorbornadiens **23** sind dem Experimentalteil (**5.3.4.2**) bzw. der Literatur^[18, 5] zu entnehmen.

Die NMR-spektroskopischen Daten des Ter**-7-silanorbornadiens **108** stimmen mit den Erwartungen überein. Die nachfolgende **Abbildung 17** zeigt das ^{29}Si NMR-Spektrum mit dem charakteristischen ^{29}Si NMR-Signal von $\delta^{29}\text{Si} = 31.5$ ppm und das zugehörige ^1H NMR-Spektrum. Anders als im Ter**-Chlorsilan **104** ist die Rotation

der Methylgruppen der flankierenden Tipp-Substituenten des Ter^{**}-Systems bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt. Die Signale der Methylgruppen des 7-Silanorbornadiens **108** sind wie erwartet zu Dublettsignalen mit einer Kopplung von $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz aufgespalten. Die benzylichen Protonen des 7-Silanorbornadienylgerüsts sind äquivalent und ergeben ein Singulettsignal mit der Intensität von 2H-Atomen. Das Protonensignal der Si-H-Gruppe liegt im erwarteten Bereich, ebenso wie die direkte Kopplung zum Siliciumatom mit $^1J_{H,Si} = 209.4$ Hz. Charakteristisch ist hier das etwas separierte Singulettsignal bei $\delta^1H = 7.35$ ppm mit der Intensität von vier Protonen für die H-Atome in *meta*-Position der flankierenden Tipp-Substituenten des Ter^{**}-Systems.

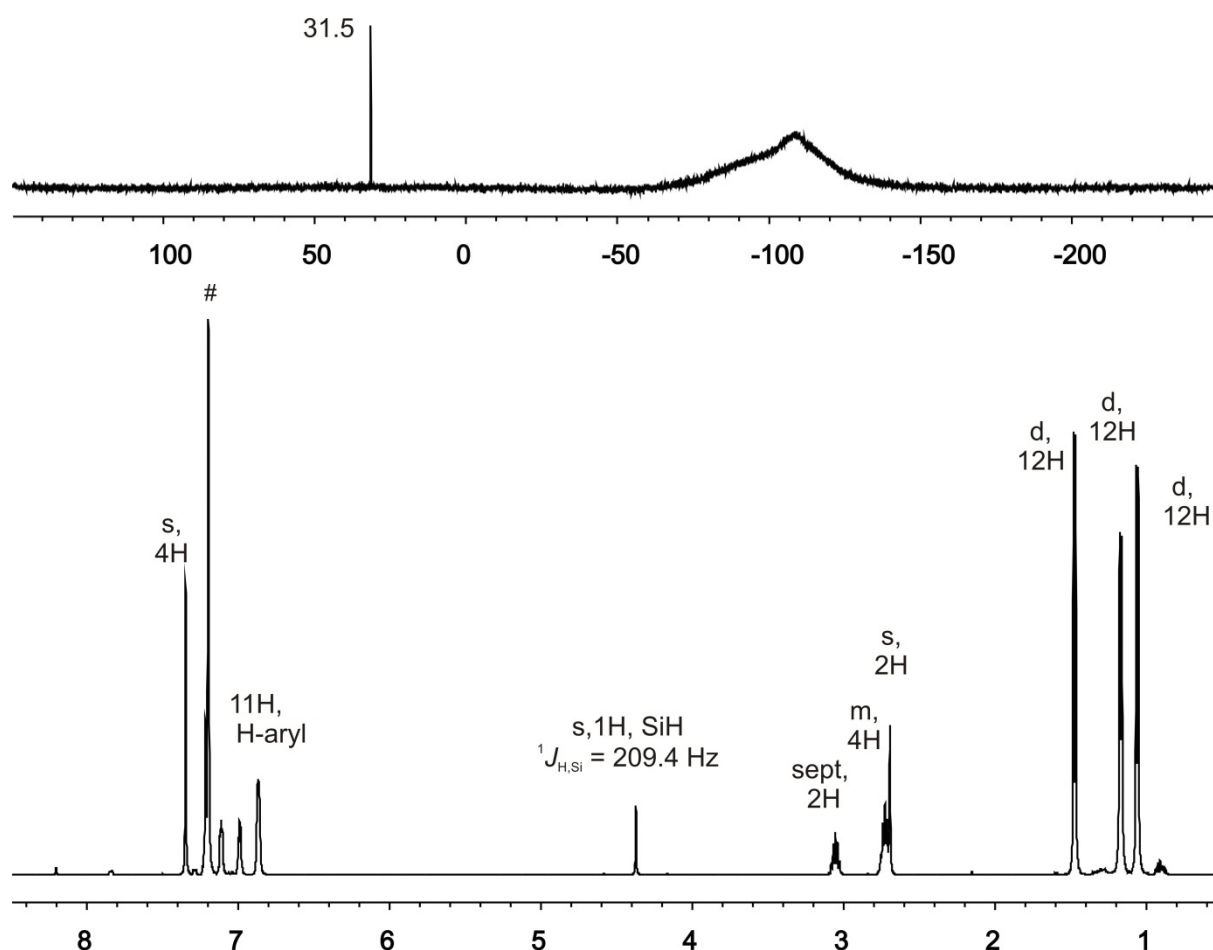


Abbildung 17 500 MHz ^1H NMR-Spektrum (unten) bzw. 99 MHz $^{29}Si\{^1H\}$ NMR-Spektrum (oben) des 7-Silanorbornadiens **108** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1H = 8.5-0.5$ bzw. $\delta^{29}Si = 150-(-250)$; #: $\delta^1H(C_6D_5H) = 7.20$ bzw. $Si(CH_3)_4$ als externe Referenz.

Im ^{13}C NMR-Spektrum liegen neben den Signalen der Methylgruppen der Isopropylgruppen und der zwei Signale für die benzylichen C-Atome des Ter^{**}-

Substituenten, ein benzylisches C-Atom des 7-Silanorbornadienylgerüsts, sowie sieben quartäre C-Atome und sieben Signale für CH-Gruppierungen im aromatischen Bereich vor (siehe **Abbildung 18**). Anhand der Skizze soll die Anzahl der Signale im aromatischen Bereich durch die vorliegende Symmetrie in den 7-Silanorbornadienen aufgezeigt werden:

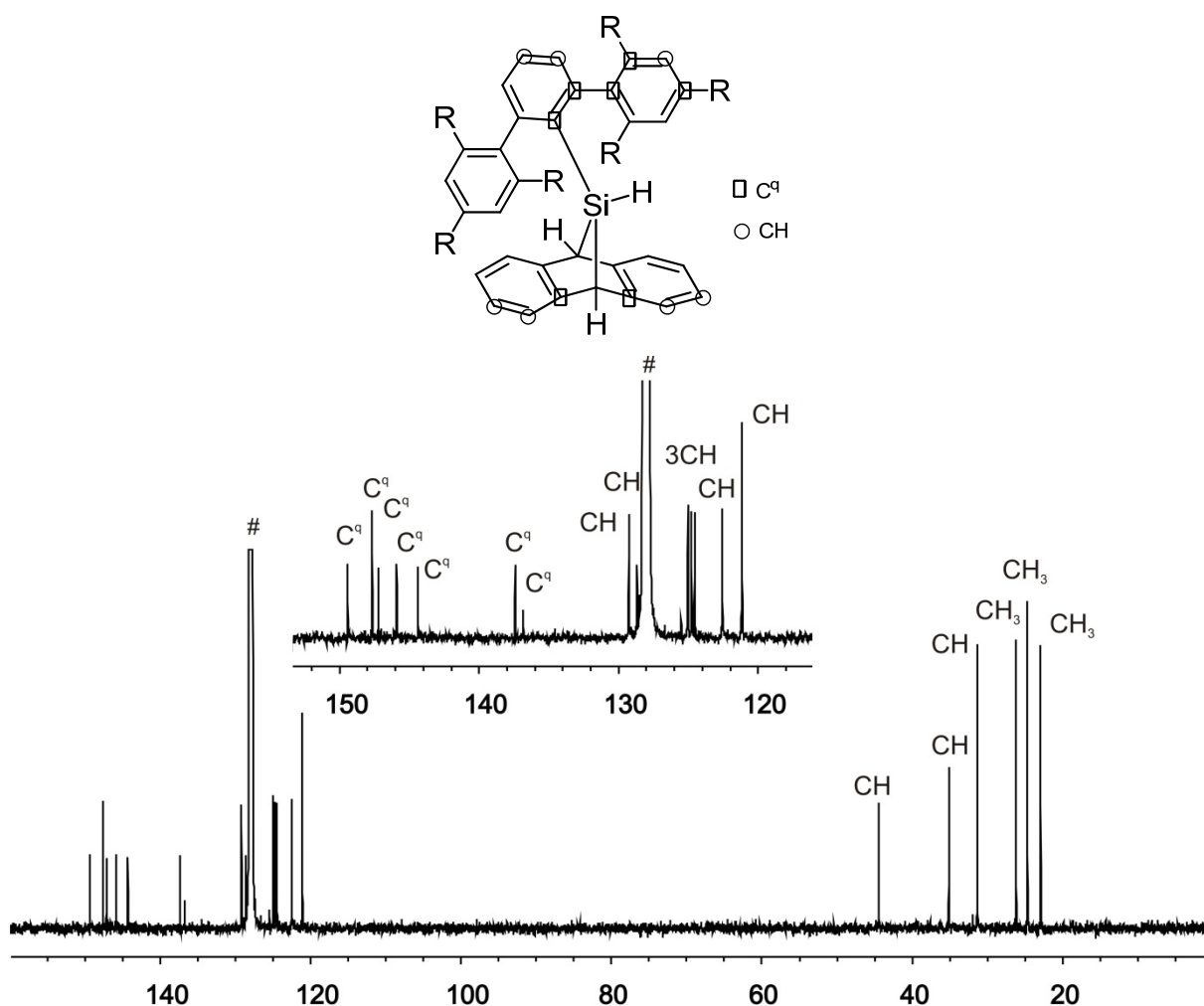
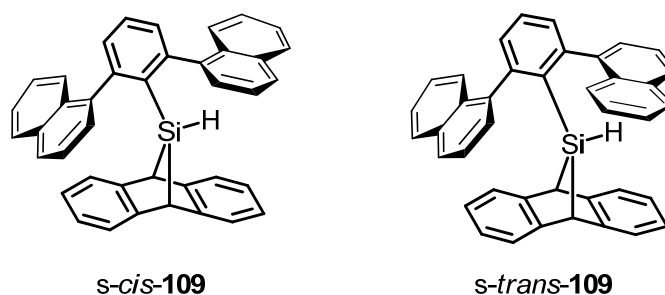


Abbildung 18 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadiens **108** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 160\text{-}0$; #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

Die Umsetzung des Diastereomergemischs des Ter^{***}-Chlorsilans **105** führte nicht zur selektiven Bildung des Ter^{***}-7-silanorbornadiens **109**, welches ebenfalls durch die gehinderte Rotation als Gemisch aus zwei Diastereomeren (*s-cis*-**109** bzw. *s-trans*-**109**) vorliegen sollte.



Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren zeigen starke Verunreinigungen an. Die Zuordnung der Signale und eine Integration der Intensitäten sind nicht möglich, da die charakteristischen Signale der benzylichen Protonen teilweise überlagert sind und nicht eindeutig zugeordnet werden können. Einzig das Protonensignal der Si-H-Gruppe liegt separiert bei $\delta^1\text{H} = 4.87$ ppm vor. Die direkte Kopplung zum Siliciumatom beträgt $^1J_{\text{H,Si}} = 212.8$ Hz und liegt im erwarteten Bereich. In der **Abbildung 19** ist das ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum des Rohproduktes im Vergleich zu der isolierten, aber verunreinigten Fraktion des Ter***-7-silanorbornadiens **109** gezeigt.

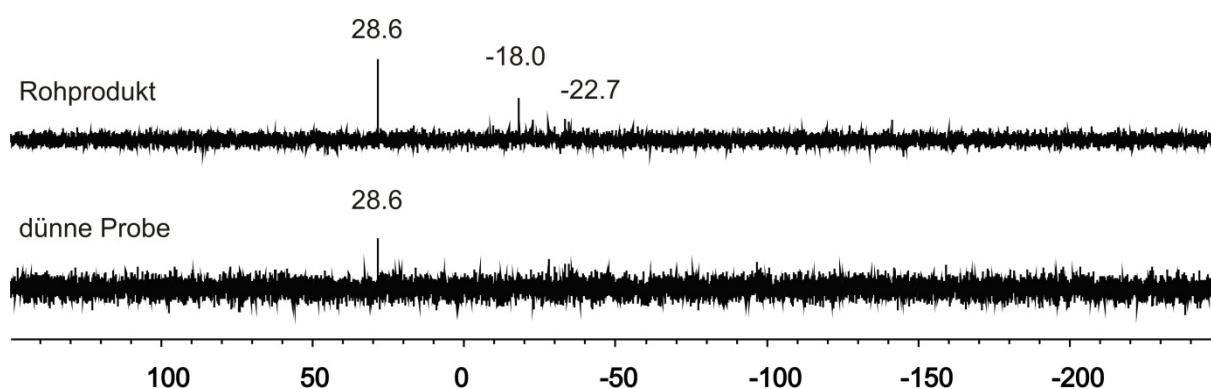


Abbildung 19 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektren des Rohproduktgemisches von **109** (oben) und das isolierte 7-Silanorbornadien **109** (unten) in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

In dem ^{29}Si NMR-Spektrum des Rohproduktes sowie der isolierten Verbindung des Silans **109** lässt sich nur ein Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = 28.6$ ppm identifizieren, welches auf Grund der charakteristischen Tieffeldverschiebung einem 7-Silanorbornadien zugeordnet werden kann. Ob jedoch bei Raumtemperatur nur ein Diastereomer vorliegt, kann abschließend nicht geklärt werden. Auf Grund der Verunreinigungen im

^1H und ^{13}C NMR-Spektrum lieferten Korrelationsexperimente keine zusätzlichen Informationen.

Das Diastereomer I des Ter****chorsilans **106** konnte in geringen Mengen isoliert werden und selektiv zum Ter****-7-silanorbornadien **110** ($\delta^{29}\text{Si} = 32.8$ ppm) umgesetzt werden. In der **Abbildung 20** ist das ^{29}Si INEPT NMR und das ^1H NMR-Spektrum mit der erwarteten Integration der Signalintensitäten gezeigt.

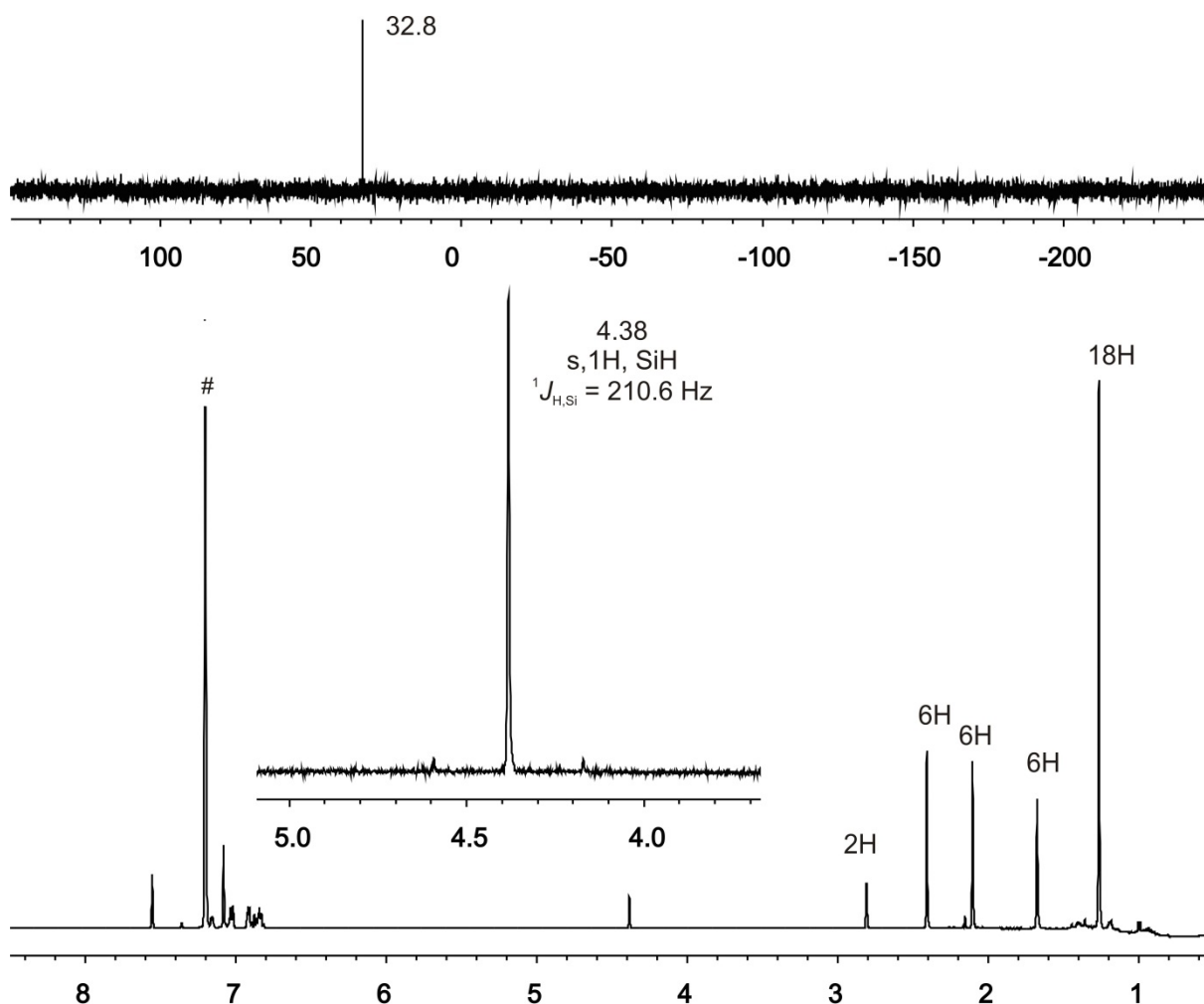


Abbildung 20 500 MHz ^1H NMR-Spektrum (unten) bzw. 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum (oben) des Ter****-7-silanorbornadiens **110** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5$ - 0.5 bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 150$ - (-250) ; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt eine Besonderheit, denn anders als bei den 7-Hydrido-7-silanorbornadienen **23** und **108** sind die Brückenkopfkohlenstoffatome ($\delta^{13}\text{C} = 44.2$ ppm bzw. $\delta^{13}\text{C} = 44.9$ ppm) beim Ter****-7-silanorbornadien **110** nicht äquivalent, die zugehörigen benzylichen Protonen des 7-Silanorbornadienylgerüsts hingegen schon (siehe **Abbildung 21** und **Tabelle 2**).

Die Symmetrie innerhalb des Bicyclus scheint aufgehoben zu sein, denn im aromatischen Bereich des Spektrums liegen insgesamt 10 Signale für CH-Gruppen und 11 Signale für quartäre C-Atome vor. Ein Signal für eine CH-Gruppe kann möglicherweise durch Signalüberlappung nicht detektiert werden.

Anhand der Skizze soll die vorliegende Anzahl der Signale im ^{13}C NMR-Spektrum der quartären C-Atome bzw. der CH-Gruppen im aromatischen Bereich veranschaulicht werden:

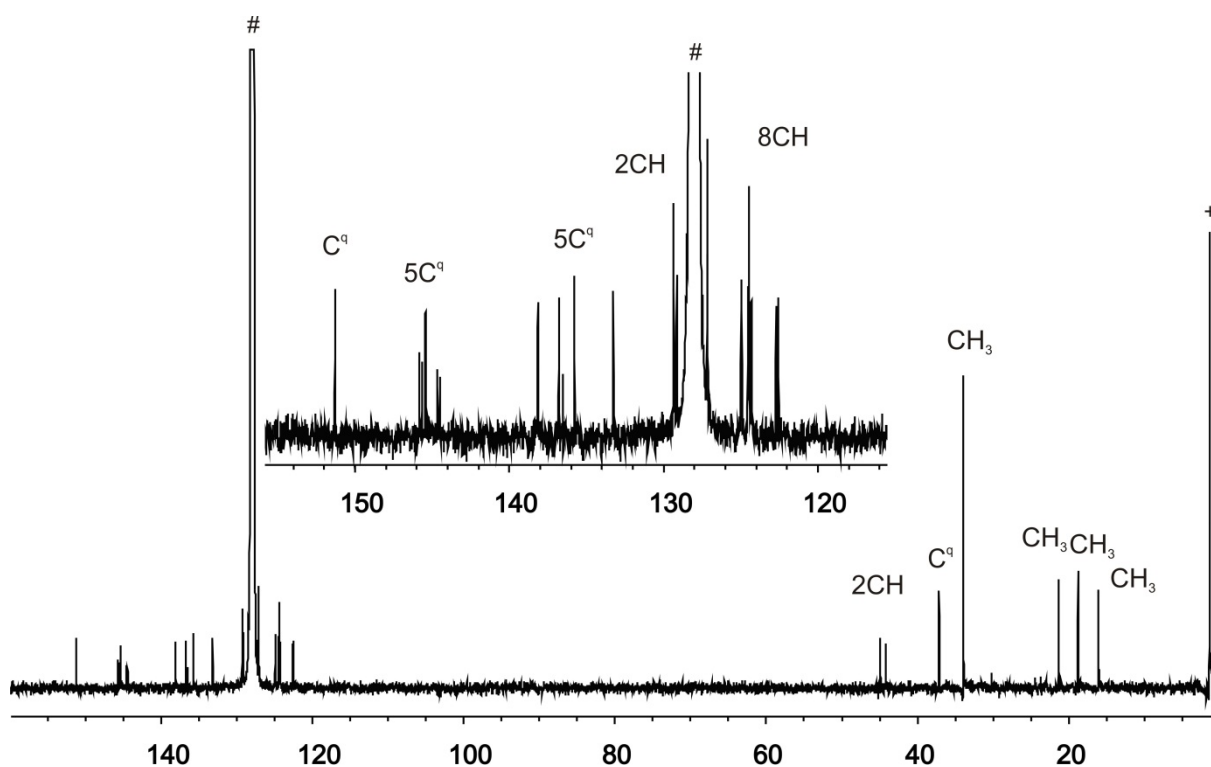
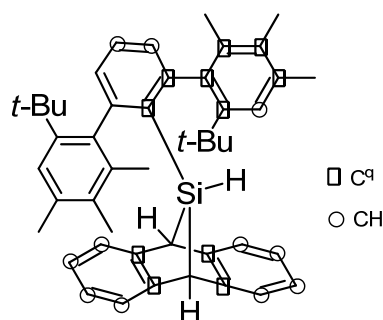


Abbildung 21 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadiens 110 in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 160\text{-}0$; +: Schliff fett und #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

Die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** sind abschließend in der **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2 Charakteristische NMR-Signale und Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{H,Si}}$) der dargestellten terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I in der Übersicht.

7-Hydrido-7-sila norbornadien	23 Ter*	108 Ter**	109 Ter***	110 Ter****
$\delta^{29}\text{Si}$ ($^1J_{\text{H,Si}}$ [Hz])	31.5 (207.0)	31.6 (209.4)	28.6 (212.8)	32.8 (210.6)
$\delta^1\text{H}(\text{SiH})$	4.69	4.38	4.87	4.38
$\delta^1\text{H}(\text{HC-Benzyl})$	2.82	2.70	-	2.81
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH-Benzyl})$	44.3	44.4	-	44.2 44.9

3.1.4.3 Kristallstruktur des Ter**-7-silanorbornadiens 108

In der **Abbildung 22** ist die Molekülstruktur des Silans **108** dargestellt.

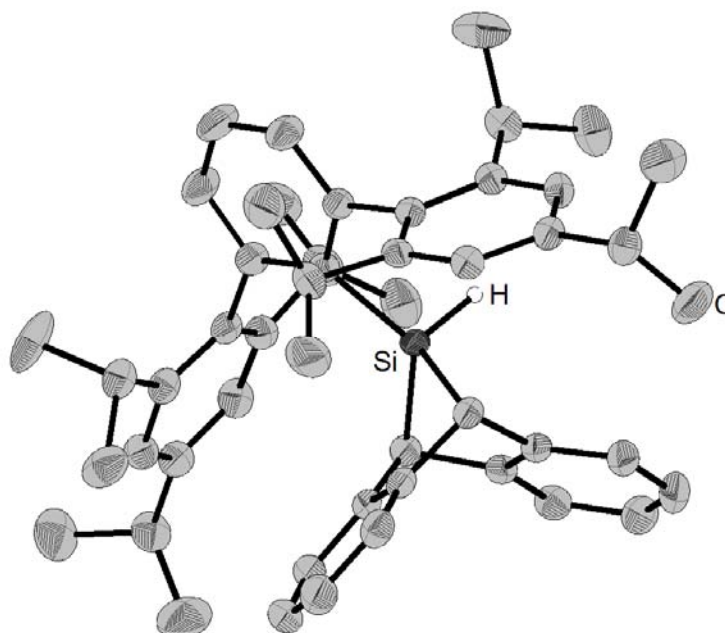


Abbildung 22 Molekülstruktur des 7-Silanorbornadiens **108** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das Si-H nicht dargestellt.

Aus Toluol konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse des Ter^{**}-7-silanorbornadiens **108** geeignet waren. Das terphenylsubstituierte 7-Hydrido-7-silanorbornadien **108** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus.

Das sterisch weniger anspruchsvolle Ter^{*}-7-hydrido-7-silanorbornadien **23** kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe P-1 allerdings mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Da die 7-Silanorbornadiene typische Strukturmerkmale wie einen spitzen Winkel zwischen den Brückenkopfkohlenstoffatomen und dem Siliciumatom sowie verlängerte Bindungslängen aufzeigen, werden die charakteristischen Strukturdaten der terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene **108** und **23** in der **Tabelle 3** den 7-Silanorbornadienen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten am Siliciumatom (Ph (Verbindung **8**), Me (Verbindung **111**)) gegenübergestellt.

Die **Tabelle 3** zeigt, dass die Bindungswinkel $\alpha(\text{C1SiC2})$ des gespannten bicyclischen Systems stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Eine weitere Besonderheit der Strukturen sind die Bindungslängen $r(\text{C1-Si})$ bzw. $r(\text{C2-Si})$, die im Vergleich zur Si-C-Standardbindungs-länge ($r(\text{Si-C}) = 187 \text{ pm}$)^[69] leicht verlängert sind. Die Ursache der vergrößerten Bindungslängen kann auf die Wechselwirkung des $\sigma(\text{SiC})$ -Orbitals mit dem π^* -Orbital der benachbarten C-C-Doppelbindung zurückgeführt werden (σ - π^* -Hyperkonjugation).^[5]

Der Terphenylsubstituent am Siliciumatom nimmt kaum Einfluss auf die Grundstruktur des 7-Silanorbornadiens wie der Vergleich mit den 7-Silanorbornadienen **8** und **111** zeigt.^[8, 5]

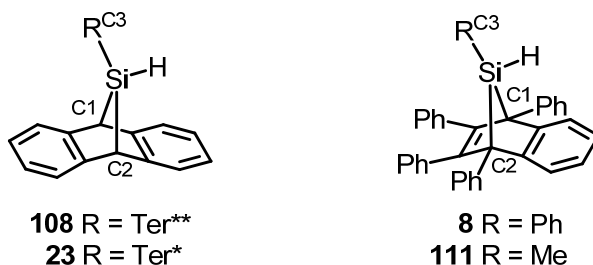
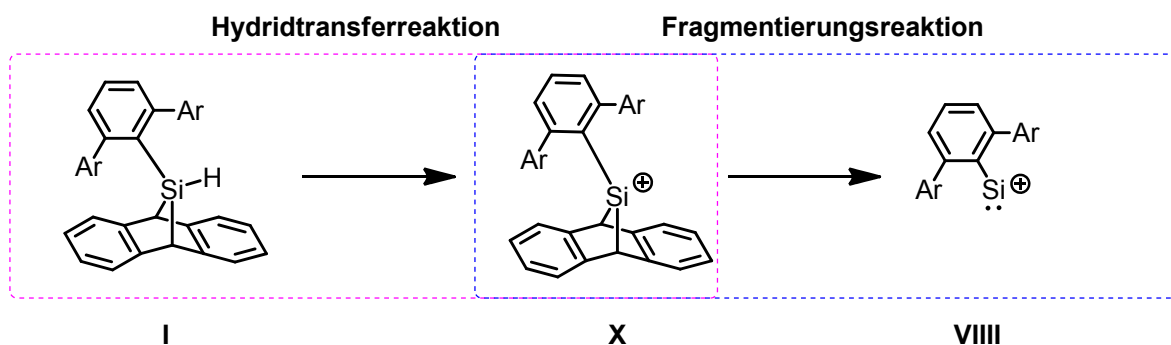


Tabelle 3 Vergleich ausgewählter Strukturparameter der terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene **Ter** 108** und **Ter* 23** mit den 7-Silanorbornadienen **8** und **111**; α = Bindungswinkel [°], r = Bindungslänge [pm].

7-Silanorbornadien	Ter**-subst. 108	Ter*-subst. 23	Ph-subst. 8 ^[8]	Me-subst. 111 ^[5]
$\alpha(\text{C1SiC2})$ [°]	81.44(7)	81.36(6)	82.94(15)	82.7
$r(\text{C1Si})$ [pm]	192.74(16)	192.75(13)	190.3(3)	192.9
$r(\text{C2Si})$ [pm]	192.04(14)	192.60(14)	190.8(3)	-
$r(\text{C3Si})$ [pm]	189.09(16)	188.68(13)	186.0(3)	-

3.2 Hydridtransferreaktionen und Fragmentierungsreaktionen

Durch die erfolgreichen Synthesen der terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **23**, **108**, **109** und **110** wurde der erste wichtige Schritt hinsichtlich der Darstellung der Silyliumylidene **VIII** via Fragmentierung der 7-Silanorbornadienylkationen **X** gemacht (**Schema 40**). Eine erfolgreiche Hydridtransferreaktion der Silane **I** mit einem geeigneten Hydridtransferreagenz in Kombination mit einem wenig nucleophilen Anion ist dabei zwingend notwendig. Da die Silylkationen NMR-spektroskopisch untersucht werden, bietet sich die Verwendung des Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ($[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) als wenig nucleophiles Anion an und das Triphenylmethylium (Tritylkation, **48**) hat sich als Hydridtransferreagenz bewährt.



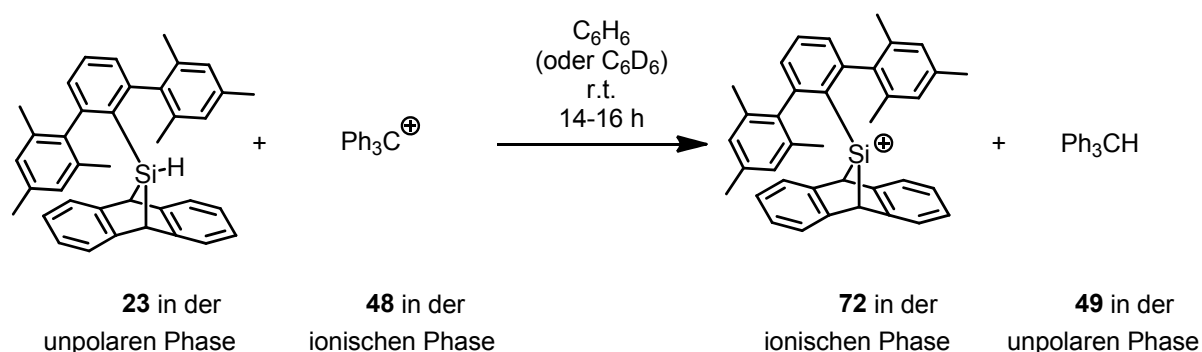
Schema 40 Übersicht der Reaktionsfolge.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydridtransferreaktionen der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene des Ter*-Systems (Silan **23**) und des Ter**-Systems (Silan **108**) und die sich anschließenden Fragmentierungsreaktionen vorgestellt und diskutiert. Neben einem vorgeschlagenen Mechanismus, der die Bildung des isolierten Fragmentierungsproduktes erklärt, werden unter anderem auch die Ergebnisse von Abfangreaktionen mit Acetylen und N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) präsentiert.

3.2.1 Hydridtransferreaktion des Ter*-7-silanorbornadiens 23

3.2.1.1 Darstellung des Ter*-7-silanorbornadienylkations 72

Die Hydridtransferreaktion des Ter*-7-silanorbornadiens **23** wurde unter Verwendung des Tritylsalzes **48**[B(C₆F₅)₄] in Benzol oder Benzol-D₆ bei Raumtemperatur (r.t.) durchgeführt (Schema 41).



Schema 41 Hydridtransferreaktion des 7-Silanorbornadiens 23 mit Tritylkation 48 in Benzol.

Es kam immer zur Ausbildung der charakteristischen zweiphasigen Reaktionsmischung. Das Silan **23** lag dabei in der unpolaren Phase vor und der

Reaktionsverlauf konnte leicht per ^1H NMR-Analyse dieser Phase verfolgt werden. Nach der vollständigen Umsetzung des Silans **23** befand sich dann nur noch das gebildete Triphenylmethan **49** in der unpolaren Phase. Das entstandene 7-Silanorbornadienylkation **72** bildete zusammen mit dem wenig nucleophilen Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanion und dem Lösemittel Benzol die oft sehr viskose ionische Phase. Nach Entfernen des Triphenylmethans (**49**) durch Waschen der ionischen Phase mit Benzol, konnte die ionische Phase in Benzol- D_6 NMR-spektroskopisch vermessen werden. Damit genügend ionische Phase zur NMR-Charakterisierung vorhanden war, mussten die Ansatzgrößen im Bereich zwischen (0.36-0.40) mmol gewählt werden.

Die Dauer des vollständigen Hydridtransfers des Silans **23** mit dem Tritylsalz **48**[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] betrug 14-16 h. Verglichen mit dem Hydridtransfer bei sterisch weit weniger anspruchsvollen Silanen (bspw. Triethylsilan), der innerhalb von wenigen Minuten abläuft, handelt es sich bei der Reaktion von Silan **23** mit dem Tritylkation **48** um einen sehr langsamen Hydridtransfer. Bei längeren Reaktionszeiten besteht immer die Gefahr, dass sich gebildete reaktive Silylkationen wieder zersetzen, bevor das Silan vollständig umgesetzt wurde. Generell ist also ein schneller Hydridtransfer, der wiederum eine umgehende Charakterisierung der reaktiven Silylkationen erlaubt, bevorzugt.

Wie die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, wurde trotz des langsamen Hydridtransfers das Silan **23** quantitativ und ohne Verunreinigungen zum 7-Silanorbornadienylkation **72** umgesetzt (siehe **3.2.1.2**). Somit ist es erstmals überhaupt gelungen ein 7-Silanorbornadienylkation darzustellen, zu isolieren und spektroskopisch vollständig zu charakterisieren.

Das Silylkation **72** wurde ebenfalls durch Hydridtransferreaktionen des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **23** in Toluol (bzw. Toluol- D_8) und in Chlorbenzol- D_5 dargestellt. Bei der Verwendung von Chlorbenzol- D_5 kommt es allerdings nicht zur Ausbildung des zweiphasigen Systems. Die NMR-spektroskopische Analyse ist in diesem Fall unabhängig von der Bildung genügend ionischer Phase und es konnten Ansatzgrößen im Bereich von 0.1 mmol gewählt werden. Durch die homogenere einphasige Reaktionsmischung betrug die Reaktionsdauer für die Umsetzung von 0.1 mmol des Silans **23** nur 3 h. Allerdings konnte weder der Reaktionsverlauf durch Überprüfung der unpolaren Phase per ^1H NMR-Spektroskopie noch das Triphenylmethan (**49**) durch Abnehmen mittels Teflonschlauch einfach abgetrennt

werden. Vermessen wurden daher immer die Reaktionsmischungen. Das Chlorbenzol-D₅ ist verglichen mit dem Benzol-D₆ wesentlich teurer, andererseits spart man extrem viel Substanz des aufwendig zu synthetisierenden Silans **23** sowie des Tritylsalzes **48**[B(C₆F₅)₄].

Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde die ionische Phase im Hochvakuum getrocknet und der dunkelgrüne typische Schaum in die Glovebox eingeschleust. Dort wurde versucht das thermisch mäßig stabile 7-Silanorbornadienylkation **72** als Boratsalz aus diversen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelkombinationen zu kristallisieren. Verwendet wurden fluoridierte sowie chlorierte Aromaten, die mit der ionischen Verbindung Öle ergaben. In einigen Fällen wurde dann mit *n*-Hexan oder *n*-Pentan überschichtet. Auf Grund der schlechten Kristallisationseigenschaften des [B(C₆F₅)₄]-Anions und der mäßigen Stabilität des 7-Silanorbornadienylkations **72** gelang es bisher nicht bei Raumtemperatur oder auch bei tieferen Temperaturen das Silylborat **72**[B(C₆F₅)₄] zu kristallisieren. Da sich die wenig nucleophilen Carboranate bei der Kristallisation von Silyliumionen bewährt haben, wurde zudem ein Kristallisationsansatz mit dem Tritylcarboranat (Ph₃C[CHB₁₁H₅Br₆], 0.05 mmol-Ansatzgröße) in einer Mischung aus Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol durchgeführt. Versuche, Kristalle des Silylkations als Carboranatsalz **72**[CHB₁₁H₅Br₆] zu erhalten, dauern zurzeit noch an.

3.2.1.2 Charakterisierung des 7-Silanorbornadienylkations **72**

Da massenspektrometrische Analysen von den Silylkationen nicht durchgeführt werden konnten, wurde das freie 7-Silanorbornadienylkation **72** ausschließlich anhand NMR-spektroskopischer Daten charakterisiert.

Das ¹H NMR-Spektrum der ionischen Phase zeigt eindrucksvoll die Reinheit des bei Raumtemperatur mäßig stabilen 7-Silanorbornadienylkations **72**, welches ohne jegliche Zersetzungserscheinung als Boratsalz **72**[B(C₆F₅)₄] vermessen werden konnte (**Abbildung 23**). Das ¹H NMR-Spektrum zeigt, dass kein Si-H-Signal mehr vorliegt. Das Aufspaltungsmuster des Ter*-Substituenten und die Integration stimmen mit der Erwartung überein. Auffällig ist, dass die benzyllischen Protonen des 7-Silanorbornadienylkations **72** mit δ¹H = 3.68 ppm (**Abbildung 23**) im Vergleich zum Silan **23** mit δ¹H = 2.82 ppm (siehe **Abbildung 16**) stark zu tiefem Feld verschoben vorliegen. Bei längerer Lagerung bzw. bei der Durchführung der

Hydridtransferreaktion in Benzol-D₆ zeigte das ¹H NMR-Spektrum für das Singulett bei $\delta^1\text{H} = 6.57$ ppm (**Abbildung 23**) oft eine zu geringe Intensität auf. Die Integration belief sich dann unter Umständen auf nur zwei (oder weniger) statt der vier Protonen. Dies wird auf H/D-Austauschreaktionen der flankierenden Arylreste des Terphenylsubstituenten zurückgeführt.^[46, 70]

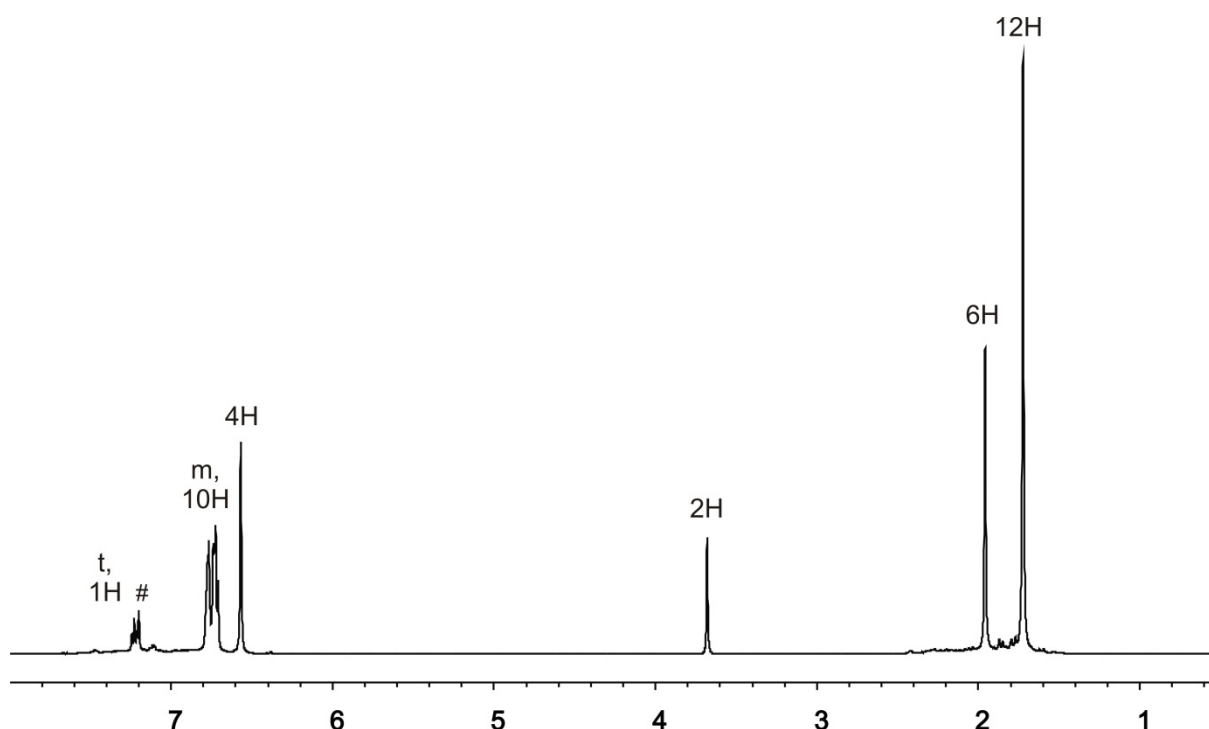


Abbildung 23 500 MHz ¹H NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadienylkations **72** in C₆D₆ bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}0.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum der **Abbildung 24** sind neben den charakteristischen Signalen für das [B(C₆F₅)₄]-Anion zudem die Signale des terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadienylkations **72** vorhanden. Das Spektrum zeigt die zwei Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen und auch das charakteristische Brückenkopfkohlenstoffatom der benzylichen Position des 7-Silanorbornadienylgerüsts mit einer NMR-chemischen Verschiebung von $\delta^{13}\text{C} = 44.2$ ppm. Im aromatischen Bereich des Spektrums liegen zum einen die Signale des Anions sowie fünf Signale für die CH-Gruppierungen und fünf quartäre C-Signale vor (siehe **Abbildung 24**).

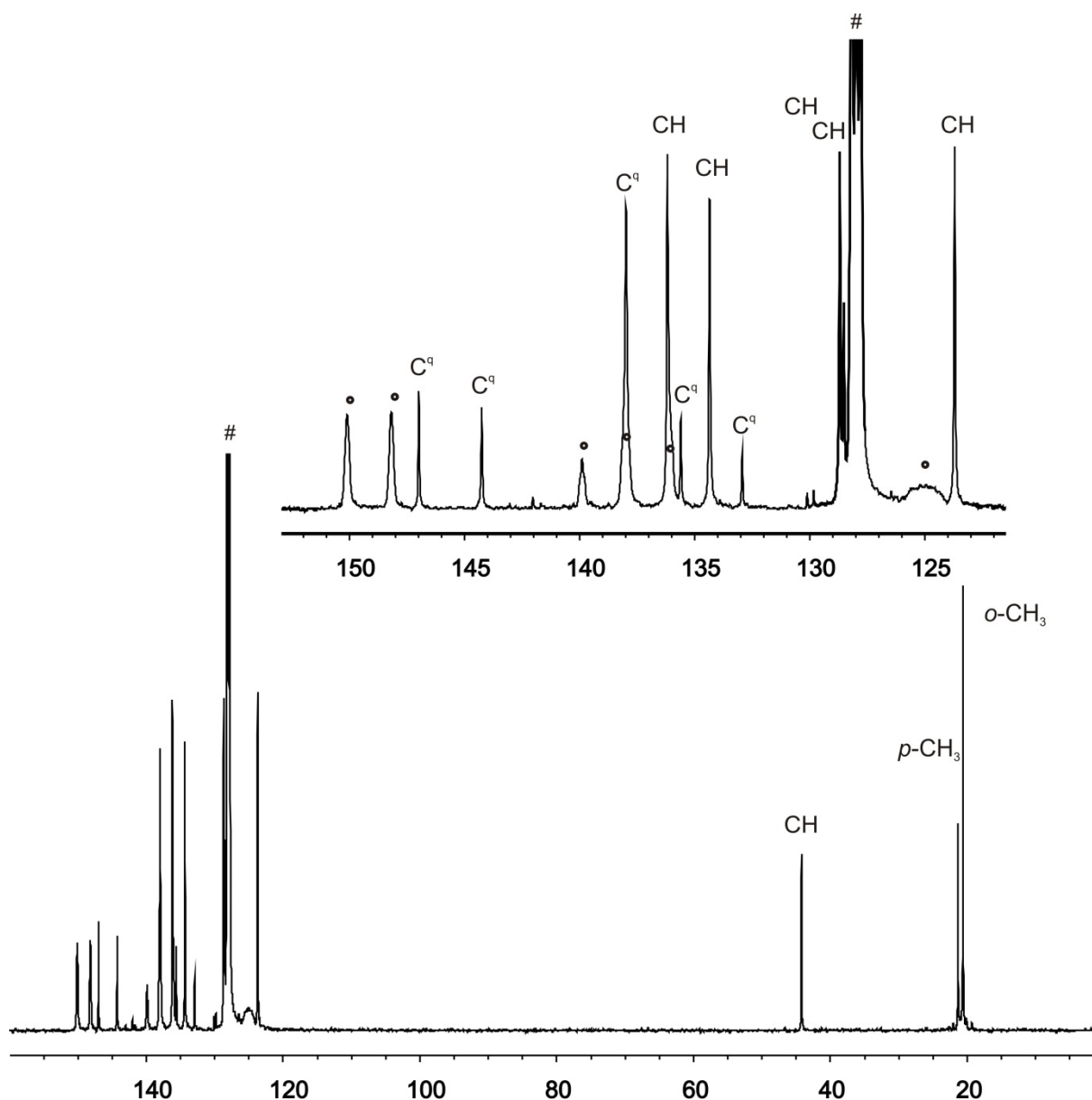


Abbildung 24 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadienylborats **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 160\text{--}0$; o: Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions und #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

Das ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Hydridtransferreaktion des Ter*-7-silanorbornadiens **23** mit Tritylkation **48** in Benzol bestätigt die selektive Bildung einer kationischen Siliciumverbindung. Die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des Siliciumatoms liegt bei $\delta^{29}\text{Si} = 1.3$ ppm (siehe **Abbildung 25**). Das Kation **72** wurde ebenfalls in Toluol- D_8 bzw. in Chlorbenzol- D_5 dargestellt. Die ^{29}Si NMR-Resonanzen liegen bei $\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_7\text{D}_8) = 1.2$ ppm bzw. $\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}) = 2.2$ ppm und stimmen, wie auch die Ergebnisse der ^1H und ^{13}C NMR-Untersuchungen, mit den Ergebnissen in Benzol überein.

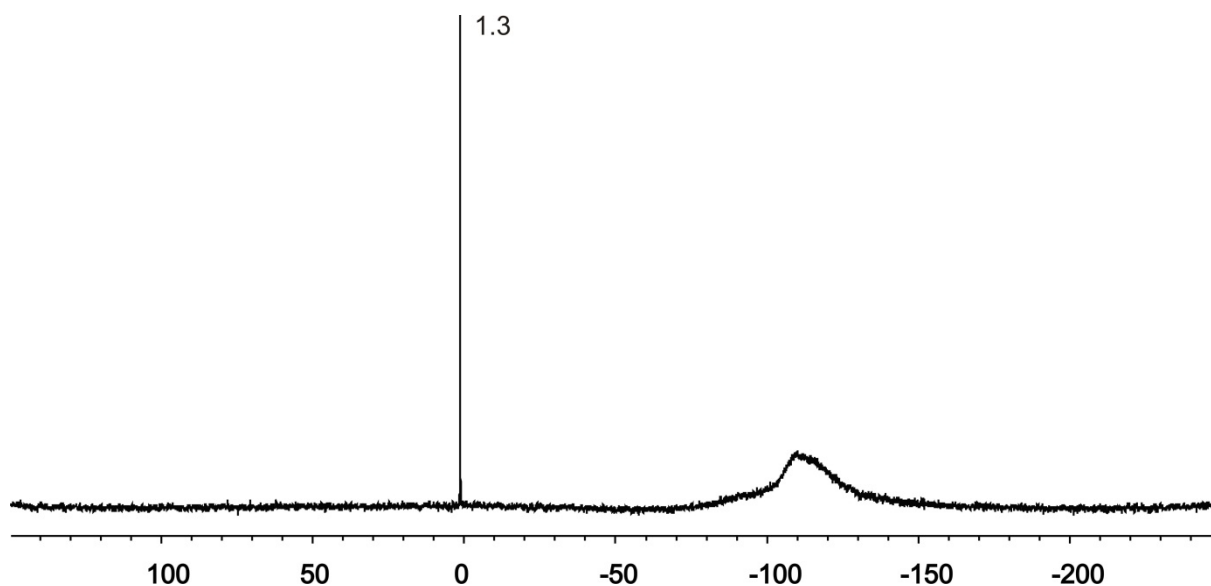


Abbildung 25 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des 7-Silanorbornadienylkations **72** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

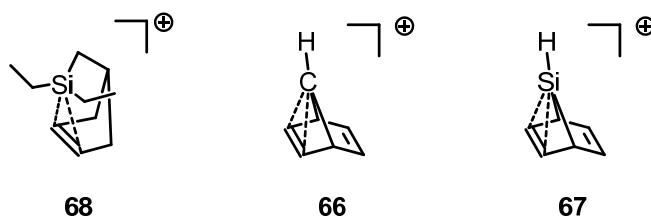
3.2.1.2.1 Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten

Charakteristisch für freie Triarylsilylkationen ist die Verschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz zu tiefem Feld ($250 \text{ ppm} > \delta^{29}\text{Si} > 200 \text{ ppm}$).^[42, 45, 47, 54] Daher ist die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des 7-Silanorbornadienylkations **72** bei vergleichsweise hohem Feld sehr ungewöhnlich ($\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.3 \text{ ppm}$, siehe **Abbildung 25**). Da die ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen des Silylkations **72** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.3 \text{ ppm}$, $\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_7\text{D}_8) = 1.2 \text{ ppm}$ und $\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}) = 2.2 \text{ ppm}$) übereinstimmen, wird eine Wechselwirkung des Silylkations **72** mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen. Das bedeutet, dass es sich trotz der Hochfeldverschiebung um ein freies Silylkation handelt.

Die auffällige ^{29}Si NMR Verschiebung des 7-Silanorbornadienylkations **72** lässt sich allerdings erklären. Maßgeblich sind hier zwei Beiträge: Zum einen werden die kationischen 7-Silanorbornadienylsysteme durch intramolekulare π -Koordination stabilisiert (Beitrag I) und zum anderen liegt neben der $\pi_{\text{aryl}}\text{--}\pi_{3\text{pSi}}$ -Konjugation des Terphenylsubstituenten auch zusätzliche Wechselwirkung der flankierenden Mesitylringe in *ortho*-Position mit dem Siliciumatom vor (Beitrag II).

Die intramolekulare π -Koordination wurde erstmals bei Silanorbornylsystemen beobachtet.^[60, 61] Beim 2-Silanorbornylkation **68** ($\delta^{29}\text{Si} = 82.7 \text{ ppm}$) liegt die ^{29}Si NMR-Resonanz im Bereich von Aren-stabilisierten Silylkationen. Koordination durch Lösungsmittelmoleküle oder durch das Anion konnte in diesem Fall

ausgeschlossen werden. Somit wird die Verschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz des Kations **68** zu hohem Feld einzig durch intramolekulare π -Koordination hervorgerufen.



Beim 7-Norbornadienylkation (**66**) handelt es sich um das Kohlenstoffanalogon des 7-Silanorbornadienylkations (**67**). Das Kation **66** wurde 1960 erstmals von Winstein und Ordonneau in Lösung näher untersucht.^[58] Die außerordentliche Stabilität dieses nichtklassischen Kations **66** ist eine Folge der vorliegenden Homoaromatizität.^[59] Das Kation **66** besitzt eine ^{13}C NMR-chemische Verschiebung des pentakoordinierten verbrückenden C7-Atoms von $\delta^{13}\text{C} = 35.2$ ppm mit einer relativ großen Kopplungskonstante von $^1J_{\text{C,H}} = 216.4$ Hz, die den hohen s-Charakter der C-H-Bindung aufzeigt.^[71] Die vorliegende Hochfeldverschiebung des kationischen C7-Atoms spiegelt die besondere Bindungssituation im 7-Norbornadienylkation **66** wieder. Die Wechselwirkung des Siliciumatoms mit der C-C-Doppelbindung in einem analogen Bishomosilacyclopropenylkation **67** weist neben der Hochfeldverschiebung des Siliciumatoms außerdem relativ kurze Si-C(sp²)-Abstände auf (Beitrag I).

Der Beitrag II wird auf das Terphenylsystem zurückgeführt, denn es zeichnet sich nicht nur durch die räumliche Ausdehnung, sondern vor allem durch die besonderen elektronischen Eigenschaften aus, die zur thermodynamischen Stabilisierung führen. Durch die besondere nahezu senkrechte Anordnung der flankierenden Arylreste des Terphenylsubstituenten zum zentralen Phenylring ist das System ebenfalls zur intramolekularen π -Koordination befähigt (siehe **Abbildung 26**). Im Falle der Silylkationen wird Elektronendichte durch die Wechselwirkung mit dem flankierenden Arylsubstituenten in das leere 3p-Orbital des Siliciumatoms doniert und somit die Elektrophilie des Siliciumatoms abgeschwächt (Areniumion als mesomere Grenzstruktur). Durch die Variation der flankierenden Arylreste kann die intramolekulare π -Koordination sogar gesteuert werden, wie Siegel und Mitarbeiter

eindrucksvoll am Beispiel der terphenylsubstituierten Dimethylsilylkationen zeigen konnten.^[46, 52, 53] Bei den Siegel-Systemen liegen die ^{29}Si NMR-Resonanzen der terphenylsubstituierten dialkylsubstituierten Silylkationen im Bereich der Arenkoordinierten Silyliumionen ($\delta^{29}\text{Si} = 60\text{--}80\text{ ppm}$). Durch die bevorzugte Wechselwirkung des Siliciumatoms mit dem *ortho*-Kohlenstoffatom eines flankierenden Arylrestes nehmen die Silyliumionen dabei eine Konformation mit C_1 -Symmetrie an (Vergleiche auch **Abbildung 4**).^[52, 46]

Beim vorliegenden terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadienylkation **72** werden die beiden Beiträge (I+II) erstmals in einem System vereint. Durch die intramolekulare π -Koordination des 7-Silanorbornadienylkations einerseits und die zusätzliche intramolekulare π -Koordination des Terphenylsubstituenten andererseits resultiert die signifikante Hochfeldverschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz.

Weitere Hinweise für die vorliegende Koordination liefern die Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen. Die ^{29}Si NMR-Resonanz des freien Silylkations **72** wurde bei etwas zu hohem Feld mit $\delta^{29}\text{Si} = -14.0\text{ ppm}$ vs. TMS berechnet^[72] und ist aber in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ($\delta^{29}\text{Si} = 1.3\text{ ppm}$). Diese ^{29}Si NMR-Hochfeldverschiebung resultiert aus verkürzten Si-C-Abständen durch die Koordination zu den flankierenden Mesitylgruppen des Ter*-Substituenten und den homoallylischen C-Atomen. Die Si-C(sp²)-Abstände wurden zu $r(\text{SiC}) = 235.4\text{ pm}$ bzw. zu $r(\text{SiC}) = 236.2\text{ pm}$ (Beitrag I) und die Silicium-*ortho*-C(Ter*)-Abstände zu $r(\text{SiC}^{\text{ortho}}) = 238.0\text{ pm}$ bzw. zu $r(\text{SiC}^{\text{ortho}}) = 327.4\text{ pm}$ (Beitrag II) berechnet. In beiden Fällen sind die SiC-Abstände also signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ($\text{SiC} = 380\text{ pm}$)^[73] (siehe **Abbildung 26**).

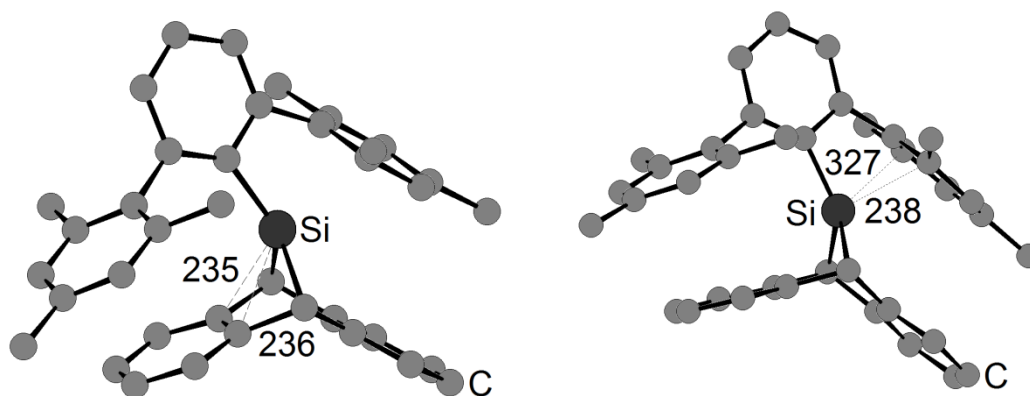
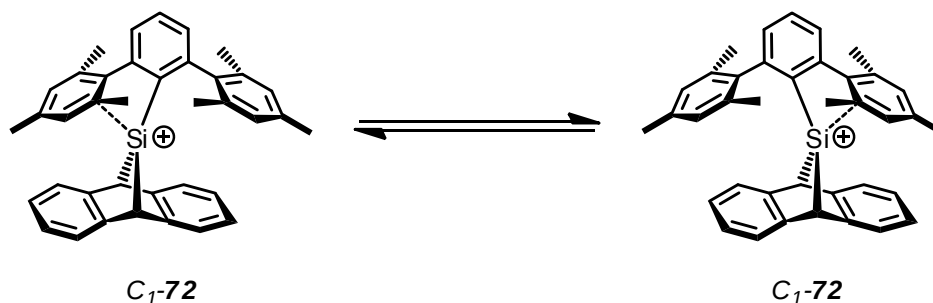


Abbildung 26 Berechnete molekulare Struktur des 7-Silanorbornadienylkations **72** (C_1 -Konformation); Bindungsabstände in pm; quantenmechanisch optimierte Daten (M06-2X/6-311+G(d,p)). Linke Darstellung: Beitrag I hervorgehoben (kurze Si-C(sp²)-Abstände). Rechte Darstellung: Beitrag II hervorgehoben (kurze Si-(C^{ortho})-Abstände). Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Ebenfalls auffällig ist die geringe Anzahl der Signale im ¹³C NMR-Spektrum des aromatischen Bereichs, die dem 7-Silanorbornadienylkation **72** zugeschrieben werden. Daher scheint eine hohe Symmetrie des Silylkations **72** bei Raumtemperatur vorzuliegen. Eine mögliche C_{2v} -Konformation des 7-Silanorbornadienylkations kann ausgeschlossen werden, da die ²⁹Si NMR-Resonanz des Siliciumatoms bei tiefem Feld liegen würde.

Durch die vorliegende Wechselwirkung des Siliciumatoms mit einem C-Atom der flankierenden Mesitylgruppen in *ortho*-Position liegt jedoch bevorzugt die C_1 -Konformation vor. In Lösung und bei Raumtemperatur wird allerdings ein schneller Wechsel der Konformationen angenommen (siehe **Schema 42**).

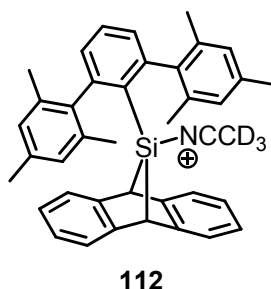


Schema 42 Darstellung der wechselnden C_1 -Konformationen des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Lösung bei Raumtemperatur.

Die spektroskopischen Daten des ^{13}C NMR-Spektrums ergeben sich somit aus dem zeitlichen Mittel der beiden C_1 -Konformationen bei Raumtemperatur. Durch die vorgetäuschte C_{2v} -Konformation des Silylkations **72** sollten neben den Signalen des Anions fünf Signale für die CH-Gruppierungen und sechs quartäre C-Signale im aromatischen Bereich des ^{13}C NMR-Spektrums vorliegen (Vergleiche **Abbildung 24**). Das fehlende Signal für ein quartäres C-Atom wird durch die Überlagerung zweier Signale erklärt.

3.2.1.3 Darstellung des Acetonitrilkomplexes **112**

Da das freie Silylborat **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ auf Grund der begrenzten thermischen Stabilität schwer zu kristallisieren ist, wurde versucht durch Adduktbildung mit Acetonitril- D_3 das Silylkation **72** zu stabilisieren und gleichzeitig die Kristallisationseigenschaft zu verbessern. Durch den Zusatz von Acetonitril nahm die Viskosität der ionischen Phase von **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ deutlich ab. Die resultierende neue ionische Phase wurde NMR-spektroskopisch untersucht und bestätigte die Bildung des Nitriliumions **112** (siehe 3.2.1.3.1, **Abbildung 27**).



Durch die Adduktbildung zu **112** konnten durch Kristallisation aus Hexafluorbenzol (C_6F_6) bei Raumtemperatur mehrfach lange dünne Nadeln erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch untersucht wurden. Allerdings waren in allen Fällen zwei C_6F_6 -Moleküle in die Kristallstruktur eingelagert. Diese Solvensmoleküle wurden leicht abgegeben, sodass sich die Qualität der ohnehin dünnen Nadeln bei der Präparation am Diffraktometer rasch verschlechterte (siehe 3.2.1.3.2).

3.2.1.3.1 NMR-Charakterisierung und Diskussion

Das ^1H NMR-Spektrum deutet eine gehinderte Rotation der flankierenden Mesitylgruppen um die C2-C5-(bzw. C2'-C5'-)Bindungen des Nitriliumions **112** bei Raumtemperatur an (siehe **Abbildung 27**). Diese gehinderte Rotation führt zur Aufspaltung der Signale der *ortho*-Methylgruppen in zwei Signale mit der jeweiligen Integration von sechs Protonen und zu starker Signalverbreiterung. Die Methylgruppen der *para*-Positionen dagegen weisen ein scharfes Singulettsignal mit der Integration von sechs Protonen auf. Das Signal der benzylicischen Wasserstoffatome des 7-Silanorbornadienylgerüsts ist durch die Adduktbildung mit Acetonitril stark zu hohem Feld verschoben ($\delta^1\text{H} = 2.66$ ppm in **112** vs. $\delta^1\text{H} = 3.68$ ppm in **72**).

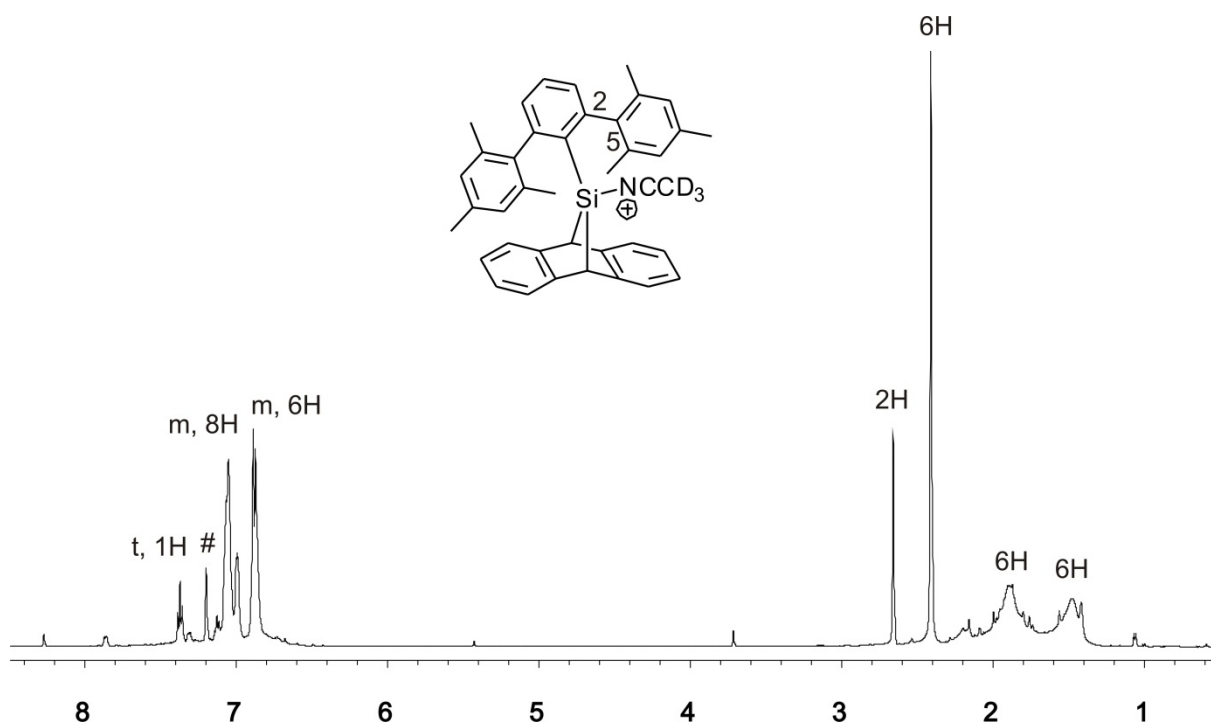


Abbildung 27 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Nitriliumions **112** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5\text{--}0.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Auch das ^{13}C NMR-Spektrum bestätigt die gehinderte Rotation und zeigt neben den charakteristischen Signalen für das Anion auch die Signale des gebundenen Acetonitrilmoleküls auf. Durch die oben beschriebene gehinderte Rotation um die C2-C5-Bindungen kommt es auch im ^{13}C NMR-Spektrum teilweise zu einer starken Signalverbreiterung.

Die ^{29}Si NMR-Resonanz des Nitriliumions **112** beträgt $\delta^{29}\text{Si} = 6.4$ ppm. Das Signal des Siliciumatoms ist im Vergleich zum freien 7-Silanorbornadienylkation **72** ($\delta^{29}\text{Si} = 1.3$ ppm) leicht zu tiefem Feld verschoben. Quantenmechanische Berechnungen sagen für die ^{29}Si NMR-Resonanz eine chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -5.4$ ppm voraus.^[72] Im Vergleich zur Berechnung des freien Kations ($\delta^{29}\text{Si} = -14.0$ ppm) liegt ebenfalls eine Verschiebung zu tiefem Feld vor.^[72] Im Allgemeinen kommt es bei der Adduktbildung von Silyliumionen jedoch zu einer Erhöhung der Koordinationszahl und damit zu einer Verschiebung zu höherem Feld. Die oben beschriebene intramolekulare π -Koordination durch das Terphenylsystem wird durch die Adduktbildung aber praktisch aufgehoben, sodass aus der Komplexbildung mit dem Acetonitrilmolekül insgesamt eine Verschiebung des Siliciumatoms zu tiefem Feld resultiert.

3.2.1.3.2 Kristallstruktur des Acetonitrilkomplexes **112**

Aus Hexafluorbenzol konnte das Borat **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mehrfach als Solvat **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_6\text{F}_6)_2$ kristallisiert werden. Der Datensatz der Messung der langen dünnen Kristallnadeln war jedoch in allen Fällen unvollständig.

Das Solvat **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] \cdot (\text{C}_6\text{F}_6)_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. In der **Abbildung 28** ist die Molekülstruktur des Nitriliumions **112** im Kristall gezeigt. Die erwartete Konnektivität der Atome ist gegeben und bestätigt die Topologie des Moleküls und liefert somit zu den NMR-Ergebnissen einen komplementären Hinweis auf das Nitriliumion **112** und ebenfalls auf die Identität des 7-Silanorbornadienylkations **72**.

In der **Tabelle 4** werden ausgewählte Strukturparameter der experimentell ermittelten Molekülstruktur des Komplexes **112** mit berechneten Daten (M06-2X/6-311+G(d,p)) verglichen.^[72] Die gute Übereinstimmung zwischen quantenmechanisch berechneten Strukturparameter und experimentell bestimmten, erhöht die Signifikanz der experimentellen Daten trotz der Defizite der Messungen auf Grund der Kristallqualität weiter. Somit ist eine tiefergehende Diskussion der Struktur des Kations **112** möglich.

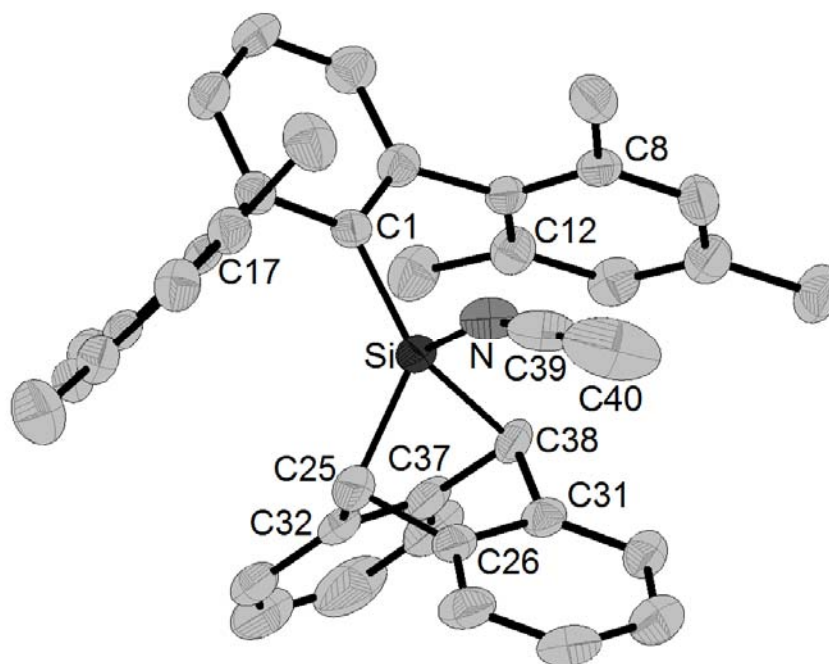


Abbildung 28 Molekülstruktur des Nitriliumions 112 im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 4 Vergleich ausgewählter Strukturparameter der experimentell (exp) ermittelten Molekülstruktur des Nitriliumions 112 (siehe Abbildung 28) mit quantenmechanisch optimierten Daten^[72] (calc) (M06-2X/6-311+G(d,p)); α = Bindungswinkel, r = Bindungslänge, a = Atomabstand.

	α [°]	r [pm]	r [pm]	a [pm]	a [pm]
	(C25SiC38)	(C25Si)	(SiN)	(C8Si)	(C26Si)
	(SiNC39)	(C38Si)	(NC39)	(C12Si)	(C31Si)
	(NC39C40)	(C1Si)	(C39C40)	(C17Si)	(C32Si)
					(C37Si)
112^{exp}	82.840(176)	189.18(39)	184.80(35)	356.42(40)	258.77(41)
	157.587(387)	190.28(44)	114.50(55)	382.12(36)	258.68(41)
	178.894(561)	185.89(40)	144.56(65)	372.72(42)	254.52(50)
					253.85(57)
112^{calc}	83.2	191.0	189.4	352.1	260.4
	153.0	191.0	114.6	372.5	260.4
	178.8	185.7	144.5	352.1	248.2
					248.2

Die Daten geben den erwarteten spitzen Winkel mit $\alpha(\text{C25SiC38}) = 83^\circ$ wieder und zeigen zudem, dass das Acetonitrilmolekül leicht abgewinkelt am Siliciumatom gebunden ist. Desweiteren liegen alle Bindungslängen bis auf die verlängerten (C25Si)- und (C38Si)-Bindungen des 7-Silanorbornadienylgerüsts im Bereich der Standardbindungslänge ($\text{SiC} = 187 \text{ pm}$)^[69], siehe **Tabelle 4**. Die Atomabstände des Acetonitrilkomplexes **112** haben sich im Vergleich zum freien 7-Silanorbornadienylkation **72** jedoch erheblich geändert. In der nachfolgenden **Tabelle 5** sind daher die berechneten Atomabstände des freien Silylkations **72** denen des berechneten Acetonitrilkomplexes **112** gegenübergestellt.

Der Vergleich der Bindungsabstände zeigt, dass die intramolekulare π -Koordination des Terphenylsubstituenten im Acetonitrilkomplex **112** praktisch aufgehoben ist. Der Silicium-*ortho*-C(Ter*)-Abstand von $r(\text{SiC8}) = 352.1 \text{ pm}$ des Acetonitrilkomplexes **112** liegt im Bereich der van der Waals-Radien ($(\text{SiC}) = 380 \text{ pm}$)^[73]. Im freien Silylkation **72** hingegen beträgt der Silicium-*ortho*-C(Ter*)-Atomabstand $a(\text{SiC8}) = 238.0 \text{ pm}$ und weist damit auf die vorliegende intramolekulare Wechselwirkung hin. Die kurzen $\text{Si-C}(\text{sp}^2)$ -Abstände des 7-Silanorbornadienylkations **72** werden durch die Adduktbildung dagegen kaum beeinflusst. Die Daten der berechneten Struktur des Acetonitrilkomplexes **112** zeigen, dass die Hochfeldverschiebung auf die intramolekulare Koordination des 7-Silanorbornadienylgerüsts und auf die Komplexbildung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms des Acetonitrilmoleküls zurückzuführen ist.

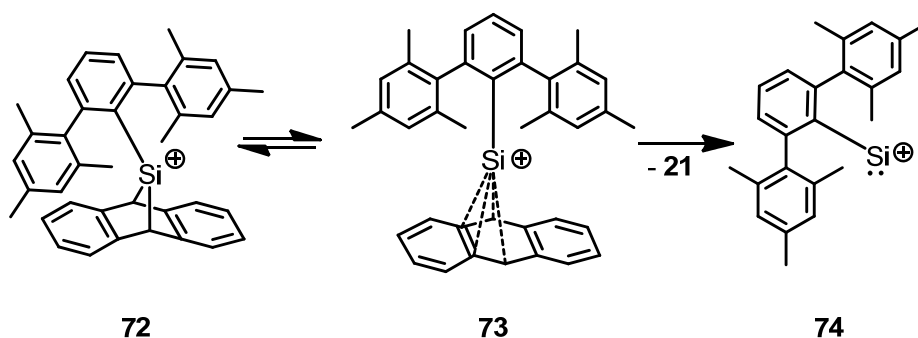
Tabelle 5 Vergleich ausgewählter berechneter Bindungsabstände des freien 7-Silanorbornadienylkations **72** und des Acetonitrilkomplexes **112**; quantenmechanisch optimierte Daten^[72] (calc) (M06-2X/6-311+G(d,p)); a = Atomabstand.

	a [pm] (C8Si)	a [pm] (C12Si)	a [pm] (C32Si)	a [pm] (C37Si)
72 ^{calc}	238.0	327.4	236.2	235.4
112 ^{calc}	352.1	372.5	248.2	248.2

3.2.2 Versuche zur Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72**

3.2.2.1 Fragmentierungsreaktion in Benzol

Nach der erfolgreichen Hydridtransferreaktion zur Darstellung des 7-Silanorbornadienylkations **72** war die Fragmentierungsreaktion unter Abspaltung von Anthracen **21** zum Silyliumyliden **74** der nächste Schritt. Der Zugang zum Silyliumyliden **74** sollte über die Isomerisierung des trivalenten 7-Silanorbornadienylkations **72** zum π -Komplex **73** und anschließender Dissoziation verlaufen (Schema 43).



Schema 43 Isomerisierung des Kations **72** zum π -Komplex **73** und anschließender Dissoziation zum Silyliumyliden **74** und Anthracen **21**.

Da die ionischen Phasen in den aromatischen Lösungsmitteln Benzol oder Toluol vorliegen und diese aber selbst UV aktiv sind, wurde von einer photochemisch induzierten Fragmentierung abgesehen. Die Fragmentierungsreaktionen wurden daher thermisch induziert. Entweder wurde die ionische Phase (**72**[B(C₆F₅)₄]) direkt im NMR-Rohr mithilfe eines Wasserbades erwärmt oder die ionische Phase wurde nach der NMR-Charakterisierung zurück ins Schlenkrohr überführt und dann unter Rühren erwärmt. Durch Variation der Versuchsbedingungen hat sich gezeigt, dass am besten bei höherer Temperatur (70 °C) innerhalb kürzerer Zeit fragmentiert werden sollte. Das mäßig stabile 7-Silanorbornadienylkation **72** fragmentiert zwar auch bei Raumtemperatur, allerdings viel langsamer, sodass es zur Bildung von Nebenprodukten kommt. Durch Erwärmen der ionischen Phase für 2 h auf 70 °C in Benzol (oder Benzol-D₆) kam es zum selektiven Abbau des 7-Silanorbornadienylkations **72** und zur Bildung einer neuen Verbindung. Die Ergebnisse der Fragmentierungsreaktion werden im Folgenden anhand der NMR-Spektren diskutiert.

3.2.2.1.1 NMR-Ergebnisse der Fragmentierungsreaktion und Diskussion

Das ¹H NMR-Spektrum der resultierenden ionischen Phase bestätigt die sehr saubere Fragmentierungsreaktion und die vollständige Umsetzung des 7-Silanorbornadienylkations **72** (**Abbildung 29**). Die Integration der Signale der Methylgruppen ($\delta^1\text{H}$ [ppm] = 1.79 (s, 12H), 1.87 (s, 6H)) zeigt, dass der Ter*-Substituent intakt ist. Zudem spricht das Verschwinden des Signals bei $\delta^1\text{H}$ = 3.68 ppm (s, 2H) für die Abspaltung des Anthracenylrestes (Vergleiche ¹H NMR von **72**, siehe **Abbildung 23** Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.). In der unpolaren Phase konnten nach der Fragmentierungsreaktion per GC/MS das erwartete Anthracen (**21**) in deuterierter Form und noch Spuren von Triphenylmethan (**49**) nachgewiesen werden.

Das ¹³C{¹H} NMR-Spektrum bestätigte die Beobachtungen, die im ¹H NMR-Spektrum gemacht wurden, in allen Punkten (**Abbildung 30**). Die charakteristischen Signale des B(C₆F₅)₄-Anions sind vorhanden und schließen eine Reaktion des Fragmentierungsproduktes mit dem Anion aus.

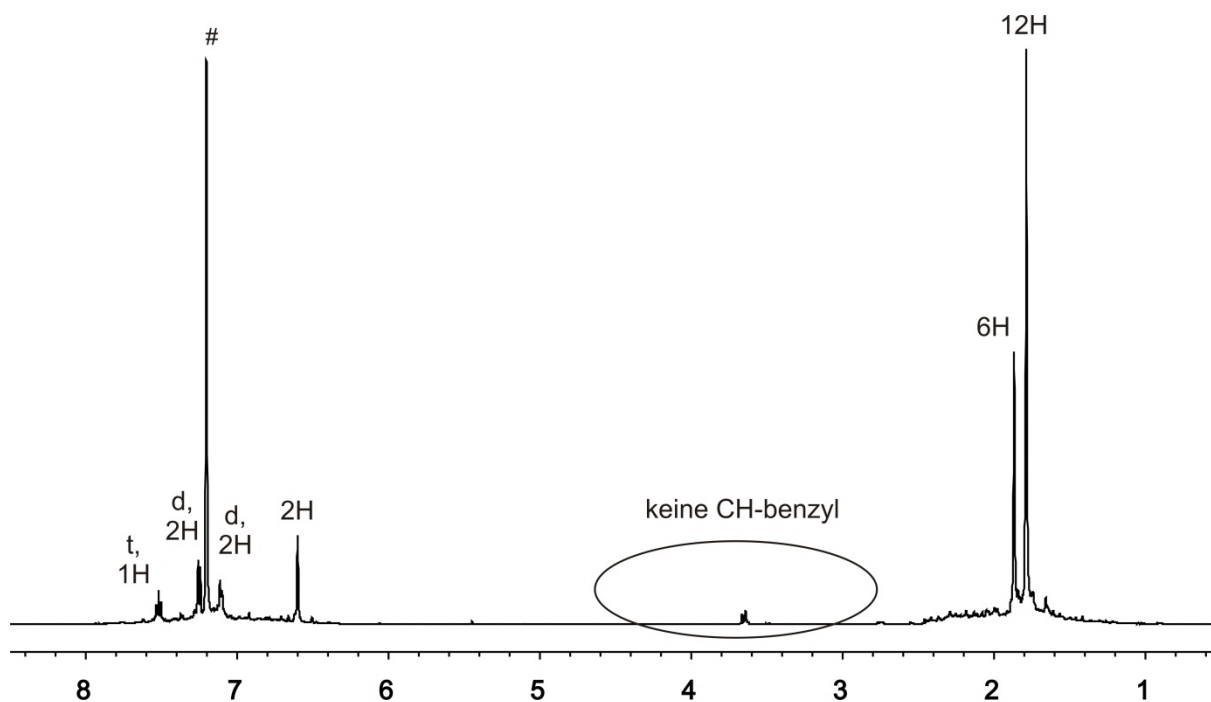


Abbildung 29 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Fragmentierung des Kations 72 in Benzol im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5\text{-}0.5$; gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

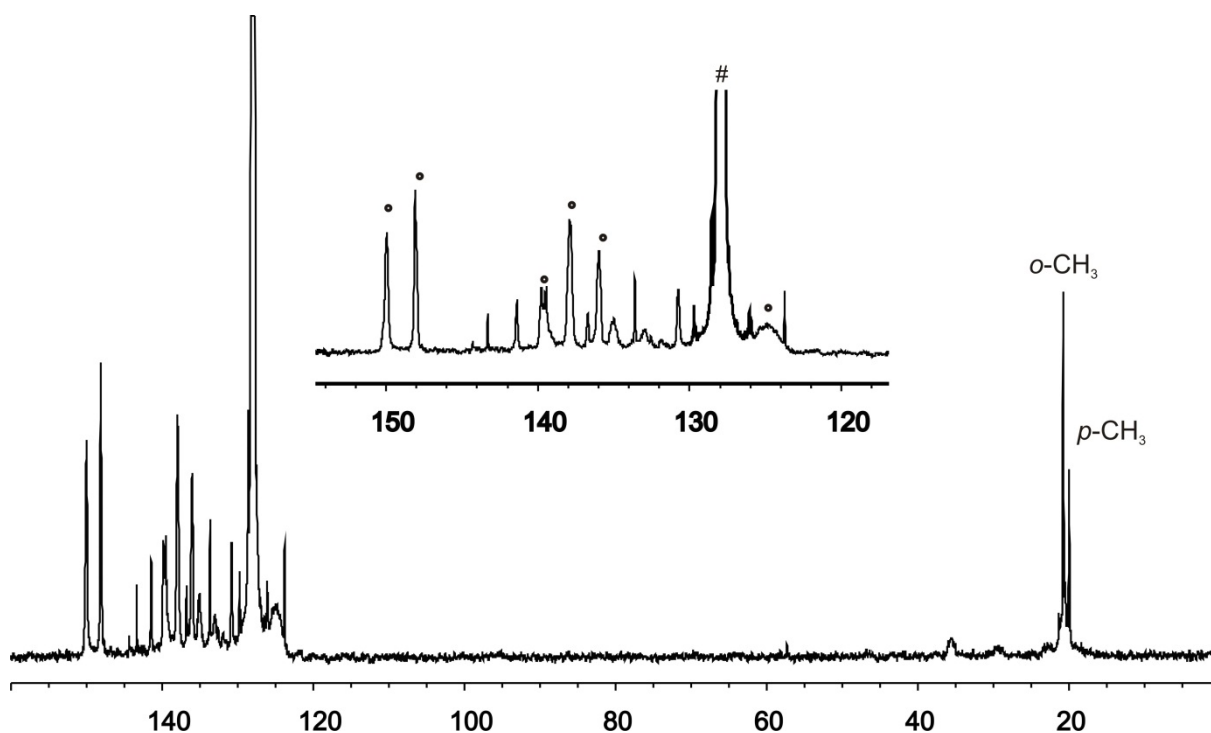


Abbildung 30 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Fragmentierung des Kations 72 in Benzol im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 160\text{-}0$; gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur; o: Signale des $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_5]_4$ und #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

Im ^{29}Si NMR-Spektrum zeigte sich wie erwartet nur ein Signal. Die chemische Verschiebung des Siliciumatoms liegt bei $\delta^{29}\text{Si} = 52.7$ ppm (**Abbildung 31**).

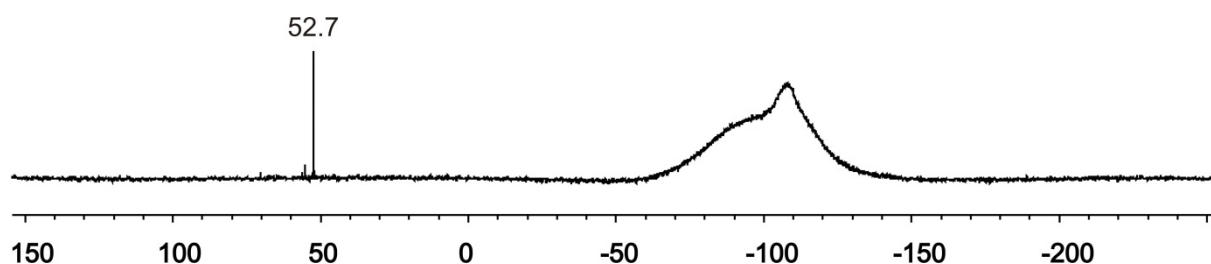
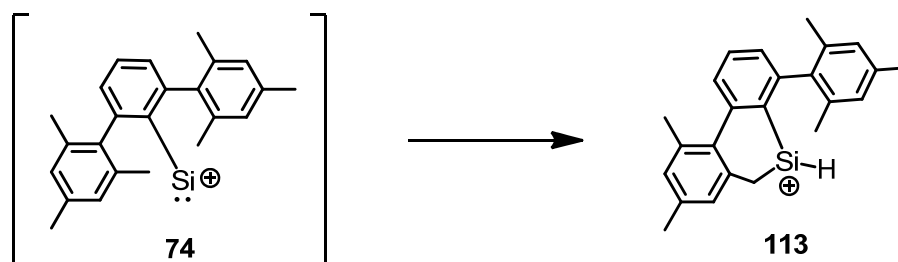


Abbildung 31 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Fragmentierung des Kations **72** in Benzol im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 155$ -(-255); gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Für das monokoordinierte Siliciumatom des Silyliumylidens **74** wird auf Grundlage von DFT-Rechnungen eine ^{29}Si NMR-Resonanz von $\delta^{29}\text{Si} \approx 390$ ppm erwartet.^[72] Daher konnte es sich bei dem isolierten Fragmentierungsprodukt, obwohl das ^1H und das ^{13}C NMR-Spektrum dafür sprechen, nicht um das terphenylsubstituierte Silyliumyliden **74** handeln.

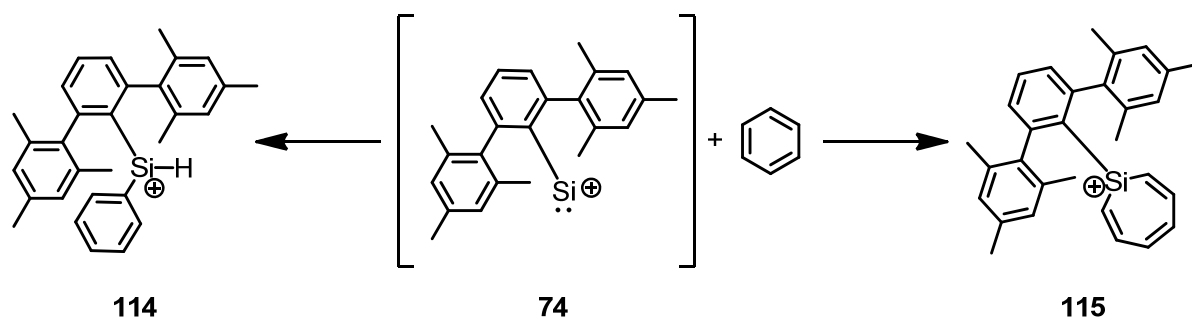
3.2.2.1.2 Identifizierung des Fragmentierungsproduktes

Ein Vergleich mit den ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen der terphenylsubstituierten Silylkationen von Siegel und Mitarbeitern ($\delta^{29}\text{Si} = 60$ -80 ppm)^[52] legt nahe, dass es sich bei dem isolierten Fragmentierungsprodukt ebenfalls um ein trivalentes terphenylsubstituiertes Silylkation handelt. Bisher etwas außer Betracht gelassen, wurde die extrem hohe Reaktivität der Silyliumylidene (RSi^+). Möglicherweise unterlag das gebildete terphenylsubstituierte Silyliumyliden **74** Insertionsreaktionen, wie sie für Silylene typisch und bereits dokumentiert sind. Die Bildung des Silylkations **113** konnte spektroskopisch allerdings ausgeschlossen werden, da kein Signal für eine SiH-Gruppierung im ^{29}Si NMR-Spektrum zu detektieren war und zum anderem im DEPT 135 Spektrum kein Signal für eine CH_2 -Einheit zu erkennen war (**Schema 44**).



