CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von silylkationischen Lewis Paaren

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

Herrn M.Sc. Matti Reißmann

geboren am 19.10.1984 in Grimma

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2010 bis Januar 2014 am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Müller angefertigt.

Gutachter: Herr Prof. Dr. Thomas Müller

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 24.01.2014

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Müller für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft sowie den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des in dieser Arbeit präsentierten Forschungsfeldes. Für die freundliche Übernahme des Koreferats möchte ich Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus herzlich danken.

Bei Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer bin ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR Spektren sowie für die Geduld bei der Erfüllung meiner Sonderwünsche sehr verbunden. Herrn Dipl. Ing. Francesco Fabbretti danke ich für die Durchführung der hochauflösenden massenspektrometrischen Untersuchungen. Herrn Rainer Schmidt spreche ich für die Durchführung zahlreicher GC-MS Analysen, für die Aufnahme einiger ESR Spektren sowie für kompetenten Rat und Hilfestellung beim Entwurf und der Planung der in meiner Arbeit zentralen H_2- und CO_2-Begasungsanlagen meinen Dank aus. Des Weiteren bin ich Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Saak, Herrn Dr. Marc. Schmidtmann sowie Herrn Detlev Haase für die röntgenkristallographische Untersuchung meiner Verbindungen dankbar.

Ein außerordentlicher Dank gilt allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises Müller:

Frau Maria Ahrnsen danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft sowie ihre Unterstützung hinsichtlich der Bereitstellung von Chemikalien und Laborgerätschaften. Frau Dr. Annemarie Schäfer möchte ich für ihren kompetenten und stets freundlichen wissenschaftlichen Rat sowie auch für die zahlreichen fruchtbaren Gespräche und Ideen danken.

Den ehemaligen Mitgliedern Dr. Nadine Dehnert, Dr. Nicole Lühmann, Dr. Patrick Zark sowie Dr. Claudia Gerdes danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis sowie für die Hilfe und Unterstützung bei der Bewältigung aller Startschwierigkeiten.

Herrn Dr. André Schäfer bin ich aufgrund seiner freundschaftlichen Hilfe und Unterstützung und dem gemeinsamen Start eines der Hauptthemen dieser Arbeit sehr verbunden.

Frau M.Sc. Natalie Kordts und Herrn M.Sc. Dennis Lutters danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die stete Diskussionsbereitschaft sowie für zahlreiche fruchtbare Gespräche.
Meinen Laborpartnern Frau M.Sc. Lena Albers und M.Sc. Crispin Reinhold danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft, ihre jederzeit gute Laune, ihren kompetenten Rat in computer- sowie synthesechemischen Fragen als auch für zahlreiche nette und freundschaftliche Gespräche.
Herrn M.Sc. Henning Großekappenberg danke ich für die motivierte Anteilnahme an meiner Forschung, seine freundliche Art, seine stete Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Unterstützung

Herrn B.Sc. Simon Wübbolt und Herrn B.Sc. Sebastian Jung danke ich dafür, dass sie durch ihre selbständige, hervorragende Mitarbeit an den in dieser Arbeit besprochenen Themen im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten bzw. Forschungspraktika entscheidend mitgewirkt haben.

Meiner Familie möchte ich sehr für die unermüdliche, herzliche und großzügige Unterstützung während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Meiner zukünftigen Frau, Birte Kohnen, danke ich ganz besonders für den starken Rückhalt, die liebevolle Unterstützung und ihre unermessliche Geduld in der Zeit meiner Promotion.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.
Die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg sind befolgt worden. Im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben wurden keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen.

Die aus dieser Dissertation hervorgegangenen Publikationen in Fachzeitschriften sind im Folgenden aufgeführt:

A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845-12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636-12638.

A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713-4722.

M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744.

Oldenburg,

Kurzzusammenfassung

Mit der Entwicklung des Konzepts der frustrierten Lewis Säure Base Paare (FLPs) durch Stephan und Erker wurde vor nicht allzu langer Zeit ein neues, spannendes Gebiet der anorganischen Molekülchemie erschlossen. Vor allem die übergangsmetallfreie Aktivierung und auch Übertragung kleiner Moleküle wie z.B. Wasserstoff oder CO_2 ist einer ihrer Hauptanwendungsbereiche. Das Konzept, welches bisher vornehmlich auf Bor- oder Aluminiumverbindungen als Lewis Säuren gründete, konnte in unserem Arbeitskreis bereits konzeptionell auf silylkationische Systeme übertragen werden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden das Verhalten, die Eigenschaften und die Reaktivität verschiedenster silylkationischer Lewis Paare sowohl experimentell als auch quantenchemisch untersucht. Dabei wurde die Problemstellung sowohl von der Seite intramolekularer als auch intermolekularer silylkationischer Lewis Paare angegangen. Es konnten im Zuge dieser Arbeit wichtige Parameter, die das Verhalten und die Reaktivität eines silylkationischen Lewis Paares maßgeblich bestimmen, identifiziert und beeinflusst werden. Dazu zählen vor allem der sterische Anspruch und auch die elektronischen Eigenschaften der Lewis Antagonisten.
Die enorme Reaktivität von intermolekularen Lewis Paaren unter Beteiligung von Phosphanen als Lewis Basen konnte anhand von Reaktionen dieser Paare mit Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid eindrucksvoll gezeigt werden. Auch C-F Bindungen ließen sich mit Hilfe dieser Lewis Paare erfolgreich spalten.
Erste Schritte hin zu silylkationischen Lewis Paaren in Zusammenarbeit von Silylkationen mit Lewis Basen abseits der Phosphane (z.B. Carbene, Silylene) wurden ebenfalls unternommen.
Im Rahmen dieser Arbeit konnte das erste germylkationische Lewis Paar synthetisiert und seine Reaktivität gegenüber Wasserstoff untersucht werden.

Überdies konnten erste, vorsichtige Einblicke in die Aktivierung von molekularem Wasserstoff allein durch Silylkationen ohne Zusatz einer Lewis Base gewonnen werden.

Abstract

The recent entrenchment of the concept of frustrated Lewis acid base Pairs (FLPs) by the Stephan and Erker groups brought up a completely new, fascinating field of inorganic chemistry. With its application regarding the transition metal free activation and even utilization of small molecules (as for instance dihydrogen or carbondioxide) leading the way of the immense research in this field over the last years. This particular concept – mostly involving boron or aluminium compounds as Lewis acids – was successfully transfered conceptionally by our work group to silylcationic systems.

The present thesis focuses on the synthesis, properties, characterization and reactivity studies of diverse silyl cationic Lewis pairs by experimental as well as quantum mechanical means. The task was approached from the sides of intramolecular as well as intermolecular silylcationic Lewis pairs. In this project it was possible to identify and manipulate several critical parameters, which have massive influence on the properties and reactivity of a certain silylcationic Lewis pair. These criteria are mainly the steric demand but also the electronic properties of the Lewis antagonists.
The enormous reactivity of intermolecular silyl cationic Lewis pairs in the presence of phosphanes as Lewis bases was impressively shown by the reactions of these pairs with dihydrogen or CO_2. Even highly inert C-F bonds were successfully cleaved with the help of these particular Lewis pairs.
The present thesis also shows the outcome of first steps towards silylcationic Lewis pairs in originating in the collaboration of silylcations and other Lewis bases apart from phosphanes (like carbenes, or silylenes).
In the context of this contribution the first germylcationic Lewis pair was prepared and its innate reactivity towards dihydrogen was shown.

It was also possible to gain the first, tentative insights into the activation of molecular dihydrogen by a sole silylcation. The fact that no extra Lewis base had to be added to the silylcation in order to achieve H_2 activation was the most significant feature of this reaction.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **15**

1.1 Siliciumkationen und andere schwere Homologe der Carbokationen **15**

1.2 Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2 und CO_2 ..... **24**

1.2.1 Wasserstoffaktivierung in der Hauptgruppenchemie **25**

1.2.2 CO_2 Aktivierung in der Hauptgruppenchemie **32**

1.2.3 C-F Bindungsaktivierung in der Hauptgruppenchemie **35**

1.3 Frustrierte Lewis Säure Base Paare (FLPs) **38**

1.3.1 Der Weg zu den Frustrierten Lewis Säure Base Paaren **38**

1.3.2 Das Konzept der Frustrierten Lewis Säure Base Paare **41**

1.3.3 Beispiele für intermolekulare Frustrierte Lewis Paare **42**

1.3.4 Beispiele für intramolekulare Frustrierte Lewis Paare **49**

1.3.5 CO_2 Aktivierung mit Lewis Säure Base Paaren **54**

1.3.6 C-F Bindungsaktivierung mit Frustrierten Lewis Paaren **59**

1.3.7 Mechanistische Vorstellungen zur Bindungsaktivierung mit FLPs **60**

2. Motivation **64**

3. Ergebnisse und Diskussion **68**

3.1 Intramolekular verbrückte silylkationische Lewis Paare **68**

3.1.1 Untersuchungen zur Reaktivität intramolekular stabilisierter Silylkationen **71**

3.1.2 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Fünfring Oniumionen **83**

3.1.3 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Vierring Oniumionen **96**

3.1.4 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Dreiring Oniumionen **105**

3.1.5 Abschließende Betrachtungen zu intramolekularen silylkationischen Lewis Paaren **119**

3.2 Intermolekulare Silyliumion / Phosphan Paare **120**

3.2.1 Untersuchungen zur Stabilität von Silyliumion / Phosphan Paaren..... **128**

3.2.2 Synthese und Klassifizierung von Triaryl- und Trialkyl Phosphanen **130**

3.2.3 Das Verhalten von Silyliumion / Phosphan Paaren in Abwesenheit kleiner Moleküle **140**

3.2.4 Reaktivität von Silyliumion / Phosphan Paaren gegenüber kleinen Molekülen **153**

3.2.4.1 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung an Silyliumion / Phosphan Paaren **155**

3.2.4.2 Versuche zur Aktivierung von CO_2, Phenylacetylen und zur Hydrierung von Iminen mit Silyliumion / Phosphan Paaren **167**

3.2.4.3 Versuche zur C-F Bindungsaktivierung mit Silyliumion / Phosphan Paaren **175**

3.3 Ein intermolekulares Germyliumion / Phosphan Paar **179**

3.4 Untersuchungen zu intermolekularen Silyliumion / Tetrylen Paaren **184**

3.5 Erste Untersuchungen zur Aktivierung von Wasserstoff durch Silylkationen.... **192**

4. Zusammenfassung und Ausblick..... **198**

5. Experimentalteil..... **206**

5.1 Allgemeine Arbeitsweisen **206**

5.2 Synthesen und Analytik **209**

5.2.1 Chemikalien **209**

5.2.2 Phosphane **212**

5.2.3 Fünfring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen..... **220**

5.2.4 Vierring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen **227**

5.2.5 Dreiring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen **229**

5.2.6 Untersuchungen zur Stabilität intermolekularer Silyliumion / Phosphan Paare **232**

5.2.7 Untersuchungen zur Reaktivität von Silyliumion / Phosphan Paaren **233**

5.2.8 Germyliumion / Phosphan Lewis Paare und deren Vorläuferverbindungen **240**

5.2.9 Untersuchungen zur Reaktivität von Silyliumion / Tetrylen Paaren **245**

5.2.10 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung an Silylkationen **247**

5.3 Kristallographischer Anhang **251**

6. Literatur **255**

7. Anhang **261**

7.1 Ausgewählte Parameter berechneter Verbindungen **261**

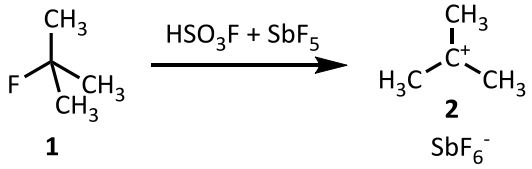
7.2 Abkürzungsverzeichnis **268**

7.3 Lebenslauf **270**

1. Einleitung

1.1 Siliciumkationen und andere schwere Homologe der Carbokationen

Carbokationen - Verbindungen mit einem dreifach koordinierten, kationischen Kohlenstoffatom - sind wichtige Intermediate in vielen organischen Reaktionen. Ihre zumindest kurzfristige Existenz in Reaktionsgemischen wurde erstmals 1899 durch Stieglitz erfasst und zu Papier gebracht.[1] Auch Walden und Gomberg publizierten unabhängig voneinander ihre Beobachtungen zu vermutlich trivalenten Verbindungen des Kohlenstoffs.[2, 3] Dem neuartigen Konzept mangelte es allerdings an Beweisen zur tatsächlichen Existenz solcher Spezies. So wurde die Thematik u.a. 1922 von Meerwein erneut aufgegriffen und weiterentwickelt, wenngleich zu diesem Zeitpunkt immer noch keine eindeutigen Beweise für die tatsächliche, längerfristige Existenz solcher Kationen vorlagen.[4] Das erste, direkt beobachtete Carbokation war das von Olah in den sechziger Jahren publizierte *t*-Butyl Kation **2** (Schema 1), das er durch Reaktion von *t*-Butylfluorid **1** mit der so genannten „Magic Acid“ ($HSO_3F + SbF_5$) , einer Supersäure, gewinnen und NMR spektroskopisch nachweisen konnte.[5, 6]

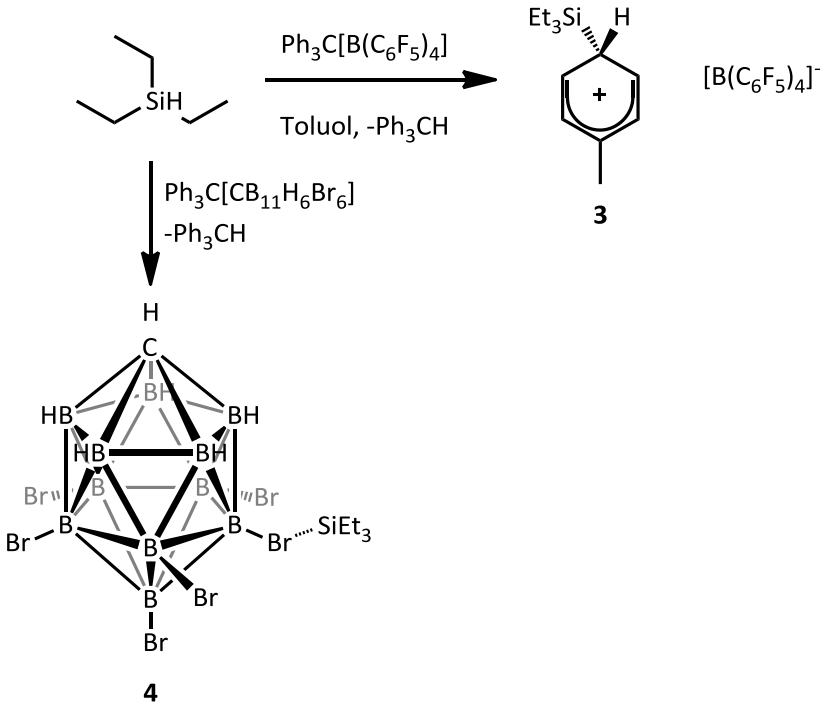


Schema 1. Synthese des *t*-Butylkations 2 durch Olah und Mitarbeiter.

Während die Carbokationenchemie sich also bereits vergleichsweise früh entwickelte und vielseitig genutzt wurde, war der Weg zu den schweren Homologen der Carbokationen, insbesondere zu den Silylkationen langwieriger.

In den siebziger und achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts stellten sich die zunächst fälschlicherweise als salzartige Verbindungen betrachteten Spezies [*i*Pr_3Si][ClO_4] und [Ph_3Si][ClO_4] nachträglich doch als einfache, kovalente Verbindungen ohne ionischen Charakter heraus.[7-10] Die ersten Beispiele für tatsächliche Silylkationen wurden erst deutlich später, im Jahre 1993, nahezu zeitgleich durch Lambert *et al*. und Reed *et al*. veröffentlicht.[11, 12] Bei den untersuchten Kationen

handelte es sich jeweils um das Triethylsilylkation. Dieses wurde in beiden Fällen durch Reaktion von Triethylsilan mit dem Triphenylmethylkation (Tritylkation) gewonnen (Schema 2). Die Triebkraft der Reaktion besteht in der Bildung von Triphenylmethan. Der Unterschied in beiden Arbeiten fand sich in der Wahl des Gegenions und damit in der Natur des beobachteten Kations. Während die Gruppe um Reed ein Carborananion nutzte, setze die Gruppe um Lambert das wenig nucleophile Tetrakis(pentafluorophenyl)borat ein (Schema 2).

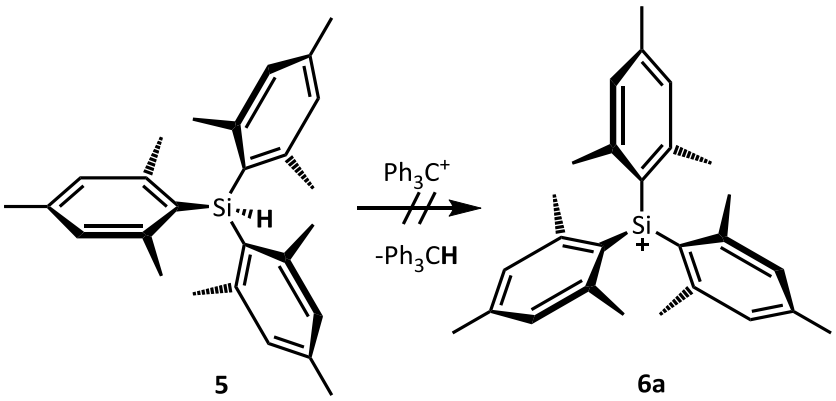


Schema 2. Die ersten Beispiele von Silylkationen mit unterschiedlichen Gegenionen.

Die enorme Elektrophilie der Silylkationen lässt sich hier gut erkennen. Im Falle des Carborananions bildet sich aufgrund der höheren Nucleophilie des Anions ein Kontaktionenpaar **4** zwischen Silylkation und einem Bromatom des Anions aus. Beim weniger nucleophilen $B(C_6F_5)_4^-$ bleibt dies aus, das Kation bildet hier allerdings aufgrund seiner hohen Elektrophilie einen Wheland Komplex **3** (Areniumion) mit dem Lösungsmittel Toluol als Nucleophil aus.

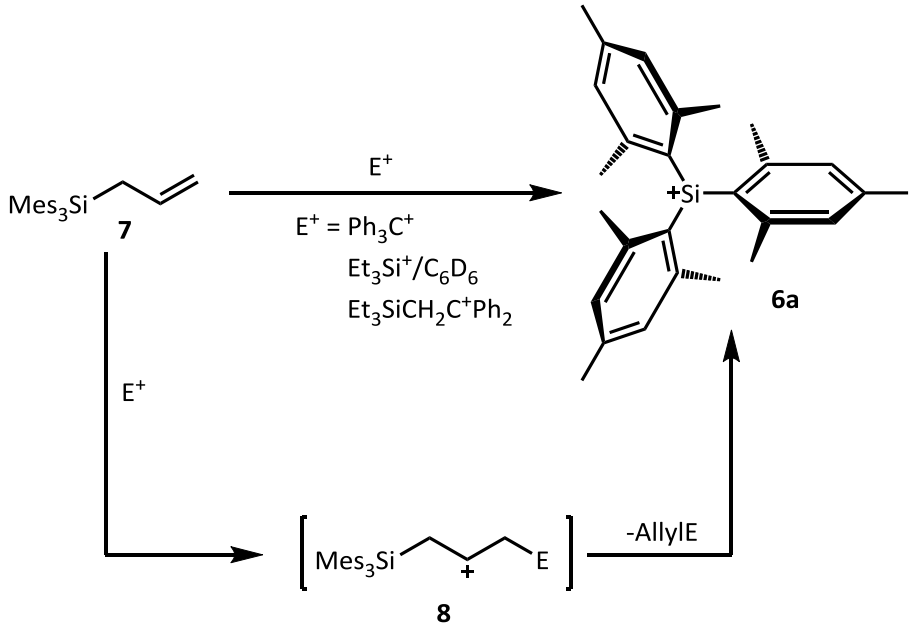
Aufgrund dieser jeweils ausgeprägten Wechselwirkungen mit entweder dem Lösungsmittel oder dem Anion kann im Falle des eher kleinen Silylkations Et_3Si^+ nicht von einem freien, planaren, dreifach koordinierten Silyliumion gesprochen werden.

Die Synthese eines solchen freien Silyliumions erfordert also eine massive Abschirmung des Siliciumatoms von äußeren Einflüssen durch verschiedene Nucleophile. Diese Abschirmung lässt sich durch Verwendung sperriger Reste am Siliciumatom realisieren. Es ergibt sich so allerdings ein neues Problem: Die Hydridübertragung von einem Triarylhydridosilan auf das Tritylkation wird durch die sperrigen Reste am Siliciumatom verhindert. So findet aus sterischen Gründen keine Reaktion zwischen der Hydridfunktion des Trimesitylsilans, Mes_3SiH, **5** und dem Tritylkation zum Silyliumion **6a** statt, wie zu erwarten gewesen wäre (Schema 3).[13]



Schema 3. Keine Reaktion zwischen Mes_3SiH 5 und dem Tritylkation zum Trimesitylsilyliumion 6a.

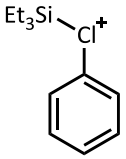
Um diese sterische Hinderung zu umgehen wurde durch Lambert *et al.* ein Allylrest als Abgangsgruppe eingeführt, welcher sterisch durch von außen angreifende Elektrophile leichter zugänglich ist. So gelang es 1997, das Trimesitylsilyliumion **6a** zu synthetisieren.[13, 14] Dabei wurde Allyltrimesitylsilan **7** mit einem Elektrophil E^+ (E^+ = Ph_3C^+, Et_3Si^+/C_6D_6, $Et_3SiCH_2C^+Ph_2$) umgesetzt und in jedem der drei Fälle tatsächlich das gewünschte freie Trimesitylsilyliumion **6a** erhalten.



Schema 4. Allylabstraktion durch ein Elektrophil führt zum Trimesitylsilyliumion 6a.

Die Allylgruppe wird dabei zunächst elektrophil angegriffen und das gebildete, β-Silyl substituierte Carbokation **8** fragmentiert dann zum Silyliumion **6a** (Schema 4).
Die großen Mesitylreste verhindern mit ihrem sterischen Anspruch eine Koordination des Siliciumkations an das Lösungsmittel oder das wenig nucleophile Anion. Gemeinhin werden in dieser Chemie als wenig nucleophile Anionen Carborate (wie $CB_{11}H_6X_6^-$, X = Cl, Br), Dodecahalo-*closo*-dodecaborate ($B_{12}X_{12}^{2-}$, X = Cl, Br) oder wie in dieser Arbeit das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ($B(C_6F_5)_4^-$) eingesetzt.

Die starke Entschirmung des dreifach koordinierten, kationischen Siliciumkerns lässt sich gut an der ^{29}Si Verschiebung ablesen (δ ^{29}Si = +225.3 für das Mes_3Si^+ in Benzol).[15] Die chemische Verschiebung ist hier unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel und dem eingesetzten Anion, was wiederum für ein freies Silyliumion spricht. Die weiter oben diskutierten Silylareniumionen (wie das Triethylsilyltolueniumion **3**) und die durch chlorierte, aromatische Lösungsmittel stabilisierten Silylchloroniumionen **9** weisen eine deutlich lösungsmittelabhängige chemische Verschiebung in der Größenordnung von δ ^{29}Si = 80 - 100 auf (δ ^{29}Si(Et_3Si^+/C_7D_8) = 88.7; δ ^{29}Si(Et_3Si^+/ClC_6H_5) = 99.9).

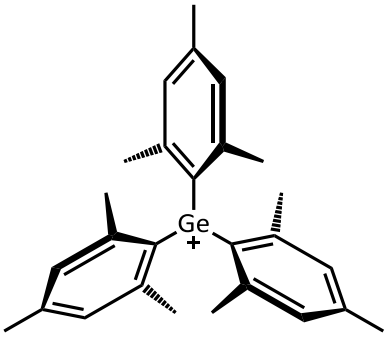


9

Dies deutet in beiden Fällen auf eine ausgeprägte Wechselwirkung des Siliciumkations mit dem jeweiligen Aren hin.

Trotz all dieser Hinweise auf freie, unkoordinierte Silyliumionen brachte erst die Kristallstruktur des $Mes_3Si^+[CB_{11}HMe_5Br_6]$ von Reed *et al.* aus dem Jahre 2002 Gewissheit, dass im Falle sperriger Reste keine Koordination zu Anion oder Lösungsmittel besteht und damit einwandfrei planare Silyliumionen **6** vorliegen.[16] Die Summe der Bindungswinkel um das Siliciumatom von 360° zeigt, dass das Kation eine vollständig planare Umgebung besitzt und keine Wechselwirkungen zu Nucleophilen aufweist.

Die oben beschriebene Allylfragmentierungsreaktion (Schema 4) eignet sich auch zur Herstellung anderer schwerer Homologe der Carbokationen. So konnte das Trimesitylgermyliumion **10a**$[B(C_6F_5)_4]$ ebenfalls durch Lambert und Mitarbeiter auf dem gleichen Wege erhalten werden.[13]



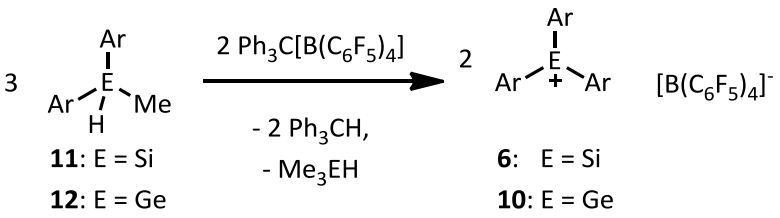
10a

$[B(C_6F_5)_4]^-$

Die Synthese solcher Allyltriaryl-Gruppe 14 Element Verbindungen ist recht aufwändig, weshalb hier eine andere Herangehensweise wünschenswert war.

Eine zur Allylabstraktion alternative Syntheseroute hin zu Triarylsilylium- und Triarylgermyliumionen **6** bzw. **10** wurde in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis

entwickelt.[15, 17] Als Startmaterialien dienen hier Diarylalkylsilane oder –germane **11** bzw. **12**. Durch Reaktion mit Tritylkation wird zunächst ein intermediäres Diarylalkylsilyl- oder Germylkation gebildet, welches durch mehrere Substituenten-austauschreaktionen schließlich zum Triarylsilylium- **6** oder germyliumion **10** führt. Durch den einfachen experimentellen Zugang der Ausgangsmaterialien ist eine breite Vielfalt an Triarylsilylium- und Germyliumionen **6** bzw. **10** relativ bequem zugänglich (Schema 5).



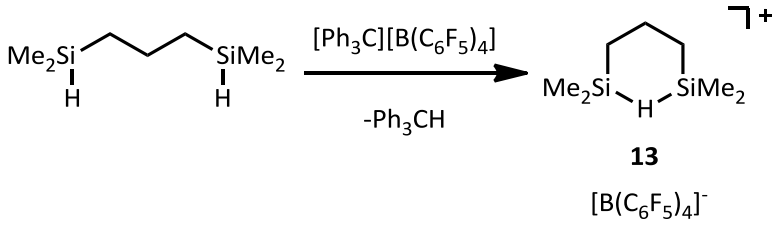
11: E = Si
12: E = Ge

6: E = Si
10: E = Ge

Schema 5. Neuartige Syntheseroute zu Triarylsilylium und -germyliumionen 6 und 10.

Neben den freien Silylkationen, R_3Si^+, **6** oder den lösemittelstabilisierten Kationen **3** bzw. **9** existiert auch eine gewisse Zahl an weiteren, allerdings Donor stabilisierten Silylkationen.

Der Elektronenmangel eines Silylkations kann auch intramolekular durch die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen ausgeglichen werden. Dieses Verhalten ist von Verbindungen der Gruppe 13 hinlänglich bekannt, und wurde erstmals für Silylkationen durch die Arbeitsgruppe Müller ausgenutzt (Schema 6).[18] Das symmetrische Disilylhydroniumion **13** konnte erfolgreich synthetisiert sowie spektroskopisch charakterisiert und quantenchemisch untersucht werden. Die ^{29}Si chemische Verschiebung bei relativ hohem Feld ($\delta\ ^{29}Si$ = 76.7) macht im Vergleich zu einem freien Silyliumion **6** ($\delta\ ^{29}Si(Mes_3Si^+)$ = 225.3) eine intramolekulare Stabilisierung der am Siliciumatom befindlichen positiven Ladung deutlich.



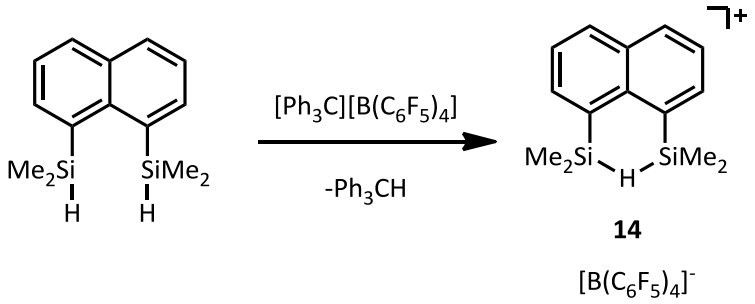
13

$[B(C_6F_5)_4]^-$

Schema 6. Ein Disilylhydroniumion 13 mit symmetrischer H-Verbrückung.

Da die ^{29}Si chemische Verschiebung des Kations **13** nur in geringem Maße vom gewählten Lösungsmittel abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass sich hier kein Areniumion gebildet hat und ein freies Silylkation vorliegt.

Die thermische Stabilität des Hydroniumions **13** ist allerdings vergleichsweise gering. Abhilfe schafft hier eine Substitution des Alkylgerüstes des Kations durch ein starreres Naphthyl System. Dies führt in der Folge zum thermisch deutlich stabileren Hydroniumion **14** (Schema 7).[19]



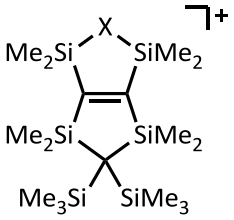
14

$[B(C_6F_5)_4]^-$

Schema 7. Naphthyl substituiertes Hydroniumion 14.

Auch hier lässt sich die intramolekulare Stabilisierung durch die Mehrzentrenbindung an der NMR chemischen Verschiebung gut ablesen (δ ^{29}Si = 54.5).

Eine intramolekulare Stabilisierung eines Silylkations über eine Mehrzentrenbindung unter Einbindung von Halogenen konnte erstmals durch Sekiguchi *et al.* gezeigt werden.[20]



15

$[B(C_6F_5)_4]^-$

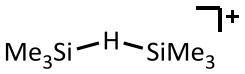
X = F, Cl, Br

Dafür wurden die silylsubstituierten Haloniumionen des Typs **15** synthetisiert und charakterisiert (z.B. δ ^{29}Si(Si-Br-Si) = 90.8). Die Molekülstruktur mit ihrer symmetrischen Si-X-Si Einheit (X = Cl, Br) konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse

bestätigt werden. Der Mechanismus der Reaktion zur Bildung des Kations wurde zusätzlich durch quantenmechanische Rechnungen untersucht.

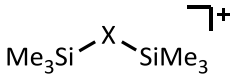
Eine Stabilisierung der positiven Ladung kann auch intermolekular über die Ausbildung einer Mehrzentrenbindung erfolgen. Gezeigt wurde dies zunächst durch das Hydroniumion **16**, welches von Reed *et al.* vorgestellt wurde.[21] Ein ähnliches Konzept verfolgten Schulz und Mitarbeiter mit ihren über Halogene oder Pseudohalogene stabilisierten Silylkationen **17**.[22, 23]

16



Reed

17

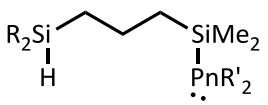


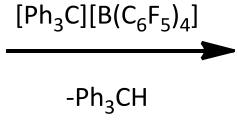
Schulz

X = Halogen,
Pseudohalogen

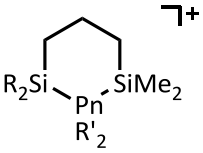
Eine intramolekulare Stabilisierung der hohen Elektrophilie von Silylkationen ist ebenso durch Donoren der Gruppe 15 möglich. Als Grundgerüst diente hierbei Müller *et al.* eine Alkylidenkette, ähnlich zum Hydroniumion **13**. Die aus der Hydridabstraktion von Pnicto-Alkyliden substituierten Silanen **18** resultierenden Pnictoniumionen **19** weisen ähnlich zu den Hydroniumionen **13** bzw. **14** eine symmetrische Struktur auf (Schema 8).[24] Diese konnte abseits der NMR Spektroskopie auch durch Abgleich beider Si-Pn Bindungslängen im Rahmen einer Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (R = Me, R‘ = Ph, Pn = P).

18





19



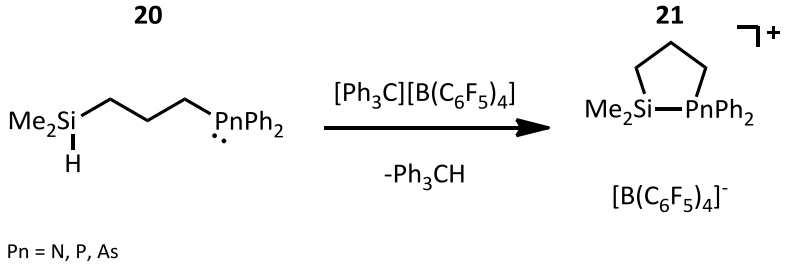
$[B(C_6F_5)_4]^-$

R = Alkyl
R' = Aryl, Alkyl
Pn = N, P, As, Sb

Schema 8. Synthese von Pnictogen stabilisierten Disilylkationen 19.

Der durch Wahl des Pnictogens und der Substituenten beeinflusste, unterschiedlich stark ausgeprägte silylkationische Charakter dieser Verbindungen wird bei Betrachtung der ^{29}Si chemischen Verschiebungen der Kationen **19** deutlich (Bereich δ ^{29}Si = 8 - 44).

Das Konzept der Stabilisierung von Silylkationen durch Pnictogene konnte im Folgenden in einigen Modellverbindungen auch auf monosilylierte Systeme übertragen werden. Das Siliciumatom und das stabilisierende Gruppe 15 Element in den Vorläuferverbindungen **20** sind hierbei über eine C_3-Alkylidenkette miteinander verknüpft (Schema 9). Die aus einer Hydridabstraktion an den Silanen **20** resultierenden Oniumionen **21** wurden NMR spektroskopisch nachgewiesen und auch quantenchemisch untersucht.[17]



Schema 9. Monosilylierte Fünfring Oniumionen 21 der Pentele.

Auch hier wird bei Betrachtung des beobachteten Bereichs der ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen der drei Kationen (δ ^{29}Si = 24 - 67) deutlich, dass die positive Ladung auch in diesen Fällen zum Teil am Siliciumatom lokalisiert ist.

1.2 Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2 und CO_2

Der Einsatz von Diwasserstoff, H_2, in der Chemie ist von großer Bedeutung, da man ihn bei der Herstellung einer Vielzahl von Chemikalien, Materialien und Produkten benötigt. Die in diesem Zusammenhang chemisch sicherlich wichtigste Anwendung von Wasserstoff ist die Hydrierung von ungesättigten Verbindungen. Da es sich bei der Bindung im H_2 Molekül um die stärkste homoleptische Einfachbindung handelt (436 $kJ \cdot mol^{-1}$),[25] ist es von großer Wichtigkeit, den Wasserstoff effizient zu aktivieren, um diese Bindungsenergie überwinden und das Molekül spalten und seine Fragmente übertragen zu können. Entsprechend müssen Verbindungen, die H_2 aktivieren können, extrem reaktiv sein.

Die große Menge an verfügbarem Kohlenstoffdioxid in Verbindung mit dem Gedanken, dieses thermodynamische Endprodukt vieler biologischer und chemischer Prozesse effektiv als C_1-Synthesebaustein nutzen zu können, macht eine Aktivierung und Übertragung von CO_2 interessant.

Die Aktivierung solcher kleinen Moleküle ist vor allem im Zusammenhang mit der Übergangsmetallchemie bekannt geworden und gewachsen, jedoch existieren auf der anderen Seite ebenso erlesene Beispiele aus der Hauptgruppenchemie (Kap. *1.2.1* sowie *1.2.2*).

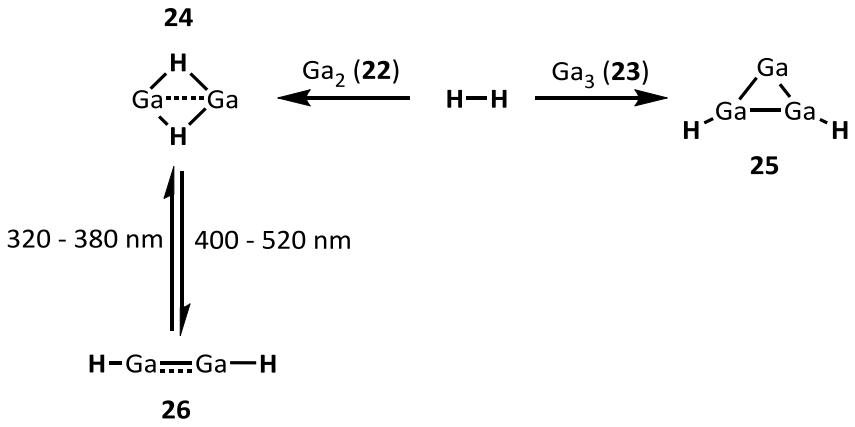
1.2.1 Wasserstoffaktivierung in der Hauptgruppenchemie

Die Wasserstoffaktivierung fand ihre ersten Beispiele in der Übergangsmetallchemie. Besonders hervorzuheben ist zum einen der Wilkinson Katalysator als erster in größerem Maßstabe nutzbarer, homogener Katalysator zur Hydrierung von Olefinen.[26]

Zum anderen war die Isolierung des ersten Wasserstoffkomplexes durch Kubas im Jahre 1984 ein Meilenstein bezüglich der Isolierung von Übergangsmetall-Wasserstoff Komplexen.[27] Abseits der Hydrierung von Alkenen existieren weitere Übergangsmetallkatalysatoren für kommerziell wichtige Reaktionen wie z.B. asymmetrische Hydrierungen von Alkenen,[28] Hydroformylierungen[29] oder die ganze Vielfalt der Reppe Chemie[30]. Diese und weitere katalytische Reaktionen unter Involvierung verschiedenster Metallkomplexe sind von großem Interesse und deshalb seit langer Zeit Gegenstand intensiver Forschung.

Auch in der Hauptgruppenchemie sind bereits seit längerer Zeit Reaktionen bekannt, in denen – hier allerdings übergangsmetallfrei – molekularer Wasserstoff aktiviert und gegebenenfalls auch auf ein Substrat übertragen werden kann.

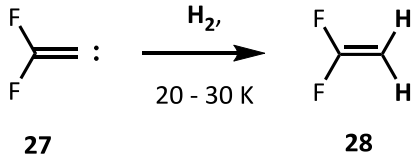
Ein frühes Beispiel hierfür stammt aus dem Arbeitskreis von Margrave aus dem Jahre 1993.[31] In Matrix-Isolationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass sowohl das Dimer als auch das Trimer des Galliums, Ga_2 **22** bzw. Ga_3 **23**, spontan mit Wasserstoff unter Ausbildung des H-verbrückten Ga_2H_2 **24** bzw. zur Galliumspezies **25** reagieren (Schema 10).[31]



Schema 10. Frühes Beispiel der übergangsmetallfreien Wasserstoffaktivierung durch das Gallium Dimer 22 bzw. Trimer 23.

Das Aktivierungsprodukt **24** kann zusätzlich photoreversibel in die Verbindung **26** überführt werden.

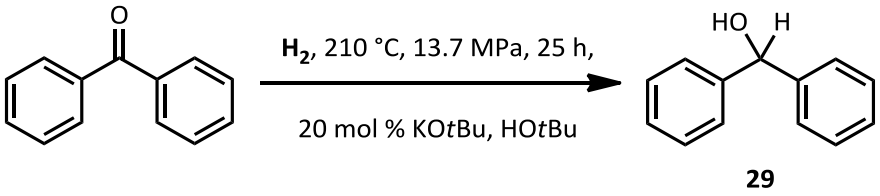
Experimente an Fluorcarbenen in der Argon Matrix durch Sander und Mitarbeiter zeigten 1999, dass auch das Fluorcarben **27** in der Lage ist, bei 20 – 30 K Wasserstoff zu aktivieren (Schema 11).[32]



Schema 11. Wasserstoffaktivierung durch das Fluorcarben 27 in der Ar Matrix.

Die Elektrophilie des Carbens wird durch die Fluorsubstitution gegenüber anderen Carbenen drastisch erhöht und ermöglicht somit die Insertion in die H-H Bindung des H_2 sowie darüber hinaus sogar in eine C-H Bindung im CH_4.

Die von T. N. Müller und Mitarbeitern vorgestellte basenkatalysierte Hydrierung von Benzophenon zum Alkohol **29** war das erste Beispiel für eine katalytische, metallfreie Hydrierung mit H_2 in Lösung.[33] Katalysiert wird die Reaktion durch 20 mol % Kalium*tert*butanolat. Allerdings erfordert sie sehr harsche Bedingungen wie hohen Druck, hohe Temperatur und sehr lange Reaktionszeiten (Schema 12).

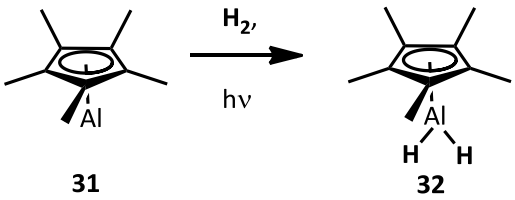


Schema 12. Basenkatalysierte metallfreie Hydrierung von Benzophenon.

Ähnliches gilt für die bereits 1988 publizierte säurekatalysierte Hydrierung von Cyclohexen. 15.8 mol % Aluminiumtribromid als Katalysator führen unter ähnlich harten Reaktionsbedingungen bei langer Reaktionszeit zu einem Gemisch aus Cyclohexan und Methylcyclopentan **30** (Schema 13).[34]

Schema 13. Säurekatalysierte metallfreie Hydrierung von Cyclohexen.

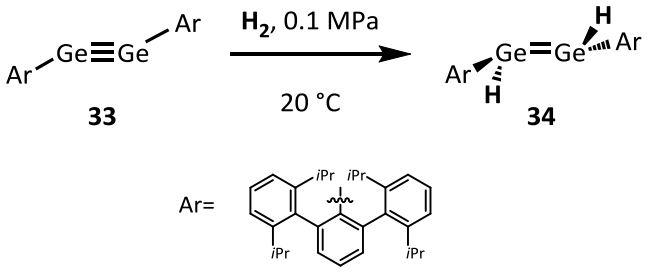
Matrix Untersuchungen durch J. Vollet im Jahre 2002 zeigten, dass auch die Aluminium(I) Verbindung AlCp* **31** unter Bestrahlung in der Lage ist, Wasserstoff zu binden (Schema 14).[35]



Schema 14. Wasserstoffaktivierung durch AlCp* 31 in der Argonmatrix bei Bestrahlung.

Das Insertionsprodukt **32** konnte durch Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Die Experimente wurden zusätzlich durch DFT Rechnungen begleitet und unterstützt.

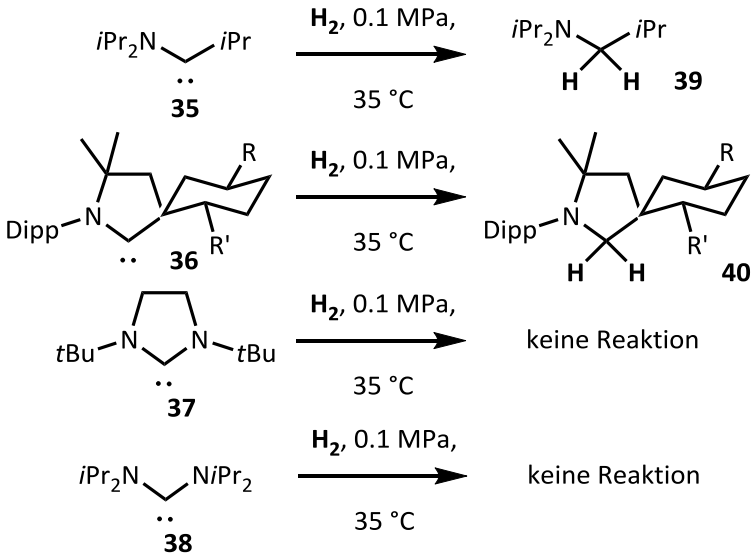
Die erste metall- und katalysatorfreie, in größerem Maßstab durchführbare Wasserstoffaktivierung an Hauptgruppenelementen stammt aus dem Jahre 2005. Power *et al.* konnten in diesem Beitrag zeigen, dass ihr stabiles Digermin **33** Wasserstoff unter normalen Laborbedingungen (0.1 MPa, 20 °C) übergangsmetallfrei aktivieren und spalten kann (Schema 15).[36]



Schema 15. Wasserstoffaktivierung durch das Digermin 33 unter milden Bedingungen.

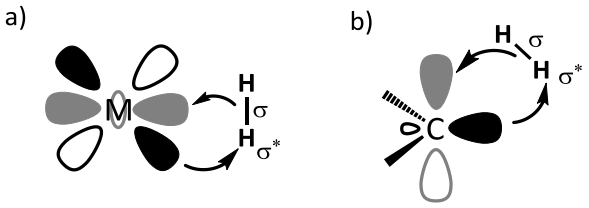
Das in Schema 15 gezeigte Digermen **34** ist je nach Stöchiometrie zwar meist das Hauptprodukt der Reaktion, es entsteht aber auch eine Vielzahl weiterer Germaniumspezies bei der Reaktion.