Schema 44 Mögliche Insertionsreaktion des Silyliumylidens **74** in die benzyliche CH-Gruppierung des Terphenylsubstituenten.

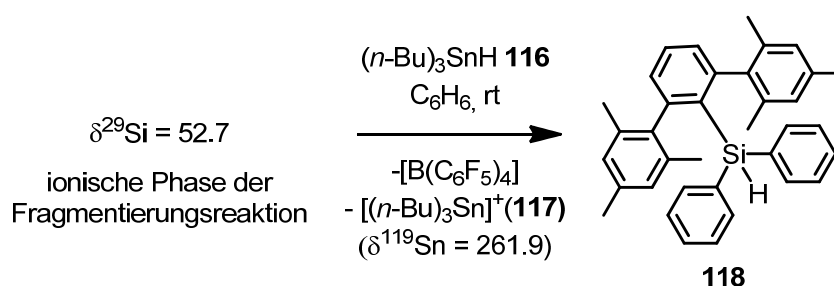
Eine andere Möglichkeit ist, dass es unter den gegebenen Bedingungen der Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadienylkations **72** zu einer Reaktion mit dem Lösungsmittel Benzol kommt. Durch Insertion des Silyliumylidens **74** in die C-H-Bindung des Benzols kommt es zur Bildung des Silabenzylkations **114** oder durch Insertion in die C-C-Bindung des Benzols zur Bildung des Silatropyliums **115** (**Schema 45**).



Schema 45 Mögliche Insertionsreaktionen des Silyliumylidens **74** mit Benzol.

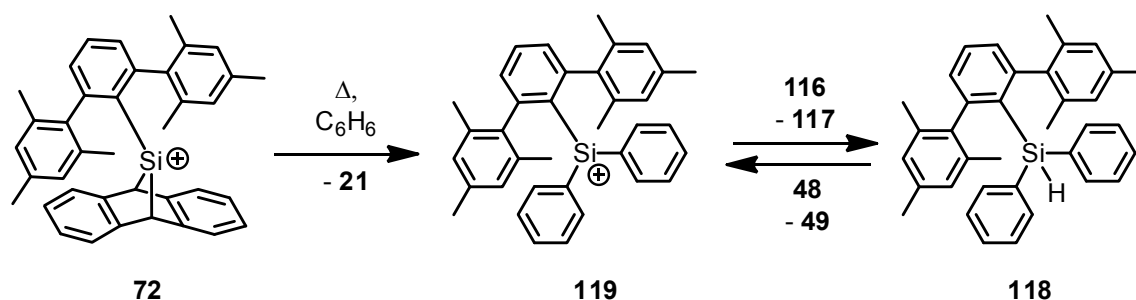
Da die spektroskopischen Daten das Vorliegen einer Si-H-Gruppe ausschließen, kann es sich bei dem isolierten Fragmentierungsprodukt ($\delta^{29}\text{Si} = 52.7$ ppm) nicht um das Silabenzylkation **114** handeln. Die ^{29}Si NMR-Resonanz des Silatropyliumions von Komatsu liegt bei $\delta^{29}\text{Si} = 142.9$ ppm.^[74] Durch die intramolekulare Koordination des Siliciumatoms mit dem Ter*-System resultiert eine Verschiebung der ^{29}Si NMR-Resonanz zu hohem Feld, sodass die Bildung eines terphenylsubstituierten Silatropyliumions **115** nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings sollte das Silatropyliumion **115** markante ^{13}C NMR-Verschiebungen aufzeigen, die im ^{13}C NMR-Spektrum des Fragmentierungsproduktes nicht zu erkennen waren.

Um das Fragmentierungsprodukt eindeutig nachweisen zu können, wurde es mit Tri(*n*-butyl)zinnhydrid (**116**) in das neutrale Silan überführt. Somit konnten auch massenspektrometrische Analysen durchgeführt werden.^[75] Dazu wurde das Zinnhydrid **116** bei Raumtemperatur langsam zur ionischen Phase des Fragmentierungsproduktes getropft. Unter Bildung des Stannylarenkomplexes **117** ($\delta^{119}\text{Sn} = 261.9$ ppm) wurde das Hydrid auf das Silylkation übertragen und das neutrale Silan lag in der unpolaren Phase vor. Durch GC/MS-Analyse (496.3 (13.6) [M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}$]) und mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung konnte das Silan etwas überraschend als das terphenylsubstituierte Diphenylsilan **118** identifiziert werden (**Schema 46**).



Schema 46 Abfangreaktion des kationischen Fragment.-produktes mit $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$ (**116**).

Folgerichtig sollte es sich bei dem Fragmentierungsprodukt, welches durch Erwärmen des Kations **72** in Benzol in einer Ausbeute von 70-80 % isoliert werden konnte, um das terphenylsubstituierte Diphenylsilylkation **119** handeln. Durch unabhängige Hydridtransferreaktion des Silans **118** zur Generierung des Kations **119** und Rücküberführung durch Abfangreaktion mit Tri(*n*-butyl)zinnhydrid (**116**) zum Silan **118**, konnten die Ergebnisse abgesichert werden (siehe auch **3.2.5**). Zudem wurde das Silan **118** in einer unabhängigen Synthese dargestellt (siehe auch **3.2.2.1.3**). Das **Schema 47** zeigt die Ergebnisse der Fragmentierungsreaktion zusammenfassend.



Schema 47 Bildung und Identifizierung des Diphenylsilylkations **119**.

In der **Abbildung 32** ist die berechnete Molekülstruktur des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** gezeigt (M06-2X/6-311+G(d,p)).^[72] Die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung wurde zu $\delta^{29}\text{Si} = 66.9$ ppm vs. TMS berechnet. Sie ist damit in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten ^{29}Si NMR-Resonanz ($\delta^{29}\text{Si} = 52.7$ ppm). Im Vergleich zu dem Ter*-Dimethylsilylkation ($\delta^{29}\text{Si} = 79.1$ ppm)^[52] ist die ^{29}Si NMR-Resonanz vom Diphenylsilylkation **119** zu hohem Feld verschoben. Die in Korrelation mit der Hochfeldverschiebung des ^{29}Si NMR-Signals stehende intramolekulare Koordination des Ter*-Substituenten mit dem Siliciumatom wird anhand der berechneten Molekülstruktur des Diphenylsilylkations **119** gezeigt. Bei der vorliegenden C_1 -Konformation beträgt der Silicium-*ortho*-C(Ter*)-Atomabstand $r(\text{SiC}^{\text{ortho}}) = 230.4$ pm und liegt damit deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien ($(\text{SiC}) = 380$ pm)^[73] (siehe **Abbildung 32**).

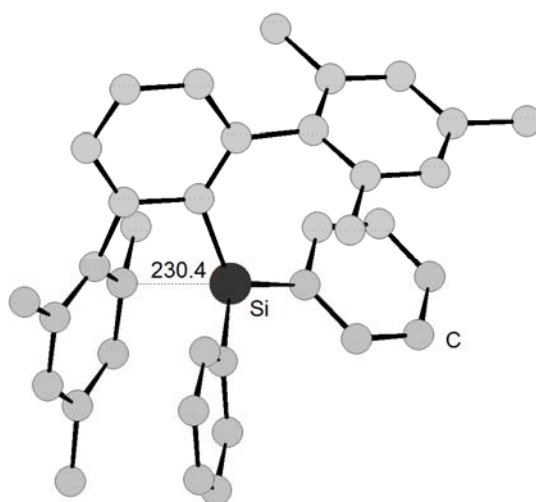


Abbildung 32 Berechnete Struktur des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** (C_1 -Konformation); Atomabstand in pm; quantenmechanisch optimierte Daten (M06-2X/6-311+G(d,p)).^[72] Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

3.2.2.1.3 Charakterisierung des Diphenylsilans 118

Das Ter*diphenylsilan **118** wurde durch Umsetzung des Dichlorsilans **36** mit Phenyllithium (**120**) in einer unabhängigen Synthese dargestellt (siehe **5.3.6.1**).

Die **Abbildung 33** und die **Abbildung 34** zeigen im direkten Vergleich die ^1H und ^{29}Si NMR-Spektren der Verbindung **118** durch Abfangen mit der Zinnhydridverbindung **116** und durch unabhängige Synthese aus dem Dichlorsilan **36**.

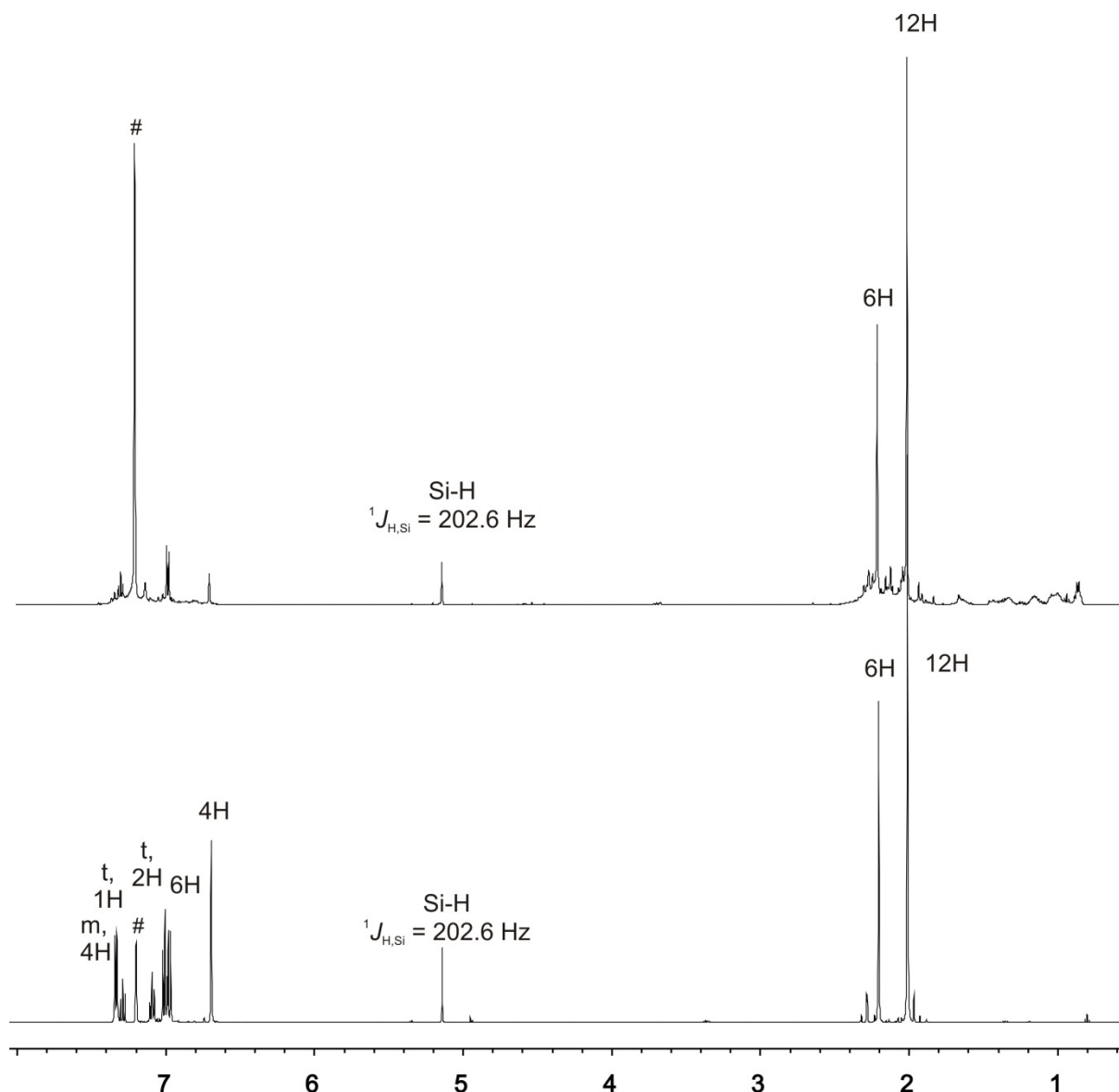


Abbildung 33 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Silans **118** im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{-}0.5$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur; aus der Abfangreaktion des Silylkations **119** mit Zinnhydrid **116** (oben) und durch unabhängige Synthese ausgehend vom Dichlorsilan **36** (unten); #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Im ^1H NMR (siehe **Abbildung 33**) liegen die Signale der Methylgruppen des Ter*-Substituenten im Intensitätsverhältnis von 12:6 vor. Das Signal für die Si-H-

Gruppe liegt separiert im charakteristischen Bereich ($\delta^1\text{H} = 5.14$ ppm) und besitzt eine typische Kopplung mit dem Siliciumatom von $^1J_{\text{H,Si}} = 202.6$ Hz. Im aromatischen Bereich ($\delta^1\text{H} = 7.4\text{--}6.6$ ppm) lassen sich die Signalintensitäten aus der Abfangreaktion des Diphenylsilylkations **119** nicht eindeutig integrieren, da bereits H/D-Austauschreaktionen durch die Vermessung in C_6D_6 stattgefunden haben (s.o.). Das Silan **118** besitzt eine ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -22.4$ ppm und diese liegt im erwarteten Bereich.

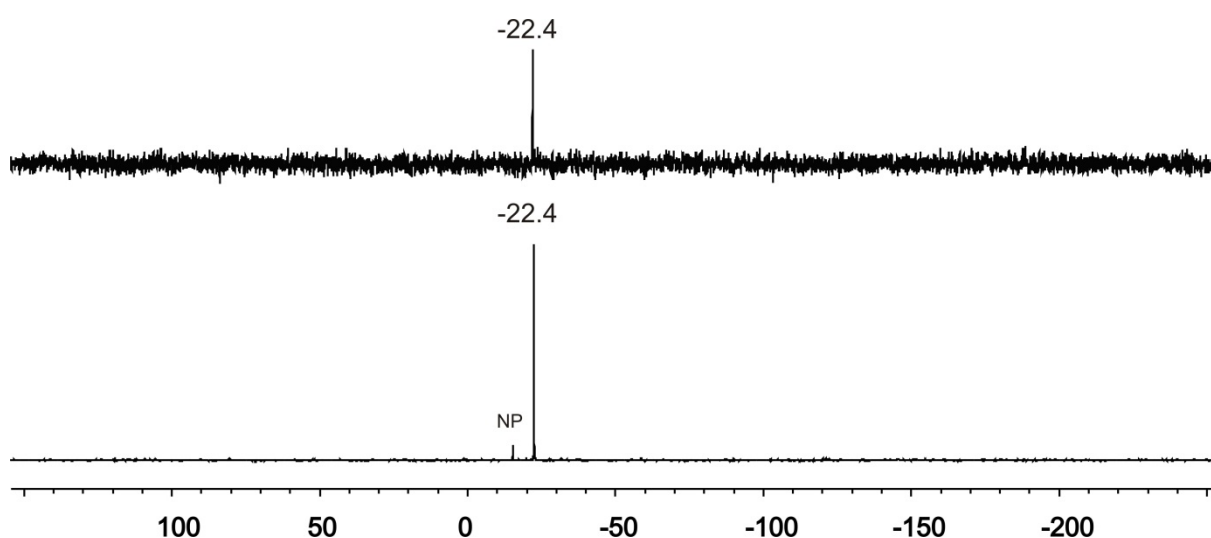
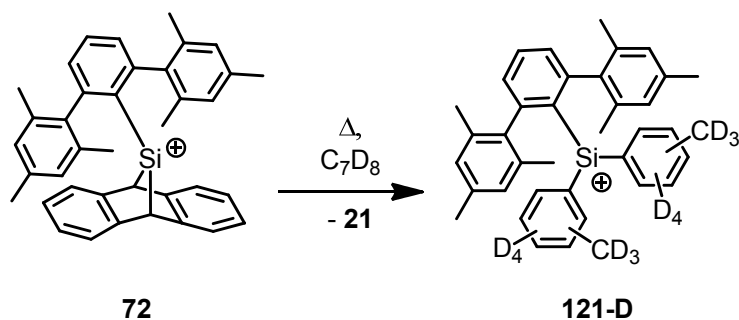


Abbildung 34 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektren des Diphenylsilans **118** im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 155\text{--}(-255)$; aus der Abfangreaktion des Silylkations **119** mit Zinnhydrid **116** (oben) und durch unabhängige Synthese ausgehend vom Dichlorsilan **36** (unten) gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur; NP: Nebenprodukt; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

3.2.2.2 Fragmentierungsreaktion in Toluol

Außerdem wurde das 7-Silanorbornadienylkation **72** bei 40°C in Toluol- D_8 der Fragmentierungsreaktion unterzogen. Es wurde für 15 h im NMR-Rohr erwärmt und es resultierte eine rötliche Färbung der ionischen Phase. Im Vergleich zu der Fragmentierungsreaktion in Benzol kann es sich in Toluol nur um das Isomerengemisch des Ditolylsilylkations **121-D** handeln (**Schema 48**). Im Folgenden werden die deuterierten Verbindungen mit „-D“ gekennzeichnet. Der exakte Deuterierungsgrad des Ter*-Substituenten, der durch die H/D-Austauschreaktionen der flankierenden Mesitylsubstituenten auftreten kann, wird dabei nicht exakt bestimmt.



Schema 48 Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Toluol- D_8 und entsprechende Bildung des Isomerengemischs **121-D**.

Das ^{29}Si NMR-Spektrum bestätigte, dass das 7-Silanorbornadienylkation **72** vollständig umgesetzt wurde und es resultierten drei Signale mit den chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} = (58.7, 57.8, 56.8)$ ppm. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale zueinander entsprach etwa 1:3:2 im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ inverse gated NMR-Spektrum (siehe **Abbildung 35**). Insgesamt können sich bei dieser Reaktion sechs verschiedene Isomere des Silylkations **121-D** bilden (*o-o*; *o-p*; *o-m*; *p-p*; *p-m*; *m-m*). Es werden jedoch nur die drei Signale detektiert und diese können den Isomeren nicht eindeutig zugeordnet werden. Bzgl. sterischer Gründe sollte jedoch die Bildung des *p-p*-Isomers stark bevorzugt sein.

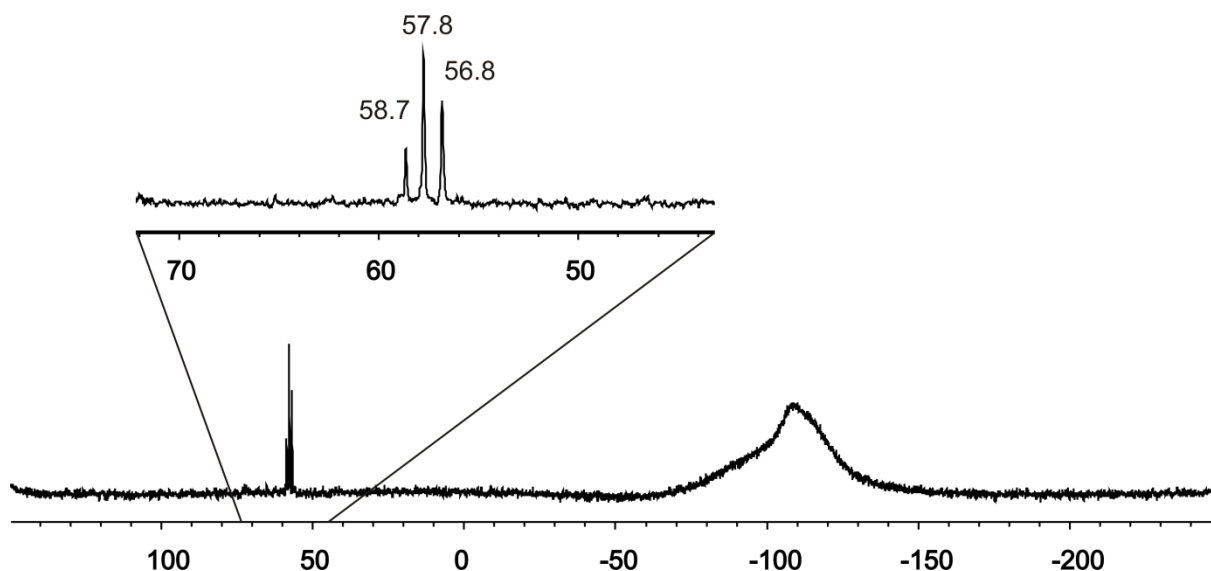
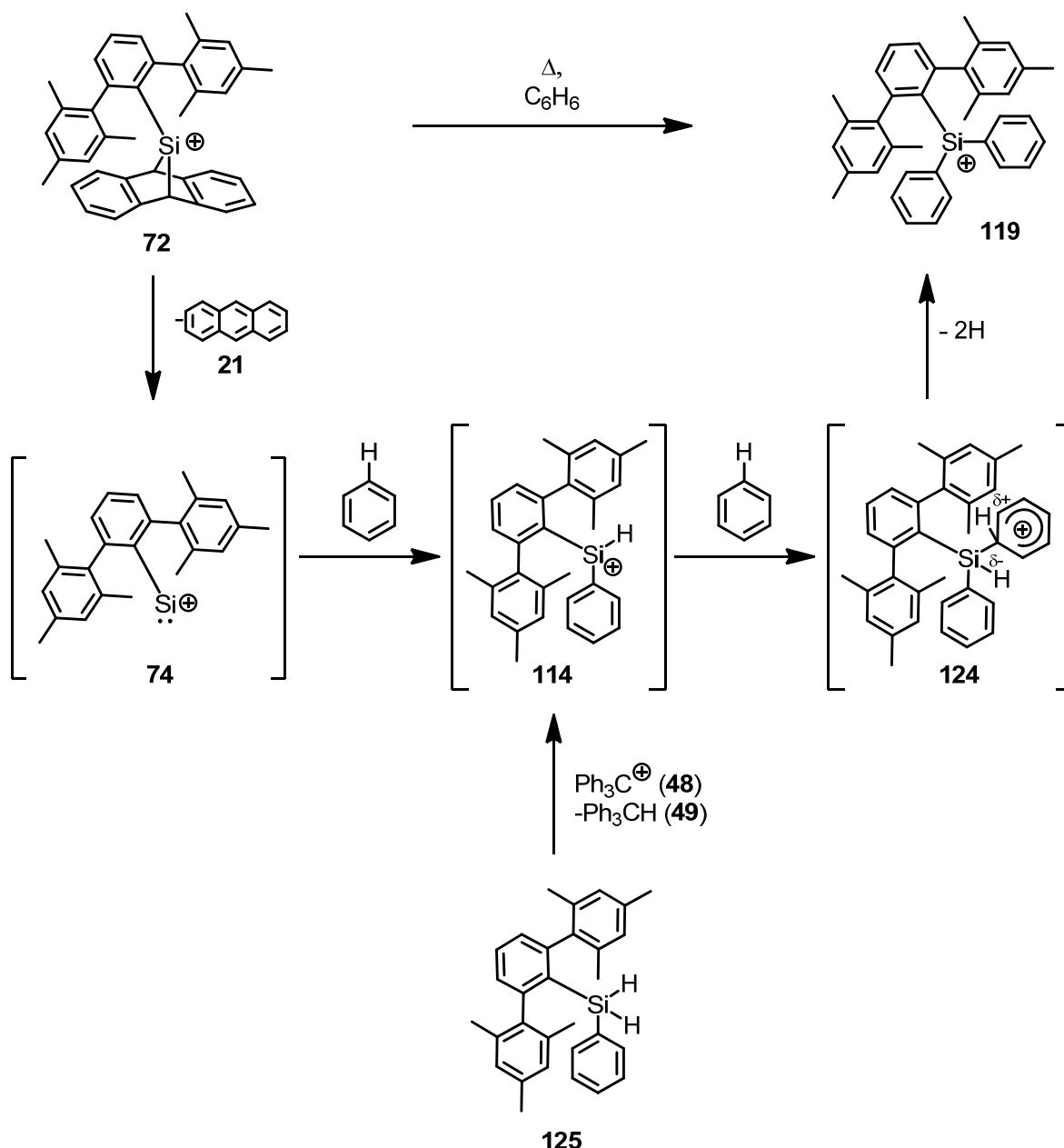


Abbildung 35 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Fragmentierungsreaktion von **72** in Toluol- D_8 im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; gemessen in C_7D_8 bei Raumtemperatur; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Dass sich allerdings nur drei Isomere des Kations **121-D** bilden und zudem in einem unterschiedlichen Verhältnis muss sterische Gründe haben. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den Isomeren kann nicht gemacht werden.

3.2.2.3 Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **119**

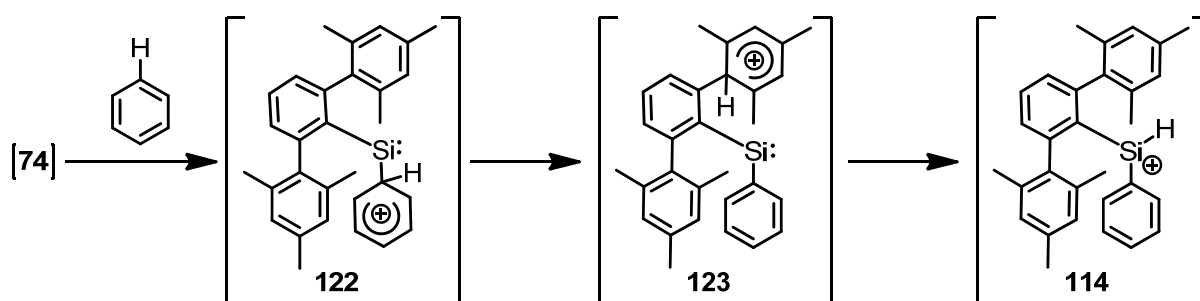


Schema 49 Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Diphenylsilylkations **119** aus dem 7-Silanorbornadienylkation **72**.

Anstatt des terphenylsubstituierten Silyliumylidens **74** konnte durch Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Benzol das

terphenylsubstituierte Diphenylsilylkation **119** als einziges Produkt isoliert werden. Der im **Schema 49** vorgeschlagene Mechanismus soll die Bildung des Silylkations **119** erklären.

Als erster Reaktionsschritt wird die erwartete Fragmentierung in das Silyliumyliden **74** und Anthracen **21** angenommen. Da für sterisch anspruchsvolle Substituenten wie dem Terphenylsubstituenten Ter* eine Isomerisierung der 7-Silanorbornadienylkationen angenommen wird, ist die Dissoziation des Silylkations **72** in das Silyliumyliden **74** und Anthracen **21** folgerichtig. Durch den eindeutigen Nachweis von **21** in der unpolaren Phase wird diese Annahme auch experimentell gestützt. Das hoch reaktive terphenylsubstituierte Silyliumyliden **74** reagiert dann direkt mit dem Benzol zum ebenfalls hoch reaktiven Silylkation **114**. Dies ist eine sehr unerwartete und ungewöhnliche Reaktion, bei der das Silyliumyliden **74** in die C-H-Bindung des Benzols insertiert. Der Mechanismus dieses wichtigen Reaktionsschrittes wird derzeit mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen eingehender untersucht.^[72] Eine Möglichkeit der formalen Insertion könnte dabei wie im **Schema 50** gezeigt, über die zwischenzeitliche Bildung von Areniumionen erklärt werden.



Schema 50 Mechanistischer Vorschlag zur Bildung des H-substituierten Silylkations **114**.

Durch die Wechselwirkung mit Benzol wird zuerst das Areniumion **122** gebildet, welches durch Protonentransfer in das Areniumion **123** umlagert. Hierbei wird der elektronenreichere Mesitylrest protoniert und eine Phenyl-Aryl-Silylen-Einheit gebildet (siehe **Schema 50**). Ein abschließender zweiter Protonentransfer führt dann zur Bildung des H-substituierten Silyliumions **114**.

Der weitere im **Schema 49** dargestellte Reaktionsverlauf postuliert die Bildung des Areniumions **124** durch Wechselwirkung des hoch reaktiven Kations **114** mit einem weiteren Molekül des Solvents Benzol. Die Abspaltung eines negativ

polarisierten H-Atoms und eines positiv polarisierten H-Atoms führt abschließend zur Bildung des Diphenylsilylkations **119**. Die Zwischenstufen **74**, **114** und **124** konnten nach der Fragmentierungsreaktion weder isoliert noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch die Synthese des Dihydridophenylsilans **125** und anschließender Hydridtransferreaktion in Benzol sollte man ebenfalls das H-substituierte Silyliumion **114** generieren können. Entsprechend dem **Schema 49** reagiert es über die Zwischenstufe **124** letztlich zum wesentlich stabileren Kation **119**, welches in der Form seines $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Salzes isolierbar sein sollte. Tatsächlich zeigte sich, dass durch Hydridtransferreaktion des Silans **125** mit Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei Raumtemperatur in Benzol das Kation **119** als Hauptprodukt resultierte (siehe auch **3.2.6**). Dadurch kann der vorgeschlagene Mechanismus mit den angenommenen Zwischenstufen gestützt werden. Entscheidend ist allerdings, dass durch die Isolierung des Diphenylsilylkations **119** und dem präsentierten Mechanismus die Generierung des terphenylsubstituierten Silyliumylidens **74** durch reduktive Eliminierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** sehr sinnvoll erscheint.

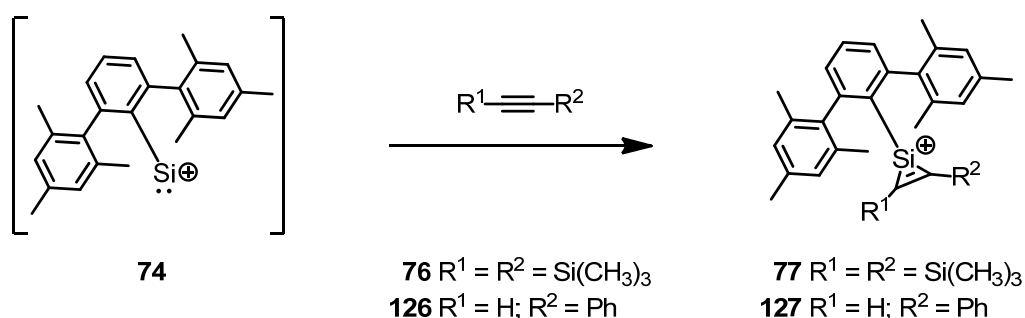
3.2.3 Abfangreaktionen des intermediären Ter*silyliumylidens **74**

3.2.3.1 Abfangreaktionen mit Acetylenen

Die bisher vorgestellten Ergebnisse legen die intermediäre Bildung des terphenylsubstituierten Silyliumylidens **74** nahe. Die Isolierung des hoch reaktiven Silyliumylidens ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen trotz des besonderen Ter*-Substituenten sehr schwierig. Versuche, das Silyliumyliden **74** in den aromatischen Lösungsmitteln Benzol oder Toluol bei tieferen Temperaturen zu isolieren sind nicht möglich. Zum einen sollte eine schnelle Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** erfolgen und zum anderen neigen die ohnehin sehr viskosen ionischen Phasen bei tieferen Temperaturen von (-20 - (-30)) °C fest zu werden. Daher erscheint ein indirekter Nachweis des monokoordinierten Silyliumylidens **74** über ein geeignetes Abfangreagenz unumgänglich.

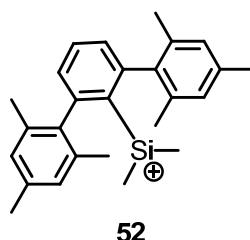
Prinzipiell geht man dabei so vor, dass man das gebildete reaktive Intermediat in situ mit einem Abfangreagenz in eine stabilere und damit besser zu isolierende Spezies überführt. Daher sollte das Abfangreagenz zur zweiphasigen Reaktionsmischung gegeben werden und das Gemisch entsprechend erwärmt

werden. Wie bereits in der Motivation (siehe **2.**) vorgeschlagen, könnte es sich bei den Acetylenen um geeignete Abfangreagenzien handeln. Durch eine [1+2]-Cycloadditionsreaktion sollte das hoch reaktive Silyliumyliden **74** in ein wesentlich stabileres und potentiell aromatisches Silacyclopropenylkation überführt werden (**Schema 51**).



Schema 51 Mögliche Abfangreaktionen des Silyliumylidens **74** mit Acetylen **76** bzw. **126** zum Cyclopropenylkation **77** bzw. **127**.

Unter Verwendung von Bistrimethylsilylacetylen (**76**) konnte das Silacyclopropenylkation **77** jedoch nicht isoliert werden. Durch Fragmentierungsreaktionen bei 55 °C sowie ebenfalls durch Rühren bei Raumtemperatur resultierten Reaktionsmischungen welche durch mehr als zehn Signale im ^{29}Si NMR-Spektrum charakterisiert waren. Das 7-Silanorbornadienylkation **72** wurde jedoch in beiden Fällen vollständig umgesetzt. Die Umsetzung bei Raumtemperatur führte unter anderem zu der Bildung des Kations **52**^[46, 52] als eines der Hauptprodukte wie durch Vergleich der ^{29}Si NMR-Daten mit Literaturdaten nahegelegt wurde. Das Salz des Kations **52** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte jedoch nicht isoliert werden.

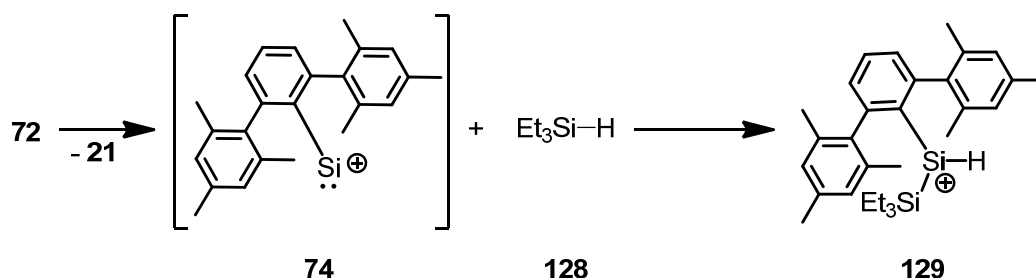


Die übrigen Signale im ^{29}Si sowie im ^1H NMR-Spektrum konnten allerdings keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden. Auch in den ^{13}C NMR-Spektren konnte keines der vielen Signale im NMR-Spektrum sicher zugeordnet werden.

Die Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen Phenylacetylen (**126**) führte zu einem stark exothermen Reaktionsverlauf unter Bildung einer rötlichen Reaktionsmischung. Es ließ sich keine Phasenseparation erkennen. Zwar waren im ^{29}Si NMR mit $\delta^{29}\text{Si} = -7.5$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = 17.4$ ppm nur zwei Signale zu detektieren, aber eine Zuordnung unter Einbeziehung des ^1H und ^{13}C NMR-Spektrums war nicht möglich. Allerdings schien die Umsetzung mit Phenylacetylen (**126**) zumindest selektiver zu verlaufen als mit dem Bistrimethylsilylacetylen (**76**). Das Problem bei diesen Umsetzungen ist, dass die Acetylene bereits mit dem 7-Silanorbornadienylkation **72** reagieren. Somit findet keine Fragmentierung zu dem Silyliumyliden **74** statt und die Silacyclopropenylkationen **77** sowie **127** können nicht gebildet werden.

3.2.3.2 Abfangreaktion mit Triethylsilan

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden Silane oft als Abfangreagenzien für in situ generierte Silylene $\text{R}_2\text{Si:}$ verwendet. Die Silyliumylidene RSi:^+ besitzen ähnliche Grenzorbitale wie die Silylene $\text{R}_2\text{Si:}$ und sollten daher ebenfalls mit Silanen R_3SiH abgefangen werden können. Eingesetzt wurde, wie im **Schema 52** dargestellt, das sterisch wenig anspruchsvolle Triethylsilan (**128**). Das Silan **128** wurde zu der eingefrorenen ionischen Phase des Silylkations **72** gegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Unter Abspaltung von Anthracen **21** sollte sich das intermediäre Silyliumyliden **74** durch Insertion in die Si-H-Bindung des Triethylsilans **128** unter Bildung des H-substituierten Silylkations **129** stabilisieren (siehe **Schema 52**).



Schema 52 Mögliche Abfangreaktion des intermediären Silyliumylidens **74** mit Triethylsilan (**128**) zum H-substituierten Silylkation **129**.

Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die unpolare Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte kein Anthracen (**21**) nachgewiesen werden. Daraufhin wurden zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor die ionische Phase NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der **Abbildung 36** zeigt, dass das Hauptprodukt der Umsetzung eine NMR-chemische Verschiebung des Siliciumatoms von $\delta^{29}\text{Si} = 90.3$ ppm hat. Ein Vergleich mit der Literatur weist auf die Bildung des Triethylsilylareniumions $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)]^+$ (**45**) hin (Literaturwert:^[41] $\delta^{29}\text{Si} = 92.3$ ppm).

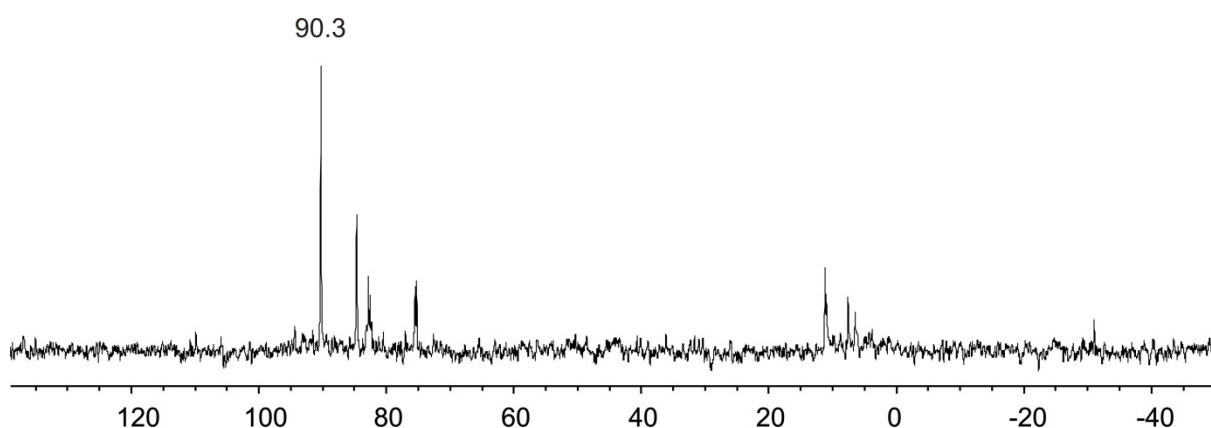
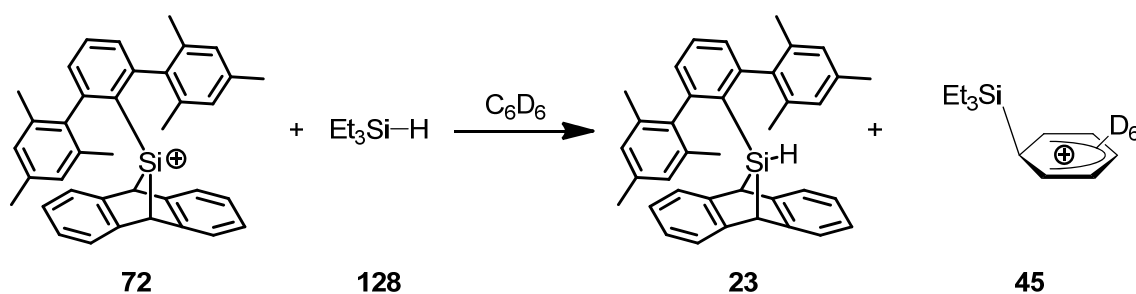


Abbildung 36 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der resultierenden ionischen Phase nach der Zugabe von Et_3SiH (**128**) zum 7-Silanorbornadienylkation **72** aufgenommen nach zwei Tagen in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 140\text{--}(-50)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Anders als im Falle der Silylene $\text{R}_2\text{Si:}$, die aus neutralen Verbindungen generiert und in situ abgefangen werden, liegt in diesem Fall eine Konkurrenzsituation des Triethylsilans (**128**) mit der Vorläuferverbindung, dem 7-Silanorbornadienylkation **72**, vor (siehe **Schema 53**).



Schema 53

Übertragung des Hydrids vom Triethylsilan **128** auf das 7-Silanorbornadienylkation **72**.

Durch Hydridübertragung des Silans **128** auf das Silylkation **72** ist die Bildung von $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)]$ (**45**) zu erklären. Eine Insertion in die Si-H-Bindung des Silans **128** findet womöglich gar nicht statt, denn keines der unterschiedlichen Siliciumatome, welche das in **Abbildung 36** gezeigte ^{29}Si NMR-Spektrum hervorrufen, ist an ein H-Atom gebunden, wie durch die spektroskopischen Daten nahegelegt wurde. Andererseits sollte sich in der unpolaren Phase dann das 7-Silanorbornadien **23** befinden, welches durch ^{29}Si INEPT sowie durch ^1H NMR-Spektroskopie nicht bestätigt werden konnte. Möglicherweise ist es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu Folgereaktionen des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **23** oder zu Zersetzungsreaktionen gekommen.

3.2.3.3 Vorläufige Zusammenfassung der Abfangreaktionen

An dieser Stelle lässt sich festhalten, dass die üblichen Reagenzien (z. Bsp. H-Silane oder Acetylene) zum Abfangen kurzlebiger reaktiver Si(II)-Verbindungen nicht zum Erfolg führten. Im Gegensatz zu den Beispielen in der Literatur liegt als Ausgangsverbindung bereits eine hoch reaktive Siliciumspezies vor, die sich dem Abfangreagenz gegenüber nicht inert verhält. Bevor es also zur Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** kam, hatte in den untersuchten Fällen eine unkontrollierte Reaktion mit dem Abfangreagenz stattgefunden.

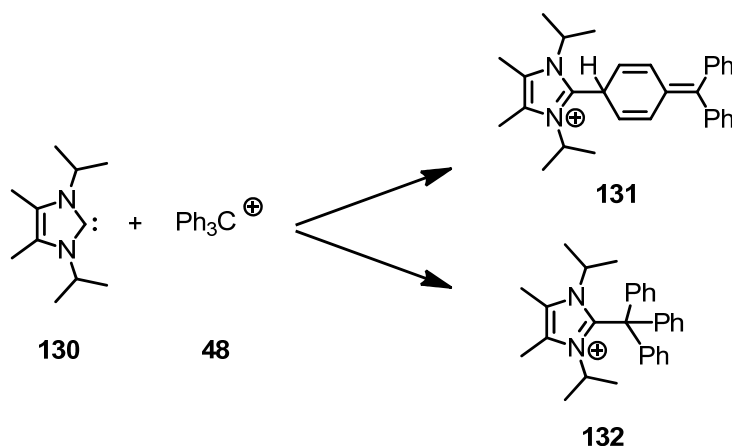
3.2.4 Abfangreaktionen des intermediären Silyliumylidens **74** mit NHCs

N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind zur Stabilisierung niederkoordinierter Verbindungen hervorragend geeignet.^[31-36] Einige Beispiele bzgl. niedervalenter Verbindungen des Siliciums wurden bereits in der Einleitung vorgestellt. Von großer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Beispiele der donorstabilisierten terphenylsubstituierten Chlorsilylene (**34** und **35**) von Filippou.^[36] Die Abspaltung eines Chloridions aus diesen Verbindungen könnte einen Zugang zu NHC-stabilisierten, kationischen Silicium(II)-verbindungen eröffnen. Alternativ zu bereits NHC-stabilisierten Ausgangsverbindungen können NHCs auch eingesetzt werden, um reaktive Spezies in situ abzufangen. Voraussetzung ist die Inertheit des NHCs gegenüber dem Startmaterial. Ein Versuch die Hydridtransferreaktion des Silans **23**

bereits in Gegenwart des N-heterocyclischen Carbens durchzuführen und die Fragmentierungsreaktion direkt anzuschließen, war nicht möglich (siehe **3.2.4.1**).

3.2.4.1 Reaktion des Tritylkations **48** mit NHC **130**

In einer Testreaktion wurde das Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] mit 1,3-Bis(triisopropyl)-imidazol-2-yliden (**130**) in Chlorbenzol-D₅ vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 0.5 h war kein freies NHC **130** mehr vorhanden. Das **Schema 54** zeigt zwei Reaktionsmöglichkeiten. Der Angriff des freien Elektronenpaares des NHCs **130** auf das Kohlenstoffatom in *para*-Position eines Phenylsubstituenten des Tritylkations **48** unter Bildung des Kations **131** oder die klassische Addukt-Bildung der Lewis Säure **48** mit der Lewis Base **130** zum Kation **132**.^[76]



Schema 54 Mögliche Reaktionen des Tritylkations **48** mit NHC **130**.

Das ¹H NMR-Spektrum der **Abbildung 37** schließt die Bildung der Verbindung **131** bereits aus, denn die Protonensignale des verbrückenden Phenylringes sind auf Grund des chinoiden Systems des Kations charakteristisch ($\delta^1\text{H} = 5.8\text{--}6.8\text{ ppm}$).^[76] Im Bereich zwischen $\delta^1\text{H} = 4.5\text{--}6.5\text{ ppm}$ befinden sich jedoch nur Spuren von Verunreinigungen. Die Symmetrie des NHC-Substituenten ist aufgehoben und die Signale im Bereich der Methylgruppen zeigen die erwartete Dublettaufspaltung und sind verglichen zum NHC **130** um 0.5 ppm zu hohem Feld verschoben. Auch die Äquivalenz der Methylgruppen an der Ethenylenbrücke ist aufgehoben und es ergeben sich zwei Singulettsignale, die jeweils der Intensität von drei Wasserstoffatomen entsprechen. Die Signale der Protonensignale der Phenylgruppen fallen zu einem sehr breiten Multipllett zusammen. Durch zusätzliche Überlappungen des Lösungsmittels Chlorbenzol-D₅ ist eine Integration nicht möglich

und die Referenzierung erfolgte anhand des Schliffettsignals („#“: $\delta^1\text{H} = 0.14$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}^{[77]}$, siehe **Abbildung 37**).

Die Testreaktion zeigt, dass durch die Adduktbildung zum Kation **132** das NHC erst nach dem erfolgreichen Hydridtransfer des Silans **23** zum 7-Silanorbornadienylkation **72** zugegeben werden kann.

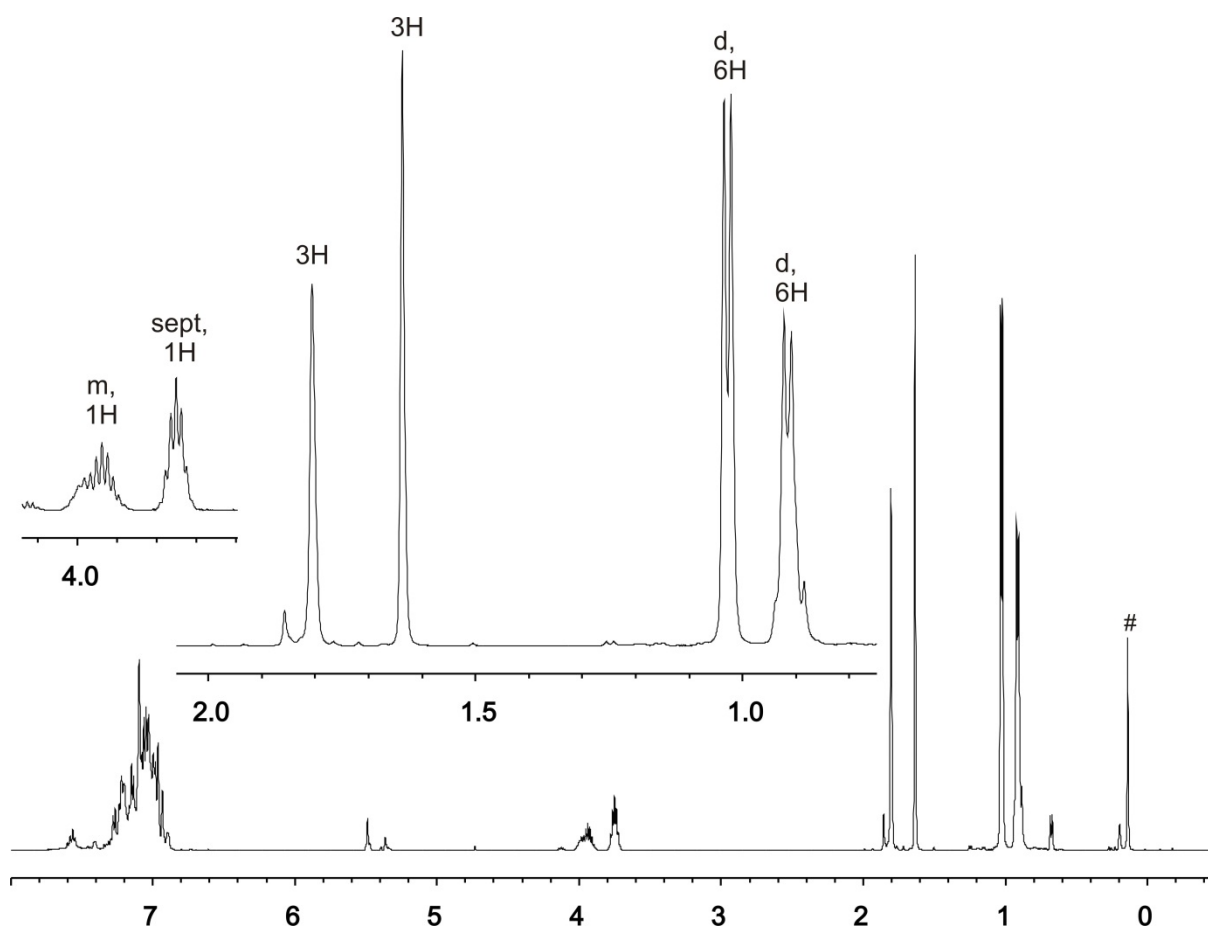
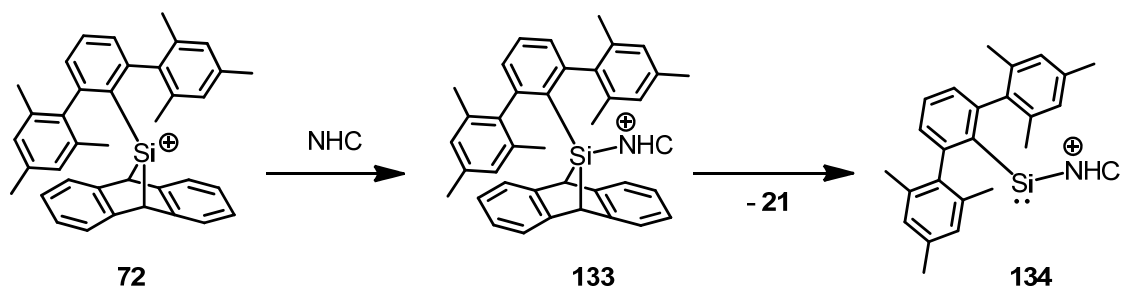


Abbildung 37 500 MHz ^1H NMR-Spektrum nach der Umsetzung des Tritylkations **48** mit NHC **130** in Chlorbenzol- D_5 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}(-0.5)$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$; #: $\delta^1\text{H}(\text{Schliffett}) = 0.14$ als Referenzsignal.

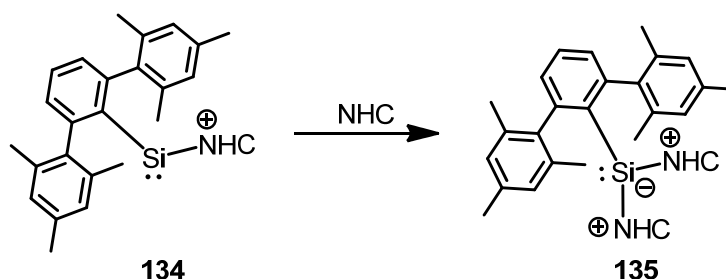
3.2.4.2 Reaktionen des Silylkations **72** mit verschiedenen NHCs

Anders als bei den zuvor beschriebenen Abfangreagenzien sollte das NHC die hohe Elektrophilie des Kations am Siliciumatom durch gezielte Koordination herabsetzen. Eine Fragmentierung der NHC-stabilisierten 7-Silanorbornadienylkationen **133** führt dann unter Abspaltung von Anthracen **21** zu den NHC-stabilisierten, kationischen Silicium(II)verbindungen **134** (**Schema 55**).



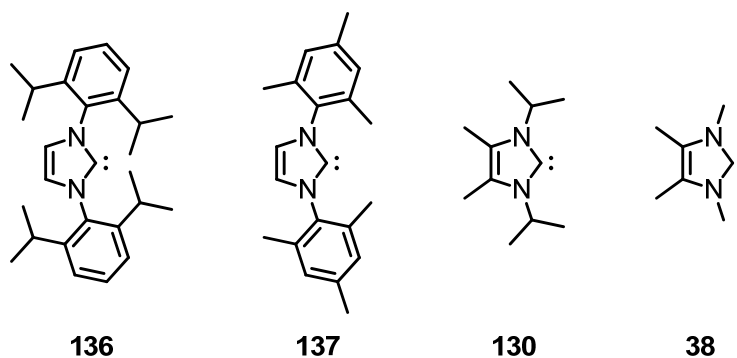
Schema 55 Stabilisierung von **72** durch NHCs und Fragmentierung zu den NHC-stabilisierten, kationischen Silicium(II)verbindungen **134**.

Die NHC-stabilisierten Kationen **134** sind isoelektronisch zu neutralen Silylenen $R_2Si:$. Sie sollten im direkten Vergleich zum freien Silyliumyliden **74** zwar weniger reaktiv sein, aber eine weitere Stabilisierung durch zusätzliche Koordination mit einem weiteren NHC-Molekül sollte in Betracht gezogen werden. Kationen **135** isoelektronisch zu Silicumanionen der Zusammensetzung $(R_3Si:)^-$ wären die Folge (siehe **Schema 56**).



Schema 56 Zusätzliche Koordination eines weiteren NHC-Moleküls unter Bildung der kationischen Verbindungen **135** mit einem formal negativ geladenen Siliciumatom.

Daher musste bei der Abfangreaktion neben der Wahl des richtigen NHCs auch die richtige Stöchiometrie ermittelt werden. Eingesetzt wurden die sterisch anspruchsvollen arylsubstituierten NHCs **136** und **137** sowie die alkylsubstituierten NHCs **130** und **38**.



Die Zugaben der mit Benzol-D₆ versetzten NHCs **136** und **137** zum 7-Silanorbornadienylkation **72** bei Raumtemperatur führten zu einer unmittelbaren Aufhellung der Reaktionsmischung. Es resultierten gelb-grüne, fluoreszierende unpolare Phasen in denen deuteriertes Anthracen nachgewiesen wurde. Nach der Umsetzung mit einem Äquivalent Mes-NHC **137** fiel aus der ionischen Phase unmittelbar nach dem Abfüllen in das NMR-Rohr ein Niederschlag aus. Das ¹H NMR-Spektrum der ionischen Phase hatte auf Grund des Niederschlags eine sehr schlechte Auflösung. Im ¹³C NMR-Spektrum waren außer zwei kleinen Signalen im Methylgruppenbereich lediglich die charakteristischen Signale des [B(C₆F₅)₄]-Anions eindeutig zu erkennen. Das ²⁹Si NMR-Spektrum beinhaltete durch die Niederschlagsbildung nur zwei intensitätsschwache Signale mit den chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} = 28.4$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = 47.2$ ppm. Der Niederschlag konnte jedoch nicht isoliert und somit näher analysiert werden.

Die Zugabe der Suspension eines Äquivalents des Dipp-NHCs **136** zu der ionischen Phase des Silylkations **72** führte nicht zur direkten Niederschlagsbildung. Im ²⁹Si NMR-Spektrum waren sieben Signale im Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = (-42.4)$ -48.2 ppm vorhanden. Bei dem Signal mit der chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -42.2$ ppm handelte es sich um eine Si-H-Gruppe. Nach einem Tag war bereits farbloser Niederschlag in der ionischen Phase zu erkennen. Dieser konnte allerdings nicht in Chlorbenzol, Aceton oder Dichlormethan gelöst werden. Die Auswertung des ¹H NMR-Spektrums ließ keine eindeutigen Rückschlüsse auf die gebildeten Verbindungen zu. Bei der Zugabe von zwei Äquivalenten des Dipp-NHCs **136** verlief die Reaktion optisch analog. In der unpolaren Phase wurde per GC/MS-Analyse deuteriertes Anthracen nachgewiesen und durch ¹H NMR-Spektroskopie konnte das Vorhandensein des Dipp-NHCs **136** ausgeschlossen werden. Das ¹H NMR-Spektrum der ionischen Phase gab durch die vorliegende starke

Signalverbreiterung wenig Aufschluss. Im ^{13}C NMR-Spektrum befanden sich Signale im Methylgruppenbereich, die ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions konnten zwar zugeordnet werden, allerdings war die Anzahl der übrigen Signale für die erwartete Anzahl der Kohlenstoffatome viel zu gering. Das ^{29}Si NMR-Spektrum zeigte, dass sich fast ausschließlich eine Siliciumverbindung mit der chemischen Verschiebung des Siliciumatoms von $\delta^{29}\text{Si} = 12.2$ ppm gebildet hatte. Versuche, die Verbindung aus 1,2-Dichlorbenzol bei Raumtemperatur oder bei -20°C zu kristallisieren, blieben bislang erfolglos.

Anders reagieren die alkylsubstituierten NHCs. Etwa 1.5 Äquivalente des i Pr-NHCs **130** wurden in Benzol- D_6 gelöst und langsam bei Raumtemperatur zur ionischen Phase des Silylborats **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ getropft. Das in der **Abbildung 38** gezeigte ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase wies zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 28.9$ ppm bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 30.1$ ppm auf.

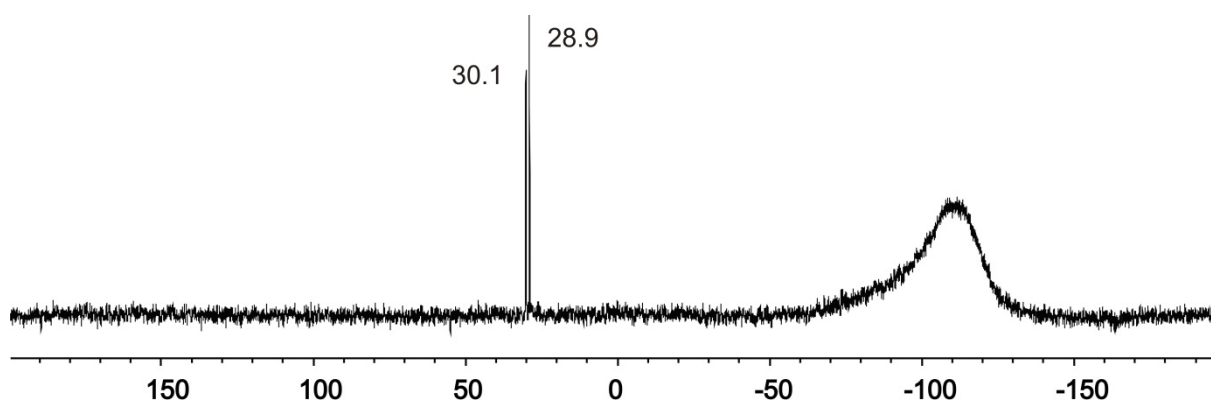


Abbildung 38 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Zugabe von ca. 1.5 eq i Pr-NHC **130** zur ionischen Phase des Silylborats **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei Raumtemperatur in C_6D_6 im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 200$ -(-200); $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Im ^{13}C NMR-Spektrum waren die Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions und eine Vielzahl sehr intensitätsarmer Signale im aromatischen Bereich zu erkennen. Die Signale der Methylgruppen ($\delta^{13}\text{C} = 8$ -23 ppm) und der Isopropylgruppen waren teilweise sehr breit und stark überlagert. Das ^1H NMR-Spektrum zeigte neben einer Vielzahl von intensitätsarmen Signalen im Bereich $\delta^1\text{H} = 0.5$ -2.5 ppm zwei sehr breite Signale, die einem Intensitätsverhältnis von 12:6 entsprachen. Dabei konnte es sich sowohl um die Signale der Methylgruppen des NHC-Substituenten als auch um die Signale der Methylgruppen des Ter*-Substituenten handeln. Die

herangezogenen zweidimensionalen NMR-Spektren gaben darüber wenig Aufschluss.

Durch einen Lösungsmittelwechsel zu Chlorbenzol- D_5 konnten die Reaktionen bei bis zu $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden, ohne dass die ionische Phase fest wurde. Ein Äquivalent des $i\text{Pr-NHC}$ **130** wurde bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zum 7-Silanorbornadienylkation **72** getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde umgehend NMR-spektroskopisch vermessen und die **Abbildung 39** zeigt das ^{29}Si NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Das ^{29}Si NMR-Spektrum zeigt zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} = 30.1\text{ ppm}$ bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 45.3\text{ ppm}$ auf. Zweidimensionale NMR-Spektren (^1H , ^{29}Si HSQC) zeigten eine Korrelation zwischen den Signalen des Siliciumatoms bei $\delta^{29}\text{Si} = 45.3\text{ ppm}$ und den ^1H NMR-Signalen der Methylgruppen des NHC-Substituenten ($\delta^1\text{H} = 1.06\text{--}1.07\text{ ppm}$). Das Siliciumatom der Verbindung mit $\delta^{29}\text{Si} = 30.1\text{ ppm}$ zeigt eine Korrelation mit einem Multiplett ($\delta^1\text{H} = 1.85\text{--}1.92\text{ ppm}$).

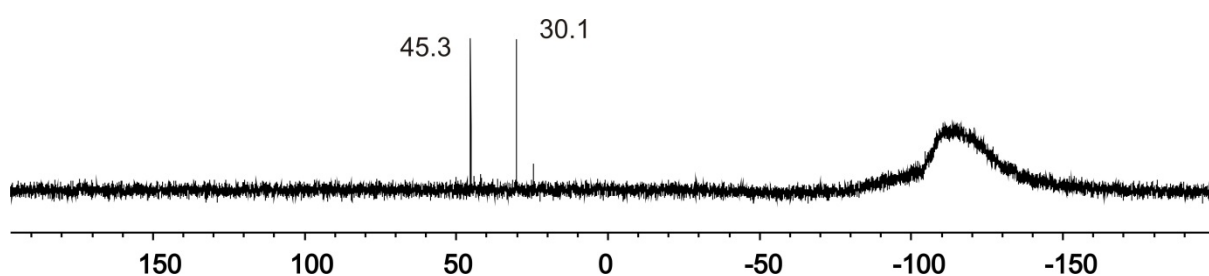


Abbildung 39 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Zugabe von 1 eq $i\text{Pr-NHC}$ **130** zum Silylborat **72**[$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rightarrow$ Raumtemperatur) in Chlorbenzol- D_5 ; im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 195\text{--}(-200)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

In der **Abbildung 40** ist das zugehörige ^1H NMR-Spektrum gezeigt. Die Integration der Signale im Bereich von $\delta^1\text{H} = 0.80\text{--}2.40\text{ ppm}$ führt zu einer Gesamtzahl von etwa 54 Wasserstoffatomen. Die Signale eines koordinierten NHCs abgezogen, bleiben noch 36 Wasserstoffatome. Es kann sich um zwei Ter^* -Einheiten handeln, d.h., dass eventuell eine Verbindung NHC-koordiniert vorliegt und eine zweite die nicht koordiniert vorliegt. Wie auch in den zuvor beschriebenen Experimenten können im zugehörigen ^{13}C NMR-Spektrum lediglich die Signale des koordinierten NHCs sowie die Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anions eindeutig zugeordnet werden.

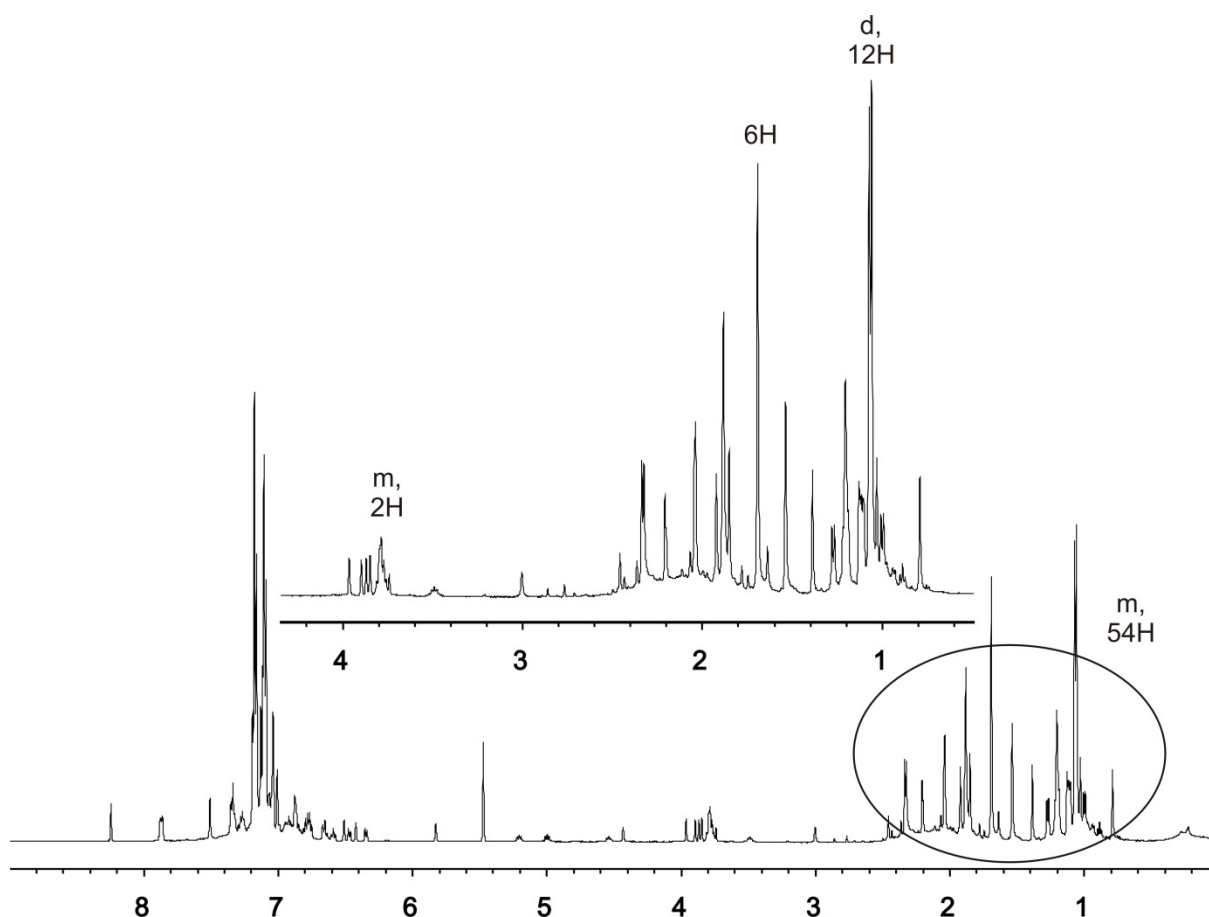


Abbildung 40 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Zugabe von 1 eq $i\text{Pr-NHC}$ **130** in Chlorbenzol- D_5 zum Silylborat **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ($\rightarrow$ Raumtemperatur) im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{--}(0.0)$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$; Referenzierung nicht eindeutig.

Die Zugabe eines Äquivalents $i\text{Pr-NHC}$ **130** zum Silylkation **72** bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol- D_5 führte zu dem ^{29}Si NMR-Spektrum der **Abbildung 41**.

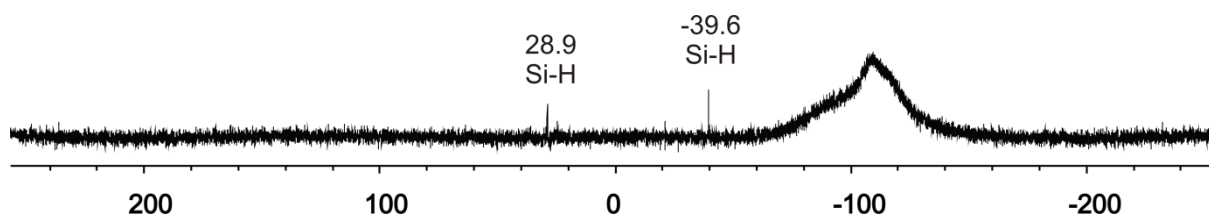
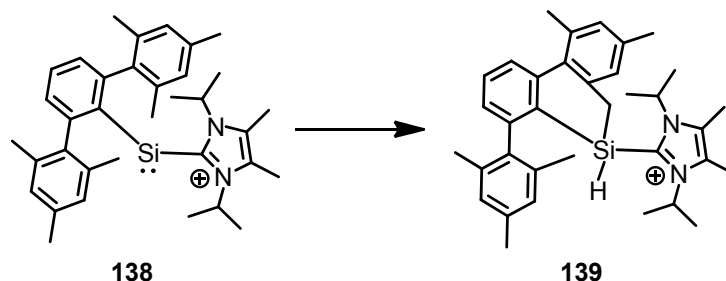


Abbildung 41 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Zugabe von 2 eq $i\text{Pr-NHC}$ **130** zum Silylborat **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ($\rightarrow$ Raumtemperatur) in Chlorbenzol- D_5 ; im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 230\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Durch Korrelationsexperimente konnte der Verbindung mit $\delta^{29}\text{Si} = -39.6\text{ ppm}$ eine CH_2 -Einheit zugewiesen werden. Durch ein ^{29}Si INEPT NMR-Experiment ($d3 = d4 = 1\text{ ms}$) wurde dieses zudem als eine Si-H-Gruppierung mit der

Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si,H}} = 205.6 \text{ Hz}$ identifiziert. Eine wie im **Schema 57** gezeigte Insertionsreaktion in die Methylgruppe des Ter*-Substituenten des erwarteten Silylkations **138** kann die experimentellen Daten erklären.



Schema 57 Insertionsreaktion in die Methylgruppe des Ter*-Systems des Kations **138** zum Kation **139**.

Bei dem Signal mit $\delta^{29}\text{Si} = 28.9 \text{ ppm}$ handelt es sich ebenfalls um ein Si-H-Gruppe (INEPT-Experiment, $d_3 = d_4 = 1 \text{ ms}$; $^1J_{\text{Si,H}} = 199.6 \text{ Hz}$) und es stimmt mit der chemischen Verschiebung des Signals überein, welches auch bei der Zugabe von zwei Äquivalenten des $^i\text{Pr-NHCs}$ **130** zur ionischen Phase des Silylkations **72** bei Raumtemperatur in Benzol- D_6 detektiert wurde. Das zusätzliche Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = 30.1 \text{ ppm}$ war hier nicht vorhanden. Das ^1H NMR-Spektrum sowie das ^{13}C NMR-Spektrum zeigten neben den Signalen für Anthracen (**21**) und Triphenylmethan (**49**) auch die Signale des koordinierten NHC-Moleküls. Andere Signale die dem Ter*-System zugeschrieben werden könnten, waren allerdings sehr intensitätsarm. Lediglich das Vorliegen einer CH_2 -Einheit konnte durch das DEPT 135-Experiment bestätigt werden.

Um den Einfluss des Lösungsmittels zu prüfen, wurden zwei Äquivalente des NHCs **130** bei -18°C zum Silylborat **72** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, gelöst in Toluol- D_8 , getropft und die zweiphasige Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Die beiden Phasen wurden NMR-spektroskopisch vermessen. Die unpolare Phase enthielt neben Triphenylmethan (**49**), das nach der Hydridtransferreaktion nicht entfernt wurde, vor allem unkoordiniertes $^i\text{Pr-NHC}$ **130** neben kleinen Verunreinigungen. Das ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase ließ wiederum nur auf koordiniertes NHC schließen und die Integration der übrigen intensitätsschwachen Signale konnte keine weiteren Hinweise liefern. Die gemessenen ^{29}Si NMR-Spektren der ionischen Phase sind in der **Abbildung 42** gezeigt. Das ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum ($d_3 = d_4 = 1 \text{ ms}$)

zeigt ein Signal und durch ein ^{29}Si INEPT NMR-Experiment konnte die Kopplungskonstante zu $^1J_{\text{Si,H}} = 199.6 \text{ Hz}$ bestimmt werden.

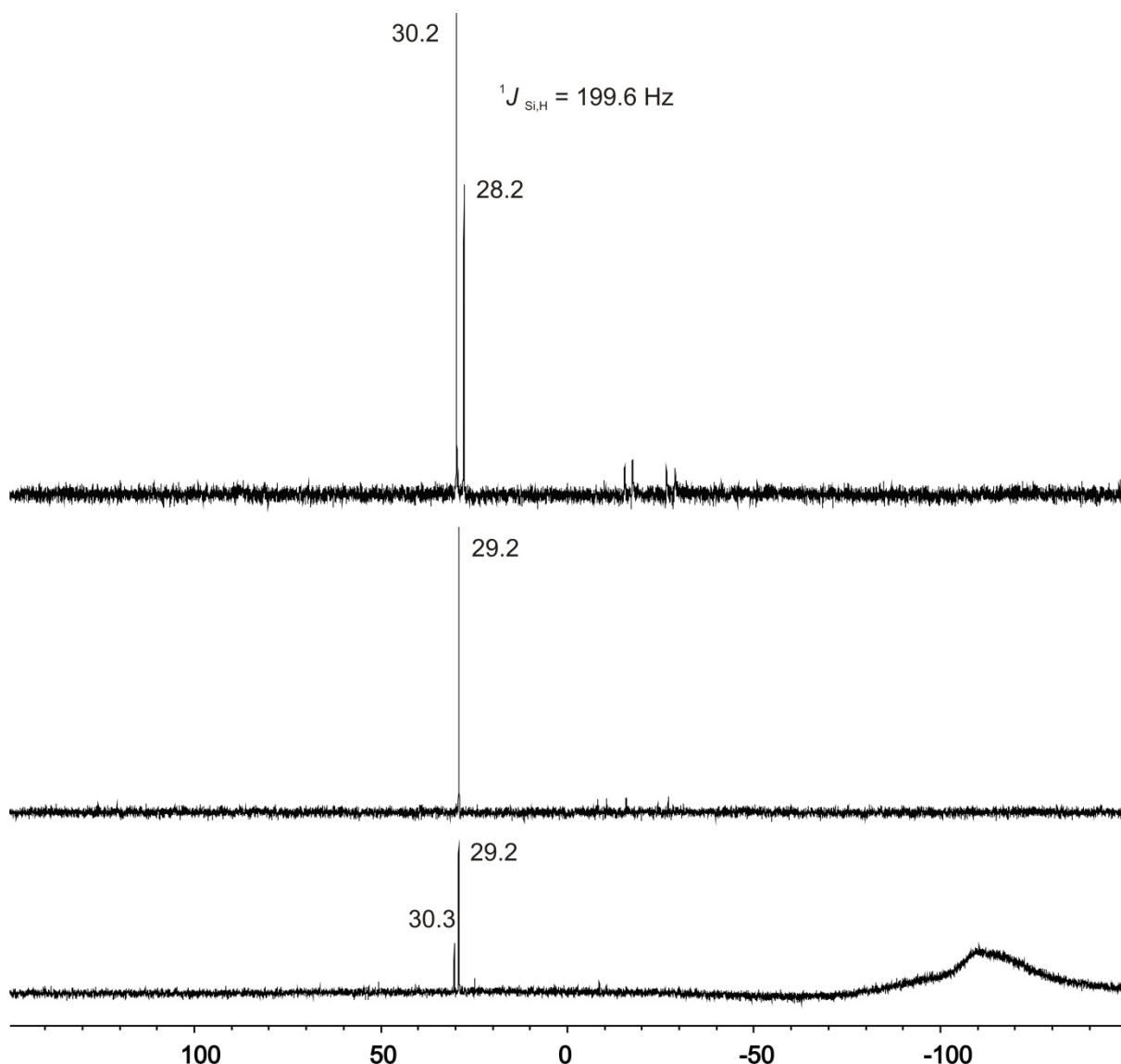


Abbildung 42 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (unten), $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum (Mitte) und ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum ($d_3 = d_4 = 1 \text{ ms}$) (oben) der ionischen Phase nach der Zugabe von 2 eq $^i\text{Pr-NHC}$ 130 zur ionischen Phase des Silylborats $72[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei $-18^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$ in Toluol- D_8 ; im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150 - (-150)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Der Versuch mit zwei Äquivalenten des Me-NHCs **38** das Silyliumyliden **74** in Chlorbenzol- D_5 durch Zugabe bei -35°C abzufangen, schlug fehl. Im ^{29}Si NMR-Spektrum der resultierenden Reaktionsmischung war kein Signal vorhanden. Es konnte zudem kein unkoordiniertes Me-NHC **38** nachgewiesen werden. Die vielen Signale des ^1H NMR-Spektrums im Bereich der Methylgruppen konnten nicht zugeordnet werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6 **Übersicht der Ergebnisse der Umsetzungen des 7-Silanorbornadienylkations 72 mit den NHCs bzgl. der ^{29}Si NMR-Verschiebung.**

NHC	Subst. (N)	Anzahl eq	Solvens	Zugabe-temperatur [°C]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	Bemerkung
137	Mes	1	C_6D_6	r.t.	28.4 47.2	direkte Niederschlagsbildung
136	Dipp	1	C_6D_6	r.t.	-42.3 (Si-H) -10.6 -9.5 -7.8 -7.3 23.9 48.2	7 Signale im ^{29}Si NMR-Spektrum Niederschlagsbildung nach einem Tag
136	Dipp	2	C_6D_6	r.t.	12.2	Hauptprodukt
130	$i\text{Pr}$	1.5	C_6D_6	r.t.	28.9 30.1	kein ^{29}Si INEPT NMR-Experiment durchgeführt
130	$i\text{Pr}$	1	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$	-35	30.1 45.3	kein Si-H vorhanden im ^1H NMR-Spektrum
130	$i\text{Pr}$	2	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$	-35	-39.6 (Si-H) 28.9 (Si-H)	s.o.
130	$i\text{Pr}$	2	C_7D_8	-18	29.2 (Si-H) 30.3	s.o.
38	Me	2	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$	-35	-	kein Signal im ^{29}Si NMR-Spektrum

Da Versuche die Verbindungen aus diversen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu kristallisieren, bislang erfolglos blieben, kann keine eindeutige Aussage über die Produkte der Abfangreaktionen getroffen werden. Die ^{29}Si NMR-Spektren zeigen, dass ein Lösungsmittelwechsel die Reaktion zwar beeinflusst, aber eine direkte Reaktion mit diesem wird nicht vermutet (siehe **Tabelle 6**).

Besonders schwer zu interpretieren sind die ^1H NMR und ^{13}C NMR-Spektren. Die intensitätsstarken Signale der Alkylgruppen der koordinierten NHCs konnten im Falle des ^iPr -NHCs **130** immer eindeutig zugewiesen werden. Die übrigen Signale lassen vermuten, dass die Symmetrie des Ter*-Substituenten aufgehoben wurde. Eigenartig ist, dass obwohl die ^{29}Si NMR-Spektren Si-H-Gruppierungen zeigen, kein Signal im ^1H NMR-Spektrum durch ein $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ HSQC-Korrelationsexperiment dem Siliciumatom zugeordnet werden kann. Ob es sich bei den Verbindungen um NHC-koordinierte, terphenylsubstituierte Hydridosilylene handelt, kann daher nicht eindeutig geklärt werden. Die ^{13}C NMR-Spektren liefern ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse. Die Signale des koordinierten NHCs sind zwar eindeutig vorhanden, allerdings sind die eigentlich schwachen Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-Anions}$ dominierend. Da alle Abfangreaktionen in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt wurden, kann eine Deuterierung nicht ausgeschlossen werden. Duttwyler und auch Oestreich konnten bereits zeigen, dass H/D-Austauschreaktionen via Silylkationen ablaufen.^[46, 70]

Die Ergebnisse der Abfangreaktionen mit den NHCs sind zwar nicht eindeutig, aber verglichen mit den zuvor beschriebenen Abfangexperimenten der Acetylene oder des Triethylsilans durchaus vielversprechend. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydridtransferreaktion nicht in Gegenwart der NHCs durchgeführt werden kann, da das Tritylkation **48** zumindest mit dem ^iPr -NHC **130** reagierte. Die Zugabe der NHCs bei Raumtemperatur zum 7-Silanorbornadienylkation **72** induzierte in allen Fällen eine sofortige Fragmentierung, d. h., dass keine hohen Temperaturen benötigt werden. Um einer möglichen Deuterierung vorzubeugen, sollten in Zukunft keine deuterierten Lösungsmittel verwendet werden. Die NMR-spektroskopische Analyse könnte dann unter Verwendung von NMR-Rohren mit innenliegender Kapillare, gefüllt mit deuteriertem Lösungsmittel zur Gewährleistung der Feldhomogenität, erfolgen.

3.2.5 Austauschreaktionen des Diphenylsilylkations 119

Durch Lagerung des Diphenylsilylkations **119** in Benzol-D₆ bei Raumtemperatur konnten in den NMR-Spektren interessante Beobachtungen gemacht werden.

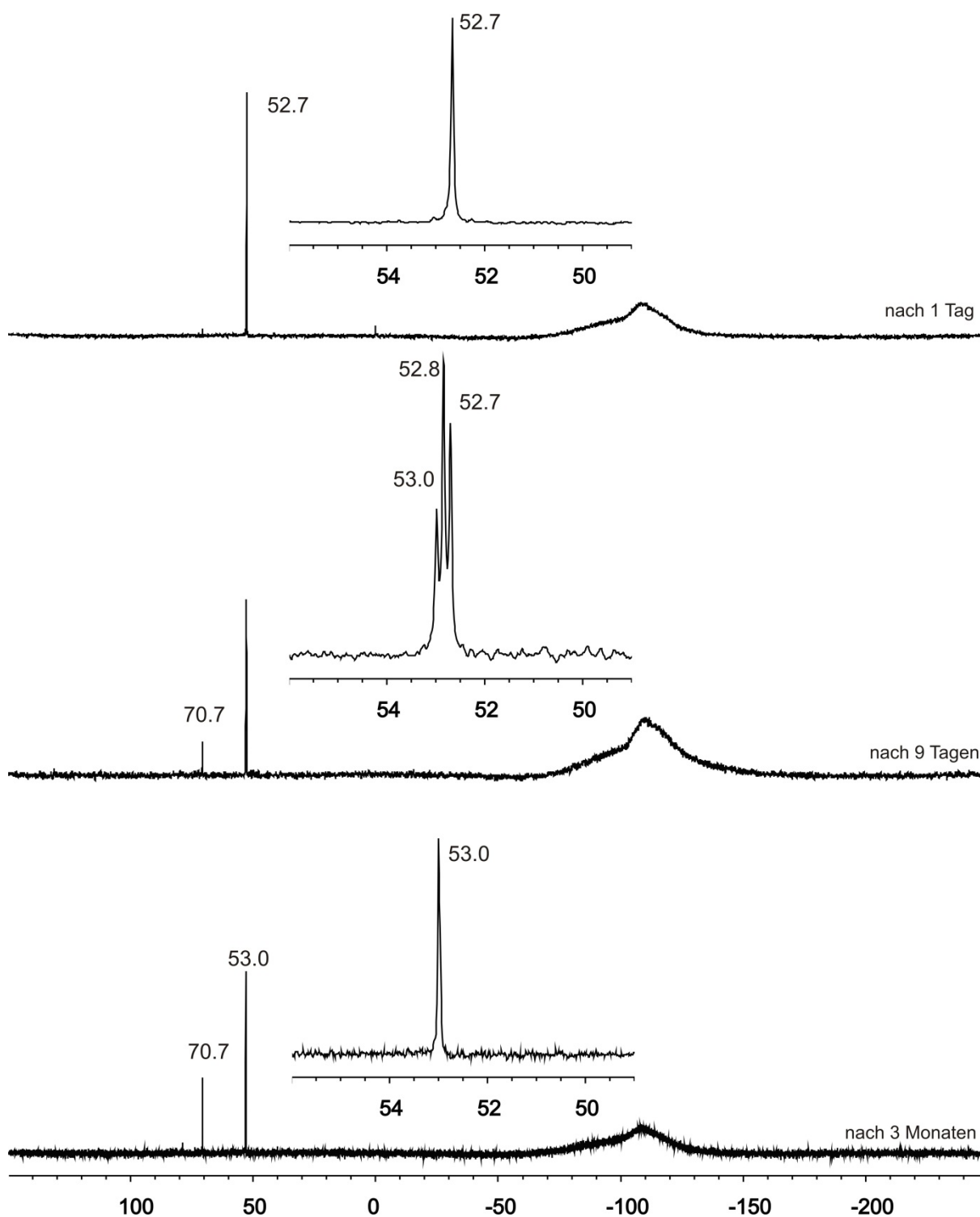


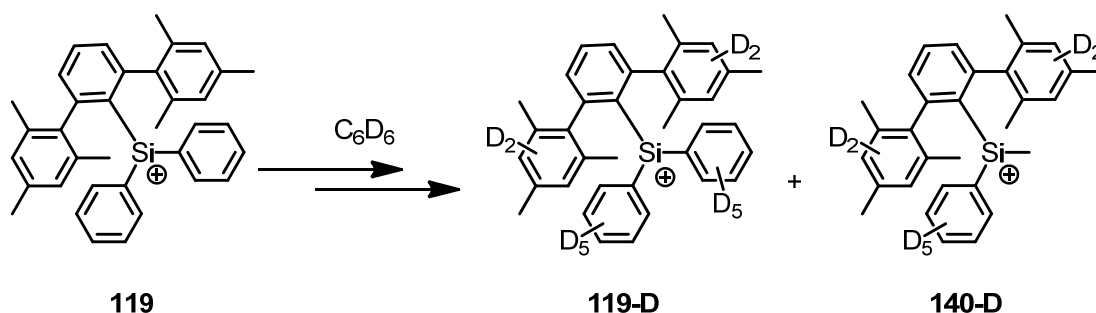
Abbildung 43 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren des Diphenylsilylkations **119** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; oben: nach 1 Tag; Mitte: nach 9 Tagen; unten: nach 3 Monaten; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die Beobachtungen sind in der **Abbildung 43** anhand der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren gezeigt, die am aussagekräftigsten sind.

Zum einen tauschten die beiden Phenylgruppen des Kations **119** langsam gegen die deuterierten Phenylgruppen (C_6D_5 -) aus (über Austausch einer Phenylgruppe ($\delta^{29}\text{Si} = 52.8$ ppm) zur Verbindung **119-D** ($\delta^{29}\text{Si} = 53.0$ ppm)) und zum anderen wurde beobachtet, dass eine Phenylgruppe des Kations **119-D** gegen eine Methylgruppe ersetzt wurde (Verbindung **140-D**, $\delta^{29}\text{Si} = 70.7$ ppm) (**Schema 58**, **Abbildung 43**).

Tabelle 7 Zuordnung der ^{29}Si NMR-Verschiebungen zu den Silylkationen.

$\delta^{29}\text{Si}$	Silylkation
52.7	$\text{Ter}^*\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (119)
52.8	$\text{Ter}^*\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{D}_5)$
53.0	$\text{Ter}^*\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_5)_2$ (119-D)
70.7	$\text{Ter}^*\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{D}_5)$ (140-D)



Schema 58 Austauschreaktionen des Diphenylsilylkations **119** durch Lagerung in C_6D_6 .

Die Identifizierung des Kations **140-D** verlief über eine Abfangreaktion mit Zinnhydrid **116** zum entsprechenden terphenylsubstituierten Methylphenylsilan **141** und wurde zudem über die unabhängige Synthese des Silans **141** bestätigt (siehe **5.3.7**). Durch Umsetzung des Lithiumsalzes **142** mit Phenylmethylchlorsilan (**143**) in Toluol konnte das Silan **141** in einer Ausbeute von 74.8 % (d. Th.) dargestellt werden. Es konnten farblose Kristalle aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden, die zur Bestimmung der Kristallstruktur geeignet waren (siehe **3.5**).

Der Austausch einer Phenylgruppe gegen eine Methylgruppe zeigte sich gelegentlich auch bereits ansatzweise nach der Fragmentierungsreaktion bei 70 °C. Die Wasserstoffatome in *meta*-Position der flankierenden Mesitylsubstituenten des

Ter*-Substituenten wurden zudem langsam gegen Deuterium ausgetauscht. Die Ursache der Bildung des Methylphenylkations **140-D** kann nicht hinreichend geklärt werden. Zwar liegt die Vermutung nahe, dass die Methylgruppe durch den Ter*-Substituenten übertragen wurde, aber es konnten keinerlei Abbauprodukte des Ter*-Systems weder in der ionischen noch in der unpolaren Phase konkret nachgewiesen werden.

Der Versuch das terphenylsubstituierte Methylphenylsilylkation **140** selektiv durch Hydridtransferreaktion des Silans **141** darzustellen, lieferte ein überraschendes Ergebnis (Schema 59). Nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur in Benzol hatte sich neben dem terphenylsubstituierten Methylphenylsilylkation **140** bereits ein weiteres Silylkation gebildet. Es handelte sich dabei um das in der Literatur beschriebene terphenylsubstituierte Dimethylsilylkation **52** der Siegel-Gruppe.^[46, 52] Die Silylkationen wurden als Borate $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ dargestellt.

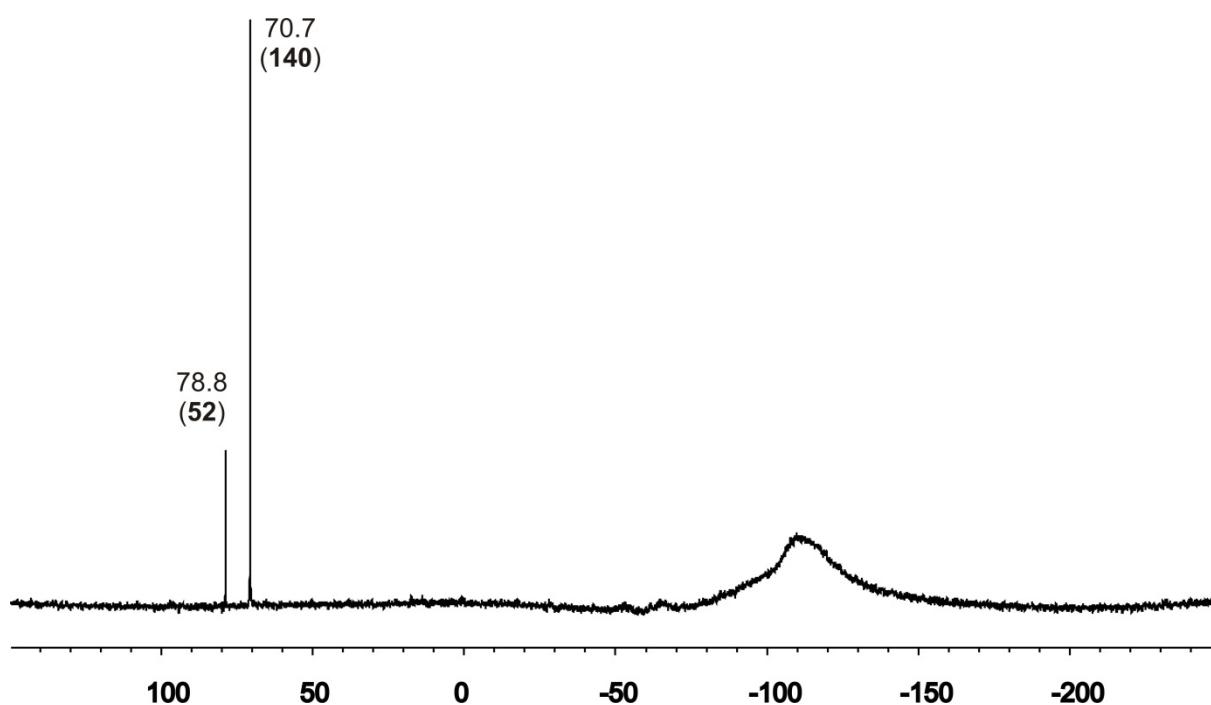


Abbildung 44 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Hydridtransferreaktion des Silans **141** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; gemessen in C_6D_6 ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

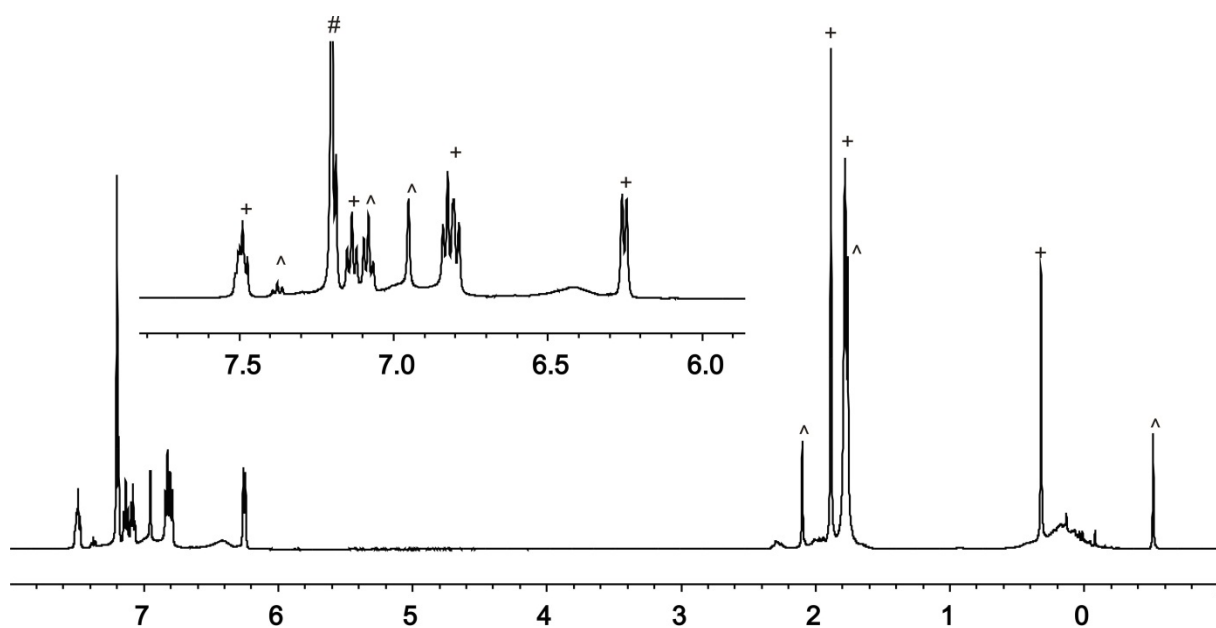
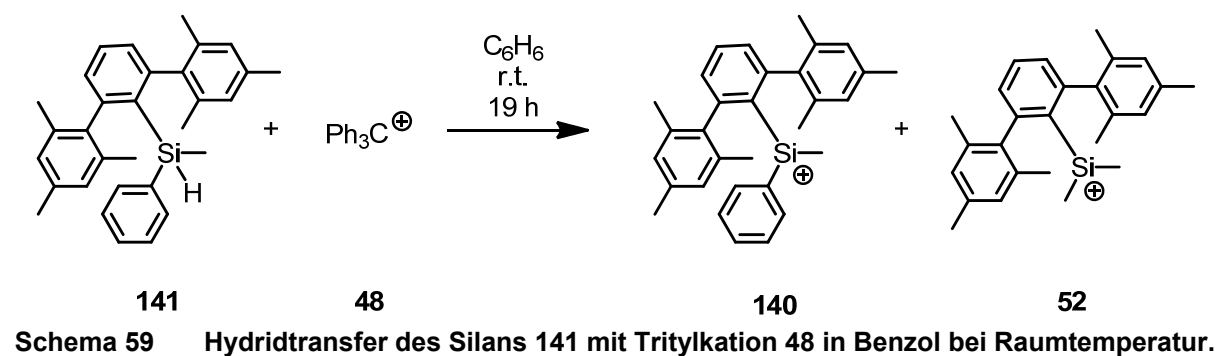
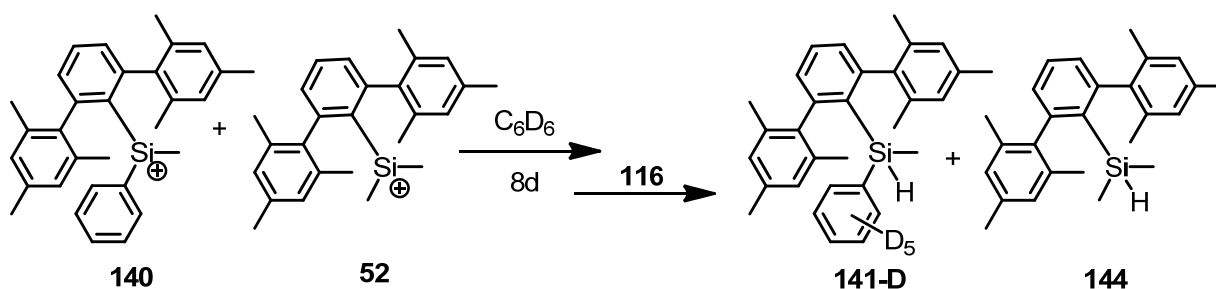


Abbildung 45 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Hydridtransferreaktion des Silans **141** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}(-1.0)$; +: Kation **140**; ^: Kation **52**; gemessen in C_6D_6 mit #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die **Abbildung 44** und die **Abbildung 45** zeigen die ^{29}Si und ^1H NMR-Spektren der ionischen Phase des Produktgemischs nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur. Es wird davon ausgegangen, dass sich das terphenylsubstituierte Dimethylsilylkation **52** durch eine Austauschreaktion aus dem terphenylsubstituierten Methylphenylsilylkation Silylkation **140** gebildet hat. Dies wird insofern bestätigt, als dass durch Lagerung der NMR-Probe der ionischen Phase bei Raumtemperatur das Methylphenylsilylkation **140** immer mehr zum Dimethylsilylkation **52** wurde. Die Bildung der Verbindungen **140** und **52** wurde durch Umsetzung mit Zinnhydrid **116** und Rücküberführung in das Silan **141** ($\delta^{29}\text{Si} = -24.2$ ppm, $^1J_{\text{H,Si}} = 198.4$ Hz) bzw. Überführung in das terphenylsubstituierte Dimethylsilan **144** ($\delta^{29}\text{Si} = -23.5$ ppm,

$^1J_{\text{H,Si}} = 192.8 \text{ Hz}$) bestätigt. Die NMR-spektroskopischen Daten des Silylkations **52** und des Silans **144** stimmen mit den Literaturdaten überein. Die GC/MS-Analyse des Reaktionsgemisches nach der Abfangreaktion zeigte, dass durch die zwischenzeitliche Lagerung (8 Tage) in C_6D_6 ein Austausch der C_6H_5 -Einheit gegen die C_6D_5 -Einheit stattgefunden hatte. Genaugenommen handelt es sich dann bei den Abfangprodukten um das terphenylsubstituierte deuterierte Methylphenylsilan **141-D** und um das Ter*-substituierte Dimethylsilan **144**.



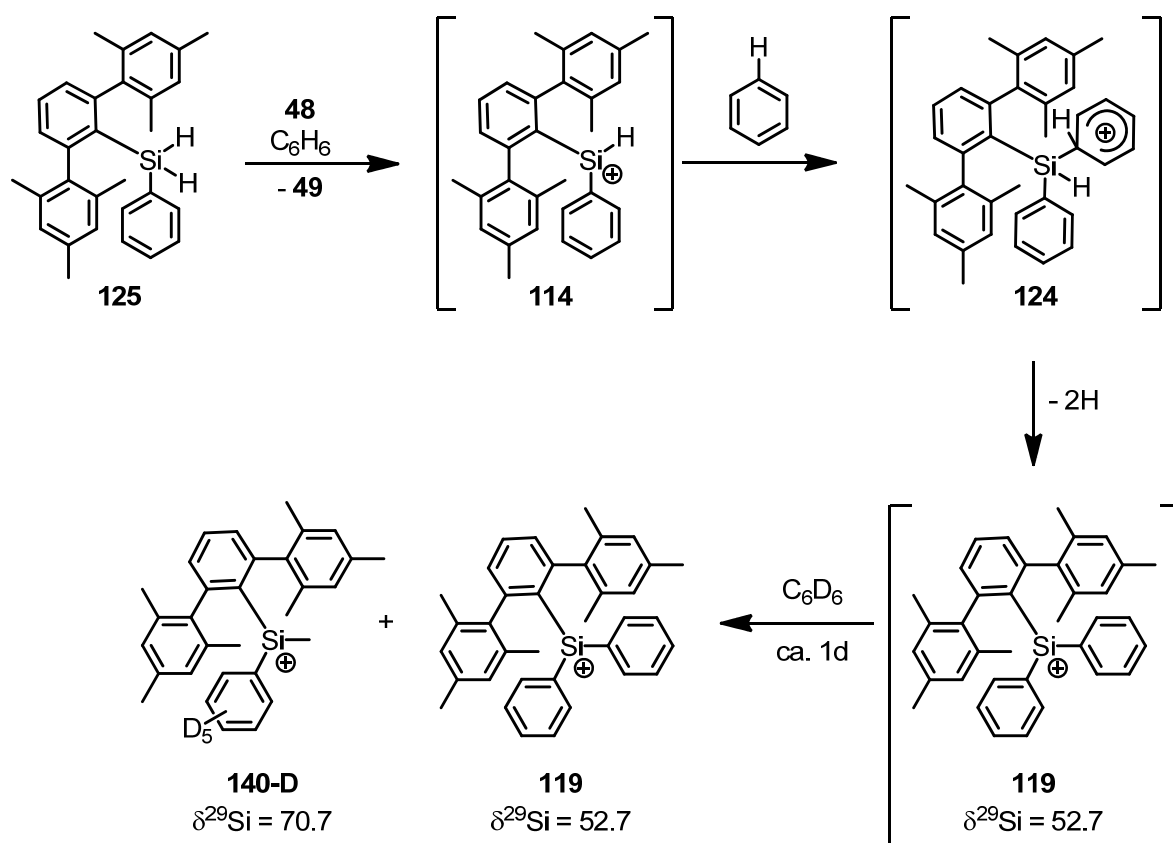
Schema 60 Überführung der kationischen Verbindungen **140** und **52** der ionischen Phase nach 8 Tagen bei Raumtemperatur in die entsprechenden neutralen Silane mit Zinnhydrid **116** in Benzol bei Raumtemperatur.^[75]

Die Austauschreaktionen der terphenylsubstituierten Kationen **119** und **140** sind überraschend und bisher nicht literaturbekannt. Derartige Austauschreaktionen sind für terphenylsubstituierte Dialkylsilylkationen von Siegel^[46, 52] nicht beschrieben. Die arylsubstituierten Terphenylsilylkationen unterliegen im Gegensatz zu den alkylsubstituierten Terphenylsilylkationen also Austauschreaktionen in aromatischen Lösungsmitteln. Diese werden auf Gleichgewichtsreaktionen mit dem aromatischen Lösungsmittel zurückgeführt. Durch die wesentlich höhere Konzentration des deuterierten Lösungsmittels C_6D_6 kommt es letztlich zum vollständigen Austausch der C_6H_5 -Substituenten.

3.2.6 Untersuchungen der Austauschreaktionen ausgehend vom Silan **125**

Die unter **3.2.5** dargestellten Beobachtungen der Austauschreaktionen der Phenylsubstituenten und dem Austausch eines Phenylsubstituenten gegen eine Methylgruppe des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** wurden eingehender untersucht und die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Ein Mechanismus zur Bildung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** wurde unter **3.2.2.3** im **Schema 49** postuliert. Bemerkenswert ist die formale Insertion des intermediär gebildeten terphenylsubstituierten Silyliumylidens **74** in das Lösungsmittel Benzol. Es kommt zunächst zur Bildung des reaktiven Silylkations **114** und durch anschließende Stabilisierung via Areniumion **124** resultiert das Diphenylsilylkation **119**. Entsprechend findet auch die Insertion in das Lösungsmittel Toluol (bzw. Toluol- D_8) statt, die zum Isomerengemisch **121** (bzw. **121-D**) führt. Gestützt wird der vorgeschlagene Mechanismus durch die Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten Dihydridosilans **125** in Benzol, die ebenfalls zur Bildung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** führt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Hydridtransferreaktionen des terphenylsubstituierten Dihydridosilans **125** mit dem Tritylsalz **48**[B(C $_6$ F $_5$) $_4$] in Benzol und Toluol detaillierter vorgestellt werden.



Schema 61 Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** und Folge-reaktionen durch Lagerung in Benzol- D_6 (1 d). Detektion der Silylkationen **119** und **140-D**.

Das Dihydridosilan **125** konnte durch Monophenylierung des Dichlorsilans **36** und anschließender Reduktion des Chlorsilans **145** mit Lithiumaluminiumhydrid in

Diethylether in einer hervorragenden Ausbeute von 92.1 % (d. Th.) dargestellt werden. Durch Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur konnten farblose Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch vermessen wurden (siehe **3.5.5**).

Der Hydridtransfer wurde durchgeführt, indem das Silan **125** mit dem Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] in Benzol für 17.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Neben der Bildung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** hatte durch die etwa eintägige Lagerung der Probe in Benzol-D₆ bereits ein teilweiser Austausch der undeuterten Phenylgruppe zum Methylphenylsilylkation **140-D** stattgefunden (siehe oben, **Schema 61**).

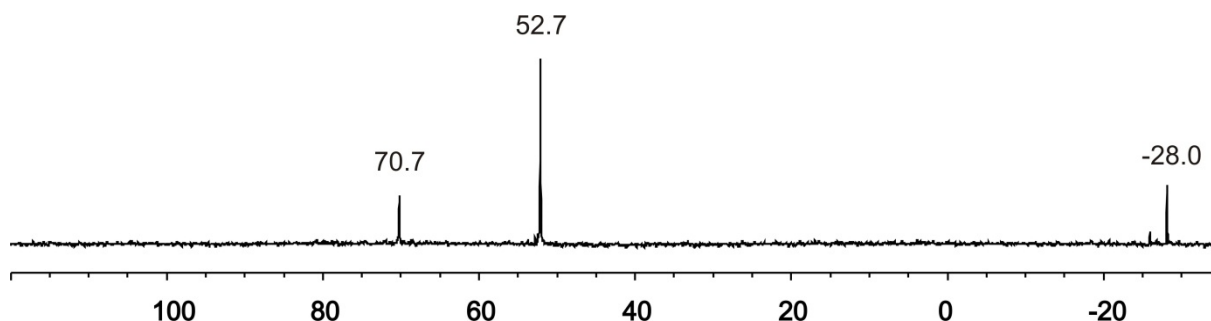


Abbildung 46 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 17.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 120\text{--}(-35)$; gemessen in C₆D₆; Si(CH₃)₄ als externe Referenz.

Bei der ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -28.0$ ppm handelt es sich um das Signal einer Si-H-Gruppe. Das zweidimensionale ^1H , ^{29}Si -Korrelationspektrum zeigt eine Korrelation des Siliciumatoms ($\delta^{29}\text{Si} = -28.0$ ppm) mit dem Signal im ^1H NMR-Spektrum bei $\delta^1\text{H} = 4.55$ ppm an. Durch sehr starkes Vergrößern zeigt sich im Untergrund ein Dublett bei $\delta^1\text{H} = 4.55$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{H,Si}} = 240.8$ Hz und $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz. Ob es sich dabei um die H-substituierte Zwischenstufe **124** oder um eine Verunreinigung handelt, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden (**Abbildung 47**).

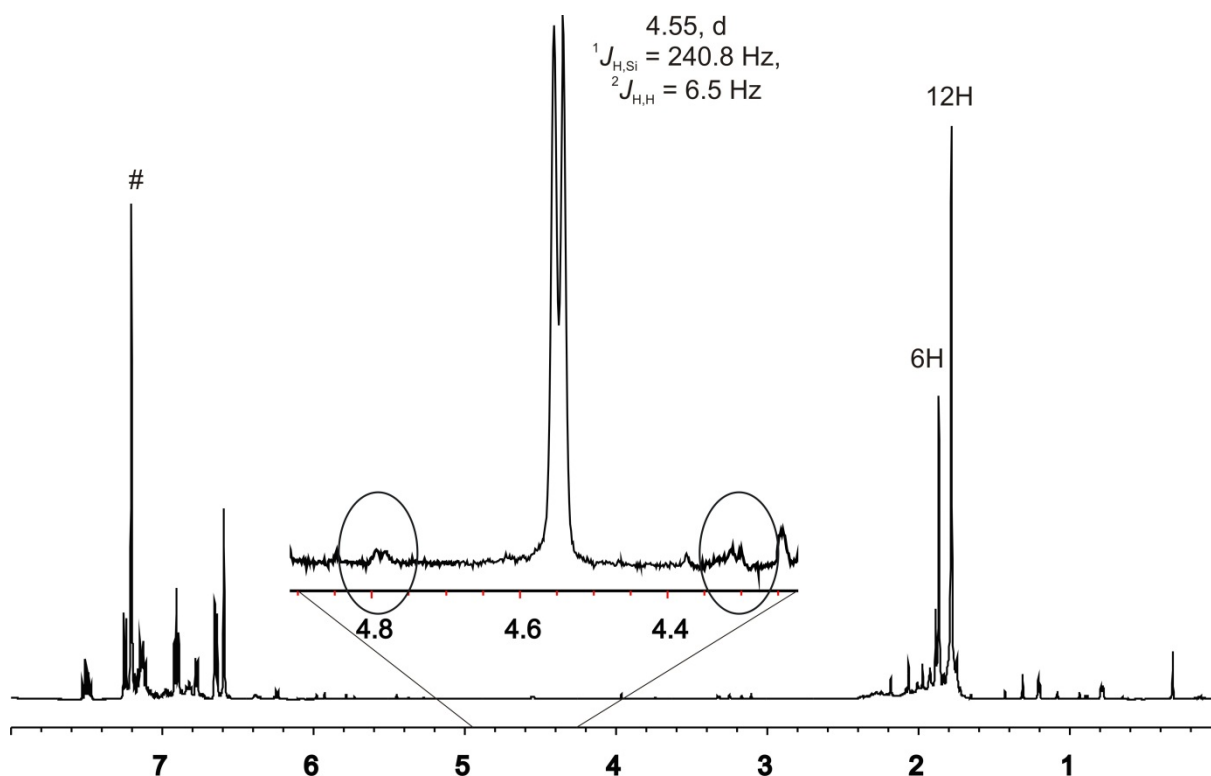


Abbildung 47 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 17.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{-}0$; gemessen in C_6D_6 mit #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Durch die Lagerung der ionischen Phase in Benzol- D_6 wurden die undeuterten Phenylsubstituenten des Silylkations **119** langsam gegen C_6D_5 ersetzt (Vergleiche **3.2.5**, **Abbildung 43**).

Analog zu der Hydridtransferreaktion in Benzol wurde das terphenylsubstituierte Dihydridophenylsilan **125** mit dem Tritylsalz **48** [$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] in undeutertem Toluol umgesetzt. Es wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und es resultierte eine rötliche ionische Phase. Die ionische Phase wurde mit Toluol gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und zur NMR-spektroskopischen Analyse mit Benzol- D_6 versetzt und vermessen. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase ist in der **Abbildung 48** gezeigt.

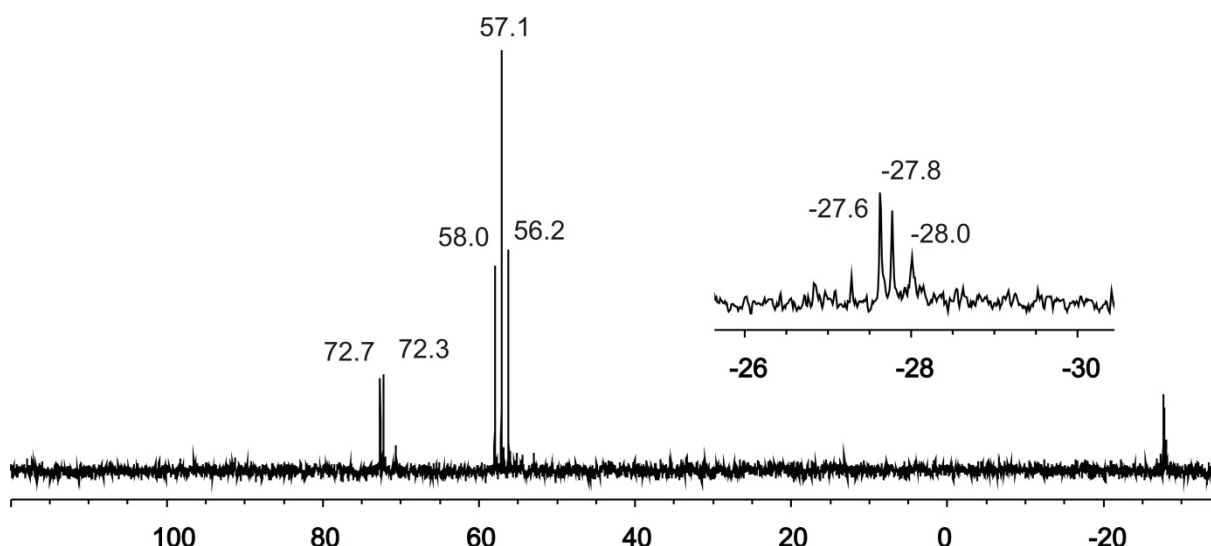
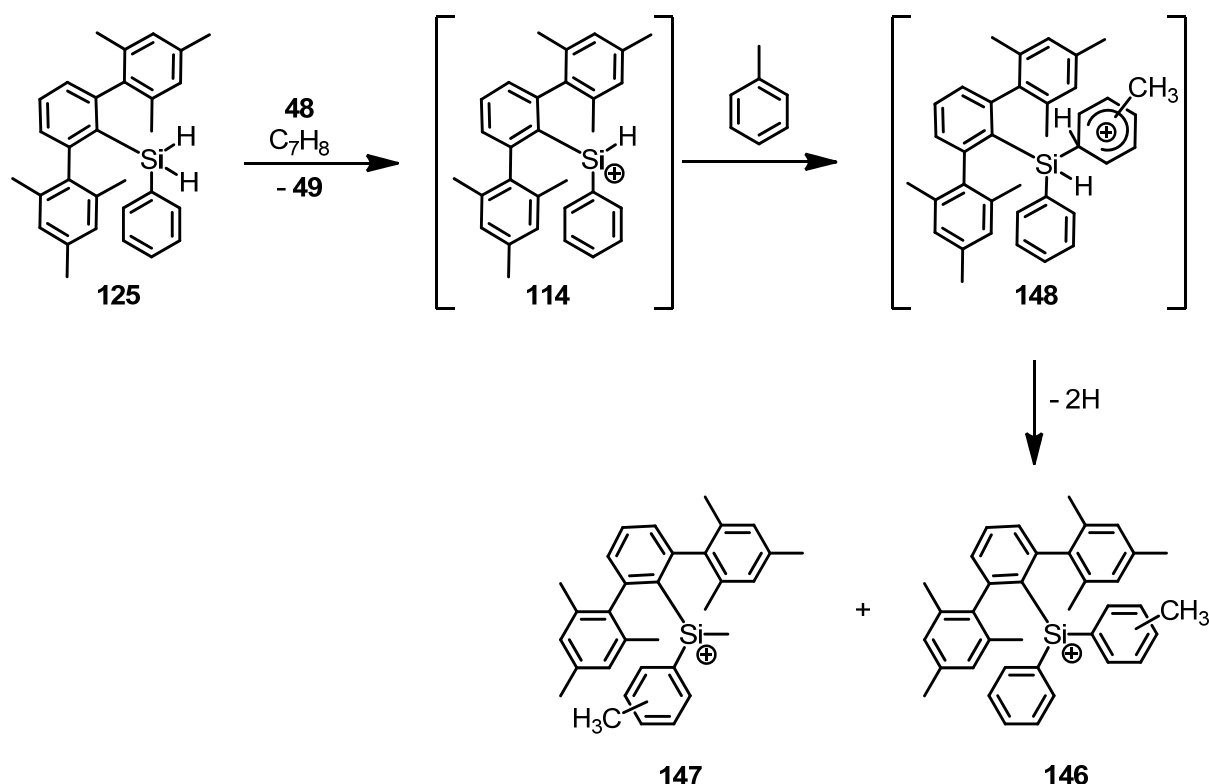


Abbildung 48 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** in Toluol nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 120\text{--}(-35)$; gemessen in C_6D_6 ; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Das ^{29}Si NMR-Spektrum zeigt, dass sich drei Isomere des Phenyltolylsilylkations **146** ($\delta^{29}\text{Si}$: 58.0, 57.1, 56.2 ppm) und bereits zwei Isomere des Methyltolylsilylkations **147** ($\delta^{29}\text{Si}$: 72.7, 72.3 ppm) gebildet haben (siehe **Schema 62**). Im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = -27.6\text{--}(-28.0)$ ppm befinden sich drei zusätzliche Signale. Der Vergleich zur Umsetzung des Dihydridophenylsilans **125** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol ($\delta^{29}\text{Si} = -28.0$ ppm, siehe **Abbildung 46**) zeigt, dass bei der Umsetzung in Toluol zwei weitere Signale in diesem Bereich vorliegen. Es wird angenommen, dass es sich dabei um die verschiedenen Regioisomere der Zwischenstufen der terphenylsubstituierten Areniumionen **148** handelt (siehe **Schema 62**).



Schema 62 Hydridtransferreaktion des Dihydrosilans **125** mit Tritylkation **48** in Toluol nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur.

Das ^1H NMR-Spektrum zeigt die starke Überlagerung der Signale für die Methylgruppen ($\delta^1\text{H} = 1.70\text{-}2.40$ ppm) und der Protonensignale der Isomere im aromatischen Bereich ($\delta^1\text{H} = 6.40\text{-}7.60$ ppm). Im Untergrundrauschen des ^1H NMR-Spektrums liegt ein Dublettsignal bei $\delta^1\text{H} = 4.57$ ppm mit der Kopplung von $^1J_{\text{H,Si}} = 240.8$ Hz zum Siliciumatom vor (**Abbildung 49**). Ein Dublettsignal bei $\delta^1\text{H} = 4.55$ ppm mit der gleichen Kopplungskonstante $^1J_{\text{H,Si}} = 240.8$ Hz wurde bei der analogen Hydridtransferreaktion des Silans **125** mit **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol nachgewiesen (siehe **Abbildung 47**). Es befinden sich zwar weitere Signale im Bereich $\delta^1\text{H} = 3.50\text{-}5.00$ ppm im Untergrund, von denen kann jedoch kein weiteres Dublettsignal eindeutig einer Kopplung mit einem Siliciumatom zugewiesen werden.

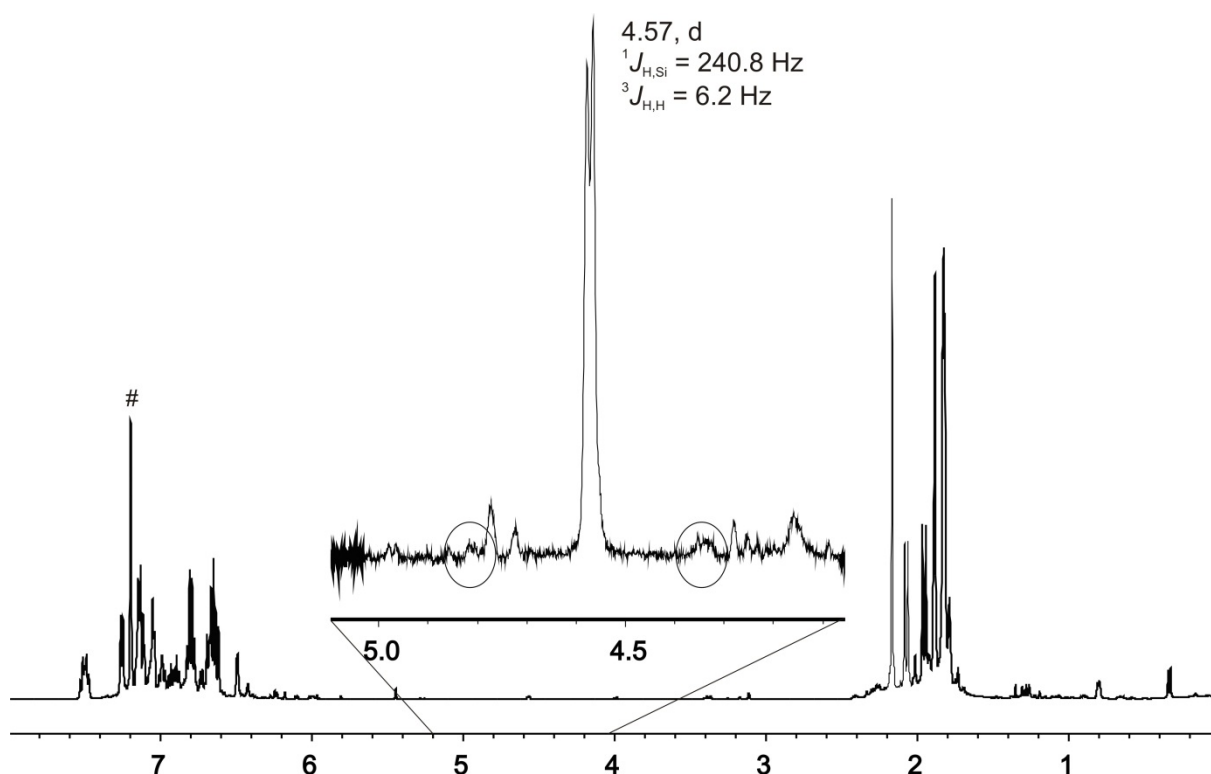
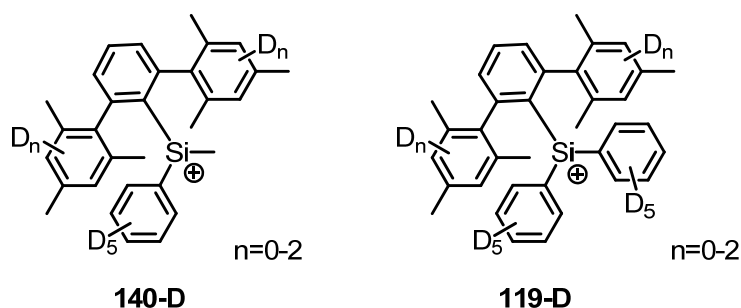


Abbildung 49 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** in Toluol nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}0.0$; gemessen in C_6D_6 mit #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die ionische Phase wurde in Benzol- D_6 vermessen und bei Raumtemperatur gelagert. Dadurch kam es zum sukzessiven Austausch der elektronenreichen Tolyreste gegen die elektronenärmeren C_6D_5 -Einheiten des Lösungsmittels (siehe **Abbildung 50**). Deutlich zu erkennen ist, dass der Tolyrest des Isomerengemisches der Methyltolylsilylkationen **147** dabei wesentlich schneller mit dem Lösemittel austauscht als bei den Phenyltolylsilylkationen **146**. Die ^{29}Si NMR-Signale im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = -27.6\text{--}(-28.0)$ ppm sind nach 20 Tagen bei Raumtemperatur und nach 2 h bei 70°C nicht mehr zu erkennen. Bei den Siliciumverbindungen mit $\delta^{29}\text{Si} = 70.7$ ppm bzw. $\delta^{29}\text{Si} = 53.0$ ppm handelt es sich um die Silylkationen **140-D** bzw. **119-D**.



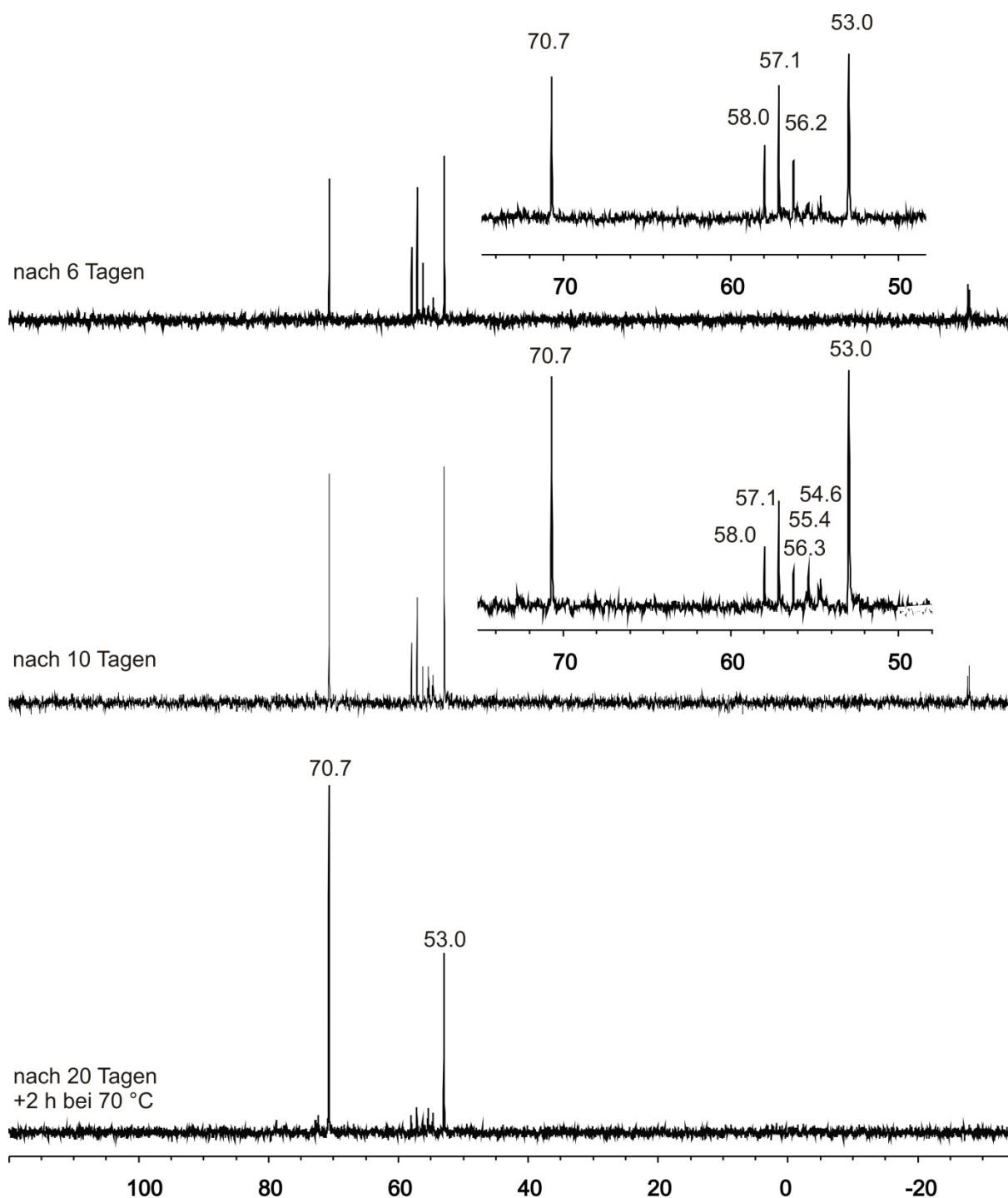
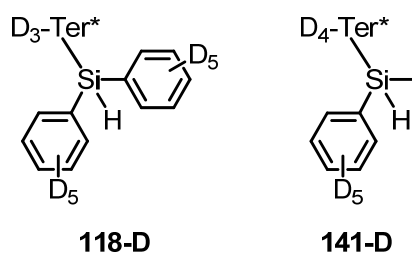


Abbildung 50 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren nach Lagerung der ionischen Phase (Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans 125 in Toluol) in C_6D_6 im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 120$ -(-35); oben: nach 6 Tagen; Mitte: nach 10 Tagen; unten: nach 20 Tagen und 2 h bei 70 °C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die Silylkationen **119-D** und **140-D** wurden mit Zinnhydrid **116** in die entsprechenden Silane **118-D** und **141-D** überführt. Neben den NMR-spektroskopischen Daten zur Identifizierung der Silane (**118-D**, **141-D**) lieferten die

Massenspektren der GC/MS-Analyse zusätzliche Hinweise hinsichtlich des Deuterierungsgrades. Durch die Lagerung in C_6D_6 ist es ausserdem zu H/D-Austauschreaktionen am Terphenylsubstituenten gekommen, sodass schließlich die Silane **118-D** ($M^+ = 509.4$) und **141-D** ($M^+ = 443.3$) durch massenspektrometrische Analysen identifiziert werden konnten.



Da die H/D-Austauschreaktionen des Ter*-Systems in diesem Zusammenhang keine besondere Bedeutung haben, werden alle deuterierten Verbindungen unabhängig vom genauen Deuterierungsgrad im Folgenden mit „-D“ gekennzeichnet.

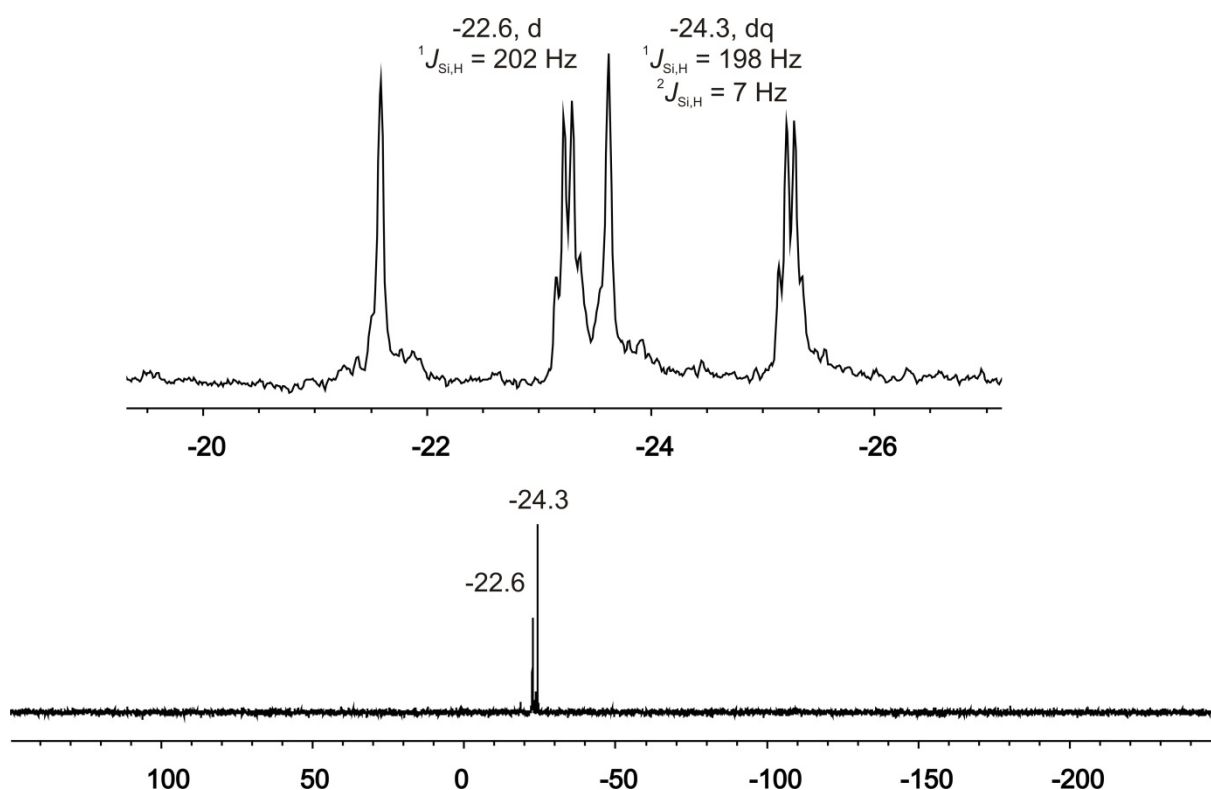


Abbildung 51 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum (unten) bzw. ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum (oben) der Silane **118-D** und **141-D** bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$ (unten) bzw. $\delta^{29}\text{Si} = -20\text{--}(-27)$ (oben) in C_6D_6 ; **118-D**: $\delta^{29}\text{Si} = -22.6$ ppm und **141-D**: $\delta^{29}\text{Si} = -24.3$ ppm; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Das gekoppelte ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum der Silane **118-D** und **141-D** ist in der **Abbildung 51** gezeigt. Das Dublettsignal bei $\delta^{29}\text{Si} = -22.6$ ppm mit der Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si,H}} = 202$ Hz wird dem Silan **118-D** zugeschrieben. Hingegen spaltet die ^{29}Si NMR-Resonanz des Silans **141-D** bei $\delta^{29}\text{Si} = -24.3$ ppm in ein Quartett von Dublett-Signal auf. Das Dublettsignal ergibt sich durch die direkte Kopplung des H-Atoms zum Siliciumatom mit der Kopplungskonstante von $^1J_{\text{Si,H}} = 198$ Hz. Die jeweilige Aufspaltung in das Quartettsignal resultiert aus der Kopplung mit den H-Atomen der Methylgruppe am Siliciumatom ($^2J_{\text{Si,H}} = 7$ Hz). Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$ Hz wurde über das korrespondierende ^1H NMR-Spektrum bestimmt (**Abbildung 52**).

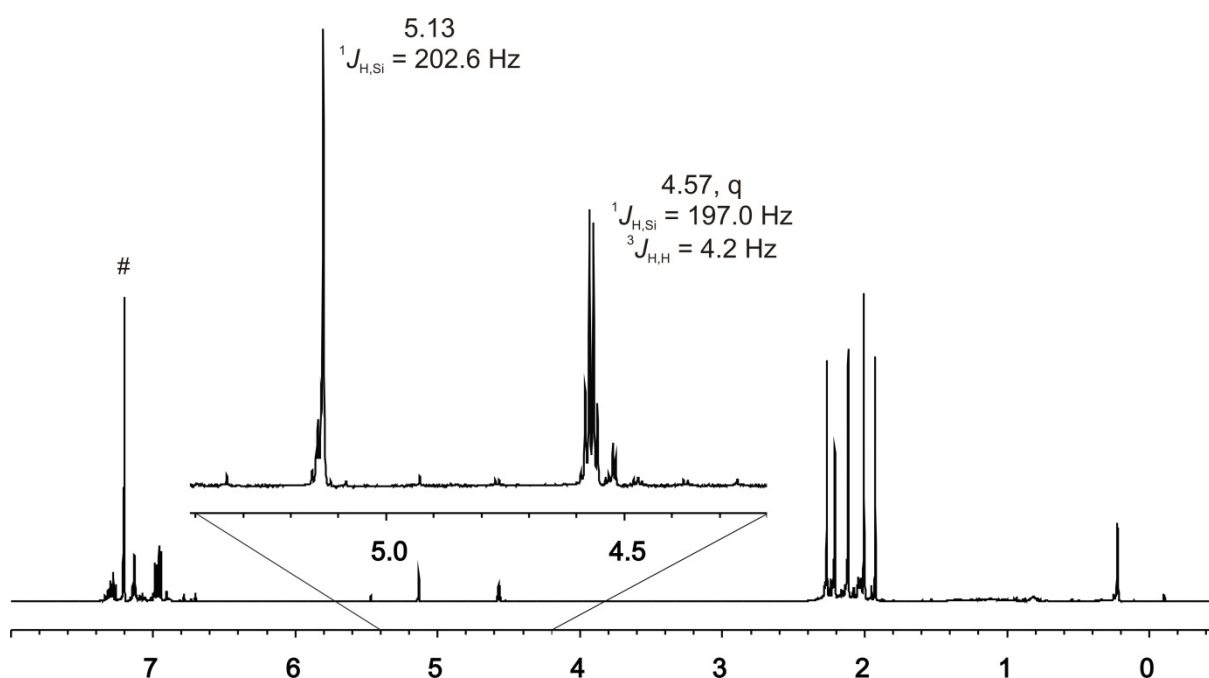


Abbildung 52 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Gemisches der Silane **118-D** ($\delta^1\text{H}(\text{HSi}) = 5.13$ ppm) und **141-D** ($\delta^1\text{H}(\text{HSi}) = 4.57$ ppm) in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0$ -(-0.5); gemessen in C_6D_6 mit #: $^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Durch Lagerung der ionischen Phase in Toluol- D_8 , nach analoger Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten Dihydridophenylsilans **125** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur, konnten ebenfalls Austauschreaktionen beobachtet werden. Bei den Austauschreaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Durch die hohe Konzentration des umgebenden Lösungsmittels Toluol- D_8 wird das Gleichgewicht verschoben und nicht nur die Tolyreste (C_7H_7^-) der Isomere der Silylkationen **146** und **147**, sondern auch der

elektronenärmere Phenylrest (C_6H_5-) wurde im Falle der Isomere des Kations **147** nach und nach gegen die deuterierten Tolyreste (C_7D_7-) aus dem Lösungsmittel Toluol- D_8 ausgetauscht (siehe **Abbildung 53**).

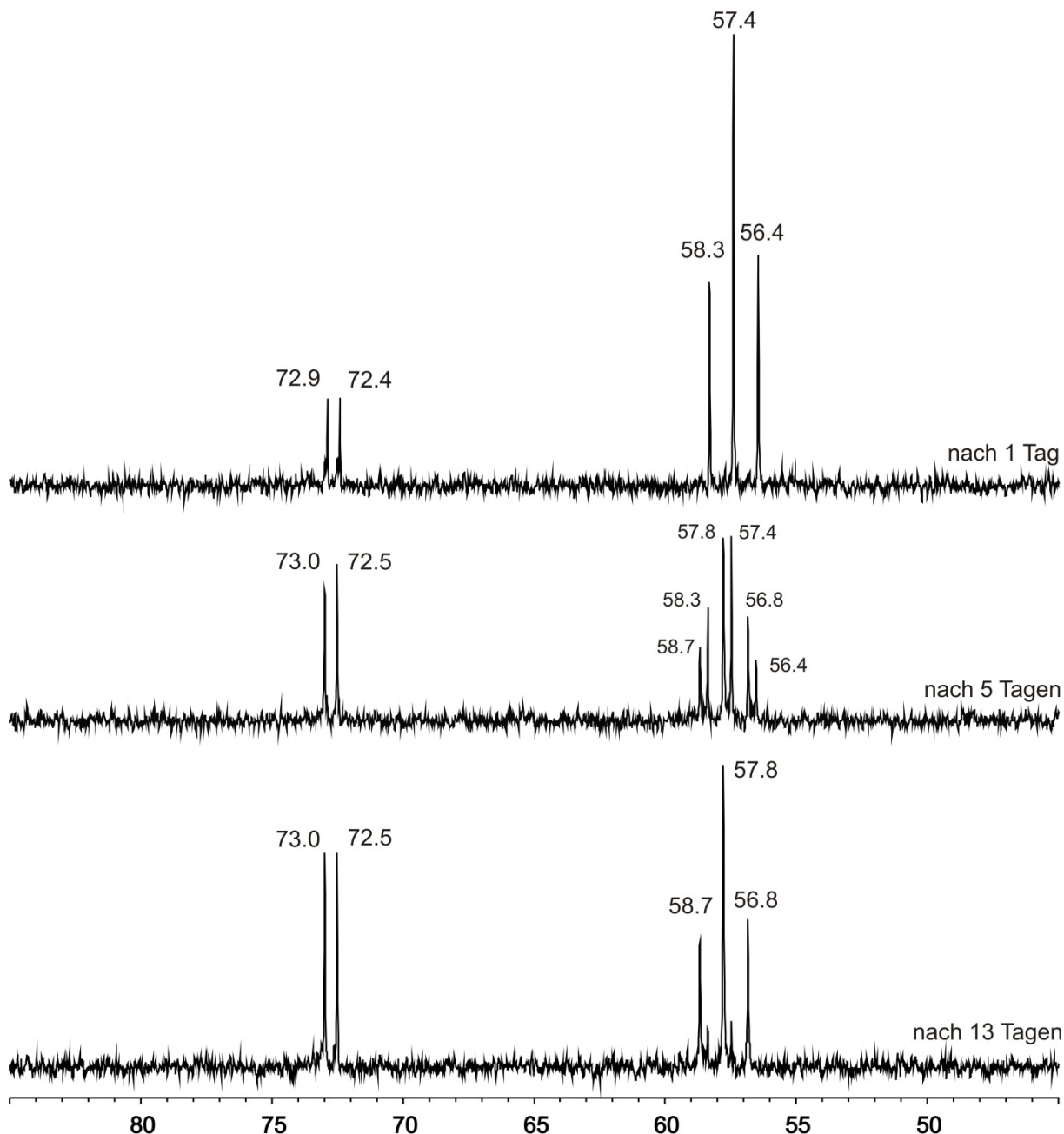
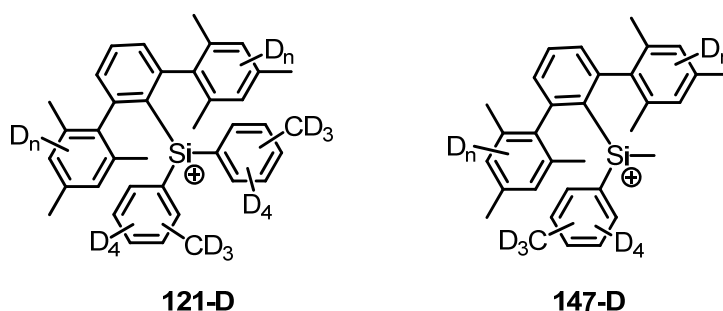


Abbildung 53 99 MHz $^{29}Si\{^1H\}$ NMR-Spektren nach Lagerung der ionischen Phase (Hydridtransferreaktion des Dihydridosilans **125** mit Tritylkation **48** in Toluol- D_8) in C_7D_8 im Bereich $\delta^{29}Si = 85-45$; oben: nach 1 Tag; Mitte: nach 5 Tagen; unten: nach 13 Tagen; $Si(CH_3)_4$ als externe Referenz.

Die ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen der Siliciumatome bei $\delta^{29}Si = 58.7$, 57.8, 56.8 ppm stimmen mit den Verschiebungen der ^{29}Si NMR-chemischen

Verschiebungen der ionischen Phase nach der Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Toluol- D_8 überein (siehe auch **Abbildung 35** und **Schema 48**). Es handelt sich dabei um drei Isomere des Silylkations **121-D**. Bei den ^{29}Si NMR-Verschiebungen mit $\delta^{29}\text{Si} = 73.0$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = 72.5$ handelt es sich um zwei Isomere der Methyltolylsilylkationen **147-D**.



Durch Versetzen der ionischen Phase mit Zinnhydrid **116** wurden die Isomere der Silylkationen **121-D** und **147-D** in die entsprechenden Silane **149-D** und **150-D** überführt.

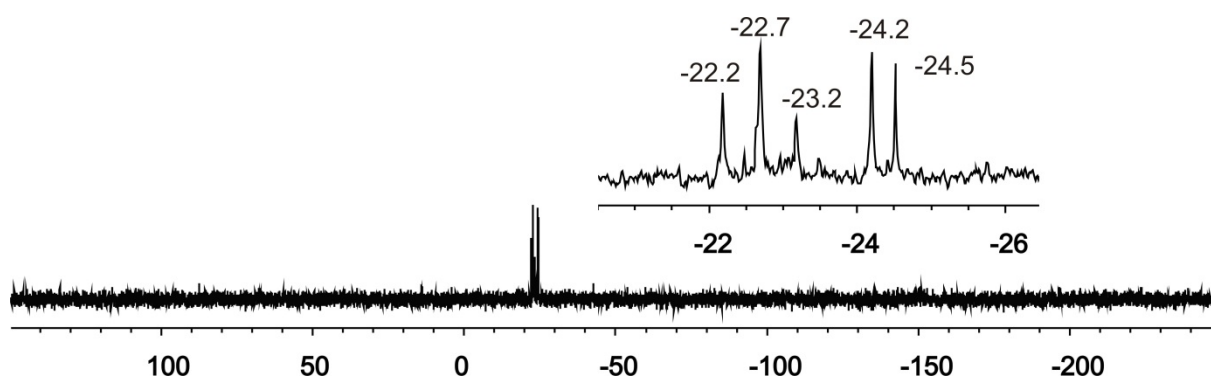
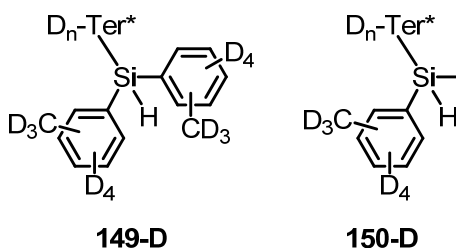
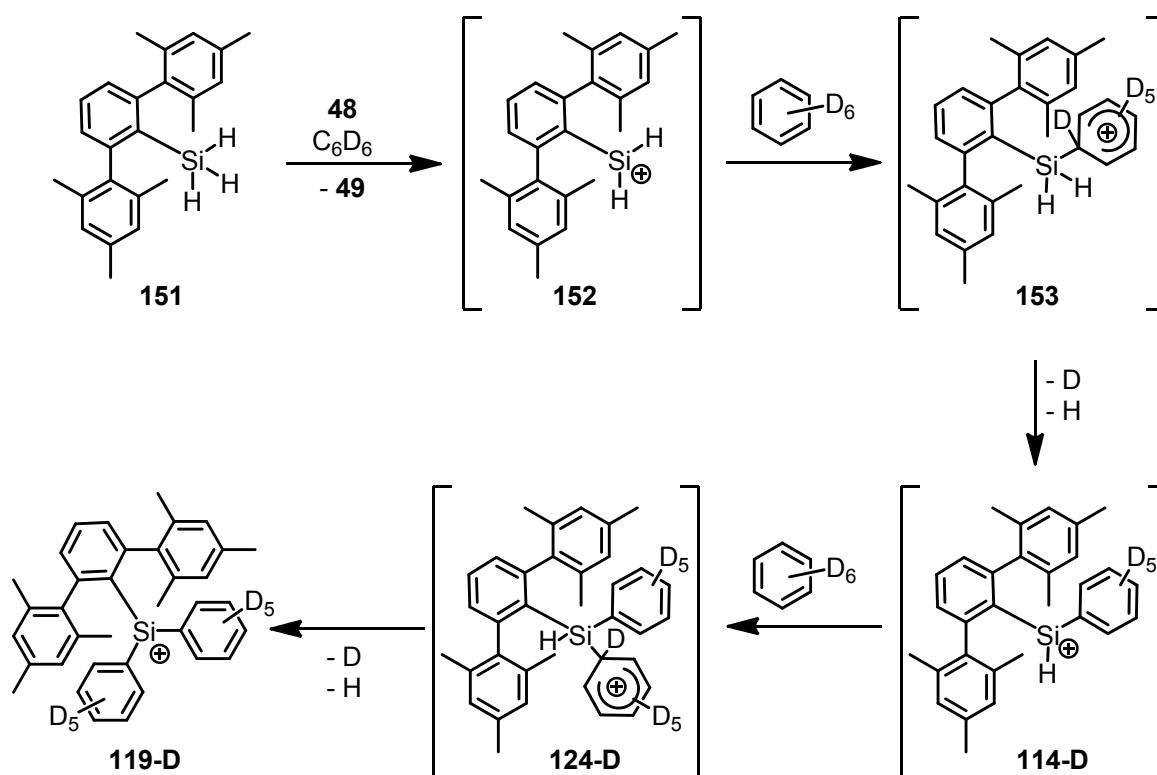


Abbildung 54 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum der Silane **149-D** (3 Isomere) und **150-D** (2 Isomere) in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Das ^{29}Si NMR-Spektrum der unpolaren Phase nach der Reaktion mit Zinnhydrid **116** ist in der **Abbildung 54** dargestellt. Die ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen liegen mit $\delta^{29}\text{Si} = -22.2, -22.7, -23.2$ ppm für die Isomere des Silans **149-D** und $\delta^{29}\text{Si} = -24.2, -24.5$ ppm für die zwei Isomere des Silans **150-D** im erwarteten Bereich.

Die Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten Trihydridosilans **151** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol- D_6 wurde ebenfalls durchgeführt und die angenommenen Zwischenstufen sind im **Schema 63** dargestellt.



Schema 63 Vorgeschlagener Mechanismus der Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** mit Tritylkation **48** in Benzol- D_6 .

Der erste Schritt der Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** ist die Übertragung des Hydrids auf das Tritylkation **48** unter Bildung von Triphenylmethan (**49**). Es resultiert ein terphenylsubstituiertes Dihydridosilylkation **152**, welches sich unter Areniumausbildung (**153**) stabilisiert. Unter formaler Abspaltung von D und H wird das H-substituierte Silylkation **114-D** als nachfolgende Zwischenstufe postuliert. Es resultiert abschließend via Areniumion **124-D** das terphenylsubstituierte Diphenylsilylkation **119-D** (siehe auch **Schema 49**).

Das Trihydridosilan **151** konnte durch Reduktion des Dichlorsilans **36** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether in einer Ausbeute von 77.0 % (d. Th.) dargestellt werden (siehe **5.3.9.1**). In der Literatur wurde das Trihydridosilan **151** durch Reduktion des Trichlorsilans **154** in einer Ausbeute von 61 % (d. Th.) dargestellt.^[67]

Das Silan **151** wurde mit Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] versetzt und in Benzol-D₆ für 15.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Reaktionskontrolle durch ¹H NMR-spektroskopische Untersuchung der unpolaren Phase wurde Triphenylmethan (**49**) als einzige Verbindung nachgewiesen. Das ²⁹Si NMR-Spektrum der resultierenden ionischen Phase ist in der **Abbildung 55** gezeigt. Die ²⁹Si NMR-Resonanz bei $\delta^{29}\text{Si} = 53.0$ ppm kann eindeutig dem terphenylsubstituierten Diphenylsilylkation **119-D** zugeschrieben werden. Interessant ist aber vor allem das sehr intensive Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = -28.1$ ppm.

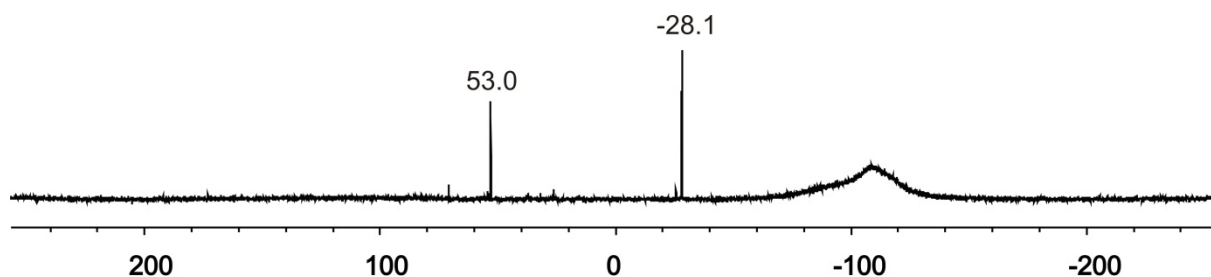


Abbildung 55 99 MHz ²⁹Si{¹H} NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** mit Tritylkation **48** in C₆D₆ nach 15.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 250$ -(-250); Si(CH₃)₄ als externe Referenz.

Das zugehörige ¹H NMR-Spektrum der Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** zeigt in dem relevanten Si-H-Bereich zwei Singulettssignale bei $\delta^1\text{H} = 3.97$ ppm und bei $\delta^1\text{H} = 4.56$ ppm, die jeweils eine direkte Kopplung mit einem Siliciumatom aufweisen (siehe **Abbildung 56**).

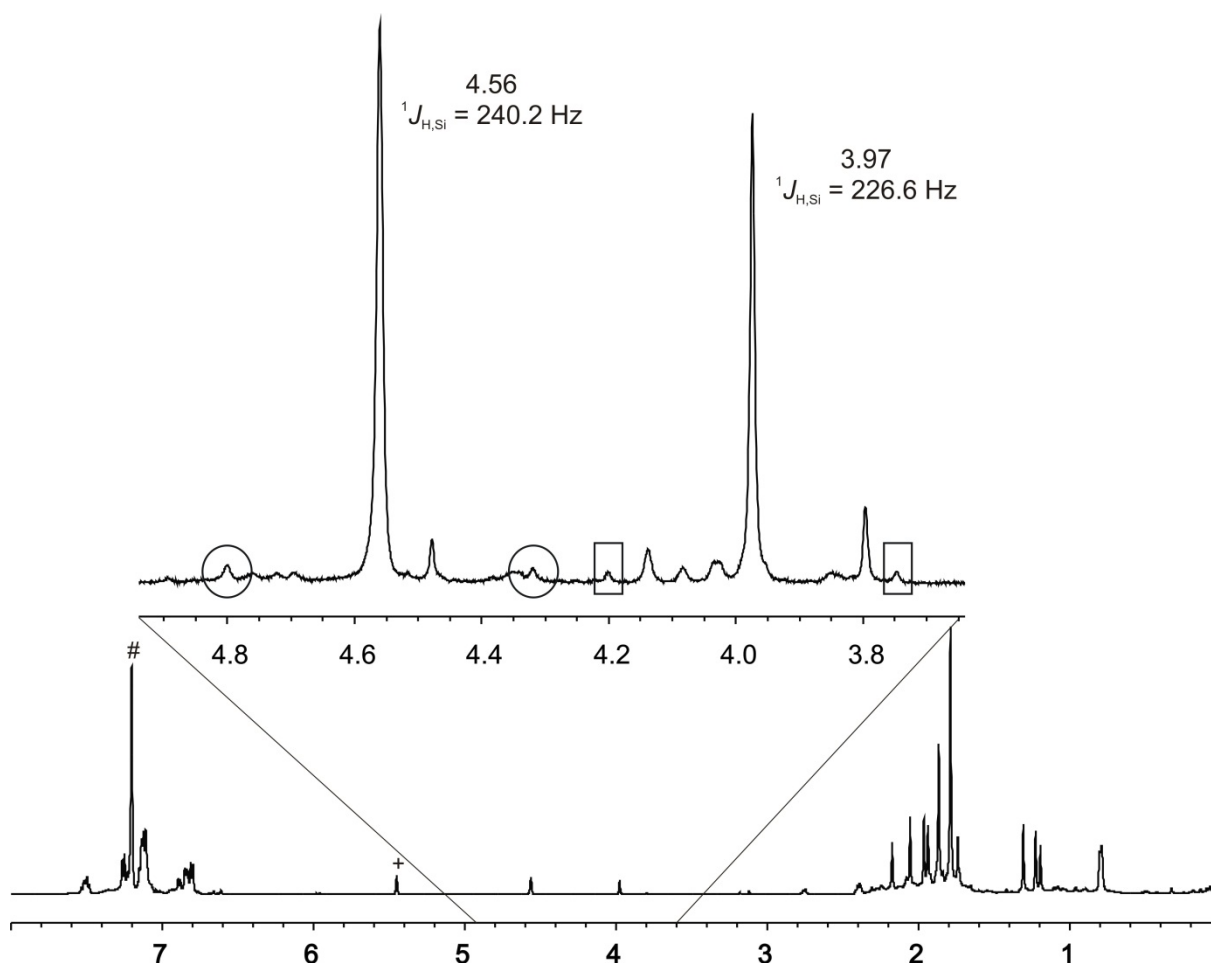


Abbildung 56 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans 151 mit Tritylkation 48 in C_6D_6 nach 15.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}0.0$; gemessen in C_6D_6 mit +: Ph_3CH und #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die Kopplungskonstanten betragen $^1J_{\text{H,Si}} = 240.2$ Hz bzw. $^1J_{\text{H,Si}} = 226.6$ Hz. Die Aufnahme des zugehörigen gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR-Experiments ($d3 = d4 = 1$ ms) ist in der **Abbildung 57** gezeigt. Die ^{29}Si NMR-Signale spalten wie erwartet zu Dublettsignalen auf und überlagern sich teilweise. Die gemessenen Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{Si,H}} = 242$ Hz bzw. $^1J_{\text{Si,H}} = 227$ Hz) stimmen mit denen aus dem ^1H NMR-Spektrum der **Abbildung 56** überein.

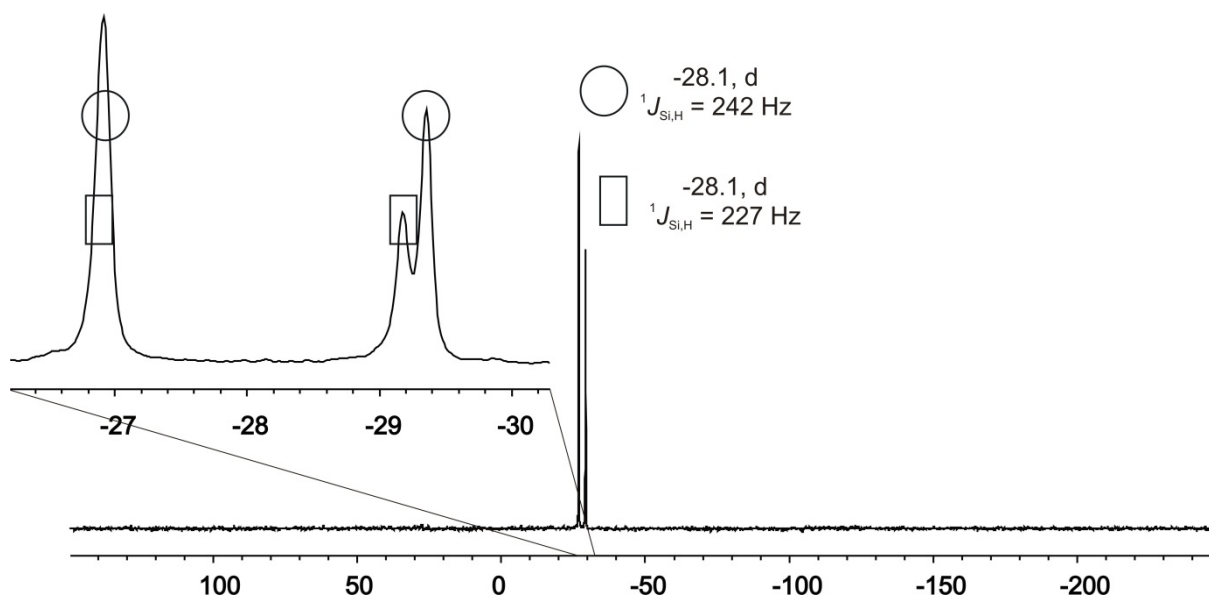


Abbildung 57 99 MHz ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** mit Tritylkation **48** in C_6D_6 nach 15.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Anders als nach der Hydridtransferreaktion des Dihydridophenylsilans **125** in Benzol liegt im H-Si-Bereich des ^1H NMR-Spektrums kein einzelnes Dublettsignal bei $\delta^1\text{H} = 4.55$ ppm vor (siehe **Abbildung 47**), sondern zwei Singulettssignale bei $\delta^1\text{H} = 3.97$ ppm und bei $\delta^1\text{H} = 4.56$ ppm, die jeweils eine direkte Kopplung mit einem Siliciumatom aufzeigen. Auffällig im ^{13}C NMR-Spektrum ist, dass mehrere schwache Signale im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 200\text{--}210$ ppm vorliegen. Weder die Signale im ^{29}Si NMR-Spektrum noch die Signale im ^1H und ^{13}C NMR-Spektrum erlauben eine eindeutige Zuordnung zu den angenommenen Zwischenstufen (siehe **Schema 63**).

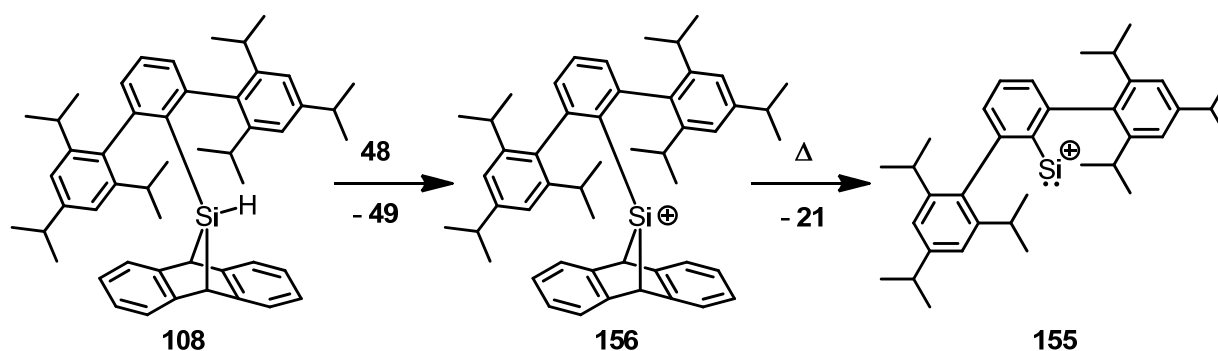
Durch Lagerung der ionischen Phase in Benzol- D_6 kommt es wie in allen anderen bisher beschriebenen Experimenten ebenfalls zur Umlagerung des Diphenylsilylkations **119** (bzw. **119-D**) in das Methylphenylsilylkation **140-D**.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die beschriebenen Hydridtransferreaktionen des Dihydridophenylsilans **125** und des Trihydridosilans **151** mit Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol bzw. Toluol bei Raumtemperatur zunächst zu der Bildung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** bzw. den Isomerengemischen des Phenyltolylsilylkations **146** bzw. des Ditolylsilylkations **121** führen (siehe **Schema 61**, **Schema 62** und **Schema 63**). Die Diarylsilylkationen **119**, **146** und **121** unterliegen einerseits Austauschreaktionen zu den entsprechenden

Methylarylsilylkationen **140** bzw. **147** und zudem werden elektronenreiche Tolyreste gegen elektronenärmere Phenylreste ausgetauscht (**146**→**119** und **147**→**140**). Im Falle der Lagerung in Toluol-D₈ wird allerdings der Phenylrest gegen den elektronenreicheren Tolyrest ersetzt (**146**→**121**), dies wird durch die hohe Konzentration des umgebenden Lösungsmittels Toluol-D₈ erklärt.

3.2.7 Hydridtransferreaktionen der Verbindungen des Ter^{**}-Systems

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydridtransferreaktionen des Ter^{**}-Systems vorgestellt. Die Generierung des korrespondierenden terphenylsubstituierten Silyliumylidens **155** soll durch Fragmentierung des entsprechenden 7-Silanorbornadienylkations **156** erreicht werden. Analog zu dem Ter^{*}-System wurde das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **108** mit dem Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] in Benzol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (Schema 64).



Schema 64 Generierung des Silyliumylidens **155** durch Hydridtransferreaktion des Silans **108** mit Tritylkation **48** und anschließender Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **156**.

Im Vergleich zum 7-Silanorbornadien **23** ist der Ter^{**}-Substituent des 7-Silanorbornadiens **108** sterisch noch anspruchsvoller. Die Hydridtransferreaktion des Silans **108** mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] verläuft daher erschwert. Das Experiment bestätigt, dass nach 14 h Rühren bei Raumtemperatur in der unpolaren Phase neben gebildeten Triphenylmethan **49** noch erhebliche Mengen des 7-Silanorbornadiens **108** nachzuweisen sind. Das ¹H NMR-Spektrum der unpolaren Phase zeigte zudem im Bereich der Methylgruppensignale des Ter^{**}-Substituenten des Silans **108** bereits Anzeichen von Zersetzungsreaktionen. Die ionische Phase wurde nach insgesamt 25.5 h Rühren

bei Raumtemperatur in Benzol und vollständiger Umsetzung des Silans **108** NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase der **Abbildung 58** zeigt ein breites Multiplett im Bereich der Methylgruppen ($\delta^1\text{H} = 0.5\text{--}1.5$ ppm). Die charakteristischen Septett-Signale der Isopropyleinheiten des Ter**-Systems im Bereich $\delta^1\text{H} = 2.0\text{--}3.0$ ppm sind ebenfalls stark verbreitert.

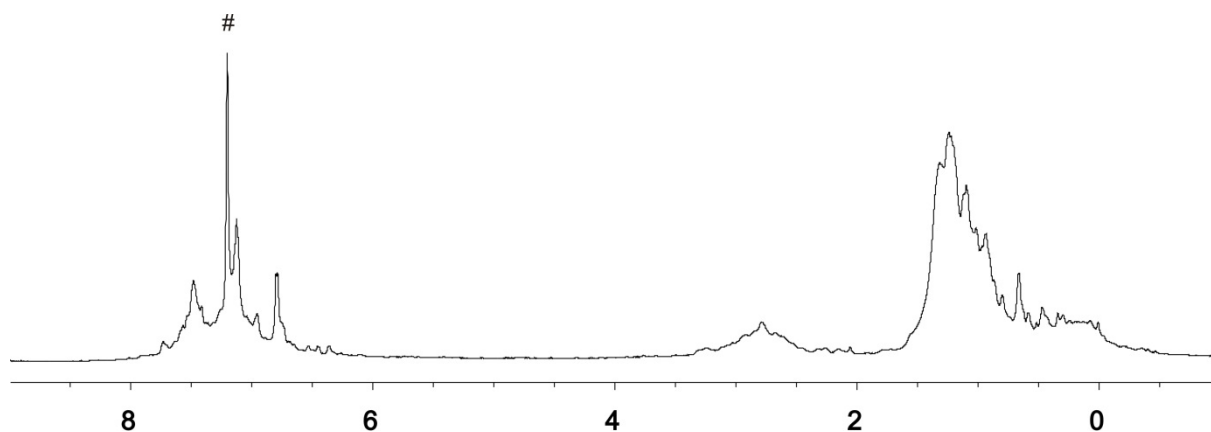


Abbildung 58 500 MHz ^1H NMR der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Silans **108** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 25.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{--}(-1.0)$; gemessen in C_6D_6 mit #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Das zugehörige ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase ist in der **Abbildung 59** gezeigt. Statt des erwarteten Signals für das 7-Silanorbornadienylkation **156** im Bereich um $\delta^{29}\text{Si} \approx 1$ ppm (Vergleich $\delta^{29}\text{Si}(\textbf{72}) = 1.3$ ppm, siehe **Abbildung 25**), liegen mehrere Signale im Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = 62.0\text{--}39.0$ ppm vor.

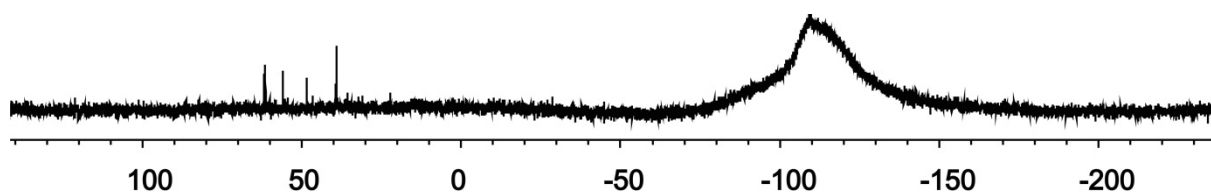
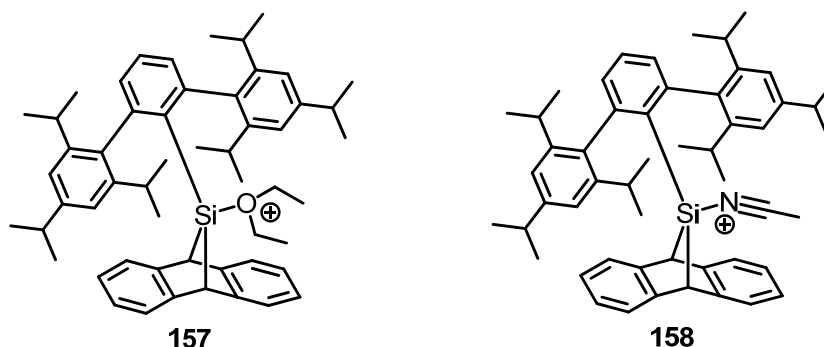


Abbildung 59 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Silans **108** mit Tritylkation **48** in Benzol nach 25.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 140\text{--}(-240)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Da die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** bzw. des Methylphenylsilylkations **140** ebenfalls in diesem Bereich liegen, wird vermutet, dass bereits eine Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadienylkations **156** stattgefunden hat. Wie bereits erwähnt, birgt eine

langsame Hydridtransferreaktion die Gefahr, dass sich bereits gebildete Silylkationen im Laufe der Reaktion zersetzen. Dass das 7-Silanorbornadienylkation **156** gebildet wird, kann durch das Vorliegen des Triphenylmethans **49** in der unpolaren Phase angenommen werden. Allerdings scheint das gebildete terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadienylkation **156** des Ter^{**}-Systems instabiler als das entsprechende Silylkation **72** des Ter^{*}-Systems zu sein.

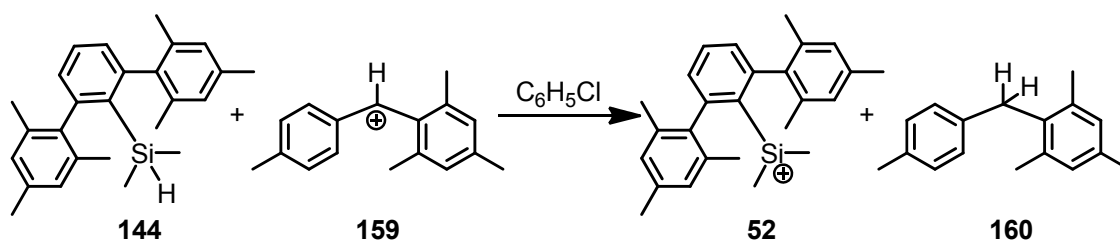
Eine Stabilisierung des 7-Silanorbornadienylkations **156** sollte durch eine Adduktbildung zum Oxoniumion **157** bzw. zum Nitriliumion **158** erreicht werden.^[8]



Dazu wurden die Hydridtransferreaktionen in Gegenwart von koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether (Et₂O) und Acetonitril (CH₃CN) durchgeführt. Allerdings fand in diesen Fällen der Hydridtransfer gar nicht statt. Es kam lediglich zu einer Wechselwirkung mit den Lösungsmitteln, durch die die ursprüngliche ²⁹Si NMR-Resonanz des Silans **108** von $\delta^{29}\text{Si} = 31.5$ in den Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = 32.8\text{--}33.4$ ppm verschoben wurde.

Bei der Darstellung des sterisch sehr anspruchsvollen Trimesitylsilyliums (**47**) von Lambert und Zhao hat sich die Allylroute besonders bewährt (siehe Einleitung). Durch die Einführung einer Allylgruppe, die wie ein Henkel aus der Peripherie des Moleküls ragt, kann das Elektrophil leichter angreifen und die Ionisierungsreaktion läuft schneller ab, sodass sterisch anspruchsvolle Silylkationen isoliert werden können. Da die Darstellung eines Terphenyl- und Allyl-substituierten 7-Silanorbornadiens zum einen aufwendig ist und andererseits das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **108** selektiv und in hervorragender Ausbeute aus dem Silylchlorid **104** dargestellt werden kann, sollte zunächst eine andere Option ausgehend vom Silan **108** geprüft werden.

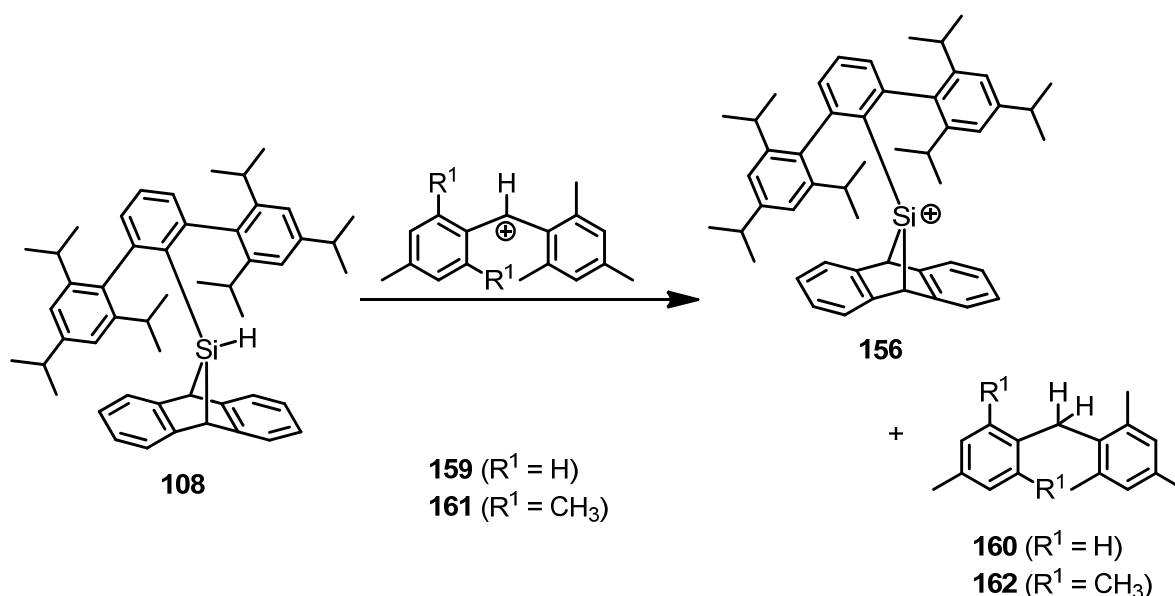
Grundsätzlich besteht die Möglichkeit die Hydridtransferreaktion zu beschleunigen, indem ein sterisch weniger anspruchsvolles Hydridtransferreagenz verwendet wird. Duttwyler konnte bereits zeigen, dass die Reaktionsdauer der Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten Dimethylsilans **144** unter Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen Diarylcarbeniumions **159** von 24 h auf 5 min verkürzt werden konnte (siehe **Schema 65**).^[46] Es bildet sich das Diarylmethan **160** als neutrale Verbindung.



Schema 65 Hydridtransferreaktion des Silans **144** mit dem Diarylcarbeniumion **159** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei Raumtemperatur.

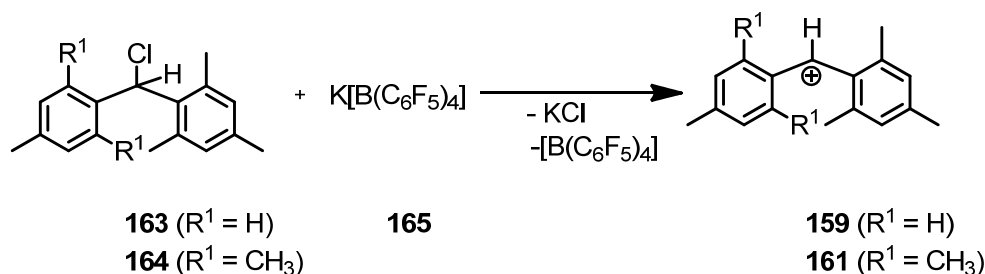
Der Nachteil bei der Verwendung sterisch weniger anspruchsvoller Diarylcarbeniumionen ist allerdings, dass sie eine wesentlich höhere Reaktivität aufweisen. Das unsubstituierte Diphenylmethylium konnte NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden, da es sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur bereits zersetzte. Das Diarylcarbeniumion **159** zersetzte sich in Benzol laut Duttwyler innerhalb von 24 h.^[46] In Chlorbenzol fand jedoch keine merkliche Zersetzung des Kations **159** statt.

Neben dem Carbeniumion **159** wurde zudem das Dimesitylcarbeniumion **161** jeweils in Kombination mit dem wenig nucleophilen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion als Hydridtransferreagenz eingesetzt (**Schema 66**). Bei erfolgreicher Hydridübertragung auf das Carbokation bildet sich entsprechend das Dimesitylmethan **162**.



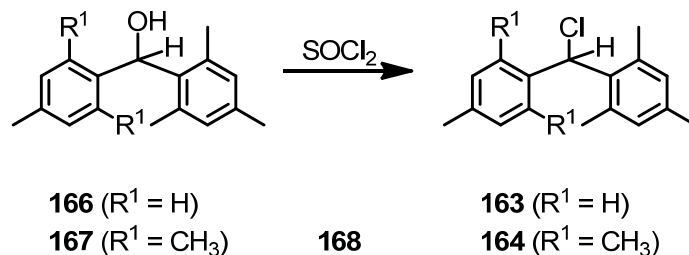
Schema 66 Hydridtransferreaktion des Silans **108** mit Diarylcarbeniumion **159** bzw. **161**.

Die Darstellung der Diarylcarbeniumionen **159** bzw. **161** erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Chlormethanverbindungen **163** bzw. **164** mit Kaliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (**165**) in Chlorbenzol- D_5 oder Benzol- D_6 (**Schema 67**, siehe auch **5.3.10.2.5**).



Schema 67 Darstellung der Diarylcarbeniumionen **159** bzw. **161** durch Salzmetathesereaktion aus den Chlormethanverbindungen **163** bzw. **164** mit Kaliumborat **165**.

Die Chlormethanverbindungen (**163**, **164**) wurden aus den entsprechenden Alkoholen (**166**, **167**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid (**168**) erhalten (**Schema 68**). Die Charakterisierung und die Synthese der Alkohole (**166**, **167**) kann dem Experimentalteil entnommen werden (siehe **5.3.10.2**).



Schema 68 Darstellung der Chlormethanverbindungen **163** und **164**.

Die Darstellung der Diarylcarbeniumionen nach **Schema 67** führte in Benzol- D_6 bei Raumtemperatur im Falle des Carbeniumions **159** zur umgehenden Bildung einer roten und im Falle des Carbeniumions **161** zur Bildung einer violetten Reaktionsmischung. In Benzol- D_6 hatte sich das Carbeniumion **159** allerdings nach bereits 3.5 h bei Raumtemperatur vollständig zersetzt. Das sterisch anspruchsvollere Dimesitylcarbeniumion **161** zeigte erst nach 5 Tagen Zersetzungserscheinungen. Nach einem Tag waren im ^{13}C NMR-Spektrum allerdings erste Hinweise auf H/D-Austauschreaktionen zu erkennen (siehe **5.3.10.2.6**).