Eine weitere wegweisende Arbeit hinsichtlich der übergangsmetallfreien Wasserstoffaktivierung stammt aus dem Jahre 2007 aus dem Kreise von Bertrand.[37] Es konnte darin gezeigt werden, dass bestimmte (Alkyl)aminocarbene wie z.B. **35** oder **36** in der Lage sind, unter Standardbedingungen Wasserstoff heterolytisch zu spalten (Schema 16). Die Ursache für diese Reaktivität liegt in der kombinierten Elektro- und Nucleophilie dieser Verbindungen. Andere, weniger nucleophile und deutlich weniger elektrophile Carbene wie **37** oder **38** vermögen deshalb keine vergleichbaren Reaktionen (Schema 16).



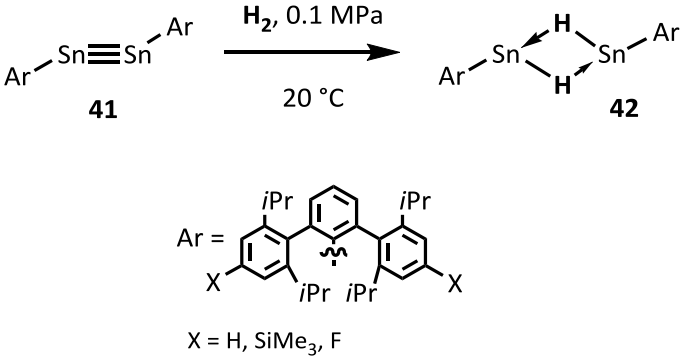
Schema 16. Wasserstoffaktivierung mit (Alkyl)aminocarbenen 35 und 36.

Das Besondere an den Singulett Carbenen **35** bzw. **36** ist, dass sie eine Ähnlichkeit zum Verhalten von Übergangsmetallfragmenten, die zur Wasserstoffaktivierung fähig sind, aufweisen. Das gleichzeitige Vorliegen des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom neben dem leeren p-Orbital ermöglicht diese Analogie.



Schema 17. Analogie zwischen der H2 Aktivierung durch ein Übergangsmetallfragment (a) und durch ein Singulett Carben (b).

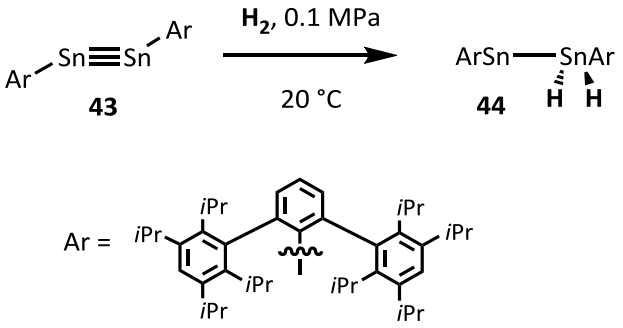
Einige Zeit nach dieser Entdeckung teilten Power und Mitarbeiter mit, dass auch das Distannin **41** Wasserstoff unter Standardbedingungen aktivieren kann (Schema 18).[38]



Schema 18. Wasserstoffaktivierung durch das Distannin 41.

Voraussetzung für die hier gezeigte Reaktivität ist die Verwendung extrem sperriger Reste wie in diesem Beispiel der Terphenylreste „Ar“.

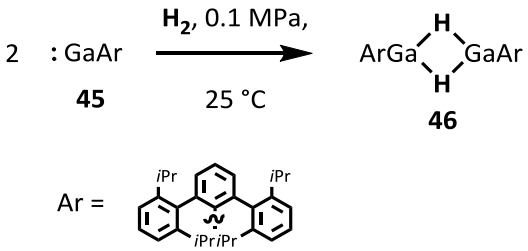
Ein Distannin **43** mit einem leicht modifizierten, ähnlich sperrigen Arylrest erweitert das Reaktionsspektrum und führt zu einem etwas anderen Wasserstoffaktivierungsprodukt **44** als für das weiter oben gezeigte Digermin **33** (Schema 19).[38]



Schema 19. Wasserstoffaktivierung durch das Distannin 43.

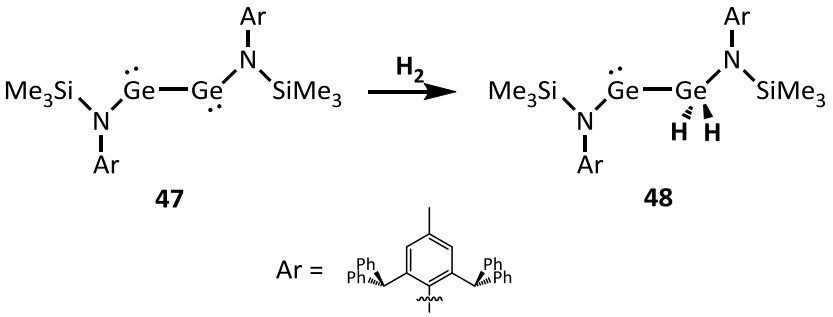
Das gemischt valente Distannan **44** ist hierbei das einzige Reaktionsprodukt.

Eine andere Herangehensweise verfolgten wiederum Power *et al.* mit ihrer Gallium(I) Aryl Spezies **45** (Schema 20).[39] Die Verbindung **45** liegt sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Monomer vor und bietet deshalb die Voraussetzungen, um mit Wasserstoff zum verbrückten Produkt **46** zu reagieren (Schema 20).



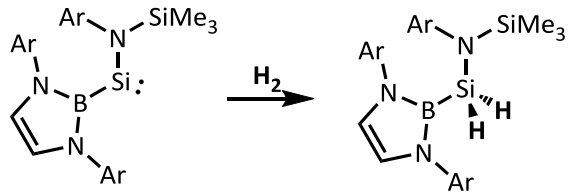
Schema 20. Reaktion der monomeren Gallium(I) Aryl Verbindung 45 mit Wasserstoff.

Jones und Mitarbeiter konnten in der Anwendung eines anderen Beispiels niedervalenter Hauptgruppenverbindungen zeigen, dass das 1,2-Bisgermylen **47** ebenfalls Wasserstoff aktivieren und spalten kann (Schema 21).[40] Als Produkt entsteht hierbei die gemischt valente Spezies **48**.



Schema 21. Wasserstoffaktivierung durch ein 1,2-Bisgermylen 47.

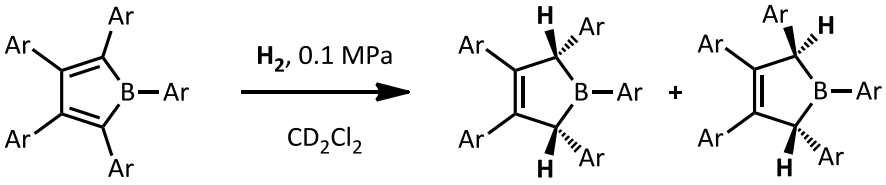
Das Boryl(amino)silylen **49**, dass von Jones, Mountford und Aldridge *et al.* im Jahre 2012 vorgestellt wurde, ist eines der wenigen unter normalen Bedingungen stabilen acyclischen Silylene. Dieses ist in Analogie zu den Aminoylkylcarben Systemen **35**/**36** von Betrand *et al.* in der Lage, die Bindung im Wasserstoffmolekül homolytisch zu spalten (Schema 22).[41]



49 **50**

Schema 22. H_2 Aktivierung durch ein acyclisches Silylen 49.

Ein weiteres, jüngeres Beispiel für die übergangsmetallfreie Wasserstoffaktivierung stammt aus dem Kreis um Piers aus dem Jahre 2010.[42] In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Pentaarylborole **51** gegenüber Wasserstoff eine hohe Reaktivität besitzen und diesen aktivieren und spalten können (Schema 23).



51 *cis* **52** *trans*

Ar = C_6F_5, C_6H_5

Schema 23. Reaktion der Pentaarylborole 51 mit Wasserstoff.

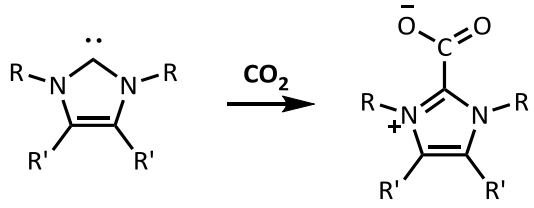
Dabei entsteht ein vom verwendeten Arylrest abhängiges Gemisch aus den *cis*- und *trans*-Formen von **52**.

1.2.2 CO_2 Aktivierung in der Hauptgruppenchemie

Die Nutzung von CO_2 als Synthesebaustein ist aufgrund seiner Häufigkeit in der Atmosphäre und seinem Hintergrund als schädliches Klimagas von großem Interesse. Strategien hierzu involvieren oft die Übergangsmetallchemie oder die Metallkatalyse.[43] Vor allem die sehr effiziente Ruthenium katalysierte Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäurederivaten ist in diesem Bereich hervorzuheben.[44]

Auch die Hauptgruppenchemie kann mit einigen Beispielen zur Aktivierung oder auch Nutzung von CO_2 in der Synthese aufwarten. In diesem Zusammenhang eignen sich vor allem *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) **53**, die CO_2 sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch aktivieren und zum Teil in ihrer Folgechemie in Methanol umwandeln können. NHCs **53** sind aufgrund des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom in der Lage, als Nucleophile zu reagieren.

Bereits 2004 konnte gezeigt werden, dass solche Carbene **53** mit CO_2 unter Ausbildung von Imidiazolium Carboxylaten **54** reagieren können (Schema 24).[45]

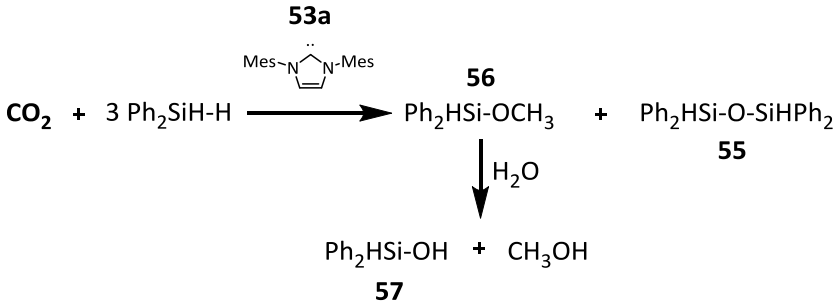


53 **54**

Schema 24. Reaktion von CO_2 mit dem NHC 53 zum Imidazolium Carboxylat 54.

Die Schwierigkeit der weiteren Umsetzung dieser Carboxylate **54** lag lange Zeit darin, dass die Aufnahme des Kohlendioxids zwar reversibel erfolgte, dass die Übertragung des aktivierten CO_2s allerdings nicht ohne weiteres in Abwesenheit von Übergangsmetallen zu realisieren war.

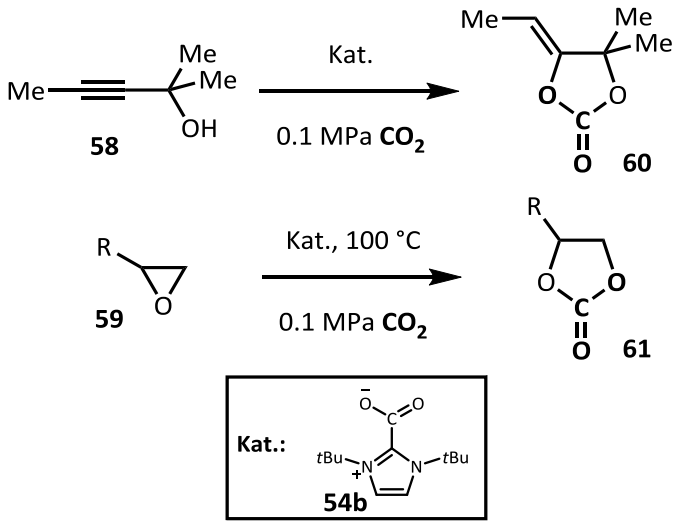
Einen ersten Schritt in Richtung einer Nutzbarmachung des aktivierten CO_2s lieferten Ying und Mitarbeiter 2009.[46] Ihnen gelang es, unter Einsatz eines Hydriddonors (Diphenylsilan) aus der aktvierten CO_2 Spezies **54a** Methanol zu gewinnen (Schema 25).



Schema 25. Vom CO_2 zum Methanol durch Aktivierung mit dem NHC 53a und anschließende Reduktion mit Diphenylsilan.

Das Carben und CO_2 bilden zunächst ein Carboxylat analog zur Verbindung **54**. Dieses reagiert mit Diphenylsilan zum Disiloxan **55** und zum Silylmethylether **56**. Dieser Silylether **56** liefert bei wässriger Aufarbeitung das Silanol **57** sowie Methanol.

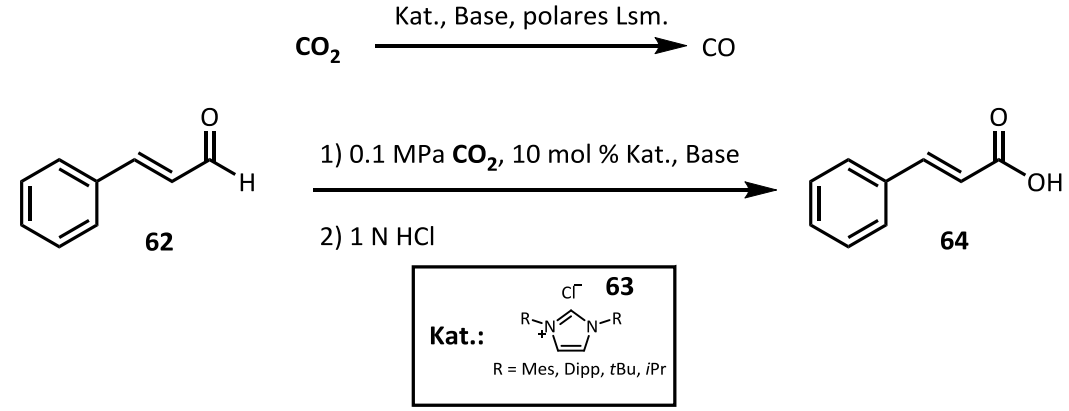
Die organokatalytische Umwandlung von aktiviertem CO_2 in Carbonate wurde im darauf folgenden Jahr von Ikariya *et al.* vorgestellt.[47] Es konnte gezeigt werden, dass katalytische Mengen der Imidazolium Carboxylate **54** CO_2 auf Propargylalkohole **58** oder Epoxide **59** übertragen können (Schema 26).



Schema 26. Übertragung von CO_2 auf Propargylalkohole 58 oder Epoxide 59 durch katalytische Mengen 54b.

Im gleichen Jahr präsentierten wiederum Zhang und Mitarbeiter die organokatalytische Reduktion von CO_2 zu CO (Schema 27).[48] Unter den

Reaktionsbedingungen können ebenfalls organische Verbindungen wie der Aldehyd **62** mit CO_2, katalysiert durch die Imidazoliumsalze **63**, oxidiert werden (Schema 27).

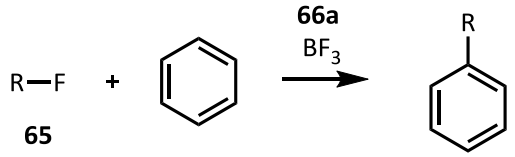


Schema 27. Organokatalytische Reduktion von CO_2 zu CO sowie organokatalytische Oxidation von Zimtaldehyd 62 zur Carbonsäure 64.

1.2.3 C-F Bindungsaktivierung in der Hauptgruppenchemie

Die C-F Bindung zählt mit einer Bindungsenergie von bis zu 440 $kJ \cdot mol^{-1}$ zu den inertesten Bindungen überhaupt und ist damit die stärkste Bindung, die Kohlenstoff zu einem anderen Element ausbildet.[49]

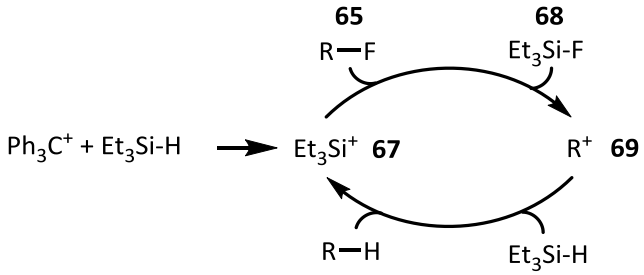
Während Übergangsmetall Systeme schon länger in der Lage sind, C-F Bindungen zu spalten, dauerte es in der Hauptgruppenchemie bis ins Jahr 1964, als Olah und Mitarbeiter erste Friedel-Crafts artige Alkylierungen von Aromaten mit Alkylfluoriden **65** in Anwesenheit der starken Lewis Säure BF_3 **66a** publizierten (Schema 28).[50]



Schema 28. Friedel-Crafts Alkylierung von Aromaten mit Alkylfluoriden 65 in Anwesenheit von BF_3 66a.

Im Folgenden wurde die stöchiometrische, BR_3 oder AlR_3 vermittelte Alkylierung verschiedenster Verbindungen durch Alkylfluoride in zahlreichen Beispielen untersucht.[51-54]

In jüngerer Vergangenheit konnten dann erweiternd Silylkationen und Aluminiumkationen erfolgreich in der katalytischen C-F Bindungsaktivierung eingesetzt werden. Die Gruppe um Ozerov stellte 2005 die erste katalytische C-F Aktivierung mit Hilfe des Triethylsilylkations **67** vor (Schema 29).[55]

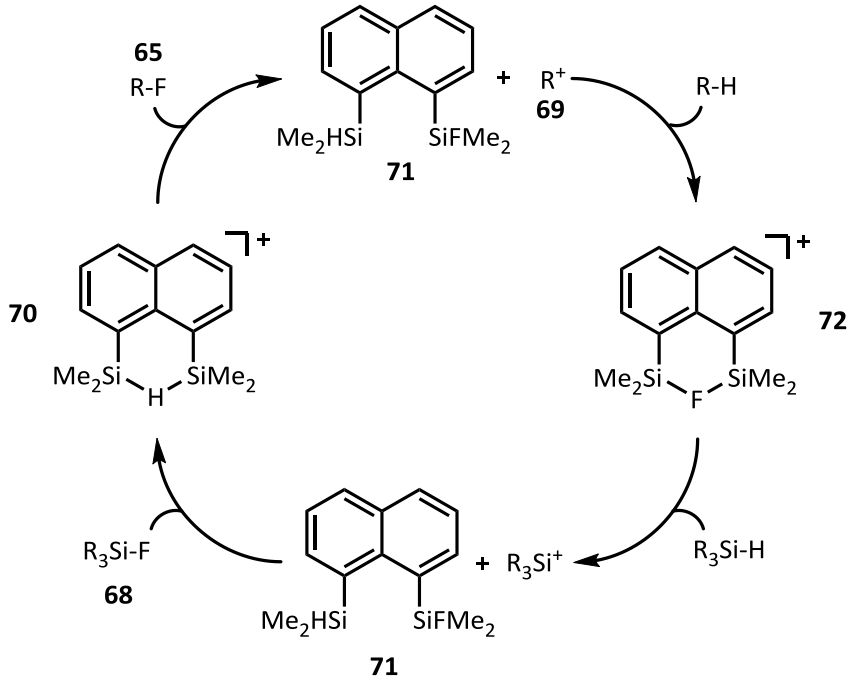


Schema 29. Katalytische C-F Bindungsaktivierung mit dem Triethylsilylkation.

Das Triethylsilylkation **67** abstrahiert hierbei das Fluorid vom Fluoralkan **65** und reagiert zum Triethylsilylfluorid **68** und einem Carbokation R^+, **69**. Das Carbokation **69**

generiert aus überschüssigem Silan ein neues Triethylsilylkation **67**, was die Reaktion katalytisch gestaltet. Ein Alkan wird ausgeschleust. Allerdings ist die hier beschriebene Reaktion auf Alkylfluoride beschränkt.

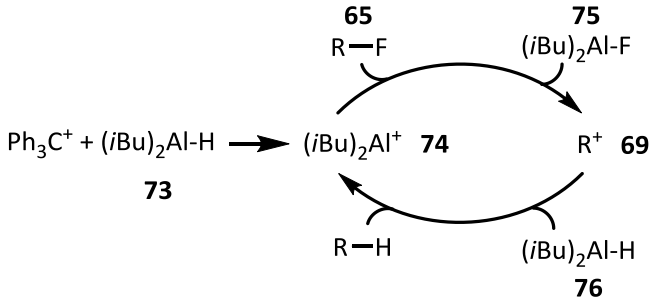
Die Arbeitsgruppe Müller präsentierte zwei Jahre später ein anderes, ebenfalls silylkationisches System **70**, das zur katalytischen C-F Aktivierung sowohl an Fluoralkanen **65** als auch an Arylfluoriden fähig ist (Schema 30).[19, 56]



Schema 30. Katalytische C-F Bindungsaktivierung mit Disilylkationen 70.

Dabei wird durch das Disilylkation **70** zunächst das Alkyl- oder Arylfluorid **65** defluoriert. Es bilden sich das Fluorsilan **71** und ein Carbokation **69**. Das Carbokation **69** bildet aus dem Fluorsilan **71** das Fluoroniumion **72** und das Alkan bzw. Aren. Mit einem zweiten „Hilfssilan“ wird ein intermediäres Silylkation gebildet und das Silylfluorid **71** entsteht. Beide Spezies reagieren zum Disilylkation **70**, womit der katalytische Kreislauf geschlossen ist. Es wird das Silylfluorid **68** ausgeschleust.

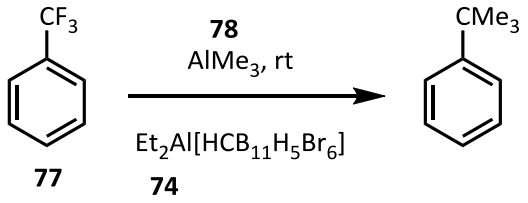
Ein Jahr später konnte durch Krossing, Rosenthal und Mitarbeiter gezeigt werden, dass eine ähnlich ablaufende katalytische C-F Bindungsaktivierung auch mit Aluminiumkationen **74** möglich ist (Schema 31).[52]



Schema 31. Katalytische C-F Aktivierung mit Aluminium Kationen 74.

Dabei wird aus einem Alan **73** mit Tritylkation ein Aluminium Kation **74** gebildet, welches mit einem Alkylfluorid **65** zu einem Carbokation **69** und dem Fluoralan **75** reagiert. Das Carbokation **69** kann aus überschüssigem Alan **76** ein weiteres Aluminium Kation **74** bilden. Das Alkan wird ausgeschleust und der katalytische Kreislauf ist geschlossen.

Einen ähnlichen Weg verfolgten auch Ozerov und Mitarbeiter, die Trifluortoluol **77** in Anwesenheit von Trimethylaluminium **78** bei Raumtemperatur unter Katalyse von Alumeniumionen **74** defluorieren und methylieren konnten (Schema 32).[57]

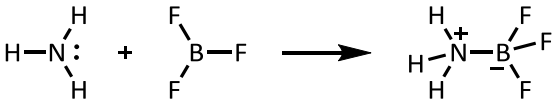


Schema 32. C-F Aktivierung an Trifluortoluol 77, katalysiert durch das Alumeniumion 74[$HCB_{11}H_5Br_6$].

1.3 Frustrierte Lewis Säure Base Paare (FLPs)

1.3.1 Der Weg zu den Frustrierten Lewis Säure Base Paaren

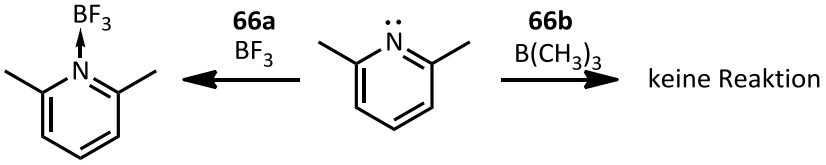
Eine wegweisende Entdeckung in der Hauptgruppenchemie war die Etablierung des Konzepts der frustrierten Lewis Säure Base Paare (FLPs) durch D. W. Stephan und Mitarbeiter im Jahre 2006.[58] Klassischerweise bilden Lewis Basen wie z.B. Ammoniak mit Lewis Säuren wie z.B. Bortrifluorid **66a** einfache Lewis Säure Base Addukte **79** aus (Schema 33).



66a **79**

Schema 33. Lewis Säure Base Addukt 79 aus Ammoniak und BF_3 66a.

Bereits im Jahre 1942 beobachteten Brown und Mitarbeiter Abweichungen von dieser Regel. Bei Umsetzung der sterisch anspruchsvollen Stickstoffbase 1,6-Lutidin **80** mit verschieden stark sterisch gehinderten Boranen **66** kam es erwartungsgemäß zu einer klassischen Adduktbildung (**81**, im Falle von BF_3), diese blieb jedoch bei Verwendung von sterisch stärker abgeschirmten Boranen wie $B(CH_3)_3$ **66b** aus (Schema 34).[59] Dieser Umstand wurde von den Autoren zwar wahrgenommen, aber die Tragweite der Entdeckung nicht weiter verfolgt.

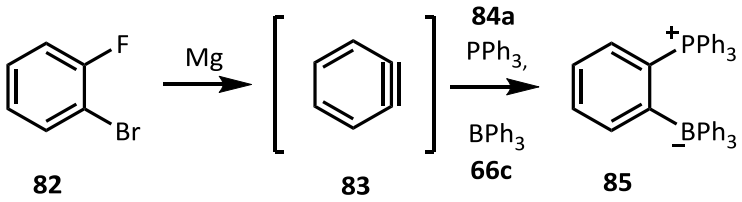


81 **80**

Schema 34. Verhalten von 1,6-Lutidin 80 gegenüber verschiedenen Boranen 66.

Erst 1959 berichteten Wittig und Benz über weitere Unregelmäßigkeiten in der Lewis Säure Base Chemie.[60] Bei ihren Untersuchungen zum Verhalten von Nucleophilen und Elektrophilen gegenüber Dehydrobenzol **83** versetzten sie das Arin mit einer Mischung aus Triphenylphosphan **84a** und Triphenylboran **66c** (Schema 35). Erstaunlich war hier,

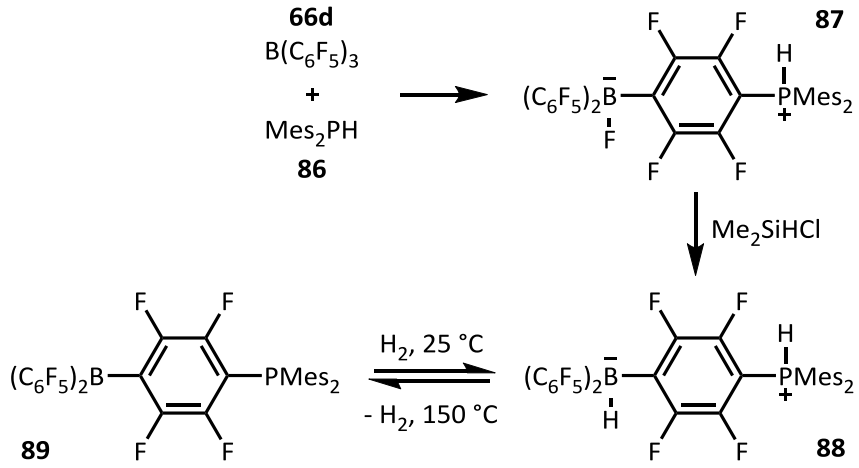
dass es nicht zur Ausbildung eines Lewis Säure Base Adduktes kam, sondern dass das Phosphoniumborat Salz **85** gebildet wurde.



Schema 35. Reaktion des Dehydrobenzols 83 mit einem Gemisch aus Lewis Säure und Lewis Base.

Sieben Jahre später notierten Tochtermann und Mitarbeiter in Polymerisationsexperimenten mit dem Triphenylmethylanion und Triphenylboran, dass die Ausbildung eines klassischen Lewis Säure Base Adduktes in diesem Zusammenhang ausblieb.[61] Zwar wurde das verantwortliche Phänomen durch Tochtermann 1966 erstmals benannt („antagonistisches Paar"), eine eingehendere Untersuchung bezüglich der Natur oder Reaktivität solcher Verbindungen erfolgte jedoch nicht.

Es sollte noch 40 Jahre dauern, bis diese Ausnahmen von der klassischen Lewis Säure Base Chemie eingehender untersucht und konzeptionell erfasst wurden. Im Rahmen von Reaktivitätsstudien von Hauptgruppenverbindungen setzten Stephan und Mitarbeiter das elektronenarme Boran $B(C_6F_5)_3$ **66d** mit Dimesitylphosphan **86** um (Schema 36). Das Produkt **87** der nucleophilen Substitution am Aromaten wurde mit Dimethylchlorsilan behandelt.[58] Das resultierende intramolekulare Phosphonium-borat Betain **88** gab beim Erhitzen erstaunlicherweise elementaren Wasserstoff ab.



Schema 36. Das erste „Frustrierte Lewis Säure Base Paar", FLP 89 aus dem Jahre 2006.[58]

Das viel Bemerkenswertere jedoch war, dass das so entstandene verbrückte Phosphan Boran Paar **89** schon unter Laborbedingungen molekularen Wasserstoff heterolytisch spalten und wieder aufnehmen konnte. Die Verbindung **89** zeichnet sich durch zwei konträre, voneinander durch große Reste separierte Lewis Zentren aus. Diese Verbindung ermöglicht durch den sterischen Anspruch der Substituenten keine gegenseitige „Auslöschung“ ihrer reaktiven Zentren. Durch die Autoren wurde der neu entdeckten Verbindungsklasse deshalb der Begriff der „frustrierten Lewis Säure Base Paare“, FLPs, zugewiesen. Die in den folgenden intensiven Studien beobachtete Reaktivität der FLPs konnte so zuvor fast ausschließlich unter Beteiligung von Übergangsmetallverbindungen beobachtet werden.

1.3.2 Das Konzept der Frustrierten Lewis Säure Base Paare

Von zentraler Bedeutung in den FLPs ist, dass die Lewis Zentren in solchen Systemen durch große Substituenten davon abgehalten werden, klassische Addukte zu bilden. Die direkten Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares an der Lewis Base mit dem unbesetzten p-Orbital an der Lewis Säure werden so unterbunden (Abbildung 1), während die Reste an den Lewis Zentren durch Dispersionswechselwirkungen (···) zur Stabilisierung der FLPs beitragen.[62]

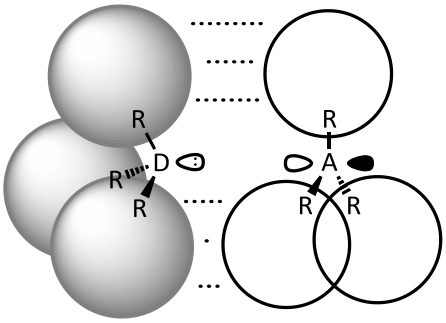


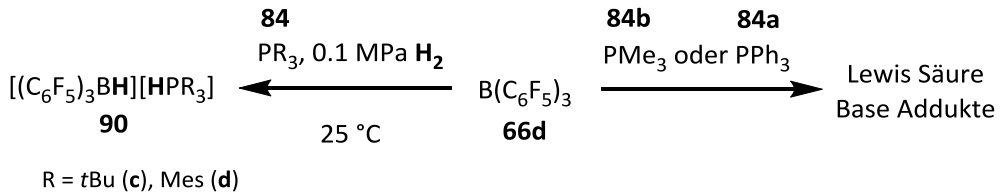
Abbildung 1. Ein frustriertes Lewis Säure Base Paar (FLP).

Nun ist es leicht vorstellbar, dass solche unerwiderte Reaktivität Einfluss auf eingebrachte Moleküle haben kann. So zeigte sich, dass die im Laufe der Untersuchungen immer zahlreicher werdenden FLPs unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage sind, kleine Moleküle mit starken Bindungen wie z.B. Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid metallfrei zu aktivieren, zu binden und in einigen Fällen sogar zu übertragen. Das erste Beispiel hierfür wurde mit der Verbindung **89** bereits eingeführt (Kapitel *1.3.1*).

1.3.3 Beispiele für intermolekulare Frustrierte Lewis Paare

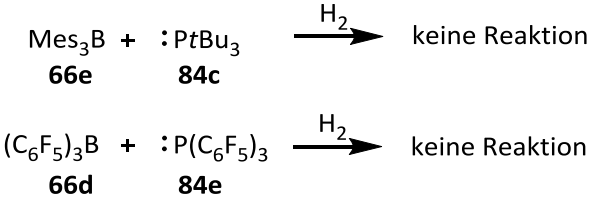
Die modellhaften Vorstellungen bezüglich der frustrierten Lewis Säure Base Paare lassen sich am besten am Beispiel einiger intermolekularer Phosphan Boran Paare verdeutlichen.

Stephan *et al.* konnten kurz nach der Entdeckung des ersten FLPs **89** zeigen, dass Mischungen aus Phosphanen **84** und dem elektronenarmen Boran **66d** in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch am Phosphan **84** in der Lage sind, irreversibel H_2 heterolytisch zu spalten (Schema 37).[63]



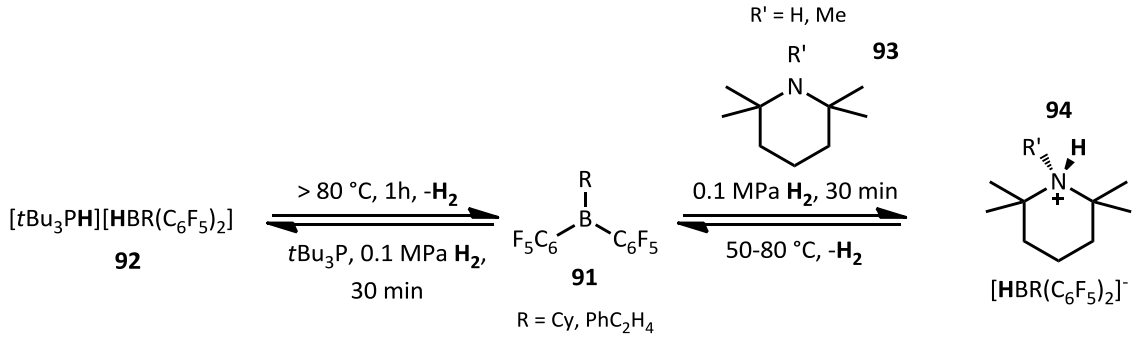
Schema 37. Erste intermolekulare FLPs sowie Untersuchungen zu deren Reaktivität.

Umsetzungen des Borans **66d** mit sterisch wenig gehindertem PMe_3 **84b** oder PPh_3 **84a** ergeben klassische Lewis Säure Base Addukte. Mischungen mit den sterisch anspruchsvolleren Phosphanen P*t*Bu_3 **84c** oder $PMes_3$ **84d** sind in der Lage, H_2 heterolytisch zu spalten. Erstmals zeigte sich hier auch, dass für erfolgreiche Wasserstoffaktivierung ein gewisses Maß an Lewis Acidität bzw. Basizität der Komponenten erhalten bleiben muss. In diesem Zuge wurde auch darauf aufmerksam gemacht, dass Mischungen aus dem elektronenreicheren, weniger aciden Boran $BMes_3$ **66e** und P*t*Bu_3 **84c** sowie auch Mischungen mit dem weniger basischen Phosphan $P(C_6F_5)_3$ **84e** und $B(C_6F_5)_3$ **66d** zwar FLPs bilden, diese allerdings nicht zur H_2 Aktivierung in der Lage sind (Schema 38).



Schema 38. Für die H_2 Aktivierung nicht ausreichende Acidität / Basizität in FLPs.

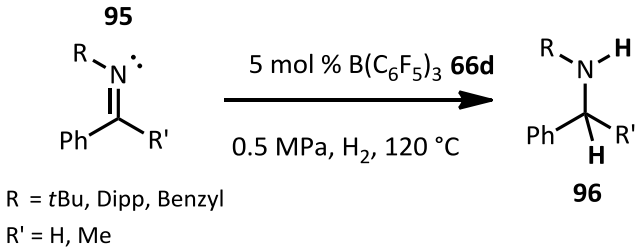
Berke und Mitarbeiter konnten die Lewis Acidität der Lewis Säure durch Ersetzen eines der C_6F_5 Reste durch elektronenreichere Substituenten absenken, sodass dennoch die gewünschte Reaktivität und Reversibilität erhalten blieben (Schema 39).[64]



Schema 39. Reversible H_2 Aktivierung von FLPs unter Einsatz schwächer Lewis acider Borane 91.

Geringe aber dennoch ausreichende Acidität der Lewis Säure wurde hier als Hauptkriterium für die reversible Wasserstoffaktivierung durch intermolekulare FLPs ausgemacht, wohingegen der Natur der Lewis Basen diesbezüglich weniger Effekt zugesprochen wurde. Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit klar, dass die Wahl der Lewis Base in FLPs nicht auf Phosphane beschränkt ist. Auch Amine können diesen Part übernehmen.

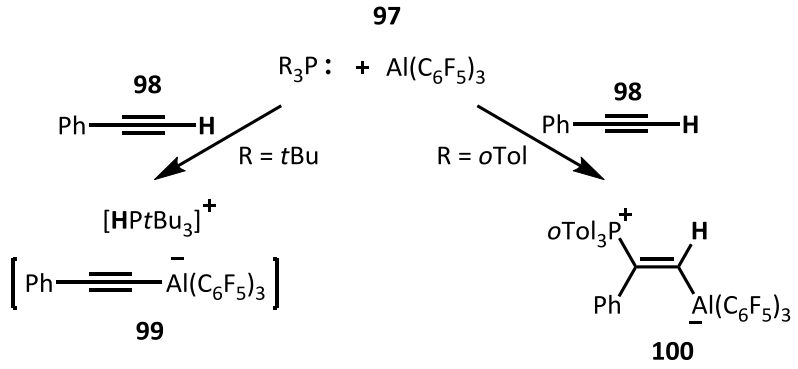
Nicht nur die Aktivierung von Wasserstoff sondern auch dessen Übertragung auf Substrate ist von großem Interesse. 2008 publizierten Stephan und Mitarbeiter Reaktionen, in denen selbst katalytische Mengen $B(C_6F_5)_3$, **66d**, die Lewis Basen (Imine **95**) vollständig hydrieren können (Schema 40).[65]



Schema 40. Katalytische Olefinhydrierung mit Boranen wie 66d.

Das Konzept der FLPs wurde durch Stephan und Mitarbeiter 2009 auf – den Boranen isolobale – Alane, R_3Al, als Lewis Säuren ausgeweitet. So wurde berichtet, dass intermolekulare Alan / Phosphan Paare **97** terminale Alkine **98** über zwei verschiedene

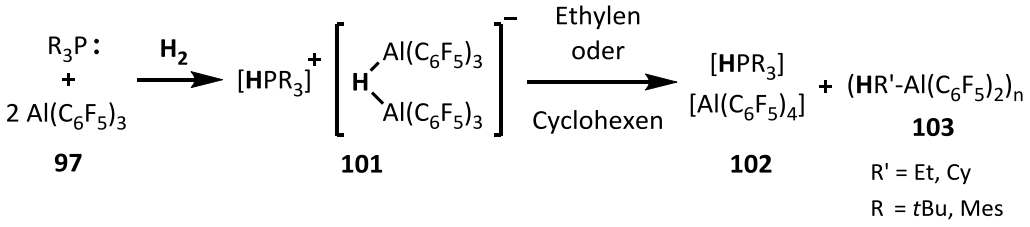
Reaktionspfade (in Abhängigkeit vom Phosphan **84**) aktivieren können (Schema 41).[66] Die gleiche Reaktivität wurde im selben Atemzug für die entsprechenden Boran / Phosphan Paare berichtet.[66]



Schema 41. Aktivierung von Phenylacetylen durch intermolekulare Alan / Phosphan Paare 97.

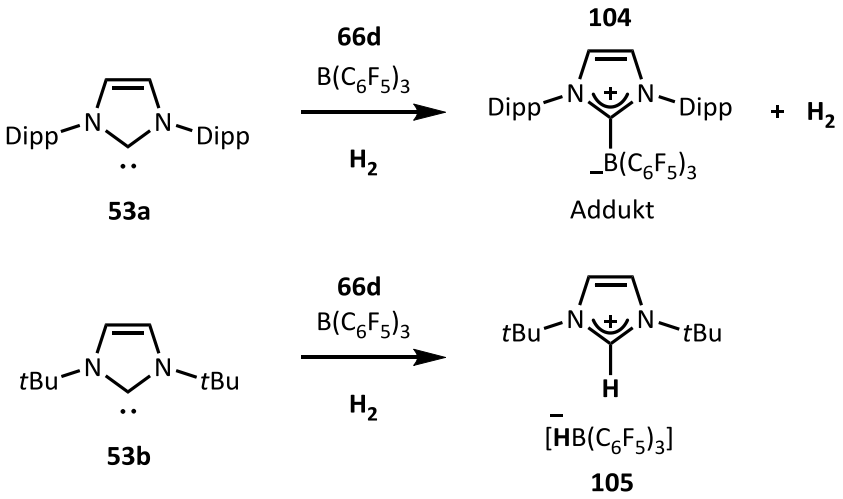
Dabei kam es in Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphan PR_3, **84**, entweder zur Protonierung des Phosphans und Übertragung des Acetylids auf das Aluminium, oder zur Insertion des Alkins in den P-Al Zwischenraum.

Es konnte im Folgenden durch Stephan und Mitarbeiter gezeigt werden, dass auch Aluminium / Phosphan Paare **97** zur Wasserstoffaktivierung in der Lage sind. Der durch diese FLPs **97** aktivierte Wasserstoff kann ebenfalls auf Olefine übertragen werden (Schema 42).[67]



Schema 42. Hydrierung von Olefinen durch Al/P FLPs 97.

Die Gruppen um Tamm und Stephan zeigten im Jahre 2008 fast zeitgleich, dass statt der üblichen Stickstoff- oder Phosphor Basen auch *N*-heterocyclische Carbene wie **53** in der H_2 Aktivierung durch FLPs Anwendung finden können (Schema 43).[68, 69]

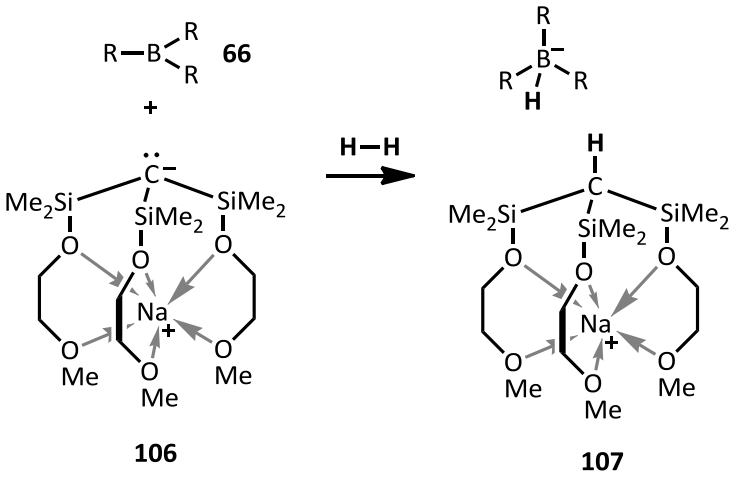


Schema 43. Anwendung von *N*-heterocyclischen Carbenen wie 53a und 53b in der FLP Chemie.

Klankermeyer *et al.* konnten 2010 bzw. 2012 durch den Einsatz chiraler Borane als Säuren in FLPs hohe Enantioselektivitäten in der Hydrierung von Campher-Derivaten oder der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen hervorrufen.[70, 71] Darüber hinaus sind ebenfalls hochselektive Hydrierungen von polycyclischen Aromaten (wie z.B. Anthracen)[72] oder *N*-Heterocyclen[73] mit Hilfe intermolekularer FLPs durch Stephan und Mitarbeiter beschrieben worden.

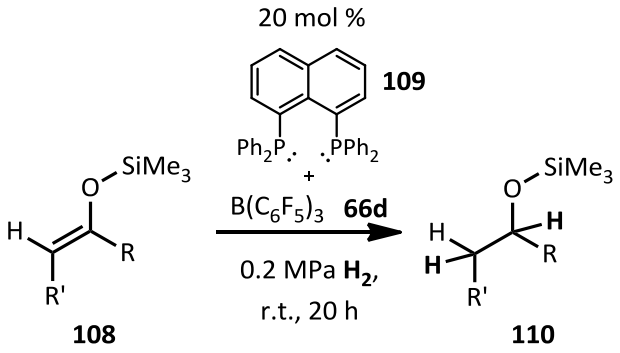
Einen etwas ungewöhnlichen Ansatz verfolgen aktuell Alcarazo *et al*. Sie begannen, die Komponenten ihre Lewis Paare auf reine kohlenstoffbasierte Reaktionszentren zu reduzieren. Als Lewis Säuren dienen hier Fluorenyl substituierte Allene oder Fullerene. Als Lewis Basen kommen auch hier *N*-heterocyclische Carbene zum Einsatz. Bisher konnte in diesem Zusammenhang lediglich „milde Frustration“ (Spaltung von S-S Bindungen in Disulfiden sowie Hydrierungen von Allenen und Alkenen unter 6 MPa H_2 Druck) beobachtet werden.[74-77]

Im Zusammenhang mit kohlenstoffbasierten frustrierten Lewis Paaren wurde durch Krempner und Mitarbeiter ein zwitterionisches Carbanion **106** erfolgreich als Lewis Base neben verschiedenen Boranen in der H_2 Aktivierung durch FLPs angewandt (Schema 44).[78]



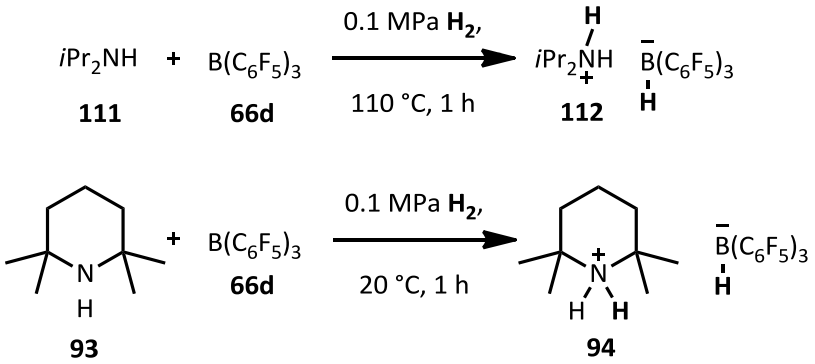
Schema 44. Ein zwitterionisches Carbanion 106 als Lewis Base in FLPs.