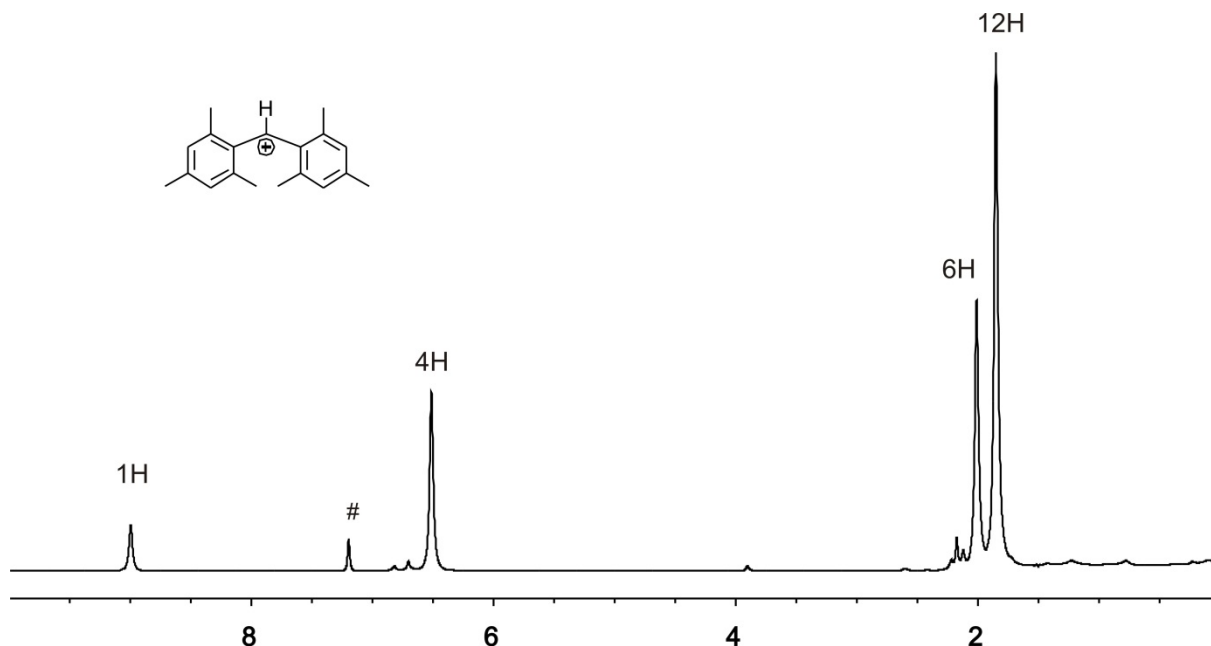
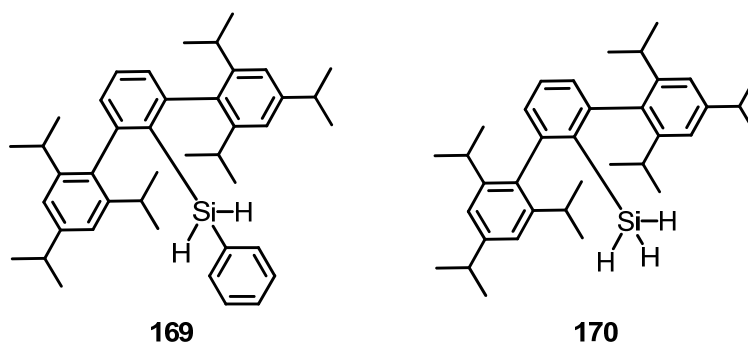


Abbildung 60 500 MHz ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase des Dimesitylcarbeniumions **161** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 10.0\text{--}0.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

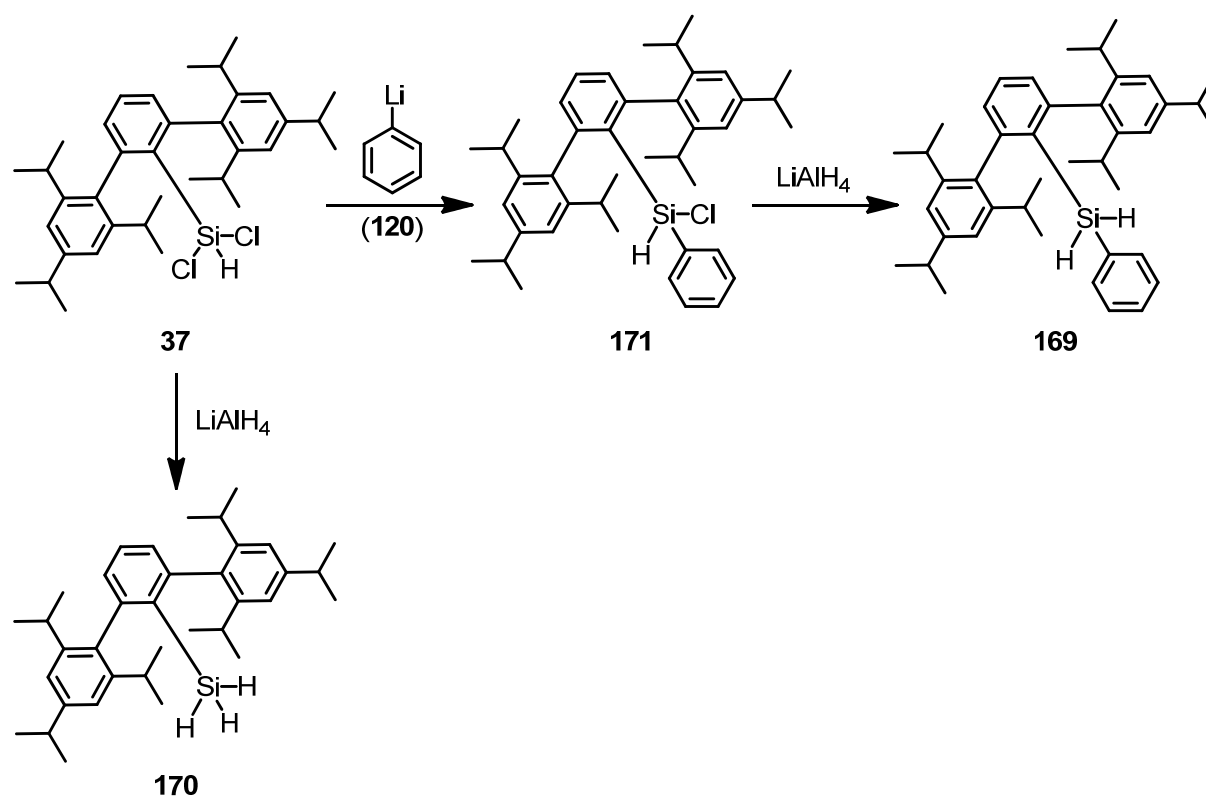
Die Umsetzungen der Diarylcarbeniumionen **159** und **161** in Kombination mit dem wenig nucleophilen Tetrakis(pentafluorophenyl)borat mit dem terphenyl-

substituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadien **108** führten allerdings weder in Benzol-D₆ noch in Chlorbenzol-D₅ zu der Isolierung des terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadienylkations **156**. Auch durch Zugabe einer Lösung des Carbeniumions **159** in Chlorbenzol-D₅ zu einer Lösung des Silans **108** in Chlorbenzol-D₅ bei -35 °C konnte nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur das 7-Silanorbornadienylkation **156** nicht detektiert werden. Zum Vergleich wurde das terphenylsubstituierte 7-Hydrido-7-silanorbornadien **23** ebenfalls mit dem Carbeniumion **159** in Chlorbenzol-D₅ umgesetzt. Durch die Hydridtransferreaktion mit dem Diarylcarbeniumion **159** konnte allerdings kein terphenylsubstituiertes 7-Silanorbornadienylkation **72** nachgewiesen werden.

Silylkationen mit einem Ter^{**}-System sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Da die Versuche hinsichtlich der Isolierung des 7-Silanorbornadienylkations **156** scheiterten, wurde versucht analog dem Ter^{*}-System das Dihydridophenylsilan **169** und das literaturbekannte Trihydridosilan **170** einer Hydridtransferreaktion zu unterziehen. Zum einen sollten die Ergebnisse auf das generelle Verhalten des Ter^{**}-Substituenten hinweisen und zum anderen sollte untersucht werden, inwieweit der Einfluss der sterischen Hinderung durch das Ter^{**}-System entscheidend ist.



Die Silane **169** bzw. **170** konnten ausgehend vom terphenylsubstituierten Dichlorsilan **37** durch Umsetzung mit einem Äquivalent Phenyllithium (**120**) zum Silylchlorid **171** und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (siehe **5.3.8.2**) bzw. durch Reduktion des Dichlorsilans **37** mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden (siehe **5.3.9.2** und Schema 69).



Schema 69 Synthese der Silane **169** bzw. **170** ausgehend vom Dichlorsilan **37**.

Das Dihydridophenylsilan **169** konnte in einer Ausbeute von 65.9 % (d. Th.) und das Trihydridosilan **170** in einer Ausbeute von 61.6 % (d. Th.) dargestellt werden. Durch Kristallisation aus Toluol konnten bei Raumtemperatur farblose Kristalle des Silans **169** erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch vermessen wurden (siehe **3.5.5**). In der **Abbildung 61** bzw. der **Abbildung 62** sind das ^1H bzw. das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum und ein Ausschnitt aus dem gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum des Dihydridophenylsilans **169** gezeigt. Die Integration und das Aufspaltungsmuster der Signalintensitäten im ^1H NMR-Spektrum stimmen mit den Erwartungen überein.

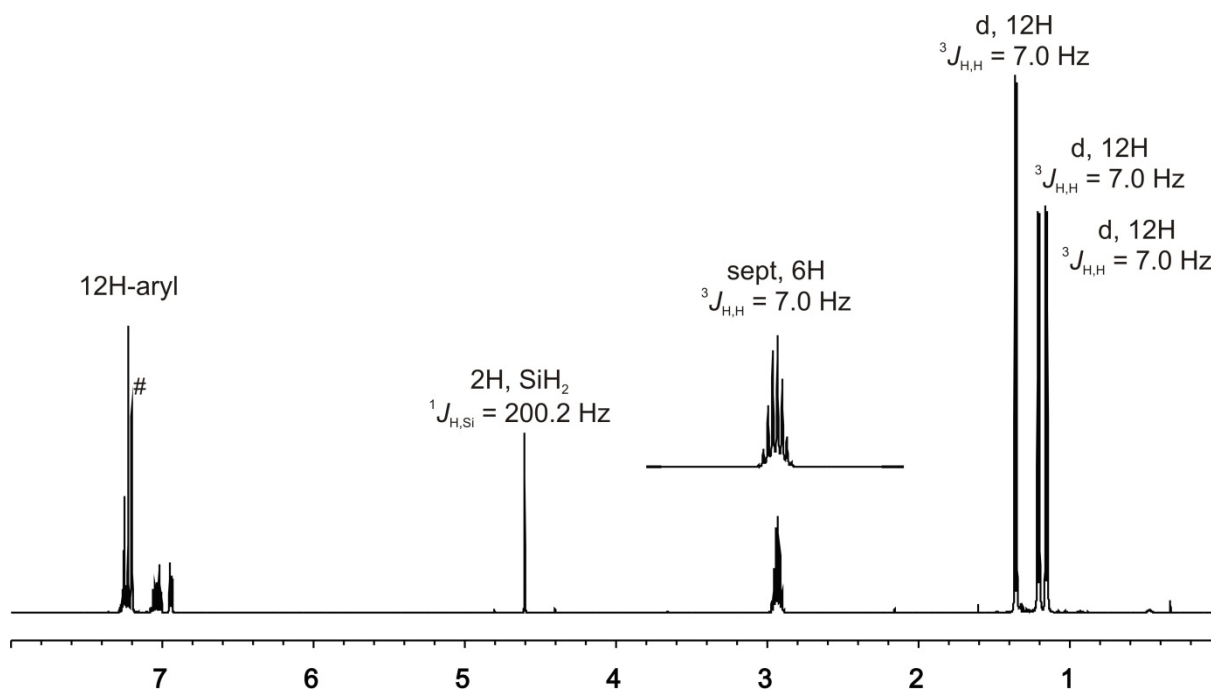


Abbildung 61 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Silans **169** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{--}0.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung des Silans **169** liegt bei $\delta^{29}\text{Si} = -42.2$ ppm und somit im erwarteten Bereich. Im gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum sind die Signale des Triplets jeweils zu $^2J_{\text{Si,H}} = 6$ Hz aufgespalten (siehe **Abbildung 62**).

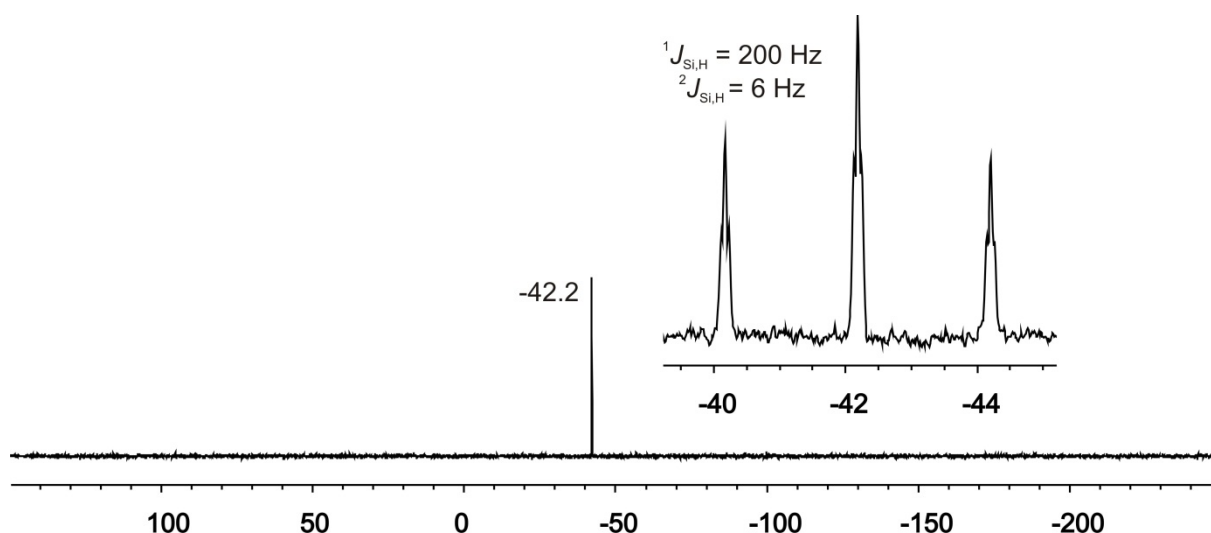


Abbildung 62 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150\text{--}(-250)$ (unten) bzw. ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = -39.5\text{--}(-44.5)$ (oben) des Silans **169** in C_6D_6 bei Raumtemperatur; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die Charakterisierung des Trihydridosilans **170** stimmt mit den Literaturdaten^[67] überein und die Daten können dem Experimentalteil entnommen werden (**5.3.9.2**). Im ^1H NMR-Spektrum ist das Singulettsignal der SiH_3 -Einheit mit einer NMR-chemischen Verschiebung von $\delta^1\text{H} = 3.66$ ppm ($^1J_{\text{H,Si}} = 202.6$ Hz) im Vergleich zum Singulettsignal der SiH_2 -Einheit des Dihydridophenylsilans **169** ($\delta^1\text{H} = 4.60$ ppm mit $^1J_{\text{H,Si}} = 202.2$ Hz) deutlich zu hohem Feld verschoben. Das Siliciumatom des Silans **170** besitzt eine NMR-chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -71.6$ ppm und spaltet bei dem gekoppelten ^{29}Si INEPT NMR-Experiment zu einem Quartett auf (**Abbildung 63**).

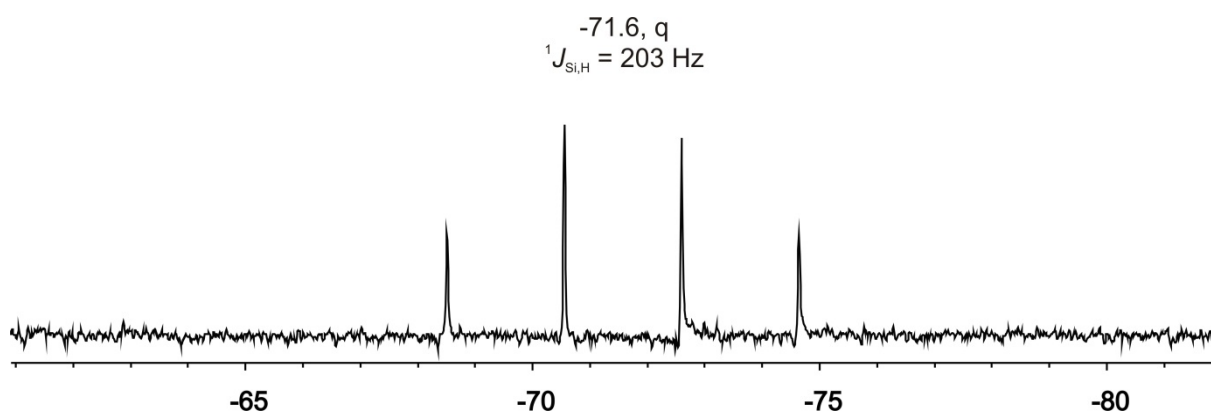


Abbildung 63 99 MHz ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum des Trihydridosilans **170** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = -61$ -(-82); $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die Hydridtransferreaktionen des Dihydridophenylsilans **169** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. mit dem Carbeniumionsalz **159** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führten zu keinem einheitlichen Ergebnis. Im Falle des Tritylsalzes **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde die Reaktionsmischung in Benzol- D_6 bei Raumtemperatur gerührt. Nach 8 h wurde zur Reaktionskontrolle eine Probe aus der unpolaren Phase gezogen, neben wenig Triphenylmethan (**49**) hatten sich bereits Diphenylmethan (**172**) und Toluol gebildet. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt und in der unpolaren Phase befanden sich Ter**H **94**, Triphenylmethan (**49**), Diphenylmethan (**172**) und Toluol. Die Untersuchung der ionischen Phase ergab vier Signale im ^{29}Si NMR-Spektrum mit den chemischen Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} = (22.2, 35.8, 39.6$ und $61.5)$ ppm. Das ^1H NMR-Spektrum zeigte sehr breite und überlagerte Signale im Bereich der Methyl- und der Isopropylgruppen und ließ keine geeignete Integration der Intensitäten zu. Sehr breite Signale und Signalüberlappungen lagen auch im ^1H NMR-Spektrum der ionischen Phase nach

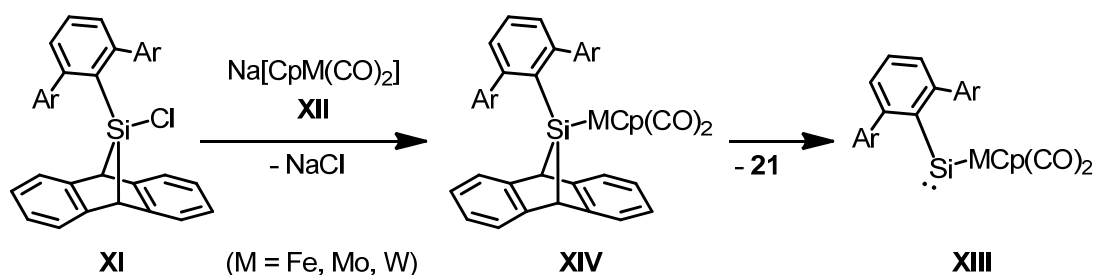
der Umsetzung des Dihydridophenylsilans **169** mit dem Carbeniumion **159** in Benzol- D_6 vor. Die Signale im ^{29}Si NMR-Spektrum lagen im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = -2.3\text{--}32.1$ ppm, wobei das Hauptsignal einer Siliciumverbindung mit der NMR-chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = -7.0$ ppm zugeschrieben werden konnte.

Eine Mischung aus mehreren Siliciumverbindungen lieferte auch die Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **170** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol nach insgesamt 39 h Rühren bei Raumtemperatur. Das zugehörige ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase zeigt Signale im Bereich von $\delta^{29}\text{Si} = -53.2\text{--}(-28.6)$ ppm sowie Signale im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 22.2\text{--}61.5$ ppm auf.

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass in keinem Fall die Hydridtransferreaktion eines Ter^{**}-substituiereten Silans mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder dem Diarylcarbeniumsalz **159** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu einer einheitlichen Reaktion unter Bildung eines Silylkations geführt hat. Es kann jedoch nicht geklärt werden, welche Silylkationen aus den Hydridtransferreaktionen resultieren. Hydridtransferreaktionen mit dem Diarylcarbeniumsalz **159** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führten zu Silylkationen mit ^{29}Si NMR-Resonanzen eher im hohen Feld verglichen mit den Kationen die durch Umsetzung mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ entstanden sind. Diese treten eher im Bereich anderer trivalenter terphenylsubstituierter Silylkationen in Resonanz. Auch für das Ter^{**}-System gibt es Hinweise, dass Methyl- bzw. Isopropylgruppen übertragen werden.

3.3 Versuche zur Darstellung funktionalisierter 7-Silanorbornadiene

Die terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** sind nicht nur im Hinblick auf die Hydridtransferreaktionen zur Darstellung von 7-Silanorbornadienylkationen **X** interessant, sondern besitzen zudem ein hohes Synthesepotential als Silylenquelle (siehe Einleitung). Interessant sind in diesem Zusammenhang funktionalisierte terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadiene, die nicht nur Precursorverbindungen für funktionalisierte Silylene, Disilene und Disilene darstellen würden. Die Umsetzungen von terphenylsubstituierten 7-Chlor-7-silanorbornadienen **XI** bspw. mit Metallcarbonylsalzen **XII** können einen Zugang zu übergangsmetallsubstituierten Silylenen **XIII** eröffnen (**Schema 70**, siehe auch Einleitung).

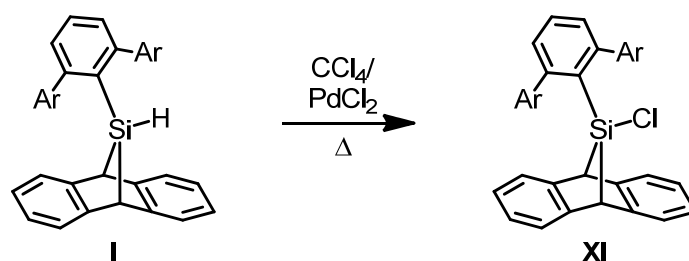


Schema 70 Darstellung übergangsmetallsubstituierter Silylene XIII durch Fragmentierung entsprechender 7-Silanorbornadiene XIV.

Die Einführung einer Allylgruppe in die 7-Silanorbornadiene würde eine mögliche Ionisierung über die Allylfragmentierung erlauben. Im Falle des Ter*-Systems könnte die Hydridtransferreaktion beschleunigt werden und im Falle des Ter**-Systems ist dies die letzte verbleibende Möglichkeit eine Isolierung des 7-Silanorbornadienylkations **156** zu erreichen. Versuche zur direkten Umsetzung des Ter*-7-silanorbornadiens **23** mit Allylmagnesiumbromid (**173**) führten jedoch nicht zum Erfolg. Der Umweg über die Einführung einer Triflat-Gruppe als bessere Abgangsgruppe scheiterte sowohl beim Ter*-7-silanorbornadien **23** als auch beim Trichlorsilan **174** des Ter**-Systems (siehe 5.3.5.2.8). Unter 3.3.3 und 3.3.4 werden die entsprechenden Funktionalisierungsversuche etwas detaillierter vorgestellt.

3.3.1 Darstellung der 7-Chlor-7-silanorbornadiene **175** und **176**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **23** des Ter*-Systems bzw. **108** des Ter**-Systems mit Tetrachlorkohlenstoff/Palladiumdichlorid vorgestellt.



Schema 71 Allgemeine Darstellung der 7-Chlor-7-silanorbornadiene durch Erhitzen in CCl_4 in Gegenwart von PdCl_2 .

Analog zu der Reaktion von Kawachi^[9] wurden die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **23** bzw. **108** in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) mit Palladiumdichlorid

versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch ^1H und ^{29}Si NMR-Spektroskopie konnte die Reaktion jeweils zeitlich verfolgt werden. Für die resultierenden Chlor-substituierten Verbindungen **175** bzw. **176** wird im Vergleich zu den H-substituierten 7-Silanorbornadienen **23** bzw. **108** eine ^{29}Si NMR-Resonanz zu höherem Feld erwartet.^[5] Die Umsetzungen von etwa 0.5 mmol der Silane **23** bzw. **108** verliefen durch die sterisch anspruchsvollen Ter-Systeme sehr langsam (siehe **Abbildung 64**).

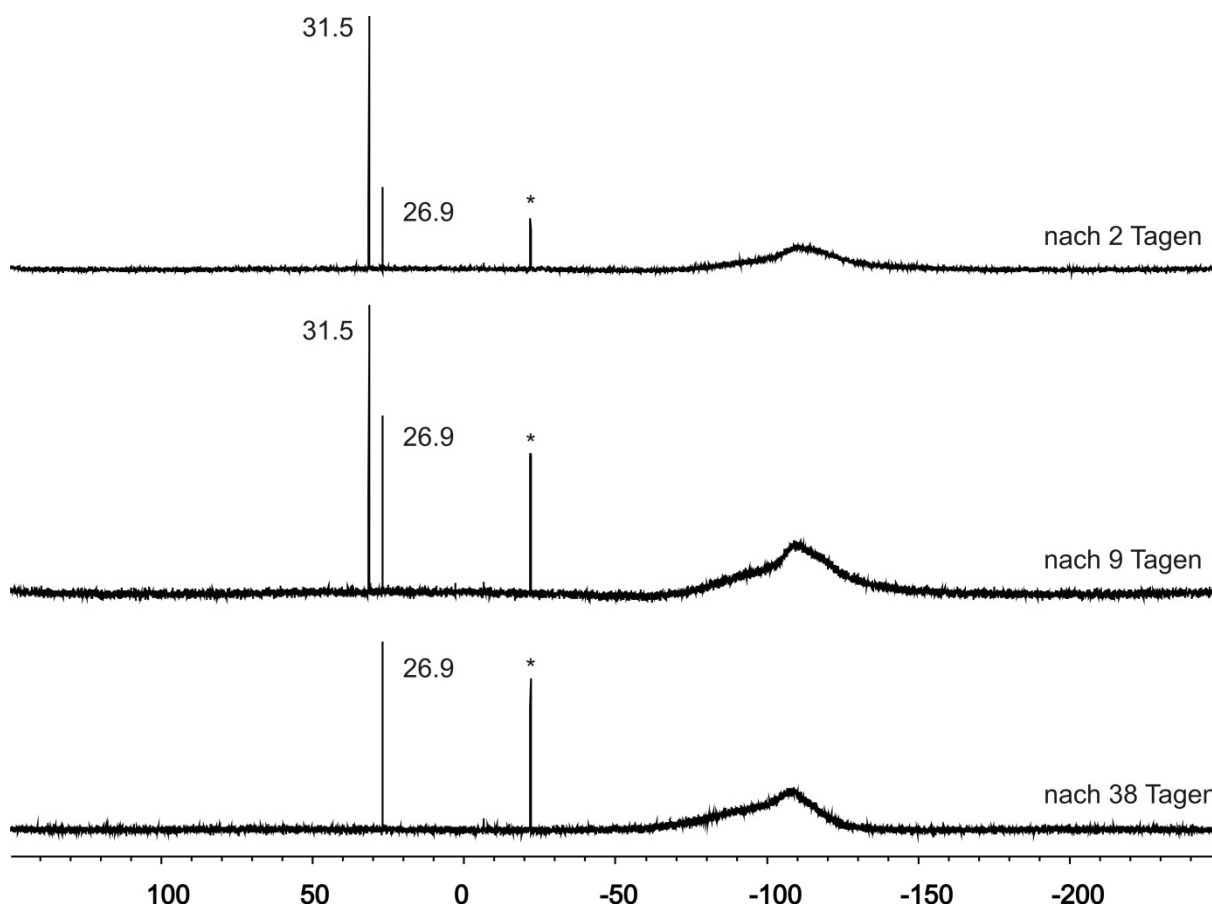


Abbildung 64 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren als Reaktionskontrollen der Umsetzung des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **108** ($\delta^{29}\text{Si} = 31.5$ ppm) in $\text{CCl}_4/\text{PdCl}_2$ zum 7-Chlor-7-silanorbornadien **176** ($\delta^{29}\text{Si} = 26.9$ ppm); oben: nach 2 Tagen; Mitte: nach 9 Tagen und unten: nach 38 Tagen; in C_6D_6 vermessen bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150$ –(-250); $\therefore$ Schliff fett; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Im Falle des Ter*-Systems war das 7-Hydrido-7-silanorbornadien **23** erst nach 14 Tagen vollständig zu **175** umgesetzt. Das sterisch noch anspruchsvollere 7-Hydrido-7-silanorbornadien **108** war sogar erst nach insgesamt 38 Tagen vollständig in das Chlorsilan **176** überführt. Durch das ständige Umfüllen der Reaktionssuspensionen zur NMR-spektroskopischen Überprüfung und dem Sieden

in Tetrachlorkohlenstoff hat sich Schliff fett in erheblichem Maße in der Reaktionsmischung angereichert. Das terphenylsubstituierte 7-Chlor-7-silanorbornadien **175** besitzt eine ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 24.5$ ppm und die ^{29}Si NMR-Resonanz des 7-Chlor-7-silanorbornadiens **176** liegt bei $\delta^{29}\text{Si} = 26.9$ ppm. Die **Abbildung 64** zeigt anhand der ^{29}Si NMR-Spektren exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Umsetzung des 7-Silanorbornadiens **108**.

Allerdings hat auch teilweise Zersetzung zu Ter**H **94** (bzw. Ter*H **93**) stattgefunden, wie das ^1H NMR-Spektrum der **Abbildung 65** für das Ter**-7-silanorbornadien **176** zeigt. Anhand des ^1H NMR-Spektrums lässt sich durch das Verschwinden des SiH-Signals des Silans **23** bzw. **108** die Reaktion ebenfalls hervorragend verfolgen.

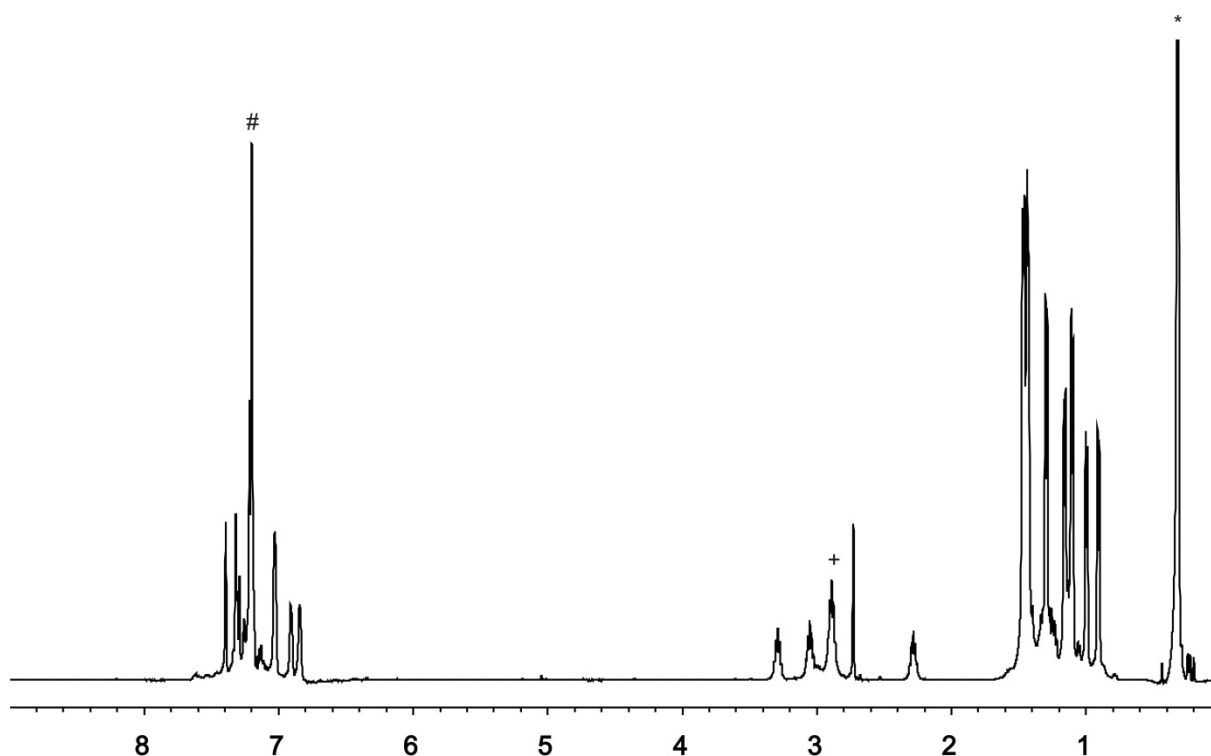


Abbildung 65 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des 7-Chlor-7-silanorbornadiens **176** nach kompletter Umsetzung des Silans **108** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{-}0.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$; +: Ter**H; *: Schliff fett.

Durch die erheblichen Schliff fett-Verunreinigungen wurden die Ausbeuten nicht bestimmt. Die nicht abzutrennende Verunreinigung durch Ter**H (**94**) im Falle des Chlorsilans **176** erschwerte eine genaue Zuordnung der Signale in dem ^1H und dem ^{13}C NMR-Spektrum. Die **Abbildung 66** zeigt das ^1H NMR-Spektrum des isolierten

7-Chlor-7-silanorbornadiens **175**. Anders als beim nicht funktionalisierten 7-Silanorbornadien **23** sind die Intensitäten der Signale der Methylgruppen des Ter*-Substituenten im Verhältnis 6:6:6 aufgespalten. Das charakteristische Singulettssignal der zwei Protonen der Benzyleinheit des 7-Silanorbornadienylgerüsts liegt mit $\delta^1\text{H} = 2.87$ ppm im erwarteten Bereich.

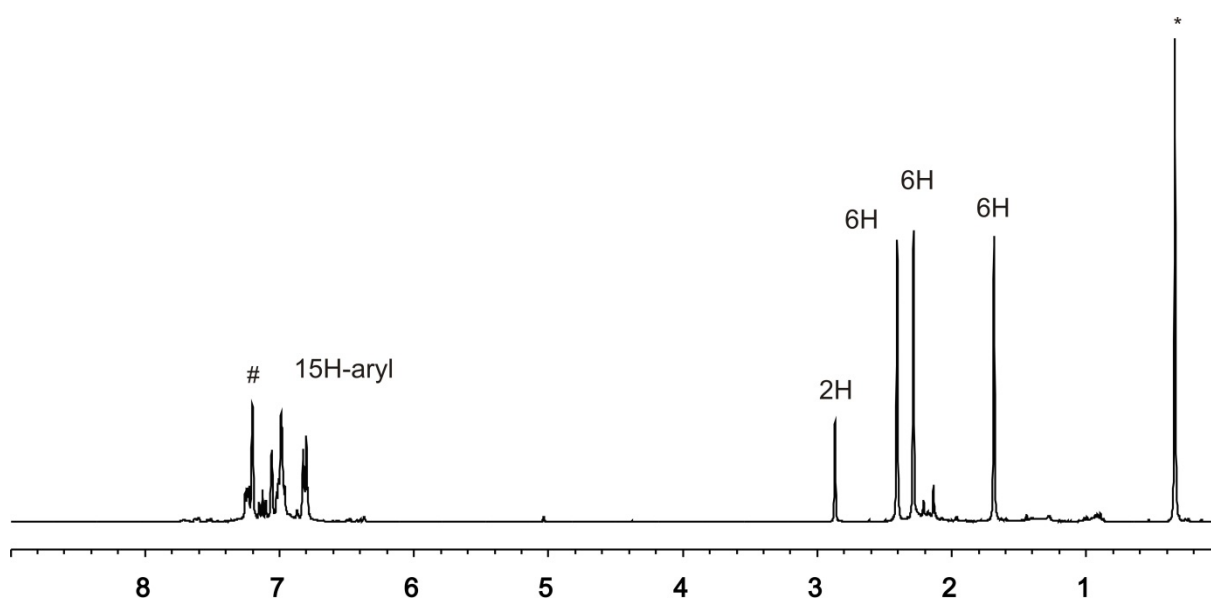
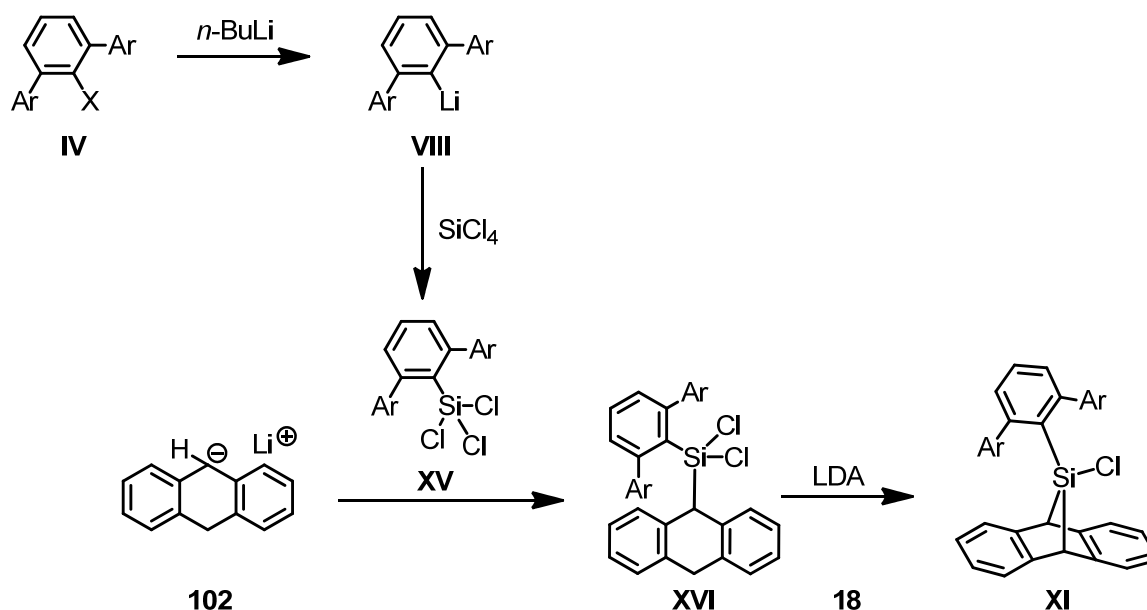


Abbildung 66 300 MHz ^1H NMR-Spektrum des 7-Chlor-7-silanorbornadiens **175** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{--}0.0$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$; *: Schliffett.

3.3.2 Synthese der 7-Chlor-7-silanorbornadiene **XI** ausgehend von den Trichlorsilanen **XV**

Die direkte Funktionalisierung aus den 7-Hydrido-7-silanorbornadienen **I** mittels $\text{CCl}_4/\text{PdCl}_2$ ist zwar möglich (siehe **3.3.1**), allerdings durch die entstehenden Verunreinigungen und vor allem durch die lange Reaktionszeit nicht zu empfehlen. Daher wurde versucht die terphenylsubstituierten 7-Chlor-7-silanorbornadiene **175** und **176** in Anlehnung an die Methode nach Tokitoh zu synthetisieren (**Schema 72**).

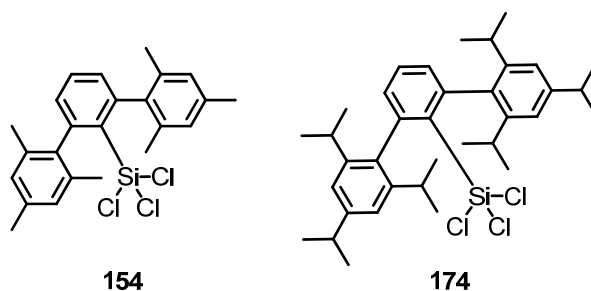
Die Umsetzungen der Trichlorsilane **XV** mit Dihydroanthryllithium (**102**) führt zu den Dichlorsilanen **XVI**. Durch regioselektive Deprotonierung mit LDA (**18**) und einer sich anschließenden intramolekularen Substitutionsreaktion resultieren entsprechend die 7-Chlor-7-silanorbornadiene **XI**.



Schema 72 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der 7-Chlor-7-silanorbornadiene XI.

3.3.2.1 Darstellung des 7-Chlor-7-silanorbornadiens 175 durch Dehydrochlorierung

Die Syntheseveruche zur Darstellung der 7-Chlor-7-silanorbornadiene **175** und **176** erfolgte nach dem im **Schema 72** vorgestellten allgemeinen Synthesepplan. Die Trichlorsilane **154** und **174** sind literaturbekannt und wurden in einer modifizierten Vorschrift aus den Terphenylhalogeniden **79** bzw. **80** durch Lithiierung mit *n*-BuLi und anschließende Umsetzung der Lithiumverbindungen **142** (siehe **5.3.2.1**) bzw. **59** (siehe **5.3.2.2**) mit Tetrachlorsilan (SiCl_4) in Ausbeuten von 72.9 % (d. Th.) bzw. 66.6 % (d. Th.) dargestellt (siehe **5.3.5.2.2** bzw. **5.3.5.2.3**). Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen bis auf ein fehlendes Signal für ein quartäres C-Atom im Falle des Trichlorsilans **174** mit den Literaturdaten überein.



Die Dichlorsilane **177** bzw. **178** wurden über die Umsetzung der in situ dargestellten Lithiumverbindung **102** mit den Trichlorsilanen **154** bzw. **174** in THF erhalten. Im Falle des Ter*-Substituenten bestätigte die Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie die vollständige Umsetzung des Trichlorsilans **154** und die selektive Bildung des Dichlorsilans **177** (siehe **Abbildung 67**).

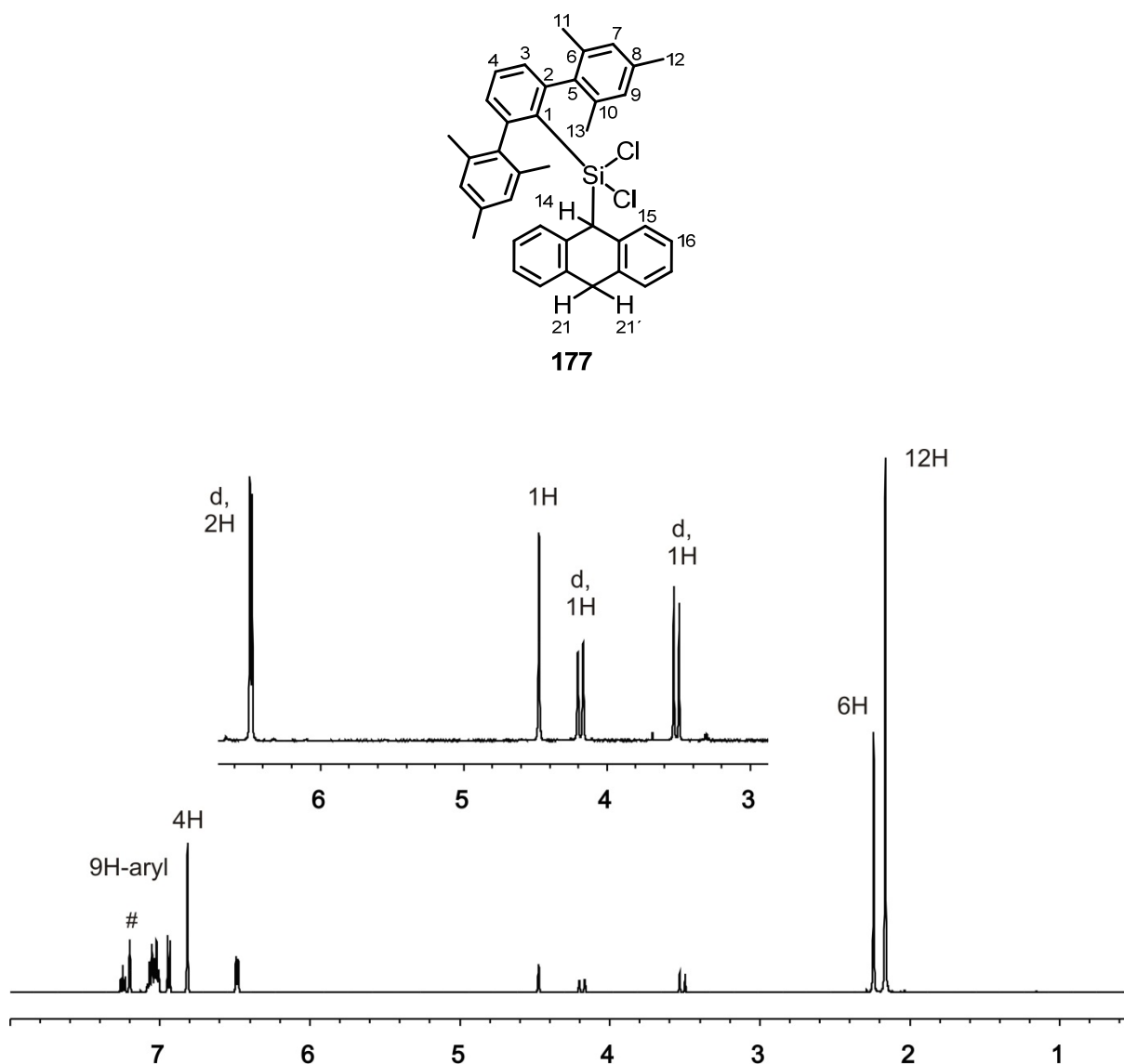
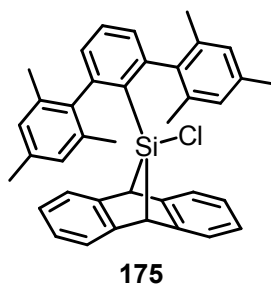


Abbildung 67 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Dichlorsilans **177** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.0\text{-}0.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Das ^1H NMR-Spektrum des Dichlorsilans **177** zeigt die erwartete Aufspaltung der Signale der Methylgruppen des Ter*-Systems. Die charakteristische Aufspaltung der Signale einer Dihydroanthracenyl-substituierten Verbindung findet sich ebenso hier wieder. Die Signale der Atome H-21 bzw. H-21' spalten durch die geminale

Kopplung jeweils zu einem Dublettsignal auf. Anders als bei den Chlorsilanen **II** besitzt das Siliciumatom kein H-Atom als Bindungspartner, sodass das Signal des Protons H-14 als Singulett vorliegt. Das hochfeldverschobene aromatische und zum Dublett aufgespaltene Protonensignal bei $\delta^1\text{H} = 6.48 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$) entspricht einer Intensität von 2H-Atomen. Dies ist ebenfalls ein Unterschied des vorliegenden Dichlorsilans **177** verglichen zum Chlorsilan **22** mit $\delta^1\text{H} = 6.18 \text{ ppm}$ (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$) (siehe **Abbildung 13**, **3.1.3.2**)

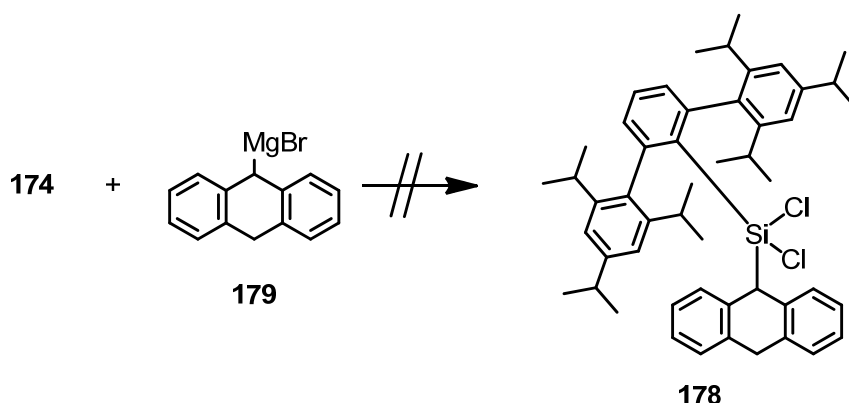
Bis auf ca. 100 mg der isolierten, kristallinen Verbindung **177** für die Analytik wurde die übrige THF-Reaktionslösung direkt der Dehydrochlorierungsreaktion mit LDA (**18**) unterzogen (siehe auch **5.3.5.2.7**). Durch Aufarbeitung und Isolierung konnte das leicht verunreinigte 7-Chlor-7-silanorbornadien **175** in einer Ausbeute von 67.7 % (d. Th.) erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Daten unter **3.3.1** überein (siehe auch **5.3.5.1.1**).



Die Darstellung des 7-Chlor-7-silanorbornadiens **175** ausgehend vom entsprechenden Trichlorsilan **154** ist der Funktionalisierung des 7-Hydrido-7-silanorbornadiens mittels $\text{CCl}_4/\text{PdCl}_2$ eindeutig vorzuziehen. Die Darstellung des Trichlor- bzw. des Dichlorsilans (**154** bzw. **177**) sind präparativ gut zugänglich und die Produkte können in guten Ausbeuten und in hervorragender Reinheit isoliert werden. Einzig die Dehydrochlorierungsreaktion könnte hinsichtlich der Bildung von Nebenprodukten noch optimiert werden, um die Isolierung und die Aufreinigung des hydrolyseempfindlichen 7-Chlorsilanorbornadiens **175** zu erleichtern.

Die Synthese des Dichlorsilans **178** ausgehend vom sterisch anspruchsvollen Trichlorsilan **174** mit dem in situ dargestellten Dihydroanthracenyllithium **102** gestaltete sich schwierig. Durch Zutropfen der Trichlorsilan(**174**)-THF-Lösung in die $(-60(-70))^\circ\text{C}$ kalte Dihydroanthracenyllithiumverbindung **102** und anschließendem

langsamen Aufwärmens auf Raumtemperatur führte neben der Bildung des Dichlorsilans **178** auch zur Bildung von Dihydroanthracen (**103**) und Anthracen (**21**) als Nebenprodukte. Der Versuch aus Toluol bzw. aus Toluol/*n*-Hexan umzukristallisieren, führte nicht zur Reinsolierung des Dichlorsilans **178**. Die Nebenprodukte lassen auf den vorzeitigen Zerfall der temperaturempfindlichen Lithiumverbindung **102** schließen, bevor es zur vollständigen Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvollen Trichlorsilan **174** gekommen ist. Versuche die Lithiumverbindung **102** vor der Umsetzung mit dem Trichlorsilan **174** durch Zusatz von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu stabilisieren, führten ebenfalls nicht zur ausschließlichen Bildung des Dichlorsilans **178**. Durch die Überführung der Lithiumverbindung **102** in die temperaturbeständigere aber weniger reaktive Grignardverbindung **179** blieb die Umsetzung des Trichlorsilans **174** vollständig aus (Schema 73).



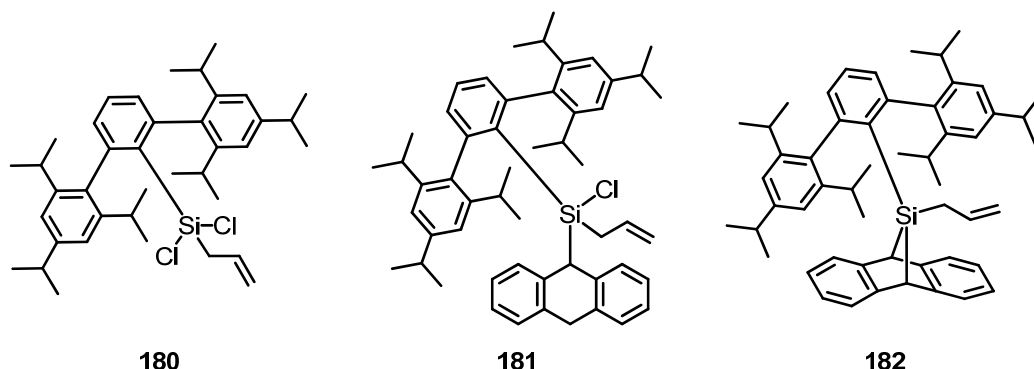
Schema 73 Versuchte Umsetzung des Trichlorsilans **174** mit der Grignardverbindung **179**.

Da das Dichlorsilan **178** nicht rein isoliert werden konnte, wurde von der Dehydrochlorierungsreaktion mit LDA (**18**) zur Darstellung des 7-Chlor-7-silanorbornadiens **176** abgesehen.

3.3.3 Versuche zur Einführung der Allylgruppe

Die Hydridtransferreaktionen der Ter^{ter}-substituierten Silane gestalteten sich sehr schwierig (siehe 3.2.7). Durch die Verwendung der sterisch weniger anspruchsvollen Diarylcarbeniumionen **159** und **161** als Alternative zum Triphenylmethylium **48** sollte die Synthese der allylsubstituierten Verbindungen **180**, **181** und **182** vermieden werden. Da das 7-Silanorbornadienylkation **156** durch

Hydridtransferreaktionen aus dem Silan **108** jedoch nicht isoliert werden konnte, verbleibt als letzte Möglichkeit zur Ionisierung nur die Allylfragmentierungsreaktion.



Zur Synthese des Allyldichlorsilans **180** wurde das Trichlorsilan **174** in THF vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Der siedenden Lösung wurden dann insgesamt vier Äquivalente einer 1 molaren Lösung des Allylmagnesiumbromids (**173**) in Diethylether zugesetzt. Das Allyldichlorsilan **180** konnte in einer Ausbeute von 42.4 % (d. Th.) isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass die Allylverbindung **180** allerdings mit unumgesetztem Trichlorsilan **174** und Schliff fett verunreinigt ist (siehe **Abbildung 68**).

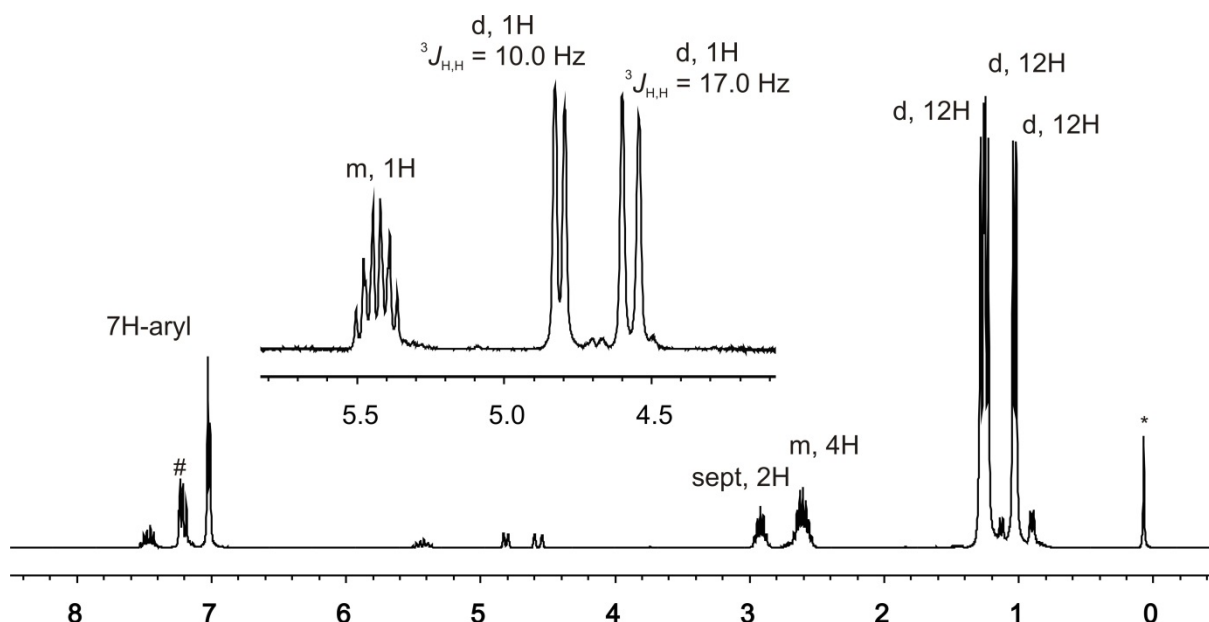


Abbildung 68 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des isolierten Allyldichlorsilans **180** in CDCl_3 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5\text{--}0.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$; Verunreinigung durch Trichlorsilan **174** wird von den Signalen des Allylsilans **180** überlagert; *: Schliff fettsignal.

Die ^{29}Si NMR-chemische Verschiebung des Allyldichlorsilans **180** in Chloroform- D_1 beträgt $\delta^{29}\text{Si} = 10.8$ ppm und die des Trichlorsilans **174** $\delta^{29}\text{Si} = -6.7$ ppm (**Abbildung 69**).

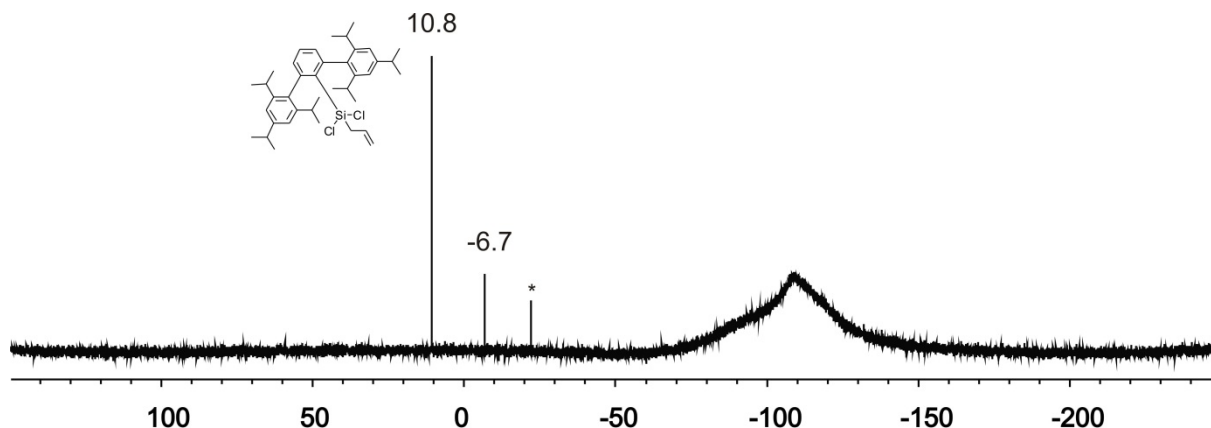


Abbildung 69 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des isolierten Allyldichlorsilans **180** ($\delta^{29}\text{Si} = 10.8$ ppm) in CDCl_3 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 150$ -(-250); Verunreinigungen durch Trichlorsilan **174** ($\delta^{29}\text{Si} = -6.7$ ppm) und Schliff fett (*); $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Die Umsetzung des Allyldichlorsilans **180** mit der Lithiumverbindung **102** verlief unvollständig. Die Reaktionskontrolle per ^1H NMR-Spektroskopie in Benzol- D_6 zeigte neben der unvollständigen Umsetzung zum Allylchlorsilan **181** auch deutliche Verunreinigungen durch Dihydroanthracen (DHA, **103**).

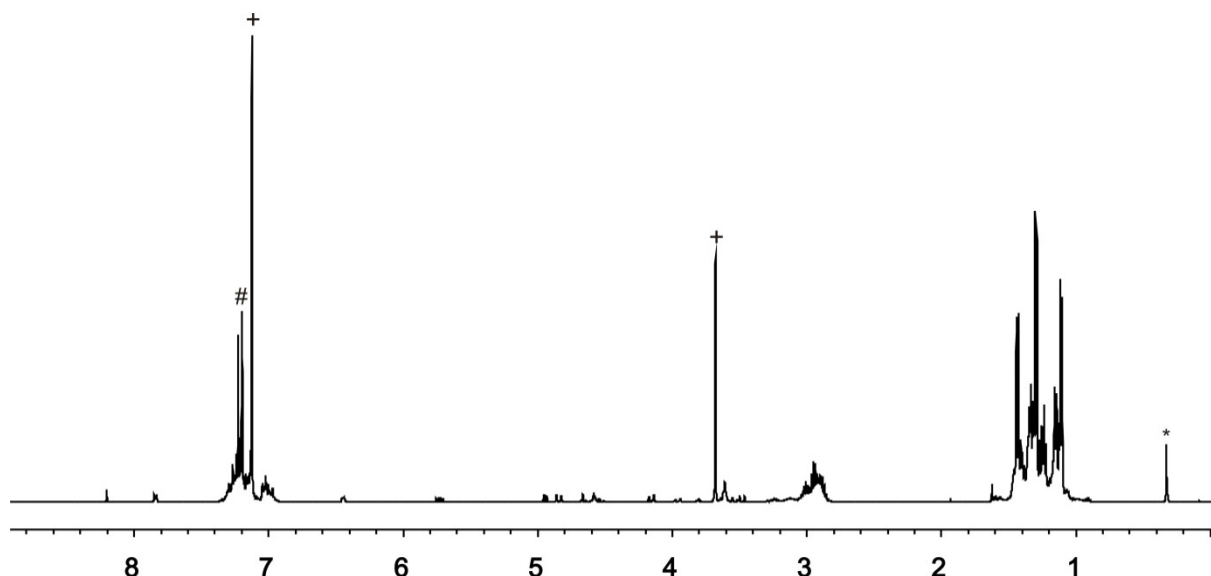
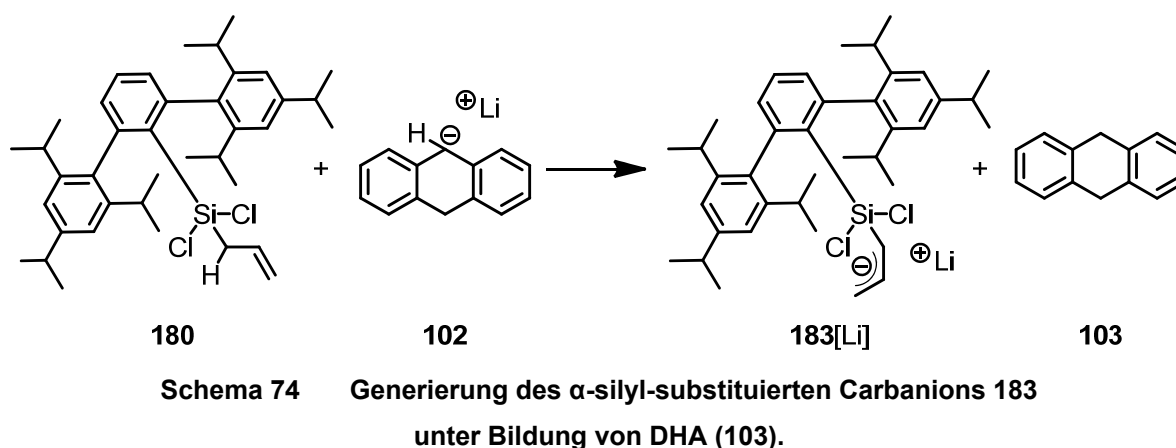


Abbildung 70 300 MHz ^1H NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle nach der Umsetzung des Allyldichlorsilans **180** mit der Lithiumverbindung **102** in C_6D_6 bei Raumtemperatur; dargestellt im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5$ -0.0; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$; +: DHA und *: Schliff fett.

Die Bildung des DHAs **103** lässt sich anhand des **Schema 74** erklären. Das acide Proton des Allyldichlorsilans **180** kann durch die Lithiumverbindung **102** abstrahiert werden und es kommt zur Ausbildung des Carbanions **183**. Das Carbanion **183** ist zum einen mesomeriestabilisiert und zusätzlich durch den α -Silyl-Effekt stabilisiert.



Versuche, das teilweise gebildete Allylchlorsilan **181** durch Umkristallisation aus Toluol bzw. Toluol/*n*-Hexan zu isolieren, führten lediglich zur Kristallisation und Isolierung von Anthracen (**21**).

Bei der Dehydrochlorierungsreaktion des Allylchlorsilans **181** mit LDA (**18**) sollte ebenfalls das Problem der Bildung eines stabilisierten Carbanions bestehen (vergleiche anhand **Schema 74**). Da das Allylchlorsilan **181** zudem nicht rein isoliert werden konnte, wurde von einer Dehydrochlorierungsreaktion mit LDA (**18**) abgesehen. Somit konnte das 7-Allyl-7-silanorbornadien **182** nach dieser Syntheseroute nicht dargestellt werden.

3.3.4 Versuche zur Darstellung terphenylsubstituierter Silyltriflate

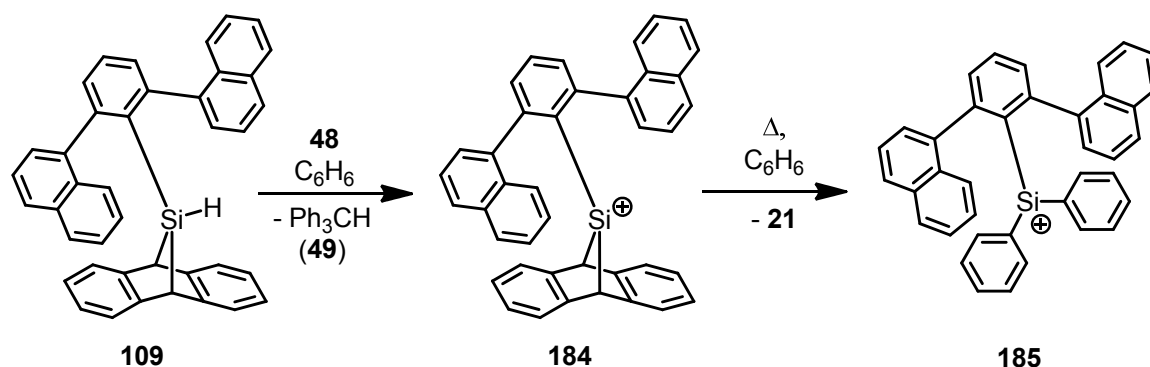
Um die 7-Silanorbornadiene nucleophilen Substitutionsreaktionen zugänglich zu machen, wurde ebenfalls versucht die hoch reaktive Triflat-Gruppe ($\text{F}_3\text{C-SO}_2\text{O-}$) einzuführen. Die Umsetzung des terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **23** mit in Benzol gelöster Trifluormethansulfonsäure (HOTf) bei Raumtemperatur führte zu einer Mischung verschiedener Verbindungen, bei dem das Silyltriflat nicht identifiziert werden konnte. Auch der Versuch ein Chloratom des Trichlorsilans **174** durch eine

Triflat-Gruppe zu ersetzen, um so die Reaktivität der Verbindung gegenüber der Lithiumverbindung **102** zu erhöhen (siehe **3.3.2.1**), blieb erfolglos.

3.4 Darstellung und Hydridtransferreaktionen der Ter***silane

Die erfolgreiche Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiens **23** und die anschließende Fragmentierungsreaktion des 7-Silanorbornadienylkations **72** zeigen, dass das terphenylsubstituierte monokoordinierte Silyliumyliden **74** hoch reaktiv ist und direkt mit dem Lösungsmittel Benzol (oder Toluol) reagiert. Es kommt zur Bildung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119**, welches nachfolgend einer Umlagerungsreaktion zum Methylphenylsilylkation **140** unterliegt. Vermutet wird, dass die Methylgruppe durch den Ter*-Substituenten übertragen wird, es konnte aber kein korrespondierendes Abbauprodukt in der ionischen oder unpolaren Phase nachgewiesen werden. Auch der Mechanismus der Übertragung der Methylgruppe auf das Siliciumatom ist unklar.

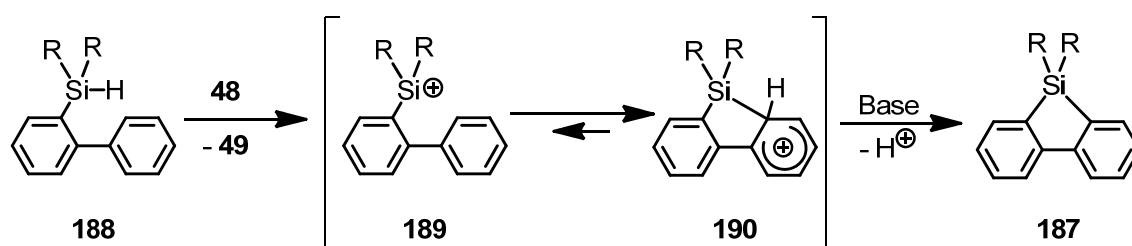
Das Bis(α -naphthyl)phenyl(=Ter***)-System besitzt keine Methylgruppen und bei erfolgreicher Hydridtransferreaktion des Silans **109** zum 7-Silanorbornadienylkation **184** und anschließender Fragmentierung von **184** sollte bei analogem Reaktionsverlauf zum Ter*-System ausschließlich das entsprechende Diphenylsilylkation **185** gebildet werden (**Schema 75**).



Schema 75 Mögliche Reaktionsfolge durch Hydridtransferreaktion des Silans **109** mit Tritylkation **48** und anschließender Fragmentierungsreaktion in Benzol zum Diphenylsilylkation **185**.

Das terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadien **109** konnte allerdings bisher nicht in ausreichender Reinheit isoliert werden, sodass Hydridtransferreaktionen des Silans **109** mit dem Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] noch nicht durchgeführt werden konnten.

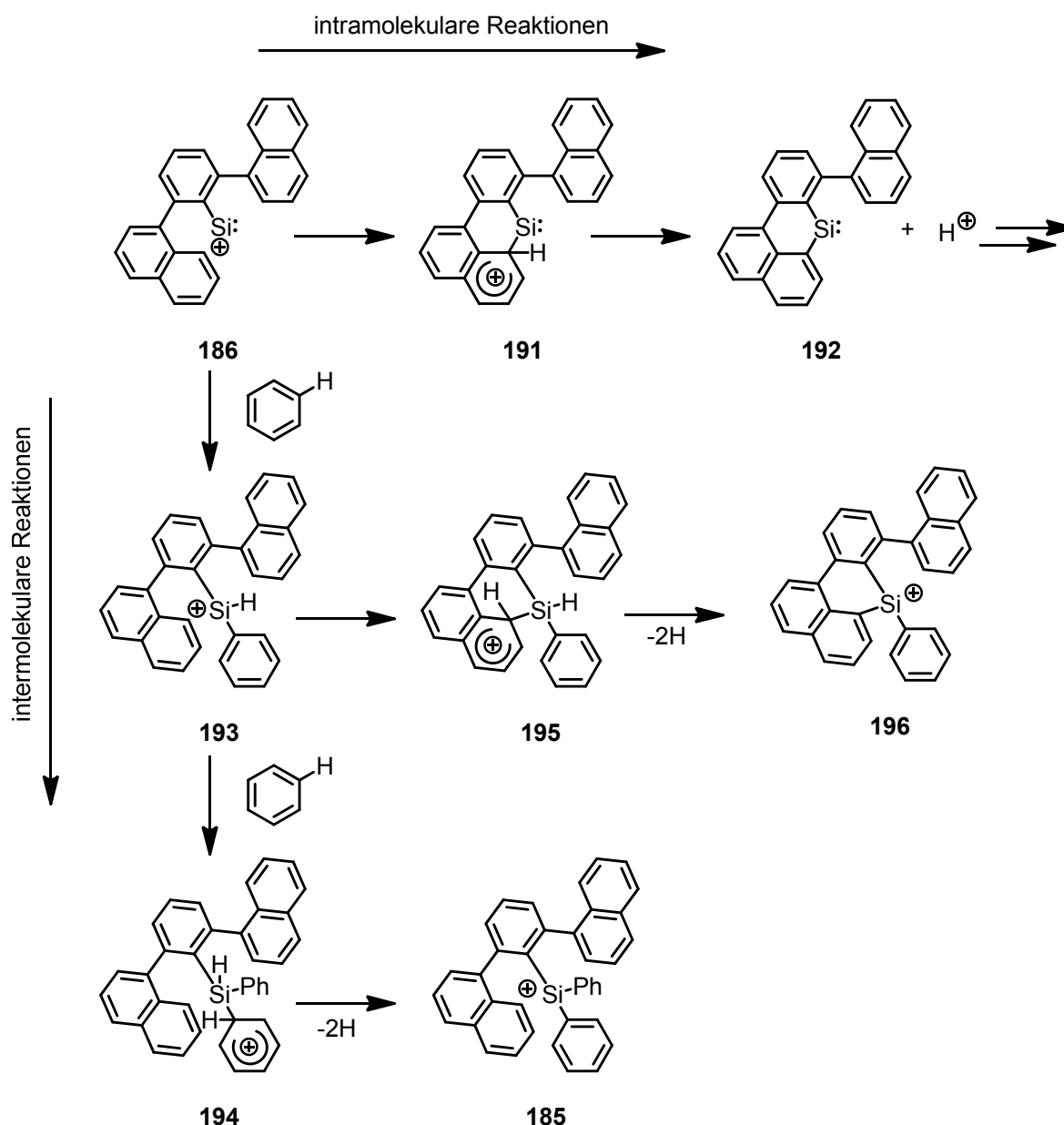
Außer Acht gelassen wurde bisher, dass das Ter^{***}-substituierte Silyliumyliden **186** nicht unbedingt mit dem externen Lösungsmittel Benzol reagieren muss. Stattdessen könnte eine intramolekulare Sila-Friedel-Crafts-Reaktion ablaufen, wie sie bspw. von Kawashima und Mitarbeitern zur Darstellung von Dibenzosilolderivaten **187** beschrieben wurde (**Schema 76**).^[78]



Schema 76 Intramolekulare Sila-Friedel-Crafts-Reaktion eingeleitet durch Hydridtransferreaktion des Silans **188** mit Tritylkation **48**.

Die Hydridtransferreaktion des Silans **188** mit Tritylkation **48** führt neben der Bildung von Triphenylmethan (**49**) zum Silylkation **189**. Dieses stabilisiert sich durch intramolekulare Reaktion zum Areniumion **190** und durch Deprotonierung mittels einer anwesenden Base kann schließlich das Dibenzosilolderivat **187** isoliert werden.

Demnach besitzt das Ter^{***}-substituierte Silyliumyliden **186** zum einen die Möglichkeit intermolekulare Reaktionen mit Benzolmolekülen des Lösungsmittels einzugehen und andererseits kann intramolekular eine Sila-Friedel-Crafts-Reaktion stattfinden. Welche der Reaktionen bevorzugt abläuft, kann nicht sicher vorausgesagt werden. Zwar sind intramolekulare gegenüber intermolekularen Reaktionen in der Regel bevorzugt, aber wahrscheinlicher ist, dass sie in Konkurrenz zueinander ablaufen. Dabei wird die Herausforderung sein, die Reaktionsführung in soweit zu beeinflussen, dass diese bevorzugt in die eine oder die andere Richtung abläuft. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des terphenylsubstituierten Silyliumylidens **186** in Benzol als Lösungsmittel sind im **Schema 77** skizziert.

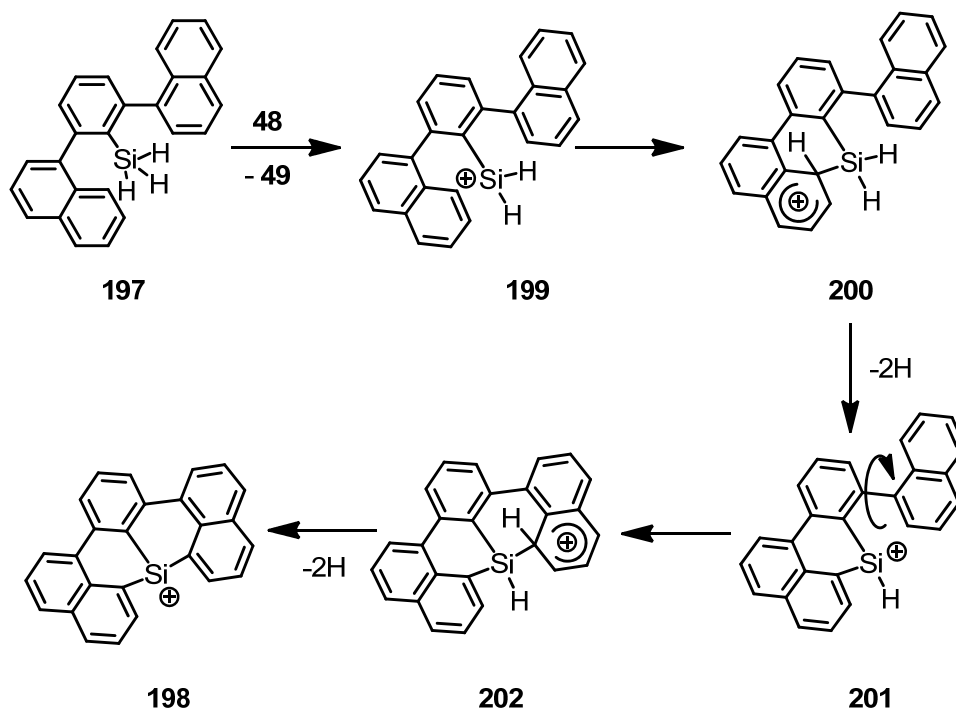


Schema 77 Mögliche intra- und intermolekulare Konkurrenzreaktionen des Silyliumylids **186** in Benzol.

Die intramolekulare Sila-Friedel-Crafts-Reaktion führt via Areniumion **191** zum Silylen **192** und generiert ein Proton. Dadurch, dass bis auf das umgebende Lösungsmittel keine Base zugegeben wird, könnte ein Angriff des Protons auf das Siliciumatom des Silylens **192** oder die Protonierung des aromatischen Systems weitere Reaktionswege eröffnen. Die Reaktion mit einem Benzolmolekül des Solvens führt in Analogie zum Ter*-system zur formalen Insertion unter Bildung des Silylkations **193**. Die Stabilisierung zum Areniumion kann entweder über ein Benzolmolekül des Solvens ($\rightarrow$ **194**) oder über eine intramolekulare Reaktion ($\rightarrow$ **195**)

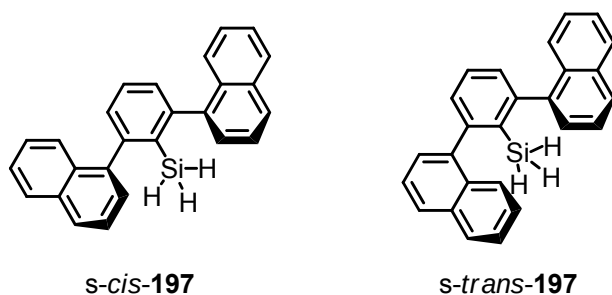
mit dem flankierenden Naphthylsubstituenten des Ter^{***}-Systems erfolgen. Es resultieren entweder das Diphenylsilylkation **185** oder das Silylkation **196**.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Ter^{*}-Systems haben gezeigt, dass auch die Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **151** mit dem Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] zur Bildung des Diphenylsilylkations **119** führt. Das Trihydridosilan des Ter^{***}-Systems (**197**) ist in diesem Hinblick besonders interessant. In der Annahme, dass intramolekulare Reaktionen gegenüber intermolekularen Reaktionen generell bevorzugt sind, würde man in diesem Fall einen Weg zum voraussichtlich planaren triaryl-Silylkation **198** eröffnen. Die Hydridabspaltung aus dem Trihydridosilan **197** führt zur Bildung des Dihydridosilylkations **199**, das sich durch Addition an den flankierenden Naphthylring zum Areniumion **200** stabilisiert. Unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen resultiert das Silylkation **201**, das via Areniumion **202** zum Silylkation **198** weiterreagieren kann (siehe **Schema 78**).



Schema 78 Mögliche Bildung des Silylkations **198** ausgehend vom Trihydridosilan **197** durch Hydridtransferreaktion mit Tritylkation **48**.

Das Trihydridosilan **197** konnte durch Reduktion des terphenylsubstituierten Dichlorsilans **97** in einer Ausbeute von 83.9 % (d. Th.) erhalten werden (siehe auch **5.3.9.3**). Es wurde als Diastereomerengemisch isoliert, bei dem die Diastereomere *s-cis*-**197** und *s-trans*-**197** im Verhältnis 1:1 vorliegen.



Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Diastereomeren ist nicht möglich. Das ^1H NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs **197** ist in der **Abbildung 71** gezeigt. Die zwei Singulettssignale für die Si-H-Gruppierung mit $\delta^1\text{H} = 3.51$ ppm bzw. $\delta^1\text{H} = 3.48$ ppm entsprechen jeweils der Integration von 3H-Atomen und die Kopplungskonstante zum Siliciumatom beträgt jeweils $^1J_{\text{H,Si}} = 204.8$ Hz.

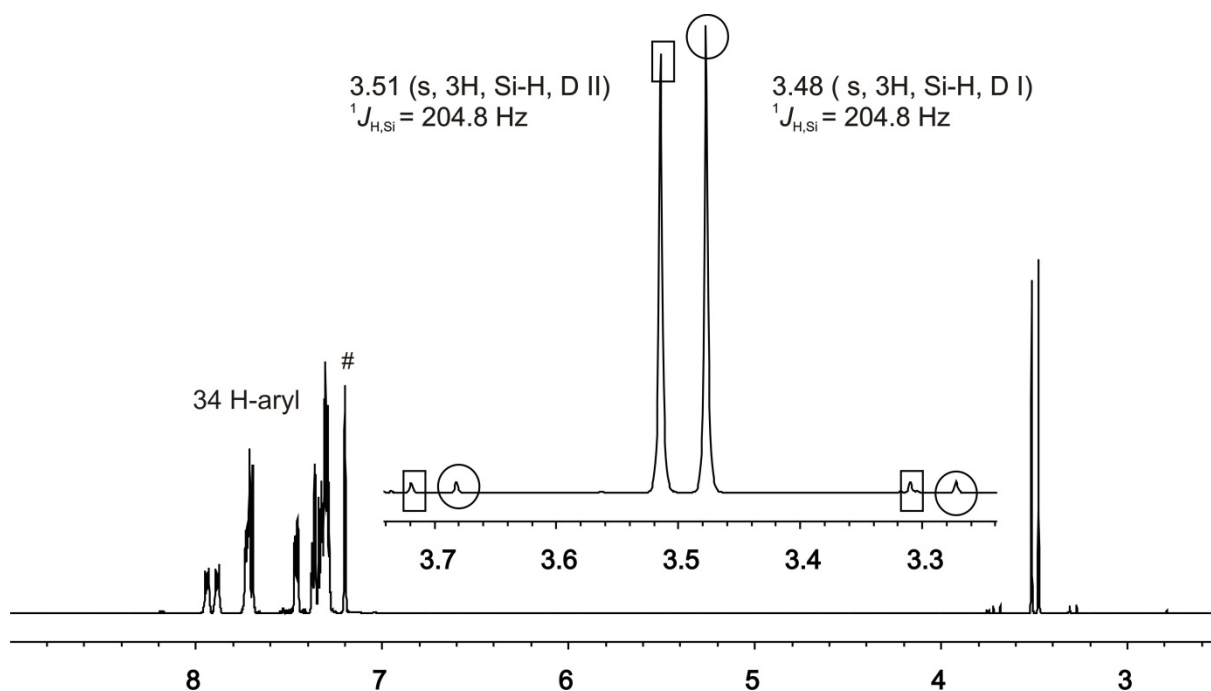


Abbildung 71 500 MHz ^1H NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs des Silans **197** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{--}2.5$; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt die zwei erwarteten Signale für die Siliciumatome der Diastereomere des Silans **197** ($\delta^{29}\text{Si} = -70.8$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = -70.9$ ppm) und das zugehörige gekoppelte ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum zeigt die jeweils erwartete Quartett-Signal-Aufspaltung (siehe **Abbildung 72**).

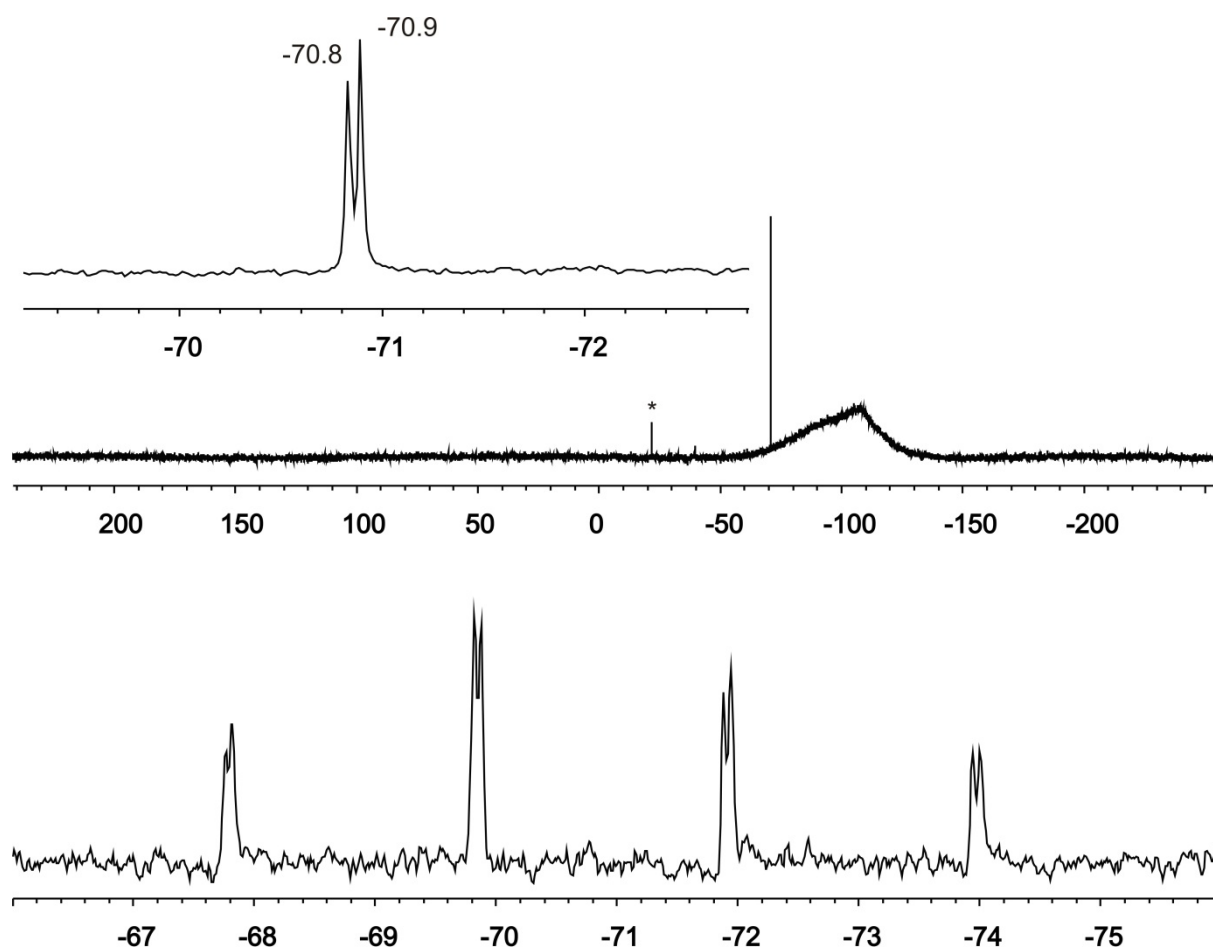


Abbildung 72 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR-Spektrum (oben) bzw. ^{29}Si INEPT NMR-Spektrum (unten) der Diastereomere des Silans **197** in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 240$ -(-255) (oben) bzw. $\delta^{29}\text{Si} = -66$ -(-76) (unten); -: Schliff fett; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Erste Versuche zur Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurden in Benzol- D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde für 17.5 h gerührt und die vollständige Umsetzung des Silans **197** durch Probenahme aus der unpolaren Phase mittels ^1H NMR-Spektroskopie bestätigt. Statt des erwarteten Triphenylmethans (**49**) lag jedoch ausschließlich Diphenylmethan (**172**) in der unpolaren Phase vor (Abbildung 73). Das Integralverhältnis lässt allerdings darauf schließen, dass ein Deuterium-Atom am Siliciumatom gebunden ist. Die Reaktion wurde in Benzol- D_6 durchgeführt und das Lösungsmittel scheint bei der Bildung des Diphenylmethanderivates involviert zu sein. Dies wird insofern bestätigt, als dass die Hydridtransferreaktion in Toluol- D_8 zu einem Isomerengemisch eines Diarylmethanderivates führt (siehe Abbildung 73, unten).