Selbst unter Beteiligung von sterisch nicht übermäßig anspruchsvollem 1,8-Bisphosphinonaphthalin **109** als Base in FLPs lassen sich katalytisch Silylenolether **108** mit H_2 hydrieren (Schema 45) wie Erker und Mitarbeiter zeigen konnten.[79]



Schema 45. Hydrierung von Silylenolethern 108 katalysiert durch das Lewis Paar 66d/109.

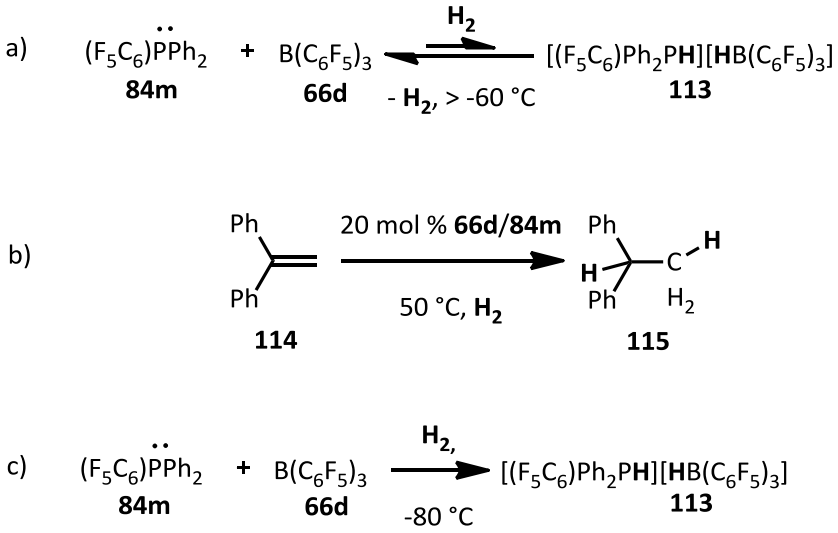
Ein weiteres Beispiel dafür, dass Carbene und Phosphane nicht die einzigen in FLPs einsetzbaren Basen sind, sondern dass auch Amine diese Aufgabe übernehmen können, konnten Rieger und Mitarbeiter durch die in Schema 46 gezeigten Reaktionen nachweisen.[80]



Schema 46. H_2 Aktivierung durch intermolekulare Lewis Paare auf Basis von Aminen.

Erstaunlicherweise genügt der sterische Anspruch des Di*iso*propylamins **111** um in Kombination mit dem Boran **66d** Wasserstoff zu spalten. Allerdings scheint dieses System einen Grenzfall für Frustration darzustellen, da keine vollständige Umwandlung nach **112** und bei tieferen Temperaturen sogar keinerlei Umsatz zu beobachten war.

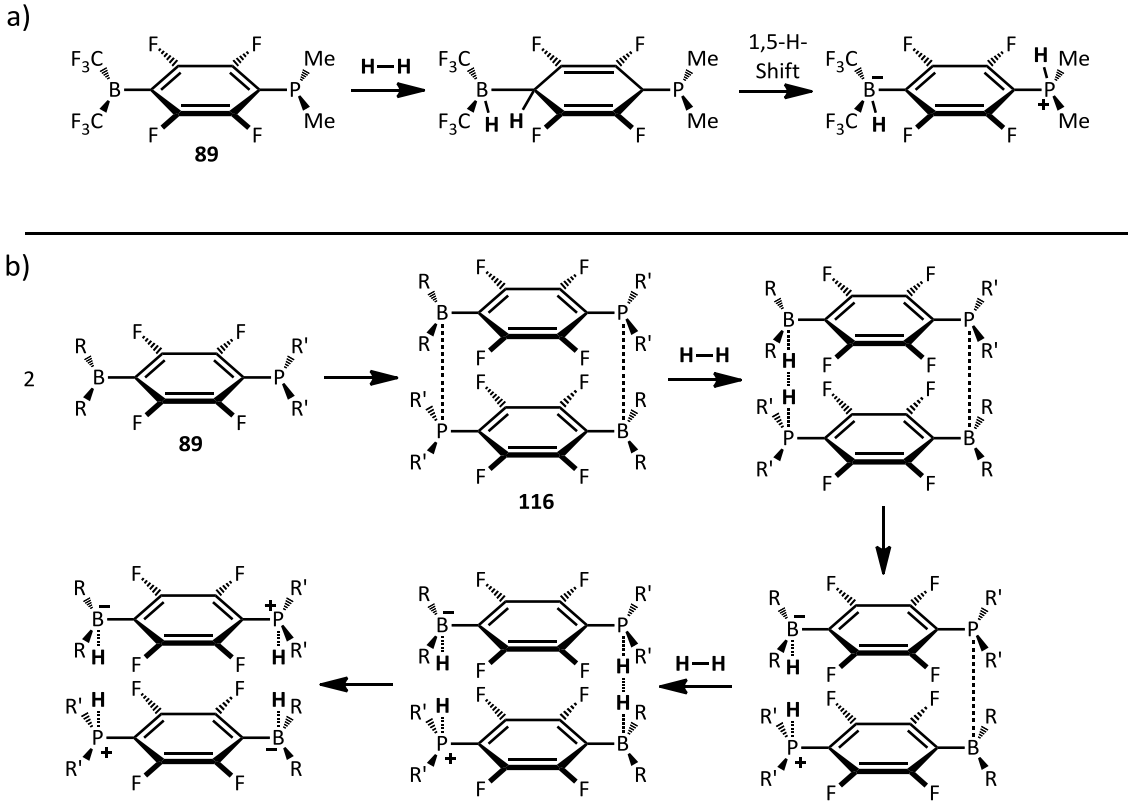
Über den Grenzbereich der Nucleophilie von Basen in FLPs berichteten erst kürzlich Paradies und Mitarbeiter.[81] Unter normalen Bedingungen zeigt ein Lewis Paar aus dem Boran $B(C_6F_5)_3$, **66d**, und dem elektronenarmen Phosphan $PPh_2(C_6F_5)$ **84m** keinerlei Hinweise auf eine erfolgte H_2 Spaltung (Schema 47a). In Anwesenheit eines Olefins **114** konnte jedoch eine vollständige Hydrierung der Doppelbindung nachgewiesen werden (Schema 47b). Erklärt werden diese Beobachtungen mit der sehr geringen Temperatur, bei der die Rückreaktion des H_2-beladenen FLPs **113** zu den Einzelkomponenten scheinbar stattfindet. Das beladene FLP **113** kann also in Gegenwart einer ungesättigten Verbindung seine H_2-Fracht übertragen und kann so indirekt nachgewiesen werden. Für den direkten Nachweis der Fähigkeit zur Wasserstoffspaltung durch das FLP **66d**/**84m** wurde der Versuch zur H_2 Aktivierung bei tiefen Temperaturen wiederholt und dabei eine quantitative Umsetzung zum Wasserstoffaktivierungsprodukt **113** gefunden (Schema 47c).



Schema 47. H_2 Aktivierung und Olefinhydrierung an FLPs mit elektronenarmen Phosphanen wie z.B. 84m.[81]

1.3.4 Beispiele für intramolekulare Frustrierte Lewis Paare

Bei dem allerersten, von Stephan *et al.* vorgestellten FLP **89** handelt es sich um ein intramolekular über einen Arylring verbrücktes Phosphan Boran Paar (Kapitel *1.3.1*).[58] Hierbei ist allerdings nicht vollständig geklärt, ob die Wasserstoffaktivierung des FLPs innerhalb eines Moleküls (Schema 48a) oder durch Interaktion zweier Moleküle (Schema 48b) abläuft.[82]

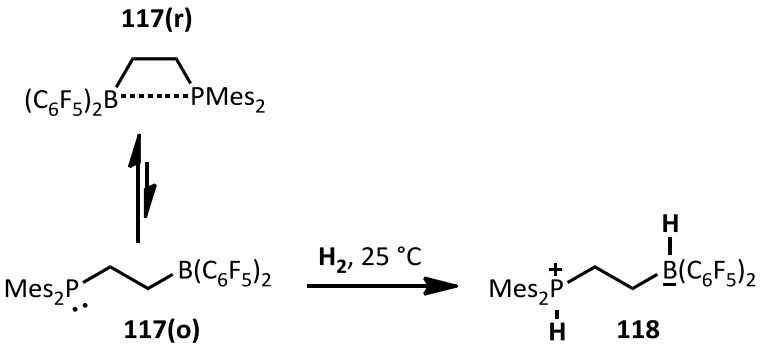


Schema 48. Zwei konträre Modelle zur H_2 Aktivierung an phenylidenverbrückten Phosphan Boran Paaren. a) monomolekularer Mechanismus am vereinfachten System unter Involvierung eines 1,5-H Shifts (Sunoj);[83] b) bimolekularer Mechanismus unter Auswirkung von Dispersionswechselwirkungen und zweifacher H_2 Aktivierung.[82]

Quantenmechanische Untersuchungen an einem Modellsystem durch Sunoj und Mitarbeiter (Schema 48a) gehen davon aus, dass das Phosphan Boran **89** den Wasserstoff zunächst an die C-B Bindung addiert.[83] Unter Rearomatisierung kommt es dann zu einer 1,5-Protonenwanderung. Dieses Modell arbeitet allerdings mit deutlich verringertem sterischen Anspruch der Substituenten und ist deshalb vermutlich nur schwer mit der Realität in Einklang zu bringen. Des Weiteren wurden durch Li und

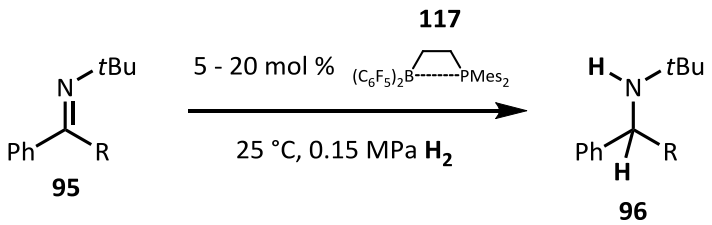
Mitarbeiter (Schema 48b) ähnliche quantenmechanische Untersuchungen am realen System durchgeführt.[82] Sie kamen im Rahmen von solvenskorrigierten Rechnungen zu dem Schluss, dass hier ein konzertierter bimolekularer Mechanismus vorliegen muss. Zunächst bildet sich dabei ein dimerer Komplex **116** aus, der im Folgenden in zwei Schritten zwei Moleküle Wasserstoff spalten kann.

Lewis Säure und Base Zentren in FLPs lassen sich allerdings nicht nur über Phenyleneinheiten, sondern auch über Alkylidenbrücken miteinander verknüpfen.
In dem von Erker und Mitarbeitern 2007 vorgestellten Phosphan Boran Paar **117** sind die Lewis Zentren zwar einerseits über eine C_2-Alkylidenbrücke verknüpft, die sperrigen Reste schränken jedoch eine Adduktbildung ein (Schema 49).[84]



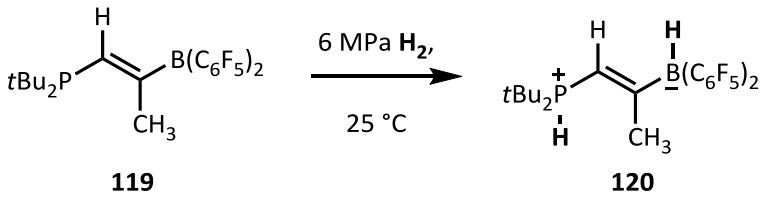
Schema 49. Intramolekulares B/P FLP 117 publiziert von Erker und Mitarbeitern.[84]

Der geschlossene, koordinierte Ring **117(r)** steht im Gleichgewicht mit der offenkettigen Form **117(o)**. Diese Form **117(o)** wird für die beobachtete Reaktivität verantwortlich gemacht, liegt aber laut quantenchemischen Rechnungen nur in geringen Mengen vor. Eine metallfreie, vollständige Wasserstoffaktivierung zum Zwitterion **118** ist aber dennoch möglich.
Das FLP **117** konnte in Erweiterung zur einfachen Spaltung von H_2 auch erfolgreich in der katalytischen Hydrierung von Iminen **95** eingesetzt werden (Schema 50).[85]



Schema 50. Katalytische Imin Hydrierung vermittelt durch das FLP 117.[85]

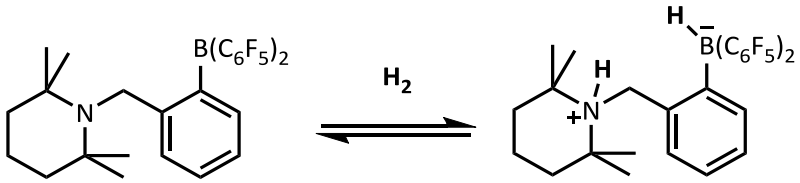
Auch das Alkenylen verbrückte Phosphan Boran Paar **119** ist zur H_2 Aktivierung in der Lage. Hier besteht im Gegensatz zum FLP **117** die Möglichkeit einer geschlossenen Form nicht, da durch die Doppelbindung keine freie Drehbarkeit um die C-C Achse gegeben ist. Allerdings sind bei diesem System enorme 6 MPa H_2 Druck vonnöten (Schema 51).[85]



119 **120**

Schema 51. H_2 Aktivierung am Alkenyl verbrückten P/B FLP 119.

Auch intramolekular verbrückte Amin Boran Paare wie z.B. **121** konnten erfolgreich in der metallfreien Wasserstoffaktivierung eingesetzt werden (Schema 52).[86, 87] Die Aktivierung läuft in dem in Schema 52 gezeigten Falle sogar reversibel ab, d.h. beim Erhitzen des Ammoniumborats **122** wird H_2 wieder freigesetzt.

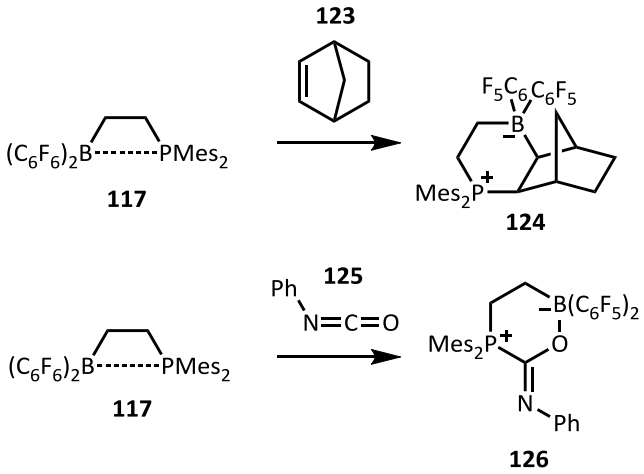


121 **122**

Schema 52. Reversible H_2 Aktivierung durch das B/N FLP 121.

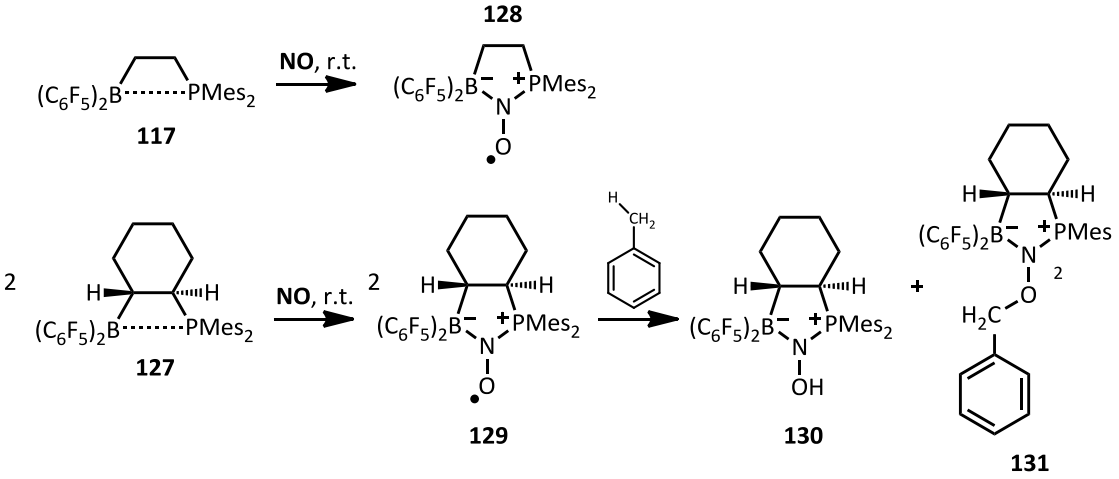
Auch für dieses FLP **121** sind katalytische Hydrierungen von Iminen analog zu Schema 50 möglich.[86, 87]

Intramolekular verbrückte FLPs wie **117** sind abseits der Wasserstoffaktivierung auch zu Reaktionen mit Alkenen oder Isocyanaten in der Lage.[88] Ein kurzer Überblick über diese Reaktionen findet sich in Schema 53.



Schema 53. Reaktionen des intramolekularen FLPs 117 mit Alkenen wie 123 und Isocyanaten wie 125.[88]

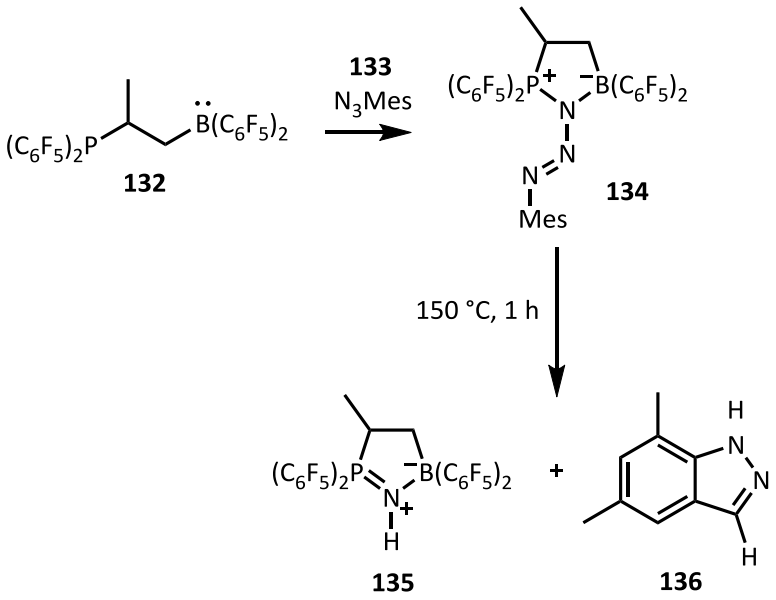
Eine Fixierung von NO zwischen den Lewis Zentren ist mit dem FLP **117** oder dem vergleichbaren System **127** realisierbar (Schema 54).[89, 90]



Schema 54. NO Fixierung durch die intramolekular verbrückten FLPs 117 bzw. 127.[89, 90]

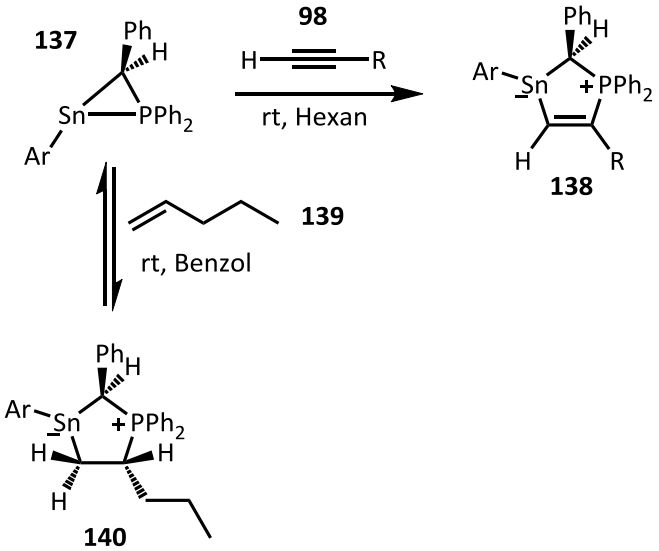
Als Reaktionsprodukte resultieren jeweils die persistenten N-O Radikale **128** bzw. **129**. Im Falle des FLPs **127** lässt sich das Radikal sogar durch Zusetzen von z.B. Toluol weiter zu Produkten wie **131** substituieren (Schema 54).

Beachtlich ist auch die ungewöhnliche, der Staudinger Reaktion ähnliche Reaktion des Phosphan Boran Paars **132** mit Mesitylazid **133** (Schema 55).[91] Das Produkt der Reaktion **134** zersetzt sich beim Erhitzen zur Spezies **135**. Das Indazol **136** ist hierbei einziges Nebenprodukt, kann aber leicht aus dem Gemisch entfernt werden.



Schema 55. Ungewöhnliche Variante der Staudinger Reaktion zwischen FLP 132 und dem Azid 133.[91]

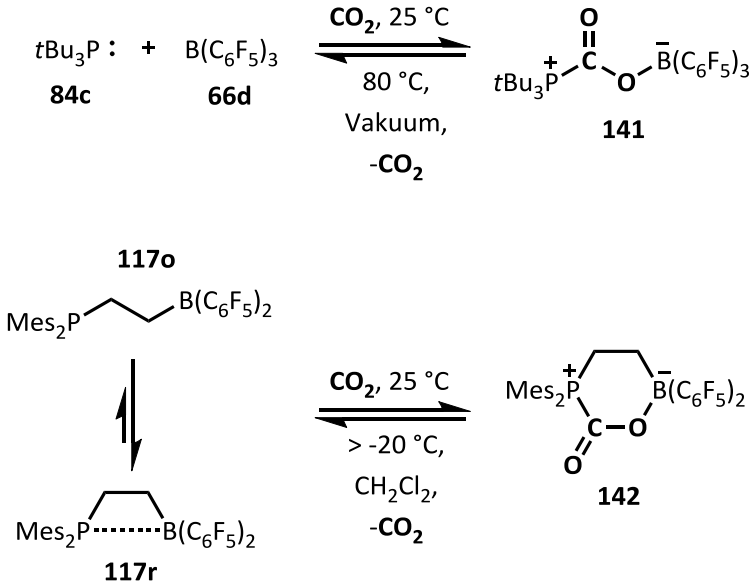
Ein etwas anderes, intramolekular verbrücktes FLP verbirgt sich hinter dem Phosphan stabilisierten Stannylen Paar **137**, dessen Synthese und Reaktivität gegenüber Alkenen und Alkinen 2013 von Wesemann und Mitarbeitern vorgestellt wurden (Schema 56).[92]



Schema 56. Reaktion des Sn/P FLPs 137 gegenüber Alkenen 139 und Alkinen 98.[92]

1.3.5 CO_2 Aktivierung mit Lewis Säure Base Paaren

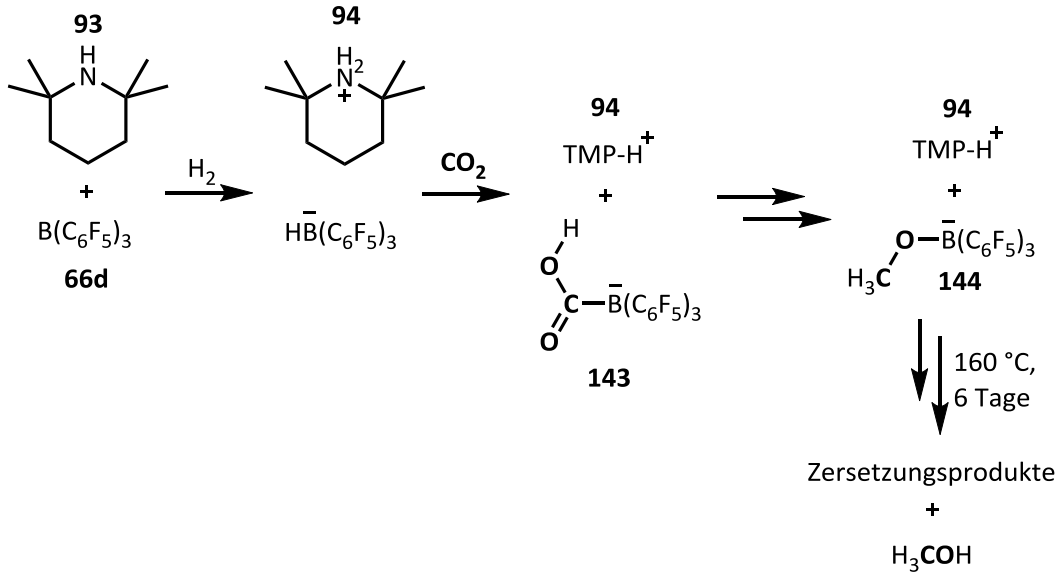
Neben den Reaktionen mit Wasserstoff sind FLPs auch in der Lage, mit Kohlenstoffdioxid zu reagieren. Dies konnten die Arbeitsgruppen um Stephan und Erker erstmals im Jahre 2009 sowohl am Beispiel intermolekularer (**66d**/**84c**) als auch intramolekularer (**117**) Lewis Paare zeigen (Schema 57).[93]



Schema 57. CO_2 Fixierung durch die intra- und intermolekularen FLPs 66d/84c bzw. 117.[93]

Die Fixierung des CO_2 zwischen Lewis Säure und Lewis Base in beiden Beispielen verläuft reversibel. Durch Erhitzen, Anlegen von Vakuum bzw. Wechsel des Lösungsmittels lässt sich das CO_2 aus der Fixierung lösen.

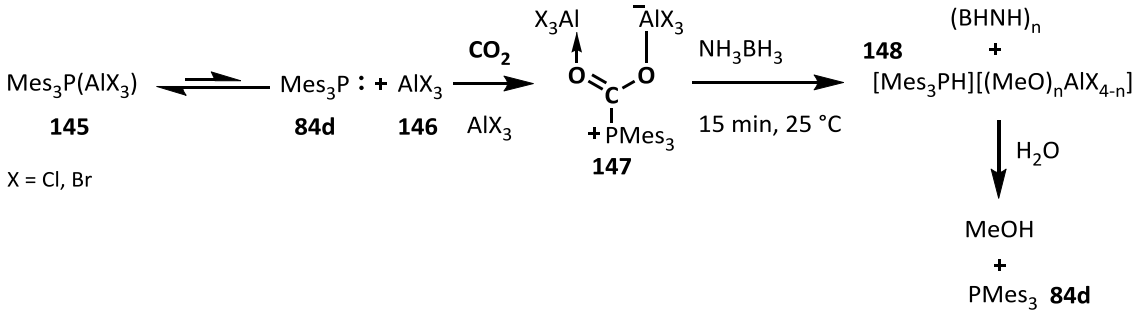
O'Hare und Mitarbeiter konnten bereits ein Jahr später die Insertion von CO_2 in die B-H Bindung eines mit H_2 beladenen FLPs **94** und die anschließende Weiterreaktion zu Methanol über viele Zwischenstufen präsentieren (Schema 58).[94]



Schema 58. Reaktion des mit Wasserstoff beladenen FLPs 94 mit CO_2 und die Weiterreaktion zum Methanol.[94]

Die Reduktion nach diesem Schema erforderte allerdings recht zwingende Reaktionsbedingungen (160 °C, 6 Tage).

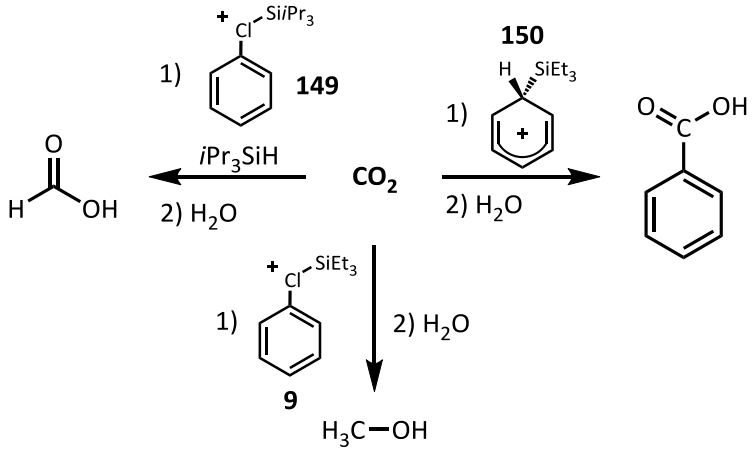
Kurze Zeit später präsentierten Stephan und sein Mitarbeiter eine deutlich mildere Möglichkeit, eine ähnliche Reduktion von CO_2 zu Methanol mittels Aluminium basierter FLPs zu realisieren (Schema 59).[95]



Schema 59. CO_2 Reduktion zu Methanol mit Aluminium basierten FLPs.

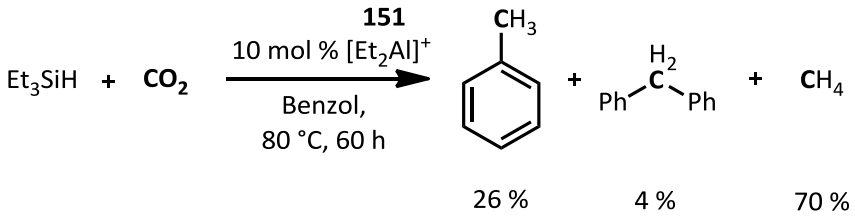
Ein Lewis Paar aus Mes_3P **84d** und AlX_3 **146** (X = Cl, Br) kann CO_2 unter Bildung der Alumo-Acylphosphoniumsalze **147** aufnehmen. Zugabe von Aminboran liefert in wenigen Minuten das Salz **148**, welches unter Hydrolyse in freies Phosphan und Methanol zerfällt.

Die Silylkationen vermittelte Aktivierung und anschließende Reduktion von CO_2 zu Carbonsäuren und Methanol wurde erst kürzlich durch den Arbeitskreis Müller vorgestellt.[96] Die enorme Elektrophilie der Silylareniumionen **3** bzw. der Silylchloroniumionen **9** und **149** sorgt zunächst für die Aktivierung des CO_2s. Anschließende wässrige Aufarbeitung führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und dem sterischen Anspruch der eingesetzten Silane zu Benzoesäure, Ameisensäure oder zu Methanol (Schema 60).



Schema 60. Silylkationen vermittelte Umwandlung von CO_2 in Benzoesäure, Ameisensäure bzw. Methanol.[96]

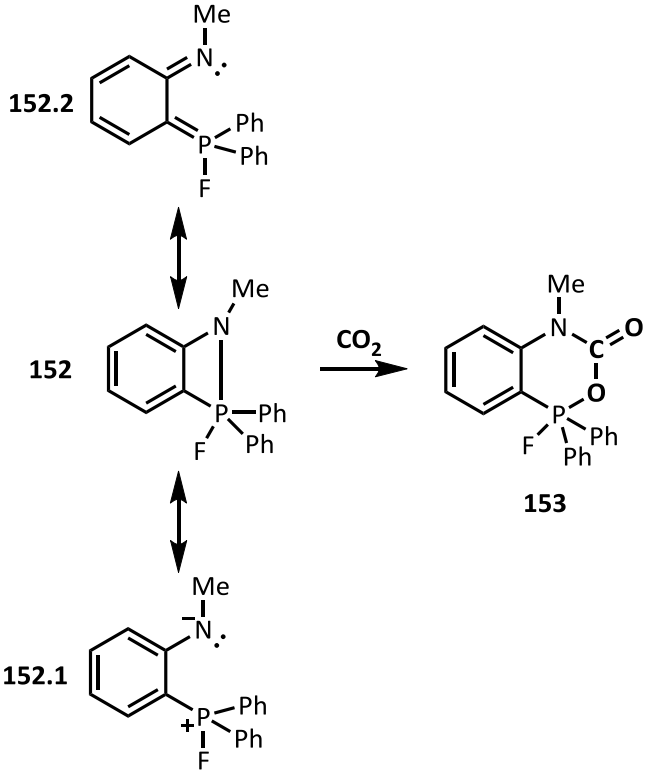
In einer anderen Arbeit wurde selbst eine Lewis Säure katalysierte Reduktion von CO_2 durch Silane hin zu Methan beschrieben. Dazu setzten Wehmschulte und Mitarbeiter Benzollösungen des Aluminiumkationensalzes $[Et_2Al][CB_{11}H_6I_6]$ (10 %) und einem Silan (z.B. Et_3SiH) einem Überschuss an CO_2 aus und beobachteten neben der Bildung von Toluol und Diphenylmethan auch eine große Menge gebildeten Methans (Schema 61).[97]



Schema 61. Katalytische Reduktion von CO_2 zu Methan durch Aluminiumkationen 151.

Dabei ist anzunehmen, dass intermediär aus dem Silan und dem Aluminium Kation **151** Silylkationen gebildet werden, die die Reaktion ermöglichen.

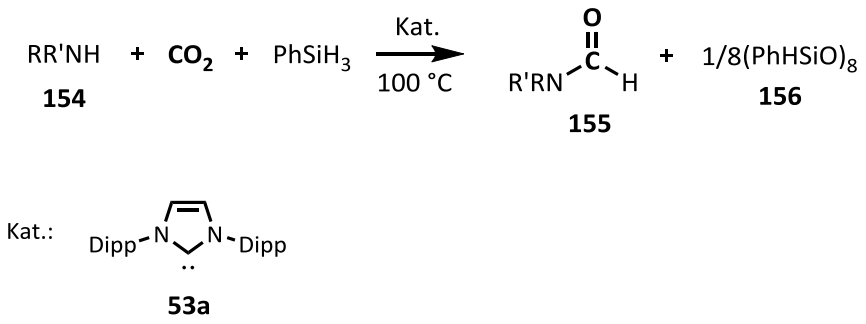
Spannend sind die Lewis Säure Base Eigenschaften von Amidophosphoranen **152**, in denen der Phosphor als Lewis Säure fungieren kann.[98] Solche P/N Systeme **152** können ebenso wie die oben beschriebenen P/B Systeme **117** von Erker *et al.* CO_2 fixieren (Schema 62).



Schema 62. Phosphor fungiert als Lewis Säure in der CO_2 Fixierung durch Amidophosphorane 152.[98]

Durch seine relative Elektronenarmut verglichen mit dem Stickstoffzentrum kann das Phosphonium Kation **152.1** hier als Akzeptor agieren und stellt so die Analogie zu klassischen FLP Systemen her.

Eine andere Nutzung von CO_2 wurde in der katalytischen Formylierung von Aminen 2012 durch Cantat *et al.* vorgestellt.[99] Unter Beteiligung eines Silans (z.B. Phenylsilan) sowie mit *N*-heterocyclischen Carbenen als Katalysator kann eine Vielzahl an Aminen in hohen Ausbeuten formyliert werden (Schema 63).

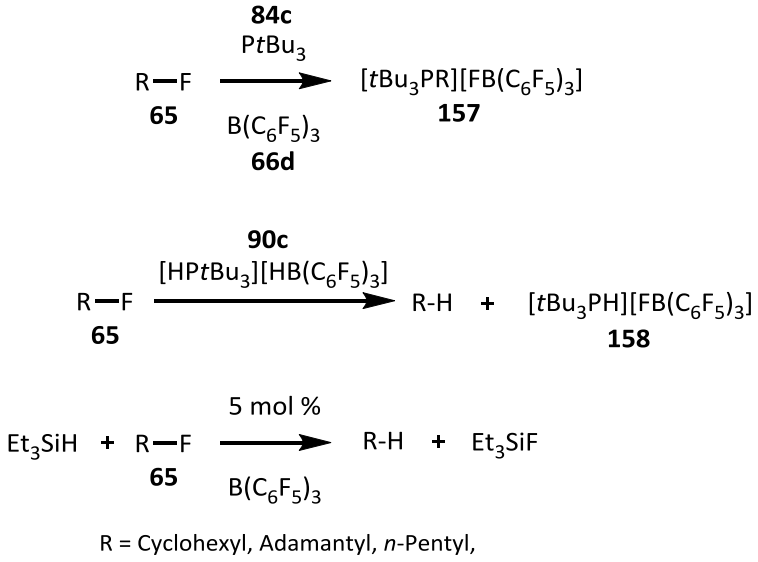


Schema 63. NHC katalysierte Formylierung von sekundären Aminen 154.[99]

Als Nebenprodukt resultiert das cyclische Siloxan **156**.

1.3.6 C-F Bindungsaktivierung mit Frustrierten Lewis Paaren

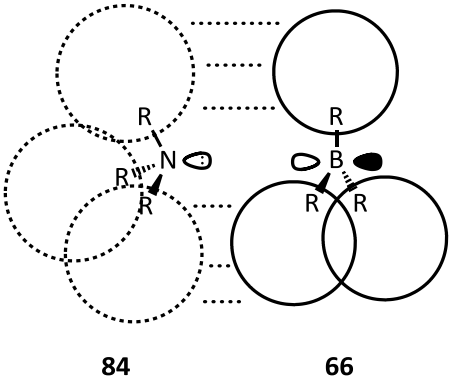
Zur C-F Bindungsaktivierung mit frustrierten Lewis Paaren existieren nicht viele Arbeiten. Stephan und Caputo konnten 2012 zeigen, dass intermolekulare FLPs in der Lage sein können, C-F Bindungen stöchiometrisch oder auch katalytisch zu aktivieren.[100] Aus Tri-*t*-butylphosphan **84c** und dem elektronenarmen Boran **66d** generierte FLPs können eine Vielzahl an Fluoralkanen **65** aktivieren (Schema 64). Der Einsatz des mit Wasserstoff beladenen FLPs **90c** führt zur Hydrodefluorierung der Fluoralkane (Schema 64). Wenn statt des Phosphans **84c** eine stöchiometrische Menge Triethylsilan und dazu eine katalytische Menge Boran **66d** eingesetzt werden, kommt es zum H/F Austausch zwischen den Fluoralkanen **65** und dem Silan (Schema 64).



Schema 64. Stöchiometrische und katalytische C-F Aktivierung durch FLPs.[100]

1.3.7 Mechanistische Vorstellungen zur Bindungsaktivierung mit FLPs

Die mechanistischen Zusammenhänge der enormen Reaktivität der FLPs gegenüber kleinen Molekülen lassen sich am besten anhand eines intermolekularen Beispielsystems verdeutlichen. Dazu wird in einem Gedankenexperiment ein sterisch anspruchsvolles, dreifach substituiertes Boran **66** als Lewis Säure mit einem sterisch anspruchsvollen tertiären Phosphan **84** als Lewis Base umgesetzt (Abbildung 2).

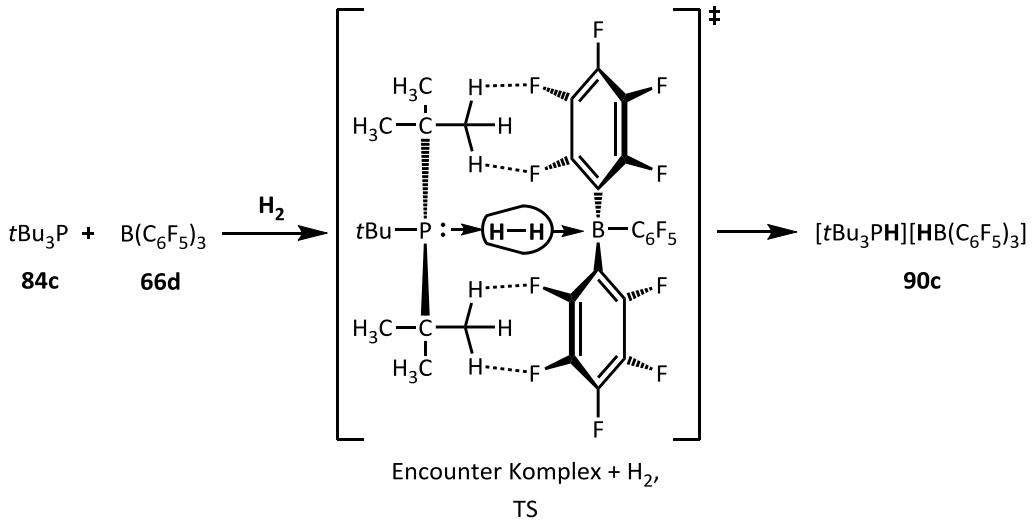


84 **66**

Abbildung 2. Reaktionsraum in einem intermolekularen FLP.

Die großen Reste an den Lewis Zentren verhindern die Bildung eines Lewis Säure Base Adduktes. Das Molekül wird dabei durch Dispersionswechselwirkungen (···) stabilisiert. Der resultierende Reaktionsraum zwischen den nicht neutralisierten Lewis Zentren ist verantwortlich für die große Reaktivität.

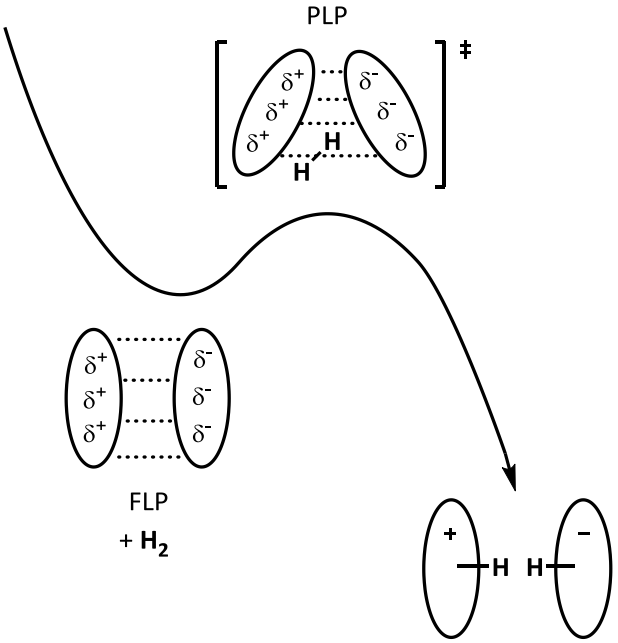
Nach ersten quantenmechanischen Erklärungsversuchen durch Pápai aus dem Jahre 2008 kommt es zwischen Lewis Säure und Base zur Ausbildung eines durch C-H···F Interaktionen und Dispersionswechselwirkungen stabilisierten „Encounter Komplexes“. In der reaktiven Tasche zwischen Lewis Säure und Base kommt es nach diesem Modell zu einer Spaltung des H_2 Moleküls entlang eines linearen Übergangszustandes unter Polarisierung des H_2 Moleküls (Schema 65).[62, 101]



Schema 65. Bildung eines „Encounter Komplexes“ durch (beispielhafte) C-H···F Wechselwirkungen und Spaltung von H_2 über einen linearen Übergangszustand (TS).[62, 101]

Dieser Mechanismus wurde im Folgenden durch Rechnungen von Tamm *et al.* im Zusammenhang mit der H_2 Aktivierung durch Boran / Carben Paare weiter bekräftigt.[68]

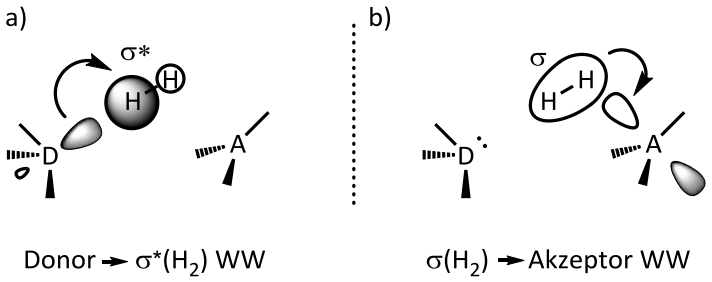
Einen Umschwung erfuhr das mechanistische Konzept durch die Arbeiten der Gruppe von Grimme. Sie nahmen an, dass es aufgrund der beiden isolierten Partialladungen (Pluspol: Lewis Säure; Minuspol: Lewis Base) in solchen FLPs zur Ausbildung eines elektrischen Feldes kommt. Der Wasserstoff dringt in dieses Feld ein, bildet ein „vorbereitetes Lewis Paar“ (PLP), in dem das H_2 Molekül nicht linear sondern gewinkelt zwischen P und B vorliegt (Schema 66).[102, 103]



Schema 66. Ein durch isolierte Dipole induziertes elektrisches Feld ermöglicht die H_2 Aktivierung über ein PLP. Mechanistischer Vorschlag durch Grimme *et al*.[102, 103]

Dieses Feld sei dann im Folgenden in der Lage, die Bindung im Wasserstoffmolekül zu schwächen und so zu aktivieren bzw. zu spalten. Diese Annahmen wurden durch zahlreiche quantenchemische Untersuchungen inkl. abgewinkelter Übergangszustände gestützt.

Nachdem oben genanntes Modell lange Anerkennung fand, lenkte die Gruppe von Papaí im Jahre 2013 die Aufmerksamkeit auf eine andere Betrachtungsweise (Schema 67).[104]



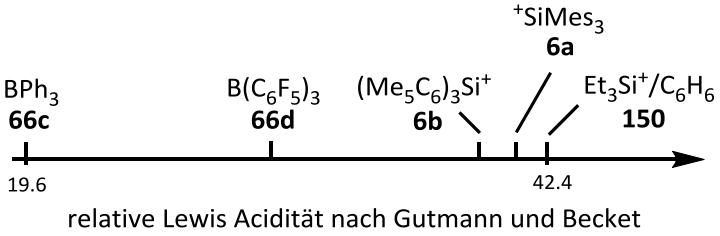
Schema 67. Mechanistischer Vorschlag zur H_2 Aktivierung mit FLPs durch Pápai und Mitarbeiter über konzertierte Orbitalwechselwirkungen.[104]

Dieses neuere Modell geht davon aus, dass die Reaktivität von FLPs auf einem etwas anderen Umstand beruht. Es käme danach zu einer konzertierten Wechselwirkung a)

des freien Elektronenpaares an der Lewis Base mit dem σ* Orbital des zu spaltenden kleinen Moleküls, sowie b) dem σ Orbital des kleinen Moleküls mit dem unbesetzten p Orbital der Lewis Säure (Schema 67). Diese Wechselwirkungen führten zu einer Polarisation und Schwächung der Bindung des kleinen Moleküls und schließlich zu dessen Spaltung. Anerkennung findet dieses Modell vor allem deshalb, weil viele althergebrachte Wasserstoff Aktivierungen – die homolytische H_2 Spaltung am Metall, die heterolytische H_2 Spaltung am Metall, die H_2 Aktivierung durch Singulett Carbene (Bertrand *et al.*)[37] oder die H_2 Aktivierung an Ar-E=E-Ar Verbindungen (E = Ge, Sn; Power *et al.*)[36],[38] – genau auf diesem Wege ablaufen.[104] Dieser Mechanismus erklärt zudem die gewinkelte Geometrie der gefundenen Übergangszustände, wozu das Modell des elektrischen Feldes nicht in der Lage ist.

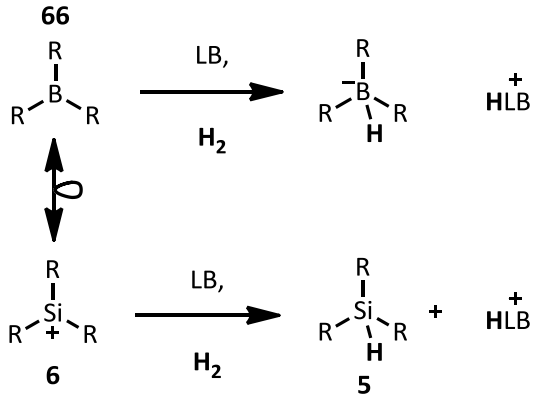
2. Motivation

Die Entdeckung und Etablierung des Konzepts der frustrierten Lewis Säure Base Paare war ein Meilenstein der Anorganischen Chemie. Durch alleinigen Einsatz von übergangsmetallfreien Verbindungen lassen sich beachtliche Reaktionen – wie die Spaltung oder Fixierung von sehr starken Bindungen und Molekülen (H-H, CO_2, C-F, usw.) – realisieren. Einige dieser Systeme können sogar in der katalytischen Hydrierung oder ähnlichen wichtigen Reaktionen eingesetzt werden. Klassischerweise wurden seit der Entwicklung des Konzeptes fast ausschließlich Lewis Paare auf Basis von Boranen oder Alanen als Lewis Säuren eingesetzt.[105] Da die Elektrophilie der eingesetzten Lewis Säure beim Design neuartiger Lewis Paare eine große Rolle spielt,[106] ist es von Interesse das Spektrum solcher Lewis Paare in dieser Hinsicht zu erweitern. Borane wie das häufig verwendete, elektronenarme $B(C_6F_5)_3$ **66d** gelten gemeinhin schon als äußerst elektrophile Verbindungen. Wie in einer Abschlussarbeit aus unserem Arbeitskreis gezeigt werden konnte, sind die zu den Boranen **66** isolobalen Silylkationen **6** allerdings noch einmal deutlich elektrophiler als diese Borane **66** (Schema 68).[107]



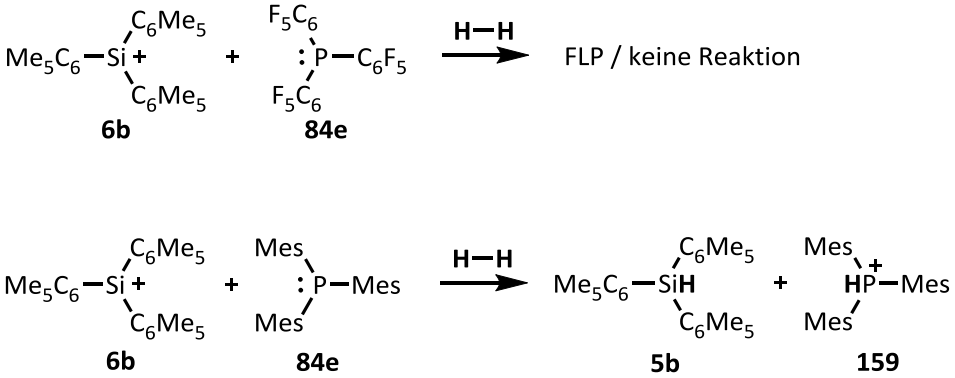
Schema 68. Relative Lewis Aciditäten ausgewählter Borane 66 und Silylkationen 6.[107]

Die Überlegung die sich hier anschließt, ist, ob solche elektrophile Verbindungen ebenfalls als Lewis Säuren in FLPs eingesetzt werden können (Schema 69) und damit unter Umständen sogar das Reaktivitätsspektrum erweitert werden kann.



Schema 69. Isolobalität zwischen Boranen 66 und Silyliumionen 6. LB = Lewisbase.

In früheren Studien aus unserem Arbeitskreis konnte bereits an zwei Beispielen gezeigt werden, dass solche intermolakularen silylkationischen FLPs **6**/**84** synthetisiert und in Abhängigkeit der eingesetzten Base zum Teil erfolgreich in der Wasserstoffaktivierung eingesetzt werden können (Schema 70).[15, 17]

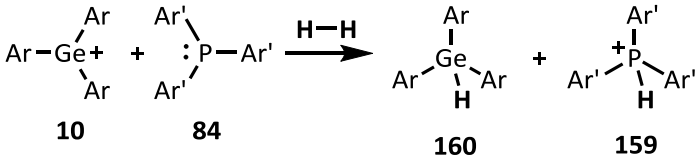


Schema 70. Erste Beispiele für silylkationische frustrierte Lewis Paare und deren Anwendung in der H_2 Aktivierung.

Dabei wurde deutlich, dass das Verhalten der Lewis Paare stark von der Wahl der Lewis Base abhängt. Die genauere Untersuchung der Effekte der Lewis Basen auf Stabilität und Reaktivität der Lewis Paare soll einer der Schwerpunkte dieser Arbeit sein. Des Weiteren soll evaluiert werden, ob durch die Erhöhung der Elektrophilie bzw. durch angepasste Nucleophilie der Komponenten das Reaktivitätsspektrum erweitert werden kann. Im Vordergrund stehen dabei die Aktivierung bzw. Fixierung von Diwasserstoff, Kohlenstoffdioxid, C-F Bindungen sowie Alkinen.

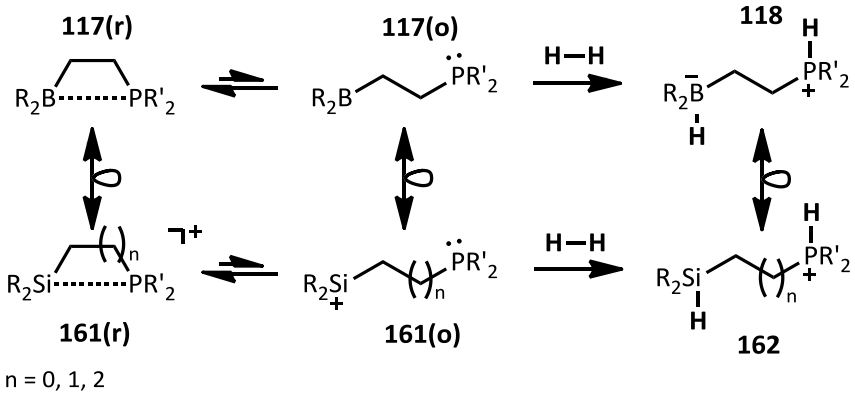
Aufgrund des neuen, einfachen Zugangs zu Triarylgermyliumionen **10**[15, 17] soll ebenfalls untersucht werden, ob sich auch diese Elektrophile zur Nutzung in

frustrierten Lewis Paaren mit entsprechender Reaktivität gegenüber z.B. H_2 eignen (Schema 71).



Schema 71. Mögliche Erweiterung des Konzepts der frustrierten Lewis Paare auf germylkationische Lewis Paare 10/84.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Erweiterung des Konzepts der durch Erker und Mitarbeiter eingeführten alkylidenverbrückten Phosphan Boran Paare **117** auf silylkationische Lewis Paare **161**. Auch hier besteht eine Isolobalbeziehung zwischen Boran und Silylkation.



Schema 72. Isolobalbeziehung zwischen alkylidenverbrückten Phosphan Boran Paaren 117 und ihren analogen silylkationischen Paaren 161.

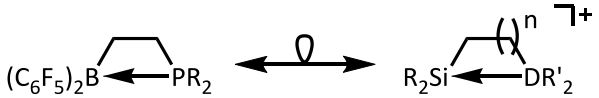
Die Gleichgewichte zwischen offenkettigen und geschlossenen, ringförmigen Formen der B/P Lewis Paare **117** liegen im Allgemeinen auf Seite der geschlossenen Spezies. Allerdings genügen schon geringe Konzentrationen der offenkettigen Form, um Reaktionen gegenüber H_2 oder CO_2 zu ermöglichen.[84] Für die silylkationischen Systeme **161** ist durch die höhere Elektrophilie des Silylkations eine noch einseitigere Lage des Gleichgewichts zu erwarten. Durch sterische und elektronische Einflüsse sowie durch Erhöhung der Ringspannung soll die Lage des Gleichgewichts in solchen Systemen beeinflusst und es sollen damit Reaktionen nach Schema 72 möglich gemacht werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Intramolekular verbrückte silylkationische Lewis Paare

Die intramolekular verbrückten Phosphan Boran Paare **117** wurden durch die Arbeitsgruppe von Erker eingeführt (vgl. Kapitel *1.3.4*).[84] Durch Verknüpfung der Lewis Zentren über eine Alkylidenbrücke werden diese in einen Abstand gebracht, indem Wechselwirkungen zwischen beiden Zentren zunächst einmal möglich sind. Durch hohen sterischen Anspruch der Substituenten werden die Wechselwirkungen zwischen Lewis Säure und Base Zentren soweit eingeschränkt, dass eine Reaktion der Verbindung zu seiner nicht stabilisierten Form leichter möglich wäre. Verbindungen eines solchen Strukturmotivs mit geringem Energieunterschied zwischen koordinierter und freier Form ermöglichen somit zahlreiche Reaktionen mit kleinen Molekülen wie H_2, CO_2 und NO im Sinne frustrierter Lewis Paare.

Eine Erhöhung der Stärke der Lewis Säure in solchen Systemen könnte ihre Reaktivität beeinflussen, ihr muss aber durch geeigneten sterischen Anspruch entgegengewirkt werden. Andernfalls würde eine Erhöhung der Lewis Acidität die Lewis Säure Base Wechselwirkungen bis hin zur Adduktbildung verstärken.
Eine solche Erhöhung der Lewis Acidität lässt sich durch Einbringen eines silylkationischen Zentrums anstelle eines Borans erreichen, da eine Isolobalbeziehung zwischen diesen beiden Strukturmotiven besteht (Schema 73).



117 **161**

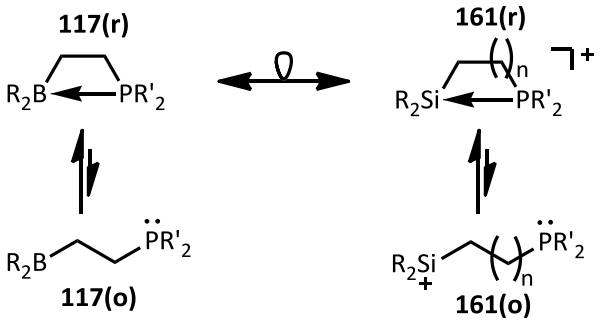
n = 0, 1, 2
D = N, P
R = Alkyl, Aryl
R' = Aryl

Schema 73. Isolobale Beziehung zwischen intramolekular verbrückten silylkationischen Lewispaaren 161 und den verbrückten Phosphan Boran Paaren 117 durch Erker *et al*.[84]

Intramolekular stabilisierte silylkationische Verbindungen **161** dieses Typs sind sehr interessante Strukturmotive und bisher nur in Grundzügen untersucht. Daher ist zunächst ihre Herstellung und Charakterisierung einer der Schwerpunkte dieses Teils der Arbeit. Im übergeordneten Sinne ist auch ihre Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen von Interesse.

Diese stabilisierten Silylkationen **161** sollten zu ähnlichen Reaktionen in der Lage sein wie die Phosphanborane **117**, vorausgesetzt, das Gleichgewicht zwischen koordinierter und offenkettiger Form lässt sich ausreichend stark in Richtung der offenen Form treiben.

Selbst bei massiver Abschirmung der Lewis Zentren liegen die Systeme **117** bei abgestimmter Größe der Substituenten in einem Gleichgewicht mit ihren jeweiligen koordinierten Formen **117(r)** vor (Schema 74), dies wurde für die alkylidenverbrückten Phosphan Boran Paare gezeigt.[93] Die offenen, nicht koordinierten Formen **117(o)** allerdings sind verantwortlich für die Reaktivität solcher Lewis Paare.[93]



R = Alkyl, Aryl
R' = Alkyl, Aryl
n = 0,1,2

Schema 74. Gleichgewicht zwischen offenkettiger und intramolekular stabilisierter Form der isolobalen Verbindungen 117 bzw. 161.

Es gilt sicherlich auch für die silylkationischen Systeme **161**, dass sie überwiegend in einer solchen stabilisierten Form vorliegen dürften. Durch die deutlich höhere Elektrophilie von Silylkationen im Vergleich zu Boranen liegt das für die Reaktivität bedeutende Gleichgewicht im Falle der Kationen **161** vermutlich sogar noch weiter auf der Seite der intramolekular stabilisierten Form **161(r)**.

Um eine Reaktivität der silylkationischen Systeme im Sinne der FLP Chemie zu ermöglichen, müssen die Säure Base Interaktionen wirksam geschwächt werden. Die Lage des Gleichgewichts (Schema 74) wird dadurch beeinflusst und es wird die Reaktivität der Lewis Paare erhöht. Für diese Art der Änderungen an den Systemen **161** stehen folgende Stellschrauben zur Verfügung:

a) der sterische Anspruch der Reste an Lewis Säure sowie an Lewis Base

b) die elektronische Situation an Donor oder Akzeptor durch elektronenreiche oder elektronenarme Substituenten

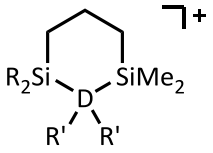
c) die Lewis Acidität bzw. Basizität der reaktiven Zentren durch z.B. Variation der verwendeten Elemente

d) die Ringspannung durch Variation der Länge der verbrückenden Alkylidenkette.

In den folgenden Kapiteln sollen die Untersuchungen zur Synthese und Untersuchung bereits bekannter sowie neuer intramolekular stabilisierter Silylkationen **161** beschrieben werden. Dabei wird ein Fokus auf den Einflüssen der oben genannten Faktoren auf das Verhalten und die Reaktivität dieser intramolekular stabilisierten Silylkationen liegen.

3.1.1 Untersuchungen zur Reaktivität intramolekular stabilisierter Silylkationen

Eingehend untersuchte Beispiele für intramolekular stabilisierte Silylkationen stammen aus unserem Arbeitskreis. Herstellung und Charakterisierung donorstabilisierter Silylkationen des Typs **19** waren über Jahre Gegenstand intensiver Forschung.[24, 108-110]



19

R = Me, *i*Pr
R' = Aryl, Alkyl
D = N, P, As, Sb

Die Analogie zu den alkylidenverbrückten Lewis Säure Base Paaren **117** liegt nahe. Auch hier existieren formal ein Donor (D) und ein Akzeptor (R_2Si^+) nebeneinander in einem Molekül.

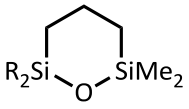
Auf Donorseite wurden im Verlauf der Untersuchungen verschiedene Elemente der Gruppe 15 (D = N, P, As, Sb), auf Akzeptorseite durchweg silylkationische Motive eingesetzt. Dabei wurde hinsichtlich der Substituenten ein variantenreiches Substitutionsmuster untersucht. Es kamen dabei verschiedene Alkylreste am Siliciumatom (R = Me, *i*Pr) sowie eine Vielfalt an Resten an den Pnictogenatomen (R‘ = Aryl, Alkyl) zum Einsatz.

Zusätzlich zur Synthese und Charakterisierung dieser Silylkationen **19** wurden auch erste Reaktivitätsstudien der Kationen gegenüber kleinen Molekülen wie z.B. Wasserstoff unternommen. Allerdings war im Rahmen dieser Untersuchungen diese Verbindungsklasse in den hergestellten Substitutionsmustern in keinem Falle in der Lage, kleine Moleküle – insbesondere Wasserstoff – zu aktivieren (Schema 75). Auch der Einsatz von sperrigen Resten hatte diesbezüglich keine entscheidenden Auswirkungen.

Die Hauptursache für dieses Verhalten waren scheinbar immer die zu stark ausgeprägten Donor-Akzeptor Wechselwirkungen zwischen dem Donor D und den Siliciumatomen. Diese Vermutung wurde anhand der Daten (Bindungslängen und –winkel) einer Molekülstruktur aus einer Einkristallstrukturanalyse bekräftigt.[24] Das

Kation **19a** (R = Me, D = P, R‘ = Ph) verfügt darin über eine hohe Symmetrie bezüglich der Si-P-Si Einheit sowie zwei tetraedrisch koordinierte Siliciumatome. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass der Oniumionencharakter bei diesen Verbindungen überwiegt.

Zudem fiel bei Betrachtung der früheren Ergebnisse auf, dass die gewählten relativ milden Bedingungen zur Wasserstoffaktivierung (Durchleiten des Gases durch die Lösungen der Kationen bei Raumtemperatur über 24 h, 0.1 MPa) immer nur zu ausgeprägten Zersetzungserscheinungen der Kationen (unter anderem unter Ausbildung von Siloxanen **163**), nicht jedoch zu den gewünschten Aktivierungsprodukten führten.[108]



163

Die Existenz solcher Spezies spricht für das Eindringen von größeren Mengen Feuchtigkeit bzw. Luftsauerstoff in das Reaktionsgemisch.

Die hier vorliegende Arbeit setzt an diesem Punkt an. Es wurde aufgrund dessen eine modifizierte Apparatur zur Begasung mit Wasserstoff entwickelt, die das Eindringen von Sauerstoff oder Wasser in das Reaktionsgemisch ausschließt.

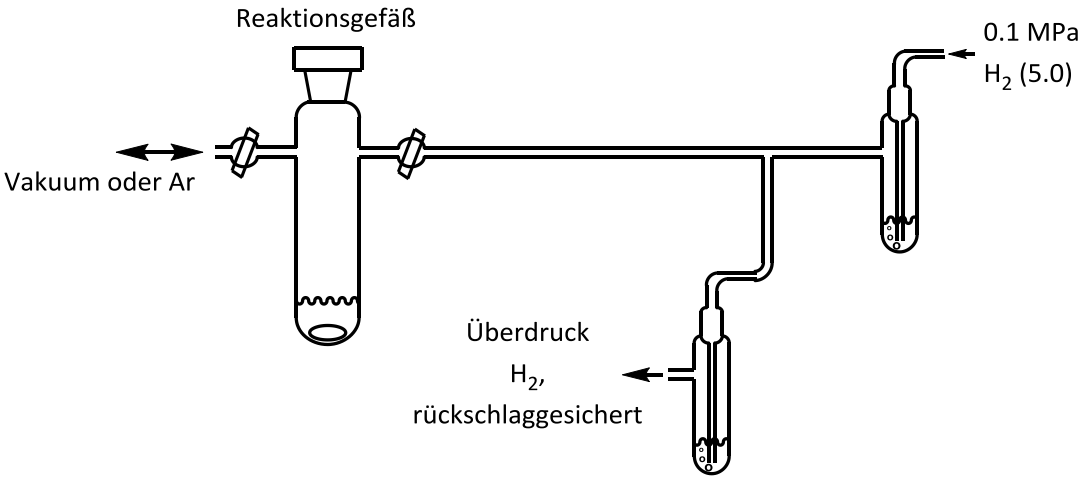
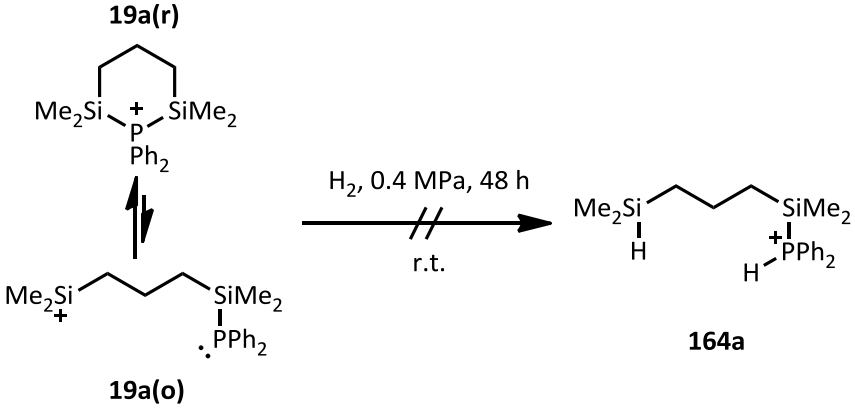


Abbildung 3. Aufbau der Begasungsanlage.

Das Reaktionsgefäß – beladen mit einer Lösung der zu begasenden Spezies – kann eingefroren und entgast werden. Anschließend wird durch Begasen mit Wasserstoff

und anschließendem Auftauen unter autogenem Druck rein rechnerisch eine H_2 Atmosphäre von ca. 0.4 MPa, dem Vierfachen des Umgebungsdrucks, erreicht. Durch diese Erhöhung des Drucks und durch eine Verlängerung der Reaktionszeit kann versucht werden, die Energieunterschiede, die bezüglich der H_2 Aktivierung wichtig sind, zu überwinden, indem auf die Lage der Gleichgewichte so Einfluss genommen wird.

Als hinsichtlich ihrer Persistenz aussichtsreiche Modellverbindung für die Wasserstoffaktivierung wurde das bissilylierte Phosphoniumion **19a** ausgewählt und unter 0.4 MPa Wasserstoff 48 Stunden lang gerührt. Aber auch unter diesen, deutlich harscheren Bedingungen konnte kein Auftreten von Si*H* oder P*H* Funktionalitäten in den NMR Spektren beobachtet werden, deren Bildung auf eine H_2 Aktivierung hindeuten würde (Schema 75).



Schema 75. Versuche zur Wasserstoffaktivierung durch Oniumion 19a unter harscheren Reaktionsbedingungen (0.4 MPa, 48 Stunden, Raumtemperatur).

Daraus kann in Anbetracht der Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeiten der Schluss gezogen werden, dass die Donor Akzeptor Wechselwirkungen in dieser Verbindungsklasse nur sehr schwer so weit zurückgedrängt werden können, dass nennenswerte Konzentrationen der offenkettigen Form **19a(o)** vorlägen.

Um diese Vermutung zu untermauern, wurden für das Modellsystem **19a** begleitende quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt. Diese sagen für das Gleichgewicht zwischen offenkettiger **19a(o)** und geschlossener Form **19a(r)** des Kations eine deutliche Bevorzugung des intramolekular stabilisierten Zustands voraus (ΔE = +221 kJ·mol^{-1}). Für die Boran Phosphan Systeme **117** von Erker und Mitarbeitern (Schema 74) wurden durch DFT Rechnungen (B97-D/DEF2-TZVP')[111, 112] Energieunterschiede von lediglich ca. +30 kJ·mol^{-1} gefunden, die sich energetisch deutlich vom für das silylkationische System **19a** berechneten Energieunterschied unterscheiden, obwohl sie aufgrund der völlig anderen Kombination aus Methode und Basissatz nicht bis ins Detail vergleichbar sind.[84]

Der gefundene Übergangszustand **19a(TS)** für die hypothetische Wasserstoffaktivierung (vgl. Schema 75) weist eine Geometrie auf (Abbildung 4), aus der zahlreiche Schlüsse bezüglich des Ablaufs dieser denkbaren Aktivierung gezogen werden können. Die Lewis Säure und Base Zentren sind mit 442 pm deutlich voneinander separiert (235 pm im ringförmigen Zustand **19a(r)**). Eine Überwindung der Donor Akzeptor Wechselwirkungen scheint für das Durchlaufen des Übergangszustandes **19a(TS)** hin zum Phosphoniumion **164a** also notwendig. Das H_2 Molekül ist im Übergangszustand „side-on“ an das silylkationische Zentrum koordiniert (Abbildung 4; rechts) und seine Bindung ist mit 76 pm im Vergleich zu freiem H_2 (74 pm; B3LYP/6-311+G(d,p)) bereits leicht aufgeweitet. Dieser Befund spräche dafür, dass das H_2 sowohl durch das elektrophile Zentrum im Molekül aktiviert wird, während das freie Elektronenpaar am Phosphoratom ebenfalls in Richtung des H_2 Moleküls zeigt und dieses vermutlich beeinflusst. NBO Analysen bekräftigen diese Annahmen (Abbildung 4c, d).

Damit könnte es sich um eine Spaltung des H_2 Moleküls durch konzertierte Orbitalwechselwirkungen, wie sie durch Pápai und Mitarbeiter für die Wasserstoffspaltung in FLPs vorgeschlagen wurde (Schema 67),[104] handeln. Das Siliciumatom ist dabei nur leicht pyramidalisiert (Summe der Innenwinkel: 357°), besitzt also stark silylkationischen Charakter. Die Vektoren in Abbildung 4 zeigen die Richtungen der imaginären Schwingung des H_2 Moleküls im Übergangszustand an. Im Verlaufe der Schwingung wird das H_2 Molekül heterolytisch gespalten und es entstehen eine Si*H* sowie eine P*H* Funktionalität. Dass die daraus resultierende Verbindung **164a** das Produkt der Reaktion ist, konnte im Rahmen einer IRC Rechnung für diesen Übergangszustand gezeigt werden.

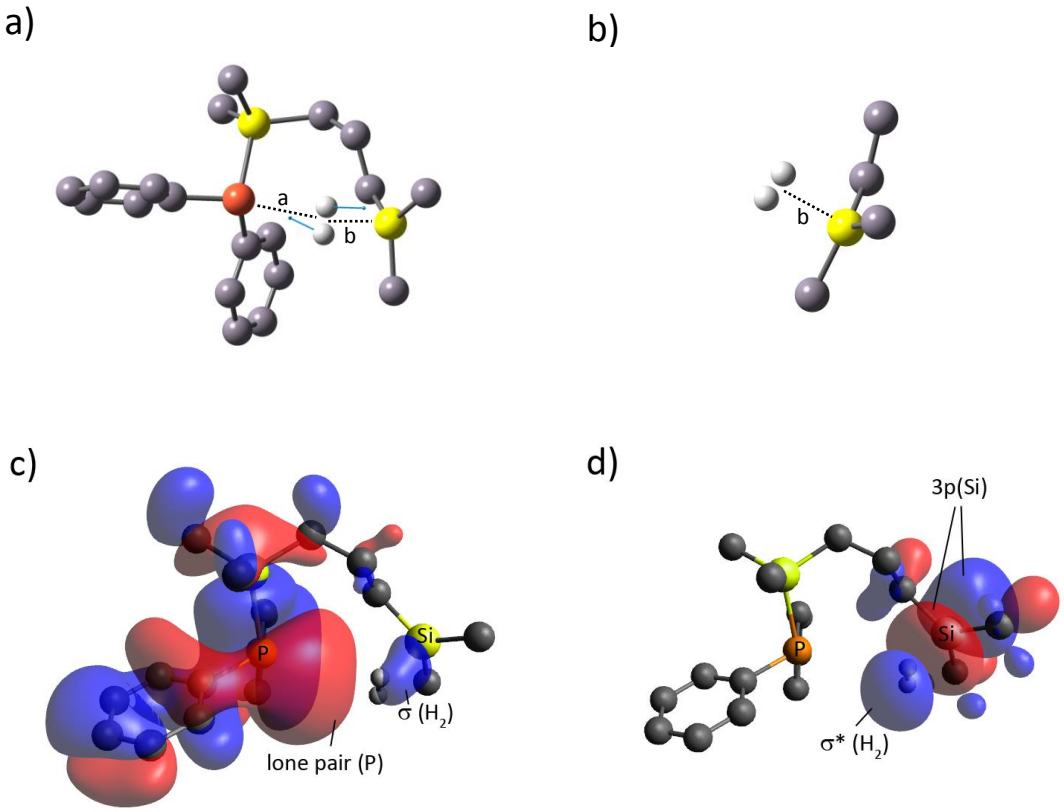
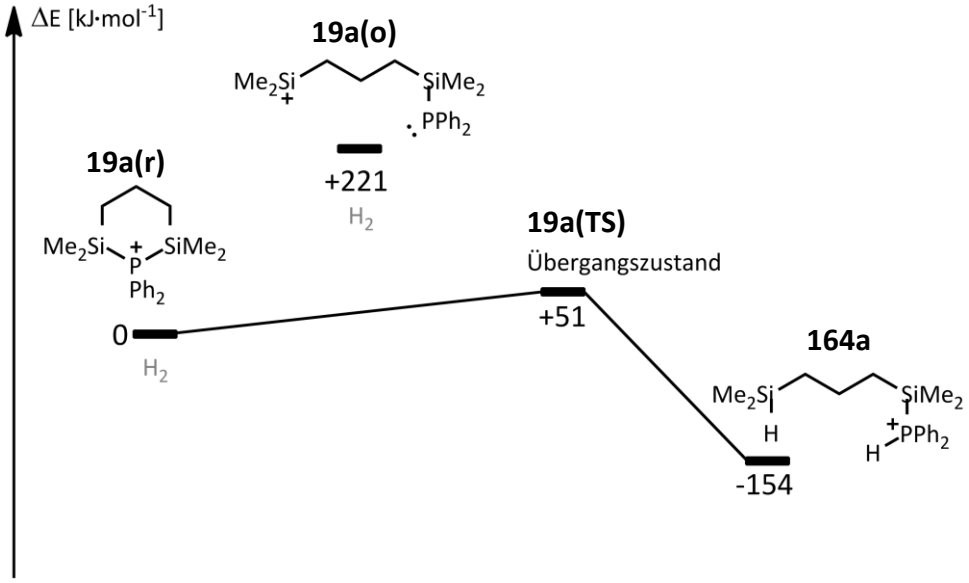


Abbildung 4. a) Struktur des gefundenen Übergangszustandes 19a(TS) für die hypothetische H_2 Aktivierung durch das Silylkation 19a. b) Ausschnitt, der die „side-on" Koordination des H_2 an das Si-Zentrum verdeutlicht. c) Berechnetes Oberflächendiagramm für das HOMO des Übergangszustandes 19a(TS) (Isovalue: 0.01). d) Berechnetes Oberflächendiagramm für das LUMO des Übergangszustandes 19a(TS) (Isovalue: 0.025). H-Atome außer denen des H_2 zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. B3LYP/6-311+G(d,p). Weiß: H; grau: C; gelb: Si; orange: P; blaue Pfeile: Vektoren der imaginären Schwingung; a: 333 pm; b: 204 pm. Visualisierungen der Oberflächen mit dem Avogadro Tool realisiert.[163]

Energetisch betrachtet bedeutet der Übergangszustand **19a(TS)** für die Wasserstoffaktivierungsreaktion lediglich eine Reaktionsbarriere von ΔE = +51 kJ·mol^{-1} bezogen auf das cyclische Kation **19a(r)**. Der Energieunterschied zwischen der geschlossenen Form **19a(r)** des Kations und der offenen Form **19a(o)** beträgt allerdings ΔE = +221 kJ·mol^{-1}. Dieser Energieunterschied sollte eine nicht unwesentliche Rolle spielen, da die Donor Akzeptor Bindung für das Durchlaufen des Übergangszustandes **19a(TS)** aufgebrochen worden sein muss. Die Wichtigkeit der Lage des in Schema 75 beschriebenen Gleichgewichts wird so verdeutlicht. Das Gleichgewicht muss also in Richtung des offenkettigen Kations **19a(o)** gedrängt werden. Da die Wasserstoffaktivierung insgesamt als stark exotherm berechnet wurde (ΔE_R = -154

kJ·mol^{-1}; Schema 76), kann versucht werden, auf die Lage o.g. Gleichgewichts z.B. durch Erhöhung des Drucks oder der Temperatur Einfluss zu nehmen.



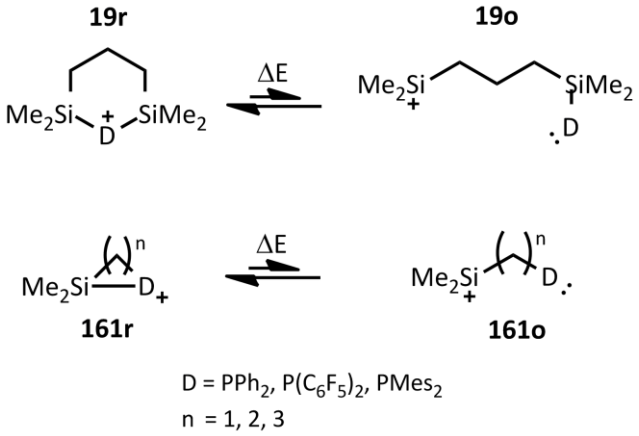
Schema 76. Berechnete Reaktionskoordinate (B3LYP/6-311+G(d,p)) für die Wasserstoffaktivierung mit dem Oniumion 19.

Deshalb wurde die in Schema 75 beschriebene Reaktion unter autogenem Druck (0.4 MPa H_2 bei r.t.) wiederholt, wobei allerdings das Reaktionsgemisch in Chlorbenzol d5 8 Stunden lang in einem verschlossenen J. Young NMR Rohr auf 90 °C erhitzt wurde. Diese Reaktionsbedingungen führten allerdings nicht zum gewünschten Produkt **164a** sondern zu einer vollständigen Zersetzung des Systems **19a**. Diese war so stark ausgeprägt, dass nicht einmal die charakteristischen Methylengruppen intakt blieben.

Es kann also insgesamt der Schluss gezogen werden, dass, solange in solchen intramolekular stabilisierten Silylkationen die koordinierte Ringform **19a(o)** energetisch so stark begünstigt ist, eine Reaktion mit Wasserstoff unter den oben beschriebenen Laborbedingungen ausgeschlossen ist.

In Anbetracht dieses Ergebnisses sollen mit den im Folgenden präsentierten quantenmechanischen Untersuchungen Strategien für das weitere Vorgehen entwickelt werden. Dabei soll vor allem der Einfluss von Ringspannung, sterischem Anspruch und elektronischer Situation auf den Energieunterschied zwischen

koordinierten Ringformen **19r/161r** und offenkettigen Formen **19o/161o** untersucht werden (Schema 77).



Schema 77. Computerchemische Quantifizierung des Einflusses von sterischem Anspruch, Ringspannung und elektronischer Situation des Donors auf den Energieunterschied zwischen Ringformen und offenkettigen Formen der Kationen 19 bzw. 161.

Dazu wurde für alle in Schema 77 dargestellten silylkationischen Verbindungen **19/161** der Energieunterschied zwischen offenkettiger und geschlossener Form berechnet. Umso kleiner dieser Energieunterschied, desto leichter sollte eine Wasserstoffaktivierung durch dieses System ablaufen.

Da in frustrierten Lewis Paaren Dispersionswechselwirkungen eine immens wichtige Rolle spielen,[62] wurden die im Folgenden präsentierten Untersuchungen auf M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau durchgeführt. Das Funktional M05-2X[113] berücksichtigt ebendiese Wechselwirkungen im Gegensatz zum weit verbreiteten Hybrid Funktional B3LYP.[114]

Bezüglich des obigen Modellsystems **19a** ergibt sich unter Einbeziehung der Dispersionswechselwirkungen nun ein Energieunterschied von ΔE = +253 kJ·mol^{-1}, um 32 kJ·mol^{-1} größer als ohne Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen. Der Einfluss dieser Wechselwirkungen wird so eindrucksvoll deutlich.

Ein weiterer wichtiger Parameter hinsichtlich Frustration von Lewis Säuren und Basen ist der Abstand zwischen den Lewis Zentren. Umso mehr dieser vom durchschnittlichen Abstand einer Einfachbindung zwischen beiden Elementen nach oben abweicht, desto schwächer sind die Wechselwirkungen ausgeprägt. Erker et al. beschreiben für ihr P/B FLP **117** einen Abstand zwischen Phosphor und Boratom von 221 pm.[84] Die Länge einer P-B Einfachbindung beträgt im Durchschnitt ca. 189 pm.[115]

Der P-B Abstand im P/B FLP **117** ist damit merklich aufgeweitet. Für das silylkationische Lewis Paar **19a** wurde ein Si-P Abstand von 231 pm berechnet. Die durchschnittliche Länge einer Si-P Einfachbindung ist mit 226 pm nur sehr wenig kürzer,[115] was nicht für stark auftretende Frustration in diesem Lewis Paar spricht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Für die Dreiring Silylkationen konnten dabei keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten werden, da hier nicht einfach zwischen offener und geschlossener Form unterschieden werden kann. Auf die Einordnung der Ringspannung dieser Dreiringsysteme wird in einem späteren Teil der Arbeit noch einmal eingegangen.

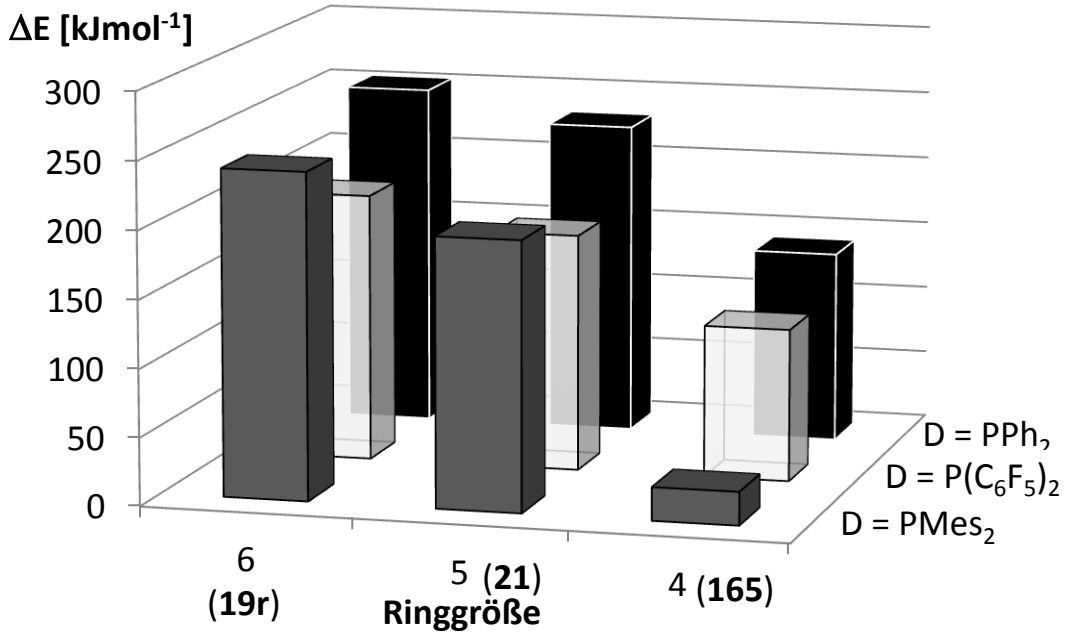


Abbildung 5. Grafischer Vergleich der Einflüsse von Ringspannung, elektronischer Situation am Donor und sterischem Anspruch auf die Energieunterschiede zwischen offenkettiger und geschlossener Form von Donor stabilisierten Silylkationen. Rechnungen auf M05-2X/6-311+G(d,p) Niveau.

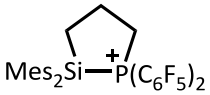
Die Untersuchungen bekräftigen die eingangs angestellten Vermutungen hinsichtlich der kritischen Faktoren für die Beeinflussung des Gleichgewichts. Erhöhung des sterischen Anspruchs von D = PPh_2 zu D = $PMes_2$ führt im Falle des Vierrings zu einer Absenkung der Energiebarriere um ungefähr 80 Prozent. Es wird allerdings auch deutlich, dass sterischer Anspruch allein ohne ausreichende Ringspannung nicht den gleichen Effekt hat (vgl. hierfür: PPh_2 und $PMes_2$ in Vierring bzw. Fünfring Systemen).

Die Verminderung des Elektronenreichtums des Donors (D = $P(C_6F_5)_2$) allein senkt zwar die Energiebarriere im Vergleich zu sterisch ähnlich anspruchsvollem D = PPh_2 um ungefähr 20 %, der Effekt allein ist allerdings nicht ausreichend.

Tabelle 1. Auflistung der berechneten Energieunterschiede zwischen offenkettigen und geschlossenen Formen der Silylkationen 19/161 in Abhängigkeit von der Substitution sowie berechnete Si-P Abstände. M05-2X/6-311+G(d,p).

Ringgröße	Verbindung	R (R_2Si)	R‘ (PR'_2)	ΔE [$kJ \cdot mol^{-1}$]	d Si-P berechnet [pm]
6	**19a**	Me	Ph	+253	231
6	**19b**	Me	C_6F_5	+197	235
6	**19c**	Me	Mes	+240	235
5	**21a**	Me	Ph	+231	233
5	**21b**	Me	C_6F_5	+175	236
5	**21c**	Me	Mes	+198	234
5	**21d**	Mes	C_6F_5	+42	251
4	**165a**	Me	Ph	+141	233
4	**165b**	Me	C_6F_5	+112	236
4	**165c**	Me	Mes	+25	234

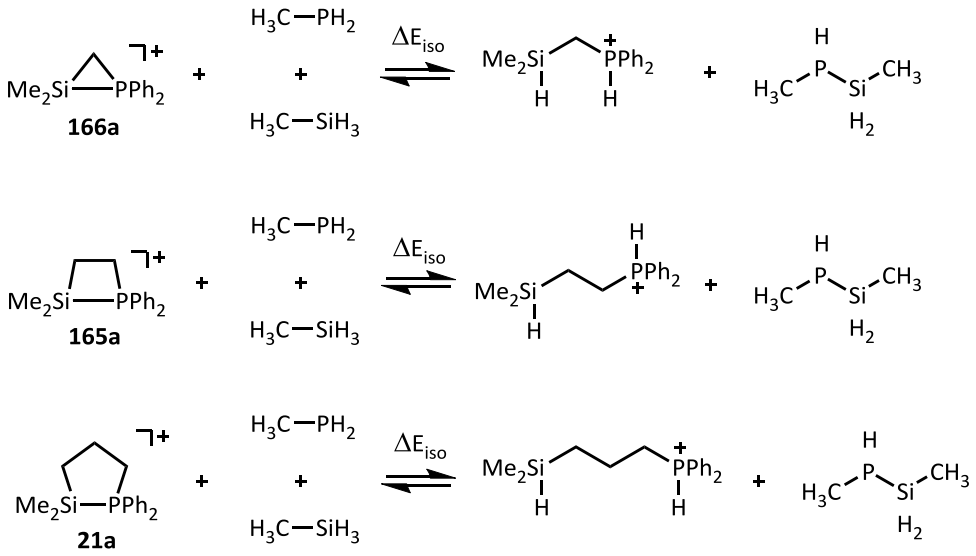
Ein in diesen Betrachtungen (Abbildung 5) nicht berücksichtigter Faktor ist der Einfluss sterischen Anspruchs der Substituenten am Siliciumatom. Das Fünfring Kation **21d** (R = Mes, R‘ = C_6F_5; Tabelle 1) zeigt die Auswirkungen der Kombination sterischen Anspruchs am Siliciumatom mit Elektronenarmut am Phosphoratom auf.



21d

Eine solche Kombination senkt die Energiebarriere zwischen offenkettiger und geschlossener Form massiv und führt auch zu einer deutlichen Aufweitung des Si-P Abstandes. Allerdings ist die Synthese einer solchen Verbindung äußerst anspruchsvoll wie sich in den nächsten Kapiteln zeigen wird.

Um die Ringspannung in den Drei- oder Vierring Oniumionen gegenüber der Fünfring Oniumionen bewerten zu können, wurden die thermodynamischen Daten dreier isodesmischer Reaktionen berechnet (Schema 78). Anzahl und Art der entsprechenden Bindungen sind dabei sowohl auf Edukt- als auch auf Produktseite identisch.



Schema 78. Isodesmische Reaktion zur Bewertung der Ringspannung in Drei-, Vier- und Fünfring Oniumionen 166a, 165a und 21a.

Die Ergebnisse der Berechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Vergleich der berechneten Energieunterschiede ΔE_{iso} für die verschieden stark gespannten Ringe 21a, 165a bzw. 166a. B3LYP/6-311+G(d,p).

Oniumion	Ringgröße	ΔE_{iso} [kJ·mol^{-1}]
166a	3	-112
165a	4	-47
21a	5	+6

Die berechneten Werte zeigen, dass eine Ringspannung im Falle des Fünfrings **21a** nicht ins Gewicht fällt, für das Vierring Oniumion **165a** fällt diese moderat aus. Das Dreiring Oniumion **166a** besitzt erwartungsgemäß eine sehr stark ausgeprägte Ringspannung.

Die hinsichtlich der Aktivierung kleiner Moleküle erstrebenswertesten Motive sind nach diesen Betrachtungen intramolekular stabilisierte Drei-, Vier- oder (mit

Einschränkungen) Fünfring Silylkationen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Mit der Präsentation deren Synthese, Charakterisierung sowie Reaktivität beschäftigen sich die nächsten Kapitel.

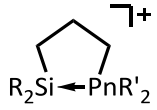
3.1.2 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Fünfring Oniumionen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger cyclischer, monosilylierter, alkylidenverbrückter Fünfring Oniumionen. Dabei wurde auf eine Variation der Substituenten sowohl am Siliciumatom als auch am Donoratom abgezielt.