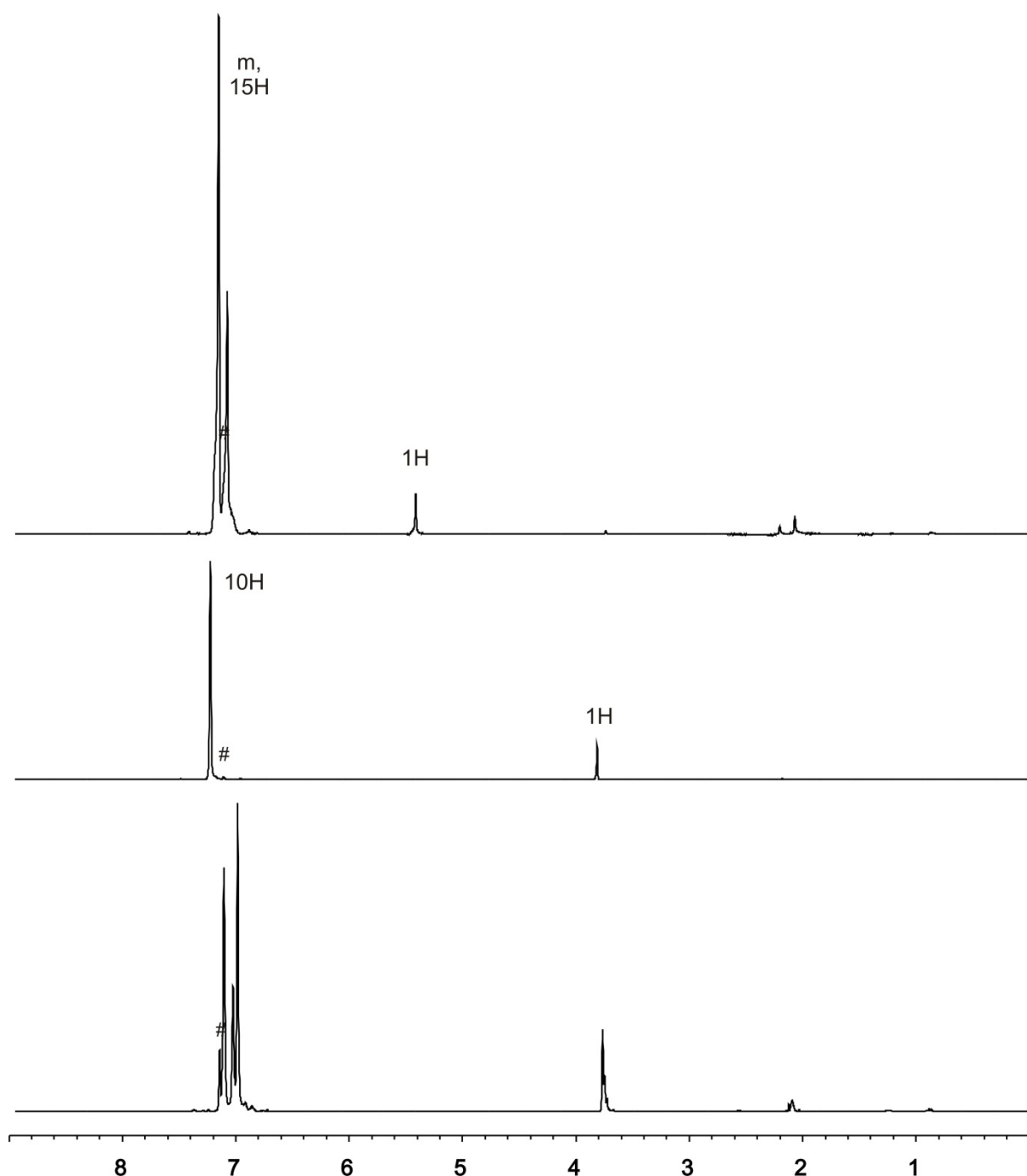
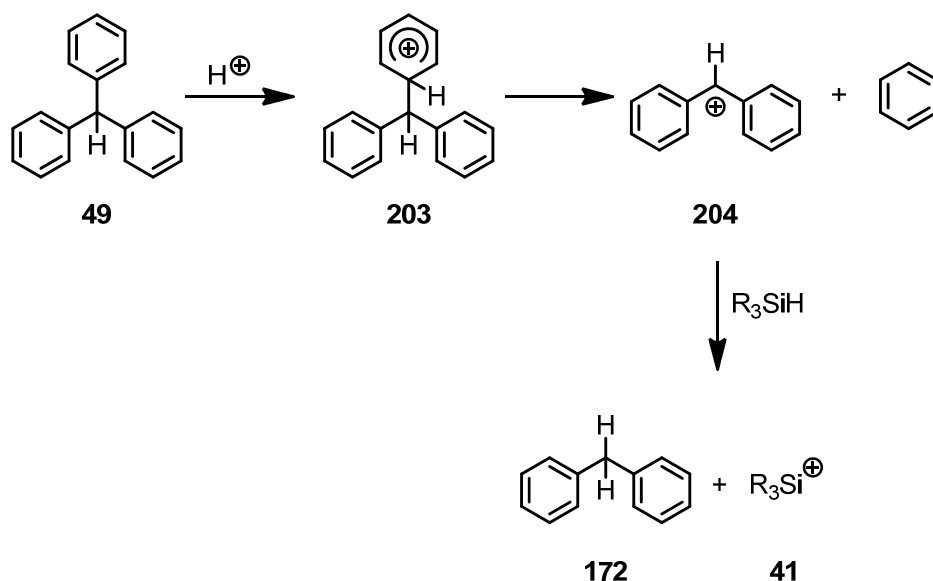


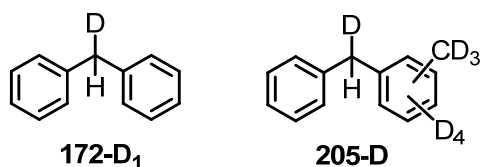
Abbildung 73 300 MHz ^1H NMR-Spektren der unpolaren Phasen nach Hydridtransferreaktionen mit Tritylkation in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 9.0\text{-}0.0$; oben: Triphenylmethan (zum Vergleich), Mitte: D_1 -Diphenylmethan (172- D_1) nach Hydridtransferreaktion des Silans 197 in C_6D_6 ; unten: nach Hydridtransferreaktion des Silans 197 in C_7D_8 ; #: $\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Die ausschließliche Bildung von Diarylmethanverbindungen ist sehr überraschend und kann nur über eine vollständige Protonierung des durch Hydridtransferreaktion gebildeten Triphenylmethans (**49**) erklärt werden (siehe exemplarisch **Schema 79**).



Schema 79 Mögliche Protonierung von Triphenylmethan **49**
und Bildung von Diphenylmethan **172**.

Die Protonierung des Triphenylmethans **49** führt via Areniumion **203** zum Diphenylmethylium **204**. Es handelt sich um ein hoch reaktives Diarylcarbeniumion^[46], welches umgehend mit vorhandenen Silanen, hier allgemein R_3SiH , unter Hydridtransferreaktion zum Diphenylmethan **172** und dem Silyliumion **41** reagieren sollte. Allerdings zeigen das ^1H NMR-Spektrum und die Integration der Signalintensitäten der **Abbildung 73** (Mitte), dass deuteriertes Diphenylmethan **172-D₁** vorliegen muss. Bei der Hydridtransferreaktion in Toluol- D_8 resultiert in der unpolaren Phase ein Isomerengemisch, welches ein Vorliegen der Isomere der Verbindung **205-D** nahelegt.



Diese Ergebnisse zeigen, dass die vorgeschlagene Bildung des Diphenylmethans **172** im **Schema 79** stark vereinfacht ist und das vorliegende Lösungsmittel an dem Reaktionsverlauf beteiligt zu sein scheint. Der genaue Mechanismus der Bildung der Diarylmethane ist jedoch nicht klar.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der resultierenden ionischen Phase der Hydridtransferreaktion des Silans **197** in Benzol- D_6 lieferte ein ^1H NMR-

Spektrum, das sehr breite Signale aufwies, die ausschließlich im aromatischen Bereich liegen (siehe **Abbildung 74**). Durch die Überlagerung und die starke Verbreiterung der Signale ist eine exakte Integration der Intensitäten nicht möglich.

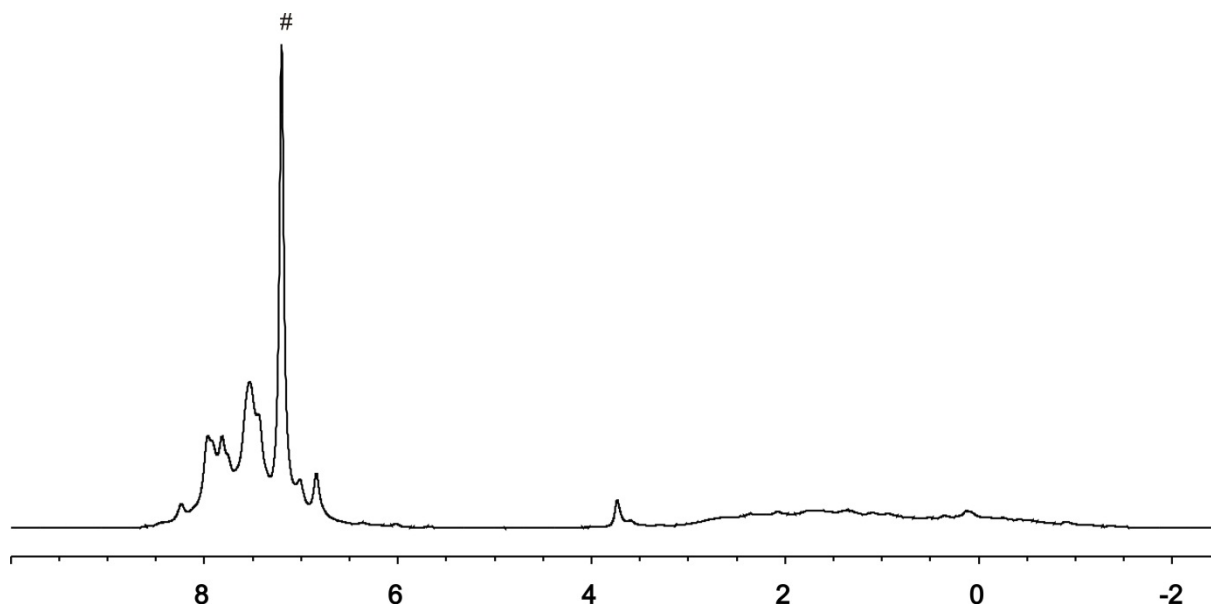


Abbildung 74 500 MHz ¹H NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** mit Tritylkation **48** in C₆D₆ nach 17.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^1\text{H} = 10.0\text{--}(-2.5)$; gemessen in C₆D₆ mit #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.

Im ¹³C NMR-Spektrum sind die Anionensignale dominierend und die Signale des möglichen Silylkations **198** sind kaum zu erkennen. Das ²⁹Si NMR-Spektrum zeigt im Wesentlichen ein Hauptsignal mit der chemischen Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 29.4$ ppm. Die Signale vermeintlicher Nebenprodukte besitzen ²⁹Si NMR-chemische Verschiebungen von $\delta^{29}\text{Si} = 36.8$ ppm (breites Signal) und $\delta^{29}\text{Si} = 29.0$, 13.3, 12.9, 9.0 ppm (siehe **Abbildung 75**). Das Vorliegen einer Si-H-Gruppierung kann durch die vorliegenden spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden.

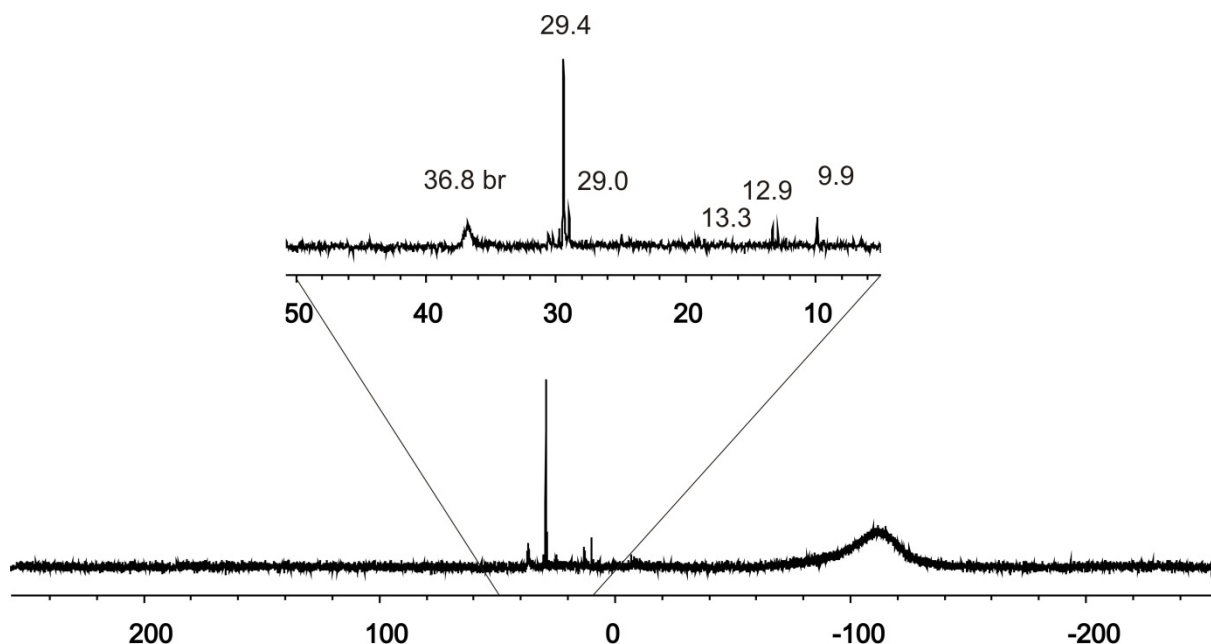


Abbildung 75 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der ionischen Phase nach Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** mit Tritylkation **48** in C_6D_6 nach 17.5 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 250\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Unklar ist, ob das Lösungsmittel Benzol bei der Produktbildung involviert ist oder, wie im **Schema 78** dargestellt, ausschließlich eine intramolekulare Reaktion vorliegt. Zwecks näherer Untersuchung wurde die Hydridtransferreaktion des Silans **197** mit Tritylkation **48** zudem in Toluol- D_8 durchgeführt und die Reaktionsmischung für 14 h bei Raumtemperatur gerührt.

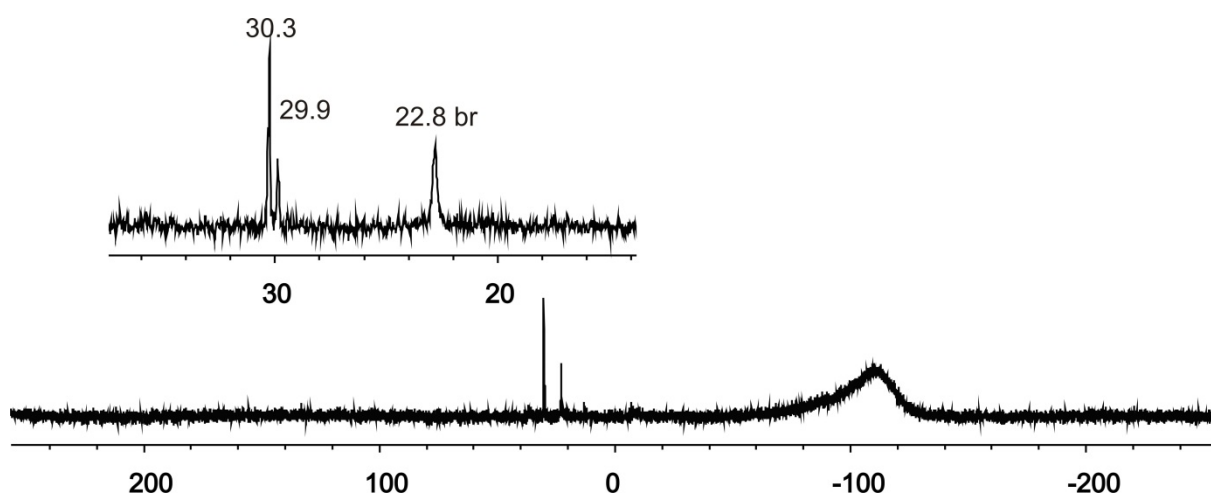
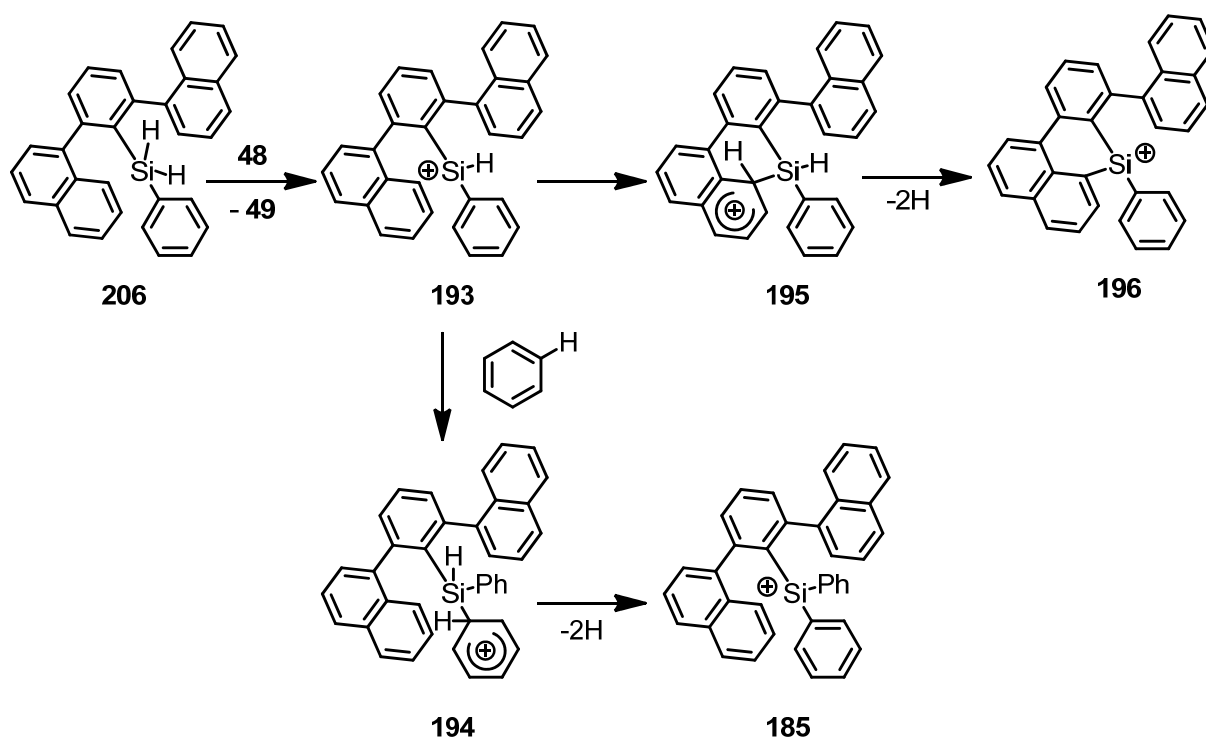


Abbildung 76 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der ionischen Phase nach der Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** mit Tritylkation **48** in C_7D_8 nach 14 h Rühren bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 250\text{--}(-250)$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

Das zugehörige ^1H NMR-Spektrum der unpolaren Phase ist in der **Abbildung 73** (s.o) dargestellt. Das ^1H und das ^{13}C NMR-Spektrum der ionischen Phase lieferten keine detaillierteren Informationen. Das Ergebnis der ^{29}Si NMR-spektroskopischen Untersuchung der Hydridtransferreaktion des Silans **197** ist in der **Abbildung 76** gezeigt. Bei der Verbindung welche durch ein ^{29}Si NMR-Signal bei $\delta^{29}\text{Si} = 30.3$ ppm charakterisiert ist, handelt es sich um das Hauptprodukt. Neben diesem liegen noch kationische Siliciumverbindungen mit ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen bei $\delta^{29}\text{Si} = 29.9$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = 22.8$ ppm (breites Signal) in der ionischen Phase vor.

Versuche, die Silylkationensalze aus diversen chlorierten und fluorierten Aromaten zu kristallisieren, blieben bisher erfolglos. Die kationischen Verbindungen mit Zinnhydrid **116** in die entsprechenden Silane zu überführen, war nicht möglich.

Zudem wurden die Hydridtransferreaktionen ausgehend vom terphenylsubstituierten Dihydridophenylsilan **206** durchgeführt. Bei intramolekularem Reaktionsverlauf sollte es ausschließlich zur Bildung des Silylkations **196** und bei Wechselwirkung mit einem externen Benzolmolekül zur Bildung des Diphenylsilylkations **185** kommen (**Schema 80**, siehe auch **Schema 77**).



Schema 80 Möglicher Reaktionsverlauf der Hydridtransferreaktion ausgehend vom Silan **206** in Benzol bei Raumtemperatur.

Das Diastereomerengemisch des Dihydridophenylsilans **206** wurde durch Umsetzung des terphenylsubstituierten Dichlorsilans **97** mit einem Äquivalent Phenyllithium **120** und anschließender Reduktion des Diastereomerengemischs des Silylchlorids **207** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether dargestellt (siehe auch **5.3.8.3**). Silylchlorid **207** liegt als Gemisch dreier diastereomerer Verbindungen vor. Die ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen liegen bei $\delta^{29}\text{Si} = -14.5, -13.7, -13.5$ ppm.

Die Diastereomere des Dihydridophenylsilans *s-cis*-**206** und *s-trans*-**206** können spektroskopisch unterschieden werden. In der **Abbildung 77** ist das ^1H NMR-Spektrum der Diastereomere des Silans **206** gezeigt. Das Diastereomerengemisch liegt im Verhältnis D I : D II = 44.4 % : 55.6 % vor. Die Signale der H-Atome am Siliciumatom des Diastereomeren I ($^1J_{\text{H,Si}} = 203.2$ Hz) sind diastereotop und führen somit zu zwei getrennten Signalen im ^1H NMR-Spektrum der Verbindung **206**. Sie spalten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz zu einem Dublettsignal auf. Für das Diastereomer II ergibt sich für die SiH_2 -Einheit ein Singulettsignal im ^1H NMR-Spektrum mit einer direkten Kopplung zum Siliciumatom von $^1J_{\text{H,Si}} = 204.0$ Hz.

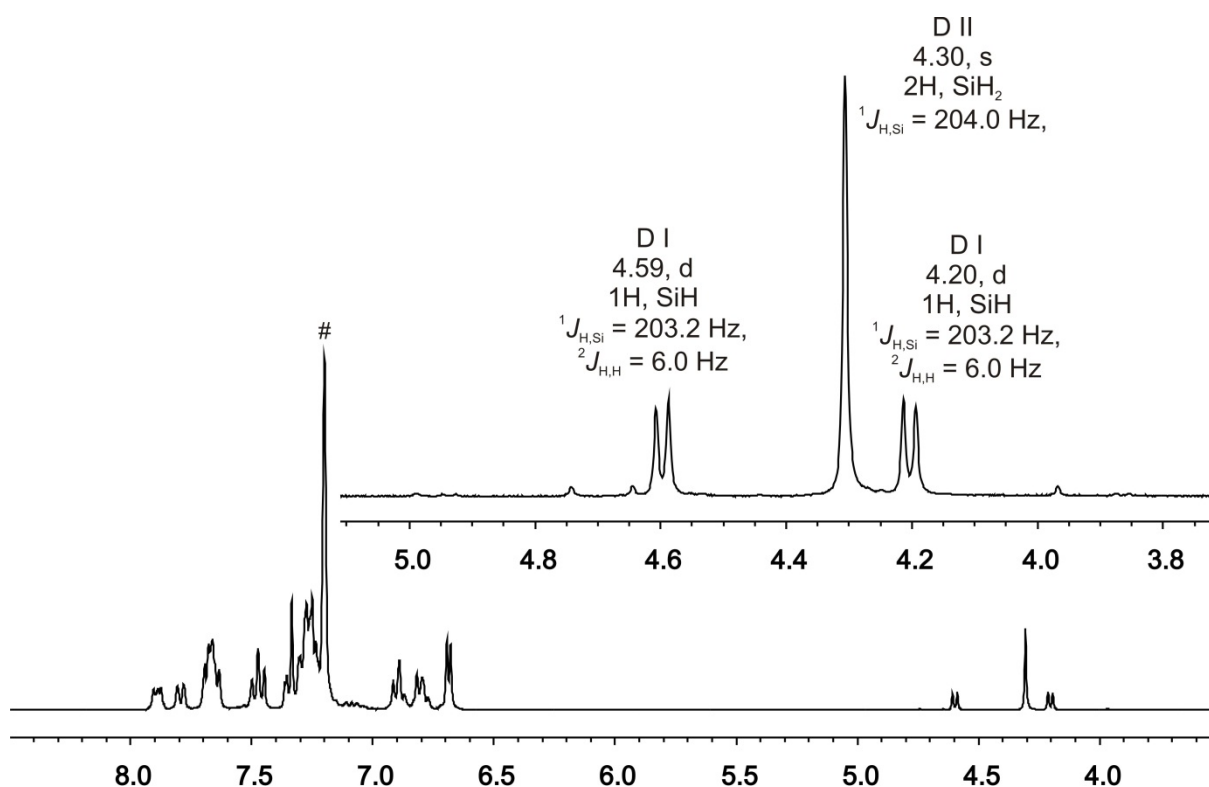
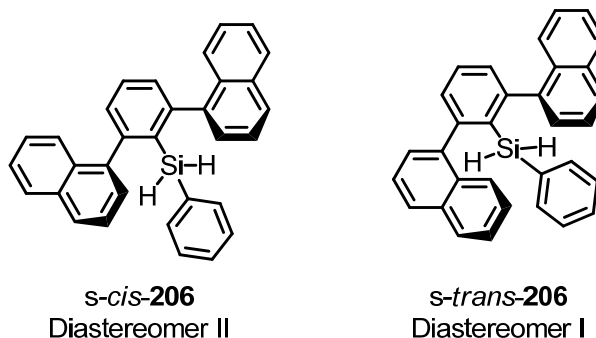


Abbildung 77 300 MHz ^1H NMR-Spektrum des Silans **206** im Bereich $\delta^1\text{H} = 8.5\text{-}3.5$; gemessen in C_6D_6 bei Raumtemperatur; #: $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.20$.



Die ^{29}Si NMR-chemischen Verschiebungen der Diastereomere liegen bei $\delta^{29}\text{Si} = -42.9$ ppm bzw. $\delta^{29}\text{Si} = -42.8$ ppm und somit im Bereich der Erwartungen.

Die Hydridtransferreaktion des Silans **206** wurde mit Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Benzol- D_6 durchgeführt. Dazu wurde die Reaktionsmischung für 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der unpolaren Phase bestätigte zwar die vollständige Umsetzung des Silans **206** wies allerdings eine Mischung aus Triphenylmethan (**49**) und Diphenylmethan (**172**) auf.

Auch die NMR-spektroskopische Untersuchung der ionischen Phase zeigte eine Mischung aus mehreren kationischen Siliciumverbindungen. Das ^{13}C NMR-Spektrum wies ein eher unerwartetes Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{13}\text{C} = 90.0$ ppm auf.

Das ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase der Hydridtransferreaktion des Silans **206** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wird im direkten Vergleich mit dem ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase nach einer Reaktion des Trihydridosilans **197** mit dem Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gezeigt (s.u., **Abbildung 78**).

Auffällig ist, dass die Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** zwar im Vergleich zum Dihydridophenylsilan **206** selektiver verläuft, allerdings nicht einheitlich. Denn in der **Abbildung 75** ist ebenfalls ein ^{29}Si NMR-Spektrum der ionischen Phase nach der Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** mit Tritylkation **48** in Benzol- D_6 gezeigt. Es weicht allerdings etwas von dem gezeigten Spektrum der **Abbildung 78** ab. Bei dem Signal $\delta^{29}\text{Si} = 40.7$ ppm handelt es sich um ein sehr breites Signal, sodass eine gewisse Dynamik des Silylkations vorzuliegen scheint. Ausser diesem Signal finden sich die anderen zwei Signale auch im Spektrum der ionischen Phase der Hydridtransferreaktion des Dihydridophenylsilans **206** wieder. Allerdings liegt ein doppelter Signalsatz vor, sodass möglicherweise Diastereomere der resultierenden Silylkationen vorliegen.

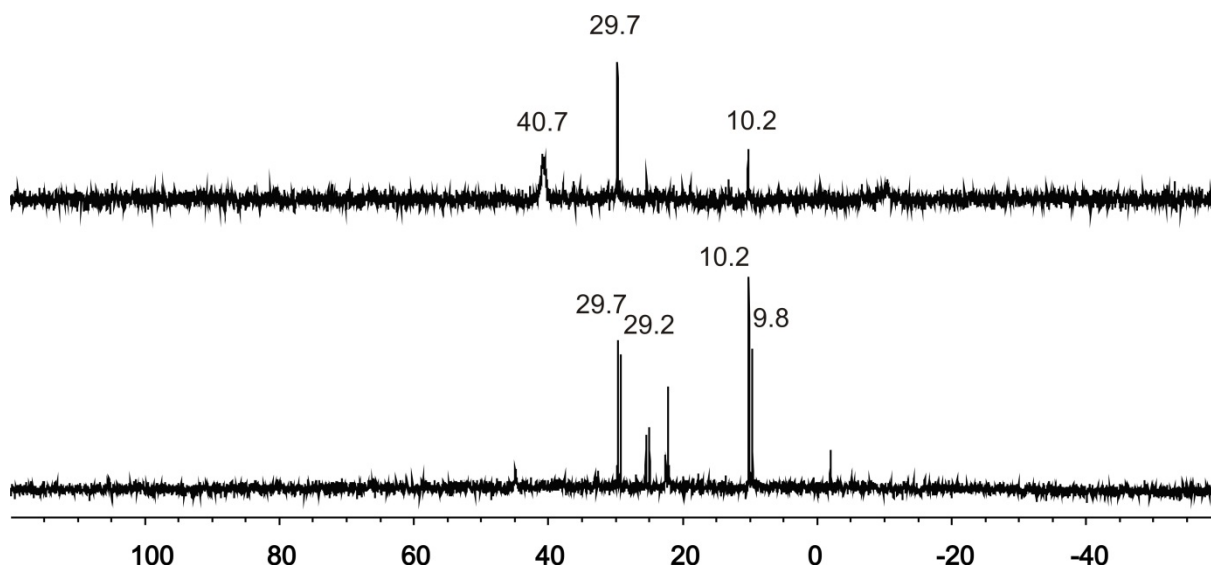
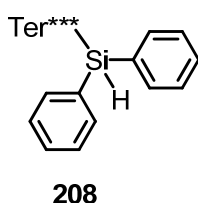


Abbildung 78 99 MHz $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der ionischen Phasen nach den Hydridtransferreaktionen des Trihydridosilans **197** (oben) und des Dihydridophenylsilans **206** (unten) im Bereich $\delta^{29}\text{Si} = 120\text{--}(-60)$ durch Umsetzung mit Tritylkation **48** in Benzol- D_6 bei Raumtemperatur; gemessen in C_6D_6 mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als externe Referenz.

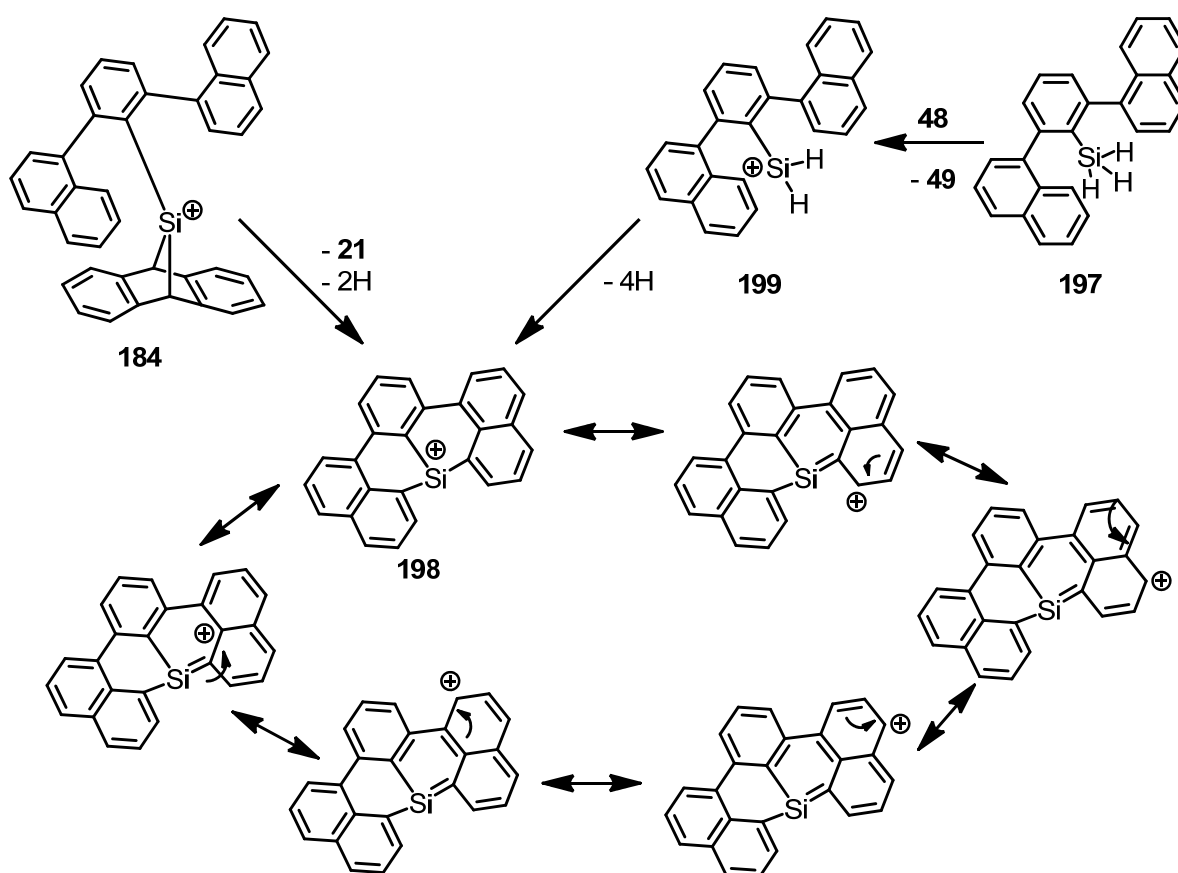
Die ersten Untersuchungen bzgl. der Hydridtransferreaktionen der Silane **206** und **197** zeigen überraschende Ergebnisse, wie die ausschließliche oder teilweise Bildung von Diphenylmethan (**172**). In diesem Zusammenhang interessant ist die Hydridtransferreaktion des terphenylsubstituierten Diphenylsilans (**208**) ($\delta^{29}\text{Si} = -24.7$ ppm). Nach der Hydridtransferreaktion unter Bildung von Triphenylmethan (**49**) und dem Diphenylsilylkation **185** besteht auch hier die Möglichkeit der intramolekularen Sila-Friedel-Crafts-Reaktion. Dadurch würden Protonen freigesetzt, die zur Protonierung des Triphenylmethans (**49**) und letztlich zur Bildung von Diphenylmethan (**172**) führen könnten.



Abschließend kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197** zum planaren Silylkation **198** führt. Die Hydridtransferreaktionen des Diphenylsilans **208** und auch des 7-Silanorborna-

diens **109** werden diesbezüglich zusätzliche Hinweise auf das Verhalten des Ter^{***}-Systems liefern.

Durch die erfolgreichen Synthesen zu den Ter^{***}-substituierten Silanen wurde eine neue Entwicklungslinie eröffnet. Die Hydridabstraktionsreaktion des Ter^{***}-Silans **197** und die intramolekulare konsekutive Chemie versprechen einen beispiellosen Zugang zum heterographenartigen Silylkation **198**. Ausserdem sollte die Fragmentierung des 7-Ter^{***}-7-Silanorbornadienylkations **184** und die sich anschließende doppelte Sila-Friedel-Crafts-Reaktion ebenfalls zum Silylkation **198** führen. Das Bis(α -naphthyl)phenyl-System hat hier also nicht nur die typische Funktion eines sterisch anspruchsvollen Substituenten zur kinetischen Stabilisierung, sondern durch die vorliegenden Wechselwirkungen des reaktiven kationischen Siliciumatoms mit den flankierenden α -Naphthylgruppen wird die eintretende Sila-Friedel-Crafts-Reaktion ermöglicht. Das **Schema 81** zeigt abschließend den möglichen präparativen Zugang sowie die mesomeren Grenzstrukturen des chinoiden Systems des Silylkations **198** auf.



Schema 81 Möglicher Zugang zum Silylkation **198** und mesomere Grenzstrukturen.

3.5 Übersicht der Kristallstrukturen verschiedener terphenylsubstituierter Silane

3.5.1 Kristallstruktur des Ter*dichlorsilans **36**

Das Dichlorsilan **36** kristallisiert aus *n*-Hexan triklin in der Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum *ipso*-Kohlenstoffatom beträgt $r(\text{SiC}) = 187.73(17)$ pm und entspricht damit der Standardbindungs­länge ($r(\text{SiC}) = 187$ pm)^[69]. Die Bindungslängen zu den Chloratomen liegen ebenfalls im erwarteten Bereich mit $r(\text{SiCl}) = 203.74(7)$ - $203.88(8)$ pm und die Bindungswinkel betragen $\alpha(\text{CSiCl}) = 111.81(6)$ - $113.49(6)^\circ$ bzw. $\alpha(\text{ClSiCl}) = 107.65(3)^\circ$. Die Molekülstruktur des Ter*dichlorsilans ist in der **Abbildung 79** dargestellt.

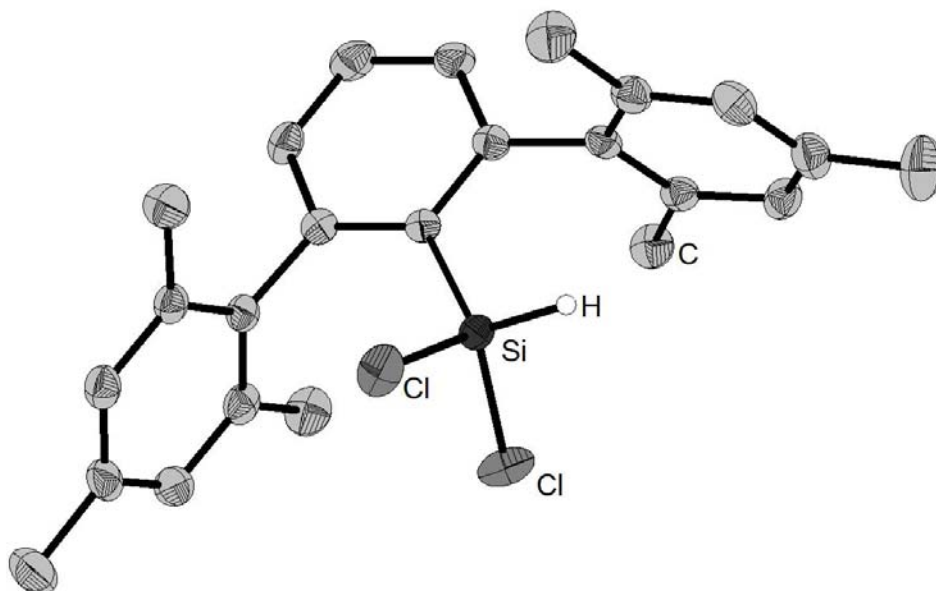


Abbildung 79 Molekülstruktur der Verbindung **36** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das H-Atom am Siliciumatom nicht dargestellt.

3.5.2 Kristallstruktur des Ter**chlorsilans **104**

Vom anthracenylsubstituierten Chlorsilan **104** konnten farblose Kristalle aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten werden, die zur Bestimmung der Kristallstruktur geeignet waren. Die **Abbildung 80** zeigt die Molekülstruktur des Chlorsilans **104**. Es kristallisiert als Toluol-Solvat $[(\text{SiClH}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_{15}\text{H}_{23})_2)(\text{C}_{14}\text{H}_{11})) \cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8]$ triklin in der

Raumgruppe P2-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Dabei wurde eine Fehlordnung (10 %) der SiClH-Einheit festgestellt, die zum Teil als SiCl₂-Einheit vorliegt. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum C-Atom des Ter^{**}-Substituenten beträgt $r(\text{SiC}) = 188.90(17)$ pm, zum C-Atom des Anthracenylrestes $r(\text{SiC}) = 190.92(17)$ pm und zum Chloratom $r(\text{SiCl}) = 205.90(8)$ pm. Die Bindungslängen liegen zwar im typischen Bereich sind aber mit zunehmendem sterischen Anspruch des Substituenten etwas verlängert.^[69] Der Bindungswinkel des Ter^{**}-Substituenten zum Anthracenylrest beträgt $\alpha(\text{CSiC}) = 111.99(7)^\circ$ und ist im Vergleich zum Tetraederwinkel etwas aufgeweitet.

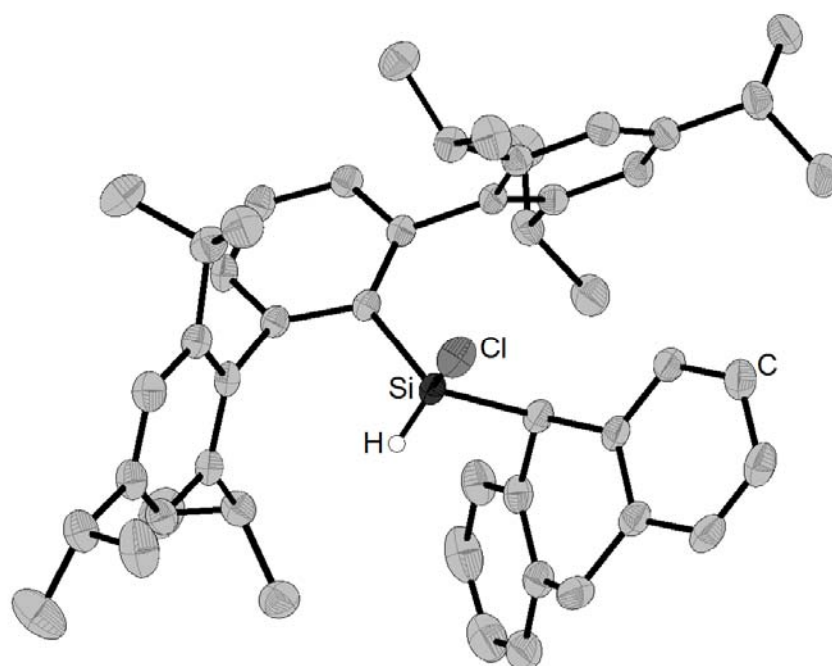


Abbildung 80 Molekülstruktur des Chlorsilans **104** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das Si-H nicht dargestellt.

3.5.3 Kristallstruktur des Diphenylhydridosilans **118**

Wie die Molekülstruktur des Diphenylhydridosilans **118** der **Abbildung 81** zeigt, liegen die Bindungslängen ($r(\text{SiC}^{\text{Phenyl}}) = 186.68(19)$ - $187.09(19)$ pm) des Silans im typischen Bereich. und die Bindungswinkel mit $\alpha(\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{SiC}^{\text{Phenyl}}) = 108.68(8)^\circ$ sind verglichen zum idealen Tetraederwinkel leicht aufgeweitet. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum Ter^{*}-Substituenten beträgt $r(\text{SiC}) = 190.44(18)$ pm und ist damit etwas vergrößert^[69], ebenso wie die Bindungswinkel des Ter^{*}-Substituenten zu den

Phenylgruppen mit $\alpha(\text{C}^{\text{Phenyl}}\text{SiC}^{\text{Ter}^*}) = 111.57(8)\text{--}118.80(7)^\circ$. Das Silan **181** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ aus Toluol aus ($Z = 4$). Es liegt allerdings eine Fehlordnung (5 %) des Siliciumatoms vor.

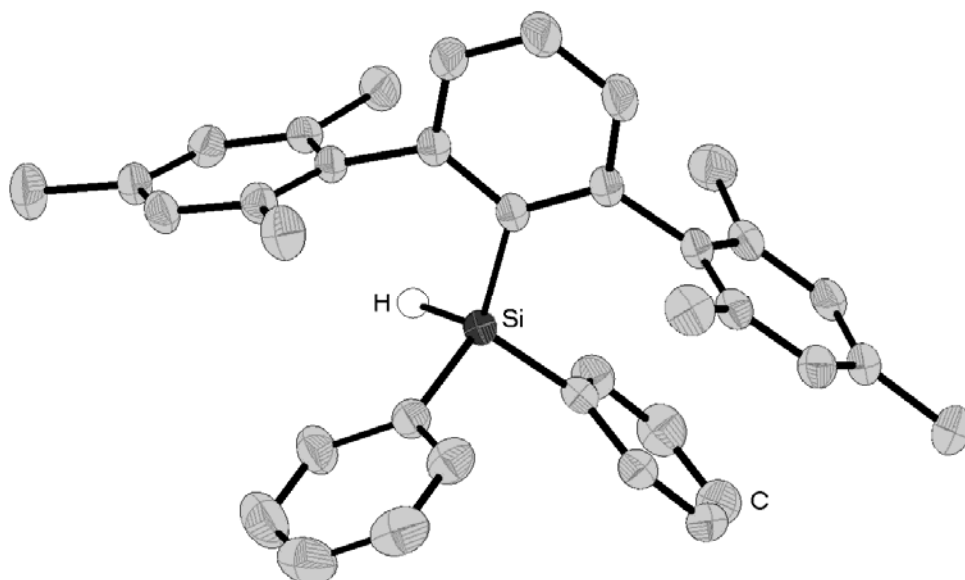


Abbildung 81 Molekülstruktur des Diphenylsilans **118** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das Si-H nicht dargestellt.

3.5.4 Kristallstruktur des Ter*methylphenylsilans **141**

Das Ter*methylphenylsilan **141** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die nachfolgende **Abbildung 82** zeigt die Molekülstruktur des Silans **141**. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum C-Atom der Methylgruppe beträgt $r(\text{SiC}) = 185.44(16)$ pm, zum C-Atom der Phenylgruppe $r(\text{SiC}) = 187.38(14)$ pm und zum *ipso*-C-Atom des Ter*-Substituenten $r(\text{SiC}) = 189.67(12)$ pm. Die Standardbindungslänge Si-C beträgt $187 \text{ pm}^{[69]}$, sodass alle Bindungslängen im typischen Bereich liegen und mit zunehmendem sterischen Anspruch des Substituenten etwas verlängert sind. Der Bindungswinkel der Methylgruppe zum Phenylsubstituenten beträgt $\alpha(\text{CSiC}) = 109.60(7)^\circ$ bzw. zum Ter*-Substituenten $\alpha(\text{CSiC}) = 113.81(7)^\circ$. Die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome des Phenyl- und des Ter*-Substituenten bilden mit dem Siliciumatom einen Winkel von $\alpha(\text{CSiC}) = 112.89(6)^\circ$.

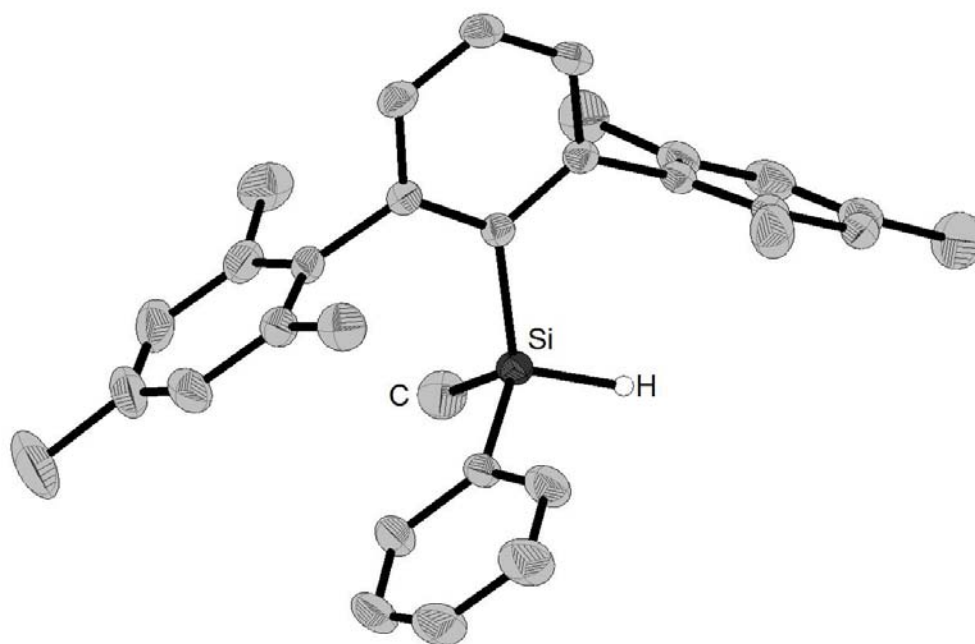


Abbildung 82 Molekülstruktur der Verbindung 141 im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf das Si-H nicht dargestellt.

3.5.5 Kristallstrukturen der Dihydridophenylsilane 125 und 169

Das Ter*silan **125** kristallisiert aus Toluol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur des Ter*silans **125** ist in der **Abbildung 83** dargestellt. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Ter*-Substituenten beträgt $r(\text{SiC}) = 189.30(13)$ pm und die zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten $r(\text{SiC}) = 186.47(16)$ pm. Die Bindungslängen liegen somit im typischen Bereich der Standardbindungslänge.^[69] Der Bindungswinkel zwischen dem Ter*-Substituenten und der Phenyleinheit beträgt $\alpha(\text{CSiC}) = 113.62(6)^\circ$ und ist damit im Vergleich zum Tetraederwinkel leicht aufgeweitet.

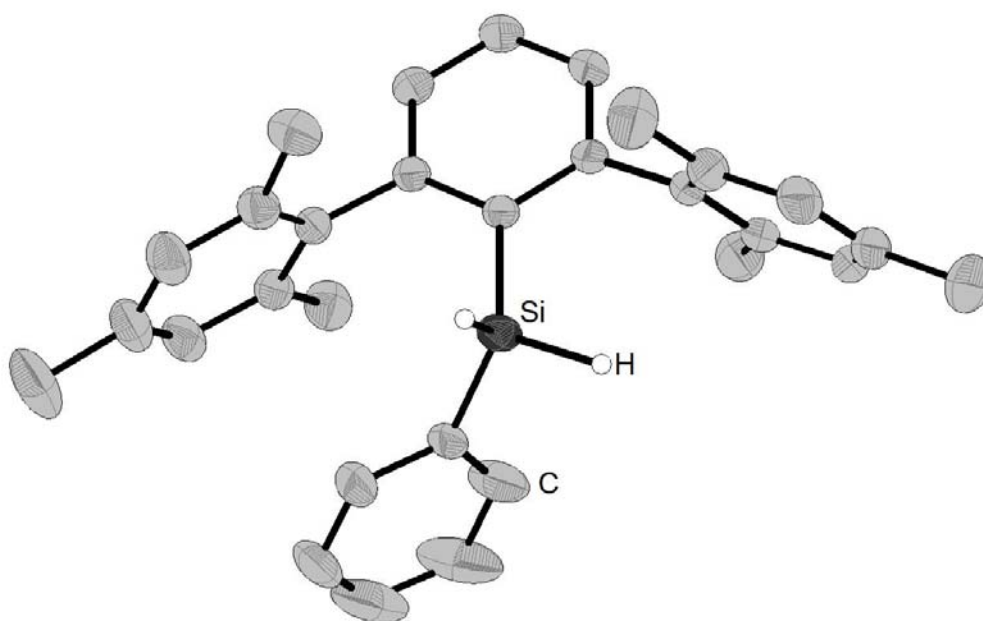


Abbildung 83 Molekülstruktur des Dihydridosilans **125** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf die Si-H-Atome nicht dargestellt.

Das analoge Ter**silan **169** kristallisiert, wie auch das Ter*dihydridosilan **125**, aus Toluol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die entsprechende Molekülstruktur des Ter**silans ist in der **Abbildung 84** dargestellt. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Ter**-Substituenten beträgt $r(\text{SiC}) = 188.77(9)$ pm und die zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylsubstituenten $r(\text{SiC}) = 186.59(11)$ pm. Die Bindungslängen liegen damit im erwarteten Bereich^[69] und stimmen nahezu mit den Bindungslängen des analogen Ter*silans überein. Der Bindungswinkel zwischen dem Ter**-Substituenten, dem Siliciumatom und der Phenyleinheit beträgt $\alpha(\text{CSiC}) = 116.64(4)^\circ$ und ist durch den sterisch anspruchsvolleren Ter**-Substituenten etwas aufgeweitet.

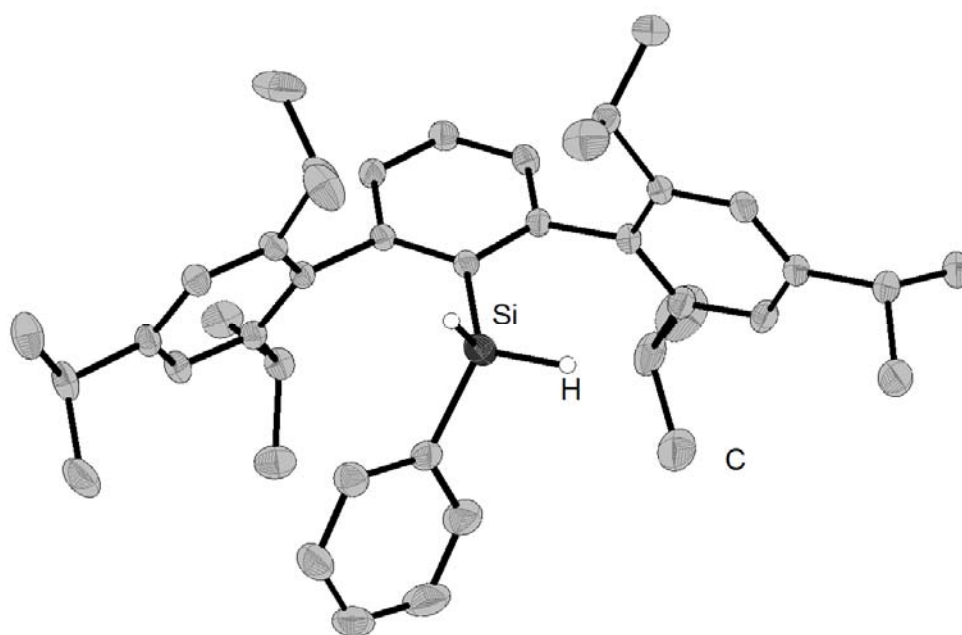
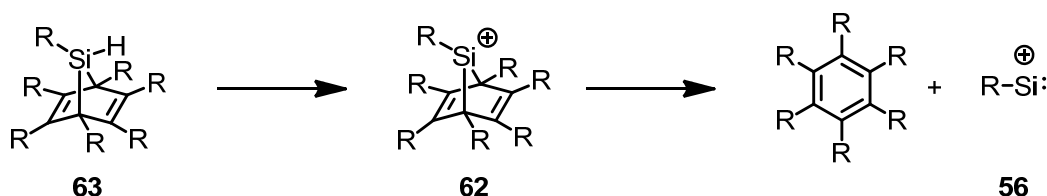


Abbildung 84 Molekülstruktur der Verbindung 169 im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome bis auf die SiH_2 -Einheit nicht dargestellt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war durch Ionisierung von 7-Hydrido-7-silanorbornadienen (**63**) zu den 7-Silanorbornadienylkationen (**62**) einen Zugang zu den schwer zu fassenden Silyliumylidenen (**56**) zu eröffnen (**Schema 82**).

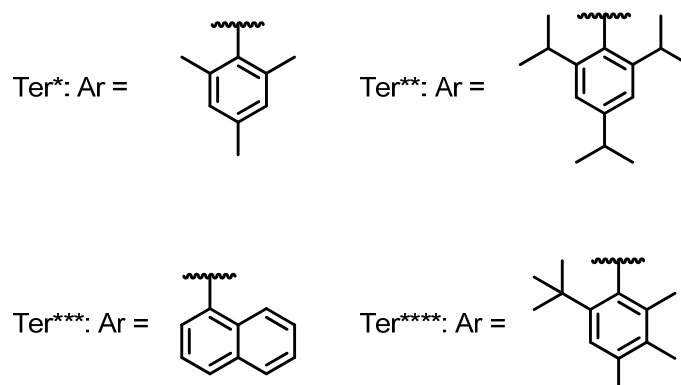


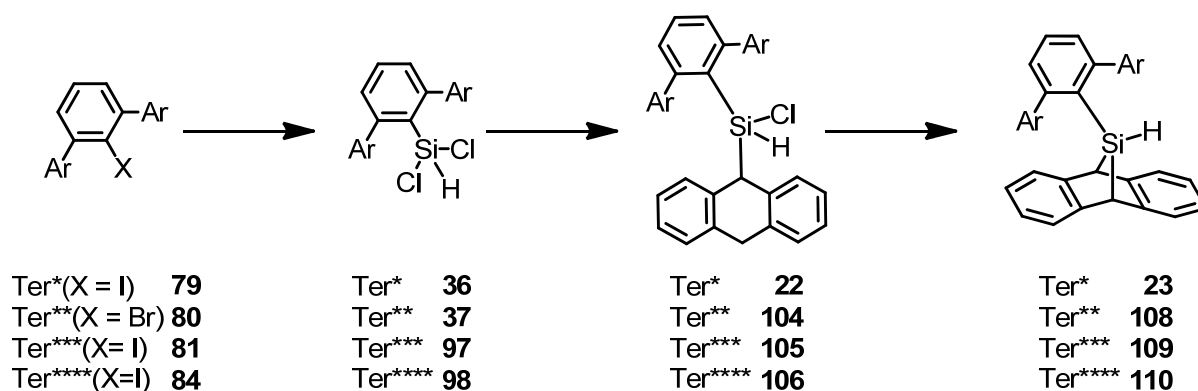
Schema 82 Synthesestrategie zur Generierung von Silyliumylidenen.

Beispiele aus der jüngsten Literatur sowie quantenmechanische Berechnungen zeigten, dass das Terphenylsystem in besonderem Maße zur Stabilisierung niederkoordinierter Siliciumverbindungen geeignet ist.^[29, 30, 33, 36, 37, 46, 52, 53, 62] Vornehmliches Ziel war die Synthese terphenylsubstituierter 7-Hydrido-7-silanorbornadiene als Vorstufen für terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadienylkationen. Diese sollten durch reduktive Eliminierung zu den terphenylsubstituierten Silyliumylidenen umgesetzt werden.

4.1 Synthese der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene

Die vier terphenylsubstituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiene (**23**, **108-110**) wurden ausgehend von den Terphenylhalogeniden (**79-81**, **84**) über drei Stufen synthetisiert (Schema 83).





Schema 83 Übersicht über die Darstellung der verschiedenen 7-Hydrido-7-silanorbornadiene.

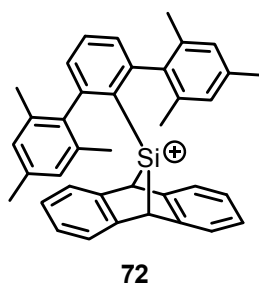
Alle synthetisierten 7-Silanorbornadiene weisen die charakteristische Entschirmung des Siliciumatoms im ^{29}Si NMR-Spektrum auf. Zudem konnten anhand der Kristallstruktur des 7-Silanorbornadiens **108** die strukturellen Besonderheiten, wie die verlängerten Si-C(Brückenkopf)-Bindungslängen und der spitze C-Si-C-Winkel, der 7-Silanorbornadiene aufgezeigt werden.^[5]

4.2 Hydridtransferversuche und Folgereaktionen

Hydridtransferversuche wurden an den Ter*- bzw. Ter**-substituierten 7-Silanorbornadienen (**23** bzw. **108**) sowie an weiteren sterisch weniger anspruchsvollen terphenylsubstituierten Silanen (Dihydrido-, Trihydrido-) durchgeführt.

4.2.1 Ergebnisse des Ter*-Systems

Im Falle des Ter*-substituierten 7-Silanorbornadiens **23** erfolgte der Hydridtransfer unter Verwendung des Tritylsalzes ($\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$). Dabei konnte das erste 7-Silanorbornadienylkation **72** isoliert und vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Auffällig ist eine für freie Silylkationen ungewöhnliche ^{29}Si NMR-Resonanz bei relativ hohem Feld ($\delta^{29}\text{Si} = 1.3 \text{ ppm}$). Diese ist auf die besondere Bindungssituation im 7-Silanorbornadienylsystem sowie auf die zusätzliche intramolekulare π -Koordination des kationischen Siliciumatoms mit den flankierenden Mesitylsubstituenten des Terphenylsystems zurückzuführen.^[46, 52, 53, 60, 61]



Durch Versetzen der ionischen Phase des 7-Silanorbornadienylkations **72** mit Acetonitril konnte das entsprechende Ter*-substituierte Nitriliumion **112** als Addukt erhalten werden. Es konnte als Hexafluorbenzol-Solvat **112**[B(C₆F₅)₄] $\cdot$ 2C₆F₆ kristallisiert werden (**Abbildung 85**).

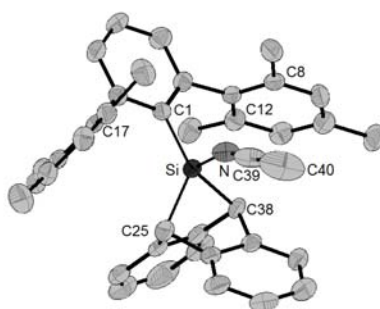
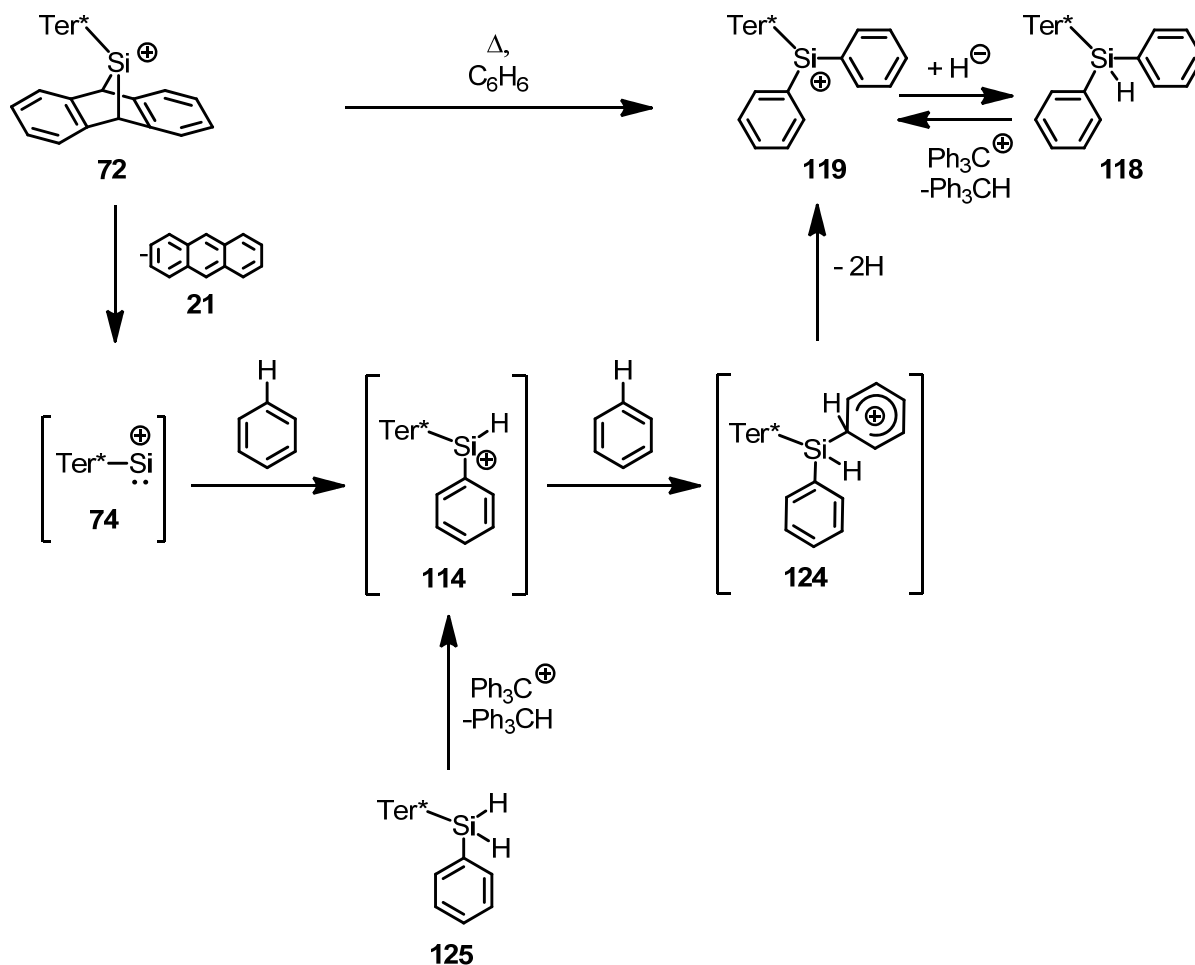


Abbildung 85 Molekülstruktur des Nitriliumions **112** im Kristall. Ellipsoiddarstellung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die thermische Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Benzol führte zur Isolierung des terphenylsubstituierten Diphenylsilylkations **119** als einzigem Produkt. Die Charakterisierung des Silyliumions **119** durch NMR-Spektroskopie wurde durch Überführung in das neutrale Silan **118** mittels Reduktion mit Tri(*n*-butyl)zinnhydrid abgesichert.^[75] Der Bildungsmechanismus des Silylkations **119** (**Schema 84**) beinhaltet die intermediäre Bildung des terphenylsubstituierten Silyliumylidens **74** aus dem 7-Silanorbornadienylkation **72**. Trotz der Verwendung des kinetisch und thermodynamisch stabilisierenden Terphenylsubstituenten kommt es auf Grund der hohen Reaktivität des Silyliumylidens **74** zur formalen Insertion in eine C-H-Bindung des Lösungsmittels Benzol (oder Toluol). Das gebildete reaktive H-substituierte Silylkation **114** stabilisiert sich dabei über die Bildung des

Areniumions **124**. Daraus resultiert abschließend das Ter*-substituierte Diphenylsilylkation **119**. Gestützt wird der vorgeschlagene Mechanismus durch die Hydridtransferreaktion des Dihydridophenylsilans **125**, die ebenfalls zur Bildung des Diphenylsilylkations **119** führt. Zudem wurde das Silan **118** auf unabhängigem Weg synthetisiert und durch Hydridtransferreaktion selektiv in das Diphenylsilylkation **119** überführt (siehe **Schema 84**).

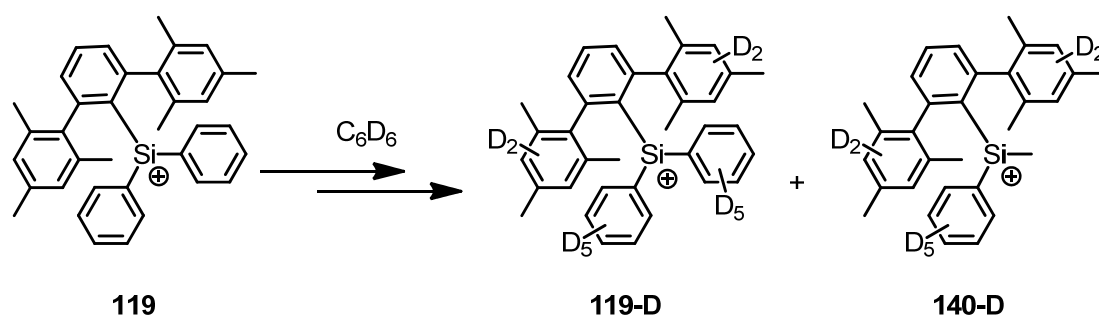


Schema 84 Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Diphenylsilylkations **119**.

Die Verwendung verschiedener Abfangreagenzien zum direkten Nachweis des Silyliumylidens **74** lieferte kein eindeutiges Ergebnis. Auf Grund der hohen Reaktivität des 7-Silanornbadienylkations **72** reagierte es selbst mit den Abfangreagenzien und es resultierte eine Mischung mehrerer nicht zu identifizierender kationischer Siliciumverbindungen. Abfangreaktionen unter Verwendung N-heterocyclischer Carbene sind vielversprechend und erste Versuche zeigen bereits höhere Selektivität und werden derzeit weiter untersucht.

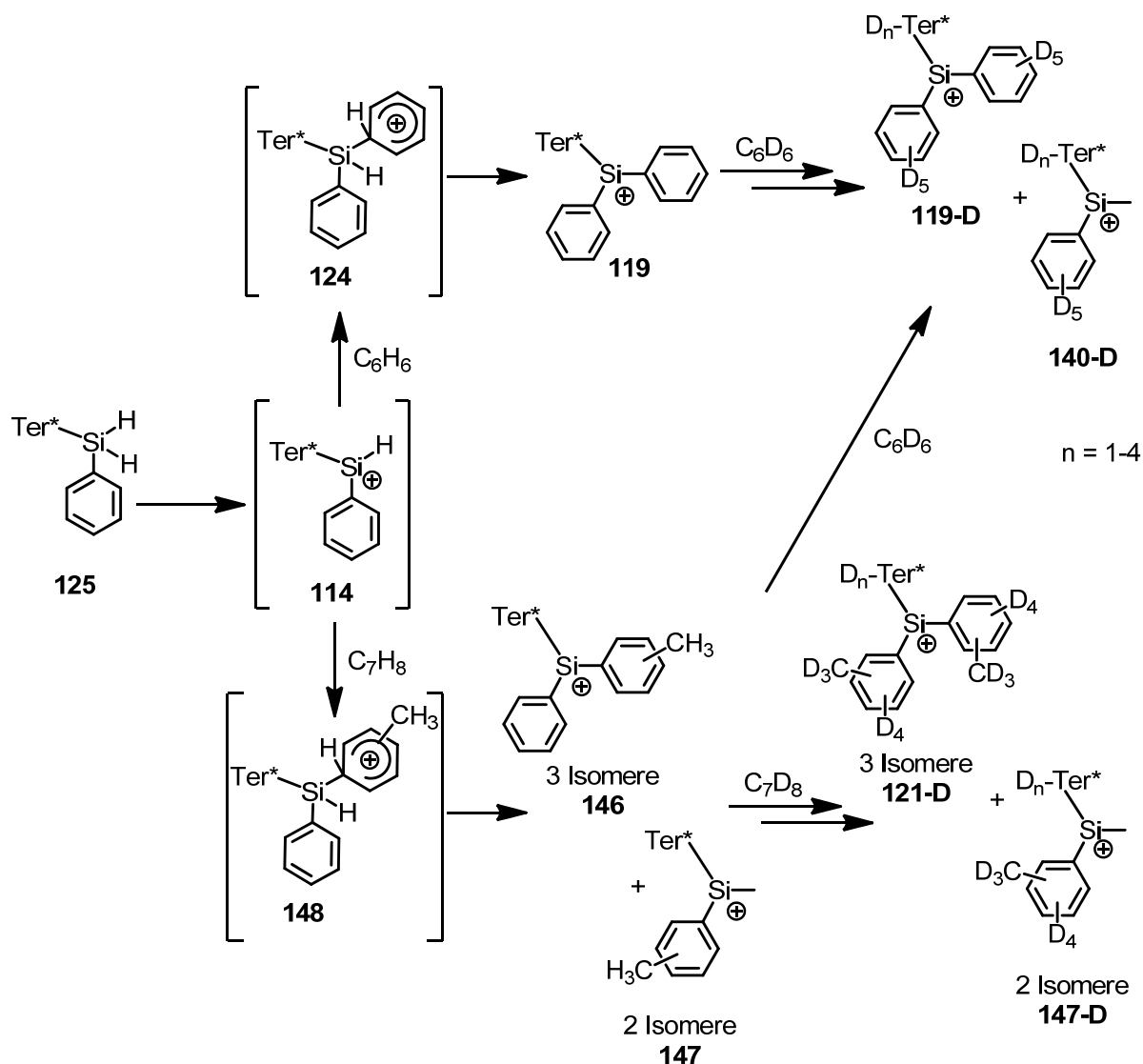
4.2.2 Austauschreaktionen des Diphenylsilylkations

Durch Lagerung des Diphenylsilylkations **119** in Benzol- D_6 konnten unerwartete Austauschreaktionen beobachtet werden (siehe **Schema 85**). Durch die hohe Konzentration des umgebenden Lösungsmittels Benzol- D_6 tauschten die C_6H_5 -Gruppen des Silylkations **119** gegen die C_6D_5 -Gruppen des Benzols- D_6 aus. Neben diesem dynamischen Verhalten des Diphenylsilylkations **119** wurde zudem eine Phenylgruppe gegen eine Methylgruppe ersetzt. Es liegt nahe, dass die Methylgruppe aus dem Terphenylsystem stammt, allerdings konnten keine entsprechenden Abbauprodukte identifiziert werden, die diese Annahme bestätigen.



Schema 85 Austauschreaktionen des Diphenylsilylkations **119** durch Lagerung in C_6D_6 .

Da diese Austauschreaktionen für entsprechende dialkylsubstituierte Ter*-substituierte Silylkationen^[52] nicht bekannt sind, wurden diese Umlagerungen eingehender untersucht. Dazu wurden Hydridtransferversuche des Dihydridophenylsilans **125** in Benzol sowie in Toluol durchgeführt. Die Ergebnisse der Hydridtransferreaktion des Ter*silans **125** in Benzol korrelieren mit den bereits beschriebenen Beobachtungen (siehe **Schema 84** und **Schema 85**). Die spektroskopischen Daten der Hydridtransferreaktion des Ter*silans **125** in Toluol lassen neben dem Austausch einer Phenylgruppe gegen einen Methylrest der isomeren Verbindungen den sukzessiven Austausch elektronenreicher ($C_6H_4-CH_3$ -) gegen elektronenärmere (C_6H_6 - bzw. C_6D_6 -) Arylreste erkennen. Die Ergebnisse sind im **Schema 86** zusammengefasst.



Schema 86 Ionisierung des Silans **125** in Benzol bzw. Toluol und anschließende Lagerung in deuterierten Lösungsmitteln.

Interessanterweise führt die Hydridtransferreaktion des Ter^* -substituierten Methylphenylsilans (**141**) neben der Bildung des Ter^* methylphenylsilylkations (**140**) auch zur Bildung des Ter^* dimethylsilylkations (**52**).

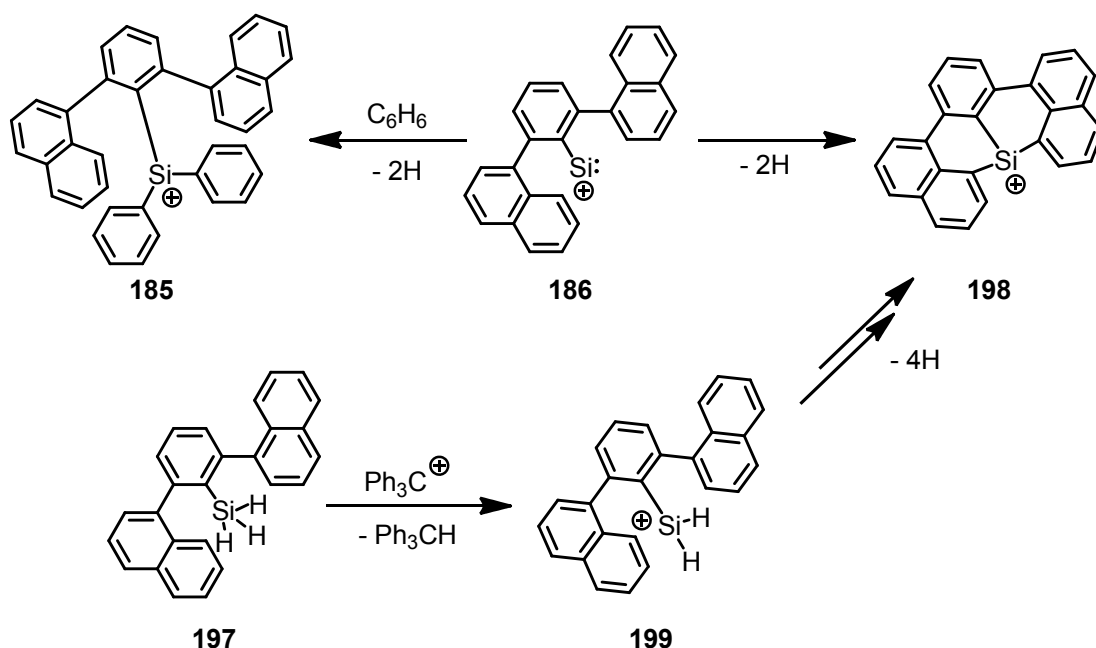
4.2.3 Ergebnisse der Hydridtransferreaktionen des Ter^{**} -Systems

Die Hydridtransferversuche des Ter^{**} -substituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **108** führten nicht zur Isolierung des entsprechenden 7-Silanorbornadienylkations (**156**). Der Nachweis von Triphenylmethan bestätigt eine Hydridübertragung. Das gebildete 7-Silanorbornadienylkation **156** ist jedoch zu instabil und zerfällt während der langsam ablaufenden Hydridtransferreaktion. Da die

Einführung einer Allylgruppe in das Ter^{**}-System nicht möglich war, wurden die sterisch weniger anspruchsvollen Diarylcarbeniumionen (**159** bzw. **161**) als Hydridtransferagenzien in Kombination mit dem wenig nucleophilen [B(C₆F₅)₄]-Anion eingesetzt.^[42, 45, 46] Gegenüber dem Triphenylmethylium sind die Diarylcarbeniumionen sterisch weniger anspruchsvoll und erlauben daher einen schnellen Hydridtransfer. Beim Ter^{**}-substituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadien (**108**) sowie auch bei den sterisch weniger anspruchsvollen Silanen, dem Dihydridophenylsilan **169** und dem Trihydridophenylsilan **170**, verliefen die Hydridtransferreaktionen jedoch nicht selektiv.

4.2.4 Ergebnisse der Hydridtransferreaktionen des Ter^{***}-Systems

Im Hinblick auf die Ergebnisse des Ter^{*}-Systems ist das Ter^{***}-System besonders interessant (siehe **Schema 87**).

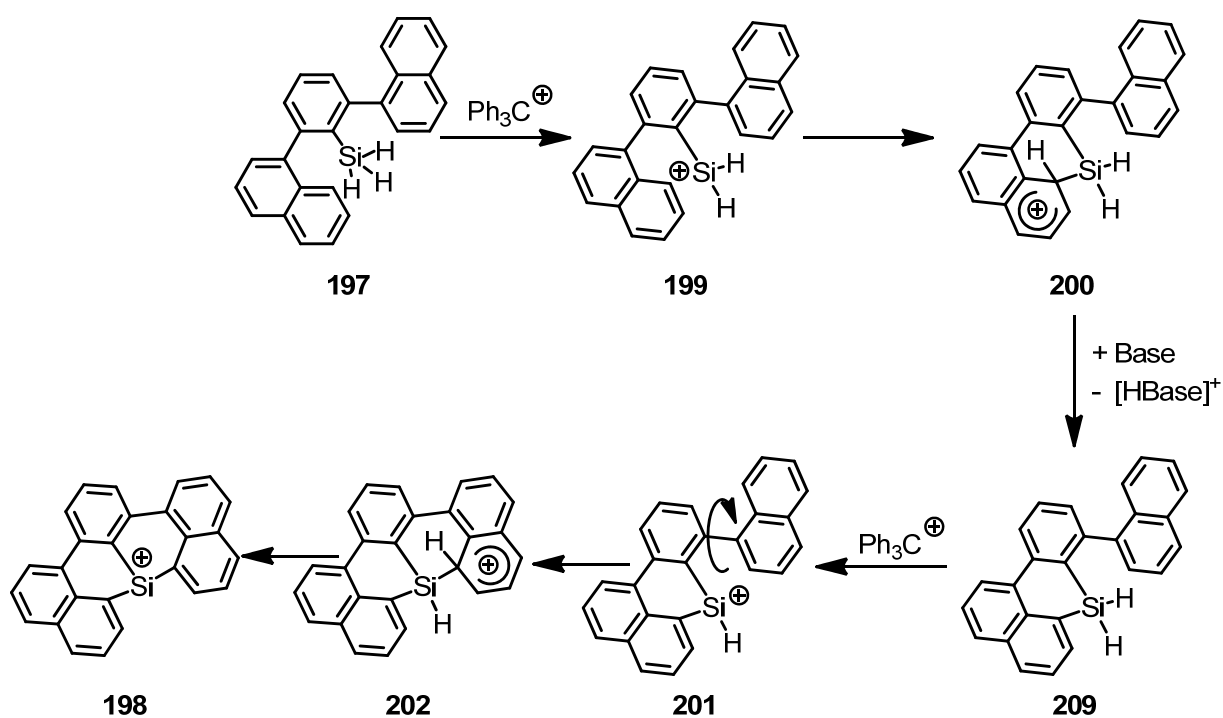


Schema 87 Mögliche Reaktionswege des Silyliumylidens **186** zur inter- bzw. intramolekularen Stabilisierung sowie der mögliche Zugang zum Silylkation **198** durch Hydridtransferreaktion des Trihydridosilans **197**.

Anders als beim Ter^{*}-System besteht für das Ter^{***}-substituierte Silyliumyliden **186** neben der Reaktion mit dem umgebenden Lösungsmittel Benzol zum Ter^{*}-substituierten Diphenylsilylkation auch die Möglichkeit einer zweifachen Sila-Friedel-

Crafts-Reaktion zum voraussichtlich nahezu planaren Ter^{***}silylkation **198**. Auf der Basis der Ergebnisse für das Ter^{**}-System sollte der Zugang zum Silylkation **198** zudem über das Ter^{***}-substituierte Trihydridosilan **197** möglich sein (siehe **Schema 87**).

Ionisierungsversuche des Ter^{***}-substituierten 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **109** bieten ein großes Potential und sind auf dem Weg. Erste Hydridtransferversuche des Ter^{***}silans **197** in Benzol und auch in Toluol wurden bereits durchgeführt. Zwar verlaufen die Reaktionen selektiver als beim Ter^{**}-System, allerdings konnte das Hauptprodukt bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Eine vielversprechende Option zur Optimierung der Hydridtransferreaktionen des Ter^{***}silans **197** ist die Verwendung einer sterisch gehinderten Base oder eines Protonenschwamms. Durch das Abfangen des entstehenden Protons gelingt möglicherweise die Isolierung des Silafluorens **209**. Durch eine sich anschließende Hydridtransferreaktion des Silafluorens **209** sollte der selektive Zugang zum Silylkation **198** ermöglicht werden (**Schema 88**).



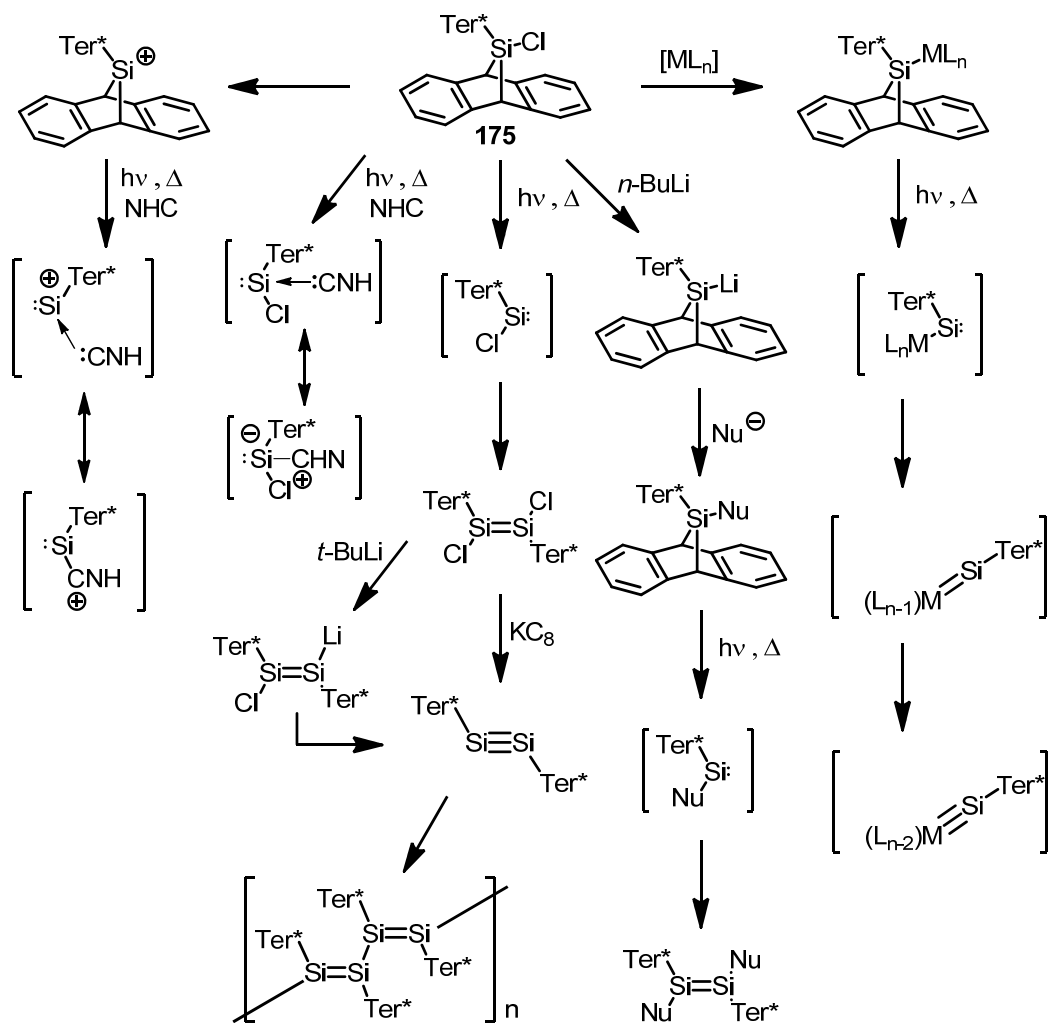
Schema 88 Darstellung des Silylkations **198** durch zwei aufeinanderfolgende Hydridtransferreaktionen ausgehend vom Trihydridosilan **197**.

4.2.5 Ter****-System

Hydridtransferversuche für das Ter****-System stehen noch aus. Mit der erfolgreichen Synthese des entsprechenden 7-Hydrido-7-silanorbornadiens **110** sowie des entsprechenden Trihydridosilans **210** sind aber die ersten wichtigen Schritte gemacht. Besonders interessant ist, ob sich dieses System analog dem Ter*-System verhält und ob möglicherweise anstatt der Übertragung einer Methylgruppe auch die Übertragung einer *tert*-Butylgruppe der flankierenden mebp-Substituenten des Ter****-Systems beobachtet werden kann.

4.3 Funktionalisierte 7-Silanorbornadiene als Silylenquelle

Die terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene sind auch im Hinblick ihrer Nutzung als Silylenquelle interessant.^[4, 7, 9, 10, 11, 17] Durch die besonderen Eigenschaften der Terphenylsubstituenten sind die zu generierenden Silylene möglicherweise bei tieferen Temperaturen persistent oder dimerisieren zu den entsprechenden Disilenen. Als besonders interessante Silylenquellen erscheinen die 7-Silanorbornadiene mit den sterisch sehr anspruchsvollen Ter**- bzw. Ter****-Substituenten, die selektiv aus der Dehydrochlorierung der jeweiligen Chlorsilane dargestellt werden können. Die Substitution des H-Atoms im Falle der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene ermöglicht weitere Derivatisierungen und neue Reaktionsmöglichkeiten. Durch die erfolgreiche Synthese des funktionalisierten 7-Ter*-7-Chlor-7-silanorbornadiens **175** ist es bereits gelungen, ein vielversprechendes Precursormolekül als Silylenquelle zu synthetisieren. Das **Schema 89** zeigt an diesem funktionalisierten 7-Silanorbornadien abschließend das hohe Synthesepotential dieser Verbindungen und die sich ergebende beeindruckende Folgechemie.



Schema 89 Mögliche Folgechemie der terphenylsubstituierten 7-Silanorbornadiene hier gezeigt am Beispiel des 7-Chlor-7-silanorbornadiens 175.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthesen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter inerten Bedingungen nach Schlenktechnik durchgeführt. Dazu wurden alle Glasgeräte und Apparaturen zuvor bei 120 °C im Trockenschrank gelagert und heiß evakuiert. Hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Stoffe wurden nach der Synthese in der Regel in der Glovebox aufbewahrt und dort abgewogen. Als Inertgas wurde über eine Phosphorpentoxidsäule (Siccapent® der Firma Merck) getrocknetes Argon 5.0 verwendet. Für die Kationenpräparationen am großen Doppelrechen, die Umlaufdestillen zum Trocknen der Lösungsmittel und für die Glovebox wurde als Inertgas Stickstoff 5.0 verwendet, welches ebenfalls über eine vorgeschaltete Phosphorpentoxidsäule getrocknet wurde.

5.1.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel Benzol, Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden unter Inertgas über Natrium getrocknet und vor der Verwendung zum Sieden erhitzt und frisch abdestilliert. Das Tetrahydrofuran wurde zudem in einer Umlaufdestille über Kaliumhydroxid vorgetrocknet.

Die Lösungsmittel Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff wurden zum Trocknen über Calciumhydrid gelagert und vor der Verwendung frisch abdestilliert.

Lösungsmittel für säulenchromatographische Aufreinigungen wurden zuvor am Rotationsverdampfer destilliert.

Deuteriertes Chloroform-D₁ wurde zum Trocknen über Calciumhydrid gelagert und abkondensiert. Das Benzol-D₆ sowie das Toluol-D₈ wurden über Natrium getrocknet und abkondensiert. Die getrockneten, deuterierten Lösungsmittel wurden unter inerten Bedingungen und über Molsieb 4 Å in einem Schlenkkolben mit Teflonhahn, also ohne Verwendung von Schliff Fett, aufbewahrt.

Chlorbenzol-D₅ wurde unter Verwendung von Molsieb 4 Å getrocknet und gleichzeitig darüber gelagert.

Die für die Kationenpräparation verwendeten deuterierten Lösungsmittel (Benzol-D₆, Toluol-D₈) wurden direkt am großen Doppelrechen über Natrium getrocknet, entgast

und gelagert. Vor jeder Verwendung wurden die Lösemittel nochmals entgast, bevor sie im Hochvakuum überkondensiert wurden.

5.1.2 Chemikalien

n-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) wurde bei 5 °C gelagert und nach längerer Lagerung vor der Verwendung mit NaOH gegen Methylrot titriert (Methode nach Gilman).^[79] Trichlorsilan wurde über Calciumhydrid gelagert und vor der Verwendung frisch abdestilliert. Tetrachlorsilan wurde direkt eingesetzt. Das zur Synthese des Terphenylhalogenids **84** eingesetzte mebp-Bromid (**211**) war im Arbeitskreis vorhanden. Die N-heterocyclischen Carbene **130**, **136** und **137** waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden gegebenenfalls vor der Verwendung sublimiert. Das N-heterocyclische Carben **38** wurde durch Reduktion des Thions **212** mit Kalium erhalten.^[80] Das Tributylzinnhydrid **116** wurde über Molsieb 4 Å aufbewahrt. Celite[®] wurde vor der Verwendung bei 300 °C in der Kugelrohrdestille im Hochvakuum getrocknet. Alle weiteren kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte am Avance DPX 300 und am Avance DPX 500 der Firma Bruker. Für die Referenzierung der ¹H NMR-Spektren wurden die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel herangezogen. Die Referenzierung der ¹³C NMR-Spektren erfolgte anhand der Signale der Kohlenstoffatome der Lösungsmittel (siehe **Tabelle 8**).

Die Referenzierung der ²⁹Si, ¹⁹F und ¹¹B NMR-Spektren erfolgte über externe Standards:

²⁹Si: $\delta((\text{CH}_3)_4\text{Si}) = 0.0 \text{ ppm}$; externer Standard $\delta((\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}) = 11.1 \text{ ppm}$

¹⁹F: $\delta(\text{CClF}_3) = 0.0 \text{ ppm}$; externer Standard $\delta(\text{CClF}_3) = 0.0 \text{ ppm}$

¹¹B: $\delta(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) = 0.0 \text{ ppm}$; externer Standard $\delta(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) = 0.0 \text{ ppm}$

Die verwendete Messfrequenz und die Temperatur sind den jeweiligen Charakterisierungsabschnitten zu entnehmen. Zur Angabe der NMR-spektroskopischen Daten wurden die gängigen Abkürzungen verwendet:

s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, m - Multiplett, sept - Septett, br – breites Signal, C^q – quartäres Kohlenstoffatom; Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz [Hz] angegeben.

Tabelle 8 Chemische Verschiebung δ der deuterierten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]
CDCl₃	7.24 (CHCl ₃)	77.0
C₆D₆	7.20 (C ₆ D ₅ H)	128.00
C₇D₈ ^[77]	2.08(CD ₂ H)	20.4
	6.97	125.1
	7.01	128.0
	7.09	128.9
		137.5
C₆D₅Cl ^[77]	6.96	126.0
	6.99	128.3
	7.14 (C ₆ D ₄ HCl)	129.3
		134.2
CD₂Cl₂ ^[77]	5.32 (CDHCl ₂)	53.8
Aceton-D₆ ^[77]	2.05 (CD ₂ H)(CD ₃)CO	29.8
		206.3

Die ²⁹Si NMR-Spektren wurden zudem unter Zuhilfenahme der INEPT Pulsfrequenz mit an die entsprechenden Substituenten angepassten Parametern (d3 = d4 = 1 ms für die direkte ¹J_{Si,H}-Kopplung) aufgenommen.

Zur Identifizierung bekannter Verbindungen wurden Literaturdaten herangezogen. Für eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale neu synthetisierter Verbindungen wurden neben DEPT 135 vor allem zweidimensionale Experimente wie ¹H, ¹³C HMQC, ¹H, ¹³C HMBC und ¹H, ²⁹Si HMQC herangezogen.

5.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95 aufgenommen. Zur Ionisierung der Verbindungen wurde sowohl die Elektronenstoßionisation (EI) als auch die chemische Ionisation (CI) mit Isobutan oder Ammoniak als Reaktandgas eingesetzt. Die zu analysierenden Proben wurden bis unmittelbar vor der Messung unter Inertbedingungen aufbewahrt. Die Intensitäten der Peaks im erhaltenen Massenspektrum sind jeweils auf den höchsten Peak bezogen. Die Proben der hydrolyse- und luftempfindlichen Verbindungen wurden in Toluol gelöst und in die Metalltiegel gefüllt (Glovebox).

5.2.3 GC/MS

Die gaschromatographischen Untersuchungen mit Helium 5.0 als Trägergas erfolgten an einem Focus der Firma Thermo mit einer DB5-Säule der Länge 25 m und einem Innendurchmesser von 0.2 mm. Als Injektionsmethode wurde das Split Verfahren angewendet und die Detektion erfolgte mittels Massenspektrometer DSQ mit einer Elektronenstoßionisationsquelle. Die angegebenen Peakintensitäten sind relativ zum höchsten Peak angegeben.

5.2.4 IR

Es wurde an einem Tensor 27 mit Single Reflection Diamant-ATR-Einheit (Golden Gate) der Firma Bruker gemessen.

5.2.5 UV-VIS

Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung **23** wurde an einem Specord 200 der Firma Zeiss Jena aufgenommen. Es wurde eine 10^{-5} molare Lösung in Dichlormethan angesetzt und in einer Küvette mit der Schichtdicke $d = 1$ cm vermessen.

5.2.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an einem Bruker Kappa Apex 2-Einkristalldiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung bei 153 K. Die Ermittlung der Struktur

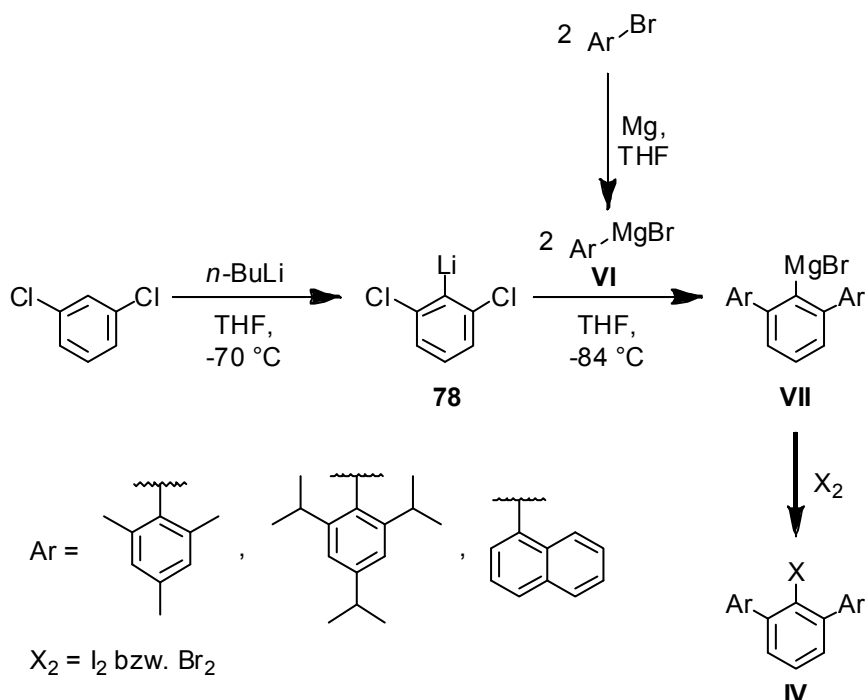
wurde mit direkten Methoden anhand des Programms SHELXS 97^[81] gelöst und mit dem Programm SHELXL-97^[81] verfeinert. Die Molekülstruktur wurde mit dem Programm DIAMOND dargestellt. Alle Daten bzgl. des Kristalls und der Messung befinden sich im kristallographischen Anhang im Abschnitt 6.

5.3 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Bei den Ter^{***}-Systemen (Ter^{***} = Bis(α -naphphtyl)phenyl-) und den Ter^{****}-Systemen (Ter^{****} = Bis(mebp)phenyl-) können durch die gehinderte Rotation um die C^{ipso}(α -naphphtyl)-C^{ortho}(phenyl)- bzw. C^{ipso}(mebp)-C^{ortho}(phenyl)-Bindung diastereomere Verbindungen (*s-cis* und *s-trans*) vorliegen. Bei den *s-trans*-Diastereomeren muss zudem zwischen zwei enantiomeren Verbindungen (R^{ax} , S^{ax}) unterschieden werden. Da die Signale der NMR-Spektren den diastereomeren Verbindungen jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können, wird das vorherrschende Diastereomer im Folgenden mit Diastereomer I bezeichnet. Ferner wird im Folgenden auf die graphische Darstellung aller Diastereomere und Enantiomere des Ter^{***}- bzw. des Ter^{****}-Systems verzichtet und auf die ausgewählten Beispiele im Ergebnis- und Diskussionsteil verwiesen.

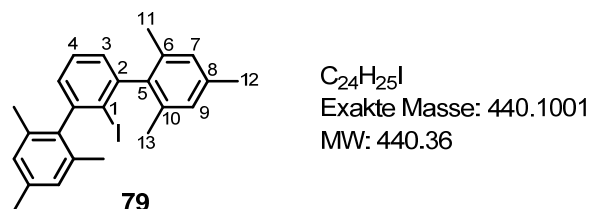
5.3.1 Darstellung und Charakterisierung der Terphenylhalogenide

Die Terphenyliodide **79**, **81** bzw. das -bromid **80** wurden nach der allgemeinen Synthesevorschrift von Hart^[49] synthetisiert (**Schema 90**). Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des Arylgrignardreagenzes **VI** mit einem Äquivalent der Lithiumverbindung **78** kommt es zur Ausbildung der Terphenylgrignardverbindung **VII**. Die Reaktion von Iod oder Brom überführt dieses dann in das luft- und hydrolysestabile Terphenylhalogenid **IV**.



Schema 90 **Syntheseroute nach Hart zur Synthese der Terphenylhalogenide IV.**

5.3.1.1 **Darstellung und Charakterisierung des Teriodids 79**



Grignard-Reaktion: In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Zirkulus und Rückflusskühler wurden 6.10 g (251.14 mmol) Mg-Späne vorgelegt. Diese wurden mit ca. 60 mL frisch destilliertem, absolutem THF überschichtet und mit ca. 7 mL der 37,9 mL (251.14 mmol) des Mesitylbromids (**213**) ebenfalls ohne zu rühren versetzt. Nach dem Anspringen der Reaktion (Wasserbad und einige Tropfen 1,2-Dibromethan) wurde eine Lösung aus dem restlichen **213**, gelöst in 180 mL absolutem THF, so zugetropft, dass die Reaktion nicht zum Erliegen kam. Daraufhin wurde die Lösung für 2-3 h unter Rückfluss erhitzt, wobei das Magnesium vollständig umgesetzt wurde.

Lithiierung: In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter, Zirkulus und Rückflusskühler wurden

12.30 g (83.67 mmol) 1,3-Dichlorbenzol (**214**) in 210 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und langsam unter vorsichtigem Rühren 5.38 g (83.98 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei dieser Temperatur, wurde die Mesitylgrignardverbindung (**82**) bei $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck in die Suspension überführt. Die Mischung wurde unter ständigem Rühren langsam im Dewar auf Raumtemperatur gebracht und noch 1 h gerührt. Anschließend wurde die Mischung 3 h zum Sieden erhitzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eisbadkühlung wurde die Lösung mit 42.47 g (167.33 mmol) Iod, gelöst in 170 mL THF, versetzt. Überschüssiges Iod wurde mit gesättigter Na_2SO_3 -Lösung unter kräftigem Rühren ins Iodid überführt. Die wässrige Phase wurde von der organischen in einem 2 L-Scheidetrichter getrennt und dreimal mit jeweils 300 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der braune, ölige Rückstand im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Das Ter*iodid **79** wurde mit ca. 80-100 mL Ethanol versetzt und zum Sieden erhitzt und auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Dieser Prozess musste unter Umständen mehrfach durchgeführt werden. Der resultierende farblose Niederschlag wurde über Büchner-Trichter abfiltriert und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Es ergaben sich feine, farblose kristalline Nadeln von **79**. Durch Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation konnte in der Regel eine zweite Fraktion erhalten werden, die ebenfalls durch Behandlung mit siedendem Ethanol aufgereinigt wurde.

Ausbeute:

Fr. 1: 18.35 g (41.67 mmol)

Fr. 2: 0.75 g (1.7 mmol)

43.4 mmol $\equiv$ 51.8 % d. Th.

Charakterisierung:

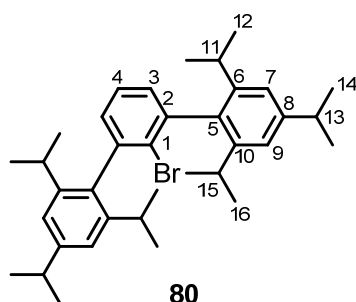
^1H NMR (300.132 MHz, 295.2 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 1.96 (s, 12H, *o*- CH_3 , H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.33 (s, 6H, *p*- CH_3 , H-12, H-12'), 6.94 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.06 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.44 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 20.2 (*o*-CH₃), 21.2 (*p*-CH₃), 107.6 (C^q-I), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 135.4 (C^q), 137.2 (C^q), 142.1 (C^q), 147.2 (C^q).

5.3.1.2 Darstellung und Charakterisierung des Ter**bromides 80



$\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{Br}$
Exakte Masse: 560.3018
MW: 561.68

Grignard-Reaktion: Die Grignard-Reaktion verlief analog zu **5.3.1.1**. Die Ansatzgröße betrug 33.5 mL (132.45 mmol) des Bromids **83**, welches in 100 mL THF gelöst wurde.

Lithiierung (siehe auch **5.3.1.1**): In einem 500 mL Dreihalskolben wurden 7.79 g (52.95 mmol) **214** in 150 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde auf -80 °C abgekühlt und langsam unter vorsichtigem Rühren 3.39 g (52.95 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei dieser Temperatur, wurde die Grignardverbindung bei -84 °C per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck in die Suspension überführt. Die Mischung wurde unter ständigem Rühren langsam über Nacht im Dewar auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde die Lösung 3 h zum Sieden erhitzt. Bei -30 °C wurden dann langsam 4.07 mL (79.42 mmol) Brom per Tropftrichter zugetropft, die Reaktionslösung noch 15 min bei dieser Temperatur gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Reaktionssuspension wurde dann mit gesättigter, wässriger Na₂CO₃-Lsg. versetzt und die organische von der wässrigen Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die organischen Phasen vereinigt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der resultierende Niederschlag wurde in Ethanol aufgenommen und kurz zum Sieden erhitzt. Eventuelle Verunreinigungen durch unumgesetztes Tippbromid (**83**) wurden bei 100 °C Ölbadtemperatur durch

Sublimation entfernt. Der farblose Niederschlag wurde über einen Büchner-Trichter abfiltriert und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Zudem konnte eine zweite Fraktion des farblosen Ter^{***}bromides **80** erhalten werden.

Ausbeute:

Fr. 1: 24.48 g (43.6 mmol)

Fr. 2: 1.11 g (2.0 mmol)

45.6 mmol $\equiv$ 86.1 % d. Th.

Charakterisierung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 1.09 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.15 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.30 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.55 (sept, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.94 (sept, 2H, H-13, H-13'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 7.04 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.15 (d, 2H, H-3, H-3'; ³J_{H,H} = 7.6 Hz), 7.35 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.6 Hz).

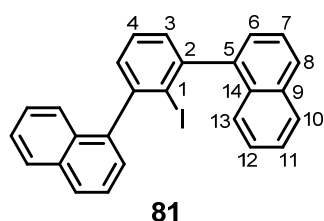
¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 23.5 (CH₃), 24.0 (CH₃), 24.6 (CH₃), 30.9 (ⁱPr-CH₃), 34.2 (ⁱPr-CH), 120.7 (CH), 126.4 (CH), 128.5 (C^q), 129.8 (CH), 136.6 (C^q), 142.5 (C^q), 145.9 (C^q), 148.3 (C^q).

GC/MS

Rt: 26.68 min, m/z (%) 562.3 (78.3) [M⁺+2, ⁸¹BrC₃₆H₄₉], 560.3 (80.9) [M⁺, ⁷⁹Br C₃₆H₄₉], 423.3 (97.6) [C₃₂H₃₉], 266.1 (100.0) [C₂₀H₂₆], 265.1 (89.9) [C₂₀H₂₅].

5.3.1.3 Darstellung und Charakterisierung des Ter^{***}iodids **81**^[65]



C₂₆H₁₇I
Exakte Masse: 456.0375
MW: 456.32

Grignard-Reaktion: Die Grignard-Reaktion verlief analog zur **5.3.1.1**. Die Ansatzgröße betrug 15.1 mL (108.66 mmol) des 1-Bromnaphthalins (**215**), welches in 120-150 mL THF gelöst wurde, und auf eine Suspension aus 108.66 mmol Mg-Späne und 20 mL THF getropft wurde. Die Reaktionslösung wurde abschließend für 1-1.5 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kam es zur Kristallisation der Grignardverbindung.

Lithiierung (siehe auch **5.3.1.1**): In einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Zirkulus und Rückflusskühler, wurden 7.98 g (54.29 mmol) 1,3-Dichlorbenzol (**214**) in 120 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde auf -80 °C abgekühlt und langsam unter vorsichtigem Rühren 3.48 g (54.32 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Dabei kam es zur Bildung einer farblosen Suspension. Nach 1.5 h rühren bei dieser Temperatur, wurde die in weiterem THF suspendierte Grignardverbindung bei -84 °C per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck in die Lithiumsuspension überführt. Die Mischung wurde unter ständigem Rühren langsam über Nacht im Dewar auf Raumtemperatur gebracht und noch 1 h gerührt. Abschließend wurde die Mischung 3 h zum Sieden erhitzt. Unter Eisbadkühlung wurde die Lösung mit 15.16 g (59.73 mmol) Iod versetzt und für mindestens 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Iod wurde mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung unter kräftigem Rühren ins Iodid überführt und entfernt. Die wässrige Phase wurde von der organischen in einem 2 L-Scheidetrichter abgetrennt und dreimal mit jeweils 300 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der braun-grüne Rückstand versucht bei -20 °C zur Kristallisation zu bringen. Die Extraktion der Verunreinigungen mit *n*-Hexan im Ultraschallbad, wie sie in der Literatur beschrieben ist, führte nicht zu farblosem Terphenyliodid **81**. Durch zu langes Erhitzen mit Ethanol/*n*-Hexan kam es unter Umständen zum teilweisen Ausölen von **81**. Die groben Verunreinigungen wurden daher durch vorsichtiges Erwärmen in Ethanol entfernt und der leicht gelbliche Rückstand mehrmals mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen. Das nahezu farblose Produkt wurde über Büchner-Trichter abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge konnte unter Umständen eine zweite Fraktion des Iodids **81** erhalten werden, die dann wie beschrieben aufgereinigt wurde.

Ausbeute:

Fr. 1: 15.83 g (34.7 mmol) $\equiv$ 63.9 % d. Th. (Literaturausbeute $\equiv$ 79 %)^[65]

Ein Überschuss von 0.5 eq des α -Naphthylgrignardreagenzes führte in diesem Fall zu keiner Erhöhung der Ausbeute.

Charakterisierung des Diastereomerengemisches Ter***I 81:

Die Signale der NMR-spektroskopischen Analyse können den Diastereomeren des *cis*- bzw. des *trans*-Isomers nicht eindeutig zugeordnet werden.

in CD₂Cl₂

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂)

δ [ppm] = 7.39-7.60 (m, 26H), 7.92-7.93 (m, 8H).

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CD₂Cl₂)

δ [ppm] = 107.0 (C^q, C-1, Diastereomer I), 107.2 (C^q, C-1, Diastereomer II), 125.7 (CH)*, 126.3 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 130.1 (CH), 130.1 (CH), 132.0 (C^q), 132.0 (C^q), 134.0 (C^q)*, 143.6 (C^q), 143.6 (C^q), 146.9 (C^q), 147.0 (C^q).

Die Anzahl der Signale im ¹³C NMR-Spektrum stimmt nicht mit der Literatur überein. Für die zwei mit * gekennzeichneten Signale werden in der Literatur auch zwei C-Atome angegeben, die Signale in den vorliegenden Spektren der reinen Verbindung sind allerdings weder aufgespalten noch verbreitert. Auf Grund von Signalüberlappungen konnten nicht allen C-Atomen Signale zugeordnet werden.

in C₆D₆

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 7.16-7.20 (m, 10H), 7.27-7.41 (m, 14H), 7.70-7.78 (m, 8H), 7.84 (d, 2H; ³J_{H,H} = 8.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 107.3 (C^q-I), 107.5 (C^q-I), 125.5 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 127.8

(CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.9 (CH), 132.2 (C^q), 132.3 (C^q), 134.2 (C^q), 143.7 (C^q), 143.7 (C^q), 147.2 (C^q), 147.3 (C^q).

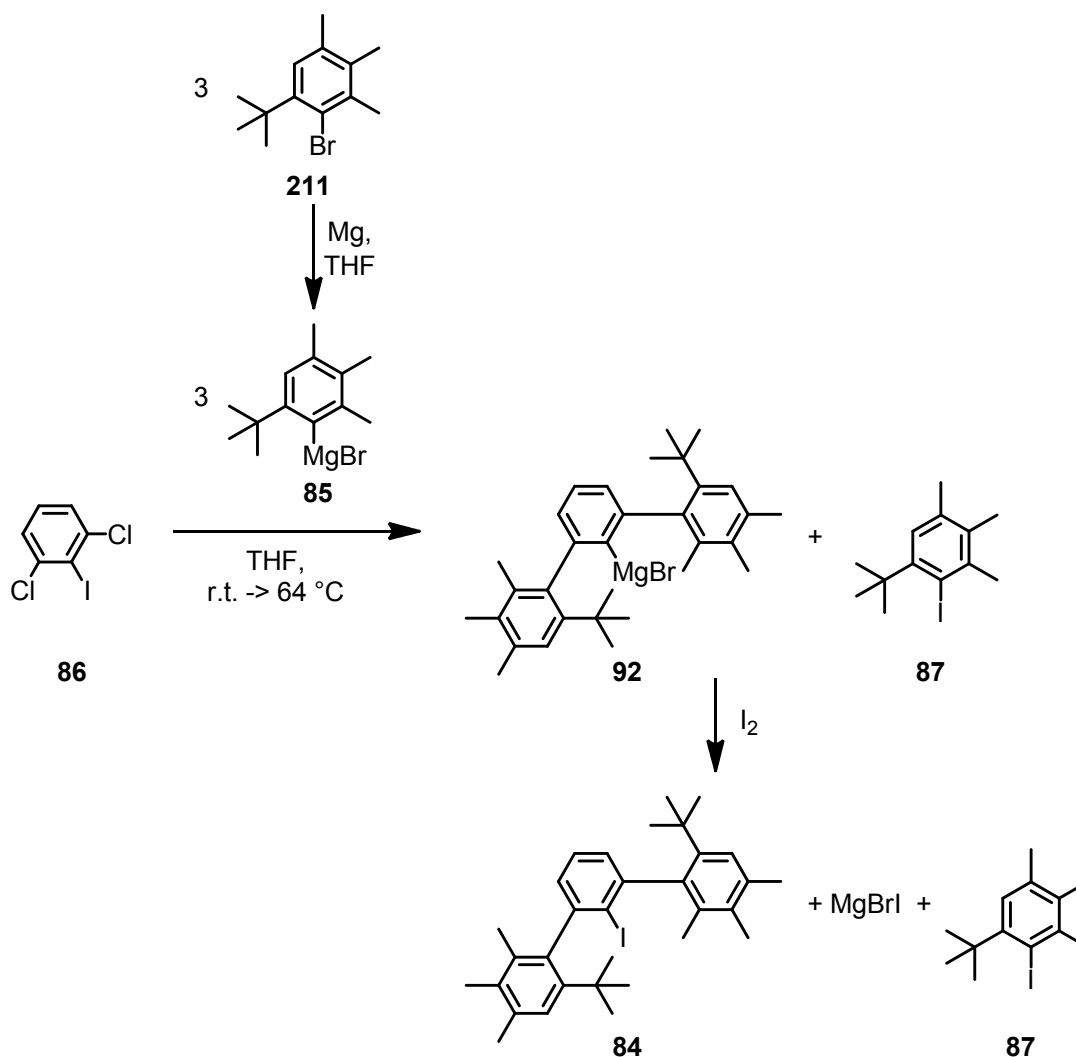
Auf Grund von Signalüberlappungen konnten nicht allen C-Atomen Signale zugeordnet werden.

GC/MS

Durch GC/MS-Analyse konnte das Diastereomerengemisch nicht getrennt werden.

Rt: 27.24 min, m/z (%) 456.0 (30.7) [M⁺, C₂₆H₁₇I], 329.1 (45.1) [C₂₆H₁₇], 326.1 (39.9) [C₁₆H₇I], 164.0 (67.2), 163.1 (100.0), 162.0 (51.5).

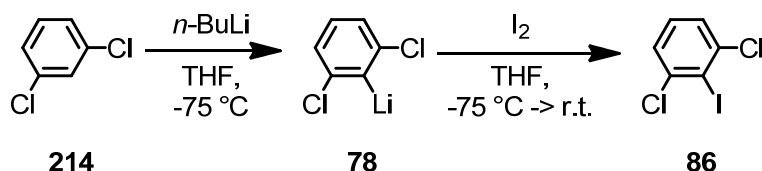
5.3.1.4 Darstellung und Charakterisierung des Ter****iodids 84



Schema 91 Syntheseroute ausgehend vom 2,6-Dichloriodbenzol (86).

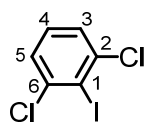
Das nicht literaturbekannte Ter****iodid **84** wurde durch Umsetzung der mepb-Grignardverbindung **85** mit 2,6-Dichloriodbenzol (**86**) dargestellt (siehe **Schema 91**).

Die Darstellung des 2,6-Dichloriodbenzols (**86**) erfolgte über die gewohnte Lithiierung des 1,3-Dichlorbenzols (**214**) und anschließender Umsetzung von **78** mit elementarem Iod (**Schema 92**).



Schema 92 **Darstellung des 2,6-Dichloriodbenzols 86.**

5.3.1.4.1 **Darstellung des 2,6-Dichloriodbenzols 86^[49]**



86

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{I}$
 Exakte Masse: 271.8656
 MW: 272.90

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre bestehend aus einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter und Zirkulus wurden 14.70 g (100.00 mmol) 1,3-Dichlorbenzol (**214**) in 250 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde auf -75 °C abgekühlt und langsam und unter vorsichtigem Rühren 6.41 g (100.06 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Nach 1.5 h rühren bei dieser Temperatur wurde der Lithiumverbindung **78** eine Lösung aus 25.40 g (100.07 mmol) Iod in 150 mL THF zugeführt und langsam im Dewar auf Raumtemperatur gebracht. Überschüssiges Iod wurde mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung unter kräftigem Rühren ins Iodid überführt. Die wässrige Phase wurde von der organischen im 1 L Scheidetrichter getrennt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol führte zur kristallinen Verbindung **86**, die im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:

Fr. 1: 21.54 g (78.9 mmol)

Fr. 2: 3.53 g (13.0 mmol)

91.9 mmol $\equiv$ 91.9 % d. Th. (Literaturausbeute $\equiv$ 94 %^[49], 98 %^[82])

Charakterisierung:

¹H NMR (300.132 MHz, 295.2 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 6.33 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 6.78 (d, 2H, H-3, H-5; ³J_{H,H} = 7.8 Hz).

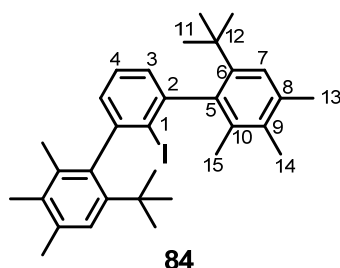
¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 299.4 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 104.1 (C^q, C-1(I)), 127.1 (CH, C-3, C-5), 129.6 (CH, C-4), 140.8 (C^q, C-2, C-6).

GC/MS

Rt: 14.17 min, m/z (%) 275.8 (9.2) [M⁺, ³⁷Cl³⁷ClC₆H₃I], 273.8 (56.0) [M⁺, ³⁷Cl ³⁵Cl C₆H₃I], 271.8 (100.0) [M⁺, ³⁵Cl³⁵ClC₆H₃I], 146.9 (21.7) [³⁷Cl³⁵ClC₆H₃], 144.9 (36.1) [³⁵Cl³⁵Cl C₆H₃], 108.9 (19.8) [³⁵ClC₆H₂].

5.3.1.4.2 Darstellung des Ter****iodids 84



C₃₂H₄₁I
Exakte Masse: 552.2253
MW: 552.57

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührkern und Rückflusskühler, wurden 1.78 g (73.22 mmol) Mg-Späne vorgelegt. Diese wurden mit 18.60 g (72.89 mmol) mebp-Bromid (**211**), gelöst in 90-100 mL THF, versetzt. Daraufhin wurde die Lösung für 1 h zum Sieden erhitzt, wobei das Magnesium vollständig umgesetzt wurde.

Zu dieser Lösung wurden dann langsam 6.63 g (24.29 mmol) 2,6-Dichloriodbenzol (**86**), gelöst in 120 mL THF, über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Die Mischung wurde daraufhin für 26 h zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese unter Eisbadkühlung mit 18.50 g (72.89 mmol) Iod versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Iod wurde mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung unter kräftigem Rühren ins Iodid überführt. Die wässrige Phase wurde von der organischen getrennt und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und ein braunes Öl erhalten. Da die Kristallisation des Öls bei 5 °C ausblieb, wurde das Öl mit 2-Propanol versetzt und schließlich konnte ein gelblicher Feststoff bei 5 °C erhalten werden. Da dieser durch Erhitzen mit Ethanol teilweise ausölte, wurde daher mehrfach mit 2-Propanol bei Raumtemperatur gewaschen. Der dann erhaltene fast farblose Rückstand enthielt jedoch noch große Mengen des anfallenden mebp-Iodids (**87**). Dieses konnte durch mehrfaches Waschen mit CH₃CN nach und nach abgetrennt werden. Das farblose Terphenyliodid **84** wurde abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Fr.1: 4.28 g (7.8 mmol)

Fr.2: 0.42 g (0.8 mmol)

8.5 mmol $\equiv$ 36.7 % d. Th.

Charakterisierung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.40 (s, 18H, ^tBu-CH₃ (H-11, H-11')), 2.03 (s, 6H, CH₃, H-15, H-15'), 2.10 (s, 6H, CH₃, H-14, H-14'), 2.25 (s, 6H, CH₃, H-13, H-13'), 7.07-7.14 (m, 3H, H-3, H-3', H-4), 7.40 (s, 2H, H-7, H-7').

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 16.0 (CH₃, C-14, C-14'), 18.2 (CH₃, C-15, C-15'), 21.3 (CH₃, C-13, C-13'), 33.6 (^tBu-CH₃, C-11, C-11'), 36.9 (^tBu-C^q, C-12, C-12'), 115.0 (C^q, C-1), 127.2

(CH, C-7, C-7'), 127.4 (CH, C-4, C-4'), 129.4 (CH, C-3, C-3'), 132.9 (C^q, C-9, C-9'), 135.3 (C^q), 135.6 (C^q), 142.0 (C^q, C-5, C-5'), 143.7 (C^q, C-6, C-6'), 150.8 (C^q, C-2, C-2').

GC/MS

Rt: 31.64 min, m/z (%) 552.3 (35.9) [M⁺, C₃₂H₄₁I], 410.3 (98.2) [C₃₁H₃₈], 395.3 (52.4) [C₃₀H₃₅], 190.2 (38.2) [C₁₄H₂₂], 57.0 (92.8) [C₄H₉].

Massenspektrometrie (EI)

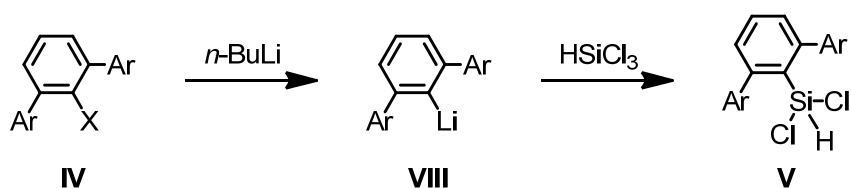
m/z (%) 554.2 (4.7) [M⁺+2], 553.3 (29.7) [M⁺+1], 552.3 (100) [M⁺, C₃₂H₄₁I], 411.3 (28.2) [C₃₁H₃₉], 410.3 (95.7) [C₃₁H₃₈], 395.3 (25.4) [C₃₀H₃₅].

Hochauflösende Massenspektrometrie (EI)

m/z berechnet (C₃₂H₄₁I): 552.2253; m/z gefunden: 552.2261.

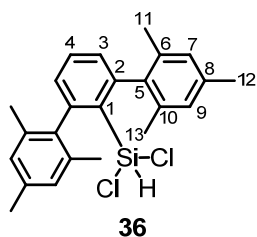
5.3.2 Darstellung und Charakterisierung der Dichlorsilane V

Die Darstellung der Dichlorsilane **V** erfolgte über die Lithiierung des Terphenylhalogenids **IV** mit ein oder zwei Äquivalenten *n*-BuLi zu **VIII** und anschließender Silylierung mit einem Überschuss Trichlorsilan.



Schema 93 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Dichlorsilane V.

5.3.2.1 Darstellung und Charakterisierung des Ter*dichlorsilans 36



C₂₄H₂₆Cl₂Si
Exakte Masse: 412.1181
MW: 413.45

Die nachfolgende Synthesevorschrift ist eine signifikante Modifizierung der in der Literatur^[67] angegebenen Prozedur:^[18, 68] In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, wurden 10.00 g (22.71 mmol) Ter*iodid **79** in 250 mL *n*-Hexan suspendiert. Zu dieser farblosen Suspension wurden dann bei Raumtemperatur langsam 1.74 g (27.16 mmol) *n*-BuLi getropft. Zwischenzeitlich kam es dabei zur Aufklärung der Suspension, gefolgt von erneuter Trübung. Es wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Suspension wurde stark eingeeengt und der resultierende gelbliche Niederschlag mehrmals mit kleinen Portionen *n*-Hexan in der Kälte (bei ca. -20 °C) gewaschen, um das entstehende *n*-BuI zu entfernen. Der dann farblose Niederschlag wurde im Hochvakuum getrocknet.

Der Apparatur wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt. Das Li-Salz **142** wurde dann in ca. 400 mL frisch destilliertem *n*-Hexan suspendiert, auf -85 °C abgekühlt und mit 9.22 g (68.07 mmol) HSiCl₃ versetzt. Die Lösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die vollständige Umsetzung von **142** wurde per GC-MS kontrolliert. Die Reaktionsmischung wurde 1 h zum Sieden erhitzt und der sich zusammenballende Niederschlag wurde über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert. An dieser Stelle wurde oftmals die Färbung des klaren, farblosen Filtrats zu einer rosafarbenen Lösung beobachtet. Das Filtrat wurde stark eingeeengt und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Falls es bereits zu einer anfänglichen Kristallisation kam, wurde der Niederschlag wieder vollständig gelöst (Erwärmen mit Wasserbad) und dann bei -20 °C erneut zur Kristallisation gebracht. Der erhaltene farblose, kristalline Niederschlag von **36** wurde mit kaltem *n*-Hexan und unter Verwendung eines Kältebades von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet. In der Regel konnten mehrere Fraktionen erhalten werden, die durch Umkristallisation aus *n*-Hexan vom Nebenprodukt Ter*H (**93**) weitestgehend befreit werden konnten. Es konnten Kristalle aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden, die zur Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren.

Ausbeute:

Fr.1: 5.98 g (14.5 mmol)

Fr.2: 0.39 g (0.9 mmol)

15.4 mmol $\equiv$ 67.8 % d. Th. (bzgl. des Ter*iodids **79**)

Bei der von Power und Mitarbeitern beschriebenen Darstellung konnte eine Ausbeute von 54 % bezogen auf die Umsetzung des Etherats von **142** erzielt werden.^[67]

Charakterisierung:

NMR-Analytik in CDCl₃: siehe Literatur.^[18]

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 2.13 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.21 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 5.37 (s, 1H, SiH; ¹J_{H,Si} = 299.4 Hz), 6.87 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.90 (d, 2H; ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 7.24 (t, 1H; ³J_{H,H} = 7.8 Hz).

Die Daten stimmen mit den Literaturdaten^[67] überein.

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 21.1 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 21.2 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 132.9 (CH), 136.4 (C^q), 137.7 (C^q), 137.8 (C^q), 149.6 (C^q).

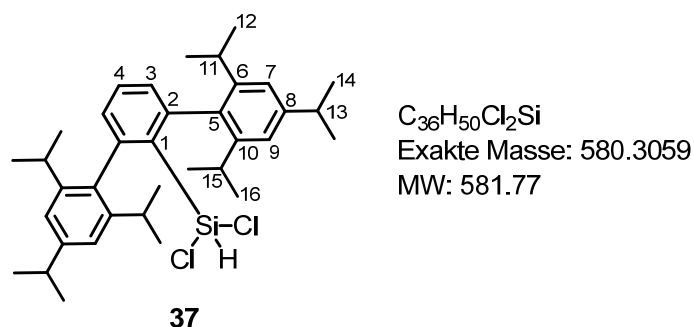
Auf Grund von Signalüberlappung kann ein Signal für ein fünftes quartäres C-Atom nicht zugeordnet werden. Die übrigen Signale stimmen nicht exakt mit der Literatur überein, denn dort fehlt das Signal bei 149.6 ppm und stattdessen ist ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 159.6 ppm angegeben. Ausserdem ist ein weiteres Signal bei 128.3 ppm angegeben, welches in den vorliegenden Spektren des reinen Dichlorsilans nicht vorhanden ist.

²⁹Si{¹H} INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -8.4.

GC/MS

Rt: 23.30 min, m/z (%) 416.15 (9.35) [M⁺+4, ³⁷Cl³⁷ClC₂₄H₂₆Si], 414.15 (43.45) [M⁺+2, ³⁷Cl³⁵ClC₂₄H₂₆Si], 412.14 (61.11) [M⁺, ³⁵Cl³⁵ClC₂₄H₂₆Si], 399.12 (66.03) [(M⁺+2)-CH₃, ³⁷Cl³⁵ClC₂₃H₂₃Si], 397.09 (100.00) [M⁺-CH₃, ³⁵Cl³⁵ClC₂₃H₂₃Si], 361.14 (69.63) [³⁵ClC₂₃H₂₂Si], 325.16 (49.11) [C₂₃H₂₁Si].

5.3.2.2 Darstellung und Charakterisierung des Ter**dichlorsilans **37**

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 8.20 g (14.60 mmol) Ter**bromid **80** in 140 mL *n*-Hexan und 14 mL THF gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wurden dann unter Eisbadkühlung langsam 1.87 g (29.20 mmol) *n*-BuLi gespritzt und für 16 h gerührt. Die Suspension wurde komplett eingengt und das Lithiumsalz **59** im Hochvakuum getrocknet.

Dem 500 mL Dreihalskolben wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und Ter**Li **59** in 200 mL *n*-Hexan suspendiert. Zu der Suspension wurden 3.95 g (29.20 mmol) $HSiCl_3$ bei (-20-(-30)) °C per Spritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor über Nacht auf 55°C erwärmt wurde. Die entstandenen Li-Salze wurden von der noch warmen Reaktionslösung abfiltriert und der Niederschlag auf der Fritte noch zweimal mit warmen *n*-Hexan gewaschen. Abschließend wurde das Filtrat stark eingengt und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Der erhaltene farblose, kristalline Niederschlag des Ter**dichlorsilans **37** wurde mit kaltem *n*-Hexan und unter Verwendung eines Kältebades von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet. In der Regel konnten durch Einengen der Mutterlauge und Kristallisation bei -20 °C weitere Fraktionen erhalten werden. Durch Erwärmen der Mutterlauge mit warmem Wasserbad wurde bereits gebildeter Niederschlag wieder gelöst und durch erneute Kristallisation konnte das Nebenprodukt Ter**H (**94**) abgetrennt werden.

Ausbeute:

Fr. 1: 4.95 g (8.5 mmol)

Fr. 2: 1.63 g (2.8 mmol)

11.3 mmol $\equiv$ 77.4 % d. Th. (bzgl. des Bromids **80**)

Bei der von Power und Mitarbeitern beschriebenen Darstellung konnte eine Ausbeute von 44 % bezogen auf die Umsetzung des Lithiumetherats von **59** erzielt werden.^[67]

Charakterisierung:

in CDCl₃

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 1.03 (d, 12H, *p*-CH₃, H-14, H-14'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.20 (d, 12H, *o*-CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.28 (d, 12H, *o*-CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.56 (sept, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.91 (sept, 2H, H-13, H-13'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 4.97 (s, 1H, SiH; ¹J_{H,Si} = 300.6 Hz), 7.01 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.21 (d, 2H, H-3, H-3'; ³J_{H,H} = 7.7 Hz), 7.50 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.7 Hz).

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 22.5 (*o*-CH₃), 24.1 (*o*-CH₃), 25.8 (*p*-CH₃), 30.8 (*o*-*i*Pr-CH), 34.3 (*o*-*i*Pr-CH), 120.5 (CH, C-7, C-7', C-9, C-9'), 129.7 (CH), 130.2 (C^q), 130.4 (CH), 135.3 (C^q), 146.7 (C^q), 147.7 (C^q), 149.1 (C^q).

²⁹Si{¹H} INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = -8.7.

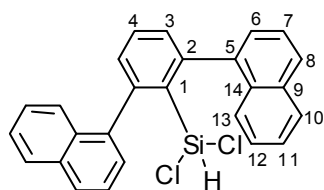
in C₆D₆

¹H NMR (300.132 MHz, 294.2 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.08 (d, 12H, *o*-CH₃; ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 1.25 (d, 12H, *o*-CH₃; ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 1.38 (d, 12H, *p*-CH₃, H-14, H-14'; ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 2.85 (sept, 6H, H-11, H-11', H-15, H-15', H-13, H-13'; ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 5.39 (s, 1H, SiH; ¹J_{H,Si} = 300.6 Hz), 7.13-7.18 (m, 7H, H-3, H-3', H-4, H-7, H-7', H-9, H-9').

GC/MS

Rt: 23.48 min, *m/z* (%) 582.2 (21.4) [M⁺+2, ³⁷Cl³⁵ClC₃₆H₅₀Si], 580.2 (29.0) [M⁺, ³⁵Cl³⁵CC₃₆H₅₀Si], 497.1 (64.0) [C₃₅H₄₉Si], 495.1 (93.9) [C₃₅H₄₇Si], 455.1 (70.7) [C₃₂H₄₃Si], 453.1 (100.0) [C₃₂H₄₁Si], 411.0 (67.2) [C₂₉H₃₅Si].

5.3.2.3 Darstellung und Charakterisierung des Ter***dichlorsilans **97**

$C_{26}H_{18}Cl_2Si$
Exakte Masse: 428.0555
MW: 429.41

97

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 13.30 g (29.15 mmol) Ter***iodid **81** in 300 mL Toluol gelöst. Zu dieser gelblichen Lösung wurden dann bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 3.73 g (58.29 mmol) *n*-BuLi getropft und die Suspension für ca. 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Toluol wurde per Kälteedestillation entfernt und der resultierende gelb-orange Niederschlag solange mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen, bis er farblos war. Die Lithiumverbindung Ter***Li **216** wurde im Hochvakuum getrocknet und in 300 mL Toluol suspendiert, auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann mit 3 mL Et_2O versetzt. Zu der Lösung wurden 9.87 g (72.88 mmol) HSiCl_3 langsam über eine Kanüle zugegeben und auf Raumtemperatur aufgewärmt (Reaktionskontrolle per GC/MS). Durch kurzes Erwärmen der Reaktionsmischung mit einem Wasserbad kam es zum Zusammenballen des Niederschlages. Die sich im Verlauf der Aufarbeitung meist rosa gefärbte Reaktionsmischung wurde durch Kälteedestillation vollständig von den Lösungsmitteln befreit. Da sich das Diastereomerengemisch Ter***dichlorsilan **97** vom Nebenprodukt Ter***H (**99**) nicht durch einfache Kristallisation abtrennen ließ, wurde fraktionierend kristallisiert. Dazu wurde der Rückstand zunächst nur mit ca. 30 mL *n*-Hexan versetzt und leicht erwärmt, bevor die Lithiumsalze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert wurden (Filtrat I). Der Rückstand wurde dann mit weiteren ca. 100 mL *n*-Hexan versetzt und gewaschen (Filtrat II). Aus dem Filtrat I fiel bereits bei Raumtemperatur das Produkt in kristalliner Form aus. Das Filtrat II sowie die Waschlösungen wurden per Kälteedestillation eingeeengt und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die so erhaltenen, oft stark mit Ter***H **99** verunreinigten, Fraktionen wurden aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das Ter***H **99** konnte durch die Umkristallisation nicht vollständig vom Dichlorsilan **97** abgetrennt werden. Alle

Fraktionen wurden abschließend im Hochvakuum getrocknet und die Reinheit von **97** per GC/MS-Analyse bestimmt.

Ausbeute: 3.83 g (8.9 mmol) $\equiv$ 30.6 % d. Th.

Alle weiteren Fraktionen waren mindestens zu (5-10) % mit Ter^{***}H (**99**) und teilweise auch mit dem *n*-butyllierten Chlorsilan verunreinigt.

Charakterisierung

¹H NMR (500.133 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

Verhältnis der Diastereomere: I : II = 67.3 % : 32.7 %

δ [ppm] = 4.90 (d, SiH; Diastereomer I; $^1J_{\text{Si,H}} = 301.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz), 5.01 (d, SiH; Diastereomer II; $^1J_{\text{Si,H}} = 301.6$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz);
7.12-7.16 (m, 4H), 7.21-7.25 (m, 8H), 7.26-7.29 (m, 4H), 7.30-7.33 (m, 3H),
7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.64-7.66 (m, 10H), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz),
7.84 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz).

Die Integration der Signalintensitäten der aromatischen Protonen erfolgt relativ zueinander, da keine direkte Zuordnung der Signale zu den *cis*- und *trans*-Diastereomeren getroffen werden kann.

¹³C{¹H} NMR (125.772 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 125.1 (CH), 125.2 (CH), 126.3 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH),
126.8 (CH), 127.0 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.2
(CH), 129.2 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH), 131.3 (CH), 131.7 (C^q),
132.2 (C^q), 132.9 (C^q), 133.3 (C^q), 134.0 (C^q), 134.1 (C^q), 139.0 (C^q), 139.1 (C^q),
148.5 (C^q), 148.8 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.357 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -8.8 (Diastereomer I), -8.7 (Diastereomer II).

GC/MS

Rt: 31.24 min, *m/z* (%) 432.0 (11.2) [$\text{M}^+ + 4$, $^{37}\text{Cl}^{37}\text{ClC}_{26}\text{H}_{18}\text{Si}$], 430.1 (44.8) [$\text{M}^+ + 2$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{ClC}_{26}\text{H}_{18}\text{Si}$], 428.0 (61.9) [M^+ , $^{35}\text{Cl}^{35}\text{ClC}_{26}\text{H}_{18}\text{Si}$], 355.1 (100.0) [$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Si}$],
178.2 (69.2) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 177.7 (67.9), 177.0 (65.7) [C_{14}H_9], 163.0 (78.7).

m/z (%) 448.5 (11.9) [$M^+ + 20$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{ClC}_{26}\text{H}_{18}\text{Si} + \text{NH}_4^+$], 446.5 (15.3) [$M^+ + 18$, $^{35}\text{Cl}^{35}\text{ClC}_{26}\text{H}_{18}\text{Si} + \text{NH}_4^+$], 391.7 (26.7), 240.4 (28.4), 179.3 (38.6) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$], 88.2 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{NH}_4^+$], 60.1 (23.9) [$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_4^+$].

$$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2234.$$

98

98

203

weitere Fraktion konnte durch Kristallisation bei -20 °C erhalten werden. Die kleinen Verunreinigungen durch Ter****H (**100**) konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan abgetrennt werden. Die Fraktionen wurden abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.58 g (3.0 mmol) $\equiv$ 41.5 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (500.133 MHz, 297.5 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.35 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$ (H-14, H-14')), 2.04 (s, 6H, CH_3 , H-11, H-11'), 2.05 (s, 6H, CH_3 , H-12, H-12'), 2.22 (s, 6H, CH_3 , H-13, H-13'), 5.38 (s, 1H, Si-H; $^1J_{\text{H,Si}}$ = 300.4 Hz), 7.10-7.16 (m, 3H, H-3, H-3', H-4), 7.39 (s, 2H, H-9, H-9').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.772 MHz, 297.6 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 15.9 (CH_3 , C-12, C-12'), 19.5 (CH_3 , C-11, C-11'), 21.2 (CH_3 , C-13, C-13'), 34.0 ($^t\text{Bu-CH}_3$, C-14, C-14'), 37.2 ($^t\text{Bu-C}^q$, C-15, C-15'), 127.5 (CH, C-9, C-9'), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 132.8 (C^q), 136.1 (C^q), 136.2 (C^q), 136.3 (C^q), 145.0 (C^q), 152.7 (C^q).

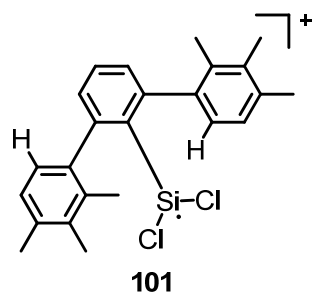
Das fehlende Signal eines quartären C-Atoms konnte auf Grund von Signalüberlagerungen nicht detektiert werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.357 MHz, 297.8 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -8.6.

GC/MS

Es konnte lediglich ein Fragment der Verbindung **98** detektiert werden, bei dem die zwei ^tBu -Gruppen bereits abgespalten sind (**101**). Die Reaktionskontrolle der Umsetzung zum Dichlorsilan **98** per GC/MS-Analyse verlief indirekt immer über das Fragment **101**.



$C_{24}H_{25}Cl_2Si$
Exakte Masse: 411.11

Rt: 31.09 min, m/z (%) 413.2 (49.8) [$^{35}Cl^{37}ClC_{24}H_{25}Si$], 412.2 (21.8) [$^{35}Cl_2C_{24}H_{26}Si$], 411.1 (73.7) [$^{35}Cl_2C_{24}H_{25}Si$], 375.2 (27.1) [$^{35}ClC_{24}H_{24}Si$], 57.0 (100.0) [C_4H_9].

Massenspektrometrie

Bei der chemischen Ionisierung mit Isobutangas kam es bereits zur Fragmentierung, dies erklärt die geringe Intensität des Molpeaks.

Cl, Isobutan

m/z (%) 525.3 (1.4) [$M^+ + 1$, $^{35}Cl_2C_{32}H_{43}Si$], 413.2 (71.8) [$^{35}Cl^{37}ClC_{24}H_{25}Si$], 412.1 (28.7) [$^{35}Cl_2C_{24}H_{26}Si$], 411.1 (100.0) [$^{35}Cl_2C_{24}H_{25}Si$], 371.3 (39.6) [$C_{28}H_{35}$], 315.3 (64.6) [$C_{24}H_{27}$].

Cl, Ammoniak

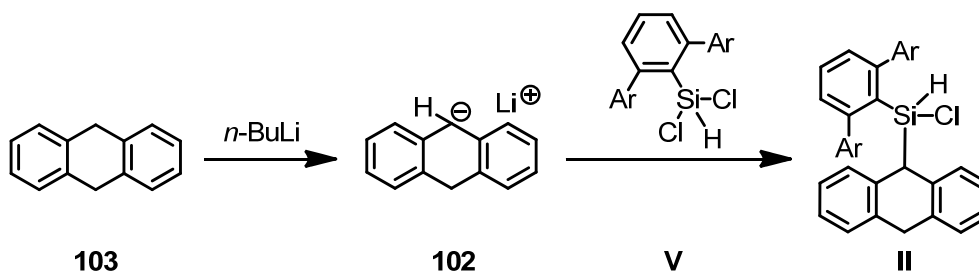
m/z (%) 546.7 (5.5) [$M^+ + 22$, $^{37}Cl^{37}ClC_{32}H_{42}Si + NH_4^+$], 544.6 (19.5) [$M^+ + 20$, $^{37}Cl^{35}ClC_{32}H_{42}Si + NH_4^+$], 542.7 (39.1) [$M^+ + 18$, $^{35}Cl^{35}ClC_{32}H_{42}Si + NH_4^+$], 168.3 (86.5) [$C_9H_{14}Si + NH_4^+$], 124.2 (90.6) [$C_6H_6Si + NH_4^+$], 75.2 (65.1) [$C_9H_9Si + NH_4^+$], 61.2 (83.5) [$C_3H_7Si + NH_4^+$].

Hochauflösende Massenspektrometrie (Cl, Ammoniak)

m/z berechnet ($^{12}C_{32}^{1}H_{46}^{35}Cl_2^{14}N^{28}Si$): 542.2777; m/z gefunden: 542.2772.

5.3.3 Darstellung und Charakterisierung der Chlorsilane II

Die Chlorsilane **II** konnten durch Umsetzung der Dichlorsilane **V** mit in situ dargestelltem 9,10-Dihydroanthracenyllithium **102** in THF dargestellt werden (**Schema 35**). Anders als in der Literatur^[18, 17] beschrieben, hat sich gezeigt, dass durch Vorlegen der Verbindung **102** eine höhere Ausbeute erzielt werden kann.

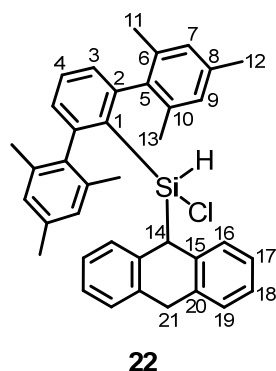


Schema 94 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Chlorsilane II.

5.3.3.1 Darstellung der Lithiumverbindung 102

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 50 mL Schlenkkolben mit Magnetrührkern und Tropftrichter wurden 0.18 g (1.00 mmol) 9,10-Dihydroanthracen **103** in 10 mL THF vorgelegt. Bei (-60 - (-70)) °C wurden 0.06 g (1.00 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Die entstandene rot-orange Suspension wurde bei dieser Temperatur für ca. 1 h gerührt. Die temperaturempfindliche Lithiumverbindung **102** wurde ohne Charakterisierung direkt weiter umgesetzt.

5.3.3.2 Darstellung und Charakterisierung des Chlorsilans **22**^[18]



$C_{38}H_{37}ClSi$
 Exakte Masse: 556.2353
 MW: 557.24

Durch das Vorlegen der Lithiumverbindung **102** konnte eine Ausbeute von bis zu 68.1 % (d. Th.) erreicht werden.

Charakterisierung:

Die Verbindung **22** wurde bis auf die Wellenzahl der Si-H-Schwingung vollständig charakterisiert.^[18] Zum Vergleich werden aber die NMR-spektroskopischen Daten mitaufgeführt.

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.99 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 2.21 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.26 (s, 6H, *o*-CH₃), 3.37 (d, 1H, H-21; $^2J_{\text{H,H}} = 18.0$ Hz), 3.62 (d, 1H, H-21'; $^2J_{\text{H,H}} = 18.0$ Hz), 3.92 (d, 1H, H-14; $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz), 4.52 (d, 1H, Si-H; $^1J_{\text{H,Si}} = 246.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz), 6.18 (d, 1H, Aryl-H; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 6.85 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.93-7.09 (m, 8H, Aryl-H), 7.14 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.27 (t, 1H, H-4, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.0 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 21.6 (*o*-CH₃), 21.6 (*o*-CH₃), 36.6 (CH₂, C-21), 40.0 (CH, C-14), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.6 (C^q), 131.8 (CH), 134.9 (C^q), 135.9 (C^q), 136.6 (C^q), 137.1 (C^q), 137.4 (C^q), 137.5 (C^q), 137.9 (C^q), 139.4 (C^q), 150.5 (C^q).

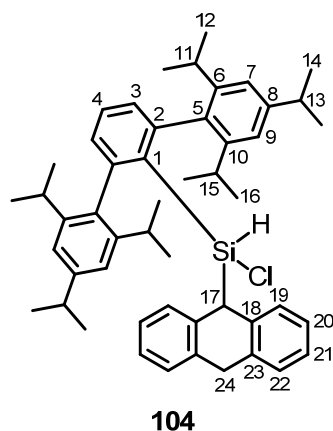
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -11.9.

IR

$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2214$.

5.3.3.3 Darstellung und Charakterisierung des Chlorsilans 104



$\text{C}_{50}\text{H}_{61}\text{ClSi}$
Exakte Masse: 724.4231
MW: 725.56

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 250 mL Schlenkkolben mit Zirkulus, wurden 4.03 mmol Dihydroanthracenyllithium **102** vorgelegt. Der Suspension wurde per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck eine Lösung aus 3.32 g (5.71 mmol) Ter**dichlorsilan **37** in 60-70 mL THF zugefügt. Die sich entfärbende Reaktionsmischung wurde langsam im Dewargefäß auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösungsmittel wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, bevor er mit Toluol versetzt wurde. Die ausfallenden Li-Salze wurde über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und das farblose Filtrat stark eingeeengt und bei -20 °C gelagert. Der Kristallbrei wurde in der Kälte isoliert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Chlorsilan **104** als farbloses Pulver erhalten werden. Durch Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Bestimmung der Kristallstruktur als Toluol-Solvat mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren.

Ausbeute: 3.70 g (5.1 mmol) $\equiv$ 89.3 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (300.132 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.13 (d, 12H, CH_3 ; $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz), 1.19 (d, 6H, CH_3 ; $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz), 1.32-1.36 (m, 18H, CH_3), 2.84-3.02 (m, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'), 3.12 (sept, 2H, H-13, H-13'; $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz), 3.35 (d, 1H, H-24 bzw. H-24'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz), 3.52 (d, 1H, H-24 bzw. H-24'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.7$ Hz), 4.30 (d, 1H, H-17; $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz), 4.91 (d, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 245.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz), 5.92 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz), 6.88 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz), 6.94-7.10 (m, 7H, H-aryl), 7.25-7.28 (m, 6H, H-aryl).

Die unerwartete Aufspaltung der Signale der CH_3 -Gruppen der flankierenden Tipp-Gruppen lässt auf eine gehinderte Rotation um die C2-C5-Achse schließen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.0 (*p*- CH_3 , C-14, C-14'), 21.8 (*o*- CH_3 , C-12, C-12', C-16, C-16'), 36.4 (CH_2 , C-24), 42.8 (CH, C-17), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH),

129.1 (CH), 130.2 (C^q), 131.1 (CH), 132.0 (CH), 135.1 (C^q), 136.0 (C^q), 137.0 (C^q), 137.5 (C^q), 139.4 (C^q), 150.3 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -7.3.

GC/MS

Es konnte lediglich das Fragment der Verbindung **104** detektiert werden, bei dem der Dihydroanthracenylrest bereits abgespalten ist, analog zur Verbindung **22**.

Massenspektrometrie CI (Isobutan)

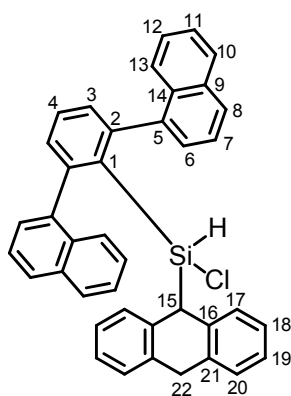
m/z (%) 783.7 (3.9) [M⁺+57, ³⁷ClC₅₀H₆₁Si+C₄H₉], 781.7 (3.9) [M⁺+57, ³⁵Cl³⁷ClC₅₀H₆₁Si+C₄H₉], 725.6 (33.8) [M⁺-1H, ³⁷ClC₅₀H₆₀Si], 724.6 (30.0) [M⁺, ³⁵ClC₅₀H₆₁Si], 723.6 (51.3) [M⁺-1H, ³⁵ClC₅₀H₆₀Si], 547.5 (43.0) [(M⁺+1H)-C₁₀H₁₄, ³⁵Cl], 546.5 (42.4) [M⁺-C₁₀H₁₄, ³⁵Cl], 545.5 (100.0) [(M⁺-1H)-C₁₀H₁₄, ³⁵Cl].

Die massenspektrometrische Analyse durch chemische Ionisation mit Isobutangas zeigt das typische Isotopenmuster einer monochlorierten Verbindung.

IR

ν(Si-H) [cm⁻¹] = 2198.

5.3.3.4 Darstellung und Charakterisierung des Chlorsilans **105**



105

C₄₀H₂₉ClSi
Exakte Masse: 572.1727
MW: 573.20

In einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben mit Zirkulus wurden 4.50 mmol der Lithiumverbindung **102** vorgelegt. Zu der Suspension wurde per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck eine Lösung aus 1.84 g (4.28 mmol) Ter***dichlorsilan **97** in ca. 50 mL THF getropft. Die sich entfärbende Reaktionsmischung wurde langsam im Dewargefäß auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die gelbliche Reaktionslösung wurde per Kälte destillation vollständig vom THF befreit und im Hochvakuum für mehrere Stunden getrocknet. Der voluminöse leicht gelbliche Schaum wurde mit ca. 100 mL Toluol versetzt und die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde stark eingeeengt und bei -20 °C versucht zu kristallisieren. Es kam zur Bildung von einem farblosen, nicht kristallinen Niederschlag, der in der Kälte isoliert und mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen wurde. Die Mutterlauge und die Waschlösungen wurden vereinigt, stark eingeeengt und erneut bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Die zweite Fraktion war mit Dihydroanthracen (DHA, **103**) verunreinigt, welches auch nicht durch Waschen und umkristallisieren aus *n*-Hexan vollständig zu entfernen war. Die Fraktionen wurden im Hochvakuum getrocknet und ergaben das Chlorsilan **105** als farbloses Pulver.

Ausbeute:

Fr.1: 0.51 g (0.9 mmol) $\equiv$ 20.8 % d. Th.

Fr.2: 1.60 g (2.8 mmol) $\equiv$ 65.2 % d. Th.

Da die Signalintegration der Protonensignale schwierig ist, lässt sich der prozentuale Massenanteil der DHA-Verunreinigung (**103**) der Fraktion 2 nicht genau bestimmen. Die Bestimmung über GC oder GC/MS-Analyse kann auch nicht durchgeführt werden, da es dabei zur Fragmentierung des Chlorsilans **105** im Probeneinlass kommt (s.u.).

Charakterisierung:

Da es sich um ein Gemisch mit drei diastereomeren Verbindungen handelt, ist nicht nur die Zuordnung, sondern vor allem die Integration der Protonensignale schwierig. Das Verhältnis der Diastereomere zueinander kann nicht bestimmt werden, da die Signale für die Si-H Gruppierungen im ^1H NMR-Spektrum zusammenfallen. Der relative Anteil des Diastereomeren III ist dem ^{29}Si NMR-Experiment zufolge relativ gering. Ferner wurden Korrelationsexperimente durchgeführt, die eine gewisse Zuordnung charakteristischer Signale erlauben. Diese Signale der vorliegenden drei

210

Diastereomere des Ter***chlorsilans **105** werden hier aufgeführt. Die Integration der Signalintensitäten ist relativ und soll nur das ungefähre Verhältnis wiedergeben. Das vorherrschende Diastereomer wird mit D I bezeichnet (siehe auch Ergebnis- und Diskussionsteil).

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 3.09-3.30 (m, 4H, 2X(H-22, H-22')), 3.84-3.87 (m, 2H, 2X(H-15)), 4.02-4.06 (m, 2H, 2X(SiH); Diastereomer I - III), 6.12-6.13 (m, 1H), 6.68-6.79 (m, 4H), 6.79-6.83 (m, 6H), 6.90-6.98 (m, 15H), 7.00-7.08 (m, 9H), 7.21-7.36 (m, 38H), 7.61-7.73 (m, 19H), 7.75-7.79 (m, 3H), 7.92-7.98 (m, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 35.9 (CH_2 , C-22, Diastereomer II), 35.9 (CH_2 , C-22, Diastereomer I), 41.9 (CH , 2X(C-15)).

Der Anteil des D III ist zu gering, um eindeutige Signale zu identifizieren. Zudem kann eine Signalüberlagerung durch D I und D II vorliegen. Im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 124$ -140 liegen 37 Signale für CH-Gruppierungen und 14 Signale für quartäre C-Atome vor.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -17.8 (Diastereomer II), -16.2 (Diastereomer I), -12.7 (Diastereomer I).

Die Bestimmung der $^1J_{\text{Si,H}}$ - bzw. $^2J_{\text{Si,H}}$ -Kopplungskonstanten erfolgte über die Aufnahme eines ^{29}Si INEPT NMR-Spektrums.

^{29}Si INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -17.8 (dd, Diastereomer II; $^1J_{\text{Si,H}} = 250$ Hz, $^2J_{\text{Si,H}} = 14$ Hz), -16.2 (dd, Diastereomer I; $^1J_{\text{Si,H}} = 247$ Hz, $^2J_{\text{Si,H}} = 14$ Hz), -12.7 (dd, Diastereomer III; $^1J_{\text{Si,H}} = 248$ Hz, $^2J_{\text{Si,H}} = 14$ Hz).

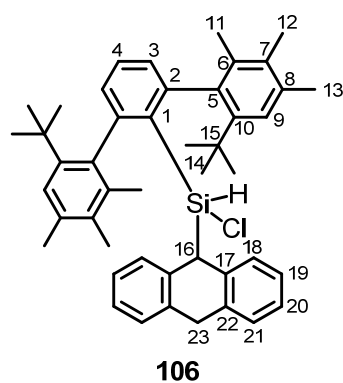
Massenspektrometrie Cl (Ammoniak)

m/z (%) 592.9 (5.0) $[M^+ + 20, {}^{37}\text{ClC}_{40}\text{H}_{29}\text{Si} + \text{NH}_4^+]$, 590.9 (11.7) $[M^+ + 18, {}^{35}\text{ClC}_{40}\text{H}_{29}\text{Si} + \text{NH}_4^+]$, 291.5 (22.1), 232.4 (25.1) $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Si}]$, 179.3 (49.3) $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}]$, 102.3 (33.0) $[\text{C}_8\text{H}_6]$, 88.2 (100.0) $[\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{NH}_4^+]$.

IR

$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2203$.

5.3.3.5 Darstellung und Charakterisierung des Chlorsilans **106**



$\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{ClSi}$
Exakte Masse: 668.3605
MW: 668.45

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetrührkern wurden 0.42 mmol der Lithiumverbindung **102** vorgelegt. Dieser Suspension wurde per Teflonschlauch mit Ar-Überdruck eine Lösung aus 0.21 g (0.40 mmol) Ter****dichlorsilan **98** in ca. 4 mL THF zugefügt. Das Kältebad wurde entfernt und die sich langsam entfärbende rot-orange Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Reaktionskontrolle per NMR bestätigte die vollständige Umsetzung von **98** zum Diastereomerengemisch **106**. Das Lösungsmittel wurde per Kälteedestillation vollständig entfernt und der farblose Schaum im Hochvakuum getrocknet. Durch Aufnehmen in Toluol konnten die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert werden und das Filtrat wurde stark eingeeengt. Es wurde bei -20 °C kristallisiert. Der amorphe, farblose Niederschlag der Fraktion 1 wurde in der Kälte isoliert, mit *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge des Diastereomerengemischs **106** konnten bei Raumtemperatur für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten werden. Allerdings steht die Verfeinerung der Strukturdaten noch aus.

Ausbeute: Fr.1 (s.o.): 0.40 g (0.06 mmol) $\equiv$ 14.9 % d. Th.

Aus der Mutterlauge konnten bisher keine weiteren Fraktionen isoliert werden.

Charakterisierung:

Durch das asymmetrisch substituierte Siliciumatom können insgesamt drei Diastereomere des Chlorsilans **106** vorliegen. Bei Raumtemperatur können nur zwei diastereomere Verbindungen durch die NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden. Aus dem ^1H NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis von 58 % (DI) : 42 % (DII).

Bei der isolierten Fraktion 1 handelt es sich um das Diastereomer I, welches vom Diastereomergemisch **106** durch Kristallisation abgetrennt werden konnte.

Diastereomer I (Fraktion 1)

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.29 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$ (H-14, H-14')), 2.03 (s, 6H, CH_3 , H-11, H-11'), 2.15 (s, 6H, CH_3 , H-12, H-12'), 2.17 (s, 6H, CH_3 , H-13, H-13'), 3.25 (d, 1H, H-23 bzw. H-23'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.5$ Hz), 3.58 (d, 1H, H-23 bzw. H-23'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.5$ Hz), 3.65 (d, 1H, H-16; $^2J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz), 4.81 (d, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 246.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.0$ Hz), 6.12 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz), 6.90-7.09 (m, 6H, H-aryl), 7.12 (s, 3H, H-aryl), 7.22 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz), 7.42 (s, 2H, H-9, H-9').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 16.0 (CH_3 , C-12, C-12'), 20.1 (CH_3 , C-11, C-11'), 21.0 (CH_3 , C-13, C-13'), 34.4 ($^t\text{Bu-CH}_3$, C-14, C-14'), 37.3 ($^t\text{Bu-C}^q$, C-15, C-15'), 37.5 (CH_2 , C-23), 40.7 (CH, C-16), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (C^q), 129.5 (CH), 131.0 (CH), 133.0 (C^q), 133.1 (C^q), 135.9 (C^q), 136.0 (C^q), 136.3 (C^q), 137.3 (C^q), 138.4 (C^q), 139.0 (C^q), 139.8 (C^q), 144.8 (C^q), 153.1 (C^q).

Bei dem Signal $\delta^{13}\text{C} = 128.5$ ppm (CH-Gruppierung) handelt es sich um ein intensives Signal, bei dem die Signale zweier CH-Einheiten voraussichtlich zusammenfallen. Das zusätzliche Signal eines quartären C-Atoms kann auf Grund einer Verunreinigung vorliegen. Zweidimensionale Korrelationsexperimente ^1H , ^{13}C HMQC oder ^1H , ^{13}C HMBC lieferten keine detaillierteren Informationen.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -6.1.

Diastereomer II (über die Reaktionskontrolle bestimmt, nicht isoliert)

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.40 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$ (H-14, H-14')), 1.97 (s, 6H, CH_3 , H-11, H-11'), 2.03 (s, 6H, CH_3 , H-12, H-12'), 2.22 (s, 6H, CH_3 , H-13, H-13'), 3.29 (d, 1H, H-23 bzw. H-23'; $^2J_{\text{H,H}} = 14.2$ Hz), 3.58 (m, 1H; von THF-Signal überlagert), 4.27 (d, 1H, H-16; $^2J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz), 4.52 (d, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} =$ überlagert, $^3J_{\text{H,H}} = 3.1$ Hz), 5.77 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz), 6.90-7.16 (m, überlagert von D I, H-aryl), 7.38 (s, 2H, H-9, H-9').

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.357 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -5.9.

Massenspektrometrie CI (Ammoniak) des Diastereomers I

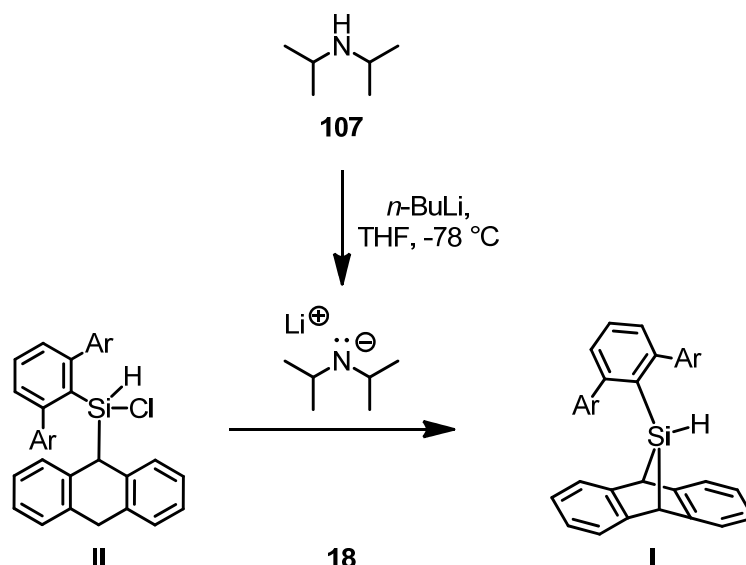
m/z (%) 689.1 (0.6) [$\text{M}^+ + 21$, $^{37}\text{ClC}_{46}\text{H}_{53}\text{Si} + \text{NH}_4^+ + 1\text{H}$], 687.1 (1.2) [$\text{M}^+ + 19$, $^{35}\text{ClC}_{46}\text{H}_{53}\text{Si} + \text{NH}_4^+ + 1\text{H}$], 391.7 (7.0) [$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClSi} + \text{NH}_4^+$], 180.3 (15.6) [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$], 179.3 (100.0) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$], 178.3 (17.5) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 60.1 (5.9) [$\text{C}_3\text{H}_6\text{Si} + \text{NH}_4^+$].

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm^{-1}] = 2203.

5.3.4 Darstellung und Charakterisierung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I

Die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I wurden durch Umsetzung der Chlorsilane II mit Lithiumdiisopropylamid (LDA, **18**) erzielt (**Schema 95**).^[18, 17] Die genauen Synthesebedingungen und Aufreinigungsverfahren für die Verbindungen I sind in den folgenden Unterpunkten beschrieben.

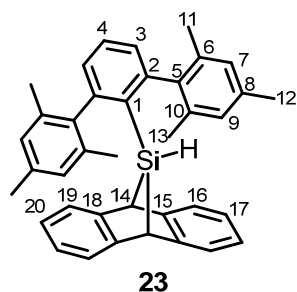


Schema 95 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der 7-Hydrido-7-silanorbornadiene I.

5.3.4.1 Darstellung von LDA (**18**)^[83]

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben unter Ar-Atmosphäre mit Magnetrührkern wurden 1.00 g (10.00 mmol) Diisopropylamin **107** in 7.4 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 0.60 g (10.00 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die farblose 0.7 M LDA(**18**)-Lösung wurde mittels Eisbadkühlung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und bei dieser Temperatur verwendet. Sie wurde für jeden Versuch frisch angesetzt.

5.3.4.2 Optimierte Darstellung und vollständige Charakterisierung des 7-Ter*-7-silanorbornadiens **23**



$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Si}$
 Exakte Masse: 520.2586
 MW: 520.78

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 250 mL Schlenkkolben mit Magnetrührkern und Tropftrichter wurden 3.30 g (5.92 mmol) Ter*-chlorsilan **22** in 100 mL THF vorgelegt. Bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.95 g

(8.88 mmol) frisch präparierte 0.7 M LDA (**18**) langsam zugetropft und die Reaktionslösung färbte sich über gelb zunehmend dunkelbraun. Nach 15 min Rühren bei -90 °C wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht (Reaktionskontrolle per ^{29}Si INEPT NMR). Durch Entfernen des THFs per Kälte-destillation und Versetzen mit Toluol, konnten die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert werden. Das gelblich fluoreszierende Filtrat wurde vollständig eingeeengt und der leicht gelbliche Rückstand mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen. Durch Trocknen im Hochvakuum fiel das 7-Silanorbornadien **23** als farbloses Pulver an.

Ausbeute: 2.22 g (4.3 mmol) $\equiv$ 72.0 % d. Th. (Diplomarbeit:^[18] 51.8 % d. Th.)

Die Ausbeute hängt stark von der Bildung der Nebenprodukte während der Umsetzung ab und variierte daher stark. Durch die Umsetzung bei -90 °C bildete sich allerdings nur noch selektiv ein nicht identifiziertes Nebenprodukt, welches durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan nach und nach abgetrennt werden konnte. Bei Versuchen das Nebenprodukt durch Kristallisation zu isolieren, resultierte in allen Fällen Anthracen (**21**).

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.96 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.40 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 2.82 (s, 2H, H-14, H-14'), 4.69 (s, 1H, Si-H; $^1J_{\text{H,Si}}$ = 207.0 Hz), 6.82-6.87 (m, 4H, H-aryl), 6.91-6.92 (m, 2H, H-aryl), 7.01 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.04-7.06 (m, 2H, H-aryl), 7.11-7.12 (m, 2H, H-aryl), 7.15 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.3 (br, CH₃), 44.3 (CH, C-14, C-14'), 122.9 (CH), 124.3 (CH), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (CH), 132.8 (C^q), 136.8 (C^q), 137.4 (C^q), 139.4 (C^q), 144.3 (C^q), 145.0 (C^q), 148.7 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 31.6.

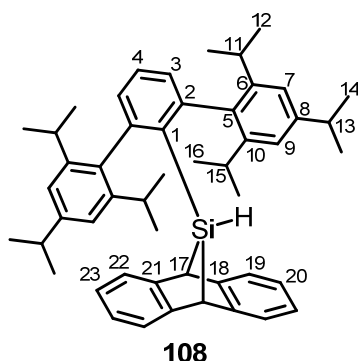
IR

$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2132.$

UV-VIS

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 228.$

5.3.4.3 Darstellung und Charakterisierung des 7-Silanorbornadiens **108**



$\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{Si}$
Exakte Mass: 688.4464
MW: 689.10

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 100 mL Schlenk Kolben mit Septum wurden 0.48 g (0.66 mmol) Ter**chlorsilan **104** in 20 mL THF vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.10 g (0.93 mmol) frisch präpariertes LDA (**18**) langsam zugetropft. Nach 15 min Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt (Reaktionskontrolle per ^{29}Si INEPT NMR-Spektroskopie). Durch Entfernen des THFs per Kälte destillation und Versetzen mit Toluol, konnten die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert werden. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und der leicht gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Durch Trocknen im Hochvakuum fiel das 7-Silanorbornadien **108** als farbloses Pulver an. Durch Umkristallisation aus Toluol konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 0.44 g $\equiv$ 0.6 mmol $\equiv$ 96.5 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.06 (d, 12H, *o*-CH₃; $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 1.17 (d, 12H, *o*-CH₃, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 1.48 (d, 12H, *p*-CH₃ (H-14, H-14'); $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 2.70 (s, 2H, H-17, H-17'), 2.70-2.77 (m, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'), 3.06 (sept, 2H, H-13, H-13'; $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz), 4.38 (s, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 209.4$ Hz), 6.85-6.89 (m, 4H, H-aryl), 6.98-7.01 (m, 2H, H-aryl), 7.10-7.13 (m, 2H, H-aryl), 7.21-7.23 (m, 3H, H-3, H-3', H-4), 7.35 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 22.9 (*o*-CH₃), 24.7 (*p*-CH₃, C-14, C-14'), 26.2 (*o*-CH₃), 31.3 (CH, C-11, C-11', C-15, C-15'), 35.1 (CH, C-13, C-13'), 44.4 (CH, C-17, C-17'), 121.2 (CH, C-7, C-7', C-9, C-9'), 122.6 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 136.8 (C^q), 137.4 (C^q), 144.4 (C^q), 145.9 (C^q), 147.2 (C^q), 147.7 (C^q), 149.4 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 31.5.

GC/MS

Rt: 29.73 min, *m/z* (%) 510.5 (3.7) [M^+ -C₁₄H₁₀], 281.0 (13.6) [C₂₁H₂₉], 208.1 (19.5) [C₁₆H₁₆], 207.1 (100.0) [C₁₆H₁₅], 193.0 (16.1) [C₁₅H₁₃], 133.1 (57.2) [C₁₀H₁₃].

Massenspektrometrie CI (Isobutan)

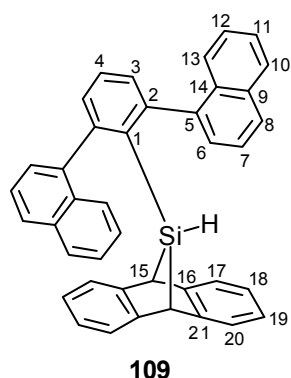
m/z (%) 746.5 (43.9) [M^+ +57+1H, C₅₀H₆₁Si+C₄H₉], 745.5 (43.9) [M^+ +57, C₅₀H₆₀Si+C₄H₉], 690.5 (49.3) [M^+ +1+1H, C₅₀H₆₂Si], 689.5 (96.1) [M^+ +1, C₅₀H₆₁Si], 511.5 (100.0) [C₃₆H₅₁Si].

Hochauflösende Massenspektrometrie (CI, Isobutan)

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{50}^{1}\text{H}_{61}^{28}\text{Si}$): 689.4542; *m/z* gefunden: 689.4560.

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm⁻¹] = 2137.

5.3.4.4 Darstellung und Charakterisierung des 7-Silanorbornadiens 109

$C_{40}H_{28}Si$
Exakte Masse: 536.1960
MW: 536.74

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben mit Magnetrührkern wurden 0.33 g (0.58 mmol) Ter***chlorsilan **105** in 12 mL THF vorgelegt. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.11 g (0.98 mmol) frisch präpariertes LDA (**18**) langsam über eine Spritze zugetropft. Das Kältebad wurde dann direkt entfernt und die gelbe Lösung auf Raumtemperatur gebracht.

Die Reaktionskontrolle zeigte zwar vollständige Umsetzung von **105**, neben der Bildung des 7-Silanorbornadiens **109** ließen sich aber auch deutliche Verunreinigungen im ^1H und ^{13}C NMR-Spektrum erkennen. Durch Lösungsmittelwechsel mit Toluol und Filtration der Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte wurde ein fluoreszierendes Filtrat erhalten. Durch starkes Einengen und Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam es nicht zur Kristallisation. Daher wurde das Filtrat komplett eingeeengt und der Rückstand mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen (analog zu **5.3.4.2**). Allerdings konnten die Verunreinigungen nicht abgetrennt werden, da auch das 7-Silanorbornadien **109** vergleichsweise gut in *n*-Hexan löslich ist. Es wurden verschiedene Laufmittelgemische ausprobiert, um die Verunreinigungen per präparativer Dünnschicht-Chromatographie (DC) abzutrennen. Die beste Trennwirkung zeigte sich in reinem Toluol. Daher wurden 25 mg des Rohproduktes in 0.5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit einer ausgezogenen Pasteurpipette auf eine DC-Platte aufgetragen. Es ergaben sich drei Fraktionen und nur die Hauptfraktion (13 mg) enthielt das 7-Silanorbornadien **109**. Das ^{29}Si NMR-Spektrum zeigte ein Signal mit der charakteristischen Tieffeldverschiebung ($\delta^{29}\text{Si} = 28.6\text{ ppm}$). Im ^1H NMR und ^{13}C NMR-Spektrum ließen sich jedoch starke Verunreinigungen erkennen.

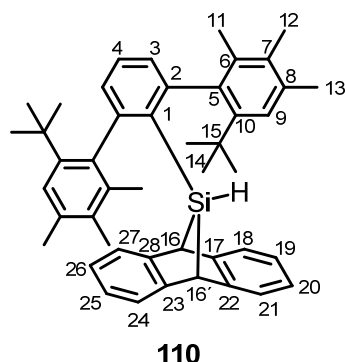
Ausbeute: Rohprodukt: 0.27 g $\equiv$ 87.1 % d. Th.

Charakterisierung:

Auf Grund der starken Verunreinigungen kann sowohl das ^1H als auch das ^{13}C NMR-Spektrum nicht zufriedenstellend ausgewertet werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 28.6.

5.3.4.5 Darstellung und Charakterisierung des 7-Silanorbornadiens 110

$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Si}$
Exakte Masse: 632.3838
MW: 632.99

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetrührkern wurden 20 mg (0.03 mmol) Chlorsilan **106** in 0.5 mL THF vorgelegt. Bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ wurden zunächst 3.2 mg (0.05 mmol) LDA (**18**) über Hamilton-Spritze langsam zugetropft und die Lösung färbte sich leicht gelblich. Es wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Lösung wurde vollständig eingeeengt, im Hochvakuum getrocknet und mit Benzol- D_6 versetzt. Die Reaktionskontrolle per ^{29}Si INEPT NMR-Spektroskopie zeigte jedoch unvollständige Umsetzung des Chlorsilans **106**, sodass weitere 1.6 mg (0.02 mmol) LDA (**18**) bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in die THF-Lösung zugetropft wurden. Durch wiederholte ^{29}Si INEPT NMR-Überprüfung wurde festgestellt, dass immer noch Chlorsilan **106** vorlag. Erneute Zugabe von 3.2 mg (0.05 mmol) LDA (**18**) bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in die THF-Lösung führte beim Aufwärmen zu einer leichten Braunfärbung der Reaktionslösung. Die vollständige Umsetzung von **106** wurde durch NMR-Überprüfung bestätigt. Nach Entfernen des C_6D_6 und Aufnehmen in Toluol wurden die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen, bevor das 7-Silanorbornadien **110** im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:

Analytische Mengen der Verbindung, die durch das mehrfache Umfüllen mit Schliff Fett verunreinigt sind.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.26 (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$ (H-14, H-14')), 1.67 (s, 6H, CH_3 , H-11, H-11'), 2.10 (s, 6H, CH_3 , H-12, H-12'), 2.41 (s, 6H, CH_3 , H-13, H-13'), 2.81 (s, 2H, H-16, H-16'), 4.38 (s, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 210.6$ Hz), 6.81-6.92 (m, 5H, H-aryl), 7.02 (d, 2H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 7.08 (s, 3H, H-aryl), 7.15-7.16 (m, 1H, H-aryl), 7.55 (s, 2H, H-9, H-9').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 16.0 (CH_3 , C-12, C-12'), 18.8 (CH_3 , C-11, C-11'), 21.4 (CH_3 , C-13, C-13'), 33.9 ($^t\text{Bu-CH}_3$ (C-14, C-14')), 37.1 ($^t\text{Bu-C}^q$ (C-15, C-15')), 44.2 (CH, C-16), 44.9 (CH, C-16'), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 124.3 (CH), 124.5 (CH), 124.5 (CH), 124.9 (CH), 124.9 (CH), 127.2 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 133.3 (C^q), 135.8 (C^q), 136.5 (C^q), 136.8 (C^q), 138.1 (C^q), 144.5 (C^q), 144.7 (C^q), 145.4 (C^q), 145.7 (C^q), 145.8 (C^q), 151.3 (C^q).

Das fehlende Signal einer CH-Gruppierung konnte durch Signalüberlappung nicht detektiert werden. Das Anthracenyl-Rückgrat des 7-Silanorbornadiens **110** zeigt im ^{13}C NMR-Spektrum den doppelten Signalsatz, d.h., es liegt keine Spiegelebene vor (siehe auch: Ergebnisse und Diskussion).

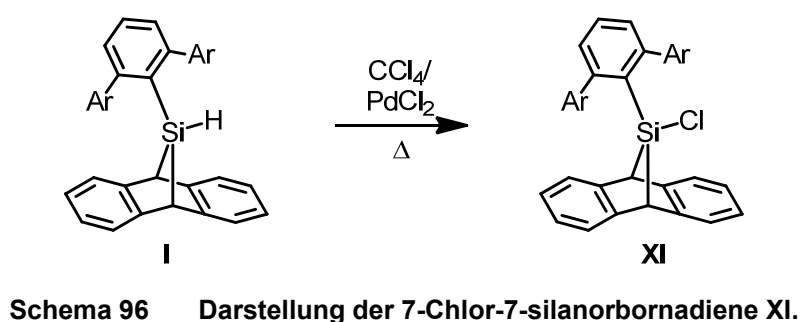
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 32.8.

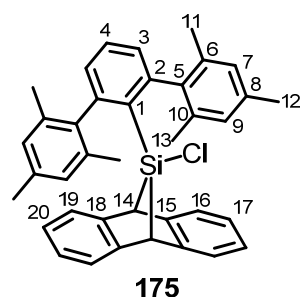
5.3.5 Versuche zur Darstellung funktionalisierter 7-Silanorbornadiene

5.3.5.1 Versuche zur Synthese von 7-Chlor-7-silanorbornadienen **XI** mittels CCl_4 / PdCl_2

In Anlehnung an die Vorschrift von Kawachi^[9] wurden die 7-Hydrido-7-silanorbornadiene **I** durch Versetzen mit katalytischen Mengen PdCl_2 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) dargestellt (**Schema 71**).



5.3.5.1.1 Darstellung und Charakterisierung des 7-Chlorsilanorbornadiens **175**



$\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{SiCl}$
Exakte Masse: 554.2197
MW: 555.22

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 0.28 g (0.53 mmol) des Ter*-7-silanorbornadiens **23** und 0.05 g (0.26 mmol) der Pd-Verbindung eingewogen. Die Mischung wurde für 1-2 h unter Rühren evakuiert und 3.7 mL CCl_4 zugegeben. Die schwarze Suspension wurde zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde nach 5 Tagen erstmals per NMR-Spektroskopie überprüft. Nach insgesamt 14 Tagen war das 7-Ter*-7-Silanorbornadien **23** vollständig zum Chlorsilan **175** umgesetzt, allerdings hatte sich durch die lange Reaktionsdauer Schliff fett angereichert. Die Reaktionsmischung wurde durch Zentrifugieren von den unlöslichen Bestandteilen separiert und die Lösung über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde komplett eingeeengt und der leicht gelbliche Rückstand mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:

Die Ausbeute wurde auf Grund von Verunreinigungen durch Schliff fett nicht bestimmt.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.68 (s, 6H, CH_3), 2.29 (s, 6H, CH_3), 2.40 (s, 6H, CH_3), 2.87 (s, 2H, H-14, H-14'), 6.80-6.83 (m, 4H, H-aryl), 6.99-7.01 (m, 6H, H-aryl), 7.06 (s, 2H, H-aryl), 7.14 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.22-7.24 (m, 2H, H-aryl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.3 (CH_3), 21.5 (CH_3), 22.7 (CH_3), 46.8 (C-14, C-14'), 123.8 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 131.4 (CH), 136.8 (C^q), 137.6 (C^q), 137.7 (C^q), 139.1 (C^q), 142.2 (C^q), 144.4 (C^q), 149.0 (C^q).

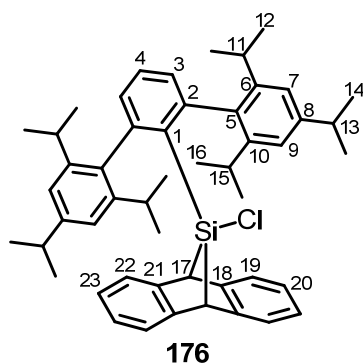
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 24.5.

Massenspektrometrie CI (Ammoniak)

m/z (%) 692.2 (2.6) [$\text{M}^+ + 2 + 36$, $^{37}\text{ClC}_{38}\text{H}_{35}\text{Si} + 2\text{NH}_4^+$], 690.9 (8.0) [$\text{M}^+ + 36$, $^{35}\text{ClC}_{38}\text{H}_{35}\text{Si} + 2\text{NH}_4^+$], 180.3 (13.2) [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$], 179.3 (100.0) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$], 178.3 (15.6) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 88.2 (23.3) [$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{NH}_4^+$], 60.2 (9.3) [$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_4^+$].

5.3.5.1.2 Darstellung des 7-Chlorsilanorbornadiens 176



$\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{SiCl}$
Exakte Mass: 722.4075
MW: 723.54

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 0.37 g (0.54 mmol) des Ter**⁷-silanorbornadiens **108** und 0.05 g (0.27 mmol) PdCl₂ eingewogen. Die Mischung wurde für 1-2 h unter Rühren evakuiert und 3.7 mL CCl₄ zugegeben. Die schwarze Suspension wurde zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde per ¹H und ²⁹Si NMR-Spektroskopie überprüft. Nach insgesamt 38 Tagen war das 7-Silanorbornadien **108** vollständig umgesetzt, die Reaktionslösung allerdings auch mit Schliffett sowie Ter**H (**94**) als Zersetzungsprodukt verunreinigt. Die Reaktionsmischung wurde durch Zentrifugieren von den unlöslichen Bestandteilen separiert und die Lösung über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde komplett eingeeengt und der Rückstand versucht aus Toluol bzw. Toluol/*n*-Hexan umzukristallisieren.