Folgende strategische Überlegung bezüglich der Reaktivität dieser Verbindungen verbirgt sich hinter dieser Herangehensweise:
Da die Energiebarrieren zwischen offenkettigen und geschlossenen Formen der intramolekular verbrückten silylkationischen Lewis Paare das größte Hindernis hinsichtlich der Reaktivität darzustellen scheinen, gilt es, diese deutlich abzusenken. Eine Verkürzung der verbrückenden Alkylidenkette sollte durch die so resultierende höhere Ringspannung eine Absenkung der Aktivierungsenergie einer denkbaren Wasserstoffaktivierung ermöglichen.

Es wurde hierfür auf ein im Arbeitskreis bekanntes Strukturmotiv **21** zurückgegriffen,[17] welches nur noch eine Silylgruppe trägt, und in dem Donor und Akzeptor über eine C_3 Alkylidenkette verknüpft sind. Bisherige Untersuchungen zeigten zwar den silylkationischen Charakter dieser Verbindungsklasse, eine verbleibende starke Donor Akzeptor Wechselwirkung lässt allerdings auch hier eine Betrachtungsweise zu, nach der es sich eher um Pnictoniumionen **21** (Pn = N, P, As) handelt.

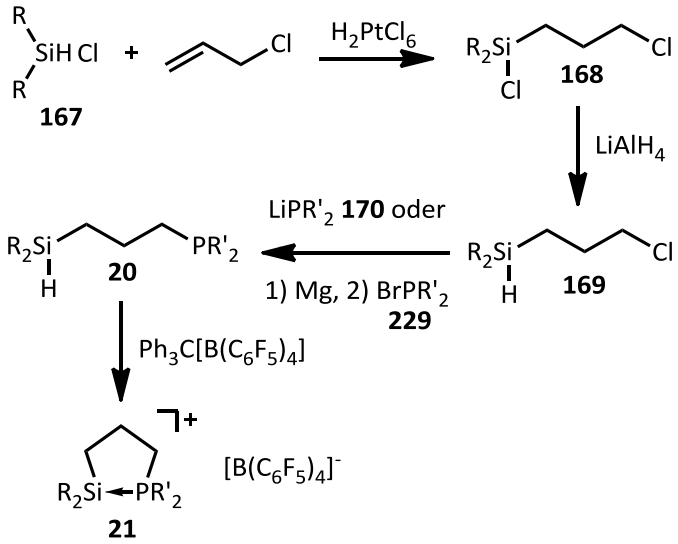
21



R = Me, *i*Pr
R' = Aryl, Alkyl
Pn = N, P, As

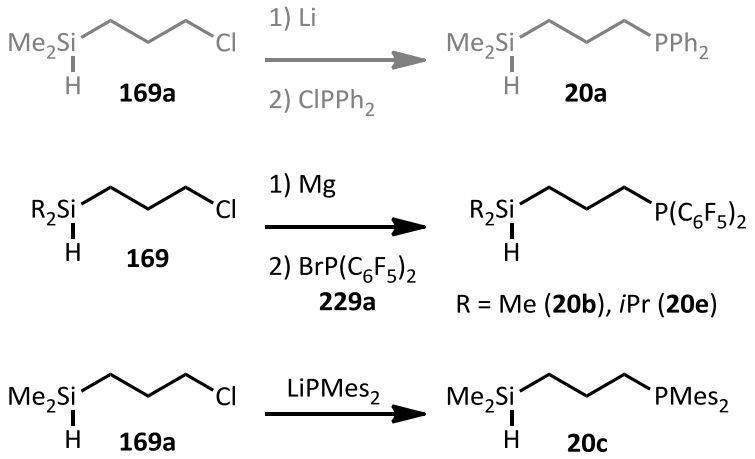
Die bereits beschriebene Syntheseroute zu den Fünfring Oniumionen **21** beginnt mit einer Platin katalysierten Hydrosilylierungsreaktion zwischen Allylchlorid und dem geeigneten Dialkylchlorsilan **167** (Schema 79).[17] Das resultierende Silylchlorid **168**

kann dann mit Lithiumaluminiumhydrid selektiv zum Silan **169** reduziert werden (Schema 79). Eine anschließende Umsetzung mit einem Lithiumpnictid **170** oder die Reaktion mit einem Diarylbromphosphan **229** mit der Grignardverbindung von **169** führt zu den Vorläufersilanen **20** (Schema 79). Im Rahmen dieser Arbeit wird sich auf die phosphorsubstituierten Verbindungen konzentriert, da diese eine gute präparative Zugänglichkeit versprechen. Eine Hydridtransferreaktion der Silane **20** mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ soll abschließend die entsprechenden Boratsalze der Oniumionen **21** (Schema 79) liefern.



Schema 79. Syntheseroute zu den Vorläufersilanen 20 der Fünfring Oniumionen 21.

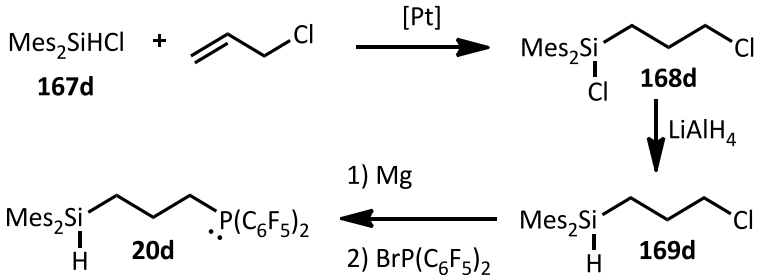
Auf diesen Wegen wurden vier sich unterscheidende Silane **20** als Ausgangsmaterialien für die Fünfring Oniumionen **21** synthetisiert (Schema 80).



Schema 80. Synthese der unterschiedlichen Silane 20.

Das phenylsubstuierte Phosphan **20a** ist bereits literaturbekannt und soll im späteren als Referenzsystem dienen.[17] Die beiden pentafluorphenylsubstiuierten Phosphane **20b** bzw **20e** konnten auf dem in Schema 80 beschriebenen Wege in mäßig guten Ausbeuten erhalten werden (**20b**: 59 %; **20e**: 43 %). Das mesitylsubstituierte Phosphan **20c** konnte allerdings lediglich in sehr geringen Mengen (ca. 200 mg) und grob verunreinigt mit Mes_2PH (Produkt zu Phosphan = 1 zu 4) erhalten werden. Jegliche Versuche zur Isolierung und Reinigung schlugen fehl. Aus dem Gemisch kann das gewünschte Produkt **20c** dennoch zweifelsfrei durch NMR, GC/MS und IR Spektroskopie charakterisiert werden.

Die Untersuchung der Machbarkeit einer Erhöhung des sterischen Anspruchs sowohl am Silicium- als auch am Phosphoratom in solchen donorstabilisierten Fünfring Silylkationen soll dieses Kapitel abrunden. Dabei soll es zum Einsatz von Mesitylresten am Siliciumatom sowie von elektronenarmen C_6F_5 Gruppen am Donoratom kommen.



Schema 81. Syntheseroute zum Silan 20d ausgehend von Dimesitylchlorsilan 167a und Allylchlorid.

Eine platinkatalysierte Hydrosilylierungsreaktion zwischen Allylchlorid und Dimesitylchlorsilan **167d** sollte dabei im ersten Schritt auf dem Weg zur Vorläuferverbindung **20d** zum Chlorsilan **168d** führen. Allerdings konnte unter Variation der Reaktionsbedingungen jeweils keinerlei Reaktion zum Produkt **168d** beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Chlorsilan **167d** sterisch zu anspruchsvoll ist. H_2PtCl_6 katalysierte Hydrosilylierungen mit dem Silan **167d** sind in der Literatur nicht beschrieben, unter Beteiligung des deutlich weniger sperrigen Diphenylchlorsilans sind einige wenige Beispiele unter Hexachloroplatinsäurekatalyse bekannt.[116]

Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Vorläuferverbindungen **20a**,**b** sowie **20d**,**e** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Vergleich der spektroskopischen Daten der Ausgangsverbindungen $R'_2HSi(CH_2)_3PR_2$ 20a,b sowie 20d,e.

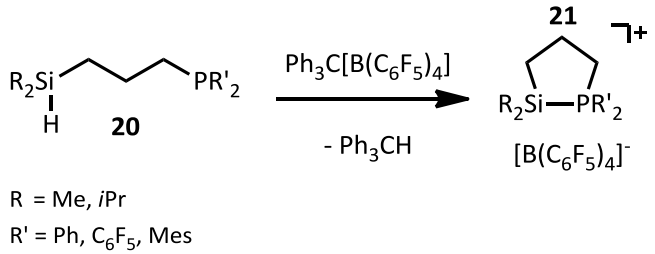
Verbindung	PR_2 (R =)	R'_2Si (R' =)	δ ^1H ($^1J_{Si-H}$ [Hz])[a]	δ ^{29}Si[a]	δ ^{31}P[a]	$\tilde{\nu}$ Si-H [cm^{-1}]
20a[b]	Ph	Me	4.07 (182.0)	-14.0	-16.8	2106
20b	C_6F_5	Me	3.81 (182.2)	-13.5	-46.8	2114
20e	C_6F_5	*i*Pr	3.38 (179.5)	5.9	-47.0	2109
20d	Mes	Me	3.80 (180.5)	-13.8	-23.7	2117

[a] NMR Spektren in $CDCl_3$ aufgenommen. [b] Verbindung ist bereits literaturbekannt.[17]

Die spektroskopischen Daten der Verbindung **20b** bewegen sich im Wesentlichen im erwarteten Rahmen. Im Vergleich zur elektronenreicheren Verbindung **20a** fallen dennoch einige wichtige Unterschiede auf. Die Gegenüberstellung der ^{31}P NMR Verschiebungen der Vorläuferverbindungen **20a** und **20b** macht deutlich, dass das Phosphoratom erstaunlicherweise durch die elektronenziehenden Reste deutlich stärker abgeschirmt ist als im Beispiel der Verbindung **20a** ($\Delta\delta$ ^{31}P(**20a** - **20b**) = -30). Ein ähnliches Verhalten wird auch für entsprechende Triarylphosphane beobachtet ($\delta^{31}P(P(C_6F_5)_3)$ = -74.1; $\delta^{31}P(PPh_3)$ = -5.2; vgl. Kapitel *3.2.2*). Weiterhin fällt auf, dass auch die Substituenten am Phosphoratom sich auf die Si*H* Funktion auswirken. Dies wird beim Vergleich der ^1H NMR Verschiebung der Verbindungen **20a** und **20b** deutlich und war so ebenfalls nicht zu erwarten.

Auch an der Verbindung **20e** ist wiederum die ungewöhnliche stärkere Abschirmung des Phosphoratoms anhand der Hochfeldverschiebung der ^{31}P NMR Resonanz zu erkennen. Die ^{31}P NMR chemische Verschiebung zeigt im Vergleich zu der der Verbindung **20b** erwartungsgemäß kaum einen Unterschied. Die Resonanz des Siliciumkerns hingegen zeigt den Einfluss der *Iso*propylgruppe in Form einer signifikanten Tieffeldverschiebung im ^{29}Si NMR.

Aus den so erhaltenen Vorläufersilanen **20** sollen im Folgenden durch Umsetzung mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ die Oniumionen **21** generiert werden.



Schema 82. Ionisierung der Silane durch Tritylkation zu den Boratsalzen der Oniumionen 21.

Die ersten NMR spektroskopischen Untersuchungen zur Ionisierung der Silane **20** erfolgten mit dem Triphenylmethylsalz des Tetrakis(pentafluorophenyl)boratanions, $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$, in deuteriertem Benzol. Schwach koordinierende Anionen wie das $B(C_6F_5)_4^-$ sind für solche Silylkationen essentiell, da sich mit nucleophileren Anionen sonst Kontaktionenpaare ausbilden würden. Das in dieser Arbeit verwendete Tetrakis(pentafluorophenyl)borat zeichnet sich durch die Bildung zweiphasiger Systeme in unpolaren aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol aus. Die untere, polare Phase beinhaltet die Salze des Boratanions, die obere, unpolare Phase besteht hauptsächlich aus Lösungsmittel und anderen, bei der Reaktion entstehenden unpolaren Komponenten (z.B. Triphenylmethan).

Das phenylsubstituierte Oniumion **21a** ist bereits in der Arbeitsgruppe bekannt und kann ganz einfach in Benzol auf oben beschriebenem Weg (Schema 82) hergestellt werden.[17]

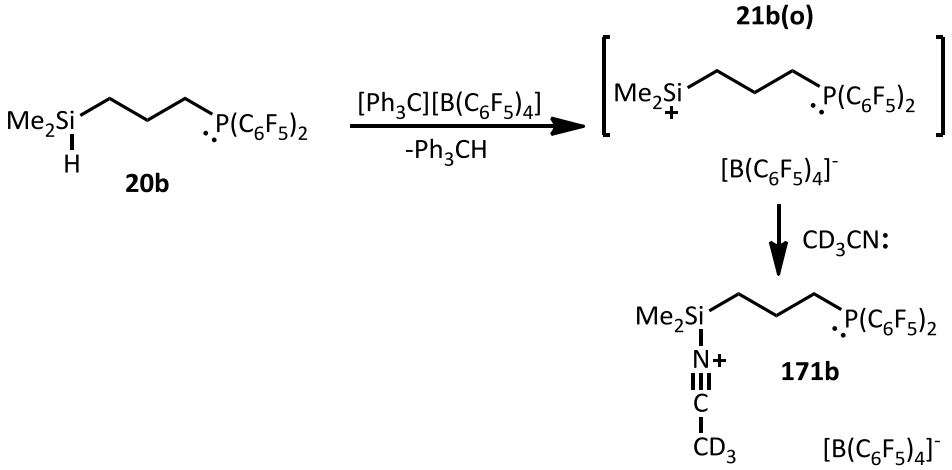
Um auf die wichtige Lage des Gleichgewichts zwischen offenkettigen und geschlossenen Formen Einfluss zu nehmen, wurde die elektronische Situation am Donoratom verändert. Der Einsatz von C_6F_5-Gruppen statt Phenylgruppen sollte die Elektronendichte am Phosphoratom deutlich verringern und damit die Tendenz zum Ringschluss abschwächen.

Die ersten Experimente, das Silylkation **21b** in Benzol zu synthetisieren, scheiterten daran, dass das gebildete Boratsalz eine extrem viskose ionische Phase mit einer sehr hohen Oberflächenspannung ausbildete, die sich jeglichem Versuch der Charakterisierung entzog. Deshalb wurde in einem späteren Experiment etwas deuteriertes Acetonitril zu der Mischung gegeben, was allerdings extrem breite Signale

in den erhaltenen NMR Spektren zur Folge hatte, da die ionische Phase weiterhin eine sehr hohe Viskosität aufwies.

Um diese Viskosität zu vermindern, wurde die Synthese dann direkt in Acetonitril d3 durchgeführt und die NMR Spektren bei -10°C aufgenommen. Es stellte sich aber bezüglich der Qualität der NMR Spektren keine Besserung ein.

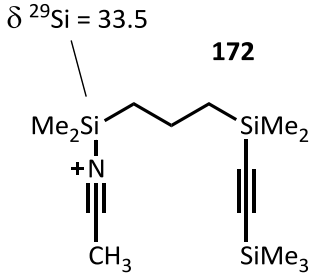
Eine deutlich verringerte Halbwertsbreite der Signale wurde erreicht, als der Versuch in Acetonitril d3 nochmals wiederholt und die Spektren diesmal bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Es wurden NMR Spektren erhalten, die für die Bildung eines Nitriliumions **171b** aus dem intermediär entstehenden Silylkation **21b(o)** sprechen (Schema 83).



Schema 83. Bildung des Nitriliumions 171b durch Reaktion von Silan 20b mit $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ in Acetonitril d3.

Dieser Schluss wird durch verschiedene Beobachtungen, die in den NMR Spektren gemacht werden können, bekräftigt. Das Si*H* Signal im ^{1}H NMR Spektrum ist nach der Ionisierung nicht mehr vorhanden und es wird Triphenylmethan gebildet (δ ^{1}H = 5.59; δ ^{13}C = 57.7; jeweils in CD_3CN). Das Protonenspektrum weist abseits dessen die Signale für die Methylgruppen am Siliciumatom sowie für die Methylengruppen der Alkylidenbrücke auf. Die Kohlenstoff NMR Spektren zeigen neben den Resonanzen für vorliegendes Triphenylmethan ebenfalls die erwarteten Signale für die Methylgruppen am Siliciumatom sowie die Signale für die CH_2 Gruppen der Alkylidenbrücke. Die Resonanzen für die C-Atome der Arylringe sind aufgrund der Fluorsubstitution nur sehr schwach ausgeprägt. Hinweise auf die Si-N≡*C*-*C*D_3 Gruppe sind im ^{13}C NMR ebenfalls in Form sehr breiter, schwacher Signale zu erkennen (δ ^{13}C(Si-N≡C-*C*D_3) = 1.7; δ ^{13}C(Si-

N≡*C*-CD_3) = 109.6). Die Resonanz im ^{29}Si NMR Spektrum bei δ = 31.0 (Abbildung 6a) zeigt eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich mit dem Edukt **20b** (Δδ ^{29}Si(**171b** - **20b**) = +44.5). Die ^{29}Si NMR chemische Verschiebung eines vergleichbaren Siliciumatoms einer ähnlichen Verbindung **172** wird in der Literatur mit δ ^{29}Si(**172**) = 33.5 beschrieben und zeigt eine große Ähnlichkeit zur hier gemessenen Verschiebung.[117]



Die nahezu unveränderte ^{31}P NMR chemische Verschiebung (Abbildung 6b) der Verbindung **171b** gegenüber ihrem Vorläufer **20b** (Δδ ^{31}P(**171b – 20b**) = -1.4) deutet darauf hin, dass die Ionisierung die Eigenschaften der Donorfunktionalität erwartungsgemäß kaum beeinflusst hat. Allerdings ist im ^{31}P NMR Spektrum zu erkennen, dass neben dem Nitriliumion **171b** auch andere, nicht identifizierte Produkte (<10 %) entstanden sind.

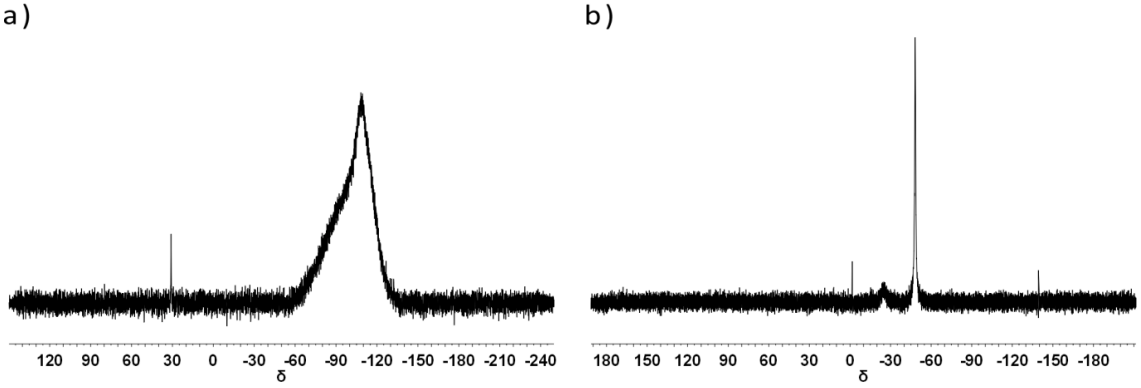
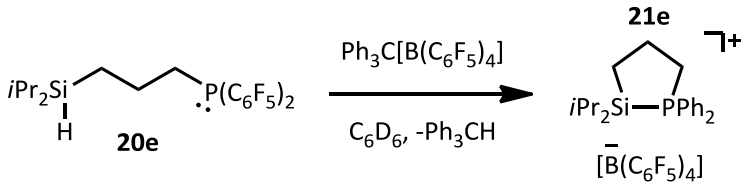


Abbildung 6. a) ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, CD_3CN, 305 K) Spektrum sowie b) ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, CD_3CN, 305 K) Spektrum des Nitriliumions 171b.

Es kann also insgesamt anhand der NMR Spektren davon ausgegangen werden, dass das Donorlösungsmittel stabilisierte Kation **171b** erhalten werden konnte.

Weitere Versuche der Ionisierung in anderen Lösungsmitteln zielten darauf ab, das Oniumion **21b** ohne intermolekulare Stabilisierung zu isolieren. In Aceton d6 sowie Chlorbenzol d5 oder Dichlormethan d2 (-20 °C) ergaben sich allerdings komplizierte Produktmischungen, aus denen keines der entstandenen Produkte einwandfrei identifiziert werden konnte.

Ein weiterer Schritt, um das Gleichgewicht in Richtung der offenkettigen Form zu treiben, ist die Kombination von sperrigeren Substituenten am Siliciumatom mit elektronenziehenden Substituenten (R = C_6F_5) am Donor Atom. Sterisch anspruchsvoller als die Methylgruppen in Verbindung **20b** sind z.B. *Iso*propylgruppen in der Verbindung **20e**. Durch die Ionisierung von **20e** mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ in C_6D_6 verschwindet das Si*H* Signal im Protonen NMR und es wird Triphenylmethan in der unpolaren Phase nachgewiesen.



Schema 84. Ionisierung des Silans 20e mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ in Benzol.

Die Heterokern NMR Spektren legen nahe, dass hauptsächlich das erwartete Produkt **21e** neben einem unbekannten Nebenprodukt (Signal im ^{29}Si NMR bei 6.1 (*)) entstanden ist. Die ^{29}Si und ^{31}P NMR Spektren der Verbindung sind in Abbildung 7 dargestellt.

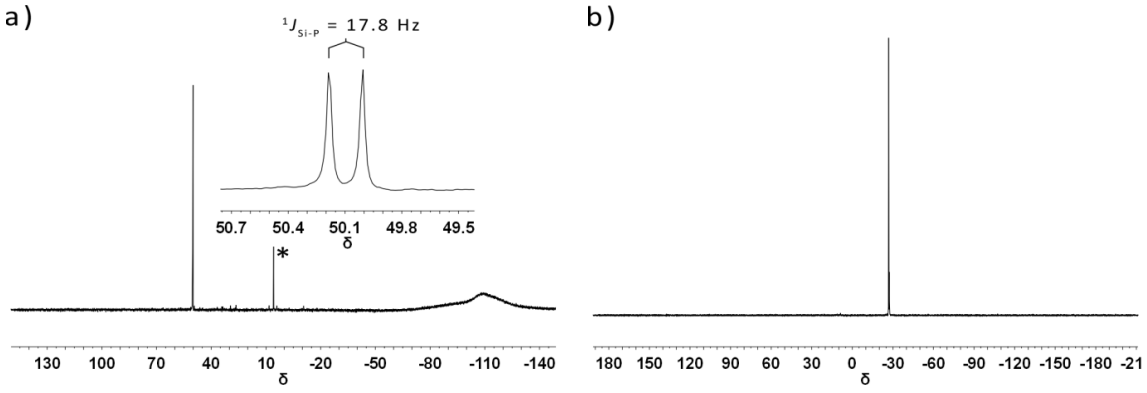


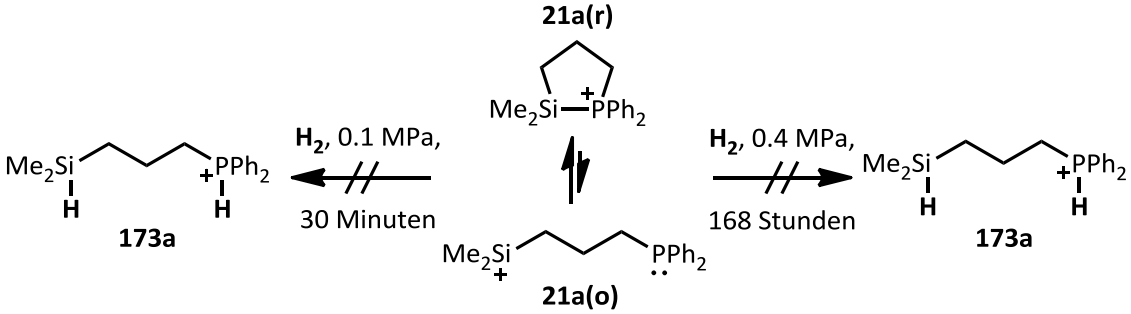
Abbildung 7. Charakterisierung des Oniumions 21e anhand der a) ^{29}Si{^{1}H} (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) und b) ^{31}P{^{1}H} (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K) NMR Spektren. *: unbekannte Verunreinigung.

Die Tieffeld Resonanz im ^{29}Si NMR spricht für eine Aufnahme positiver Ladung am Siliciumatom (δ ^{29}Si(Edukt) = 5.9; $\Delta\delta^{29}$Si(**21e – 20e** = +44.2). Die Größe der im Edukt **20e** nicht beobachteten Kopplungskonstante im ^{29}Si NMR ($^{1}J_{Si-P}$ = 17.8 Hz) zeigt deutlich das Vorhandensein einer Si-P Bindung. Diese Kopplung kann ebenfalls im ^{31}P NMR in Form von Satelliten mit der gleichen Kopplungskonstante beobachtet werden. Die Kopplung ist allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als z.B. für das Kation **20a** ($^{1}J_{Si-P}$(**20a**) = 37.0 Hz). Diese Beobachtungen legen nahe, dass die intramolekulare Donor Akzeptor Wechselwirkung durch Erhöhung des sterischen Anspruchs und Erniedrigung der Donorstärke abgeschwächt werden konnte.
Die Resonanz im ^{31}P NMR Spektrum (δ ^{31}P = -26.9) zeigt im Vergleich zum Edukt **20e** (δ ^{31}P = -47.0) eine Verschiebung zu tieferem Feld ($\Delta\delta$ ^{31}P(**21e – 20e**) = +20.1). Dies ist insofern verwunderlich, als dass eine Hochfeldverschiebung des Signals zu erwarten gewesen wäre. Die Existenz des Kations **21e** kann also insgesamt angesichts der NMR Spektren dennoch als gesichert angesehen werden.

Abschließend stünde noch die Ionisierung des Silans **20d** mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ aus. Eine solche Reaktion zum Silylkation **21d** ist in diesem Fall allerdings nicht zielführend, da die starke Verunreinigung mit dem Phosphan (Mes_2PH) zu zahlreichen unerwünschten Nebenreaktionen führen würde.

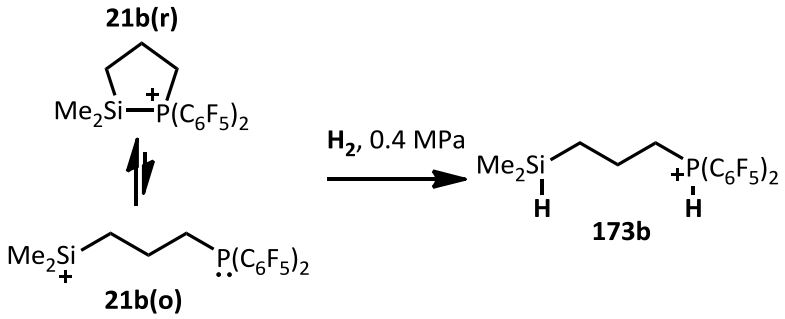
Im Folgenden sollen die Versuche zur Wasserstoffaktivierung an den erhaltenen Oniumionen präsentiert werden.

Ein einfaches Testsystem für die Wasserstoffaktivierung war mit dem phenylsubstituierten Phosphoniumion **21a** bereits in der Arbeitsgruppe vorhanden.[17] Diese Verbindung zeigte jedoch im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff bei 0.1 MPa über 30 Minuten (Schema 85). Eine Erhöhung von Druck und Reaktionszeit auf 0.4 MPa und 168 Stunden ließ ebenfalls keine Reaktion in Richtung der gewünschten Produkte erkennen (Schema 85). Ein solches Produkt **173a** ließe sich anhand der charakteristischen P*H* sowie Si*H* Signale im ^{1}H NMR zweifelsfrei identifizieren. Es setzte nach diesen Reaktionszeiten allerdings lediglich ein allmählicher Abbau des Kations **21a** zu unbekannten Produkten ein.



Schema 85. Reaktivitätsstudien am monosilylierten Phosphoniumion 21a gegenüber H_2.

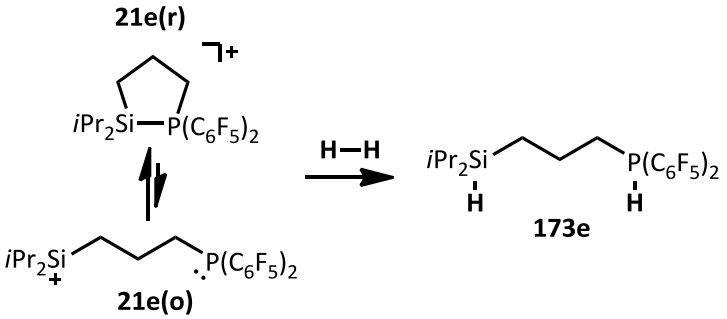
Für diese Verbindung sagen die quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau voraus, dass die cyclische Form des Oniumions **21a(r)** gegenüber seiner offenkettigen **21a(o)** energetisch stark bevorzugt (ΔE = -210 kJ·mol^{-1}) ist. Dieser Wert ist zwar etwas geringer als für das bissilylierte Oniumion **19a** (ΔE = -221 kJ·mol^{-1}), aber scheinbar weiterhin zu groß, um unter Laborbedingungen überwunden werden zu können. Die Wasserstoffaktivierungsreaktion an sich wurde als stark exotherm berechnet (ΔE^R = -160 kJ·mol^{-1}).



Schema 86. Denkbare Wasserstoffaktivierung am monosilylierten Phosphoniumion 21b.

Die schlechte Charakterisierbarkeit des vermutlich entstandenen Kations **21b** (Schema 86) aufgrund der geringen Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln ist bedauerlich. Die Isolierung eines nicht lösungsmittelstabilisiertes Kations **21b** schlug fehl. Die quantenmechanischen Untersuchungen auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau sagen für dieses System voraus, dass der Energieunterschied zwischen der immer noch bevorzugten Ringform des Oniumions **21b(r)** im Vergleich zur offenkettigen Form **21b(o)** deutlich hätte abgesenkt werden können (ΔE = +150 kJ·mol^{-1}). Die denkbare Wasserstoffaktivierung wäre auch hier wieder stark exotherm (ΔE^R = -150 kJ·mol^{-1}). Mit dem lösungsmittelstabilisierten Kation **171b** wurden keine Versuche zur Wasserstoffaktivierung unternommen.

Die Umsetzung der Verbindung **21e** mit Wasserstoff ist laut den theoretischen Untersuchungen auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau vielversprechend, da der Energieunterschied zwischen Ringform und offenkettiger Form weiter abgesenkt ist (ΔE = +124 kJ·mol^{-1}).



Schema 87. Denkbare Reaktion des monosilylierten Phosphoniumions 21e mit H_2.

Die Reaktionsenergie für die Wasserstoffaktivierung am Kation **21e** wurde weiterhin als stark exotherm berechnet (ΔE^R = -154 kJ·mol^{-1}). Allerdings konnte bei Reaktion mit 0.4 MPa Wasserstoff über 2 Stunden keine Bildung von P*H* oder Si*H* Funktionalitäten beobachtet werden. Die ^{1}H NMR Spektren vor und nach der Begasung mit Wasserstoff sind nahezu identisch (Abbildung 8).

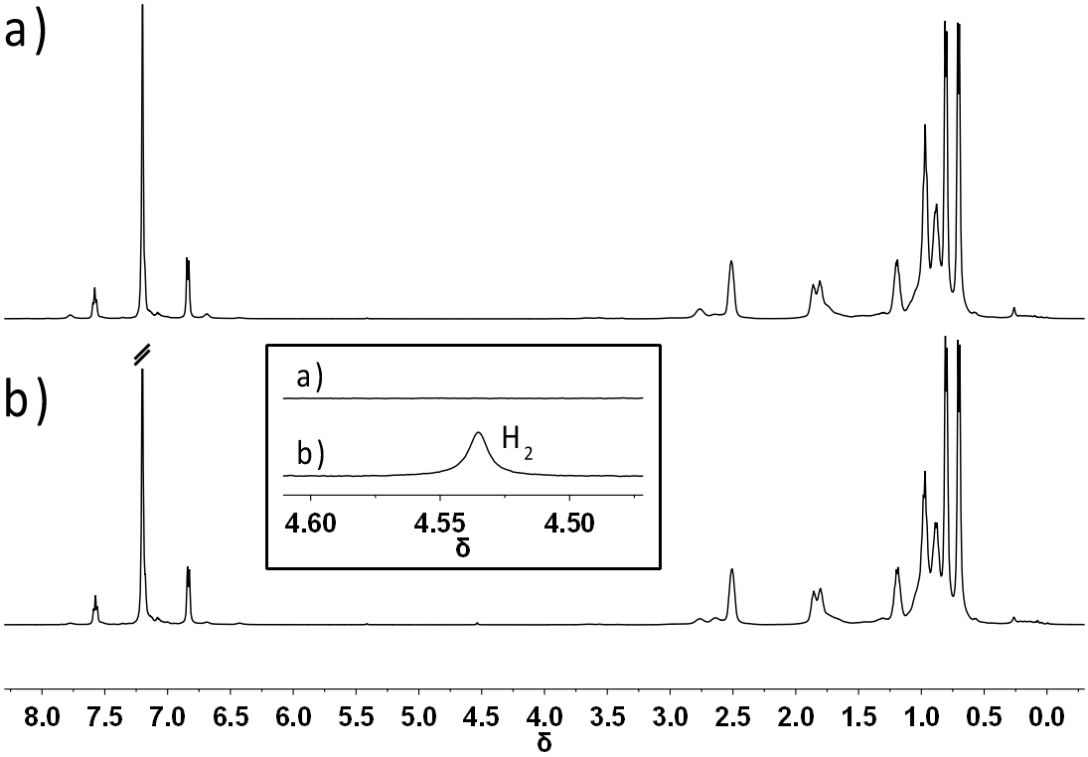
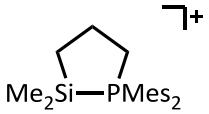


Abbildung 8. Vergleich der ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektren des Kations 21e vor (a) und nach (b) dem Begasen mit 0.4 MPa H_2 über 2 Stunden.

Der dargestellte Ausschnitt des Spektrums nach Begasen mit H_2 zeigt bei δ ^{1}H = 4.54 ein Signal, das im Benzol gelöstem Wasserstoff zugeordnet werden kann.[118]

Daraus lässt sich schließen, dass das Kation **21e** und der Wasserstoff ungestört nebeneinander vorliegen und nicht miteinander reagieren. Die Kombination aus sterisch leicht erhöhtem Anspruch am Siliciumatom sowie Absenkung der Elektronendichte am Donoratom scheint weiterhin nicht ausreichend zu sein, um die Reaktionsbarriere unter den gewählten Bedingungen zu überwinden.

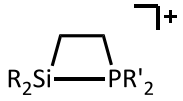


21c

Die quantenchemischen Untersuchungen der Wasserstoffaktivierung am experimentell nicht erhaltenen System **21c** auf B3LYP/6-311+G(d,p) Niveau zeigen einen reduzierten Energieunterschied zwischen offenkettiger und geschlossener Form (ΔE = +205 $kJ \cdot mol^{-1}$). Dieser wäre in seiner Höhe unter den gewählten Bedingungen allerdings wahrscheinlich trotz allem nicht überwindbar (vgl. ΔE(**21e**) = +124 $kJ \cdot mol^{-1}$; keine Reaktion mit H_2). Die Reaktion mit Wasserstoff wurde als nur noch moderat exotherm berechnet (ΔE_R = -55 $kJ \cdot mol^{-1}$).

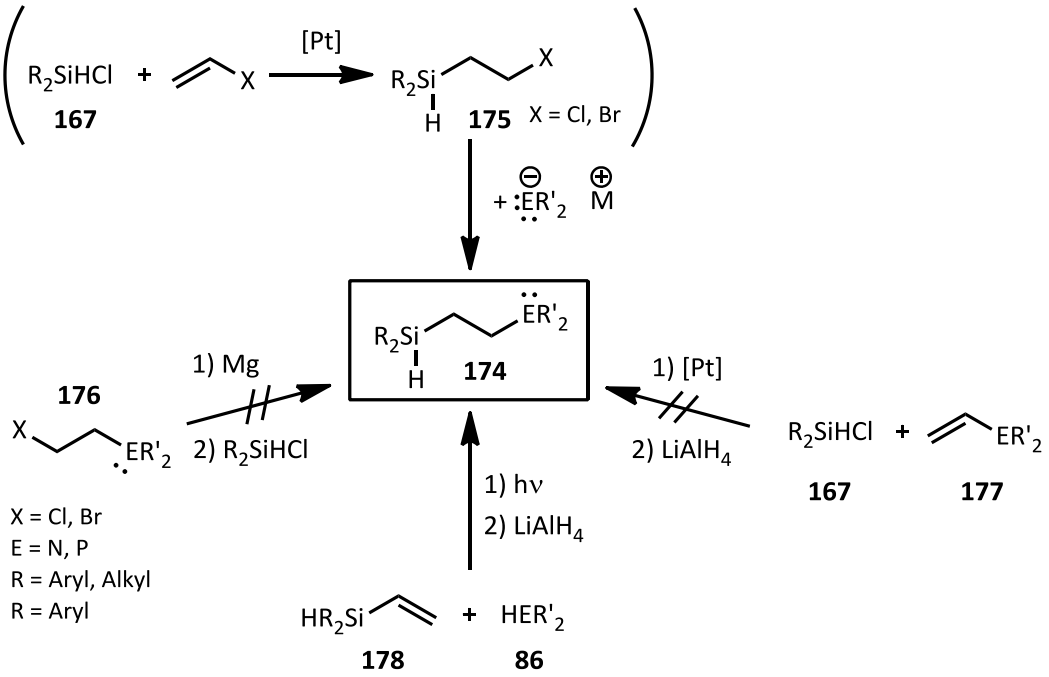
3.1.3 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Vierring Oniumionen

Beim nächsten untersuchten Strukturmotiv handelt es sich um die monosilylierten, alkylidenverbrückten Vierring Oniumionen **165**.



165

Durch nochmalige Verkürzung der verbrückenden Alkylidenkette zwischen Lewis Säure und Base lässt sich die Ringspannung weiter erhöhen und damit die Tendenz zum Ringschluss durch Donor Akzeptor Wechselwirkungen verringern. Die Synthese der Vorläuferverbindungen analog zu Kapitel *3.1.2* erwies sich im Rahmen dieser Arbeit für solche Systeme als ungleich schwieriger als für die zuvor beschriebenen. Verschiedene mögliche und aussichtsreiche Herangehensweisen sind in Schema 88 aufgezeigt.

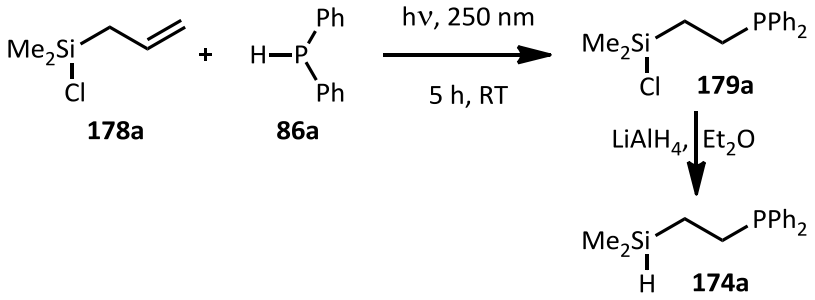


Schema 88. Verschiedene Synthesestrategien zum Erhalt der Vorläuferverbindungen 174 für die Vierring Oniumionen 165.

Die Syntheseroute über die Haloethylsilane **175** ist problembehaftet, da für die Hydrosilylierungsreaktion Vinylchlorid oder –bromid eingesetzt werden müsste. Auch die Herstellung verschiedener Haloethyl Pnictogen Verbindungen **176** erwies sich als

nicht zielführend. Es konnten zwar einige wenige Vertreter dieser Klasse erhalten werden, ihre Reaktion über Grignardverbindungen zum gewünschten Vorläufer **174** konnte unter den gewählten Bedingungen jedoch nicht beobachtet werden. Eine Hydrosilylierungsreaktion verschiedener Chlorsilane **167** mit Vinylphosphanen **177** scheiterte scheinbar an einer Vergiftung des Platinkatalysators durch die Phosphan Funktionalität.

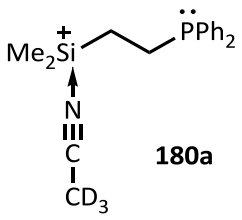
Als einzige geeignete Methode erwies sich nach einigen anfänglichen Schwierigkeiten die Hydrophosphorylierung. Dabei werden unter UV-Licht Bestrahlung ein Vinylchlorsilan **178** und ein Diarylphosphan **86** lösungsmittelfrei zur Reaktion gebracht. Im Kontext dieser Arbeit wurden dabei das Dimethylvinylchlorsilan **178a** und Diphenylphosphan **86a** eingesetzt (Schema 89).



Schema 89. Synthese des ethylidenverbrückten Phosphasilans 174a.

Nach fünfstündiger Bestrahlung konnte das Chlorsilan **179a** in nahezu quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden. Anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das Silan **174a** in einer Ausbeute von 32 %.
Die Analyse der NMR Spektren und IR- sowie GC/MS Daten legt den Schluss nahe, dass die Verbindung **174a** in hoher Reinheit erhalten werden konnte.

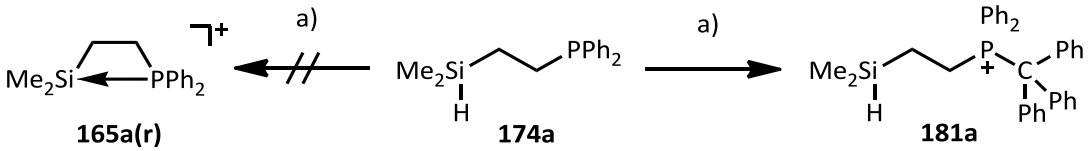
Die Ionisierung von **174a** mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ in Benzol resultierte in einer extrem viskosen ionischen Phase, die sich wiederum jedem Versuch zur Charakterisierung entzog. Versuche, das Kation durch Präparation in CD_3CN in Form seines Acetonitril Komplexes **180a** zu isolieren, resultierten in einer unüberschaubaren Menge verschiedenster, nicht identifizierbarer Produkte.



180a

Das Unterfangen, das Kation in Chlorbenzol d5 zu synthetisieren endete trotz der geringen Konzentration (~0.5 mmol/mL) in einem Erstarren der Lösung innerhalb des NMR Rohrs. Die Spektren waren deshalb nicht interpretierbar, da sie sehr breite Signale aufwiesen. In beiden Experimenten konnte aber die Bildung von Triphenylmethan in den ^{1}H und ^{13}C NMR Spektren (δ $^{1}H(Ph_3CH)$ = 5.60; δ $^{13}C(Ph_3CH)$ = 57.5) beobachtet werden, was für eine abgelaufene Hydridabstraktion spricht.

Die Ionisierung in CD_2Cl_2 bei -20 °C lieferte erstaunlicherweise allerdings nicht das erwartete Vierring Oniumion **165a(r)**, sondern durch Reaktion des Tritylkations mit dem nucleophilen Zentrum des Phosphasilans **174a** das Trityladdukt **181a** (Schema 90). Eine Wiederholung der Synthese in Toluol d8 führt zum exakt gleichen Produkt.



165a(r) **174a** **181a**

Schema 90. Ionisierung des Silans 174a mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ zum Trityladdukt 181a. a) $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ in Toluol, 30 Minuten.

Diese Reaktion ist vor allem aus sterischen Gesichtspunkten erstaunlich, da anzunehmen ist, dass die Hydridfunktion am Siliciumatom für das Tritylkation leichter zugänglich sein sollte als das durch zwei Phenylringe abgeschirmte freie Elektronenpaar am Phosphoratom.

Das ^{1}H NMR Spektrum (Abbildung 9) des Addukts **181a** in Toluol d8 zeigt neben den Signalen für die Methylgruppen (δ ^{1}H = -0.06) und die CH_2 Gruppen (δ ^{1}H = 0.40 – 0.49; 2.91 – 3.00) weiterhin eine Si*H* Funktionalität (δ ^{1}H = 3.82 – 3.88; $^{1}J_{Si\text{-}H}$ = 190.6 Hz) sowie 25 Arylprotonen.

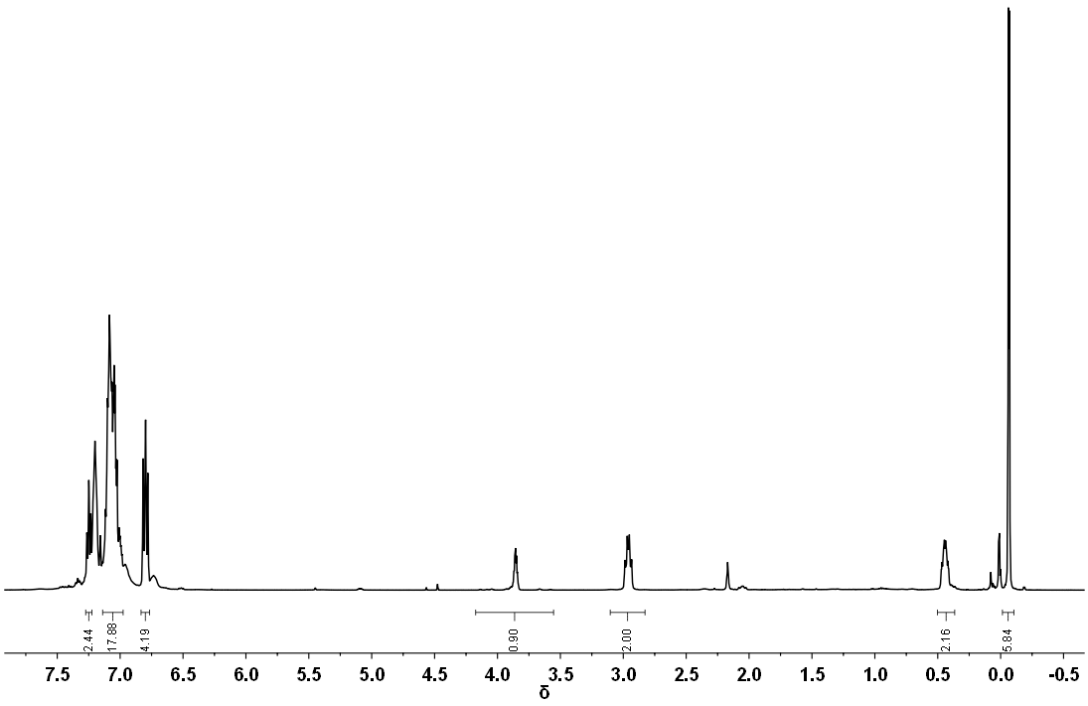


Abbildung 9. ^{1}H NMR (500.13 MHz, 298 K, C_7D_8) Spektrum des Trityladdukts 181a.

Das ^{13}C NMR Spektrum (Abbildung 10) weist die für die Verbindung **181a** erwarteten Signale auf. Charakteristisch ist hier vor allem das Dublettsignal bei δ ^{13}C = 67.2 ppm ($^{1}J_{C\text{-}P}$ = 35.7 Hz), welches vom Zentrum der quartären P-*C*Ph$_3$ Gruppe herrührt.

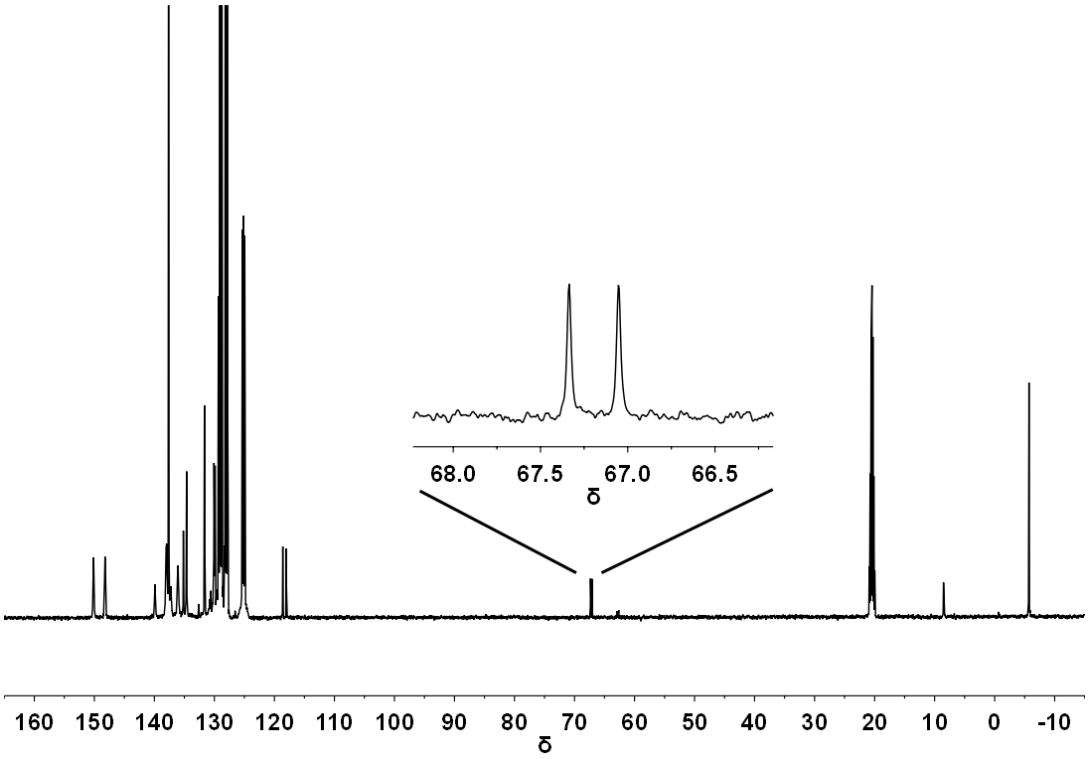


Abbildung 10. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.76 MHz, 298 K, C_7D_8) Spektrum des Trityladdukts 181a.

Das ^{29}Si NMR Spektrum zeigt eine Resonanz bei δ ^{29}Si = -14.8 (d, $^3J_{Si-P}$ = 23.6 Hz) und das ^{31}P Spektrum ein Signal bei δ ^{31}P = 38.3 (Abbildung 11). Die $^3J_{Si-P}$ Kopplung ist verhältnismäßig groß, jedoch durchaus vergleichbar mit der des Edukts ($^3J_{Si-P}$(**174a**) = 22.3 Hz)

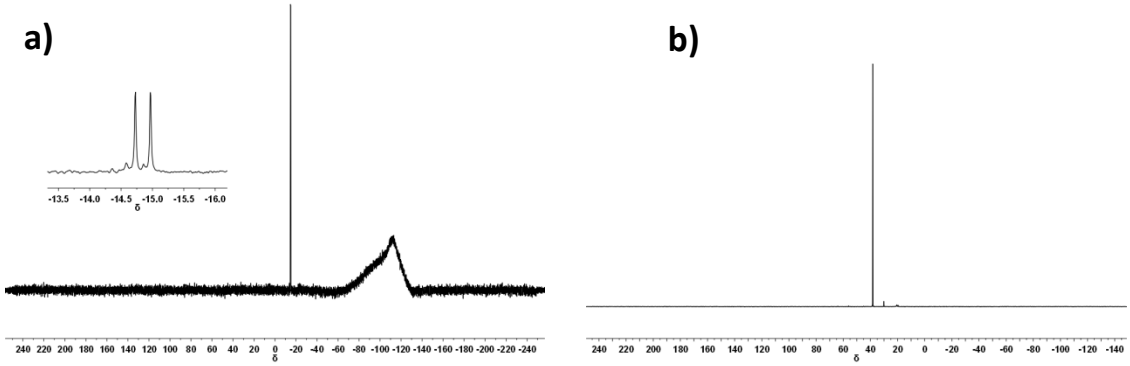
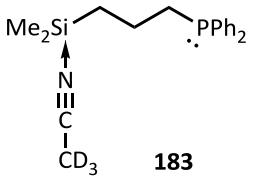


Abbildung 11. a) $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 298 K, C_7D_8) Spektrum b) $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.46 MHz, 298 K, C_7D_8) Spektrum des Trityladdukts 181a.

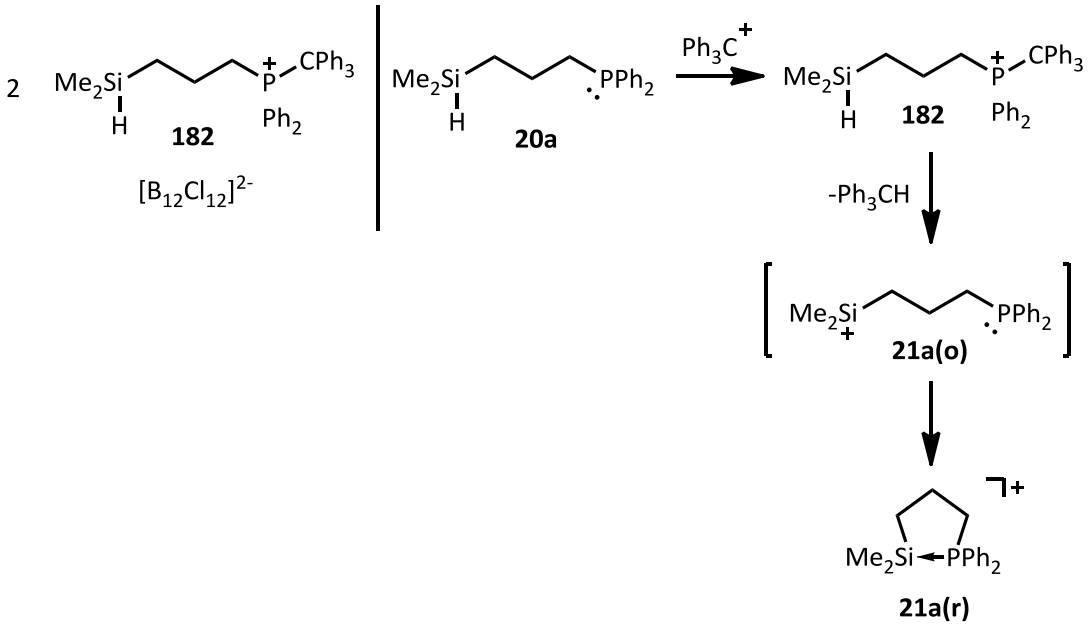
Da die $^3J_{Si-P}$ Kopplung aus dem ^{29}Si NMR Spektrum auch im ^{31}P NMR Spektrum in Form von ^{29}Si Satelliten wieder zu finden ist, wird die Annahme bestätigt, dass ein Produkt wie **181a** entstanden sein muss.

Ein ähnliches Produkt **182** war bereits vorher in unserem Arbeitskreis[17] bekannt (allerdings unter anderen Bedingungen: Lösungsmittel, Edukt und Anion). Das Produkt **182** (Schema 91) fiel sofort als schwerlöslicher Feststoff bei Kristallisationsversuchen aus einer Acetonitrillösung aus und konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse identifiziert werden. Lagerung der Verbindung in einer Acetonitrilösung über mehrere Tage bei Raumtemperatur resultierte vermutlich in der Bildung des solvensstabilisierten Nitriliumions **183**.



183

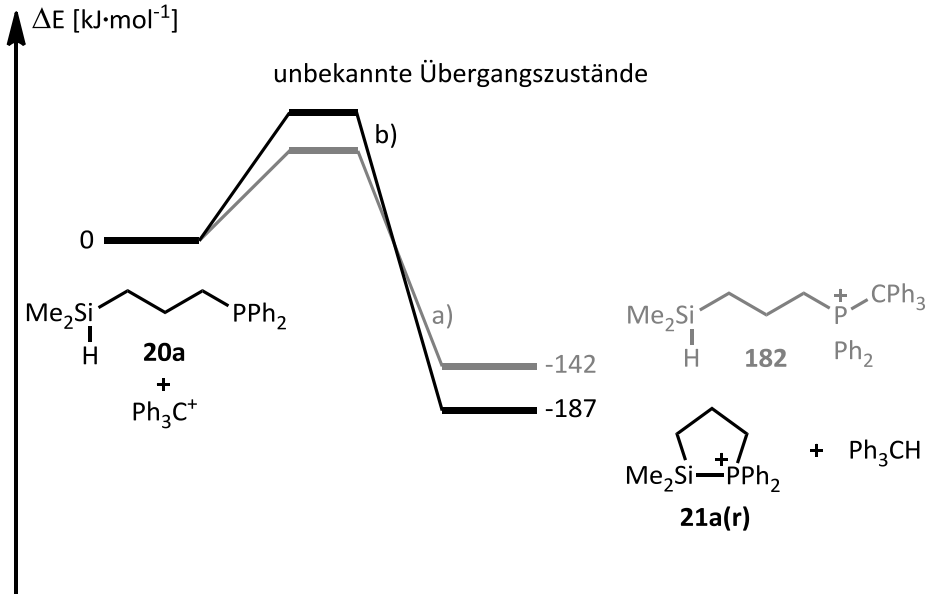
Daraus wurde geschlossen, dass generell bei der Hydridabstraktion von Phosphaalkyliden substituierten Silanen vermutlich zunächst in einer schnellen Reaktion ein Trityladdukt wie **181a** oder **182** entsteht, welches dann langsam unter Abspaltung von Triphenylmethan zum gewünschten Kation **21a** weiter reagiert (Schema 91).



Schema 91. Angenommener Reaktionsverlauf bei der Hydridübetragung von Silanen 20 auf das Tritylkation, Ph_3C^+.

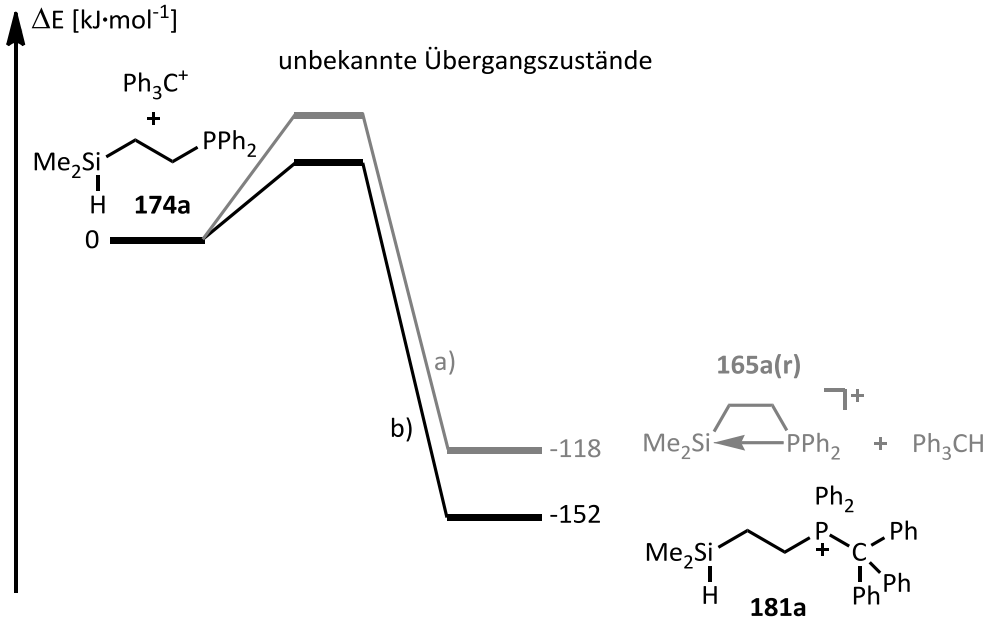
Rechnungen auf M05-2X/6-31G(d) Niveau (Schema 92) zeigen hier, dass im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen das Trityladdukt **181a** um ΔE = -142 kJ·mol^{-1} stabilisiert

ist, die Weiterreaktion birgt nochmals einen Energiegewinn von zusätzlichen ΔE = -45 kJ·mol^{-1}. Ein Reaktionsverlauf wie in Schema 91 ist also thermodynamisch durchaus möglich.



Schema 92. Kombiniertes Energiediagramm für die beiden konkurrierenden Reaktionen zum a) Trityladdukt 182 und b) Oniumion 21. M05-2X/6-31G(d).

Im Falle des Ethyliden verbrückten Silans **174a** lassen die quantenchemischen Rechnungen auf demselben Niveau allerdings ein anderes Bild entstehen. Die Reaktion zum Trityladdukt **181a** ist hier im Vergleich zur Bildung des Oniumions **165a(r)** thermodynamisch deutlich bevorzugt (Schema 93).



Schema 93. Kombiniertes Energiediagramm für die beiden konkurrierenden Reaktionen zum a) Oniumion 165a(r) und b) Trityladdukt 181a. M05-2X/6-31G(d).

Über die Kinetik der Reaktion können keine Aussagen getroffen werden, da für beide Reaktionspfade keine relevanten Übergangszustände lokalisiert werden konnten.

Das Trityladdukt **181a** weist eine hohe Persistenz über mehrere Tage bei Raumtemperatur auf. Versuche, Lösungen des Trityladdukts **181a** zu erwärmen (1 h, 80 °C) resultierten in der vollständigen Zersetzung des Gemischs in eine Vielfalt nicht identifizierbarer Verbindungen unter Bildung von Triphenylmethan, Ph_3CH. Das Oniumion **165a** befindet sich nicht unter den gefundenen Produkten.

Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen zeigen außerdem, dass die berechneten und experimentell bestimmten NMR spektroskopischen Daten für das Trityladdukt **181a** sehr gut übereinstimmen (Tabelle 4), was als weiterer Beweis für die Existenz des Trityladdukts **181a** angesehen werden kann.

Tabelle 4. Vergleich der experimentellen mit den berechneten NMR Daten des Trityladdukts 181a sowie Vergleich der spektroskopischen Daten des Edukts 174a zu denen des Trityladdukts 181a. Rechnungen auf M06L/6-311G(2d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau.

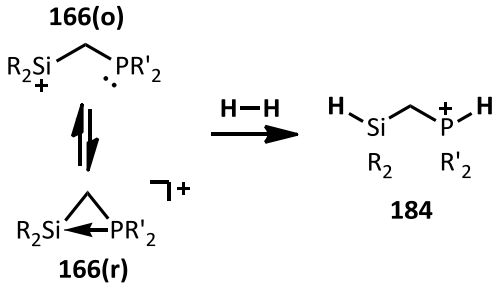
Verbindung	δ ^{13}C (P*C*Ph$_3$) gem. / $^1J_{C-P}$ [Hz]	δ ^{13}C (P*C*Ph$_3$) ber. / $^1J_{C-P}$ [Hz]	δ ^{29}Si gem. / $^3J_{Si-P}$ [Hz]	δ ^{29}Si ber. / $^3J_{Si-P}$ [Hz]	δ ^{31}P gem.
174a	-	-	-11.6	-	3.2
181a	67.2 / 30.2	71.0 / 35.7	-14.8 / 23.6	-12.2 / 25.6	38.3

Die Rechnungen bekräftigen die Annahme, dass, wie aus den NMR Spektren geschlossen, das Trityladdukt **181a** anstelle des intramolekular stabilisierten Silylkations **165a(r)** entstanden ist. Eine Weiterreaktion des Trityladdukts zum Oniumion konnte experimentell nicht beobachtet werden.

Aus diesem Grunde wurden auch keine Versuche, H_2 mit dem entstandenen Produkt zu aktivieren, unternommen.

3.1.4 Untersuchungen zu cyclischen, alkylidenverbrückten Dreiring Oniumionen

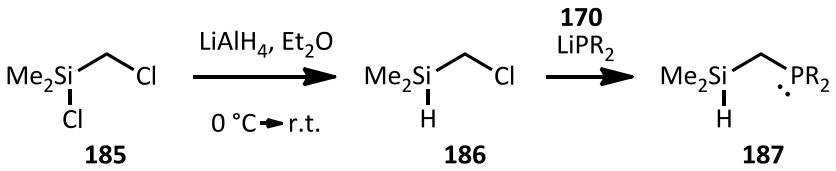
Eine weitere Verkürzung der Alkyliden Brücke zwischen Silicium und Donoratom in eine C_1 Einheit erhöht die Ringspannung des resultierenden Kations weiter (Kapitel *3.1.1*, Abbildung 5). Damit wären Reaktionen des Kations im Sinne der frustrierten Lewis Paare leichter denkbar (Schema 94).



Schema 94. Dreiring Oniumion 166 und seine hypothetische Reaktion mit Diwasserstoff.

Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass nicht erneut eine Reaktion zum Trityladdukt analog zu **181a** in Kapitel *3.1.3* als Produkt auftritt.

Die Vorstufen zu den Kationen **166** lassen sich, wie in Schema 95 dargestellt, ausgehend vom Chlormethyldimethylchlorsilan **185** synthetisieren.

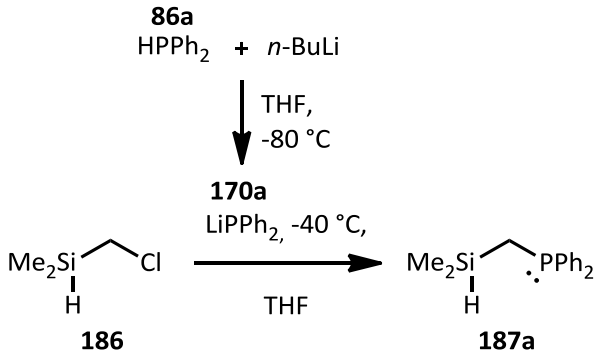


Schema 95. Syntheseweg zu den Vorläufern 187 für Dreiring Oniumionen 166.

Das kommerziell erhältliche Chlorsilan **185** wurde zunächst mit Lithiumaluminium-hydrid selektiv zum Chlormethyldimethylsilan **186** reduziert.[119] Dieses sollte dann mit den entsprechenden Lithiumphosphiden **170** zu den Vorstufen **187** umgesetzt werden können.

Das Silan **186** konnte auf diesem Wege in hoher Reinheit und einer Ausbeute von 37 % gewonnen werden. Die NMR spektroskopischen Daten stimmen mit denen, die in der Literatur beschrieben werden, überein.[119]

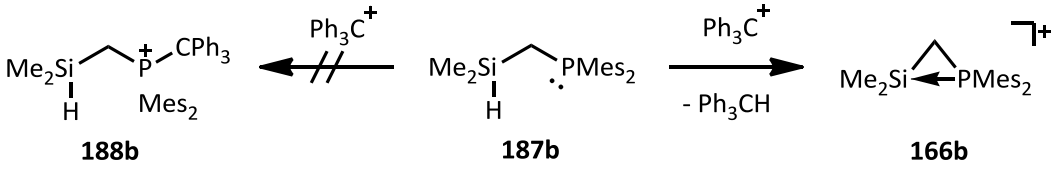
Für die erste Vorläuferverbindung **187a** wurde nun das Lithiumdiphenylphosphid **170a** aus Diphenylphosphan **86a** und *n*-BuLi bei -80 °C in THF generiert[120] und bei -40 °C mit dem Silan **186** umgesetzt (Schema 96).



Schema 96. Synthese des Diphenyl((methyl)(dimethylsilyl))phosphans 187a.

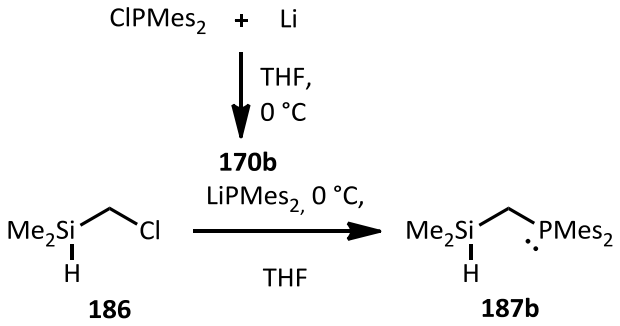
Das gewünschte Produkt **187a** konnte ohne Aufreinigungsschritt in einer Ausbeute von 83 % isoliert werden.

Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Donoratom durch Einführen von Mesitylgruppen könnte einen eventuellen Angriff des Tritylkations am Phosphoratom (vgl. Kapitel *3.1.3*) allein durch sterische Überfrachtung verhindern. Eine Hydridabstraktion vom Siliciumatom wäre damit bevorzugt und es käme direkt zur Bildung eines Oniumions **166b** (Schema 97).



Schema 97. Mögliche Reaktion des Silans 187b mit Tritylkation zum Oniumion 166b.

Die Ausgangsverbindung **187b** für die Ionisierungsreaktion kann auf demselben Wege erhalten werden, wie das Silan **187a** (Schema 98).



Schema 98. Synthese des Silans 187b.

Einzig das Lithiumphosphid **170b** wurde dabei durch ein etwas anderes Vorgehen erhalten. Dimesitylchlorphosphan wurde hierzu mit Lithiumspänen in THF zur Reaktion gebracht. Das so erhaltene Phosphid **170b** wurde mit dem Silan **186** umgesetzt. Nach Destillation wurde das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die wichtigsten spektroskopischen Parameter der Silane **187a** und **187b** sind in Tabelle 5 zusammengefasst und zeigen keine großen Auffälligkeiten.

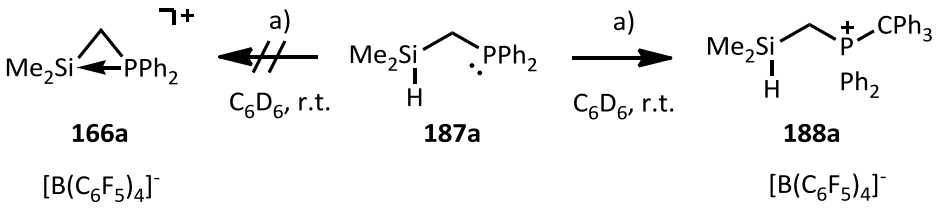
Tabelle 5. Spektroskopische Parameter der Silane 187a,b.

Verbindung	**PR_2 (R =)**	**δ ^{1}H ($^{1}J_{Si-H}$ [Hz])[a]**	**δ ^{29}Si ($^{2}J_{Si-P}$ [Hz])[a]**	**δ ^{31}P[a]**	**$\tilde{\nu}$ Si-H [cm^{-1}]**
187a	Ph	4.11 (188.7)	-15.4 (19.3)	-28.7	2127
187b	Mes	4.15 (188.4)	-15.4 (17.0)	-25.9	2128

[a] NMR Spektren in $CDCl_3$.

Die ^{1}H und ^{29}Si NMR sowie IR spektroskopischen Daten der Silane **187a** und **187b** unterscheiden sich erwartungsgemäß kaum. Lediglich bezüglich der ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen beider Verbindungen sind aufgrund der verschiedenen Substituenten leichte Unterschiede zu detektieren.

Bei Betrachtung der NMR Spektren der ionischen Phase nach Ionisierung von **187a** mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ in Benzol wird deutlich, dass erneut statt des erwarteten Silylkations ein Trityladdukt **188a** entstanden ist (Schema 99).



166a **187a** **188a**

$[B(C_6F_5)_4]^-$ $[B(C_6F_5)_4]^-$

Schema 99. Reaktionsverlauf für die Ionisierung des Silans 187a mit $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$. a) $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$.

Das Protonen NMR Spektrum weist nach wie vor eine Resonanz für die Si*H* Einheit auf (δ ^{1}H = 3.55, $^1J_{Si-H}$ = 204.9 Hz). Im ^{13}C NMR ist ein neues, sehr charakteristisches Dublett Signal bei δ ^{13}C = 67.3 ($^1J_{C-P}$ = 39.3 Hz) zu beobachten (Abbildung 12a). Währenddessen bleibt die chemische Verschiebung der einzigen Resonanz im ^{29}Si NMR nahezu konstant (δ ^{29}Si = -12.6, Abbildung 12b), was dafür spricht, dass keine Hydridabstraktion stattgefunden hat und das Silicium Atom keine Änderungen in seiner Koordinationssphäre zeigt. Anders gestaltet sich die Sachlage hinsichtlich der Resonanz im ^{31}P NMR. Das Signal hat durch die Ionisierung eine deutliche Tieffeld Verschiebung erfahren ($\Delta\delta$ ^{31}P(Produkt – Edukt) = +57.5) und scheint damit eine massive Änderung seiner Umgebung erfahren zu haben (Abbildung 12c).

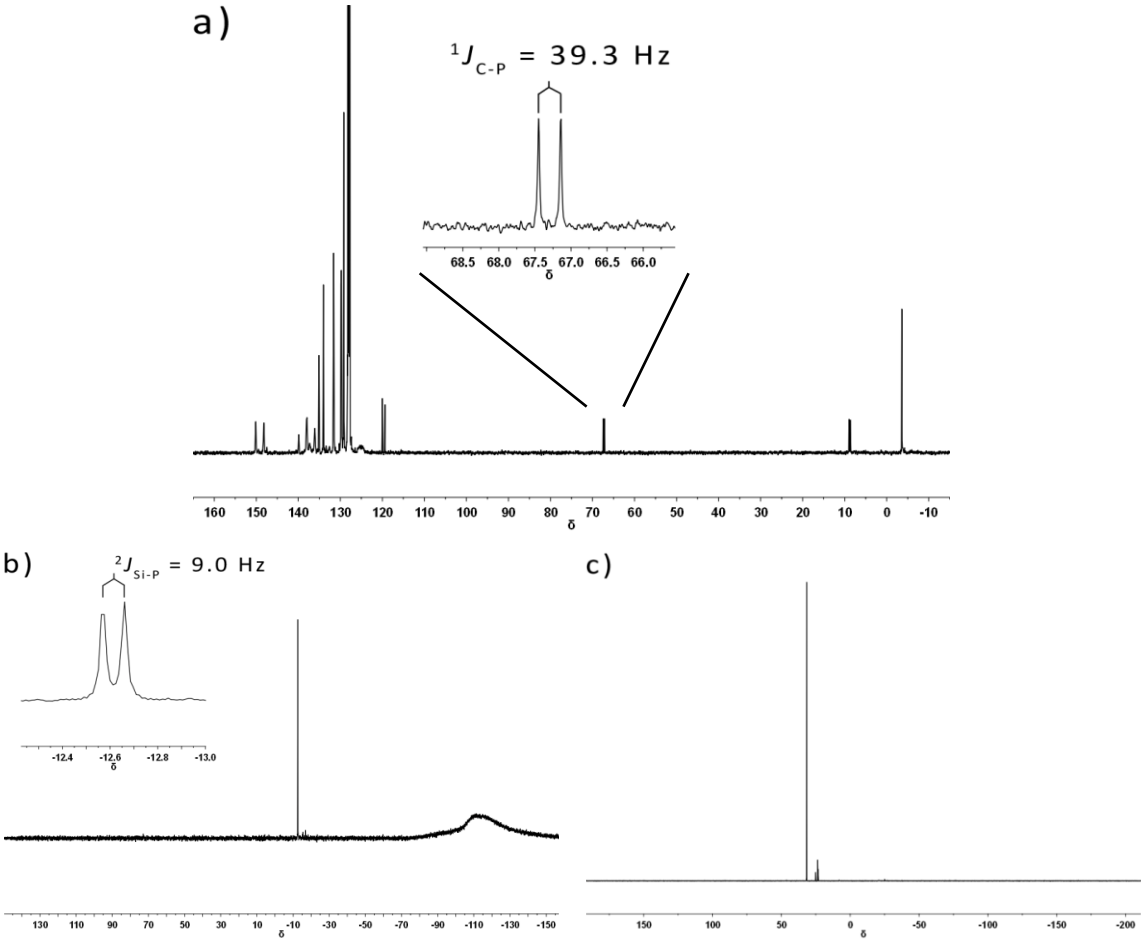
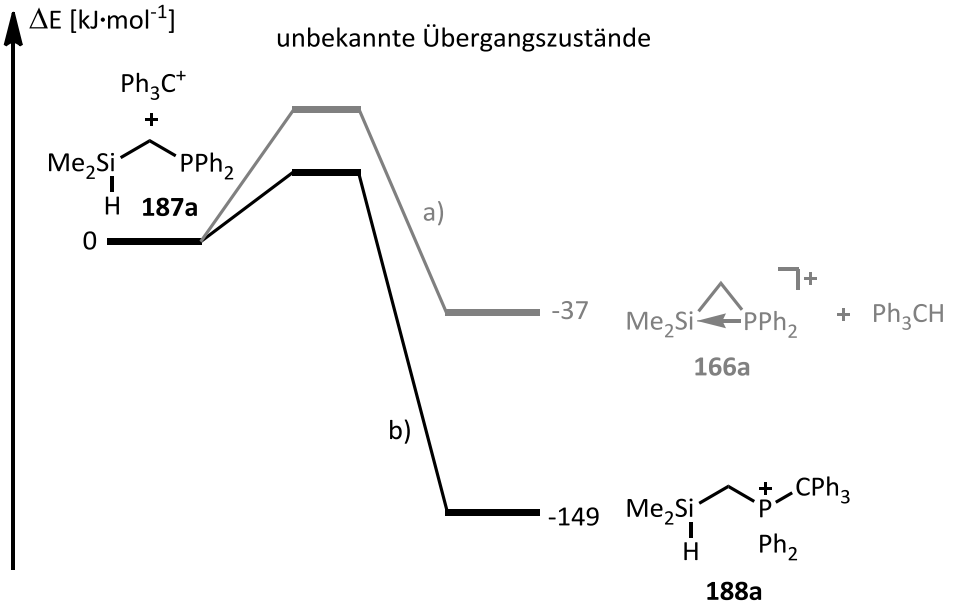


Abbildung 12. NMR Spektren der Verbindung 188a bei 305 K. a) $^{13}C\{^1H\}$ NMR in C_6D_6; b) $^{29}Si\{^1H\}$ NMR in C_6D_6; c) $^{31}P\{^1H\}$ NMR in C_6D_6.

Die $^2J_{Si-P}$ Kopplungskonstante ist hier mit 9.0 Hz vergleichsweise gering (Abbildung 12b). Die Konstante des Edukts **187a** ist mit einem Wert von $^2J_{Si-P}$(**187a**) = 19.3 Hz deutlich größer. Trotzdem sprechen all diese Beobachtungen auch in diesem Falle für den Erhalt eines Trityladdukts **188a** anstelle eines Oniumions **166a**.

Die begleitenden Rechnungen auf M05-2X/6-31G(d) Niveau sagen für die Reaktion zum Trityladdukt **188a** eine Reaktionsenergie von ΔE_R = -149 kJmol^{-1} voraus, die Reaktion zum Oniumion **166a** wurde mit lediglich ΔE_R = -37 kJmol^{-1} als exotherm berechnet (Schema 100).



Schema 100. Kombiniertes Energiediagramm für die beiden konkurrierenden Reaktionen zum a) Oniumion 166a und b) Trityladdukt 188a. M05-2X/6-31G(d).

Auch hier ist also die Bildung des Trityladdukts thermodynamisch deutlich bevorzugt. Um die Existenz des Trityladdukts **188a** weiter abzusichern wurden NMR Rechnungen auf M06L/6-311G(2d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen spektroskopischen Daten (Tabelle 6).

Tabelle 6. Vergleich der gemessenen und berechneten NMR Daten für das Trityladdukt 188a. M06L/6-311G(2d,p)//M05-2X/6-31G(d).

	δ ^{1}H ($^{1}J_{SiH}$ [Hz])	**δ ^{13}C ($^{1}J_{P-C}$ [Hz])**	**δ ^{29}Si ($^{2}J_{Si-P}$ [Hz])**
gemessen[a]	3.55 (205)	67.3 (39)	-12.6 (9)
berechnet	3.55 (155)	70.8 (37)	-13.3 (6)

[a] gemessen in C_6D_6 bei 305 K.

Im Gegensatz zum Trityladdukt **181a** zeigt das Addukt **188a** eine kontrollierte Weiterreaktion über die Zeit. Dafür wurde die C_6D_6 Lösung im Young NMR Tube für 83 Stunden auf 65 °C erhitzt und es wurden in regelmäßigen Abständen NMR Spektren aufgenommen. Der zeitliche Verlauf der ^{1}H NMR Spektren ist im Folgenden dargestellt (Abbildung 13).

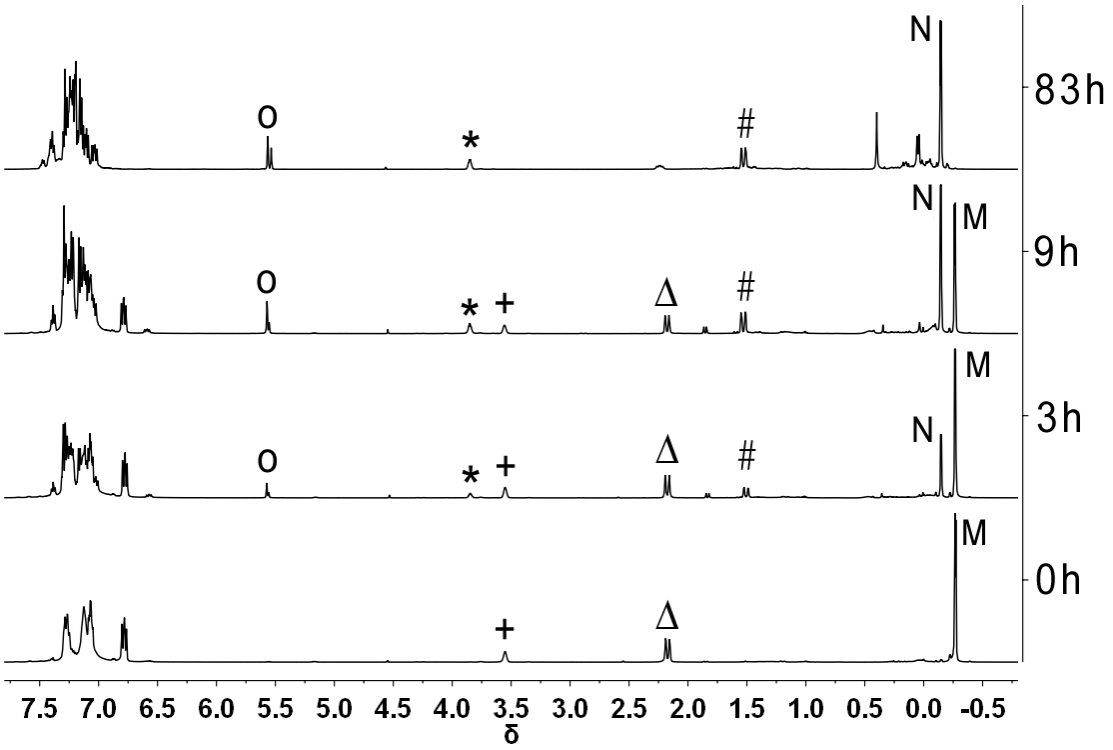


Abbildung 13. Zeitlicher Verlauf der ^{1}H NMR Spektren (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K) während des Erhitzens der Lösung des Trityladdukts 188a nach 0, 3, 9 und 83 Stunden. O = Triphenylmethan; + = Si*H* Trityladdukt; * = Si*H* neu; Δ = CH_2 Trityladdukt; # = CH_2 neu; M = Methylgruppen Trityladdukt; N = Methylgruppen neu.

Auch wenn die Identität der letztendlich entstandenen Verbindung nicht aufgeklärt werden konnte, sind anhand dieser Spektren einige Informationen ablesbar. Zum einen entsteht Triphenylmethan (O). Des Weiteren nimmt die Intensität des ursprünglichen Si*H* Signals (+) über die Zeit ab und das Signal ist nach 83 Stunden gänzlich verschwunden. Die Signale für die C*H*$_2$ Gruppe (Δ) bzw. die Methylgruppen (M) erfahren eine Verschiebung zu höherem (#, C*H*$_2$) bzw. tieferem (N, C*H*$_3$) Feld. Die Signale im Aromatenbereich erfahren ebenfalls eine Umwandlung, die aufgrund der Überlagerungen aber nicht richtig greifbar ist. Erstaunlich ist allerdings, dass nach 83 Stunden ein Signal für eine andere Si*H* Gruppe (*) entstanden ist. Daher ist anzunehmen, dass die Hydridquelle für die Bildung von Triphenylmethan eine andere ist.

Die Betrachtung der ^{13}C NMR Spektren über den gleichen Zeitraum lässt ähnliche Schlüsse zu.

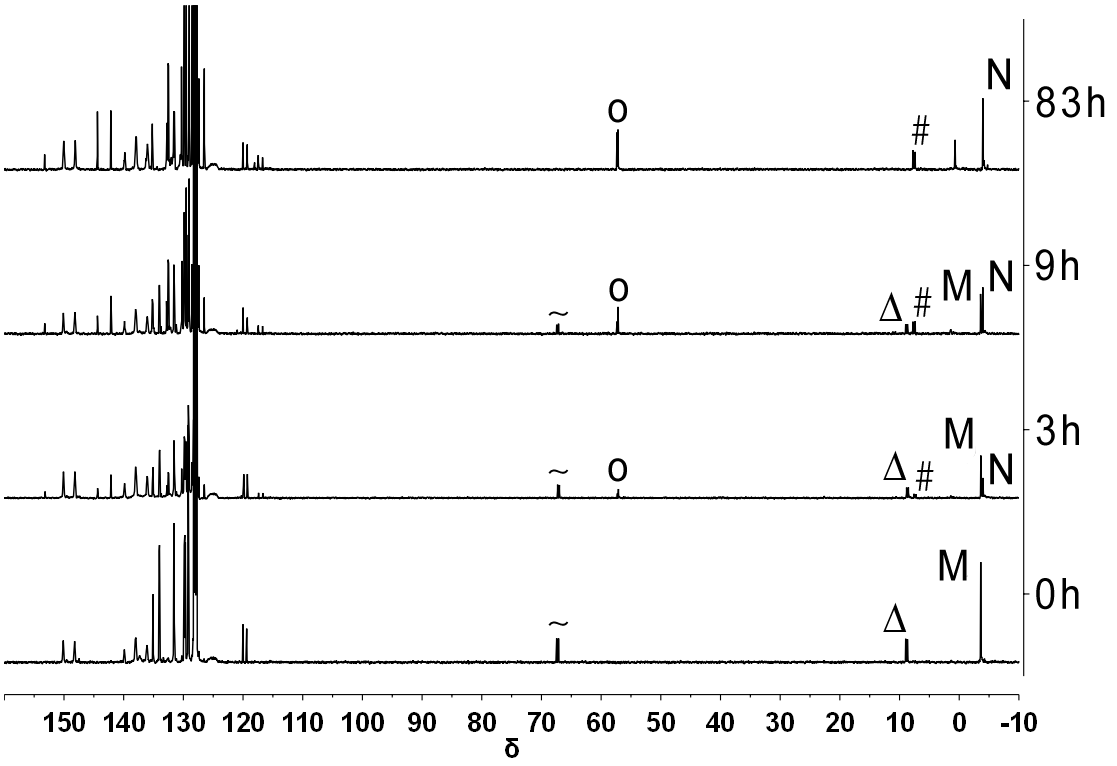


Abbildung 14. Zeitlicher Verlauf der $^{13}C\{^1H\}$ NMR Spektren (125.76 MHz, C_6D_6, 298 K) während des Erhitzens der Lösung des Trityladdukts 188a nach 0, 3, 9 und 83 Stunden. O = Triphenylmethan; ~ = P-*C*Ph_3 Gruppe; Δ = CH_2 Trityladdukt; # = CH_2 neu; M = Methylgruppen Trityladdukt; N = Methylgruppen neu.

Das Signal für die P-*C*Ph_3 Gruppe (~) verschwindet unter Bildung eines neuen Signals, das von der Entstehung Triphenylmethans herrührt (O, Ph_3*C*H). Unter Abnahme der Intensität der Methylgruppen (M) bildet sich ein neuer Satz (N) aus. Auch die *C*H_2 Gruppe (Δ) wird durch einen neuen Signalsatz (#) ersetzt. Auch hier erfährt der Aromatenbereich vielfältige Änderungen.

Eine zeitabhängige Betrachtung der ^{29}Si NMR Spektren zeigt allerdings eine etwas andere Entwicklung (Abbildung 15).

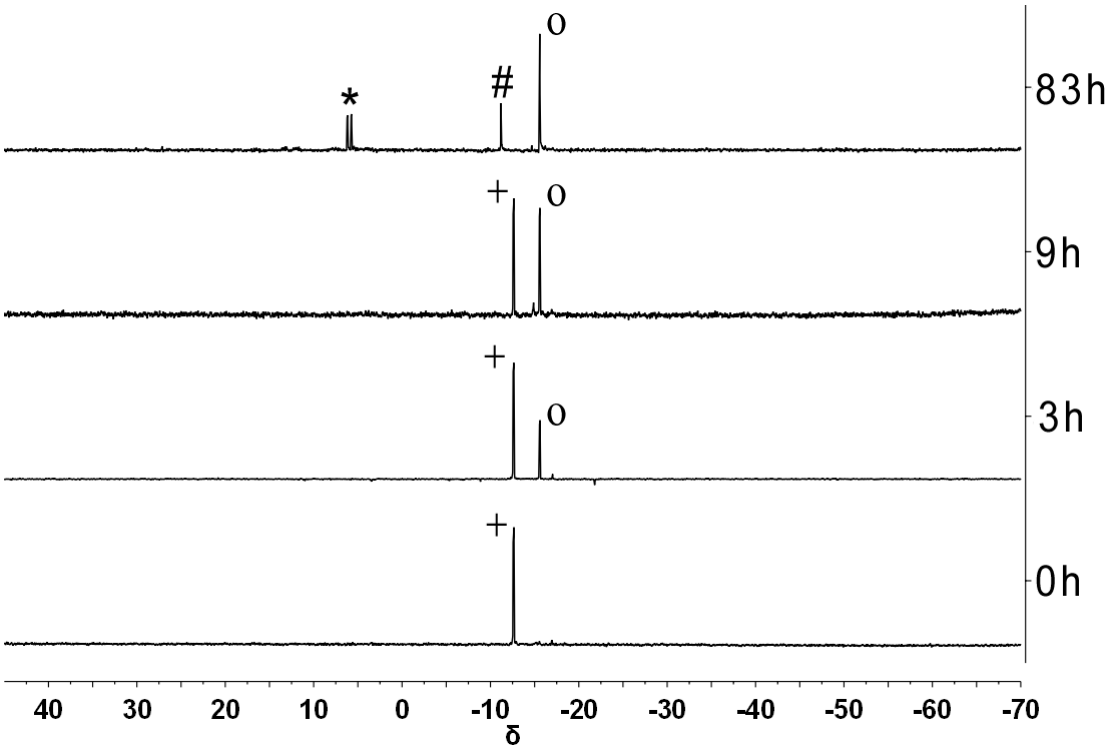


Abbildung 15. Zeitlicher Verlauf der $^{29}Si\{^{1}H\}$ INEPT NMR Spektren (99.31 MHz, C_6D_6, 298 K) während des Erhitzens der Lösung des Trityladdukts 188a nach 0, 3, 9 und 83 Stunden. + = $SiMe_2$ Gruppe Trityladdukt; O, #, * = neue, unbekannte Verbindung(en).

Die Intensität des Signals des Trityladdukts **188a** (+) nimmt über die Zeit ab und es bildet sich zunächst ein neues Produkt (o). Abschließend werden allerdings zwei weitere siliciumhaltige Spezies (#, *) gebildet. Das Signal bei tiefstem Feld (*) weist als einzige Resonanz eine $^{1}J_{Si-P}$ Kopplung (45.1 Hz) auf.

Diese Kopplung kann in Form von ^{29}Si Satelliten im ^{31}P NMR Spektrum (Abbildung 16) nach 83 Stunden wieder gefunden werden.