Ausbeute:

Das Produkt konnte nicht rein isoliert werden.

Charakterisierung von **176**:

Es werden nur die charakteristischen Signale der NMR-spektroskopischen Analyse aufgeführt, die eindeutig dem 7-Chlorsilanorbornadien **176** zugeordnet werden können.

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 22.7 (CH₃), 24.3 (CH₃), 25.9 (CH₃), 31.5 (CH), 35.0 (CH), 46.2 (CH, C-17, C-17').

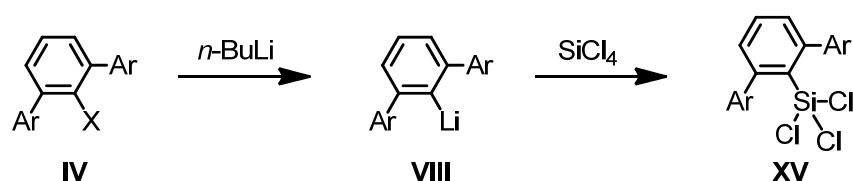
²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 26.9.

5.3.5.2 Versuche zur Synthese der 7-Chlor-7-silanorbornadiene **XI** ausgehend von den Trichlorsilanen **XV**

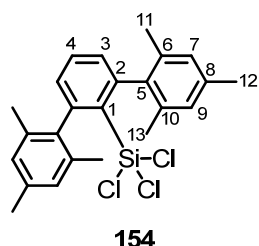
5.3.5.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Trichlorsilane **XV**

Die Darstellung der Trichlorsilane **XV** erfolgte über die Lithiierung der Terphenylhalogenide **IV** mit *n*-BuLi (siehe auch 5.3.2) und anschließender Silylierung der Lithiumverbindungen **VIII** mit einem Überschuss Tetrachlorsilan (SiCl_4), siehe Schema 97.



Schema 97 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Trichlorsilane **XV**.

5.3.5.2.2 Darstellung und Charakterisierung des Trichlorsilans **154**



$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{Si}$
 Exakte Masse: 446.0791
 MW: 447.90

Die Darstellung der Li-Verbindung **142** aus 10.30 g (23.39 mmol) Ter*iodid **79** erfolgte nach der beschriebenen Methode (siehe 5.3.2.1). Der Apparat zur Darstellung der Li-Verbindung **142** wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Li-Verbindung **142** in ca. 40 mL Et_2O und 300 mL *n*-Hexan gelöst und bei $-85\text{ }^\circ\text{C}$ mit 8.02 g (47.20 mmol) SiCl_4 versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und für insgesamt 20 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde per Kälte-destillation vollständig entfernt und der leicht gelbliche Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Durch Aufnehmen des Rückstandes in *n*-Hexan und anschließende Filtration über eine D4-Umkehrfritte wurden die Li-Salze abgetrennt (Filtrat I). Der Niederschlag wurde mit Toluol gewaschen (Filtrat II). Die Filtrate wurden stark eingeeengt und zur Kristallisation bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus dem Filtrat I konnten insgesamt zwei farblose, kristalline Fraktionen des Trichlorsilans **154** isoliert

werden, die jeweils in der Kälte mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute:

Fr.1: 6.12 g (13.7 mmol)

Fr.2: 1.59 g (3.5 mmol)

17.2 mmol $\equiv$ 72.9 % d. Th. (Literaturausbeute:^[67] 43-63 %)

Charakterisierung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 2.03 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13), 2.33 (s, 6H, *p*-CH₃', H-12, H-12'), 6.90 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.10 (d, 2H, H-3, H-3'; ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz), 7.61 (t, 1H, H-4; ³*J*_{H,H} = 7.8 Hz).

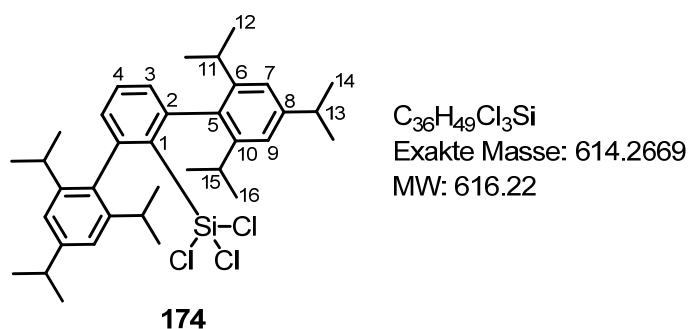
¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 21.2 (CH₃, C-11, C-11', C-12, C-12', C-13, C-13'), 127.6 (C^q, C-1), 128.1 (CH, C-7, C-7', C-9, C-9'), 130.3 (CH, C-3, C-3'), 132.8 (CH, C-4), 136.6 (C^q), 137.6 (C^q), 138.2 (C^q), 149.1 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = -7.1.

5.3.5.2.3 Darstellung und Charakterisierung des Trichlorsilans 174



Die Darstellung der Li-Verbindung **59** aus 3.00 g (5.34 mmol) Ter**bromid **80** erfolgte nach der beschriebenen Methode (siehe **5.3.2.2**). Dem 100 mL

Zweihalskolben wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Lithiumverbindung **59** in ca. 70 mL *n*-Hexan suspendiert. Zu der Suspension wurden 1.81 g (10.68 mmol) SiCl₄ bei -20 °C per Spritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 16 h zum Sieden erhitzt. Die entstandenen Li-Salze wurden über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat stark eingeeengt. Durch Kristallisation bei -20 °C konnte das Trichlorsilan **174** in farbloser, kristalliner Form erhalten werden. Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine weitere Fraktion durch Lagerung bei -20 °C erhalten werden, wobei jeweils in der Kälte isoliert, mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:

Fr.1: 1.71 g (2.8 mmol)

Fr.2: 0.48 g (0.8 mmol)

3.6 mmol = 66.6 % d. Th. (Literaturausbeute:^[67] 34-54 %)

Charakterisierung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 1.02 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 1.23 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 1.27 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 2.58 (sept, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 6.8 Hz), 2.91 (sept, 2H, H-13, H-13'; ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 7.00 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.21 (d, 2H, H-3, H-3'; ³J_{H,H} = 7.6 Hz), 7.49 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.6 Hz).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, CDCl₃)

δ [ppm] = -6.7.

in C₆D₆

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.07 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.26 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.40 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.86 (sept, 6H, H-11, H-11', H-13, H-13', H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 7.15-7.17 (m, 3H, H-3, H-3', H-4), 7.19 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 23.0 (CH_3), 24.3 (CH_3), 25.8 (CH_3), 31.5 (CH), 34.8 (CH), 121.1 (CH), 130.6 (CH), 132.0 (CH), 136.7 (C^q), 147.2 (C^q), 148.3 (C^q), 149.8 (C^q).

Ein Signal für ein quartäres C-Atom kann nicht detektiert werden. Da es sich um die reine Verbindung des Trichlorsilans **174** handelt, kann dies nur durch eine mögliche Signalüberlappung erklärt werden kann. Der Vergleich mit der Literatur^[67] zeigt, dass das dort ein zusätzliches Signal bei $\delta^{13}\text{C} = 146.1$ ppm angegeben ist.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

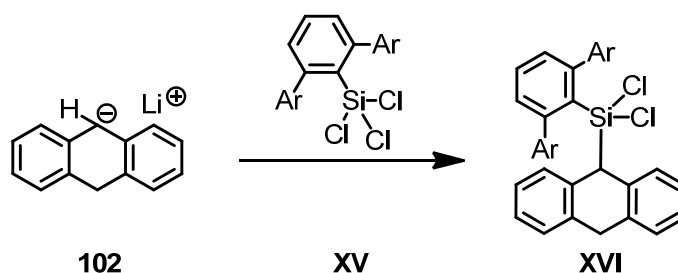
δ [ppm] = -6.3.

GC/MS

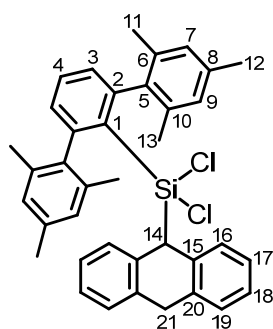
Rt: 23.98 min, m/z (%) 618.4 (23.9) [$\text{M}^+ + 2$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2\text{C}_{36}\text{H}_{49}$], 617.5 (26.9) [$\text{M}^+ + 1$, $^{35}\text{Cl}_3\text{C}_{37}\text{H}_{49}$], 616.4 (55.5) [$\text{M}^+ + 2$, $^{35}\text{Cl}_3\text{C}_{36}\text{H}_{49}$], 614.5 (64.2), 293.1 (100.0), 292.2 (69.7), 279.1 (73.6), 203.1 (60.5).

5.3.5.2.4 Darstellung und Charakterisierung der Dichlorsilane XVI

Analog zu **5.3.3** wurden die Dichlorsilane **XVI** durch Umsetzung der Trichlorsilane **XV** mit in situ dargestellter Lithiumverbindung **102** in THF dargestellt (**Schema 98**).



Schema 98 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Dichlorsilane **XVI**.

5.3.5.2.5 Darstellung und Charakterisierung der Dichlorsilanverbindung **177**

$C_{38}H_{36}Cl_2Si$
Exakte Masse: 590.1963
MW: 591.68

177

Die Darstellung der Li-Verbindung **102** aus 2.58 g (14.32 mmol) DHA (**103**) erfolgte nach der beschriebenen Methode in einem 500 mL Dreihalskolben mit Zirkulus und Tropftrichter (siehe **5.3.3.1**). Zu dieser Suspension wurde eine Lösung aus 6.11 g (13.64 mmol) Ter*silan **154** in 180 mL THF gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen lassen (Reaktionskontrolle per NMR). 5-10 mL der Reaktionslösung wurden vollständig eingeeengt und mit Toluol versetzt, bevor die Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert wurden. Durch Kristallisation bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte das Dichlorsilan **177** in kristalliner, farbloser Form erhalten werden. Es wurde in der Kälte isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im HV getrocknet (Fraktion für Analytik). Die restliche Reaktionslösung wurde ohne Isolierung von **177** weiter umgesetzt.

Ausbeute:

Die Verbindung **177** wurde nicht vollständig isoliert, da die Reaktionskontrolle per ^1H NMR-Spektroskopie lediglich eine kleine Verunreinigung durch THF aufwies. Es wurden ca. 100 mg der reinen Verbindung für die analytische Untersuchung isoliert.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.16 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.24 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 3.52 (d, 1H, H-21 bzw. H-21'; $^2J_{\text{H,H}} = 18.3\text{ Hz}$), 4.18 (d, 1H, H-21 bzw. H-21'; $^2J_{\text{H,H}} = 18.3\text{ Hz}$), 4.47 (s, 1H, H-14), 6.48 (d, 2H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$), 6.82 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.94 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$), 7.01-7.08 (m, 6H, H-aryl), 7.25 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.0 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 21.8 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 36.4 (CH₂, C-21), 42.8 (CH, C-14), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.2 (C^q), 131.1 (CH), 132.0 (CH), 135.1 (C^q), 136.0 (C^q), 137.0 (C^q), 137.5 (C^q), 139.4 (C^q), 150.3 (C^q).

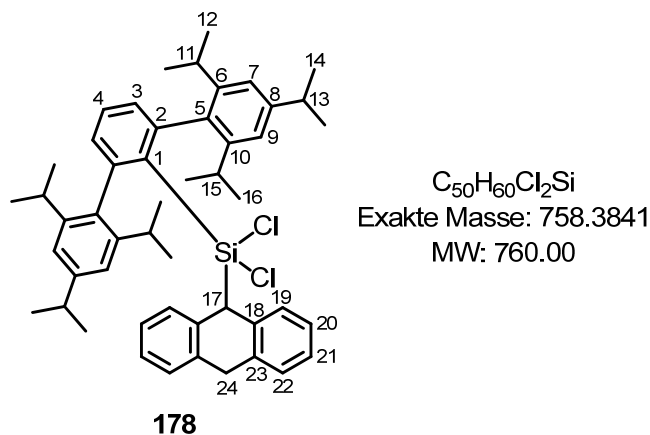
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 7.8.

Massenspektrometrie Cl (Ammoniak)

m/z (%) 612.0 (1.4) [$\text{M}^+ + 4 + 18$, $^{37}\text{Cl}_2\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Si} + \text{NH}_4^+$], 610.0 (1.7) [$\text{M}^+ + 2 + 18$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Si} + \text{NH}_4^+$], 609.0 (4.3) [$\text{M}^+ + 1 + 18$, $^{35}\text{Cl}_2\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Si} + \text{NH}_4^+$], 391.7 (25.3), 179.3 (100.0) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$], 178.3 (18.62) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 88.2 (77.7) [$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{NH}_4^+$], 60.1 (15.8) [$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_4^+$].

5.3.5.2.6 Versuche zur Darstellung des Dichlorsilans 178



Die Umsetzung des Trichlorsilans **174** mit der Li-Verbindung **102** verlief analog zu der Reaktion **5.3.5.2.5**. Die Ansatzgröße des Trichlorsilans **174** betrug 2.78 mmol in 30 mL THF. Es wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über 16 h gerührt. Die Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie bestätigte die Umsetzung von **174** zu **178**, aber es wies auch Verunreinigungen durch DHA (**103**) und Anthracen (**21**) auf. Versuche, durch Aufarbeitung und Umkristallisation aus Toluol bzw. Toluol/*n*-Hexan umzukristallisieren, führten nicht zur Isolierung der reinen Verbindung.

In einem weiteren Reaktionsansatz wurde die Li-Verbindung **102** mit TMEDA versetzt, bevor das Silan **174** in THF zugetropft wurde. Allerdings kam es auch in diesem Fall nicht zur ausschließlichen Bildung von Dichlorsilan **178**.

Die Überführung der temperaturempfindlichen Li-Verbindung **102** in die deutlich stabilere Grignardverbindung wurde durch Umsetzung mit MgBr_2 erreicht. Dieses konnte in einer Grignardreaktion aus 1,2-Dibromethan erhalten werden. Eine Umsetzung der Verbindung **174** fand auf Grund der geringeren Reaktivität der Grignardverbindung nicht statt.

Charakterisierung:

Durch Trichlorsilan **174**, DHA (**103**), Anthracen (**21**) und anderer nicht zu identifizierender Verunreinigungen ist die Auswertung der NMR-Spektren schwierig. Daher werden lediglich charakteristische Signale aufgeführt, die dem Dichlorsilan **178** sicher zugeordnet werden können. Das ^1H NMR-Spektrum zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster eines anthracenylsubstituierten Chlorsilans. Im Bereich der Methylgruppen liegen zum Teil verbreiterte oder überlagerte Dubletts vor. Eine gehinderte Rotation der Tipp-Gruppen um die C2-C5-Achse ist möglicherweise die Ursache hierfür. Im Bereich der aromatischen Protonen sind die Signale stark überlagert, sodass auf eine Auswertung verzichtet wurde. Lediglich das charakteristische hochfeld verschobene Signal zweier Protonen des Anthracenylrestes liegt bei $\delta^1\text{H} = 6.44\text{-}6.47$ als Multiplett vor.

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

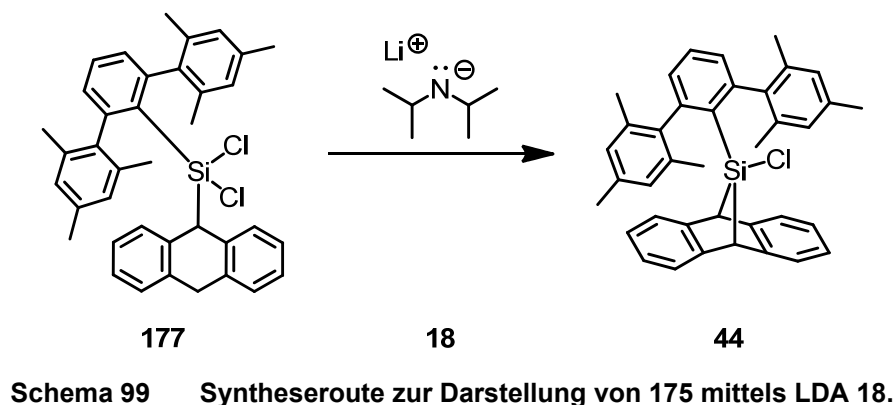
δ [ppm] = 2.84-3.07 (m, 6H, H-11, H-11', H-13, H-13', H-15, H-15'), 3.50 (d, 1H, H-24 bzw. H-24'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.9$ Hz), 4.17 (d, 1H, H-24 bzw. H-24'; $^2J_{\text{H,H}} = 17.9$ Hz), 4.70 (s, 1H, H-17), 6.44-6.47 (m, 2H, H-aryl).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 7.7.

GC/MS

Fragmentierung des Dichlorsilans **178** unter charakteristischer Abspaltung des DHA-Restes.

5.3.5.2.7 Darstellung des Chlorsilanorbornadiens **175** aus dem Dichlorsilan **177**

In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben mit Zirkulus wurden unter Ar-Atmosphäre die **177**/THF-Lösung (ca. 13.00 mmol) vorgelegt. Bei -40 °C wurden dann 15.60 mmol LDA-Lösung (**18**) zugetropft und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die braune Reaktionslösung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionskontrolle). Das THF wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Durch Versetzen mit Toluol konnten die Li-Salze über Celite abfiltriert werden. Das stark braun gefärbte Filtrat wurde stark eingeeengt und es wurde versucht bei -20 °C zu kristallisieren. Da die Kristallisation ausblieb, wurde die Lösung vollständig eingeeengt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Da das ¹H NMR-Spektrum neben Diisopropylamin (**107**) weitere Verunreinigungen zeigte, wurde versucht die Mischung aus Toluol bzw. aus Toluol/*n*-Hexan umzukristallisieren. Die Verunreinigungen konnten jedoch nicht vollständig entfernt werden. Zudem kam es bei den Aufreinigungsversuchen zur teilweisen Bildung des Ter*-7-silanorbornadiens **23**.

Ausbeute:**Fr.1:** 1.23 g = 2.2 mmol**Fr.2:** 3.66 g = 6.6 mmol8.8 mmol $\equiv$ 67.7 % d. Th.**Charakterisierung:**siehe **5.3.5.1.1**

5.3.5.2.8 Versuche zur Einführung der Triflat- Gruppe

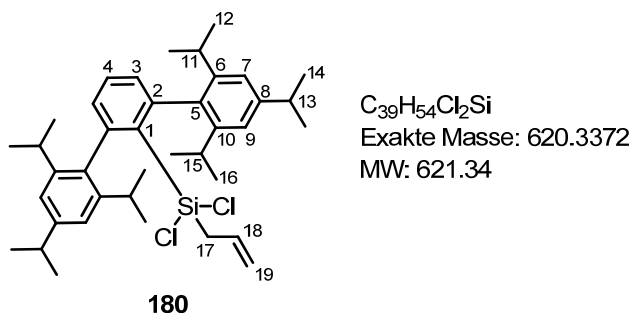
Versuch 1

Es wurde versucht das Silan **23** durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf) in das entsprechende Triflat zu überführen. Dazu wurde eine benzolische Lösung der Säure mit einer Pasteurpipette langsam bei Raumtemperatur zum Silan **23** getropft. Es konnte kein Produkt identifiziert werden.

Versuch 2

Es wurde versucht ein Cl-Atom des Trichlorsilans **174** durch eine Triflat-Gruppe zu ersetzen. Durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTf}$ in CH_2Cl_2 mit dem Trichlorsilan **174** konnte allerdings ebenfalls kein Produkt erhalten werden. Die Bildung von Trimethylsilylchlorid blieb aus.

5.3.5.2.9 Versuche zur Einführung der Allylgruppe in das Ter**-System



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Ar-Atmosphäre 0.30 g (0.49 mmol) Ter**trichlorsilan **174** in 5 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden dann unter Eisbadkühlung langsam 0.07 g (0.4 mmol) Allylmagnesiumbromid (1 M in Et_2O) (**173**) über eine Kanüle zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die Umsetzung des Trichlorsilans **174** konnte nicht beobachtet werden.

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler wurden unter Ar-Atmosphäre 1.45 g (2.35 mmol) Ter**trichlorsilan **174** in 40 mL THF gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden dann langsam 0.34 g (2.35 mmol) **173** (1 M in Et_2O) über eine Kanüle zugegeben. Die Reaktionskontrolle zeigte keine Bildung des Allyldichlorsilans **180**. Daher wurde ein weiteres Äquivalent **173** in der Siedehitze zugegeben. Da sich das Produkt in geringen Mengen gebildet

hatte, wurden insgesamt noch zwei weitere Äquivalente der Allylgrignardverbindung **173** zugegeben. Durch Entfernen des THFs und Lösungsmittelwechsel zu *n*-Hexan konnten die Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert werden. Durch Einengen des Filtrats und Lagerung bei -20 °C konnte eine erste nicht kristalline Fraktion erhalten werden. Diese wurde in der Kälte isoliert, mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Mutterlauge und die Waschlsg. wurden eingengt und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute:

Fr.1: 0.62 g = 1.0 mmol (mit Trichlorsilan **174** verunreinigt) $\equiv$ 42.4 % d. Th.

Es wurden keine weiteren Fraktionen isoliert.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 1.01 (d, 12H, *p*-CH₃, H-14, H-14'; $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz), 1.22 (d, 12H, *o*-CH₃; $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 1.26 (d, 14H*, *o*-CH₃; $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz), 2.54-2.64 (m, 4H, H-11, H-11', H-15, H-15'), 2.90 (sept, 2H, H-13, H-13'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz), 4.56 (d, 1H, H-19; $^3J_{\text{H,H}} = 17.0$ Hz), 4.79 (d, 1H, H-19'; $^3J_{\text{H,H}} = 10.0$ Hz), 5.37-5.45 (m, 1H, H-18), 7.01 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.18 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz), 7.43 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz).

* Das Signal für H-17 bzw. H-17' wird von dem Dublettsignal bei $\delta^1\text{H} = 1.26$ ppm überlagert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 22.7 (CH₃), 24.2 (CH₃), 25.7 (CH₃), 28.6 (CH₂, C-17), 30.7 (CH, C-11, C-11', C-15, C-15'), 34.4 (CH, C-13, C-13'), 116.9 (CH₂, C-19), 120.6 (CH, C-7, C-7', C-9, C-9'), 129.3 (CH), 131.1 (CH), 131.5 (CH), 136.1 (C^q), 137.0 (C^q), 146.7 (C^q), 147.3 (C^q), 149.2 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

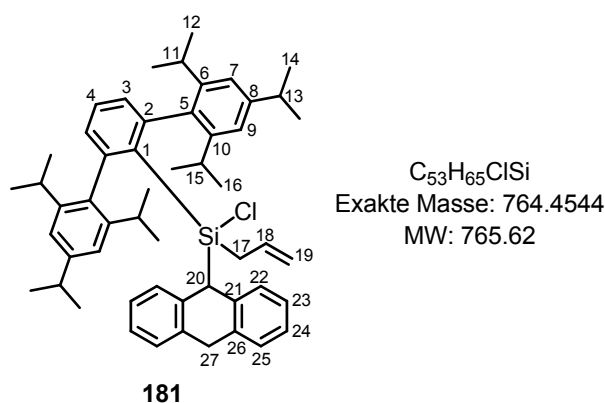
δ [ppm] = 10.8.

GC/MS

Rt: 33.64 min, m/z (%) 622.4 (25.1) [$M^+ + 2$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{ClC}_{39}\text{H}_{54}\text{Si}$], 620.4 (37.6) [M^+ , $^{35}\text{Cl}_2\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{Si}$], 537.3 (70.6), 497.3 (72.7), 495.2 (100.0), 455.2 (51.4), 453.2 (72.2).

Hochauflösende Massenspektrometrie CI (Isobutan)

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{39}\text{H}_{55}^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$): 621.3450; m/z gefunden: 621.3436.



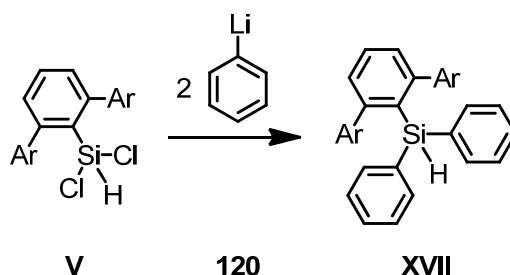
Die Umsetzung des Dichlorsilans **180** mit der Li-Verbindung **102** verlief analog zu der Reaktion **5.3.5.2.5**. Die Ansatzgröße des Dichlorsilans **180** betrug 1.00 mmol in 10 mL THF. Es wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und die Reaktionslsg. für 16 h gerührt. Die Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie zeigte neben der unvollständigen Umsetzung zum Allylchlorsilan **181** auch deutliche Verunreinigungen durch DHA (**103**) (siehe auch **3.3.3**). Versuche aus Toluol bzw. Toluol/*n*-Hexan umzukristallisieren, führten nicht zur Isolierung der reinen Verbindung des Allylchlorsilans **181**.

Charakterisierung:

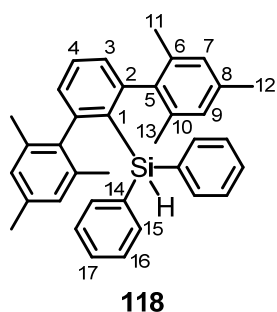
Auf die Auswertung des ^1H und des ^{13}C NMR-Spektrums wurde verzichtet.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 7.6.

5.3.6 Darstellung und Charakterisierung der Diphenylhydridosilane **XVII**Schema 100 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Diphenylhydridosilane **XVII**.

Die Diphenylhydridosilane **XVII** wurden durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Phenyllithium (**120**) mit den entsprechenden Dichlorsilanen **V** erhalten (**Schema 100**).

5.3.6.1 Darstellung und Charakterisierung des Diphenylsilans **118**

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}$
 Exakte Masse: 496.2586
 MW: 496.76

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkcolben mit Magnetrührkern wurden 0.80 g (5.08 mmol) Brombenzol (**217**) in 2-3 mL THF gelöst und bei -78 °C 0.36 g (5.56 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Die Lösung wurde ca. 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Lösung wurden dann langsam 1.00 g (2.42 mmol) Ter*dichlorsilan **36**, gelöst in 3-5 mL THF, gegeben und langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Reaktionskontrolle per GC/MS zeigte neben dem Produkt auch Verunreinigungen durch das monophenyllierte Chlorsilan **145** und Ter*H **93**. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Toluol versetzt und die anfallenden Li-Salze über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde stark eingeeengt und zur Kristallisation bei -20 °C gelagert, da diese jedoch ausblieb, wurde das Gemisch säulenchromatographisch [*n*-Hexan:Dichlormethan (DCM) = 10:1 bzw. Wechsel auf *n*-Hexan:DCM = 10:2; R_f = 0.31] aufgereinigt. Durch anschließende Umkristallisation aus Toluol und Lagerung

bei -20 °C konnte das Diphenylsilan **118** nach Waschen mit *n*-Hexan in nahezu reiner Form erhalten werden. Das farblose Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.61 g (1.2 mmol) $\equiv$ 50.7 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (500.133 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.01 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.20 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 5.14 (s, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}}$ = 202.6 Hz), 6.70 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.98 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz), 7.01 (t, 4H, H-16, H-16'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz), 7.09 (t, 2H, H-17, H-17'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.4 Hz), 7.29 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz), 7.32-7.35 (m, 4H, H-15, H-15').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.772 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.1 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 21.4 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 127.3 (CH, C-7, C-7', C-9, C-9'), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.8 (CH), 133.2 (C^q), 134.5 (C^q), 136.2 (CH, C-15, C-15'), 136.2 (C^q), 136.7 (C^q), 140.3 (C^q), 150.4 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.357 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -22.4.

GC/MS

Rt: 32.57 min, *m/z* (%) 496.3 (13.6) [M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}$], 340.1 (100.0) [$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Si}$], 325.1 (93.5) [$\text{C}_{25}\text{H}_{25}$], 183.0 (47.9) [$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Si}$], 170.0 (49.1) [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$], 155.0 (63.0) [$\text{C}_{12}\text{H}_{11}$].

Massenspektrometrie (EI)

m/z (%) 498.2 (12.1) [$\text{M}^+ + 2$], 497.2 (41.4) [$\text{M}^+ + 1$], 496.2 (95.4) [M^+ , $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}$], 481.2 (89.8) [$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Si}$], 477.2 (100.0) [$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{Si}$], 418.2 (85.8) [$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Si}$], 403.2 (73.1) [$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Si}$].

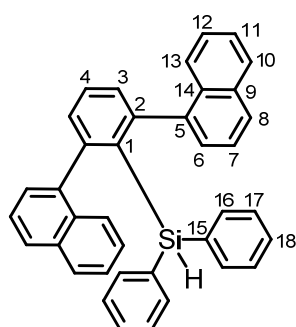
Hochauflösende Massenspektrometrie EI

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{36}^{28}\text{Si}$): 496.2586; m/z gefunden: 496.2598.

IR

$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2169$.

5.3.6.2 Darstellung und Teilcharakterisierung des Diphenylsilans 208



208

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Si}$
Exakte Masse: 512.1960
MW: 512.71

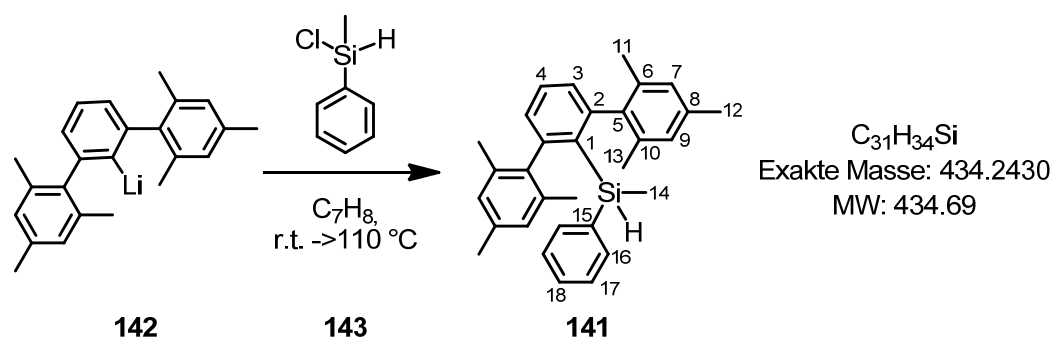
In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 25 mL Schlenkcolben mit Magnetrührkern wurden 0.70 g (1.63 mmol) Dichlorsilan **97** in 8-9 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.30 g (3.59 mmol) 1.8 M Phenyllithiumlösung [in $(n\text{-Bu})_2\text{O}$] (**120**) über eine Kanüle zugetropft und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das THF wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand auf Grund des $(n\text{-Bu})_2\text{O}$, durch welches das Phenyllithium **120** stabilisiert wird, lange im Hochvakuum getrocknet. Lösungsmittelwechsel zu Toluol und Filtration über eine D4-Umkehrfritte führten zu einem leicht braun-gelbem Filtrat. Das Filtrat wurde komplett eingeeengt und versucht aus *n*-Hexan umzukristallisieren. Es kam zu einer Trübung der Lösung und der Niederschlag wurde als Rohprodukt isoliert.

Ausbeute: bisher nicht bestimmt

Teilcharakterisierung des Rohproduktes von 208:

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.357 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

$\delta [\text{ppm}] = -24.7$.

5.3.7 Darstellung und Charakterisierung des Methylphenylhydridosilans **141**Schema 101 Darstellung des Silans **141**.

In einem ausgeheizten 100 mL Zweihalskolben mit Magnetrührkern wurden 1.50 g (3.41 mmol) Ter*iodid **79** in 40 mL *n*-Hexan lithiiert (siehe **5.3.2.1**). Der Apparat wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und das Lithiumsalz **142** in 60 mL Toluol suspendiert und mit 0.55 g (3.51 mmol) Phenylmethylchlorsilan **143** versetzt. Die Lösung wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt und dann für insgesamt 12 h zum Sieden erhitzt (Reaktionskontrolle per GC/MS). Der gebildete flockige Niederschlag wurde über Celite abfiltriert und das klare, farblose Filtrat komplett eingengt. Durch Umkristallisation aus Toluol und Lagerung bei -20 °C konnte die Verunreinigung Ter*H **93** abgetrennt werden. Der Kristallbrei wurde mit kleinen Portionen *n*-Hexan in der Kälte gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten zudem bei Raumtemperatur aus Toluol Kristalle erhalten werden, die zur Bestimmung der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren.

Ausbeute: 1.11 g (2.6 mmol) $\equiv$ 74.8 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 0.22 (d, 3H, HSi-CH_3 , H-14; $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz), 1.92 (s, 6H, CH_3), 2.11 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 6H, CH_3), 4.56 (q, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 198.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz), 6.78 (s, 2H, H-aryl), 6.90 (s, 2H, H-aryl), 6.94 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.05 (d, 2H, H-16, H-16'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz), 7.10-7.14 (m, 3H, H-17, H-17', H-18), 7.27 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -4.1 (Si-CH₃; C-14), 21.0 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21.4 (CH₃), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 130.5 (CH), 133.8 (C^q), 135.3 (CH), 136.0 (C^q), 136.1 (C^q), 136.4 (C^q), 136.7 (C^q), 140.6 (C^q), 150.0 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.310 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -24.2.

GC/MS

Rt: 28.30 min, m/z (%) 434.2 (15.2) [M^+ , $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Si}$], 419.2 (64.4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Si}$], 356.1 (39.0) [$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Si}$], 341.1 (100.0) [$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Si}$], 339.1 (52.2) [$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Si}$], 121.0 (37.6) [$\text{C}_7\text{H}_9\text{Si}$].

Massenspektrometrie (EI)

m/z (%) 434.2 (15.7) [M^+ , $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Si}$], 314.2 (100.0) [$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Si}$], 195.1 (41.3) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}$], 180.0 (42.0) [$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$], 179.0 (58.9) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$], 165.0 (60.5) [C_{13}H_9].

Hochauflösende Massenspektrometrie EI

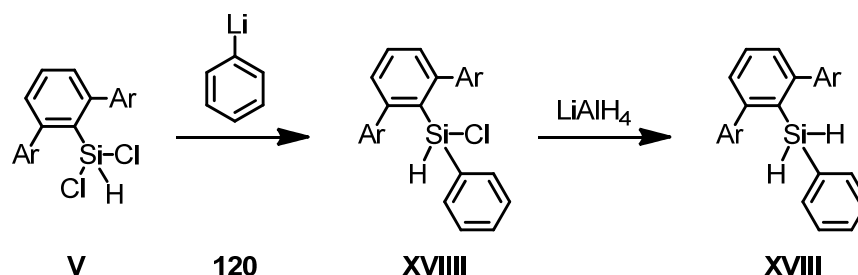
m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{31}^1\text{H}_{34}^{28}\text{Si}$): 434.2430; m/z gefunden: 434.2417.

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm^{-1}] = 2166.

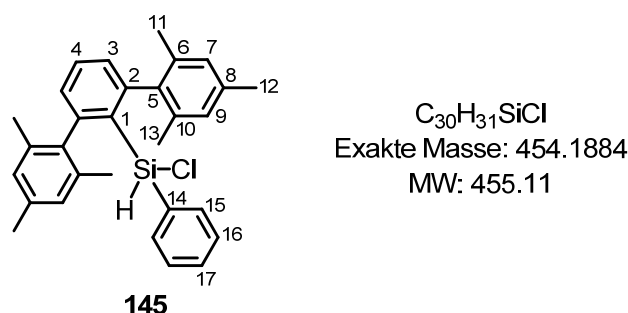
5.3.8 Darstellung und Charakterisierung der Dihydridophenylsilane XVIII

Durch Umsetzung der Dichlorsilane **V** mit einem Äquivalent Phenyllithium (**120**) und anschließender Reduktion der Chlorsilane **XVIII** mit LiAlH_4 wurden die Dihydridophenylsilane **XVIII** erhalten (**Schema 102**).



Schema 102 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Hydridophenylsilane XVIII.

5.3.8.1 Darstellung und Charakterisierung der Silane 145 und 125



In einem ausgeheizten 100 mL Schlenk Kolben mit Magnetührkern wurden 0.76 g (4.85 mmol) Brombenzol (**217**) in 15 mL THF bei -78°C lithiiert (siehe **5.3.6.1**). Zu dieser Lösung wurden dann langsam 2.00 g (4.85 mmol) Ter*dichlorsilan **36**, gelöst in 10 mL THF, gegeben und langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das THF wurde per Kälte destillation entfernt und der farblose Rückstand im Hochvakuum getrocknet, bevor Toluol zugegeben wurde. Die Li-Salze wurden über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat komplett eingeeengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Auf Grund der geringen Verunreinigung wurde auf eine Umkristallisation des Chlorsilans **145** verzichtet.

Ausbeute: 2.10 g (4.6 mmol) $\equiv$ 95.1 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (300.132 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.89 (s, 6H, p -CH₃, H-12, H-12'), 2.21 (s, 6H, o -CH₃), 2.25 (s, 6H, o -CH₃), 5.24 (s, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}}$ = 240.4 Hz), 6.61 (s, 2H, H-aryl), 6.91-6.96 (m, 6H, H-aryl), 7.04 (d, 1H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz), 7.12 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.7 Hz), 7.25 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.7 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

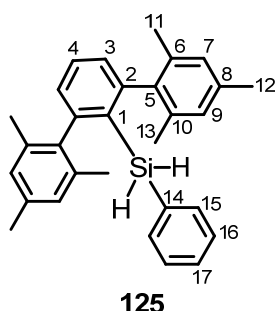
δ [ppm] = 21.0 (*o*-CH₃), 21.1 (*o*-CH₃), 21.5 (*p*-CH₃), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 131.3 (C^q), 132.1 (CH), 132.5 (C^q), 134.1 (CH), 136.1 (C^q), 136.5 (C^q), 137.1 (C^q), 139.3 (C^q), 150.1 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -12.5.

GC/MS

Rt: 29.20 min, *m/z* (%) 456.1 (7.6) [M^+ , $^{37}\text{ClC}_{30}\text{H}_{31}\text{Si}$], 454.1 (18.7) [M^+ , $^{35}\text{ClC}_{30}\text{H}_{31}\text{Si}$], 441.1 (40.5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $^{37}\text{ClC}_{29}\text{H}_{28}\text{Si}$], 439.1 (100.0) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$, $^{35}\text{ClC}_{29}\text{H}_{28}\text{Si}$], 325.1 (69.4) [$\text{C}_{25}\text{H}_{25}$], 170.0 (39.5) [$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$], 155.0 (61.2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{11}$].



$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Si}$
Exakte Masse: 420.2273
MW: 420.66

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührkern und Rückflusskühler wurden 0.08 g (1.65 mmol) LiAlH_4 in 10 mL Et_2O suspendiert. Nach ca. 1 h wurde zu dieser Suspension 2.00 g (4.39 mmol) des Chlorsilans **145**, in 10 mL Et_2O , unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft und für 2 Tage gerührt (Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie). Es wurde zudem für 3 h zum Sieden erhitzt. Der Reaktionslösung wurde unter Eisbadkühlung tropfenweise NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die Phasen wurden separiert, die wässrige mehrmals mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaCl -Lösung gewaschen, bevor über MgSO_4 getrocknet wurde. Durch Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol konnte das Dihydridophenylsilan **125** letztlich als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden. Durch Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur

konnten farblose Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch vermessen wurden.

Ausbeute: 1.70 g (4.0 mmol) $\equiv$ 92.1 % d. Th. (leicht durch **93** verunreinigt)

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.03 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.27 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 4.52 (s, 2H, SiH₂; $^1J_{\text{H,Si}}$ = 200.4 Hz), 6.88 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.98 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz), 7.03 (d, 2H, H-15, H-15'; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.0 Hz), 7.08-7.10 (m, 3H, H-16, H-16', H-17), 7.29 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.5 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 21.0 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 21.2 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 131.0 (CH), 131.9 (C^q), 132.1 (C^q), 136.2 (CH), 136.9 (C^q), 140.4 (C^q), 150.1 (C^q).

Ein Signal für ein quartäres C-Atom konnte nicht detektiert werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.310 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -42.5.

GC/MS

Rt: 27.72 min, *m/z* (%) 421.3 (16.0) [$\text{M}^+ + 1\text{H}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Si}$], 420.3 (45.0) [M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Si}$], 406.3 (36.8) [$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Si}$], 405.2 (100.0) [$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Si}$], 327.2 (77.4) [$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Si}$], 325.2 (56.0) [$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Si}$].

Massenspektrometrie (EI)

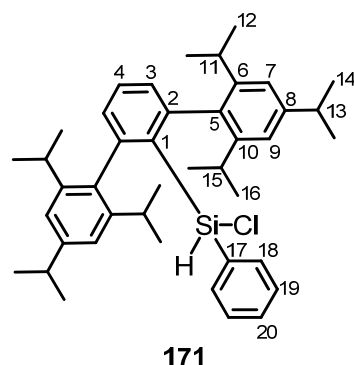
m/z (%) 421.2 (30.1) [$\text{M}^+ + 1\text{H}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Si}$], 420.2 (70.7) [M^+ , $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Si}$], 406.1 (32.3) [$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Si}$], 405.2 (100.0) [$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Si}$], 327.1 (42.1) [$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Si}$].

Hochauflösende Massenspektrometrie (EI)

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{30}^{1}\text{H}_{32}^{28}\text{Si}$): 420.2273; *m/z* gefunden: 420.2265.

IR

$\nu(\text{Si-H}) [\text{cm}^{-1}] = 2163, 2146.$

5.3.8.2 Darstellung und Charakterisierung der Silane 171 und 169

$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{SiCl}$
Exakte Masse: 622.3762
MW: 623.38

In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkcolben mit Magnetrührkern wurden 1.05 g (1.80 mmol) Ter**dichlorsilan **37** in 12 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.16 g (1.89 mmol) 1.8 M Phenyllithiumlösung in $(n\text{-Bu})_2\text{O}$ (**120**) über eine Kanüle zugetropft. Die Lösung wurde ca. 1 h bei dieser Temperatur gerührt und langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt (Reaktionskontrolle per NMR). Auf die Isolierung wurde verzichtet und das Chlorsilan **171** ohne vollständige Charakterisierung direkt umgesetzt.

Teilcharakterisierung des Rohproduktes:

^1H NMR (300.132 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

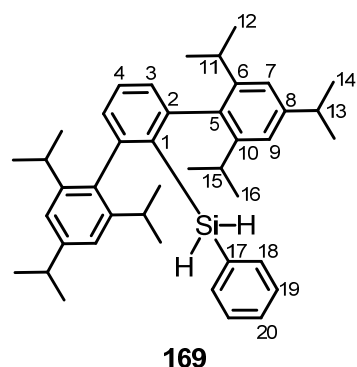
δ [ppm] = 5.29 (s, 1H, SiH; $^1J_{\text{H,Si}} = 241.2$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -10.0.

GC/MS

Rt: 31.77 min, m/z (%) 624.3 (0.6) $[\text{M}^+ + 2, ^{37}\text{ClC}_{42}\text{H}_{55}\text{Si}]$, 622.3 (1.4) $[\text{M}^+, ^{35}\text{ClC}_{42}\text{H}_{55}\text{Si}]$, 579.3 (74.7) $[\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Si}]$, 502.3 (38.1) $[\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Si}]$, 501.3 (100.0) $[\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Si}]$, 459.2 (52.6) $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Si}]$, 417.2 (33.4) $[\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Si}]$.



$C_{42}H_{56}Si$
Exakte Masse: 588.4151
MW: 588.98

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 100 mL Dreihalskolben mit Magnetrührkern und Rückflusskühler wurden 0.04 g (1.05 mmol) $LiAlH_4$ in 10 mL THF suspendiert. Nach ca. 1 h wurde zu dieser Suspension 1.06 g (1.70 mmol) Chlorsilan **171**, in 10 mL THF, unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Es wurde für 16.5 h zum Sieden erhitzt (Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie). Zur Reaktionslösung wurde unter Eisbadkühlung tropfenweise NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die Phasen wurden separiert, die wässrige mehrmals mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit $NaCl$ -Lösung gewaschen, bevor über $MgSO_4$ getrocknet wurde. Durch Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan konnten zwei Fraktionen des kristallinen, farblosen Dihydridophenylsilans **169** erhalten werden. Des Weiteren konnten Kristalle aus Toluol erhalten werden, die zur Bestimmung der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren.

Ausbeute:

Fr.1: 0.10 g = 0.17 mmol

Fr.2: 0.56 g = 0.95 mmol

1.12 mmol $\equiv$ 65.9 % d. Th.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.15 (d, 12H, CH_3 ; $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz), 1.21 (d, 12H, CH_3 ; $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz), 1.36 (d, 12H, CH_3 ; $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz), 2.93 (sept, 6H, H-11, H-11', H-13, H-13', H-15, H-15'; $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz), 4.60 (s, 2H, SiH_2 ; $^1J_{H,Si} = 200.2$ Hz), 6.93-6.95 (m, 2H, H-aryl), 7.00-7.08 (m, 3H, H-aryl), 7.22 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.24-7.26 (m, 3H, H-aryl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 22.6 (CH_3), 24.4 (CH_3), 26.0 (CH_3), 31.2 (CH), 34.9 (CH), 121.0 (CH), 127.6 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 132.5 (C^q), 133.8 (C^q), 136.6 (CH), 138.8 (C^q), 146.8 (C^q), 149.0 (C^q), 149.1 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -42.2.

GC/MS

Rt: 29.74 min, m/z (%) 588.4 (2.6) [M^+ , $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Si}$], 546.4 (45.9) [$\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{Si}$], 545.4 (100.0) [$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{Si}$], 503.3 (21.9) [$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Si}$], 425.3 (15.4) [$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{Si}$], 341.1 (15.2) [$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Si}$].

Massenspektrometrie (EI)

m/z (%) 588.4 (4.8) [M^+ , $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Si}$], 547.4 (12.3) [$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{Si}$], 546.4 (41.9) [$\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{Si}$], 545.3 (100.0) [$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{Si}$], 503.3 (11.2) [$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Si}$], 425.3 (7.13) [$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{Si}$].

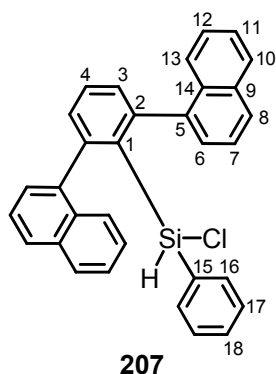
Hochauflösende Massenspektrometrie (EI)

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{42}^{1}\text{H}_{56}^{28}\text{Si}$): 588.4151; m/z gefunden: 588.4156.

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm^{-1}] = 2200, 2150.

5.3.8.3 Darstellung und Charakterisierung der Silane 207 und 206



$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{SiCl}$
Exakte Masse: 470.1258
MW: 471.06

In einem ausgeheizten 50 mL Schlenk Kolben mit Magnetrührkern wurden 0.81 g (1.89 mmol) Ter***dichlorsilan **97** in 20 mL Et₂O gelöst und bei -78 °C 0.16 g (1.89 mmol) 1.8 M Phenyllithiumlösung in (n-Bu)₂O (**120**) über eine Kanüle zugetropft. Die Lösung wurde ca. 1 h bei dieser Temperatur gerührt und langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt (Reaktionskontrolle per NMR-Spektroskopie). Auf die Isolierung wurde verzichtet und das Diastereomergemisch des Chlorsilans **207** ohne vollständige Charakterisierung umgesetzt.

Teilcharakterisierung des Rohproduktes:

¹H NMR (499.873 MHz, 296.3 K, C₆D₆)

Gemisch aus drei diastereomeren Verbindungen im Verhältnis:
D I : D II : D III = 1.00 : 0.16 : 0.24.

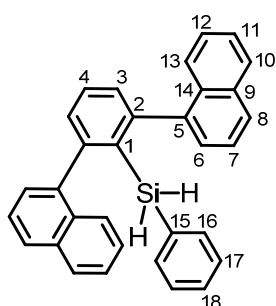
δ [ppm] = 5.89 (s, SiH; Diastereomer I; ¹J_{H,Si} = 243.2 Hz), 4.95 (s, SiH; Diastereomer II; ¹J_{H,Si} = 243.2 Hz), 5.07 (s, SiH; Diastereomer III; ¹J_{H,Si} = 243.2 Hz).

²⁹Si{¹H} INEPT NMR (99.310 MHz, 296.6 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -14.5, -13.7, -13.5.

GC/MS

Rt: 38.64 min, m/z (%) 472.2 (12.9) [M⁺+2, ³⁷ClC₃₂H₂₃Si], 470.2 (32.6) [M⁺, ³⁵ClC₃₂H₂₃Si], 392.1 (42.3) [³⁵ClC₂₆H₁₇Si], 356.1 (50.8) [C₂₆H₁₆Si], 355.1 (89.3) [C₂₆H₁₅Si], 178.2 (84.2) [C₁₄H₁₀], 177.4 (100.0) [C₁₄H₉].



206

C₃₂H₂₄Si
Exakte Masse: 436.1647
MW: 436.62

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 100 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern wurden 0.13 g (3.42 mmol) LiAlH₄ in 15 mL Et₂O suspendiert. Nach ca. 1 h wurde zu dieser Suspension das Chlorsilan

207, welches in 20 mL Et₂O vorlag, unter Rühren bei -78 °C zugetropft. Es wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Zur Reaktionslösung wurde unter Eisbadkühlung tropfenweise NH₄Cl-Lösung zugegeben. Die Phasen wurden separiert, die wässrige Phase mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung gewaschen, bevor über MgSO₄ getrocknet wurde. Durch Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan konnte das Dihydridophenylsilan **206** als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden.

Ausbeute:

Fr.1: 0.51 g = 1.16 mmol

Fr.2: noch nicht isoliert

1.16 mmol $\equiv$ 61.2 % d. Th.

Charakterisierung:

Verhältnis der Diastereomere: D I : D II = 44.4 % : 55.6 %.

in C₆D₆

¹H NMR (500.133 MHz, 297.8 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 4.20 (d, 1H, SiH, Diastereomer I; ¹J_{H,Si} = 203.2 Hz, ²J_{H,H} = 6.0 Hz), 4.30 (s, 2H, SiH₂, Diastereomer II; ¹J_{H,Si} = 204.0 Hz), 4.59 (d, 1H, SiH, Diastereomer I; ¹J_{H,Si} = 203.2 Hz, ²J_{H,H} = 6.0 Hz), 6.68-6.69 (m, 3H, H-aryl), 6.78-6.81 (m, 3H, H-aryl), 6.88-6.91 (m, 3H, H-aryl), 7.24-7.31 (m, 15H, H-aryl), 7.34-7.36 (m, 4H, H-aryl), 7.45-7.49 (m, 4H, H-aryl), 7.64-7.69 (m, 8H, H-aryl), 7.79 (d, 2H, H-aryl; ³J_{H,H} = 8.0 Hz), 7.88-7.90 (m, 2H, H-aryl).

¹³C{¹H} NMR (125.772 MHz, 297.7 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 125.1 (CH), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 132.2 (C^q), 132.7 (C^q), 133.2 (C^q), 133.3 (C^q), 133.5 (C^q), 133.7 (C^q), 134.0 (C^q), 134.0 (C^q), 135.1 (CH), 135.2 (CH), 141.5 (C^q), 141.5 (C^q), 149.3 (C^q), 149.4 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.357 MHz, 298.2 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -42.9, -42.8.

in CDCl_3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.772 MHz, 298.1 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 124.8 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 131.8 (C^q), 132.2 (C^q), 132.6 (C^q), 132.7 (C^q), 133.1 (C^q), 133.3 (C^q), 133.4 (C^q), 133.4 (C^q), 134.6 (CH), 134.7 (CH), 140.9 (C^q), 141.0 (C^q), 148.7 (C^q), 148.8 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.357 MHz, 298.1 K, CDCl_3)

δ [ppm] = -42.8, -42.6.

GC/MS

Rt: 35.62 min, m/z (%) 436.2 (68.5) [M^+ , $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Si}$], 358.1 (82.0) [$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Si}$], 357.1 (79.7) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Si}$], 355.1 (100.0) [$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Si}$], 178.2 (90.6) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 177.4 (87.2) [C_{14}H_9].

Massenspektrometrie (EI)

m/z (%) 437.4 (35.2) [$\text{M}^+ + 1$, $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Si}$], 436.4 (100.0) [M^+ , $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Si}$], 358.3 (49.4) [$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Si}$], 357.2 (52.8) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Si}$], 355.3 (81.0) [$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Si}$].

Hochauflösende Massenspektrometrie (EI)

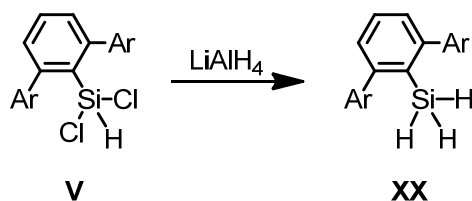
m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{32}^1\text{H}_{24}^{28}\text{Si}$): 436.1647; m/z gefunden: 436.1656.

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm^{-1}] = 2158.

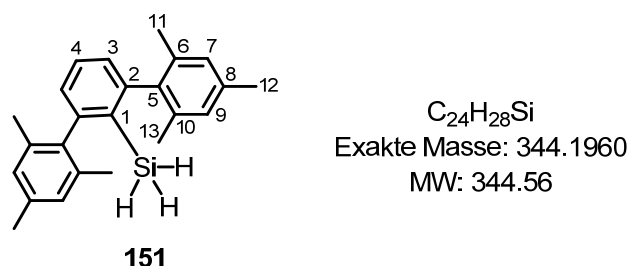
5.3.9 Darstellung und Charakterisierung der Trihydridosilane XX

Durch Reduktion der Dichlorsilane **V** mit LiAlH_4 wurden die Trihydridosilane **XX** erhalten (**Schema 103**).



Schema 103 Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung der Trihydridosilane **XX**.

5.3.9.1 Darstellung und Charakterisierung des Ter*trihydridosilans **151**



In einem ausgeheizten 100 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern wurden 0.49 g (12.88 mmol) LiAlH_4 in 30 mL Et_2O suspendiert. Es wurde auf -78°C abgekühlt und eine Lösung aus 2.66 g (6.44 mmol) Ter*dichlorsilan **36** in 50 mL Et_2O zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 2 Tage gerührt. Zur Reaktionslösung wurde unter Eisbadkühlung tropfenweise NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die Phasen wurden separiert, die wässrige Phase mehrmals mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaCl -Lösung gewaschen, bevor über MgSO_4 getrocknet wurde. Durch Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan konnte das Trihydridosilan **151** als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden.

Ausbeute:

Fr.1: 1.40 g (4.06 mmol)

Fr.2: 0.31 g (0.90 mmol)

4.96 mmol $\equiv$ 77.0 % d. Th. (Literaturausbeute:^[67] 61 %)

Die Ausbeute wäre eigentlich noch höher, denn beim Versetzen mit NH_4Cl -Lösung ist ein Teil der Reaktionslösung verloren gegangen.

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.10 (s, 12H, *o*- CH_3 , H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.24 (s, 6H, *p*- CH_3 , H-12, H-12'), 3.64 (s, 3H, Si-H, $^1J_{\text{H,Si}} = 202.4$ Hz), 6.91 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.01 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz), 7.31 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 20.7 (*o*- CH_3 , C-11, C-11', C-13, C-13'), 21.2 (*p*- CH_3 , C-12, C-12'), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (C^q), 131.0 (CH), 135.7 (C^q), 137.0 (C^q), 140.1 (C^q), 150.2 (C^q).

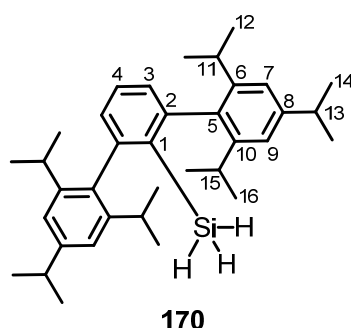
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -73.0.

GC/MS

Rt: 23.54 min, m/z (%) 345.2 (11.1) [$\text{M}^+ + 1, \text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Si}$], 344.2 (37.5) [M^+ , $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Si}$], 330.2 (29.1) [$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Si}$], 329.2 (100.0) [$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Si}$], 327.2 (28.7) [$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Si}$], 156.0 (30.7).

5.3.9.2 Darstellung und Charakterisierung des Ter^{***}trihydridosilans 170



$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Si}$
Exakte Masse: 512.3838
MW: 512.88

In einem ausgeheizten 100 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern wurden 0.10 g (2.64 mmol) LiAlH_4 in 15 mL Et_2O suspendiert. Es wurde auf -78°C abgekühlt

und 0.77 g (1.37 mmol) Ter**dichlorsilan **37**, gelöst in 35 mL Et₂O, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung verlief analog zu der unter **5.3.9.1** und das Trihydridosilan **170** konnte als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden.

Ausbeute:

Fr. 1: 0.34 g (0.66 mmol)

Fr. 2: 0.09 g (0.18 mmol)

0.84 mmol $\equiv$ 61.6 % d. Th. (Literaturausbeute:^[67] 75 %)

Charakterisierung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.20 (d, 12H, CH₃, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.31 (d, 12H, CH₃; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 1.37 (d, 12H, CH₃, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.92 (sept, 6H, H-11, H-11', H-13, H-13', H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 3.66 (s, 3H, Si-H, ¹J_{H,Si} = 202.6 Hz), 7.19-7.21 (m, 3H H-3, H-3', H-4), 7.26 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9').

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

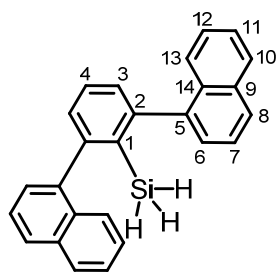
δ [ppm] = 23.2 (CH₃), 24.3 (CH₃), 25.4 (CH₃), 31.1 (CH), 34.8 (CH), 120.9 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 131.2 (C^q), 138.2 (C^q), 146.5 (C^q), 149.1 (C^q), 149.3 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -71.6.

GC/MS

Rt: 25.87 min, m/z (%) 512.4 (7.43) [M⁺, C₃₆H₅₂Si], 470.3 (37.8) [C₃₃H₄₆Si], 469.3 (100.0) [C₃₃H₄₅Si], 427.3 (39.3) [C₃₀H₃₉Si], 425.3 (25.8) [C₃₀H₃₇Si], 385.3 (28.7) [C₂₇H₃₃Si].

5.3.9.3 Darstellung und Charakterisierung des Ter***trihydridosilans **197**

$C_{26}H_{20}Si$
Exakte Masse: 360.1334
MW: 360.52

197

In einem ausgeheizten 100 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern wurden 0.24 g (6.39 mmol) $LiAlH_4$ in 20 mL Et_2O suspendiert. Es wurde auf $-78\text{ }^{\circ}C$ abgekühlt und 1.83 g (4.26 mmol) Ter***dichlorsilan **97**, gelöst in 50 mL Et_2O , zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung verlief analog zu der unter **5.3.9.1** und das Trihydridosilan **197** konnte als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden.

Ausbeute: 1.29 g (3.6 mmol) $\equiv$ 83.9 % d. Th.

Charakterisierung:

Die beiden diastereomeren Verbindungen lagen im Verhältnis 1:1 vor.

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 3.48 (s, 3H, Si-H, Diastereomer I; $^1J_{H,Si} = 204.8$ Hz), 3.51 (s, 3H, Si-H, Diastereomer II; $^1J_{H,Si} = 204.8$ Hz), 7.28-7.34 (m, 15H, H-aryl), 7.36-7.38 (m, 4H, H-aryl), 7.45-7.47 (m, 4H, H-aryl), 7.70 (s, 2H, H-aryl), 7.71-7.73 (m, 5H, H-aryl), 7.88-7.89 (m, 2H, H-aryl), 7.93-7.95 (m, 2H, H-aryl).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.772 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 125.3 (CH), 125.4 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.6 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (C^q), 130.9 (C^q), 132.8 (C^q), 132.8 (C^q), 134.1 (C^q), 134.1 (C^q), 141.5 (C^q), 141.5 (C^q), 149.3 (C^q), 149.4 (C^q).

Auf Grund von Signalüberlappungen können nur 14 anstatt der erwarteten 18 Signale für CH-Gruppierungen detektiert werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -70.9, -70.8.

GC/MS

Rt: 29.03 min, m/z (%) 361.1 (33.9) [$\text{M}^+ + 1, \text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Si}$], 360.1 (100.0) [$\text{M}^+, \text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Si}$], 355.1 (53.6) [$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Si}$], 329.1 (53.1) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}$], 179.0 (51.4) [$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Si}$], 177.9 (57.2) [$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Si}$].

Massenspektrometrie (EI)

m/z (%) 361.2 (31.9) [$\text{M}^+ + 1, \text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Si}$], 360.2 (100.0) [$\text{M}^+, \text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Si}$], 357.1 (26.2) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Si}$], 355.1 (42.9) [$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Si}$], 329.1 (33.8) [$\text{C}_{26}\text{H}_{17}$].

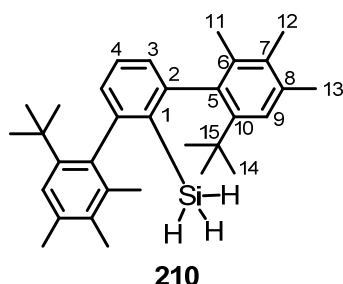
Hochauflösende Massenspektrometrie (EI)

m/z berechnet ($^{12}\text{C}_{26}\text{H}_{20}^{28}\text{Si}$): 360.1334; m/z gefunden: 360.1343.

IR

$\nu(\text{Si-H})$ [cm^{-1}] = 2173, 2149.

5.3.9.4 Darstellung und Charakterisierung des Ter****trihydridosilans 210



$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Si}$
Exakte Masse: 456.3212
MW: 456.78

In einem ausgeheizten 50 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern wurden 0.04 g (1.03 mmol) LiAlH_4 in 5 mL THF suspendiert. Es wurde auf -78°C abgekühlt und 0.36 g (0.68 mmol) Ter****dichlorsilan **98**, gelöst in 5 mL THF, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt.

Die Aufarbeitung verlief analog zu der unter **5.3.9.1**. Durch Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Hexan/Toluol und Lagerung bei -20 °C konnte die erste Fraktion des Silans **210** nach Waschen mit kleinen Portionen *n*-Hexan und Trocknen im Hochvakuum als kristalline, farblose Verbindung erhalten werden. Durch Kristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur konnte die Kristallstruktur des Trihydridosilans **210** mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Allerdings steht die Verfeinerung der Strukturdaten noch aus.

Ausbeute:

0.10 g (0.22 mmol) $\equiv$ 32.2 % d. Th.

Es wurden bisher keine weiteren Fraktionen isoliert.

Charakterisierung:

in C₆D₆

¹H NMR (500.133 MHz, 297.7 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.36 (s, 18H, ^tBu-CH₃ (H-14, H-14')), 2.02 (s, 6H, CH₃, H-11, H-11'), 2.08 (s, 6H, CH₃, H-12, H-12'), 2.25 (s, 6H, CH₃, H-13, H-13'), 3.62 (s, 1H, Si-H; ¹J_{H,Si} = 201.8 Hz), 7.10-7.16 (m, 3H, H-3, H-3', H-4), 7.40 (s, 2H, H-9, H-9').

¹³C{¹H} NMR (125.772 MHz, 297.8 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 16.0 (CH₃, C-12, C-12'), 18.6 (CH₃, C-11, C-11'), 21.2 (CH₃, C-13, C-13'), 33.6 (^tBu-CH₃, C-14, C-14'), 36.9 (^tBu-C^q, C-15, C-15'), 127.1 (CH, C-9, C-9'), 128.9 (CH, C-4), 129.4 (CH, C-3, C-3'), 132.8 (C^q), 133.0 (C^q), 135.4 (C^q), 135.7 (C^q), 139.4 (C^q), 144.2 (C^q), 152.8 (C^q).

²⁹Si{¹H} INEPT NMR (99.357 MHz, 298.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = -71.2.

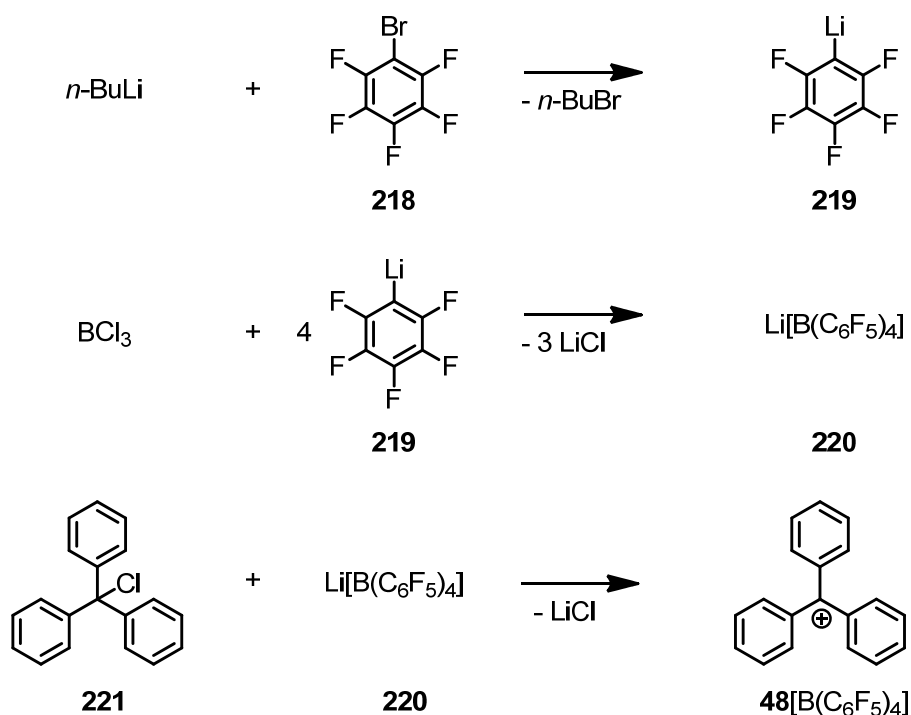
in CDCl₃

¹H NMR (500.133 MHz, 296.8 K, CDCl₃)

δ [ppm] = 1.16 (s, 18H, ^tBu-CH₃ (H-14, H-14')), 1.82 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 6H, CH₃), 2.34 (s, 6H, CH₃), 3.18 (s, 3H, Si-H; ¹J_{H,Si} = 202.2 Hz), 7.16 (d, 2H, H-3, H-3', ³J_{H,H} = 7.4 Hz), 7.42 (t, 1H, H-4, ³J_{H,H} = 7.4 Hz).

GC/MS:

Rt: 28.99 min, m/z (%) 399.3 (6.6) [M^+ -C₄H₉, C₂₈H₃₅Si], 344.3 (24.2) [C₂₄H₂₈Si], 343.2 (84.3) [C₂₄H₂₇Si], 342.3 (25.7) [C₂₄H₂₆Si], 341.2 (82.8) [C₂₄H₂₅Si], 57.0 (100.0) [C₄H₉].

5.3.10 Darstellung und Charakterisierung der Hydridtransferreagenzien**5.3.10.1 Darstellung und Charakterisierung des Tritylsalzes 48[B(C₆F₅)₄]**

Schema 104 Darstellung des Tritylsalzes Ph₃C[B(C₆F₅)₄].

Unter Schutzgasatmosphäre wurde in einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter und Zirkulus eine Lösung von 25.60 g (103.66 mmol) Brompentafluorbenzol (**218**) in 530 mL *n*-Pentan auf (-80 bis -90) °C (Badtemperatur) abgekühlt und tropfenweise unter ständigem Rühren innerhalb von 45-60 min mit 5.78 g (90.23 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Suspension des Lithiumsalzes **219** wurde 1 h bei der gleichen Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von etwa 10 min eine Lösung aus 2.65 g Bortrichlorid (BCl₃) in 39.5 mL *n*-Pentan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei (-60 bis -70) °C gerührt und es wurde über Nacht im Dewar langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die farblosen Lithiumsalze zweimal mit 230 mL *n*-Pentan

gewaschen. Die Mischung mit dem Boratsalz **220** wurde abschließend evakuiert und ohne Charakterisierung zum Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] umgesetzt.

Dazu wurde die Reaktionsmischung mit dem Boratsalz **220** unter Schutzgas in 1 L Dreihalskolben in 230 mL *n*-Pentan suspendiert und unter Rühren mit 6.29 g (22.56 mmol) Chlortriphenylmethan (**221**) versetzt. Die intensiv gelb-orange gefärbte Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das *n*-Pentan abdekantiert. Der Rückstand wurde danach im HV getrocknet und mit ca. 110 mL frisch kondensiertem CH₂Cl₂ aufgenommen. Die unlöslichen LiCl-Salze wurden über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und das CH₂Cl₂/Produkt-Filtrat in einem 2 L Schlenkkolben aufgefangen. Die Lithiumhalogenide wurden noch zweimal mit je ca. 120 mL CH₂Cl₂ gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingeeengt, sodass eine möglichst konzentrierte Lösung vorlag. Es sollte darauf geachtet werden, dass es nicht zum vorzeitigen Ausölen der Verbindung **48**[B(C₆F₅)₄] kommt. Zu der konzentrierten Lösung wurde über einen Teflonschlauch unter starkem Rühren dann solange *n*-Pentan zugesetzt, bis das Produkt vollständig kristallin ausgefallen war. Das Rühren wurde dabei nicht unterbrochen und es wurde zudem mindestens 10 min nachgerührt. Das gelbe Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] wurde über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Schlenkkolben im Hochvakuum getrocknet.

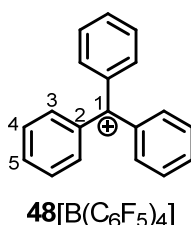
Ausbeute:

Fr.1: 16.49 g (17.9 mmol)

Fr.2: 0.80 g (0.9 mmol)

18.8 mmol $\equiv$ 83.1 % d. Th.

Charakterisierung:



^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 6.81 (d, 6H, H-3; $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz), 7.16 (t, 6H, H-4; $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz), 7.52 (t, 3H, H-5; $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 125.0 (br, *ipso*-C[B(C₆F₅)₄]), 130.2 (CH), 137.0 (dm, [B(C₆F₅)₄]; $^1J_{\text{C,F}} = 246$ Hz), 138.8 (dm, [B(C₆F₅)₄]; $^1J_{\text{C,F}} = 246$ Hz), 139.5 (CH), 142.1 (CH), 143.1 (CH), 149.1 (d, [B(C₆F₅)₄]; $^1J_{\text{C,F}} = 241$ Hz), 210.3 (C-1, $^+\text{CPh}_3$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470.265 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

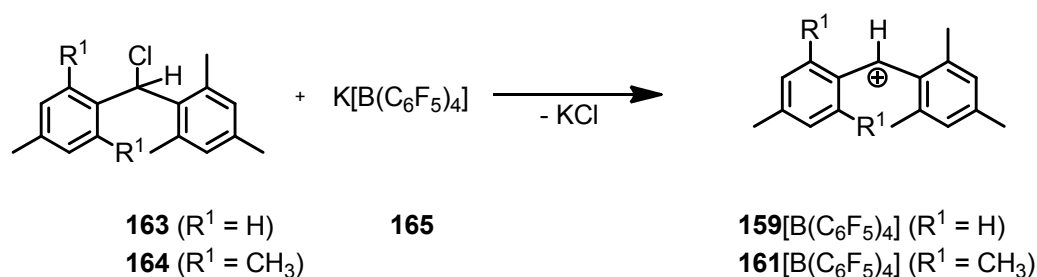
δ [ppm] = -166.5 (t, 8F, $^3J_{\text{F,F}} = 18$ Hz), -162.6 (t, 4F, $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz), -132.0 (br, 8F, $^3J_{\text{F,F}} = 9$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.377 MHz, 305.2 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -16.1.

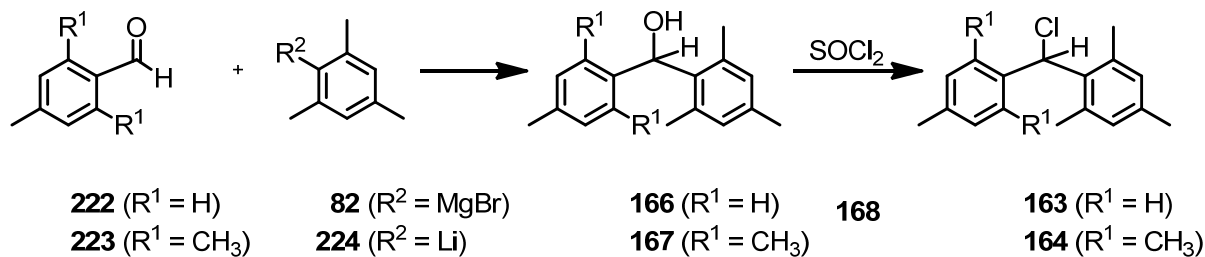
5.3.10.2 Darstellung der sekundären Diarylcarbeniumionen **159** und **161**^[46]

Die Darstellung der sekundären Diarylcarbeniumionen als alternative Hydridtransferreagenzien erfolgte durch Umsetzung der Chlormethanverbindungen **163** bzw. **164** mit einem Äquivalent des Kaliumborats **165** (siehe **Schema 105**).



Schema 105 Darstellung der sekundären Carbeniumionen **159** und **161**.

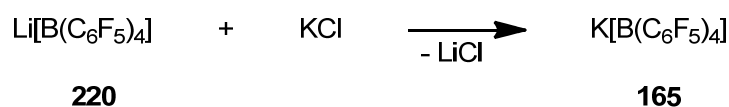
Die Darstellung der Chlormethanverbindungen **163** bzw. **164** konnte durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole (**166**, **167**) mit Thionylchlorid (**168**) erzielt werden.



Schema 106 Darstellung der Chlormethanverbindungen 163 und 164.

5.3.10.2.1 Darstellung des Kaliumboratsalzes 165^[46]

Das Kaliumborat **165** wurde durch Umsalzen des Lithiumborats **220** mit Kaliumchlorid (KCl) erhalten (**Schema 107**).



Schema 107 Darstellung des Kaliumboratsalzes 165.

Anders als unter **5.3.10.1** beschrieben, wurde das Lithiumborat **220** in Et₂O dargestellt: In einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter und Zirkulus wurde eine Lösung aus 26.55 g (107.52 mmol) Brompentafluorbenzol (**218**) und 490 mL Et₂O auf -78 °C (Badtemperatur) abgekühlt und tropfenweise und unter ständigem Rühren mit 7.06 g (110.22 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 70 min bei -78 °C gerührt, bevor 3.15 g (26.88 mmol) BCl₃, gelöst in 42.3 mL *n*-Hexan, zugegeben wurden. Es wurde weitere 50 min bei -78 °C gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Umsalzen wurde 16.03 g (215.04 mmol) KCl und danach 300 mL H₂O zugegeben. Die Mischung wurde in einen 2 L Kolben umgefüllt, weitere 200 mL H₂O zugegeben und ca. 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase getrennt, viermal mit 250 mL H₂O gewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das leicht bräunliche Kaliumboratsalz **165** wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur für 4 h und dann bei 170 °C Ölbadtemperatur für insgesamt 36 h getrocknet. Durch das Trocknen wurde das Salz **165** farblos.

Ausbeute: 16.18 g (22.5 mmol) $\equiv$ 83.8 % d. Th. (Literaturausbeute:^[46] 76 %)

Charakterisierung:

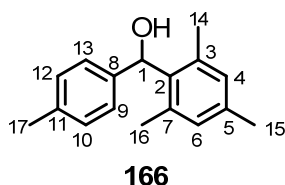
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, Aceton- D_6)

δ [ppm] = 125.0 (br, *ipso*-C[B(C $_6$ F $_5$) $_4$]), 137.1 (dm, [B(C $_6$ F $_5$) $_4$]; $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 246 Hz), 139.1 (dm, [B(C $_6$ F $_5$) $_4$]; $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 246 Hz), 149.1 (d, [B(C $_6$ F $_5$) $_4$]; $^1J_{\text{C},\text{F}}$ = 237 Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470.296 MHz, 305.0 K, Aceton- D_6)

δ [ppm] = -168.5 (t, 8F, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 18 Hz), -164.5 (t, 4F, $^3J_{\text{F},\text{F}}$ = 21 Hz), -133.1 (br, 8F).

5.3.10.2.2 Darstellung des Mesityl(*p*-tolyl)methanols **166**^[46]



$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$
Exakte Masse: 240.1514
MW: 240.34

In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Zirkulus und Rückflusskühler wurden 74.00 mmol (1.1 eq) der Mesitylgrignardverbindung **82** vorgelegt (siehe **5.3.1.1**) und auf 0 °C abgekühlt. Es wurden dann langsam 8.17 g (66.6 mmol) *p*-Tolylaldehyd (**222**), gelöst in 50 mL THF, zugetropft und nach kompletter Zugabe für ca. 2 h bei 0 °C gerührt. Ein farbloser Niederschlag bildete sich und die Reaktionslösung wurde mit 150 mL H_2O hydrolysiert. Über Nacht wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und das THF am Rotationsverdampfer fast vollständig von der Mischung abdestilliert. Es wurde mit 150 mL 0.1 M HCl versetzt und die Phasen separiert. Die durch Extraktion der wässrigen Phase anfallenden CH_2Cl_2 -Fraktionen wurden vereinigt und mit 0.3 M NaOH gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, das Filtrat komplett eingeeengt und das farblose Öl im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.86 g (70.2 mmol) $\equiv$ 94.9 % d. Th. (Literaturausbeute:^[46] 98 %)

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 2.10 (br s, 1H, OH), 2.23 (s, 6H, o- CH_3 , H-14, H-16), 2.28 (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 6.29 (br s, 1H, H-1), 6.85 (s, 2H, H-4, H-6), 7.10 (d, 2H, H-9, H-13; $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz), 7.15 (d, 2H, H-10, H-12; $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz).

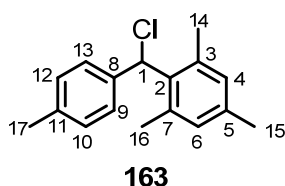
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 20.5 (CH_3), 20.8 (CH_3), 21.0 (CH_3), 71.0 (CH, C-1), 125.5 (CH), 128.8 (CH), 130.0 (CH), 136.1 (C^q), 136.6 (C^q), 137.0 (C^q), 137.2 (C^q), 140.1 (C^q).

GC/MS

Rt: 20.69 min, m/z (%) 240.1 (23.9) [M^+ , $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$], 207.1 (100.0) [$\text{C}_{16}\text{H}_{15}$], 147.0 (84.08), 121.1 (39.4) [$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}$], 119.0 (43.8) [C_9H_{11}], 91.0 (37.1) [C_7H_7].

5.3.10.2.3 Darstellung des Mesityl(*p*-tolyl)chlormethans **163**^[46]



$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}$
Exakte Masse: 258.1175
MW: 258.79

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 500 mL Dreihalskolben mit Zirkulus und Ausgangsblubber (mit Silikonöl gefüllt) wurden 16.82 g (69.98 mmol) des Alkohols **166** in 100 mL CH_2Cl_2 und 200 mL *n*-Hexan vorgelegt. Zu der Lösung wurden dann langsam insgesamt 16.66 g (140.04 mmol) SOCl_2 (**168**) per Plastikspritze getropft wobei sich eine starke Gasentwicklung bemerkbar machte. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionskontrolle per GC/MS: **163** als Methanolat abgefangen, s.u.). Das Lösungsmittel wurde per Kälteedestillation und mit einer zusätzlich vorgeschalteten Kühlfalle abdestilliert und das braune Öl im Hochvakuum getrocknet. Nach Lagerung bei 5 °C für 16 h und erneutem Trocknen im Hochvakuum bildete sich ein leicht ölig, aber kristalliner dunkelrot-brauner Rückstand (**163**).

Ausbeute: 17.42 g (67.3 mmol) $\equiv$ 96.2 % d. Th. (Literaturausbeute:^[46] 92 %)

Charakterisierung:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.14 (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3), 6.71 (s, 1H, C-1), 6.73 (s, 2H, H-4, H-6), 6.98 (d, 2H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz), 7.38 (d, 2H, H-aryl; $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz).

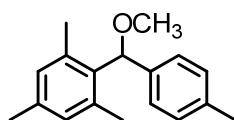
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 20.7 (CH_3), 20.9 (CH_3), 60.4 (CH, C-1), 127.1 (CH), 129.2 (CH), 130.5 (br CH, C-4, C-6), 135.0 (C^q), 136.8 (C^q), 137.6 (br C^q), 137.9 (C^q), 137.9 (C^q).

GC/MS

Rt: 20.58 min, m/z (%) 260.1 (1.2) [M^+ , $^{37}\text{ClC}_{17}\text{H}_{19}$], 258.2 (2.7) [M^+ , $^{35}\text{ClC}_{17}\text{H}_{19}$], 224.2 (24.3) [$\text{C}_{17}\text{H}_{20}$], 223.2 (100.0) [$\text{C}_{17}\text{H}_{19}$], 222.7 (18.4) [$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$], 208.2 (21.3) [$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$], 193.1 (24.0) [$\text{C}_{15}\text{H}_{13}$].

Als Methanolat abgefangen:



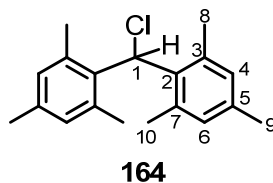
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$
Exakte Masse: 254.1671
MW: 254.37

Rt: 19.35 min, m/z (%) 254.2 (5.3) [M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$], 222.2 (32.4) [$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$], 207.1 (100.0) [$\text{C}_{16}\text{H}_{15}$], 192.1 (22.5) [$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$], 163.1 (30.2) [C_{13}H_7], 135.1 (70.8) [C_{10}H_5].

5.3.10.2.4 Darstellung des Chlormethans **164** aus dem Alkohol **167**

Die Verbindungen **167** und **164** wurden im Integrierten Synthesepraktikum durch Umsetzung des Mesitylaldehyds **223** mit Mesityllithium **224** und anschließender Umsetzung mit SOCl_2 (**168**) analog zu 5.3.10.2.3 dargestellt.

NMR-Charakterisierung des Chlormethans **164** in C_6D_6 :



^1H NMR (500.133 MHz, 297.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 2.10 (s, 6H, CH_3 , H-9, H-9'), 2.31 (s, 12H, CH_3 , H-8, H-8', H-10, H-10'), 6.69 (s, 5H, H-1, H-4, H-4', H-6', H-6').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.772 MHz, 297.2 K, C_6D_6)

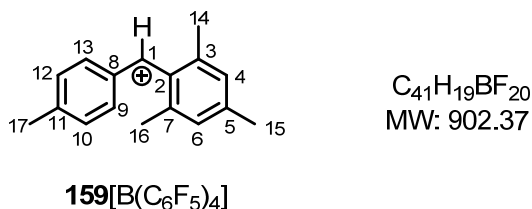
δ [ppm] = 20.6 (CH_3 , C-9, C-9'), 21.6 (CH_3 , C-8, C-10, C-8', C-10'), 60.6 (CH, C-1), 131.2 (CH, C-4, C-6, C-4', C-6'), 134.7 (C^q), 137.1 (C^q), 137.3 (C^q).

5.3.10.2.5 Allgemeine Darstellung der sekundären Carbeniumionen

In zwei Schlenkkakteen (spezielle Schlenkrohre mit zwei Öffnungen für den Rechen) wurden jeweils 0.50 mmol des Kaliumborats **165** sowie 0.50 mmol der Chlormethanverbindung eingewogen und für mindestens 2 h evakuiert, bevor sie jeweils mit 0.5 mL C_6D_6 (bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$) versetzt wurden. Die Chlormethanolösung wurde unter Rühren per Teflonschlauch zur Boratlösung gegeben und es kam durch die sofortige Bildung der Carbeniumionen zur intensiven Färbung der Mischung.

5.3.10.2.5.1 Darstellung des Hydridtransferreagenzes **159** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[46]}$

Das intensiv rot gefärbte Carbeniumion **159** wurde in C_6D_6 dargestellt. Bereits nach 3.5 h bei Raumtemperatur hatte sich das reaktive sekundäre Carbeniumion in C_6D_6 jedoch bereits vollständig zersetzt.



Ausbeute: quantitative Umsetzung des Chlormethans **163**

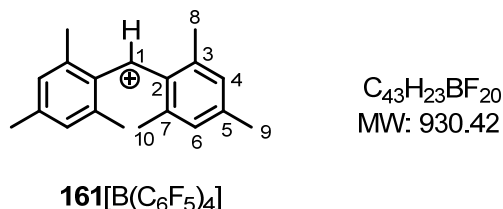
Charakterisierung:

^1H NMR (300.132 MHz, 294.2 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.93 (s, 6H, CH_3), 2.05 (s, 6H, CH_3), 6.57 (s, 2H), 6.89 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 8.72 (s, 1H, H-1).

5.3.10.2.6 Darstellung des Hydridtransferreagenzes **161**[B(C₆F₅)₄]

Das intensiv violett gefärbte Carbeniumion **161** wurde in C₆D₆ dargestellt. In C₆D₆ ist das Carbeniumion im Vergleich zum Carbeniumion **159** allerdings viel stabiler. Erst nach 5 Tagen waren im ¹H NMR-Spektrum erste Anzeichen von Zersetzung zu beobachten.



Ausbeute: quantitative Umsetzung des Chlormethans **164**

Charakterisierung:

¹H NMR (500.133 MHz, 296.6 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.85 (s, 12H, H-8, H-10, H-8', H-10'), 2.01 (s, 6H, H-9, H 9'), 6.52 (s, 4H, H-4, H-4', H-6, H-6'), 9.00 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H} NMR (125.772 MHz, 297.2 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 20.6 (CH₃, C-8, C-8', C-10, C-10'), 22.9 (CH₃, C-9, C-9'), 125.0 (br, *ipso*-C[B(C₆F₅)₄]), 133.0 (CH, C-4, C-4', C-6, C-6'), 137.0 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 138.0 (C^q, C-3, C-3', C-7, C-7'), 138.9 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 149.0 (d, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 150.6 (C^q, C-5), 162.2 (C^q, C-2, C-2'), 185.1 (CH, C-1).

Nach einem Tag im ¹³C{¹H} DEPT135 NMR-Spektrum bereits deutliche Hinweise auf H/D-Austauschreaktionen bzgl. der Methylgruppen (s.o., **Abbildung 86**):

¹³C{¹H} DEPT 135 NMR (125.772 MHz, 297.2 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 20.4 (CH₃), 127.2 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 133.0 (CH), 138.0 (CH), 150.7 (CH), 185.1 (CH, C-1).

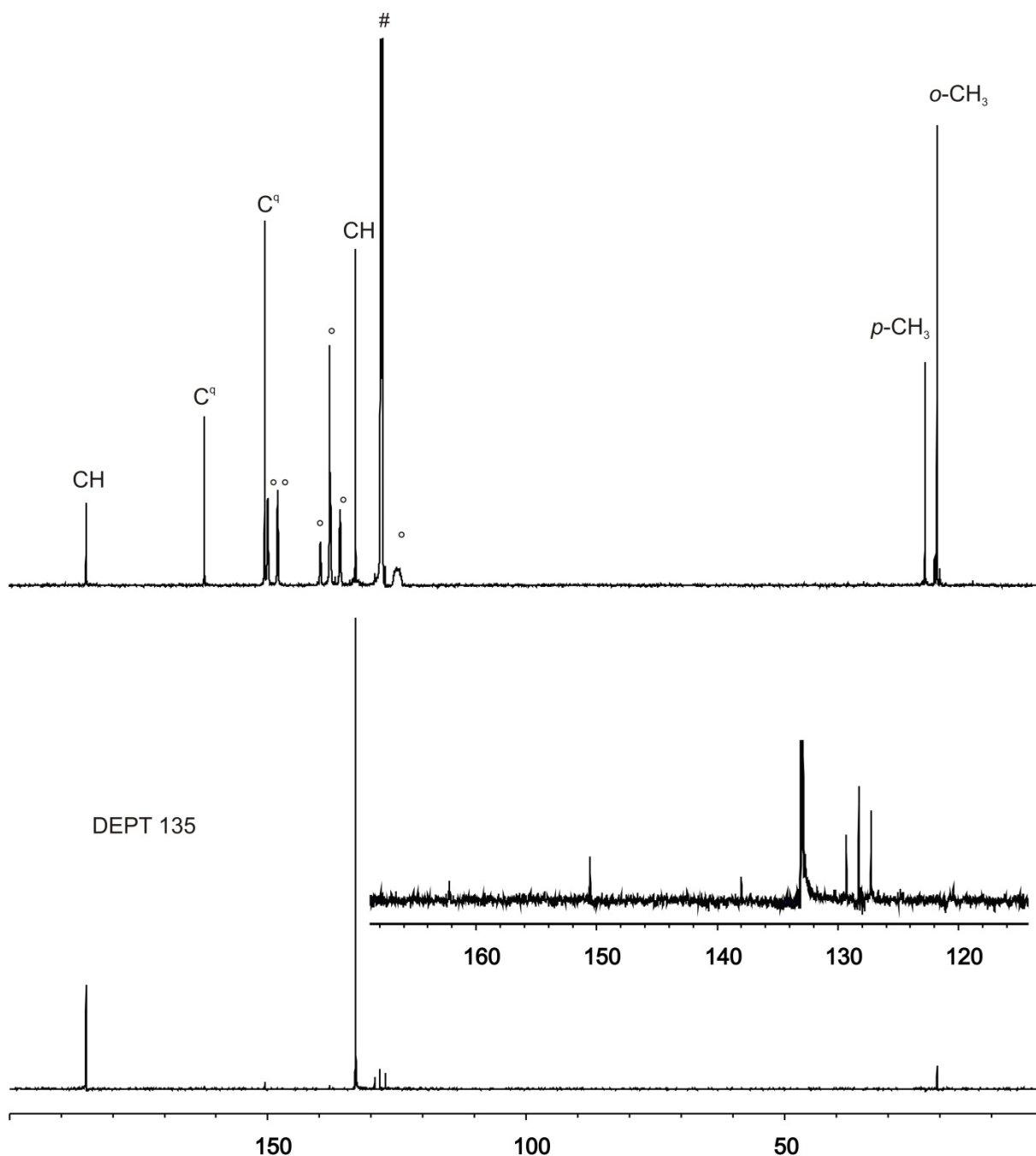


Abbildung 86 125 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (oben) und zugehöriges DEPT 135 NMR-Spektrum (unten) von $161[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ nach 1 Tag in C_6D_6 bei Raumtemperatur im Bereich $\delta^{13}\text{C} = 200\text{-}0$; o: Signale des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions und #: $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0$.