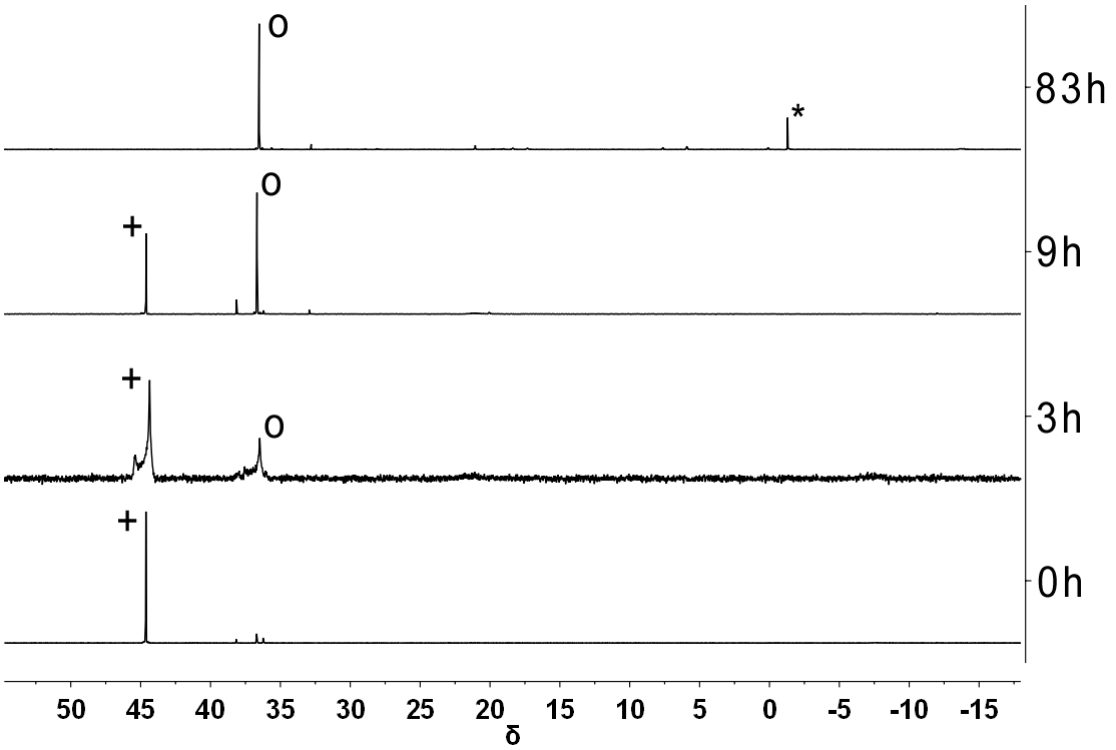
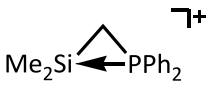


Abbildung 16. Zeitlicher Verlauf der $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektren (202.35 MHz, C_6D_6, 298 K) während des Erhitzens der Lösung des Trityladdukts 188a nach 0, 3, 9 und 83 Stunden. + = $SiMe_2$ Gruppe Trityladdukt; O, * = neue, unbekannte Verbindung(en).

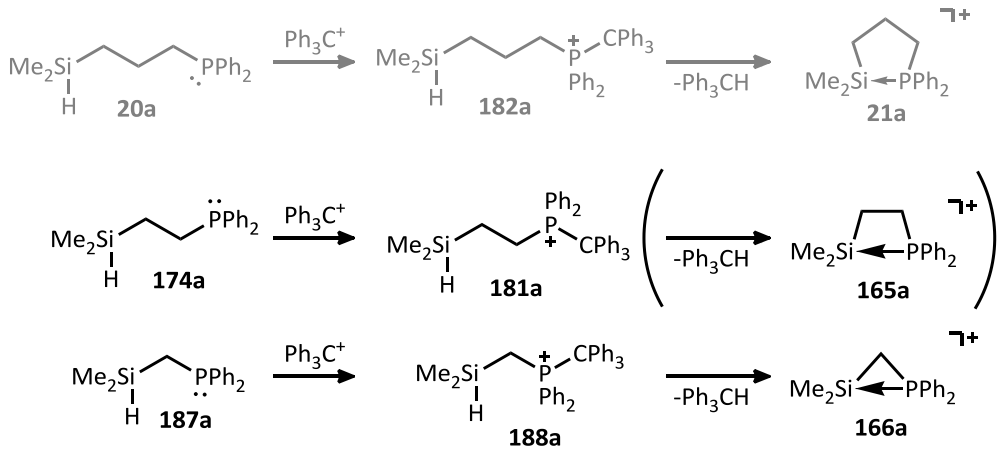
Auch in diesen Spektren ist die Bildung eines stark ausgeprägten Hauptsignals (o) zu beobachten, wobei allerdings auch ein zweites Signal (*) mit ^{29}Si Satelliten (45.1 Hz) auftritt. Es ist also von der Bildung zweier Hauptverbindungen auszugehen. Bei einer der Verbindungen könnte es sich aufgrund der beobachteten $^{1}J_{Si\text{-}P}$ Kopplung tatsächlich um das intramolekulare Oniumion **166a** handeln. Die Natur der Verbindung, die das Signal (o) im ^{31}P NMR Spektrum hervorruft, ist leider weiterhin unklar und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.



166a

$[\bar{B}(C_6F_5)_4]$

Es ist also angesichts dieser Ergebnisse tatsächlich denkbar, dass die Hydridabstraktion solcher Phosphaalkyl substituierten Silane **20a**, **174a** bzw. **187a** über die Trityladdukte **182a**, **181a** bzw. **188a** abläuft (Schema 101).



Schema 101. Mögliche Reaktion zu den Oniumionen 21a, 165a oder 166a über die Trityladdukte 182a, 181a, 184a.

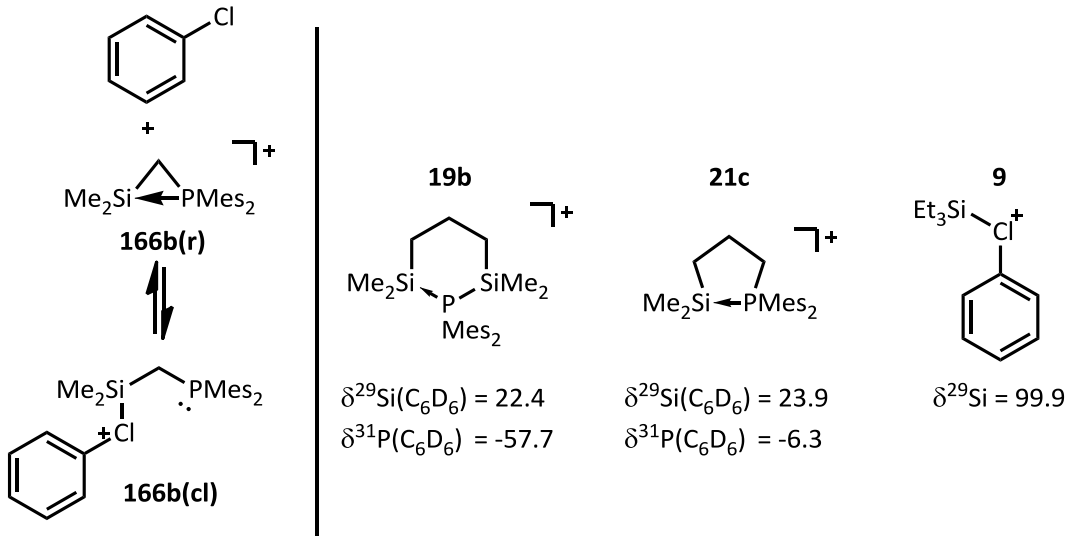
In den Arbeiten von André Schäfer wird eine Reaktion des Silans **20a** mit Tritylkation zum Addukt **182a** und eine eventuelle Weiterreaktion zum Kation **21a** unter Abspaltung von Triphenylmethan beschrieben.[17] Für das Vierringsystem ausgehend vom Silan **174a** konnte auch ein solches Trityladdukt **181a** isoliert werden. Dieses reagierte jedoch nicht zum Kation **165a** weiter. Im Falle des stärker gespannten Systems **187a** wurde auch ein Trityladdukt **188a** beobachtet. Dieses reagiert beim Erhitzen zu mindestens einer neuen Verbindung ebenfalls unter Abspaltung von Triphenylmethan. Ob dabei die Spezies **166a** eine Rolle spielt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Der Ausgang der Reaktion des Silans **187b** mit Tritylkation hängt, wie sich zeigen sollte, stark von den Bedingungen und dem verwendeten Lösungsmittel ab.

Wird die Reaktion in C_6D_6 durchgeführt, so entsteht eine extrem viskose, nicht messbare ionische Phase.

Die ersten Beobachtungen bei Wiederholung des Versuchs in Chlorbenzol d5 sind die Entstehung von Triphenylmethan und die Tatsache, dass kein Si-H Signal mehr im ^{1}H NMR Spektrum auszumachen ist. Eine Hydridabstraktion vom Silan hat also stattgefunden und es ist als Endprodukt der Reaktion kein Trityladdukt entstanden. Die Signale in den Spektren weisen allerdings allesamt eine große Halbwertsbreite auf. Im ^{29}Si NMR Spektrum sind drei Signale zu beobachten (δ ^{29}Si = -9.9 (d, 6.2 Hz, 1 Si), 8.3 (s, 1 Si), 13.9 (d, 8.1 Hz, 0.9 Si)). Ein Oniumion **166b(r)** sollte sich in einem ^{29}Si chemischen

Verschiebungsbereich von etwa 20 bis 30 ppm bewegen, ein Silylkation ohne intramolekulare Stabilisierung (etwa stabilisiert durch Bildung eines Chloroniumions **166b(cl)** mit einem Lösungsmittelmolekül) sollte ein Signal mit noch stärker ausgeprägter Tieffeldverschiebung verursachen (Schema 102).

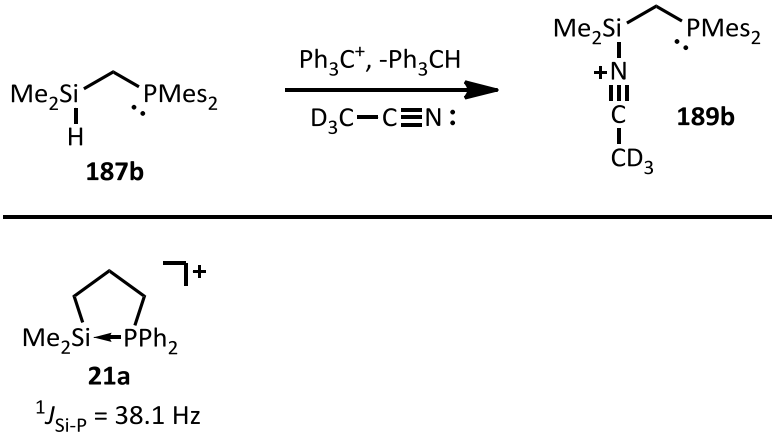


Schema 102. Mögliche entstandene Spezies 166b(r) oder 166b(cl) bei der Hydridabstraktion vom Silan 187b und eine Einordnung der zu erwartenden ^{29}Si NMR chemischen Verschiebungen.

Das ^{31}P NMR Spektrum weist 5 Signale auf (δ ^{31}P = -28.5 (0.3 P), -23.2 (0.3 P), -7.4 (0.7 P), -6.7 (1 P), 40.9 (0.5 P)). Es kann also insgesamt nicht von einer einheitlichen Reaktion gesprochen werden, obwohl es Anhaltspunkte für die Bildung eines Silylkations **166b** gibt.

Eine ähnlich uneinheitliche Reaktion ergibt sich, wenn das Experiment in Toluol d8 durchgeführt wird. Es entsteht zwar auch hier Triphenylmethan, doch die ^{29}Si bzw. ^{31}P NMR Spektren warten mit einer noch größeren Vielzahl an Signalen auf, deren Herkunft nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

Die Hydridabstraktion in Acetonitril d3 führt ebenso zur Bildung von Triphenylmethan als Indikator für eine abgelaufene Reaktion. Das ^{29}Si NMR Spektrum zeigt 3 Signale (δ ^{29}Si = 8.1 (d, 3.7 Hz, 0.6 Si), 8.3 (d, 6.3 Hz, 0.4 Si). 45.5 (d, 24.8 Hz, 1 Si)). Das Tieffeld Signal könnte, was die chemische Verschiebung betrifft, von einem gebildeten Nitriliumion **189b** herrühren (Schema 103).



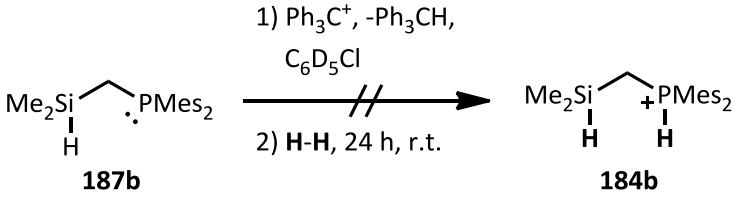
Schema 103. Ein möglicherweise gebildetes Nitriliumion 189b und eine Einordnung der NMR Parameter.

Die Si-P Kopplungskonstante von 24.8 Hz kann in Anbetracht der $^{2}J_{Si-P}$ Kopplung des Edukts **187b** (19.6 Hz) durchaus ebenfalls zu einem solchen Nitriliumion **189b** gehören. Das ^{31}P NMR Spektrum zeigt eine Vielzahl an schwach ausgeprägten Resonanzen (δ ^{31}P = -32.5 (0.1 P), -19.5 (0.4 P), -19.1 (0.2 P), -18.2 (0.2 P)) sowie ein dominantes Signal bei δ ^{31}P = 30.8. Die oben beschriebene Kopplung kann an diesem Hauptsignal in Form von ^{29}Si Satelliten wiedergefunden werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier in der Produktmischung tatsächlich das Nitriliumion **189b** als Hauptprodukt vorliegt. Die kurzfristige Existenz des Kations **166b** konnte zumindest indirekt durch das Entstehen des Nitriliumions **189b** nachgewiesen werden.

Die Reaktion wurde in Dichlormethan d2 bei -20 °C wiederholt um das gewünschte Silylkation unter diesen Bedingungen zu stabilisieren und nachzuweisen. Die NMR Spektren wurden ebenfalls bei -20 °C gemessen und zeigen auf der einen Seite, dass Triphenylmethan entstanden ist. Andererseits ist weiterhin ein Si*H* Signal zu beobachten, nur bei deutlich tieferem Feld (δ ^{1}H(Si*H*) = 5.70; Edukt: 4.14). Das ^{31}P NMR Spektrum weist lediglich eine Resonanz bei δ ^{31}P = -15.0 auf (δ ^{31}P(Edukt) = -28.7). Die zahlreichen Signale im ^{29}Si INEPT NMR sprechen für eine nicht einheitliche Reaktion, das Hauptsignal ist bei δ ^{29}Si = 8.3 zu finden und spaltet zu einem Dublett auf ($^{2}J_{Si-P}$ = 8.6 Hz). Die Abwesenheit eines charakteristischen Dublett Signals im ^{13}C NMR zeigt, dass hier kein Trityladdukt wie im Falle von **188a** entstanden ist (vgl. δ ^{13}C(**188a**) =

67.3). Welche Spezies genau entstanden ist, ist unklar. Es handelt sich jedoch nicht um ein Trityladdukt **188b** und auch nicht um ein Silylkation **166b.**

Da die kurzfristige Existenz des Silylkations **166b** durch Bildung des Acetonitrilkomplexes **189b** nahegelegt werden konnte, wurde versucht, Wasserstoff mit Hilfe des Kations zu aktivieren. Dafür wurde das Kation in Chlorbenzol d5 präpariert und unverzüglich mit H_2 begast (0.4 MPa) und dieses Gemisch für 24 Stunden gerührt. Allerdings konnte selbst nach einer solch ausgeprägten Reaktionsdauer keine Reaktion zum gewünschten Produkt **184b** beobachtet werden (Schema 104).



Schema 104. Gewünschte Reaktion des Silans 187b mit Tritylkation unter H_2 Atmosphäre.

Dies wurde anhand der Abwesenheit von charakteristischen P*H* oder Si*H* Signalen im ^{1}H NMR festgemacht. Es wurde anstelle dieser Signale Zersetzung beobachtet. Dabei entstanden genau dieselben unbekannten Produkte wie für das gleiche Gemisch in Abwesenheit von H_2 in Chlorbenzol d5.

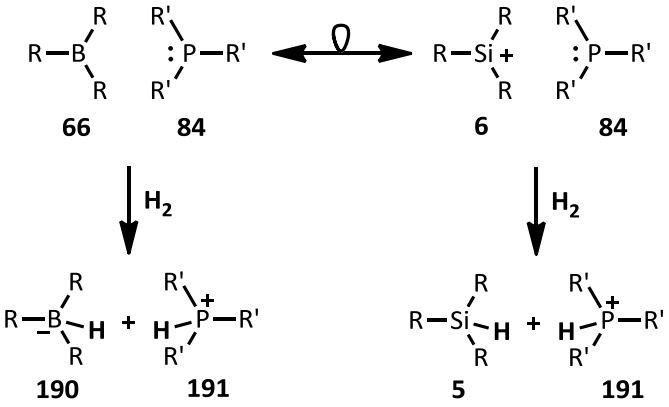
3.1.5 Abschließende Betrachtungen zu intramolekularen silylkationischen Lewis Paaren

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich neuartige Fünfring Phosphoniumionen **21** zu synthetisieren und direkt bzw. indirekt zu charakterisieren. Allerdings war es mit keinem der untersuchten Systeme möglich, Wasserstoff zu aktivieren. Die Sechsring und Fünfring Systeme **19** bzw. **21** wiesen zu stark ausgeprägte Donor Akzeptor Wechselwirkungen auf.

Versuche zur Erhöhung der Ringspannung dieser Systeme führten lediglich zur Entstehung der Trityladdukte **181** bzw. **188**. Es konnten also keine Vier- oder Dreiringoniumionen **165** bzw. **166** in reiner Form isoliert werden. Dementsprechend war es auch nicht möglich, an solchen Systemen die Wasserstoffaktivierung zu untersuchen.

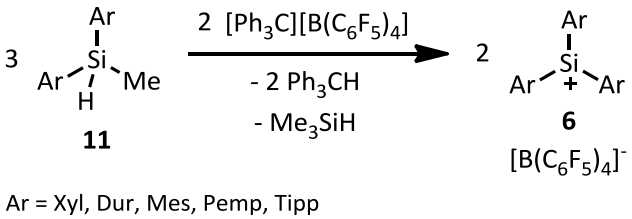
3.2 Intermolekulare Silyliumion / Phosphan Paare

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein anderer Ansatz zur Aktivierung kleiner Moleküle unter Beteiligung von Silylkationen verfolgt. Wie bereits eingangs erläutert wurde, sind stöchiometrische Gemische aus sterisch anspruchsvollen, elektronenarmen Boranen und an diese angepassten sterisch anspruchsvollen Phosphanen – so genannte intermolekulare FLPs – in der Lage, kleine Moleküle zu aktivieren (Kapitel *1.3.3*).[63] Die Reaktivität dieser FLPs hängt unter anderem stark von der Elektrophilie der Lewis Säure ab.[106] Um also möglicherweise das Reaktivitätsspektrum von FLPs zu erweitern, können deutlich elektrophilere Lewis Säuren wie z.B. dreifach koordinierte Silyliumionen **6** statt Boranen oder Alanen eingesetzt werden (Schema 105).[107]



Schema 105. Isolobalbeziehung zwischen Boran 66 / Phosphan 84 FLPs und Silyliumion 6 / Phosphan 84 FLPs.

Dass diese Art der Si/P FLPs **6**/**84** prinzipiell zu ähnlichen Reaktionen wie die B/P FLPs **66**/**84** in der Lage sind, konnte durch unseren Arbeitskreis bereits gezeigt werden (Schema 105; R = Pentamethylphenyl-, R‘ = Mes).[15, 17] Bei den Untersuchungen wurde sich zunutze gemacht, dass in diesem Kontext eine neue, weniger aufwändige Syntheseroute zu (den Boranen isolobalen) Silyliumionen **6** ebenfalls etabliert werden konnte (Schema 106).[15, 17]

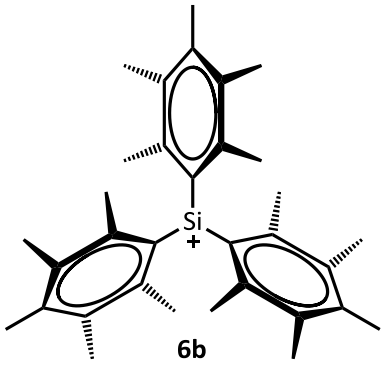


Ar = Xyl, Dur, Mes, Pemp, Tipp

Schema 106. Neue Syntheseroute zu den Triarylsilyliumionen 6.[15, 17]

Dabei werden Alkyldiarylsilane **11** (in dieser Arbeit ausschließlich $MeAr_2SiH$) mithilfe des Triphenylmethylsalzes eines wenig koordinierenden Anions wie dem in dieser Arbeit verwendeten Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, ($B(C_6F_5)_4^-$), ionisiert. Durch eine Substituentenaustauschreaktion werden so die gewünschten Triarylsilyliumionen **6** in Form ihrer Tetrakis(pentafluorophenyl)borat Salze erhalten (Schema 106). Der Vorteil dieser Route liegt darin, dass die benötigten Methyldiarylsilane **11** präparativ durch Grignardreaktionen meist leicht zugänglich sind.

Als besonders persistent erwies sich in der Reihe der Silyliumionen **6** das Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **6b**, welches aus diesem Grunde als hauptsächlich verwendete Lewis Säure für die folgenden Experimente zur Stabilität und Reaktivität von Silyliumion / Phosphan Paaren **6**/**84** ausgewählt wurde.



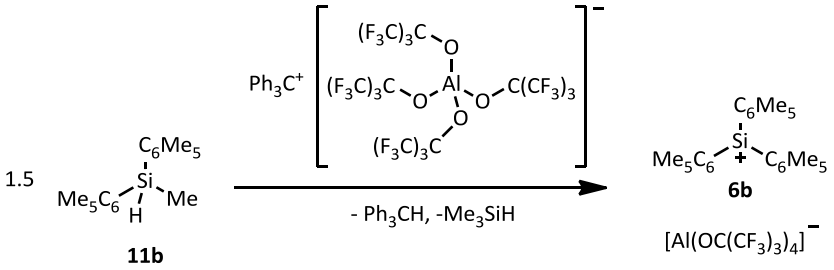
6b

$[B(C_6F_5)_4]^-$

Für NMR spektroskopische Untersuchungen wurde als wenig nucleophiles Anion in dieser Arbeit durchgehend das Tetrakis(pentafluorophenylborat) $B(C_6F_5)_4^-$ gewählt. Die meisten Silylsalze dieses Anions zeichnen sich durch gute Löslichkeit in unpolaren aromatischen Lösungsmitteln und ihre verhältnismäßig hohe Langzeitstabilität aus. Auf der anderen Seite bereitet dieses Anion teils massive Probleme bei Versuchen, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Alternative kann hier das Dodecachloro-*closo*-dodecaborat, $B_{12}Cl_{12}^{2-}$, sein, welches über bessere Kristallisationseigenschaften, aber deutlich schlechtere Löslichkeit verfügt. Einen Kompromiss in dieser Hinsicht verspricht das perfluorierte Aluminatanion $Al(OC(CF_3)_3)_4^-$,[121] welches in seiner Grundstruktur auf Arbeiten von Strauss und Mitarbeiter zurückgeht (hier allerdings: $Al(OC(Ph)(CF_3)_2)_4^-$)[122] und vielfältig einsetzbar

ist. Es besitzt eine recht gute Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln sowie gute Kristallisationseigenschaften.

Allerdings ist bisher nicht untersucht worden, ob Silylsalze jenes Anions überhaupt stabil sind. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob die Substituentenaustauschreaktion von Bis(pentamethylphenyl)methylsilan **11b** nach Hydridabstraktion durch $Ph_3C[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ ebenso stattfindet und ob das entstehende Silylsalz längere Zeit stabil ist (Schema 108).



Schema 107. Erwartete Reaktion des Silans 11b mit $Ph_3C[Al(OC(CF_3)_3)_4]$.

Dazu wurden 1.5 Äquivalente des Silans **11b** zusammen mit $Ph_3C[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ entgast und anschließend in Benzol gelöst. Die zunächst klare, gelbe Lösung färbt sich zunehmend orange und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 1 Stunde Reaktionsdauer wird der Niederschlag dreimal mit Benzol gewaschen und anschließend in Chlorbenzol aufgenommen. Die hoch konzentrierte Lösung wird 12 Stunden bei -15 °C gelagert. Aus dieser Lösung wurden intensiv gelbe Einkristalle erhalten (Abbildung 17), die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.

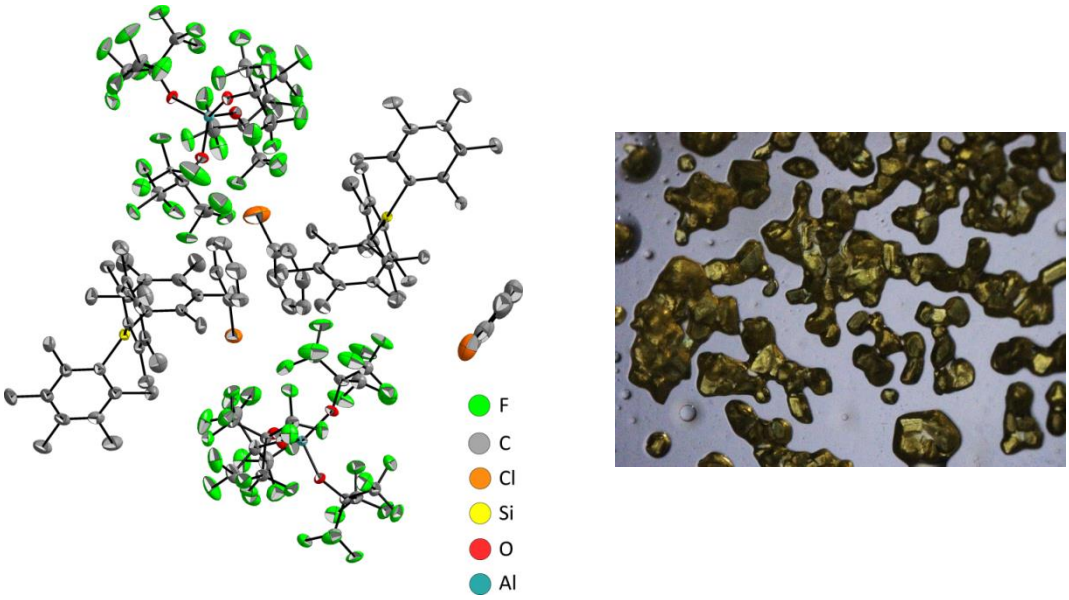


Abbildung 17. Links: Asymmetrische Einheit des Aluminatsalzes $(Me_5C_6)_3Si[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ mit drei Kristall-Chlorbenzol Molekülen (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %, die H-Atome sind aufgrund besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Rechts: Foto der Kristalle des Aluminatsalzes $(Me_5C_6)_3Si[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 1.5 C_6H_5Cl.

Es ist also tatsächlich das erwartete Produkt **6b**$[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ bei der in Schema 107 beschriebenen Reaktion entstanden.

In dieser Molekülstruktur sind vor allem drei Parameter relevant. Die Summe der Innenwinkel (Σα) um das Siliciumatom sollte 360° betragen, sodass eine Koordination von Donoren an das Si^+ ausgeschlossen werden kann. Interessant sind auch die Si-C_{ipso} Bindungslängen (d) sowie die Diederwinkel der Substituenten untereinander (β).

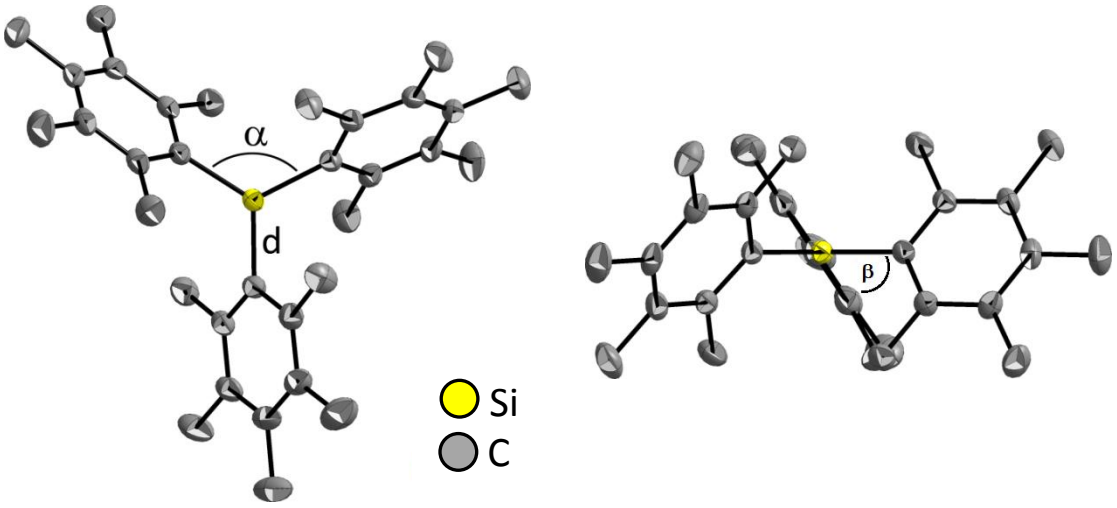


Abbildung 18. Molekülstruktur des Silyliumions 6b. Links: Definition der Winkel α sowie der Si-C_{ipso} Bindungslängen d. Rechts: Definition der Diederwinkel β.

Vergleicht man diese relevanten Strukturparameter des Kations, die aus dieser Molekülstruktur entnommen werden können, mit denen für das bereits bekannte $[(Me_5C_6)_3Si]_2[B_{12}Cl_{12}]$ (Tabelle 7),[17] so fällt vor allem ein signifikanter Unterschied auf.

Tabelle 7. Vergleich der wichtigsten strukturellen Parameter von $(Me_5C_6)_3Si[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ mit $[(Me_5C_6)_3Si]_2[B_{12}Cl_{12}]$

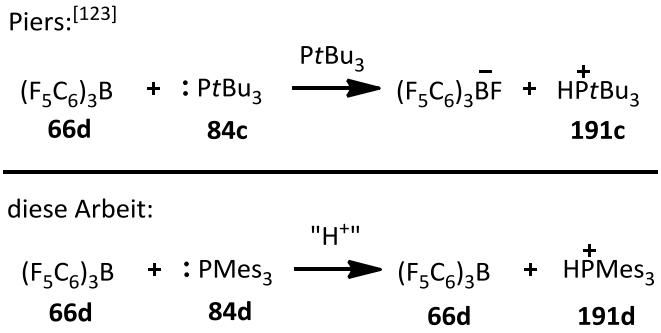
Parameter	$(Me_5C_6)_3Si[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	$[(Me_5C_6)_3Si]_2[B_{12}Cl_{12}]$
α1	120.5(8)	122.4(1)
α2	123.0(3)	119.6(8)
α3	116.3(9)	117.9(1)
d1 [pm]	183.9	185.5
d2 [pm]	184.1	184.1
d3 [pm]	183.5	184.5
β1	59.5(5)	64.5(8)
β2	54.2(9)	63.0(6)
β3	57.3(1)	51.9(4)

Die Summe der Innenwinkel (Σα) beträgt in beiden Fällen 360°, was eine planare Umgebung des Siliciumatoms bedeutet und eine Koordination eventueller Donoren ausschließt. Die Si-C_{ipso} Bindungslängen (d) bewegen sich im erwarteten Bereich und zeigen keinen signifikanten Unterschied. Beachtenswert ist allerdings, dass für die Struktur des $[(Me_5C_6)_3Si]_2[B_{12}Cl_{12}]$ ein von den beiden anderen deutlich abweichender Diederwinkel (β3) beschrieben wurde. In der hier diskutierten Struktur des $(Me_5C_6)_3Si[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ liegen die Größen aller drei Diederwinkel deutlich dichter beeinander, ein stark abweichender Wert ist nicht zu beobachten.

Die Hydridabstraktion und die folgenden Substituentenaustauschreaktionen finden also auch in Anwesenheit des $Al(OC(CF_3)_3)_4^-$ Anions statt. Das gebildete Silyliumialuminatsalz ist sowohl in Lösung als auch im Festkörper unter Inertbedingungen längere Zeit stabil. Aufgrund der schwach ausgeprägten Löslichkeit in Benzol eignen sich die Salze des $Al(OC(CF_3)_3)_4$ Anions allerdings nicht unbedingt für die folgende Reihe NMR spektroskopischer Studien.

Nachdem geeignete Anionen für Untersuchungen der Silyliumionen und ihrer Mischungen mit anderen Verbindungen in Lösung und auch im Festkörper identifiziert wurden, soll nun im Folgenden kurz auf das allgemeine Verhalten von frustrierten Lewis Paaren in Lösung eingegangen werden. So sollte es möglich sein, die Ergebnisse der nächsten Kapitel besser einordnen zu können.

In einer Wiederholung der Untersuchungen zum literaturbekannten Lewis Säure Base Paar $(F_5C_6)_3B$ / P*t*Bu$_3$ **66d**/**84c** wurden von der Literatur abweichende Ergebnisse beobachtet.[123]

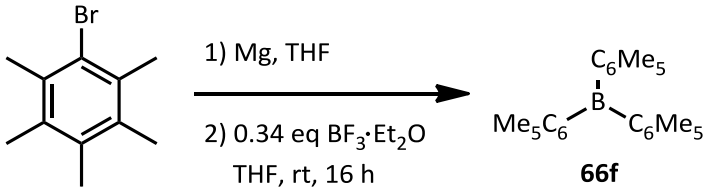


Schema 108. Verhalten des Lewis Paares $(F_5C_6)_3B$ / P*t*Bu$_3$ 66d/84c in aromatischen Lösungsmitteln.

Die Arbeitsgruppe um Stephan berichtete für das Lewis Paar **66d/84d** von absoluter Frustration der Lewis Antagonisten.[63]

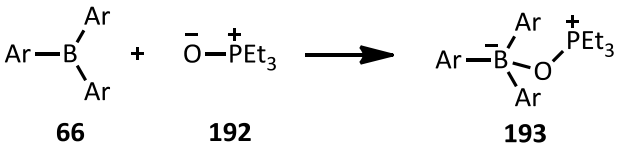
Die Bedingungen, unter denen die in dieser hier vorliegenden Arbeit untersuchten Lewis Paare gehandhabt wurden, führen jedoch auch eher zu keiner vollständigen Frustration der Komponenten. In äquimolaren Mischungen des Borans **66d** und Trimesitylphosphans **84d** in Benzol oder Toluol wurden immer erhebliche Mengen (maximal 26 % **191d** zu 74 % **84d** in C_7D_8) des protonierten Phosphans **84d** durch ^{31}P NMR Spektroskopie nachgewiesen (δ ^{31}P = -27.5 in C_6D_6). Dies setzt das Vorliegen von Protonen im Reaktionsgemisch voraus, deren Herkunft nicht ohne weiteres zu erklären ist. Die Untersuchungen wurden in silylierten Glasgeräten wiederholt, um auszuschließen, dass die Protonen aus der Glaswand der Reaktionsgefäße stammen. Es wurden dabei nahezu identische Ergebnisse erhalten. Möglich wäre, dass die Protonen aus Verunreinigungen des Borans stammen, was jedoch angesichts der großen Menge protonierten Phosphans **191d** verwunderlich wäre. Liefern die NMR Spektren des Borans **66d** doch keinerlei Hinweis auf solch grobe Verunreinigungen.

Weitergehende Studien unter Einbeziehung eines weniger elektrophilen Borans, $(Me_5C_6)_3B$ **66f**, sollten abseits dessen die für H_2 Aktivierung notwendige Elektrophilie der eingesetzten Lewis Säure etwas besser abgrenzen. Das Boran **66f** wurde analog zu einer Literaturvorschrift über eine Grignardreaktion mit anschließender Salzmetathese ausgehend vom Pentamethylbrombenzol in einer Ausbeute von 33 % erhalten (Schema 109).[124]



Schema 109. Synthese des Triarylborans 66f.

Die Lewis Acidität des Borans **66f** wurde unter Heranziehen der Methode von Gutmann und Becket bestimmt und mit der für das elektronenärmere Boran **66d** berichteten verglichen.[107, 125] Dafür wurden die zu untersuchenden Elektrophile mit Triethylphosphanoxid **192** umgesetzt. Die Differenz der ^{31}P NMR Verschiebungen des resultierenden Addukts **193** und des freien Phosphanoxids **192** ergibt die so genannte Akzeptorzahl AN und diese wiederum steht direkt im Zusammenhang mit der Lewis Acidität.[107, 125]



Ar = C_6F_5 (**d**), C_6Me_5 (**f**)

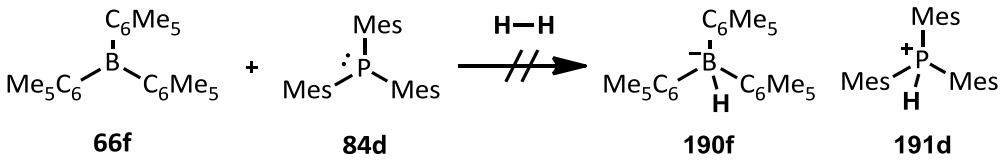
$$AN = \delta\ ^{31}P(Addukt) - \delta\ ^{31}P(Et_3PO)$$

Schema 110. Klassifizierung der Lewis Acidität der eingesetzten Borane 66 nach der Methode von Gutmann und Becket.[125]

Wie in Schema 110 beschrieben, wurde im Rahmen einer Abschlussarbeit aus unserem Arbeitskreis eine Akzeptorzahl AN für das Boran $(F_5C_6)_3B$ **66d** von 30.2 bestimmt.[107] Die Akzeptorzahl AN für das in Schema 109 beschriebene Boran $(Me_5C_6)_3B$ **66f** wurde

mit einem Wert von 28.4 gemessen, was im Vergleich zu **66d** auf eine signifikant kleinere Lewis Acidität dieses Borans **66f** schließen lässt.

Wird das Boran **66f** nun mit Trimesitylphosphan **84d** gemischt, wird tatsächlich ein weitgehend frustriertes Lewis Paar **66f**/**84d** gebildet, geringe Mengen (< 2 %) einer unbekannten Verunreinigung vernachlässigt.



66f **84d** **190f** **191d**

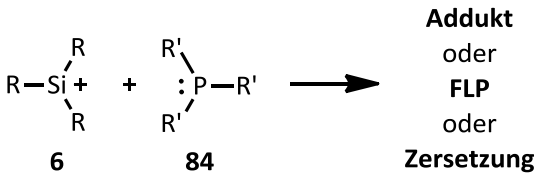
Schema 111. Verhalten des Lewis Paares 66f/84d gegenüber H_2.

Das ^{31}P NMR Spektrum zeigt unverändert das Signal des Mes_3P **84d** und keinerlei Spur des protonierten Phosphans Mes_3P^+H **191d**. Allerdings reagiert das Lewis Paar **66f**/**84d** auch nicht mit H_2 zum Phosphoniumboratsalz [**190f**][**191d**], was vermutlich an der zu geringen Lewis Acidität des Borans liegt.

Es ist also angesichts dieser ersten Ergebnisse denkbar, dass eine für die H_2-Aktivierung ausreichende Acidität der Lewis Säure auch eine Zersetzung des Lewis Paares mit sich bringen könnte. Das eine solche Zersetzung unter Freisetzung von Protonen ablaufen könnte, ist vorstellbar und würde die Bildung des Phosphoniumions **191d** (Schema 108) erklären.

3.2.1 Untersuchungen zur Stabilität von Silyliumion / Phosphan Paaren

Im Zusammenhang mit frustrierten Lewis Säure Base Paaren wird bei Abwesenheit eines Substrates wie H_2 oder CO_2 in der Literatur von sich zersetzenden Mischungen aus Lewis Säuren und Basen gesprochen, vor allem, wenn die stöchiometrischen Verhältnisse nicht aufs genaueste eingehalten werden.[123] Auch die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels lieferten Ergebnisse in dieser Richtung. Wie das vorangegangene Kapitel andeutet, könnte die einsetzende Zersetzung mit der Reaktivität eines Lewis Paares einherzugehen. Aus diesem Grund kommt der Untersuchung der hier vorgestellten Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** ohne Substrate eine große Bedeutung zu. Es soll im Folgenden vor allem der Einfluss sterisch und elektronisch stark unterschiedlicher Phosphane **84** auf die Stabilität und Reaktivität solcher Mischungen untersucht werden (Schema 112).



Schema 112. Stabilitätsuntersuchungen an intermolekularen Silyliumion / Phosphan Paaren 6/84.

Dazu wurden eine Reihe verschiedenster Phosphane, PR_3 **84** (Abbildung 19) ausgewählt. Diese Phosphane **84** wurden jeweils mit einem Äquivalent des Tris-(pentamethylphenyl)silyliumions **6b** versetzt und die resultierenden Gemische wurden dann jeweils 30 Minuten lang gerührt, bevor sie NMR spektroskopisch auf ihren Zustand hin untersucht wurden.

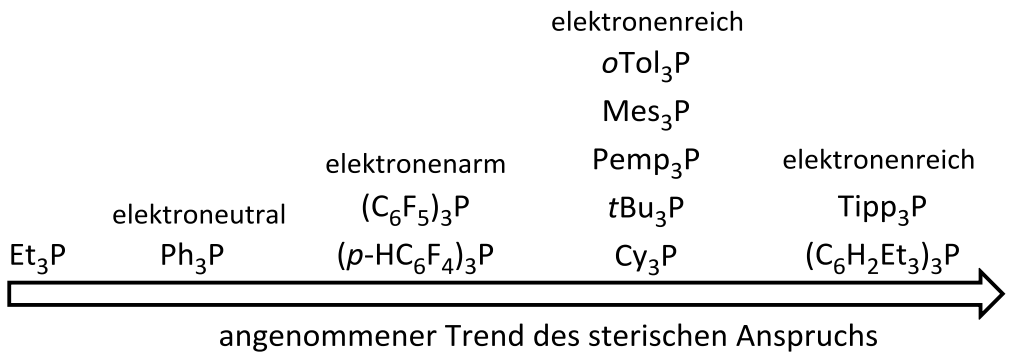


Abbildung 19. Verschiedene Phosphane 84 zum Einsatz in Silyliumion / Phosphan Paaren 6/84.

Es sollen in diesen Untersuchungen Phosphane aus fünf verschiedenen Gruppen zum Einsatz kommen:

1) sterisch wenig anspruchsvolle Phosphane

2) sterisch mäßig anspruchsvolle Trialkylphosphane

3) sterisch mäßig anspruchsvolle, elektronenarme Phosphane

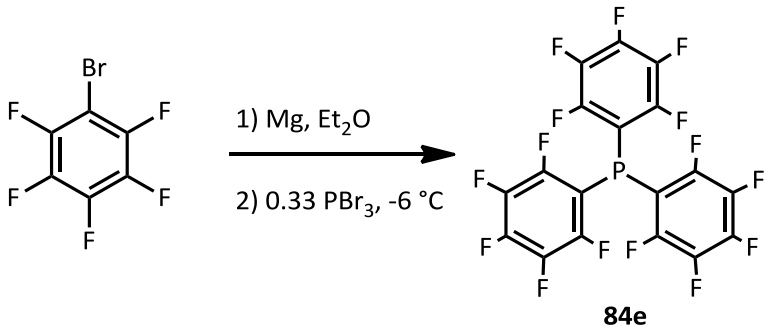
4) sterisch anspruchsvolle, elektronenreiche Phosphane

5) sterisch sehr anspruchsvolle, elektronenreiche Phosphane

3.2.2 Synthese und Klassifizierung von Triaryl- und Trialkyl Phosphanen

Einige der verwendeten Phosphane waren bereits im Arbeitskreis vorhanden (Triethylphosphan **84f**, Tri-*o*-tolylphosphan **84g**, Tricyclohexylphosphan **84h**). Das Triphenylphosphan **84a** sowie Tri-*t*-butylphosphan **84c** wurden käuflich erworben. Die verbleibenden sechs Phosphane **84d**,**e** sowie **84i-l** wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.

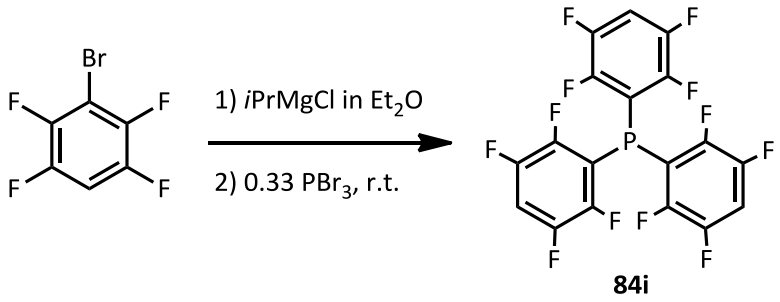
Das Tris(pentafluorphenyl)phosphan **84e** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.[126] Das Grignardreagenz, erhalten aus Brompentafluorbenzol und Magnesium in Diethylether, wurde mit Phosphortribromid umgesetzt (Schema 113).



Schema 113. Synthese des Tris(pentafluorphenyl)phosphans 84e.

Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus siedendem Methanol konnte das Phosphan in 31 % Ausbeute erhalten werden. Die Daten aus den erhaltenen NMR Spektren entsprechen denen, die aus der Literatur bekannt sind.[126]

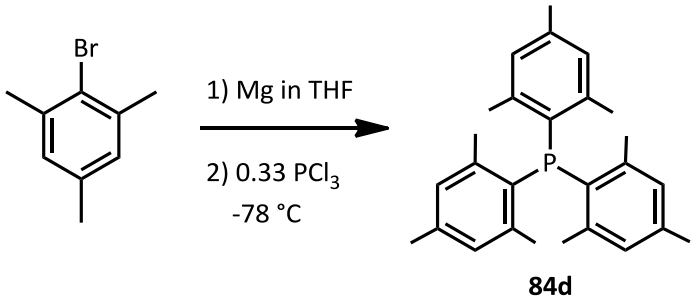
Das Literatur unbekannte Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan **84i** wurde auf einem ähnlichem Wege erhalten wie er für das analoge, literaturbekannte entsprechende Boran B(*p*-HC_6F_4)$_3$ beschrieben ist.[127] Dafür wurde 1-Brom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol mit Isopropylmagnesiumchlorid in Diethylether bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 114). Die Grignardverbindung wurde dann mit Phosphortribromid zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung und anschließende Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan lieferte das gewünschte Produkt **84i** in 72 % Ausbeute.