5.3.11 Darstellung und Charakterisierung der Silylkationen

Variante 1: Benzol bzw. Toluol

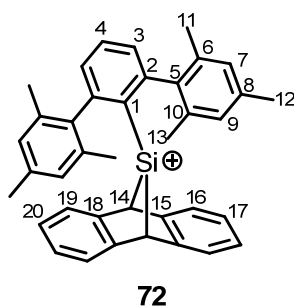
In einem Schlenkkaktus wurden im Allgemeinen 0.36 mmol des Silans mit 0.36 mmol Tritylsalz **48** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eingewogen und unter ständigem Rühren für mindestens 3-4 h evakuiert. Auf die Feststoffmischung wurden 1-2 mL frisch

entgastes Lösungsmittel (Benzol oder Toluol) aufkondensiert und die zweiphasige Reaktionsmischung bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf konnte dabei durch Probenahme aus der unpolaren Phase verfolgt werden und die jeweilige Reaktionsdauer ist dem Charakterisierungsabschnitt zu entnehmen. Nach Stoppen des Rührvorganges bildete sich ein Zweiphasengemisch. Die obere klare, meist grün-braun gefärbte unpolare Phase, die das anfallende Triphenylmethan (**49**) enthielt, wurde per Teflonschlauch abdekantiert. Die untere dunkelbraun-grüne viskose ionische Phase wurde mindestens zweimal mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei kam es in der Regel zum Aufschäumen der Phase. Durch Aufkondensieren von deuteriertem Lösungsmittel und Überführen der ionischen Phase per Teflonschlauch in ein Schliff-NMR-Rohr konnte unter inerten Bedingungen abgefüllt werden. Die Ansatzgröße von 0.36 mmol gewährleistete dabei, dass genügend polare Phase gebildet wurde und das Röhrchen für die NMR-Messung ausreichend befüllt werden konnte.

Variante 2: Chlorbenzol-D₅

Bei der Verwendung von Chlorbenzol-D₅ konnte, anders als bei der Variante 1 beschrieben, keine Phasenseparation beobachtet werden. Aus diesem Grund waren wesentlich geringere Ansatzgrößen möglich, da die NMR-spektroskopische Untersuchung praktisch unabhängig von der Bildung genügend ionischer Phase war. Im Allgemeinen wurden hier die meist rötlich gefärbten Reaktionsmischungen untersucht. Durch anschließenden Lösungsmittelwechsel mit Benzol konnten durch die gewohnte Ausbildung der zwei Phasen die unpolaren Bestandteile (Triphenylmethan, eventuell überschüssiges Silan) abgetrennt und die ionische Phase nach Waschen im Hochvakuum getrocknet werden.

5.3.11.1 7-Silanorbornadienylkation **72**



in C₆D₆

Ansatzgröße: 0.36 mmol in C₆D₆ (Variante 1)

Die Mischung wurde für 14.5 h (über Nacht) bei Raumtemperatur gerührt. Durch Trocknen der polaren Phase ergab sich ein dunkelgrüner Schaum.

Zahlreiche Versuche die bei Raumtemperatur mäßig stabile Verbindung **72**[B(C₆F₅)₄] aus diversen Lösungsmitteln (bspw. C₆F₆, C₆H₂F₄, C₆H₄F₂, oder C₆H₄Cl₂) oder Lösungsmittelgemischen in der Glovebox zu kristallisieren, scheiterten bisher.

Ausbeute: quantitative Umsetzung des Silans **23**

Charakterisierung von **72**[B(C₆F₅)₄]:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.72 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 1.96 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 3.68 (s, 2H, H-14, H-14'), 6.57 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.71-6.77 (m, 10H, H-aryl), 7.23 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.8 Hz).

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 20.6 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 21.3 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 44.2 (CH, C-14, C-14'), 123.7 (CH), 125.1 (br, *ipso*-C[B(C₆F₅)₄]), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 132.9 (C^q), 134.3 (CH), 135.6 (C^q), 136.2 (CH), 137.1 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 138.0 (C^q), 138.9 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 144.2 (C^q), 147.0 (C^q), 149.0 (d, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 244 Hz).

Das fehlende Signal für das quartäre C-Atom wird durch die Überlagerung von zwei quartären C-Atomen erklärt. Das Signal bei δ¹³C = 147.0 ppm ist etwas intensiver als die übrigen quartären C-Atome.

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.3.

in C₇D₈

Ansatzgröße: 0.39 mmol in C₇D₈ (Variante 1)

Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Trocknen der ionischen Phase ergab sich ein dunkelgrüner Schaum.

Ausbeute: quantitative Umsetzung des Silans **23**

Charakterisierung von 72[B(C₆F₅)₄]:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C₇D₈)

δ [ppm] = 1.67 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 1.88 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 3.65 (s, 2H, H-14, H-14'), 6.50 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.65-6.70 (m, 10H, H-aryl), 7.17 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.8 Hz).

Das Dublett-Signal für H-3 und H-3' liegt wahrscheinlich unter den Lösungsmittelsignalen des C₇D₈.

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₇D₈)

δ [ppm] = 1.2.

in C₆D₅Cl (siehe 5.3.11):

Ansatzgröße: 0.10 mmol in C₆D₅Cl (Variante 2)

Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: quantitative Umsetzung des Silans **23**

Charakterisierung von 72[B(C₆F₅)₄] aus der Reaktionsmischung:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₅Cl)

δ [ppm] = 1.84 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.01 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 3.87 (s, 2H, H-14, H-14'), 6.68 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.82 (br, 4H, H-aryl), 6.87 (br, 4H, H-aryl), 6.96 (d, 2H, H-3, H-3'; ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 7.72 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.5 Hz).

²⁹Si{¹H} NMR (99.310 MHz, 305.0 K, C₆D₅Cl)

δ [ppm] = 2.2.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (470.296 MHz, 305.0 K, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$)

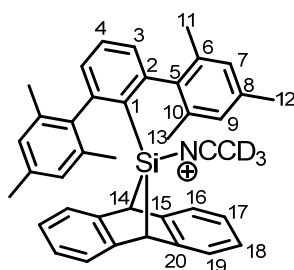
δ [ppm] = -160. (br, 8F), -164.5 (t, 4F, $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz), -132.6 (br, 8F).

kleine Signale bei: δ [ppm] = -165.8. (br, 2F), -162.0 (br, 1F), -133.0 (br, 2F).

Carboranat-Versuch:

Es wurden 29 mg (0.055 mmol) 7-Silanorbornadien **23** mit 43 mg (0.050 mmol) $\text{Ph}_3\text{C}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ in einem Schlenkrohr mit Magnetrührkern vorgelegt und mehrere Stunden evakuiert. Zu der Mischung wurden über eine Kanüle 0.8 mL Chlorbenzol gegeben und die orange Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur lag immer noch eine Suspension vor, woraufhin über eine Kanüle 1.8 mL 1,2-Dichlorbenzol zugegeben wurden. Die resultierende Lösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Da sich wenig Niederschlag in der Lösung befand, wurde diese abdekantiert, auf ca. ein Drittel eingeeengt und bei -20°C gelagert. Bei den Kristallen, die isoliert werden konnten, handelte es sich um Anthracen (**21**) (röntgendiffraktometrische Bestimmung der Gitterkonstanten).

5.3.11.2 Acetonitril-Komplex **112**



112

Die dunkelgrüne Verbindung **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ wurde aus der ionischen Phase des Silylkations **72** durch Zutropfen eines Überschusses Acetonitril- D_3 dargestellt. Durch Versetzen der Verbindung **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ mit C_6F_6 bzw. n -Pentan/ C_6F_6 konnten mehrfach Kristalle erhalten werden, die röntgendiffraktometrisch untersucht wurden. Allerdings litt die Qualität der langen, dünnen Kristallnadeln stark unter dem Ausdampfen des eingelagerten Lösemittels (C_6F_6).

Charakterisierung von **112** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$:

Das ^1H und das ^{13}C NMR-Spektrum zeigen deutlich die gehinderte Rotation der Methylgruppen in *o*-Position der flankierenden Mesitylgruppen um die C2-C5-Achse.

Es kommt daher zur starken Verbreiterung der Signale der *ortho*-CH₃-Gruppen des Ter*-Systems.

¹H NMR (499.873 MHz, 305.1 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.42-1.57 (br m, 6H, *o*-CH₃), 1.80-2.00 (br m, 6H, *o*-CH₃), 2.41 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 2.66 (s, 2H, H-14, H-14'), 6.88-6.89 (m, 6H, H-aryl), 7.00-7.07 (m, 8H, H-aryl), 7.37 (t, 1H, H-4; ³J_{H,H} = 7.5 Hz).

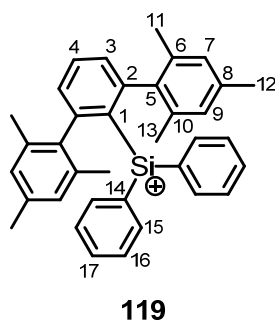
¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 0.1 (sept, CD₃, ¹J_{C,D} = 20.4 Hz), 20.2-21.4 (br, *o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 20.9 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 43.8 (CH, C-14, C-14'), 116.8 (C^q, CN), 123.8 (CH), 124.6 (br, *ipso*-C[B(C₆F₅)₄]), 125.7 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 129.4 (CH), 134.5 (CH), 136.8 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 245 Hz), 137.1 (C^q), 138.0 (C^q), 138.7 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 245 Hz), 139.3 (C^q), 142.0 (C^q), 148.8 (d, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 244 Hz), 150.6 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 6.4.

5.3.11.3 Diphenylsilylkation 119



Direkte Darstellung aus dem Silan 118

Ansatzgröße: 0.40 mmol in C₆H₆ (Variante 1)

Die Mischung wurde für 17.5 h (über Nacht) bei Raumtemperatur gerührt. Durch Trocknen der polaren Phase ergab sich ein sehr dunkelgrüner Schaum.

Versuche, die bei Raumtemperatur mäßig stabile Verbindung **119**[B(C₆F₅)₄] aus diversen Lösungsmitteln (bspw. C₆F₆, C₆H₂F₄, C₆H₄F₂, oder C₆H₄Cl₂) oder Lösungsmittelgemischen in der Glovebox zu kristallisieren, scheiterten bisher.

Ausbeute: quantitative Umsetzung des Silans **118**

Ein Überschuss von Tritylsalz **48**[B(C₆F₅)₄] ist durch doppelte Reaktionskontrolle und damit erhöhter Entnahme des Silans **118** aus der Reaktionsmischung zu erklären.

Charakterisierung von **119**[B(C₆F₅)₄]:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 1.79 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 1.87 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 6.61 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 6.66 (d, 4H, H-15, H-15'; ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 6.91 (t, 4H, H-16, H-16'; ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 7.12-7.17 (m, 3H, H-3, H-3', H-4)*, 7.26 (d, 2H, H-aryl; ³J_{H,H} = 7.8 Hz), 7.50 (t, 2H, H-17, H-17'; ³J_{H,H} = 7.5 Hz).

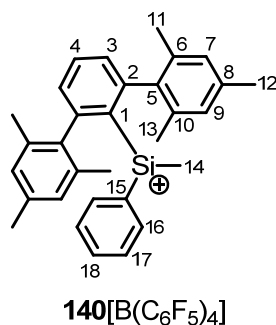
* Die Signale der Atome H-3, H-3' und H-4 sind vom Triplett des Tritylsalzes **48**[B(C₆F₅)₄] (siehe **5.3.10.1**) überlagert und daher als Multiplett angegeben.

¹³C{¹H} NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 20.1 (*p*-CH₃, C-12, C-12'), 20.9 (*o*-CH₃, C-11, C-11', C-13, C-13'), 124.1 (C^q), 125.2 (br, *ipso*-C[B(C₆F₅)₄]), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 130.9 (C^q), 133.5 (CH), 133.8 (CH), 135.5 (CH), 137.0 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 138.9 (dm, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 246 Hz), 139.5 (C^q), 141.6 (C^q), 148.2 (C^q), 149.1 (d, [B(C₆F₅)₄]; ¹J_{C,F} = 241 Hz), 150.3 (C^q).

²⁹Si{¹H} NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 52.7.

5.3.11.4 Silylkation **140**

Ansatzgröße: 0.40 mmol in C₆H₆ (Variante 1)

Die Mischung wurde für 19 h (über Nacht) bei Raumtemperatur gerührt. Beim Trocknen der polaren Phase ergab sich ein dunkelgrüner Schaum.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Zinnhydrid **116** in die entsprechenden Silane überführt. Als Reaktionsprodukte wurden neben dem Stannylareniumion **117** das Silan **141** (siehe 5.3.7) und das literaturbekannte Silan **144**^[52] erhalten.

Ausbeute: quantitative Umsetzung des Silans **141**

Neben der erwarteten Bildung von **140**[B(C₆F₅)₄] wurde die Bildung der bereits literaturbekannten Verbindung **52**[B(C₆F₅)₄]^[52] als Nebenprodukt beobachtet.

Charakterisierung von **140**[B(C₆F₅)₄]:

¹H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C₆D₆)

δ [ppm] = 0.33 (s, 3H, CH₃, H-14), 1.79 (s, 12H, o-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 1.89 (s, 6H, p-CH₃, H-12, H-12'), 6.25 (d, 2H, H-aryl; ³J_{H,H} = 7.0 Hz)*, 6.80-6.84 (m, 4H, H-aryl), 7.14 (t, 2H, H-17, H-17'; ³J_{H,H} = 7.5 Hz), 7.47-7.52 (m, 2H, H-aryl).

* Die Integration der Signalintensitäten führt zu einer Summe von nur 31H-Atomen, d.h., es fehlen zwei H-Atome. Das Dublett bei δ¹H = 6.25 ppm ist allerdings im Folgespektrum kaum mehr zu erkennen, da es wahrscheinlich vollständig deuteriert vorliegt. Zum Zeitpunkt der ersten Messung könnte daher bereits eine teilweise Deuterierung die geringere Intensität erklären.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

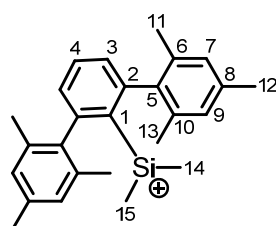
δ [ppm] = -2.8 (CH_3 , C-14), 20.1 (*p*- CH_3 , C-12, C-12'), 20.6 (*o*- CH_3 , C-11, C-11', C-13, C-13'), 123.1 (C^q), 125.1 (br, *ipso*-C[B(C_6F_5)₄]), 127.5 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 133.9 (CH), 134.2 (CH), 134.5 (CH), 137.0 (dm, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 246 Hz), 138.9 (dm, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 246 Hz), 141.7 (C^q), 142.8 (C^q), 147.8 (C^q), 149.1 (d, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 241 Hz), 149.8 (C^q).

Ein Signal für ein quartäres C-Atom ist auf Grund von Signalüberlappungen nicht zu identifizieren.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 70.7 (**140-D**).

Charakterisierung von **52**[B(C_6F_5)₄]:



52[B(C_6F_5)₄]

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -0.50 (s, 6H, CH_3 , H-14, H-15), 1.77 (s, 12H, *o*- CH_3 , H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.10 (s, 6H, *p*- CH_3 , H-12, H-12'), 6.96 (s, 4H, H-7, H-7', H-9, H-9'), 7.09 (m, 2H, H-3, H-3'), 7.38 (t, 1H, H-4; $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz).

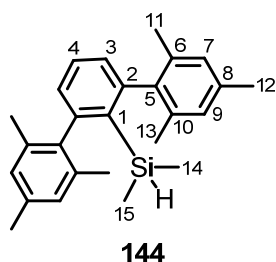
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -2.8 (CH_3 , C-14, C-15), 20.3 (*p*- CH_3 , C-12, C-12'), 20.6 (*o*- CH_3 , C-11, C-11', C-13, C-13'), 125.1 (br, *ipso*-C[B(C_6F_5)₄]), 127.8 (CH), 129.9 (C^q), 133.6 (CH), 137.0 (dm, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 246 Hz), 138.9 (dm, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 246 Hz), 139.9 (CH), 141.9 (C^q), 145.9 (C^q), 146.4 (C^q), 149.1 (d, [B(C_6F_5)₄]; $^1J_{\text{C,F}}$ = 241 Hz), 150.7 (C^q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 78.8.

Charakterisierung von 144:



$C_{26}H_{32}Si$
Exakte Masse: 372.2273
MW: 372.62

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -0.11 (d, 6H, HSi-CH₃, H-14, H-15; $^3J_{H,H} = 4.0$ Hz), 2.12 (s, 12H, *o*-CH₃, H-11, H-11', H-13, H-13'), 2.24 (s, 6H, *p*-CH₃, H-12, H-12'), 4.08 (sept, 1H, SiH; $^1J_{H,Si} = 192.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.0$ Hz), *, 6.96 (d, 2H, H-3, H-3'; $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz), 7.29 (t, 1H, H-4; $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz).

* Das Singulettsignal bei $\delta^1H = 6.89$ ppm (4H, H-7, H-7', H-9, H-9') fehlt. Dies lässt sich durch die typischen H/D-Austauschreaktionen bzgl. dieser Positionen erklären.

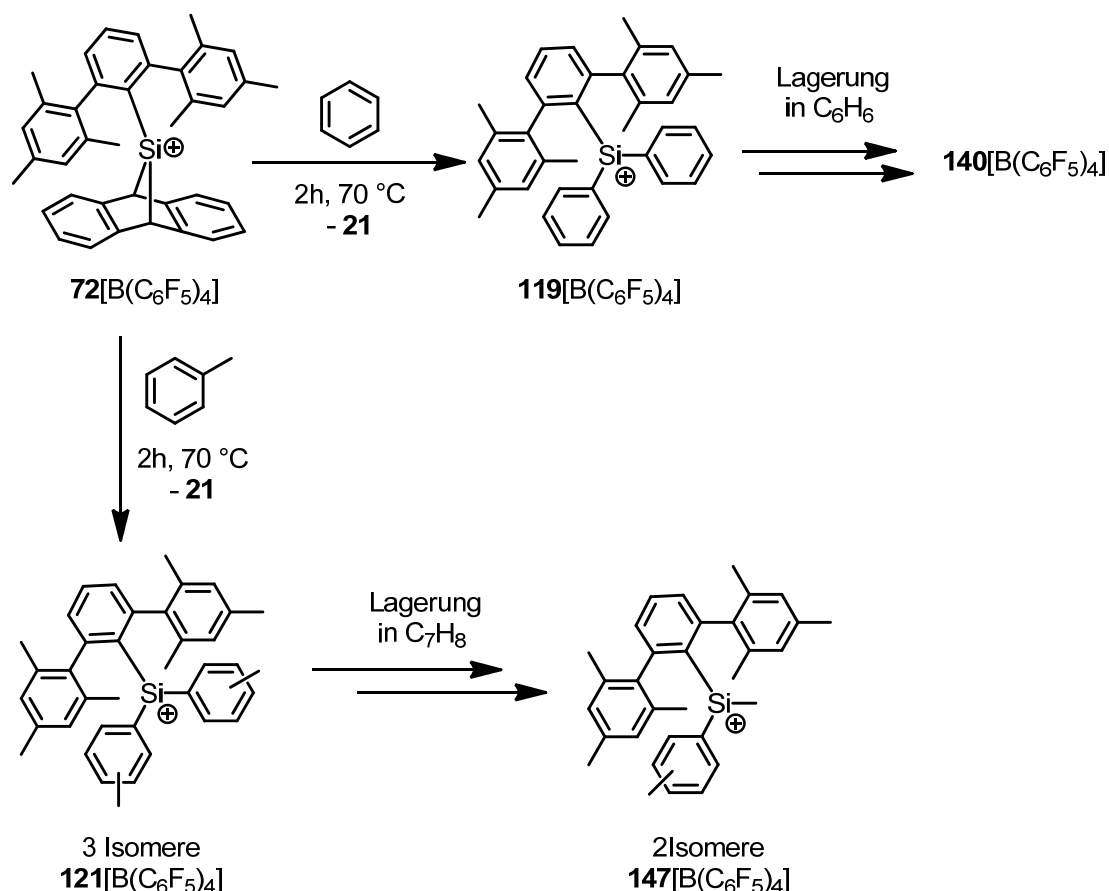
$^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.305 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = -23.5.

5.3.12 Übersicht der thermischen Fragmentierungsreaktionen des 7-Silanorbornadienylkations 72

Die Fragmentierungsreaktionen (siehe **Schema 108**) wurden durch Erwärmen der ionischen Phase von **72**[B(C₆F₅)₄] mit einem Wasserbad direkt im NMR-Rohr oder im Schlenkrohr durchgeführt. Das mäßig stabile 7-Silanorbornadienylkation **72** fragmentiert zwar auch bei Raumtemperatur, allerdings sehr langsam, was zur Bildung von nicht identifizierten Nebenprodukten führte. Durch Fragmentierungsreaktion bei 70 °C konnte das 7-Silanorbornadienylkation **72** innerhalb von 2 h vollständig fragmentiert werden. Das sich bildende Anthracen (**21**) konnte per GC/MS-Analyse eindeutig nachgewiesen werden. Bei den Fragmentierungsreaktionen in deuterierten Lösungsmitteln fiel es in deuterierter Form an. Die Fragmentierung in Toluol führte zur Bildung der Isomere des Silylkations **121**. Ferner unterliegen die diarylsubstituierten Silylkationen **119** und **121**

durch Lagerung in Benzol oder Toluol Austauschreaktionen zu den Silylkationen **140** und **147** (bzw. **140-D** und **147-D**).



Schema 108 Thermische Fragmentierung des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Benzol und Toluol unter Abspaltung von Anthracen (**21**).

5.3.12.1 Fragmentierung von **72** in Benzol

Die Umlagerung des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Benzol führte zur Bildung des Silylkations **119** (siehe 5.3.9.3) bzw. in Benzol-D₆ zur Bildung des Silylkations **119-D**.

Die NMR-chemische Verschiebung des Siliciumatoms des Silylkations **119-D** beträgt $\delta^{29}\text{Si} = 53.0$ ppm. Nach der Fragmentierungsreaktion in Benzol oder auch in Benzol-D₆ wurde mitunter zudem das Silylkation **140** bzw. **140-D** nachgewiesen.

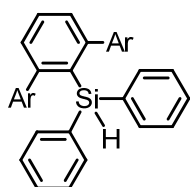
5.3.12.2 Fragmentierung von **72** in Toluol

Die Umlagerung des 7-Silanorbornadienylkations **72** in Toluol führte zur Bildung der drei Isomere des Silylkations **121** bzw. in Toluol-D₈ zur Bildung der drei Isomere von **121-D**. Die NMR-chemischen Verschiebungen der Siliciumatome der drei

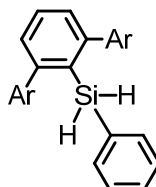
Isomere des Ditolylsilylkations **121-D** betragen $\delta^{29}\text{Si} = 56.8$ ppm, $\delta^{29}\text{Si} = 57.8$ ppm und $\delta^{29}\text{Si} = 58.7$ ppm.

5.3.13 Hydridtransferreaktionen verschiedener Ter-substituierter Silane

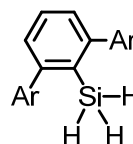
Die Hydridtransferreaktionen wurden nach der bereits beschriebenen allgemeinen Vorschrift in Benzol, Toluol oder Chlorbenzol durchgeführt (siehe **5.3.11**). Die Ergebnisse durchgeführter Hydridtransferreaktionen der Diphenylhydridosilane **XVII**, der Dihydridophenylsilane **XVIII** und der Trihydridosilane **XX** können dem Ergebnis- und Diskussionsteil des jeweiligen Ter-Systems entnommen werden.



XVII



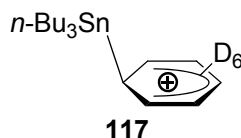
XVIII



XX

5.3.14 Überführung der Silylkationen in die entsprechenden Silane durch Umsetzung mit Zinnhydrid **116**

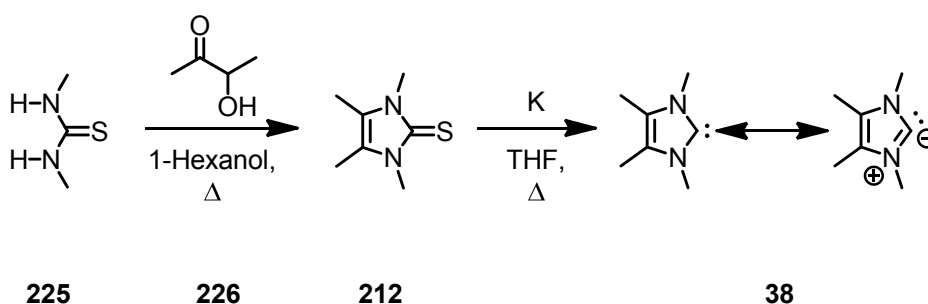
Der ionischen Phase der Silylkationen wurde mit etwas überstehender unpolare Phase bei Raumtemperatur und unter Rühren langsam das $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$ (**116**) per Hamilton-Spritze zugeführt. Dabei kam es in allen Fällen zu einer unmittelbaren und deutlichen Aufhellung der Reaktionsmischung. Es resultierte eine neue leicht braune ionische Phase. Diese wurde NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des erwarteten Stannylareniumions **117** bestätigt.



117

Charakterisierung von 117[B(C₆F₅)₄]^[75]:¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186.462, 305.0 K, C₆D₆) δ [ppm] = 261.9.**5.3.15 Darstellung und Charakterisierung des NHCs 38^[80]**

Die am Stickstoffatom alkylsubstituierten Imidazol-2-ylidene können durch Reduktion aus den entsprechenden Thionen dargestellt werden. Im Falle des 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (**38**) ergibt sich die Synthese nach **Schema 109**. Das Thion **212** wird durch eine Kondensationsreaktion des Thioharnstoffs **225** mit 3-Hydroxy-2-butanon (**226**) in siedendem 1-Hexanol dargestellt.



Schema 109 Darstellung des NHCs 38 durch Reduktion mit Kalium ausgehend vom Thion 212.

In einem 1000 mL Einhalskolben mit Magnetrührkern und Rückflusskühler mit aufgesetztem CaCl₂-Trockenrohr wurden 31.26 g (300.0 mmol) *N,N*-Dimethylharnstoff **225** und 26.43 g (300.0 mmol) 3-Hydroxy-2-butanon (**226**) in 750 mL 1-Hexanol vorgelegt und für 14 h zum Sieden erhitzt (158 °C). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum unter zunehmendem gelindem Erwärmen der Reaktionsmischung vollständig entfernt. Der resultierende gelbliche Rückstand wurde mit H₂O und Et₂O gewaschen und abschließend aus EtOH/H₂O (1:1) umkristallisiert. Bei 140 °C Ölbadtemperatur und 1 mbar wurde abschließend sublimiert. Das Thion **212** konnte in farbloser, kristalliner Form erhalten werden.

Ausbeute: 28.26 g (180.9 mmol) $\equiv$ 60.3 % d. Th. (Literaturausbeute:^[80] 65 %)

Charakterisierung des Thions **212**:

^1H NMR (300.132 MHz, 305.0 K, CDCl_3)

δ [ppm] = 2.05 (s, 6H, =C-CH₃), 3.51 (s, 6H, N-CH₃).

In einer ausgeheizten Apparatur unter Ar-Atmosphäre, bestehend aus einem 250 mL Dreihalskolben mit Zirkulus und Rückflusskühler wurden 3.40 g (21.7 mmol) Thion **212** in 130 mL THF vorgelegt. Die Lösung wurde mit Eisbad gekühlt und 2.17 g (55.6 mmol) Kalium zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die anfangs bläuliche Suspension wurde für 5 h zum Sieden erhitzt und es resultierte eine eher blau-grüne Suspension. Das entstandene Kaliumsulfid wurde über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert, das gelbe Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit und das NHC **38** vorsichtig mit vorgeschalteter Kühlfalle im Hochvakuum getrocknet. Das zunächst nahezu farblose Carben **38** wurde durch die Lagerung zunehmend gelb-orange. Vor der Verwendung als Abfangreagenz wurde es daher frisch sublimiert.

Ausbeute: 2.58 g (20.8 mmol) $\equiv$ 95.7 % d. Th. (Literaturausbeute:^[80] 95 %)

Der Versuch das Thion **212** in einer höheren Ansatzgröße von 94.4 mmol mit Kalium zu reduzieren, führte nach 4 h in siedendem THF kaum zu einer Umsetzung des Thions **212**. Auf Grund dieses Scale-up-Problems und der zunehmenden orange-Färbung des NHCs **38** durch Lagerung sind kleinere Ansatzgrößen im Bereich 20 mmol zweckmäßig.

Charakterisierung des NHCs **38**:

^1H NMR (499.873 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 1.66 (s, 6H, =C-CH₃), 3.40 (s, 6H, N-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.706 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

δ [ppm] = 8.8 (=C-CH₃), 35.1(N-CH₃), 122.6 (CH), 212.6 ($\text{C}^{\text{carbenoid}}$).

^1H , ^{15}N HMBC (const 13 =5.0) (50.662 MHz, 305.0 K, C_6D_6)

$\delta^{15}\text{N}$ [ppm] = 178.2.

6. Kristallographischer Anhang

Tabelle 9 Kristallographische Daten des Ter*-Dichlorsilans 36.

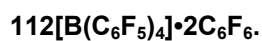
Bezeichnung	CG049	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ Si	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	413.44	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.8694(9)	α = 77.474(13)
	b = 9.1916(9)	β = 76.959(13)
	c = 15.9724(19)	γ = 61.409(11)
Zellvolumen [Å ³]	1104.8(2)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.243	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.354	
F (000)	436	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.28 x 0.08	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.64 – 28.34	
Index Bereiche	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16971	
Unabhängige Reflexe	5042 [R(int) = 0.0540]	
Beobachtete Reflexe	3245 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 25.00 ° [%]	93.7	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9722 – 0.8712	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	5042 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	0.840	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0764	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.0813	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.364, -0.297	

Tabelle 10 Kristallographische Daten des Toluol-Solvats des Ter^{***}-Chlorsilans 104•0.5C₇H₈.

Bezeichnung	CG098	
Summenformel	C _{53.5} H ₆₅ ClSi	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	771.60	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 9.0405(2)	α = 96.1160(10)
	b = 11.9574(2)	β = 97.7080(10)
	c = 21.3996(4)	γ = 100.8650(10)
Zellvolumen [Å ³]	2230.57(7)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.149	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.147	
F (000)	834	
Kristallgröße [mm ³]	0.42 x 0.38 x 0.32	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.65 – 28.16	
Index Bereiche	-11 ≤ h < 11, -15 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43021	
Unabhängige Reflexe	10814 [R(int) = 0.0278]	
Beobachtete Reflexe	8378 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 28.16 ° [%]	99.1	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9546 – 0.9406	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10814 / 0 / 510	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1337	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1482	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.667, -0.476	

Tabelle 11 Kristallographische Daten des Ter-7-Silanorbornadiens 108.**

Bezeichnung	CG110	
Summenformel	C ₅₀ H ₆₀ Si	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	689.07	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.0144(2)	α = 88.6540(10)
	b = 19.9962(4)	β = 81.7180(10)
	c = 20.9918(4)	γ = 89.5760(10)
Zellvolumen [Å ³]	4158.59(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.101	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.089	
F (000)	1496	
Kristallgröße [mm ³]	0.45 x 0.32 x 0.14	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.80 – 29.60	
Index Bereiche	-13<=h<12, -27<=k<=27, -28<=l<=29	
Anzahl der gemessenen Reflexe	106614	
Unabhängige Reflexe	23288 [R(int) = 0.0700]	
Beobachtete Reflexe	15035 [I>2sigma(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 29.60 ° [%]	99.6	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9879 – 0.9608	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	23288 / 0 / 1109	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1297	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.1012, wR2 = 0.1541	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.592, -0.445	

Tabelle 12 Kristallographische Daten des Nitriliumsalz-Hexafluorsolvats

Bezeichnung	CG073I	
Summenformel	C ₇₆ H ₃₈ BF ₃₂ NSi	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	1611.97	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 10.2363(4)	α = 90.417(3)
	b = 18.2469(9)	β = 102.865(3)
	c = 19.1570(9)	γ = 105.219(3)
Zellvolumen [Å ³]	3357.8(3)	
Z	2	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.594	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.172	
F (000)	1616	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.06 x 0.03	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.15 – 27.59	
Index Bereiche	-13 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 24	
Anzahl der gemessenen Reflexe	50210	
Unabhängige Reflexe	15448 [R(int) = 0.1201]	
Beobachtete Reflexe	5889 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 27.59 ° [%]	99.1	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9956 – 0.9497	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	15448 / 0 / 1007	
Goodness-of-fit on F ²	0.937	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1000	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.2057, wR2 = 0.1465	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.275, -0.324	

Tabelle 13 Kristallographische Daten des Ter*-Diphenylhydridosilans 118.

Bezeichnung	CG141	
Summenformel	C ₃₆ H ₃₆ Si	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	496.74	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.4831(4)	α = 90
	b = 16.0535(6)	β = 96.848(2)
	c = 14.5104(5)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2887.10(17)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.143	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.103	
F (000)	1064	
Kristallgröße [mm ³]	0.53 x 0.47 x 0.42	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.62 – 30.12	
Index Bereiche	-17<=h<17, -22<=k<=22, -20<=l<=20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63102	
Unabhängige Reflexe	8486 [R(int) = 0.1139]	
Beobachtete Reflexe	5878 [I>2sigma(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.12° [%]	99.5	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9577 – 0.9468	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	8486 / 0 / 348	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1558	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0996, wR2 = 0.1765	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.418, -0.307	

Tabelle 14 Kristallographische Daten des Ter*-Dihydridophenylsilans 125.

Bezeichnung	CG146	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₂ Si	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	420.65	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9511(2)	α = 90
	b = 21.8952(4)	β = 90.6910(10)
	c = 12.5400(3)	γ = 61.409(11)
Zellvolumen [Å ³]	2457.49(9)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.137	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.110	
F (000)	904	
Kristallgröße [mm ³]	0.49 x 0.41 x 0.10	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.46 – 31.05	
Index Bereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -31 ≤ k ≤ 31, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl der gemessenen Reflexe	64114	
Unabhängige Reflexe	7830 [R(int) = 0.0429]	
Beobachtete Reflexe	5788 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 31.05 ° [%]	99.7	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9889 – 0.9480	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	7830 / 0 / 292	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1602	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1819	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	1.264, -0.432	

Tabelle 15 Kristallographische Daten des Ter*-Methylphenylsilans 141.

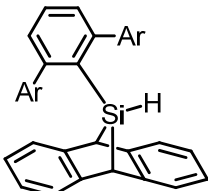
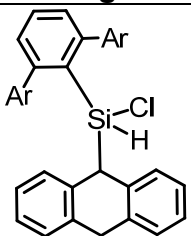
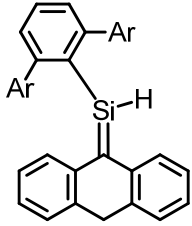
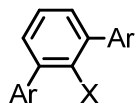
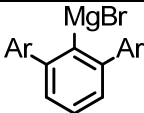
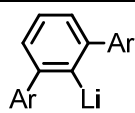
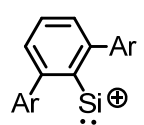
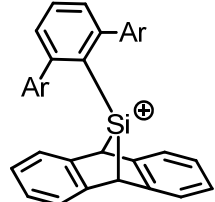
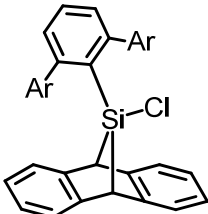
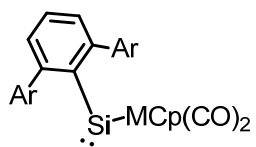
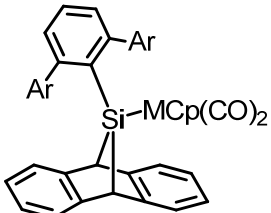
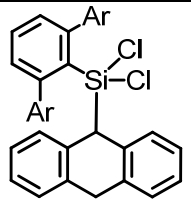
Bezeichnung	CG143	
Summenformel	C ₃₁ H ₃₄ Si	
Molmasse [g•mol ⁻¹]	434.67	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 8.9257(3)	α = 90
	b = 21.5182(7)	β = 90.571(2)
	c = 13.1909(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2533.38(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg•cm ³]	1.140	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.109	
F (000)	936	
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.32 x 0.21	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.47 – 32.58	
Index Bereiche	-13 ≤ h ≤ 13, -32 ≤ k ≤ 32, -19 ≤ l ≤ 19	
Anzahl der gemessenen Reflexe	65214	
Unabhängige Reflexe	9203 [R(int) = 0.0608]	
Beobachtete Reflexe	6716 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 32.58 ° [%]	99.7	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9778 – 0.9478	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	9203 / 0 / 300	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1410	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0829, wR2 = 0.1569	
Restelektronendichte (max., min) [e.Å ⁻³]	0.541, -0.314	

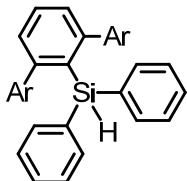
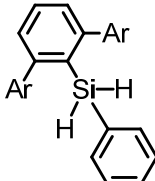
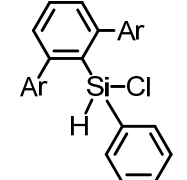
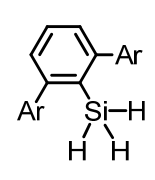
Tabelle 16 Kristallographische Daten des Ter^{***}-Dihydridophenylsilans 169.

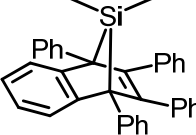
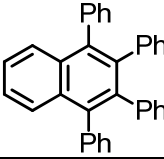
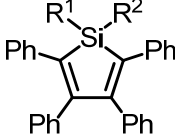
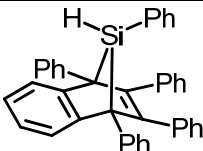
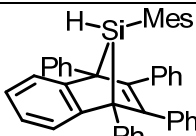
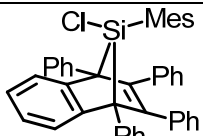
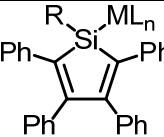
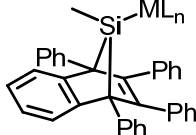
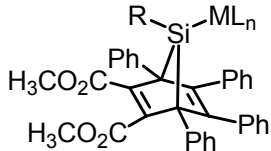
Bezeichnung	CG180	
Summenformel	C ₄₂ H ₅₆ Si	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	588.96	
Temperatur [K]	153(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten [Å, °]	a = 12.8765(3)	α = 90
	b = 17.8060(4)	β = 104.5180(10)
	c = 16.3860(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3637.00(14)	
Z	4	
Berechnete Dichte [Mg·cm ³]	1.076	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.091	
F (000)	1288	
Kristallgröße [mm ³]	0.70 x 0.52 x 0.36	
Gemessener Θ-Bereich [°]	2.68 – 30.11	
Index Bereiche	-17 ≤ h ≤ 18, -25 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 23	
Anzahl der gemessenen Reflexe	108447	
Unabhängige Reflexe	10671 [R(int) = 0.0565]	
Beobachtete Reflexe	8679 [I > 2σ(I)]	
Vollständigkeit bis Θ = 30.11 ° [%]	99.8	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Transmission, max. – min.	0.9681 – 0.9392	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Verwendete Daten/ Restraints/ Parameterzahl	10671 / 0 / 408	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1122	
R-Werte (für alle Daten)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1230	
Restelektronendichte (max., min) [e·Å ⁻³]	0.412, -0.267	

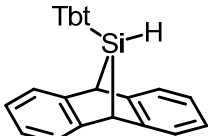
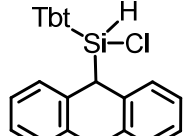
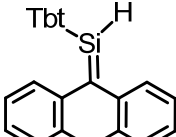
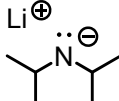
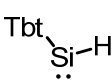
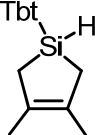
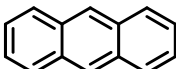
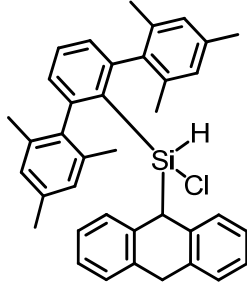
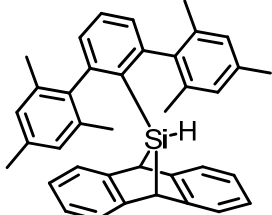
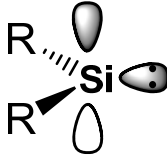
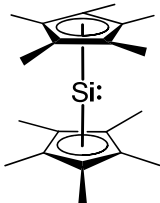
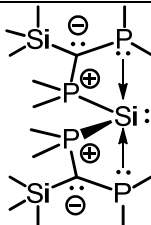
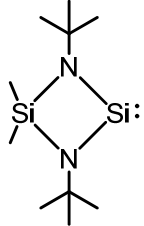
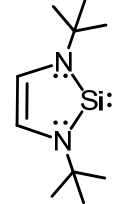
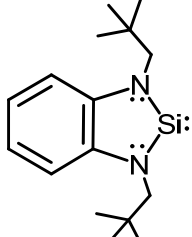
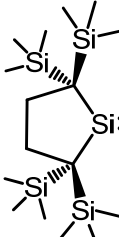
7. Verbindungsverzeichnis

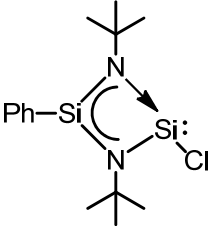
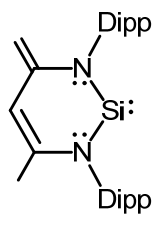
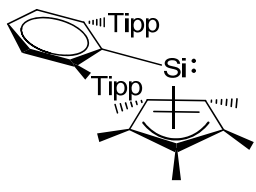
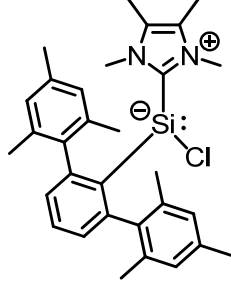
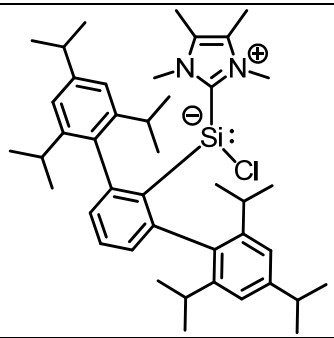
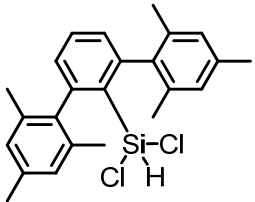
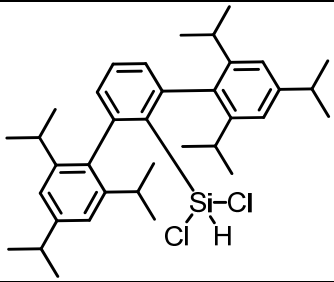
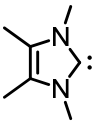
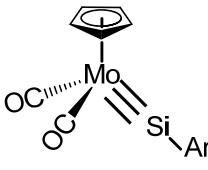
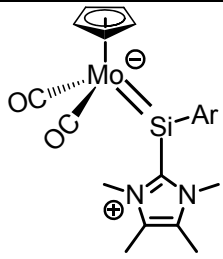
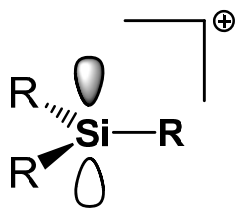
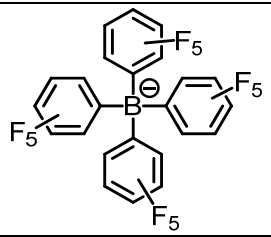
Tabelle 17 Übersicht der Verbindungsklassen und der Verbindungen.

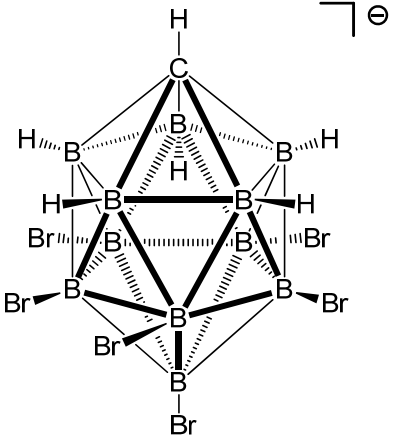
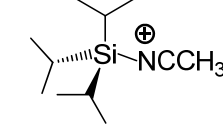
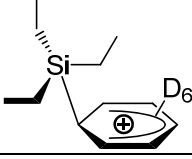
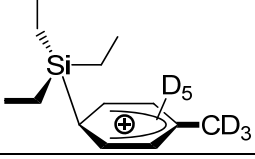
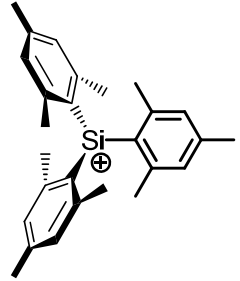
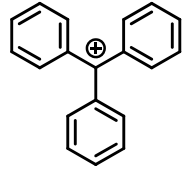
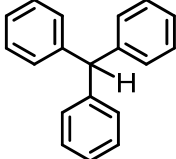
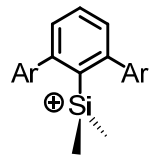
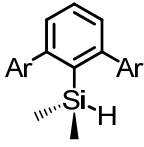
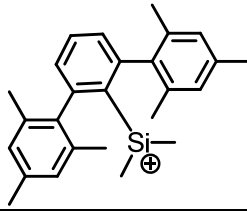
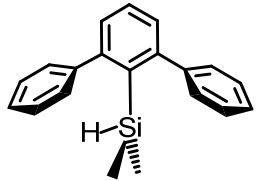
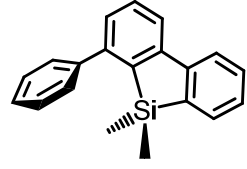
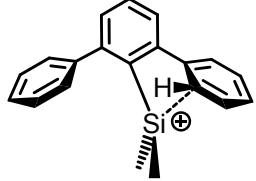
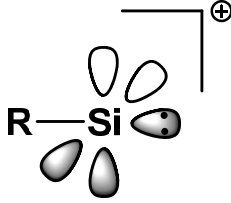
Nr.	Verbindungsklassen	Nr.	Verbindungsklassen
I		II	
III		IV	
V		VI	Ar-MgBr
VII		VIII	
VIII		X	
XI		XII	$\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_2]$
XIII		XIV	
XV		XVI	

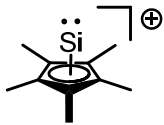
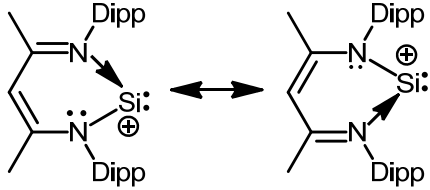
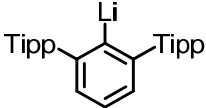
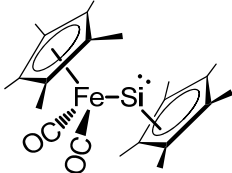
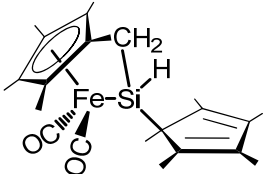
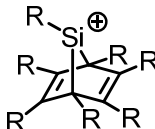
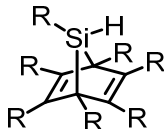
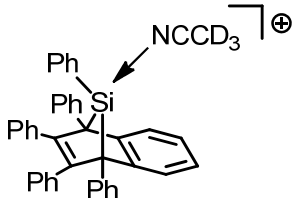
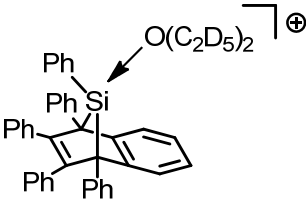
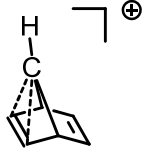
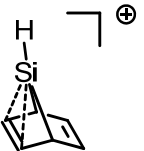
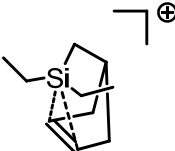
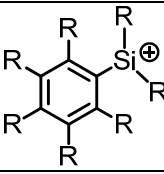
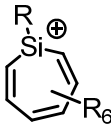
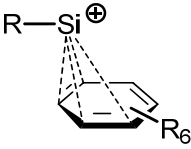
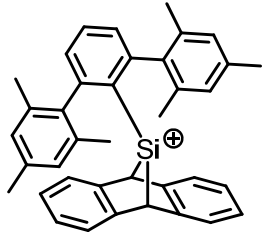
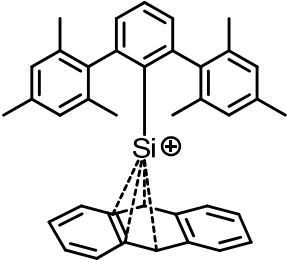
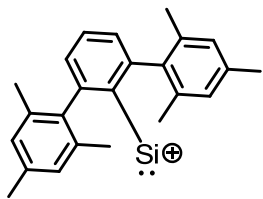
XVII		XVIII	
XVIII		XX	

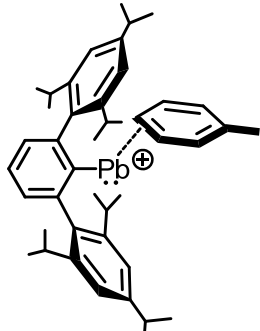
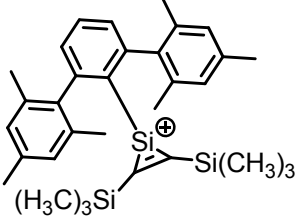
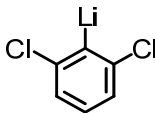
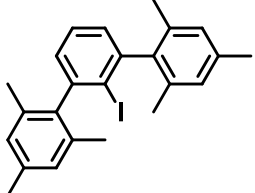
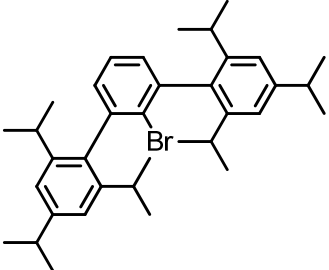
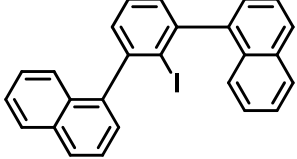
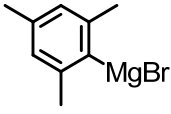
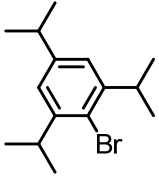
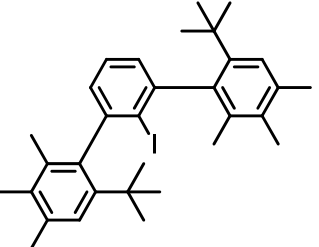
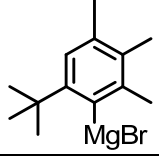
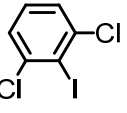
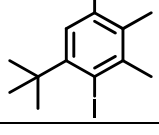
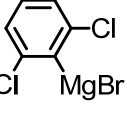
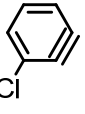
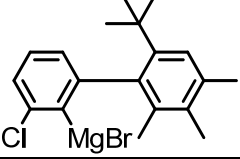
Nr.	Verbindungen	Nr.	Verbindungen
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	$\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$
13	 $\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})_2$	14	 a) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})_2$ b) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{ML}_n = \text{RuCp}(\text{CO})_2$ c) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{ML}_n = \text{NiCp}(\text{CO})$ d) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})$

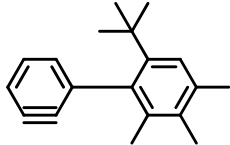
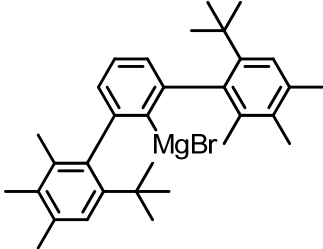
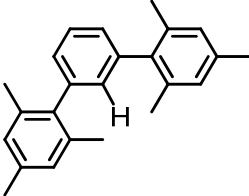
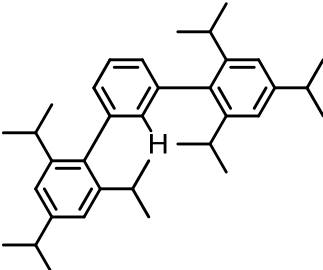
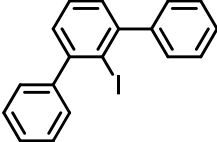
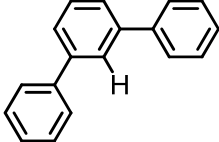
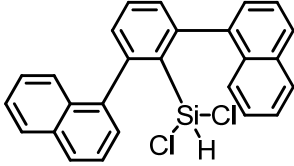
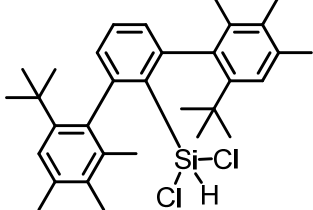
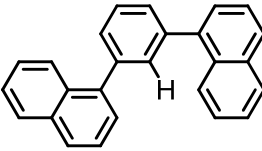
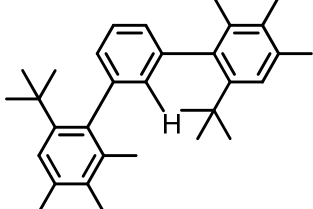
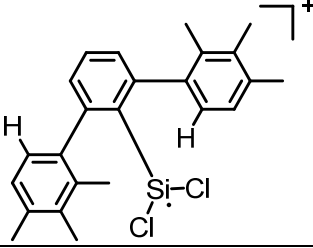
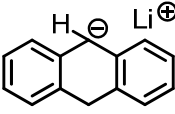
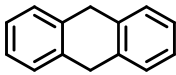
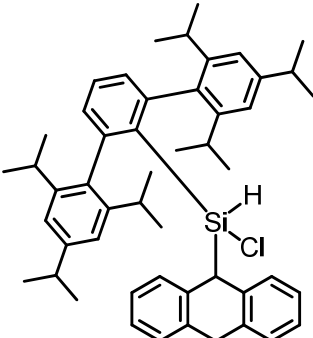
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	
25		26	
27		28	
29		30	

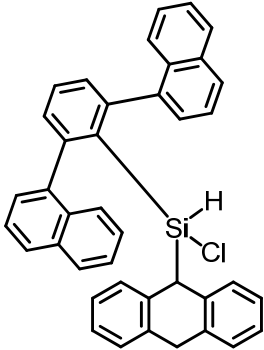
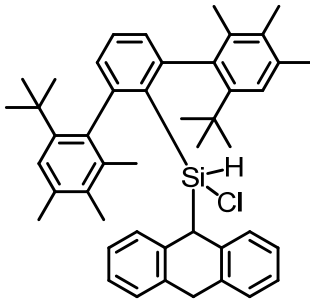
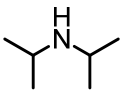
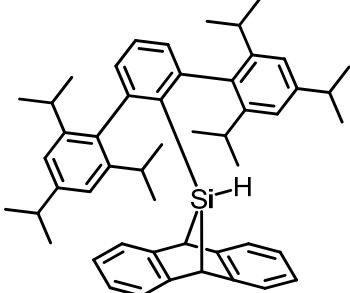
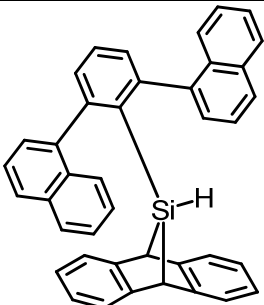
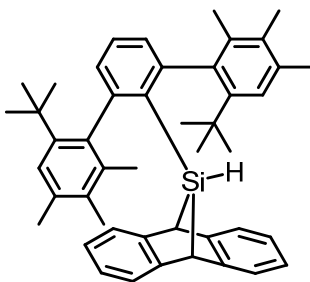
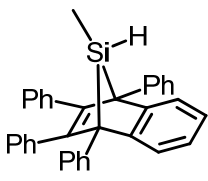
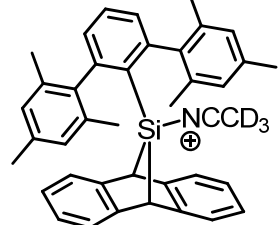
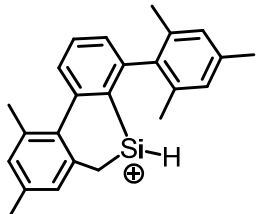
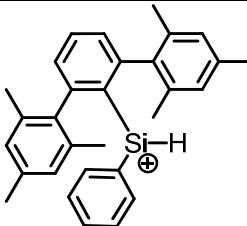
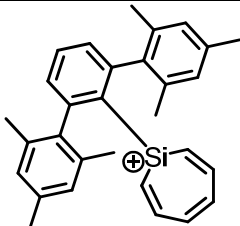
31		32	
33		34	
35		36	
37		38	
39	 Ar = Ter** = C₆H₃-2,4-Tipp	40	 Ar = Ter** = C₆H₃-2,4-Tipp
41		42	

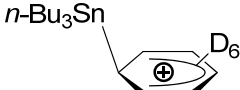
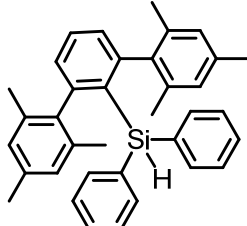
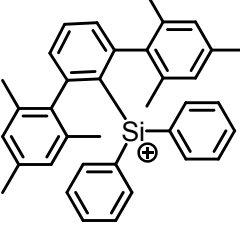
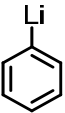
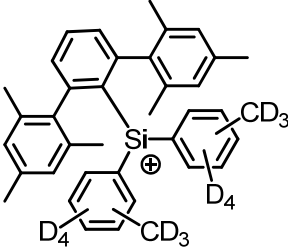
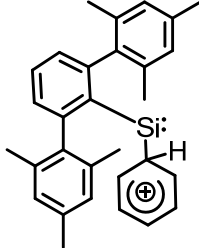
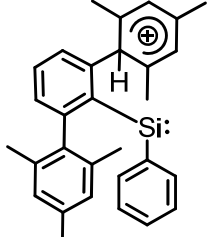
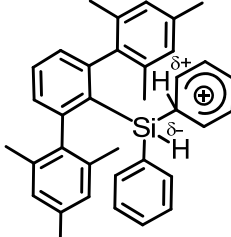
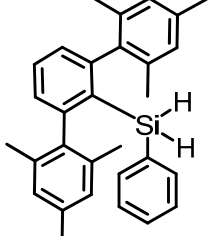
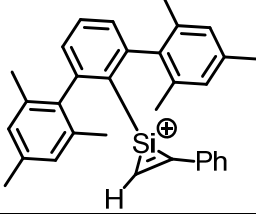
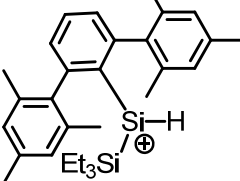
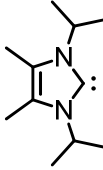
43		44	
45		46	
47		48	
49		50	
51		52	
53		54	
55		56	

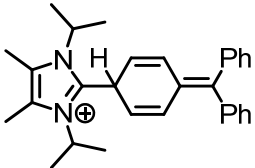
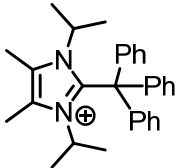
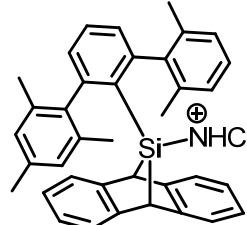
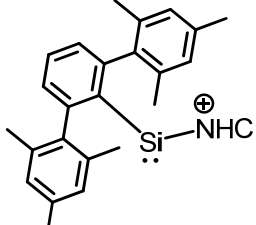
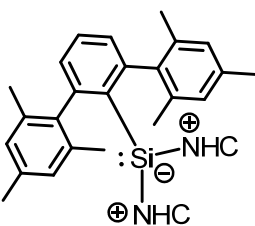
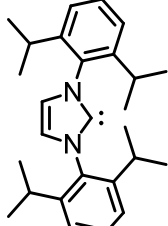
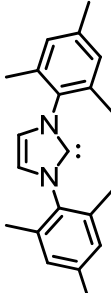
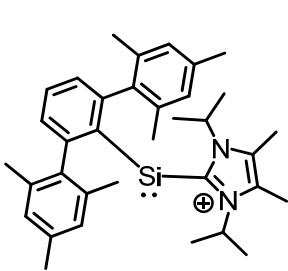
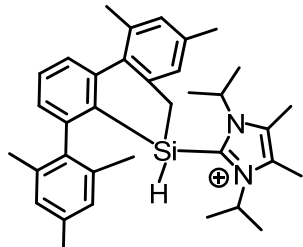
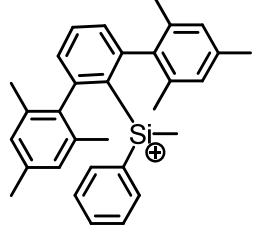
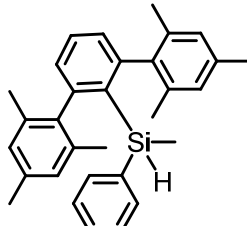
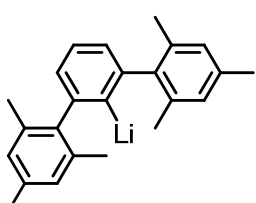
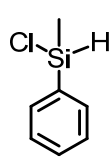
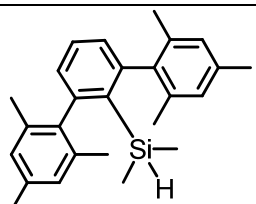
57		58	
59		60	
61		62	
63		64	
65		66	
67		68	
69		70	
71		72	
73		74	

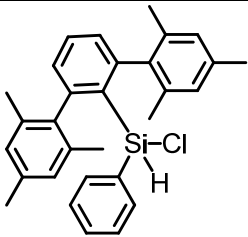
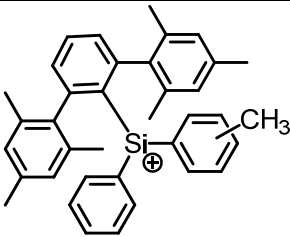
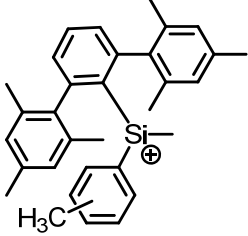
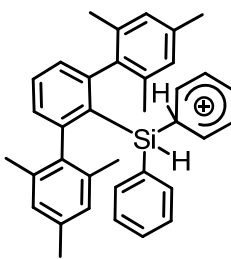
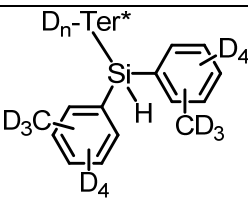
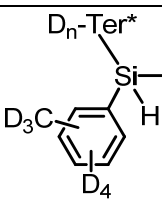
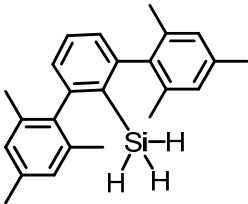
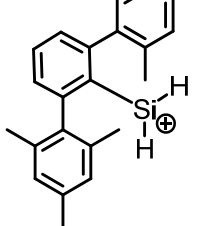
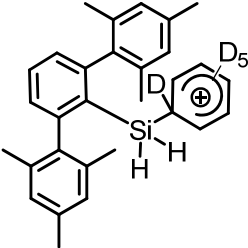
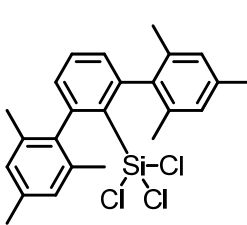
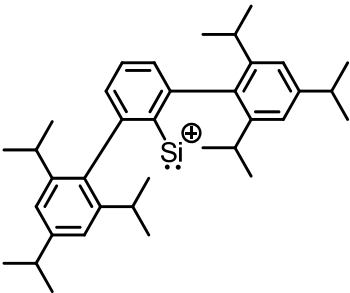
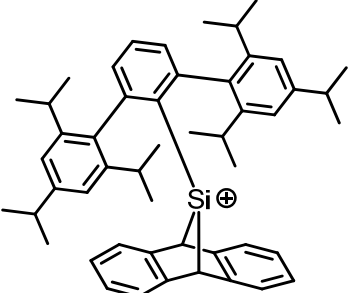
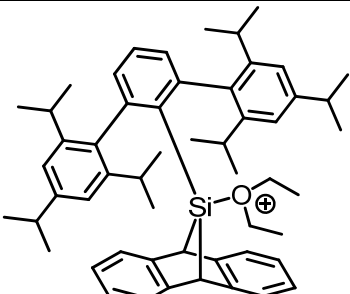
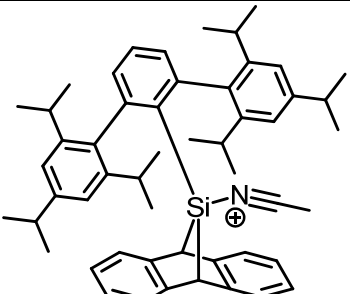
75		76	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si} \equiv \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
77		78	
79		80	
81		82	
83		84	
85		86	
87		88	
89		90	

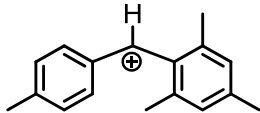
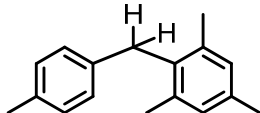
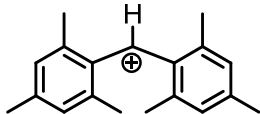
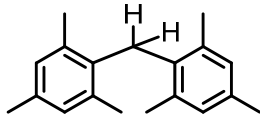
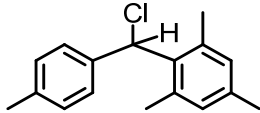
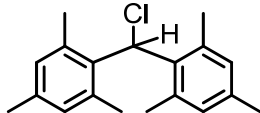
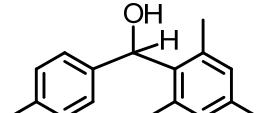
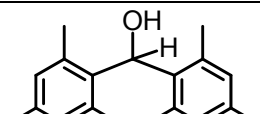
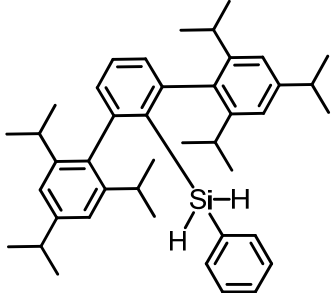
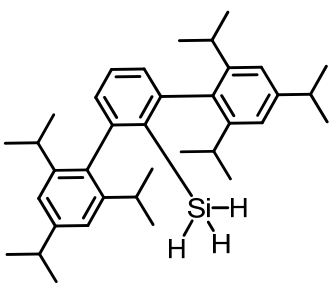
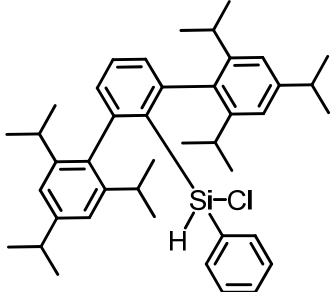
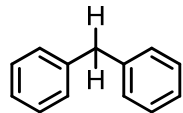
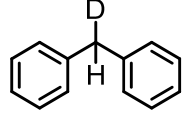
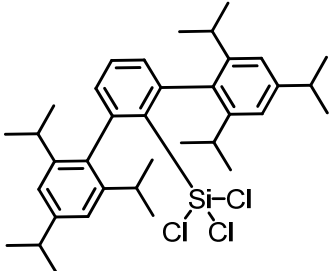
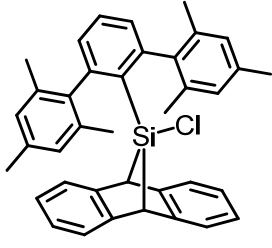
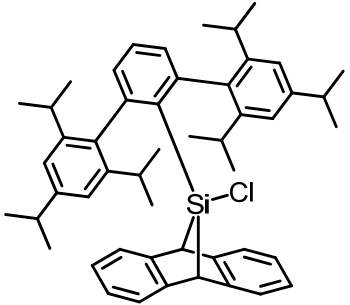
91		92	
93		94	
95		96	
97		98	
99		100	
101		102	
103		104	

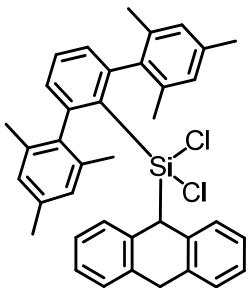
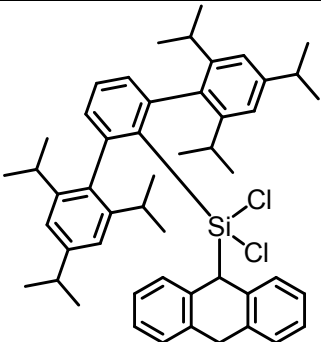
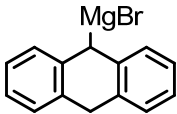
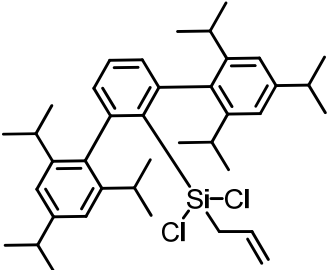
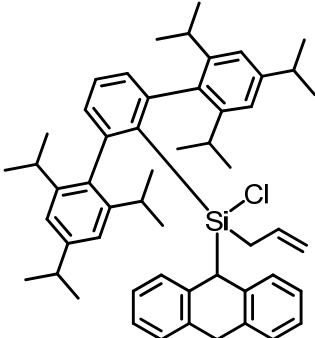
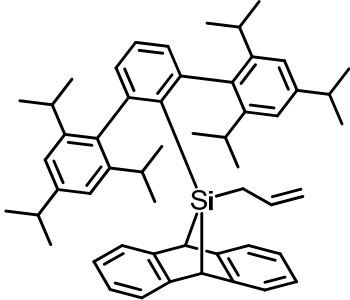
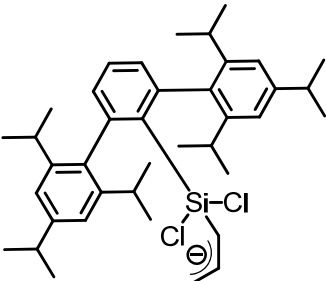
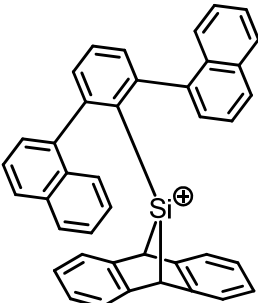
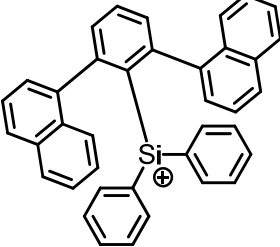
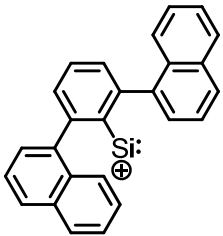
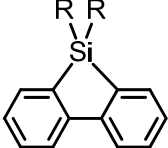
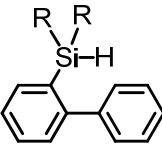
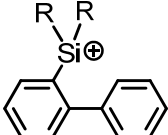
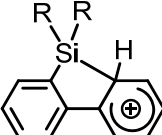
105		106	
107		108	
109		110	
111		112	
113		114	
115		116	(n-Bu) ₃ SnH

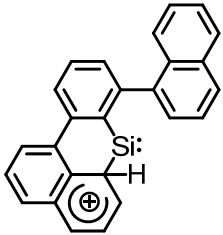
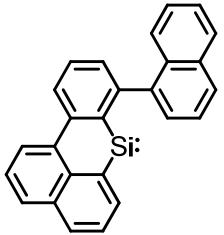
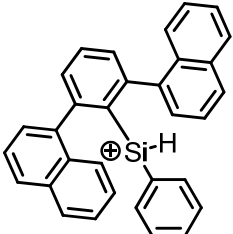
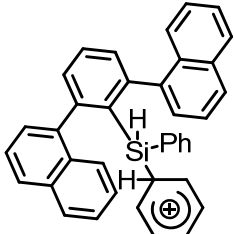
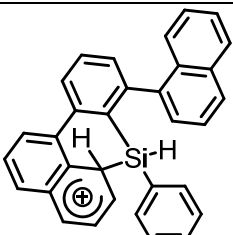
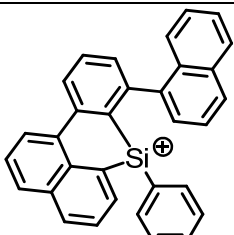
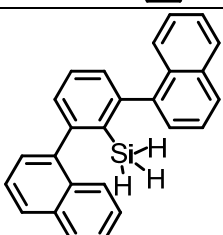
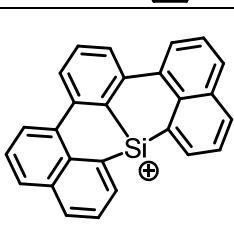
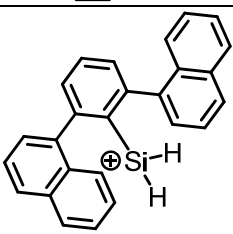
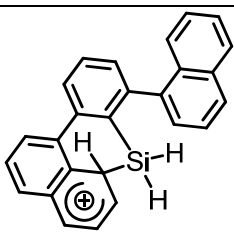
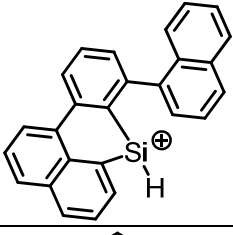
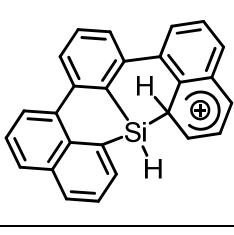
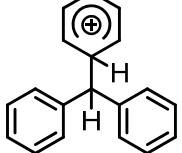
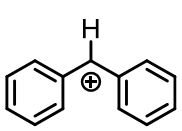
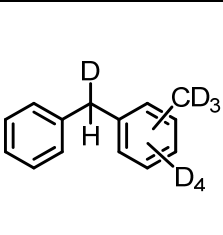
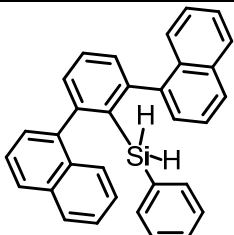
117		118	
119		120	
121-D		122	
123		124	
125		126	$\text{H} \equiv \text{Ph}$
127		128	$\text{Et}_3\text{Si}-\text{H}$
129		130	

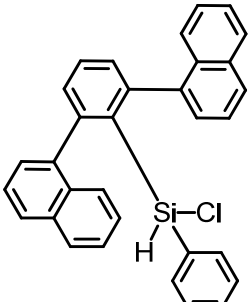
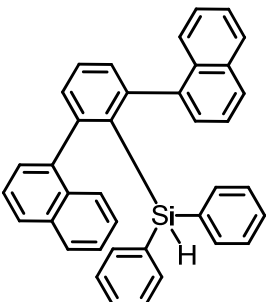
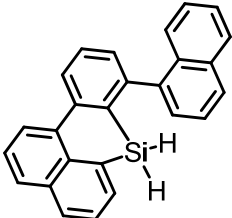
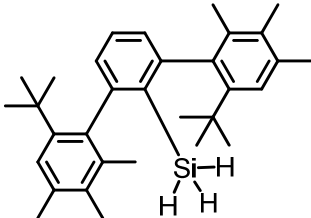
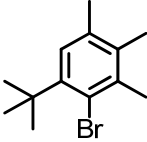
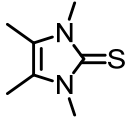
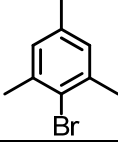
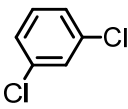
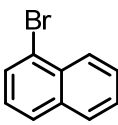
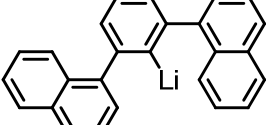
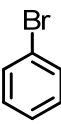
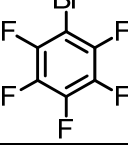
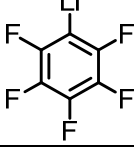
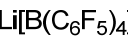
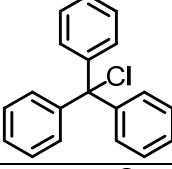
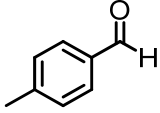
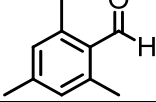
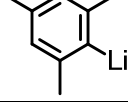
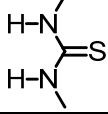
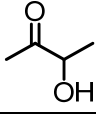
131		132	
133		134	
135		136	
137		138	
139		140	
141		142	
143		144	

145		146	
147		148	
149-D		150-D	
151		152	
153		154	
155		156	
157		158	

159		160	
161		162	
163		164	
165	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	166	
167		168	SOCl_2
169		170	
171		172	  172-D₁
173	$\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$	174	
175		176	

177		178	
179		180	
181		182	
183		184	
185		186	
187		188	
189		190	

191		192	
193		194	
195		196	
197		198	
199		200	
201		202	
203		204	
205-D		206	

207		208	
209		210	
211		212	
213		214	
215		216	
217		218	
219		220	
221		222	
223		224	
225		226	

8. Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl-
ATR	Attenuated Total Reflexion (abgeschwächte Totalreflexion)
ax	axial
br	breit (breites Signal bei NMR)
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
calc	calculated (berechnet)
CI	Chemische Ionisation
cis	cisoid (Isomerie)
CoN	Koordinationszahl (coordination number)
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
C ^q	quartäres Kohlenstoffatom
d	Tag(e) oder Dublett (NMR)
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	Diisopropylphenyl-
EI	Elektronenstoßionisation
exp	experimentell
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization
IR	infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter oder Ligand (allgemein)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LHMDS	Lithiumbis(trimethylsilyl)amid
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molare Konzentration
MW	molecular weight (molare Masse)
m/z	Massezahl pro Ladung (Massenspektrometrie)
mL	Milliliter

8. Abkürzungen und Symbole

Me	Methyl-
mebp	2,4,6-Trimethyl-6- <i>tert</i> -butylphenyl-
Mes	Mesityl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nr.	Nummer
<i>o</i>	ortho
OTf	Triflat
<i>p</i>	para
Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl-
Ph	Phenyl-
pm	Pikometer
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
<i>R</i>	rectus (Isomerie)
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor
r.t.	Raumtemperatur
Rt	Retentionszeit
s	Singulett (NMR)
<i>S</i>	sinister (Isomerie)
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
Tbt	2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl-
Ter	1,3-Bis(phenyl)phenyl-
Ter*	1,3-Bis(Mes)phenyl-
Ter**	1,3-Bis(Tipp)phenyl-
Ter***	1,3-Bis(α -naphthyl)phenyl-
Ter****	1,3-Bis(mebp)phenyl-
THF	Tetrahydrofuran
TIPP	2,4,6-Triisopropylphenyl-
TMS	Tetramethylsilan
Tol	tolyl-
TPFPB	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat
<i>trans</i>	transoid (Isomerie)
Trityl	Triphenylmethyl-
UV	ultraviolett
ν	Wellenzahl
vs.	versus
VIS	Visible, engl.
Xylyl	2,6-Dimethylphenyl-
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle
z. Bsp.	zum Beispiel

9. Literatur

- 1 C. Friedel, J. M. Crafts, *Ann.* **1863**, 127, 28.
- 2 A. Sekiguchi, S. Nagase in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, 119.
- 3 K. Abersfelder, A. J. P. White, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Science* **2010**, 327, 564.
- 4 H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1596.
- 5 C. Gerdes, J. Schuppan, A.-R. Grimmer, M. Bolte, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Silicon* **2010**, 2, 217.
- 6 R. West, P. P. Gaspar, in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, 2463.
- 7 R. Balasubramanian, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1975**, 85, 131.
- 8 J. Schuppan, B. Herrschaft, T. Müller, *Organometallics* **2001**, 20, 4584.
- 9 M. Okimoto, A. Kawachi, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2009**, 694, 1419.
- 10 H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6156.
- 11 A. Marinetti-Mignani, R. West, *Organometallics* **1987**, 6, 141.
- 12 C. Paek, J. Ko, Y. Kong, C. H. Kim, M. E. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, 15, 460.
- 13 P.P. Gaspar, in *Reactive Intermediates*, Vol. 3 (Hrsg.: M. Jones, R. A. Moss), Wiley, NewYork, **1985**, 333.
- 14 H. Appler, L. W. Gross, B. Mayer, W. P. Neumann, *J. Org. Chem.* **1985**, 291, 9.
- 15 H. Sakurai, K. Oharu, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1986**, 1797.
- 16 Y. M. Lim, M. E. Lee, J. Lee, Y. Do, *Organometallics* **2008**, 27, 6375.
- 17 T. Sasamori, S. Ozaki, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 588.
- 18 C. Gerdes, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, **2009**.
- 19 P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Int. Ed.* **1986**, 25, 164.
- 20 H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 297.
- 21 M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1375.

- 22** 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.
- 23** B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Commun.* **1995**, 1931.
- 24** M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- 25** C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052.
- 26** M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628.
- 27** R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- 28** W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3310.
- 29** P. Jutzi, K. Leszczynska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Angew. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1.
- 30** A. C. Filippou, O. Chernov, B. Blom, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866.
- 31** A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797.
- 32** R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793.
- 33** Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem Commun.* **2009**, 5201.
- 34** Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. Bruce, H. F. Schaeffer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- 35** Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562.
- 36** A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3368.
- 37** C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978.
- 38** A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1154.
- 39** K. C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825.
- 40** Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro , R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384.
- 41** J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.

- 42 J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389.
- 43 P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531.
- 44 J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237.
- 45 J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8537.
- 46 S. Duttwyler, Dissertation, Universität Zürich, Zürich, **2010**.
- 47 A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845.
- 48 C. J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.
- 49 A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455.
- 50 E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047.
- 51 B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- 52 S. Duttwyler, Q.-Q. Do, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1743.
- 53 P. Romanato, S. Duttwyler, A. Linden, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7828.
- 54 T. Müller, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 53 (Eds. R. West, A. F. Hill), Elsevier in Academic Press, Heidelberg, **2005**, 165.
- 55 P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849.
- 56 M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. v. Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730.
- 57 P. Jutzi, K. Leszczynska, Andreas Mix, B. Neumann, Britta Rummel, W. W. Schoeller, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2010**, *29*, 4759.
- 58 S. Winstein, C. Ordonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2084.
- 59 S. Yoneda, Z. Yoshida, S. Winstein, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 2395.
- 60 H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. v. Ragué Schleyer, *Angew. Int. Ed.* **1997**, *36*, 626.
- 61 T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2158.
- 62 T. Müller, *Organometallics* **2010**, *29*, 1277.
- 63 S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709.
- 64 H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6156.

- 65 T. Hatakeyama, S. Hashimoto, M. Nakamura, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2130.
- 66 B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- 67 R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chemistry* **1998**, *2*, 275.
- 68 A. Schäfer, Hausvorschrift.
- 69 M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky, in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S 181.
- 70 R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421.
- 71 G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu, J. L. Riemenschneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8698.
- 72 T. Müller, Vorhersage auf Grundlage von DFT-Rechnungen: GIAO/B3LYP/IGLOIII//M06-2X/6-311G(d,p).
- 73 M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.
- 74 T. Nishinaga, Y. Izukawa, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9312.
- 75 J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001.
- 76 P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, *35*, 7179.
- 77 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherdan, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- 78 S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *104*, 14192.
- 79 H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.
- 80 N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- 81 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- 82 M. Schlosser, C. Heiss, E. Marzi, R. Scopelliti, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4398.
- 83 D. Enders, R. Pieter, B. Renger, D. Seebach, *Org. Synth.* **1978**, *58*, 113.

Anhang

Veröffentlichungen

Publikationen:

"²⁹Si NMR Chemical Shift Tensor and Electronic Structure of 7-Silanorbornadienes",
C. Gerdes, J. Schuppan, A.-R. Grimmer, M. Bolte, W. Saak, D. Haase, T. Müller,
Silicon **2010**, 2, 217.

„Neuigkeiten vom Silicium - ein Isomer des Hexasilabenzols und eine Metall-Silicium-Dreifachbindung“,

C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4978.

"News from Silicon: An Isomer of Hexasilabenzene and a Metal-Silicon Triple Bond",
C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem. Int Ed.* **2010**, 49, 4860.

Vorträge:

„Terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadiene – Zugang zu niedervalenten Siliciumverbindungen“

Tag der Chemie Universität Oldenburg, Oldenburg, November 2009.

"Terphenyl Substituted 7-Silanorbornadienyl Cations as Precursors for Elusive Silyliumylidenes by Thermal Fragmentation Reactions"

ISOS XVI, Hamilton, Ontario (Canada), August 2011.

"7-Silanorbornadienyl Cations as Precursors for Elusive Silyliumylidenes"

14. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Krelingen, September 2011.

Poster:

"7-Hydrido-7-Silanorbornadienes as Precursors for Silyliumylidenes"

C. Gerdes, T. Müller

12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rastede, Oktober 2009.

"Terphenyl Substituted 7-Silanorbornadienyl Cations and their Thermal Rearrangement"

C. Gerdes, T. Müller

Wöhler Tagung - 15. Vortragstagung für Anorganische Chemie, Freiburg, September 2010.

"Terphenyl Substituted 7-Silanorbornadienyl Cations and their Thermal Rearrangement"

C. Gerdes, T. Müller

13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald, September 2010.

"Terphenyl Substituted Silyl Cations - Unexpected Transformations due to Solvent Interactions"

C. Gerdes, T. Müller

ISOS XVI, Hamilton, Ontario (Canada), August 2011.

"Terphenyl Substituted 7-Silanorbornadienyl Cations as Precursors for Elusive Silyliumylidenes by Thermal Fragmentation Reactions"

C. Gerdes, T. Müller

Post ISOS XVI/IDW, Niagara Falls, Ontario (Canada), August 2011.

"Terphenyl Substituted Silyl Cations - Unexpected Transformations due to Solvent Interactions"

C. Gerdes, T. Müller

Post ISOS XVI/IDW, Niagara Falls, Ontario (Canada), August 2011.

"Unusual Insertion Reactions of Transient Terphenyl Silyliumylidenes"

C. Gerdes, T. Müller

GDCH-Wissenschaftsforum Chemie 2011, Bremen, September 2011.

Lebenslauf**Claudia Gerdes**

Diplom-Chemikerin

Geburtstag: 30.10.1981**Geburtsort:** Papenburg**Nationalität:** deutsch**Familienstand:** ledig**Promotion und Hochschulausbildung**

06/2009 – 06/2012 **Promotion** unter der Leitung von Prof. Dr. T. Müller am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit dem Thema „Terphenylsubstituierte 7-Silanorbornadiene und das erste 7-Silanorbornadienylkation als Precursorverbindung für ein intermediäres Silyliumyliden“.

11/2008 – 05/2009 **Diplomarbeit** unter der Leitung von Prof. Dr. T. Müller am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit dem Thema „Versuche zur Synthese von 7-Silanorbornadienen“.

04/2004 – 06/2009 **Chemiestudium** an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Abschluss: Diplom.

Berufliche Erfahrungen

06/2009 – heute **Wissenschaftliche Mitarbeiterin** im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Müller am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

11/2007 – 06/2009 **Studentische Hilfskraft** in der Anorganischen Chemie (Analyseausgabe) des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

02/2004 – 03/2004 **Aushilfstätigkeit** im Labor (F+E); KS Gleitlager GmbH, Werk Papenburg.

Berufsausbildung

08/2001 – 01/2004 Ausbildung zur **Chemielaborantin**; KS Gleitlager GmbH, Werk Papenburg.

Schulbildung

07/1994 – 06/2001	Hümmeling-Gymnasium Sögel; Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (06/2001).
07/1992 – 07/1994	Orientierungsstufe Werlte.
07/1988 – 06/1992	Grundschule Lorup.

Preise und Auszeichnungen

08/2011	Posterpreis: ISOS XVI/ IDW, Western The University of Western Ontario, Niagara Falls, Ontario, Canada.
08/2011	Posterpreis: ISOS XVI, McMaster University Hamilton, Ontario, Canada.
11/2009	Auszeichnung von der GDCh für herausragende Studienleistungen im Diplomstudiengang Chemie.

Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, 15.06.2012