Schema 114. Syntheseroute zum Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan 84i.

Das Protonen NMR Spektrum zeigt erwartungsgemäß lediglich ein durch die ^{3}J und ^{4}J C-F Kopplungen komplexes Multiplett für die Protonen in *para*-Stellung (δ ^{1}H = 6.18). Das ^{13}C NMR Spektrum weist neben zweier Dubletts von Multipletts (CF-Gruppen; $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 248.6 Hz (*meta*) bzw. 251.1 Hz (*ortho*)) bei tiefem Feld und einem Multiplett Signal für die *ipso*-Kohlenstoffatome (δ ^{13}C = 110.8 – 111.7) ein Triplett für die *para*-ständigen CH-Gruppen auf ($^{2}J_{C\text{-}F}$ = 22.7 Hz). Im ^{19}F NMR sind zwei Signale für die *ortho*- bzw. *meta*-CF-Gruppen zu finden. Das Signal im ^{31}P NMR spaltet aufgrund der $^{3}J_{P\text{-}F}$ Kopplung (37.5 Hz) zu den sechs *ortho*-Fluoratomen an den drei Arylresten in ein Septett auf.

Zur Herstellung des Trimesitylphosphans **84d** wurde eine leicht modifizierte Literaturvorschrift gewählt.[128] Das Grignardreagenz, erhalten durch Reaktion von Brommesitylen mit Magnesium in THF, wurde bei -78 °C mit 0.33 Äquivalenten Phosphortrichlorid umgesetzt (Schema 115).

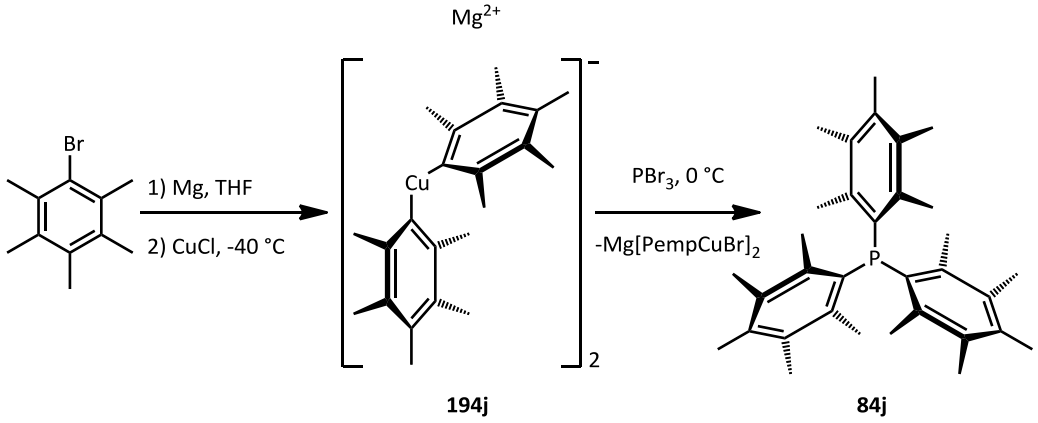


Schema 115. Synthese des Trimesitylphosphans 84d.

Das gewünschte Phosphan **84d** konnte so in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden. Die Daten aus den NMR Spektren entsprechen denen, die in der Literatur angegeben werden.[128]

Der Weg über ein Kupfer(I)organyl musste gewählt werden, um das Tris(pentamethylphenyl)phosphan **84j** herstellen zu können. Die klassische Herangehensweise mittels Salzmetathese von PX_3 (X = Br, Cl) und dem Grignardreagenz $(Me_5C_6)MgBr$ führte zu komplizierten Mischungen aus zahlreichen Produkten.

Es wurde daher zunächst die Grignardverbindung aus $(Me_5C_6)MgBr$ und Magnesium in THF hergestellt (Schema 116). Diese wurde dann bei -40 °C mit einer stöchiometrischen Menge Kupfer(I)chlorid versetzt. Erwärmen auf Raumtemperatur lieferte die Kupfer(I)aryl Spezies **194j**, die nicht isoliert, sondern bei 0 °C direkt mit Phosphortribromid versetzt wurde.



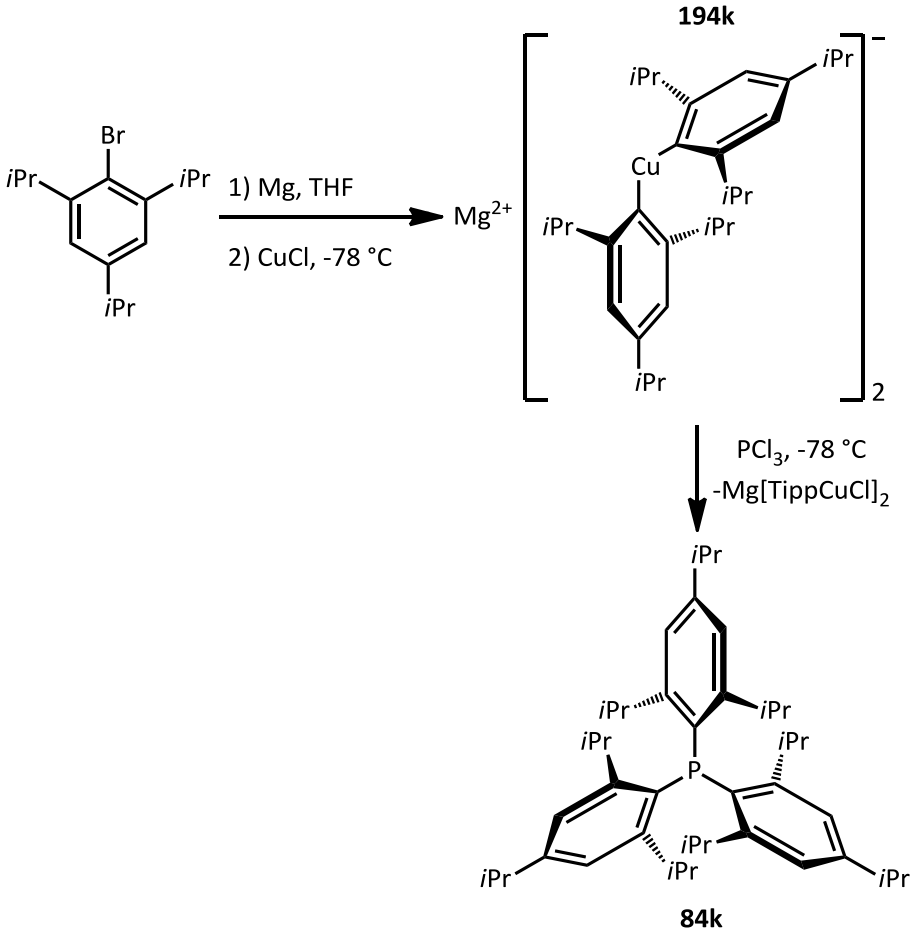
Schema 116. Synthese des Phosphans 84j über die Arylkupfer Verbindung 194j.

Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan konnte das gewünschte Phosphan **84j** allerdings nur in geringer Ausbeute (21 %) erhalten werden.

Das Protonenspektrum zeigt drei Singulett Signale für die *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Methylgruppen (δ ^{1}H = 2.09, 2.13, 2.49). Abseits dessen sind geringe Mengen restlichen *n*-Hexans zu erkennen, die auch im Hochvakuum nicht restlos entfernt werden konnten (δ ^{1}H = 0.89, 1.24). Das ^{13}C NMR Spektrum zeigt neben den Signalen für die Kohlenstoffatome der Arylringe (δ ^{13}C = 133.0, 134.9, 136.5, 137.7) und den Signalen für die *n*-Hexan Rückstände (δ ^{13}C = 14.3, 23.0, 32.1) wider Erwarten nur zwei weitere Signale (δ ^{13}C = 17.2, 20.5) für die drei Sorten Methylgruppen. Der Grund hierfür ist, dass sich die Signale (δ ^{13}C = 17.2) für die *meta*- und *para*-Methylgruppen überlagern, was durch ein ^{1}H,^{13}C HMQC Korrelationsspektrum gezeigt werden konnte.

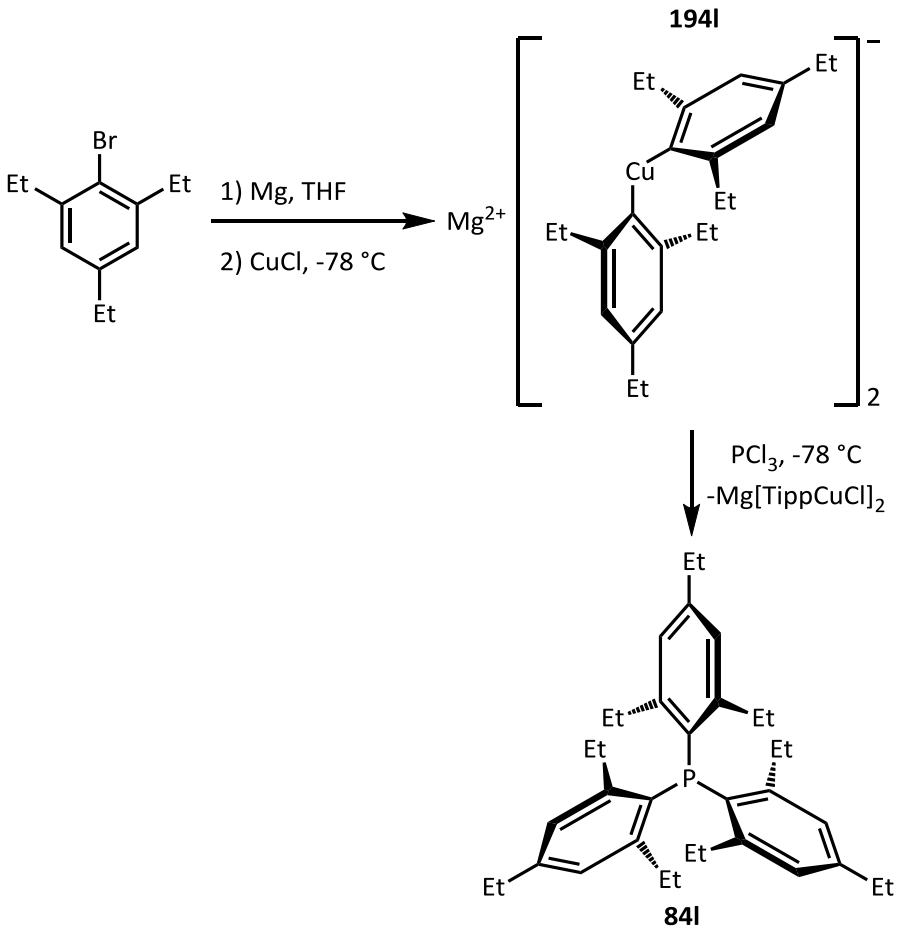
Das ^{31}P NMR Spektrum verfügt lediglich über eine Resonanz (δ ^{31}P = -25.4). Die Kohlenstoffsatelliten des Signals weisen die gleiche Kopplungskonstante auf wie das Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom im ^{13}C NMR Spektrum ($^{1}J_{C\text{-}P}$ = 17.9 Hz).

Das Tris(tri*iso*propyl)phenylphosphan **84k** wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift erhalten.[129, 130] Dazu wurde bei tiefen Temperaturen aus dem Grignardreagenz – erhalten durch Reaktion von 1-Brom-2,4,6-tri*iso*propylbenzol mit Magnesium in THF – das Kupfer(I)organyl durch Zugabe von Kupfer(I)chlorid generiert (Schema 117). Die Kupferverbindung **194k** wurde bei -78 °C *in situ* direkt mit Phosphortrichlorid versetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan konnte das Produkt **84k** in einer Ausbeute von allerdings lediglich 11 % erhalten werden.



Schema 117. Präparatives Vorgehen zur Herstellung von Tris(tri*iso*propylphenyl)phosphan 84k.

Der gleiche Weg wie zum Phosphan **84k** wurde zur Herstellung des literaturbekannten Tris(2,4,6-triethylphenyl)phosphans **84l** beschritten (Schema 118).[129, 130]



Schema 118. Synthese des Tris(2,4,6-triethylphenyl)phosphans 84l.

Das Produkt konnte nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan in einer Ausbeute von lediglich 10 % erhalten werden.

Um die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Phosphane – wie den sterischen Anspruch und die elektronische Situation – gegeneinander abwägen zu können, werden dafür geeignete Parameter benötigt. Der sterische Anspruch von Elektronendonoren kann anhand der so genannten $\%V_{Bur}$ Werte abgeschätzt werden.[131, 132] Dahinter verbirgt sich ein Zugang, der von einer Koordination des Donors an ein Metallzentrum (mit einer kugelförmigen Koordinationssphäre von 350 pm) mit einem D-M Abstand von 210 pm ausgeht (Abbildung 20). Diese Werte wurden gewählt, indem D-M Abstände aus experimentell erhaltenen Molekülstrukturen abgelesen und die ideale Größe von Koordinationssphären empirisch durch zahlreiche Beispielrechnungen ermittelt wurden. Der Raumanteil, der in einer Halbkugel der Koordinationssphäre des Metalls durch den Liganden versperrt wird, wird schließlich als $\%V_{Bur}$ bezeichnet (Abbildung 20) und korreliert direkt mit dem sterischen Anspruch des Donormoleküls.[131, 132]

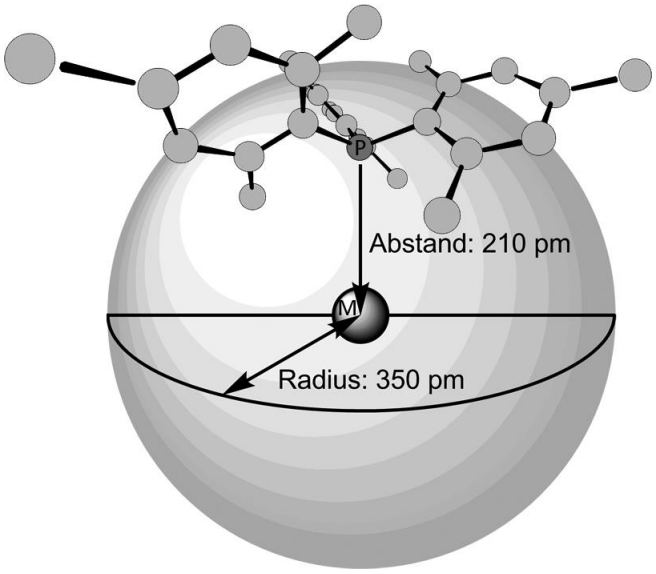


Abbildung 20. Modell zur Bestimmung der $\%V_{Bur}$ Werte verschiedener Phosphane R_3P, 84, am Beispiel des $PMes_3$ 84d.

Die Berechnung der Werte für die hier diskutierten Phosphane **84** erfolgte, indem die Z-Matrizen der auf M05-2X/6-31G(d) Niveau optimierten Donoren in ein Programm (SambVca@MoLNaC)[132] eingetragen wurden, welches die Berechnung der $\%V_{Bur}$ Werte übernahm (Parameter: „Mesh spacing: 0.05“, „Include H-atoms“, skalierte Bindungsradien (Faktor: 1.17); die restlichen Parameter können Abbildung 20 entnommen werden). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 8

zusammengefasst und entsprechen den Erwartungen bezüglich des relativen sterischen Anspruchs der Phosphane **84**.

Zur Einordnung der Phosphane wurden ebenfalls die Partialladungen am Phosphoratom der Phosphane **84** mit Hilfe der APT (Atomic Polar Tensor) Methode berechnet.[133] Mit ihrer Hilfe lassen sich die elektrostatischen Potentiale und damit eventueller Elektronenreichtum bzw. Elektronenarmut gegeneinander in Kontext setzen. Eine Größe, die ebenso die elektronische Situation der Phosphane **84** beschreibt, sind deren Protonenaffinitäten PA. Umso leichter ein Phosphan protoniert werden kann, desto elektronenreicher sollte es sein. Für die Berechungen der PA wurden die absoluten Energien der Phosphane **84** von den absoluten Energien der Phosphoniumionen **191** subtrahiert ($PA = E(H^+PR_3) - E(PR_3)$). Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind ebenfalls in Tabelle 8 zusammengefasst.

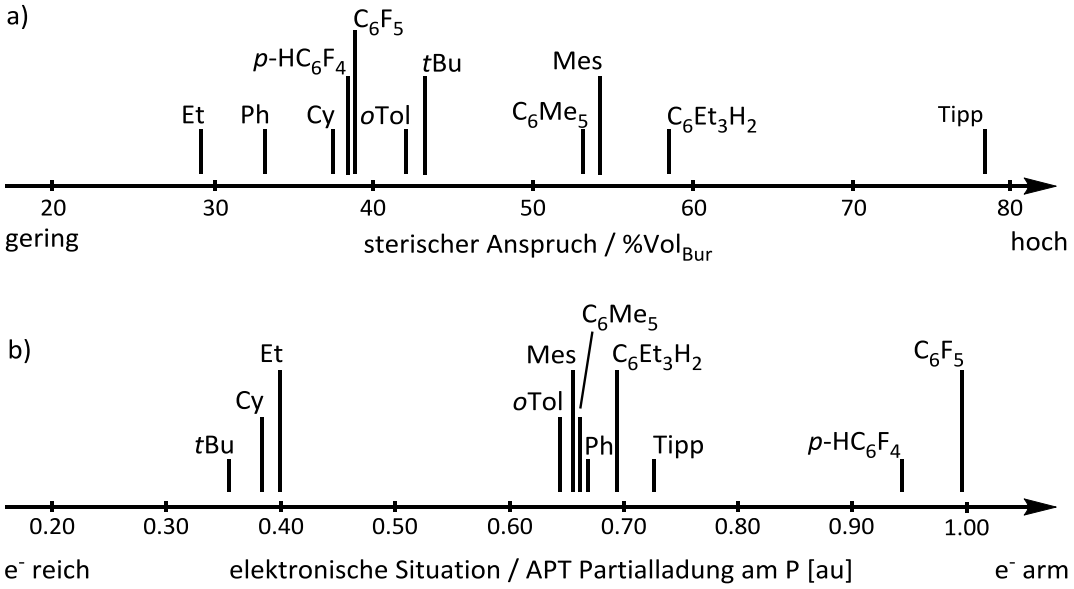
Die wichtigsten NMR spektroskopischen und quantenchemisch berechneten Parameter aller in den weiteren Untersuchungen eingesetzten Phosphane **84** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Relevante NMR spektroskopische und berechnete Daten der Phosphane 84. Rechnungen auf M05-2X/6-31G(d) Niveau. Protonenaffinitäten auf M05-2X/6-311+G(d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau berechnet.

	PR_3 (R =)	δ ^{31}P in C_6D_6	δ ^{13}C / $^{1}J_{P-C}$ [Hz] *ipso*-C	ber. APT Partialladung am P [a.u.][a]	Protonen-affinität [kJ·mol^{-1}][b]	ber. %V_{Bur} Werte [%]
84f	Et	-19.3	9.8 / 13.7	0.398	980	28.8
84a	Ph	-5.2	134.1 / 20.0	0.666	984	32.9
84i	*p*-HF_4C_6	-71.8	111.3 / -	0.942	855	38.6
84e	C_6F_5	-74.1	104.7 / -	0.994	828	38.8
84g	*o*Tol	-29.4	143.0 / 26.5	0.641	1002	41.7
84d	Mes	-36.2	142.8 / 17.3	0.653	1050	53.9
84j	C_6Me_5	-25.4	137.7 / 17.9	0.661	1088	53.0
84c	*t*Bu	62.8	34.6 / 33.5	0.358	1040	43.2
84h	Cy	10.2	32.2 / 18.7	0.383	1029	37.6
84k	Tipp	-52.1	132.8 / 24.4	0.718	1026	78.0
84l	$C_6Et_3H_2$	-41.6	132.4 / 27.2	0.692	1067	58.3

[a] berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau. [b] berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau.

Die Phosphane **84** in Tabelle 8 lassen sich also nach ihrem steigenden sterischen Anspruch bzw. ihrer elektronischen Situation gemäß Schema 119 graphisch einteilen.



Schema 119. Einteilung der Phosphane PR_3 84 nach a) steigendem sterischen Anspruch; b) steigender Elektronenarmut.

Der sterische Anspruch der Phosphane **84** ist erwartungsgemäß entsprechend der getroffenen Auswahl breit gestaffelt. Das Triethylphosphan **84f** ist das kleinste hier untersuchte Phosphan. Über das sterisch anspruchsvollere Triphenylphosphan **84a** gelangt man zu einer Gruppe der mäßig großen Phosphane Tricyclohexylphosphan **84h**, (p-HF_4C_6)$_3$P **84i** bzw. (F_5C_6)$_3$P **84e**. Wiederum etwas sperriger sind das Tri-*o*-tolylphosphan **84g** und das Tri-*t*-butylphosphan **84c**. Das (Me_5C_6)$_3$P **84j** sowie das Trimesitylphosphan **84d** sind noch einmal deutlich sterisch anspruchsvoller, allerdings weniger stark als das 2,4,6-(Triethylphenyl)phosphan **84l**. Das mit Abstand sperrigste in dieser Arbeit Verwendung findende Phosphan ist das $Tipp_3P$ **84k**. Die einzige Abweichung von den erwarteten Ergebnissen ist, dass das Trimesitylphosphan **84d** einen größeren sterischen Anspruch als das Tris(pentamethyphenyl)phosphan **84j** besitzen soll. Der Unterschied ist allerdings marginal und kann deshalb vernachlässigt werden.

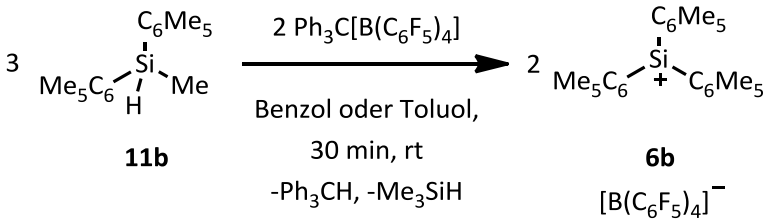
Elektronenreichtum bzw. –Armut der Phosphane **84** lassen sich grob in drei Gruppen einteilen: 1) elektronenreiche Phosphane R_3P **84** (R = *o*Tol, Ph, Tipp, C_6Me_5, $C_6Et_3H_2$, Mes); 2) „elektroneutrale“ Phosphane R_3P **84** (R = *t*Bu, Et, Cy); 3) elektronenarme Phosphane R_3P **84** (R = p-HC_6F_4, C_6F_5).

Die Ergebnisse der o.g. dargestellten Berechnungen liefern zufriedenstellende Ergebnisse und sind völlig ausreichend bei der Einordnung der verwendeten Phosphane **84**.

Unter Beteiligung dieser sich teils stark unterscheidenden Phosphane **84** werden die Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität der entsprechenden Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** in den nächsten Kapiteln präsentiert.

3.2.3 Das Verhalten von Silyliumion / Phosphan Paaren in Abwesenheit kleiner Moleküle

Für die Untersuchungen der Stabilität von stöchiometrischen Silyliumion / Phosphan Paaren in Abwesenheit von kleinen Molekülen als Substrate wurde zunächst das Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **6b** als Salz des wenig nucleophilen Anions $[B(C_6F_5)_4]^-$ in einem aromatischen Lösungsmittel (Benzol oder Toluol) synthetisiert (Schema 120).[15]



Schema 120. Synthese des Tris(pentamethylphenyl)silylium Borates 6b[$B(C_6F_5)_4$].

Das Besondere an diesem Anion ist, das Lösungen seiner Salze in Benzol oder Toluol ein zweiphasiges System ausbilden (Abbildung 21).

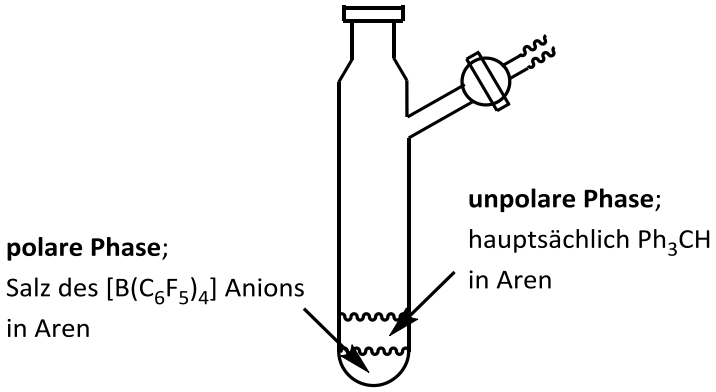


Abbildung 21. Zweiphasiges System in einem Schlenkgefäß, welches von Salzen des wenig nucleophilen Anions $[B(C_6F_5)_4]^-$ in Benzol oder Toluol ausgebildet wird.

In der oberen, unpolaren Phase befindet sich neben dem Lösungsmittel das bei der Hydridtransferreaktion entstehende Triphenylmethan. Die untere, polare Phase enthält das Salz des wenig nucleophilen Anions **6**[$B(C_6F_5)_4$].

Um das Verhalten der Silyliumion / Phosphan Paare im Späteren besser einordnen zu können, sind im Folgenden die NMR Spektren des Silyliumions **6b** in Benzol abgebildet und kurz erläutert. Das Protonenspektrum (Abbildung 22) des Silyliumions **6b** zeigt

lediglich drei breite Singulett Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Methylgruppen an den Arylresten (δ ^{1}H = 1.87, 2.00, 2.21).

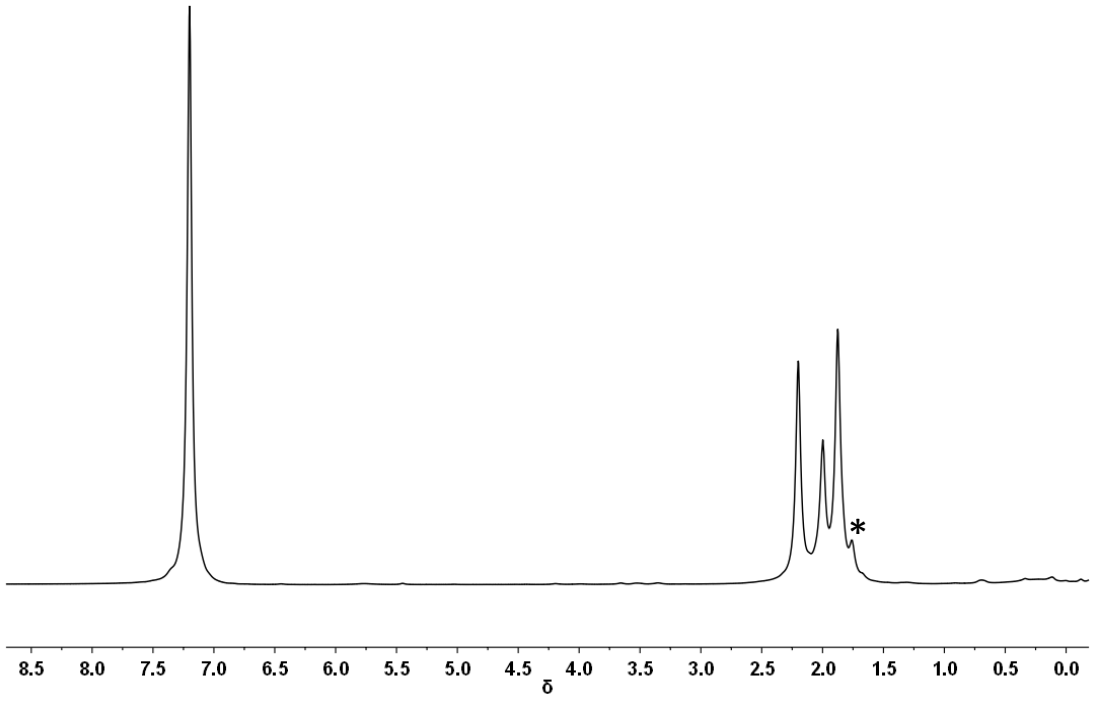


Abbildung 22. ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum des Tris(pentamethylphenyl)silylium Borats 6b[$B(C_6F_5)_4$]. *: unbekannte Verunreinigung.

Die hohe Halbwertsbreite der Signale beruht auf der hohen Viskosität der polaren Phase.

Das ^{13}C NMR Spektrum (Abbildung 23) weist ebenfalls drei Signale für die Methylgruppen an den Arylresten auf (δ ^{13}C = 15.9, 17.6, 24.3). Dazu kommen vier Resonanzen für die Aryl Kohlenstoffatome (δ ^{13}C = 134.7, 136.5, 138.8, 146.7). Das sehr breite Singulett (δ ^{13}C = 125.5), die beiden sich überlagernden Dublett Signale (δ ^{13}C = 136.9 sowie 138.9) sowie das einzelne Dublett (δ ^{13}C = 149.5) rühren vom schwach koordinierenden $B(C_6F_5)_4$ Anion (Abbildung 23 (o)) her und werden im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht weiter genannt und erörtert. Die Lage der Signale des Anions ist unabhängig vom Kation und vom verwendeten Lösungsmittel.

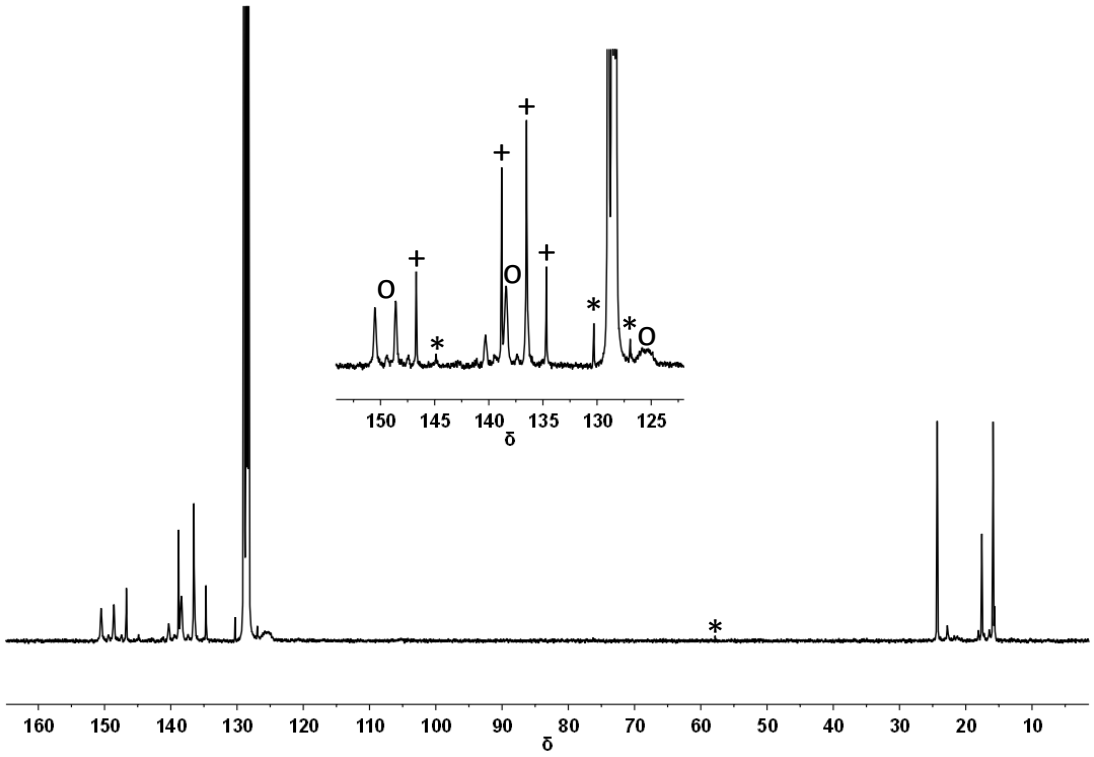


Abbildung 23. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum des Tris(pentamethylphenyl)silylium Borats 6b[$B(C_6F_5)_4$]. (o: $B(C_6F_5)_4$ Anion; + = $Pemp_3Si^+$; * = Triphenylmethan).

Das ^{29}Si NMR Spektrum (Abbildung 24) des Silyliumions **6b** weist lediglich eine Resonanz bei sehr tiefem Feld (δ ^{29}Si = 216.2) auf, da das Siliciumatom stark magnetisch entschirmt und nur dreifach koordiniert ist.

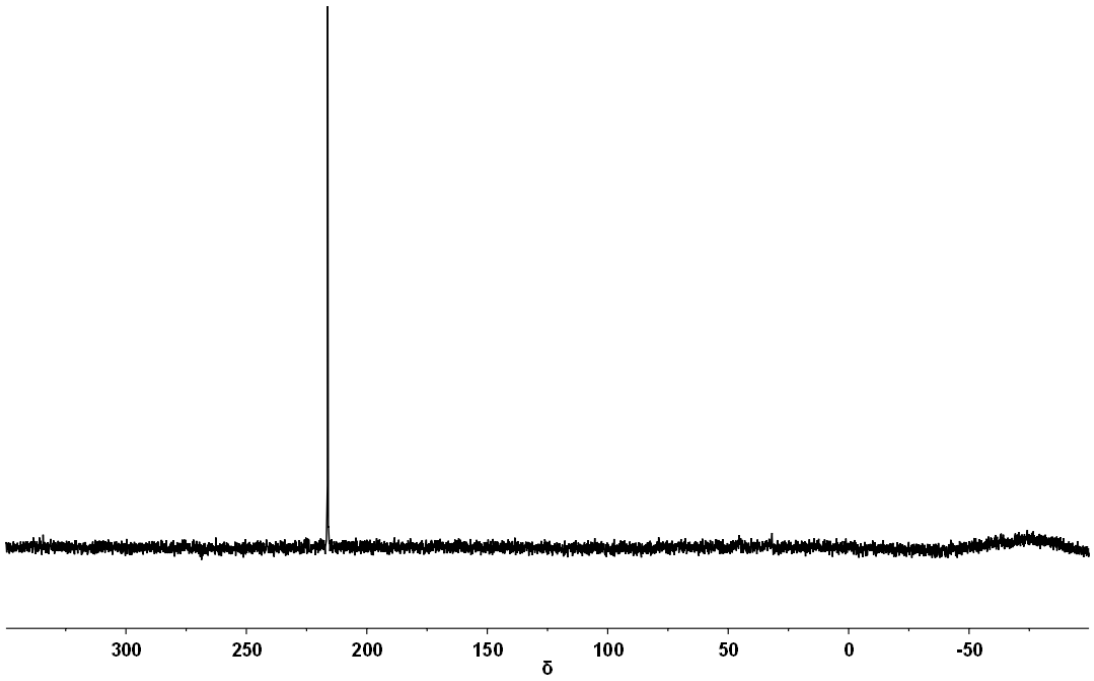
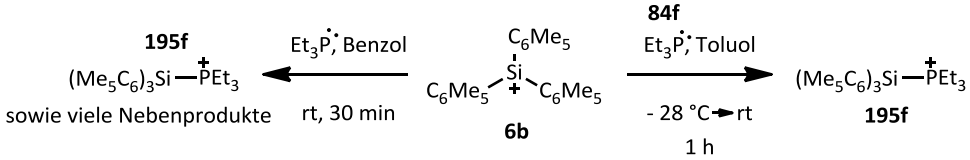


Abbildung 24. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum des Tris(pentamethylphenyl)silylium Borats 6b[$B(C_6F_5)_4$].

Das erste Silyliumion / Phosphan Paar **6**/**84**, das in dieser Arbeit untersucht werden soll, involviert das sterisch kaum anspruchsvolle Triethylphosphan **84f**. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung des Phosphans **84f** ist hierbei davon auszugehen, dass es zur Ausbildung eines Lewis Säure Base Adduktes **195f** kommen dürfte. In einem ersten Versuch wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung des Silyliumionen Salzes **6b**[$B(C_6F_5)_4$] in Benzol eine Benzollösung des Phosphans gegeben und das Gemisch 30 Minuten lang gerührt (Schema 121). Dabei kam es zwar zur Bildung des erwarteten Addukts **195f**, allerdings entstanden auf diesem Weg auch zahlreiche, nicht näher identifizierte Nebenprodukte.

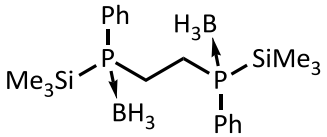


Schema 121. Lewis Säure Base Adduktbildung von Silyliumion 6b und Triethylphosphan 84f.

Durch einen Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol und durch Absenken der Reaktionstemperatur bei Zugabe des Phosphans **84f** auf -28 °C konnte die Bildung der Nebenprodukte unterdrückt und das erwartete Lewis Säure Base Addukt **195f** als Hauptprodukt (~ 90 % im ^{31}P NMR) erhalten werden. Nach Trocknung im Hochvakuum war es möglich, das nun reinere Produkt in D_1-Chloroform aufzunehmen und NMR spektroskopisch zu charakterisieren. Das Protonenspektrum zeigt drei Resonanzen für die Methylgruppen an den Arylresten (δ ^{1}H = 1.89, 2.07, 2.11) sowie die erwarteten Signale für die drei Ethylgruppen am Phosphoratom in Form zweier Multipletts (δ ^{1}H = 1.02 – 1.10, 1.58 – 1.76).

Das Kohlenstoff NMR Spektrum zeigt neben Rückständen von Toluol die Resonanzen der Methylgruppen an den Arylresten der Verbindung **195f**[$B(C_6F_5)_4$] bei δ ^{13}C = 16.0, 16.7 sowie 24.1. Die Signale der Ethylgruppen am Phosphoratom zeigen sich in Form zweier Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ ^{13}C = 8.9 ($CH_2\mathit{C}H_3$; $^2J_{P\text{-}C}$ = 8.4 Hz) und 14.9 ($\mathit{C}H_2CH_3$, $^1J_{P\text{-}C}$ = 28.7 Hz). Die Kohlenstoffatome der Arylreste am Siliciumatom zeigen Resonanzen bei δ ^{13}C = 130.3 (d, $^2J_{P\text{-}C}$ = 9.5 Hz, *ipso-C*), 133.4, 136.0, 137.7, 139.6, 141.7 (d, $^3J_{P\text{-}C}$ = 4.2 Hz, *ortho-C*).

Das Silicium NMR Spektrum der Verbindung **195f**[$B(C_6F_5)_4$] weist ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ ^{29}Si = -1.39 (d, $^1J_{Si\text{-}P}$ = 42.3 Hz) auf (Abbildung 25). Die chemische Verschiebung ist typisch für vierfach koordiniertes Silicium. Hinsichtlich der Si-P Kopplungskonstante werden in der Literatur Werte dieser Größenordnung für $^1J_{Si\text{-}P}$ Kopplungen berichtet, auch wenn Verbindung **195f** nur bedingt Ähnlichkeit mit dem Lewis Säure Base Addukt **196** aufweist.[134]



$^1J_{Si\text{-}P}$ = 44.5 Hz

196

Es lässt sich so dennoch auf das Vorhandensein einer Si-P Bindung schließen.

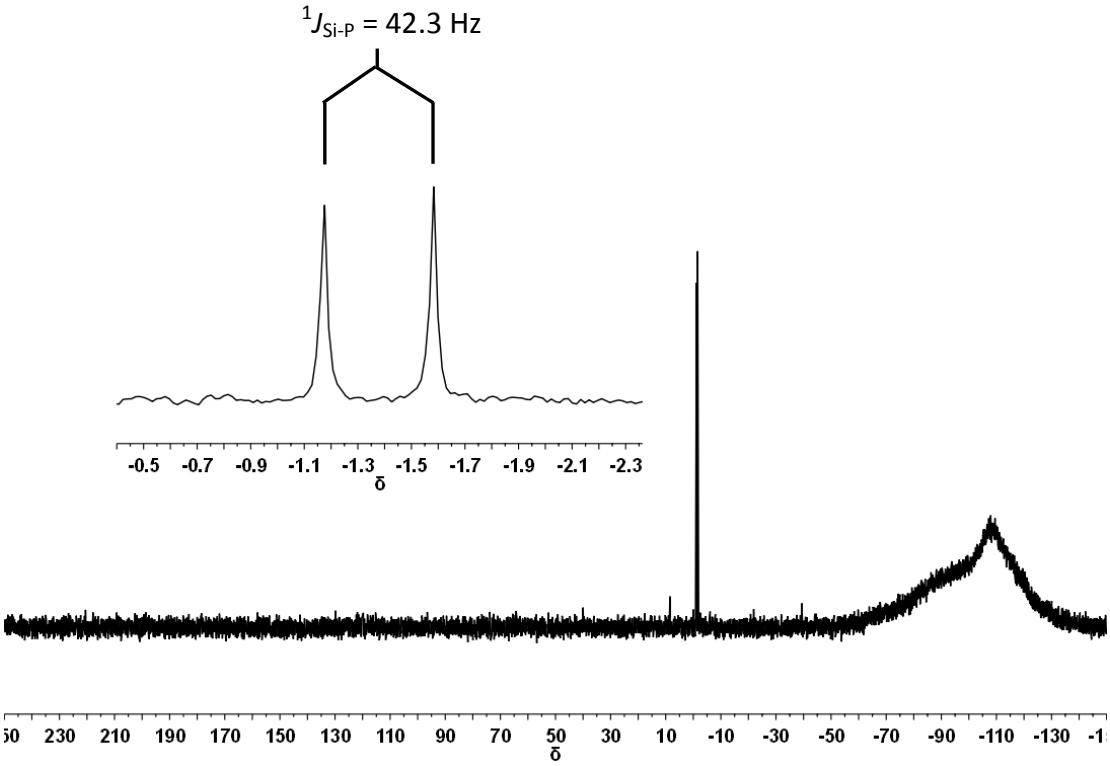
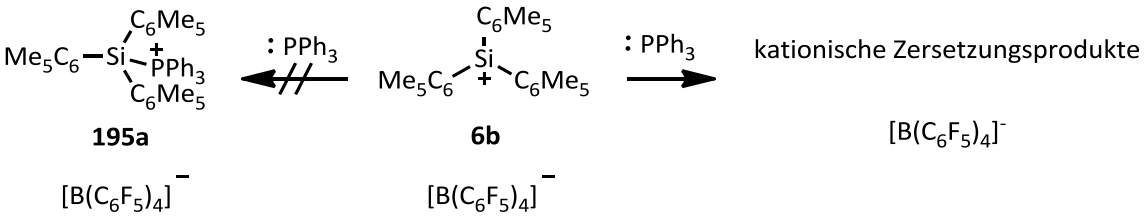


Abbildung 25. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 305 K) Spektrum des Lewis Säure Base Addukts 195f$[B(C_6F_5)_4]$.

Im ^{31}P NMR Spektrum findet sich neben kleineren Signalen (< 3%), hervorgerufen durch Verunreinigungen, ein Singulett Signal, welches vom Produkt herrührt. Die $^1J_{Si-P}$ Kopplungskonstante von 42.3 Hz ist hier in Form der ^{29}Si Satelliten wieder aufzufinden. Das Vorliegen des Säure Base Addukts **195f**$[B(C_6F_5)_4]$ konnte also NMR spektroskopisch bestätigt werden.

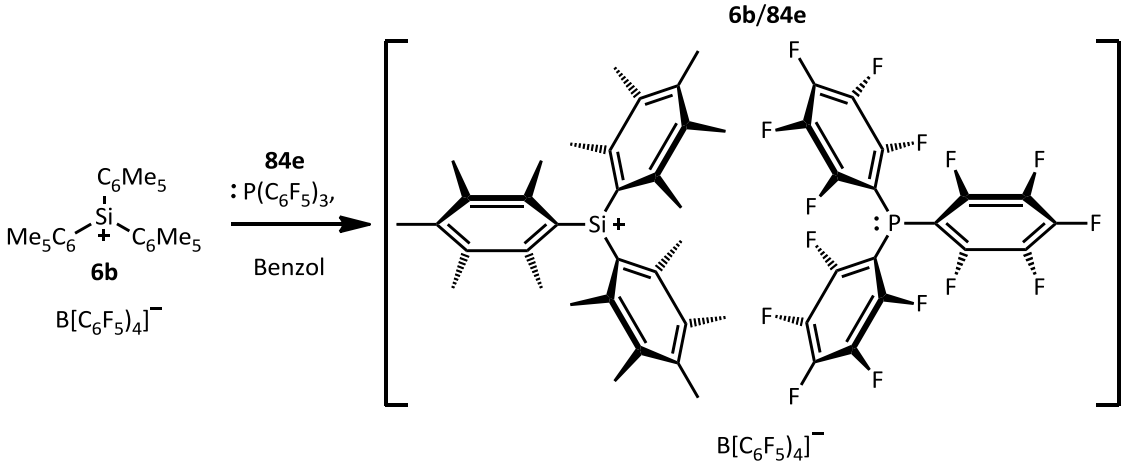
Das sterisch anspruchsvollere Triphenylphosphan **84a** führt bei Zugabe zu einer Benzollösung des $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** zu zügiger, vollständiger Zersetzung des Silyliumions **6b** sowie des Phosphans **84a** (Schema 122). Das $[B(C_6F_5)_4]^-$ Anion allerdings wird durch die Zersetzungsreaktionen nicht angegriffen (^{19}F NMR Spektrum).



Schema 122. Verhalten einer stöchiometrischen Mischung von $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b und PPh_3 84a.

Es kann also in diesem Zusammenhang nicht von der Bildung eines frustrierten Lewis Säure Base Paares gesprochen werden, es bildet sich auf der anderen Seite allerdings auch kein Lewis Säure Base Addukt aus.

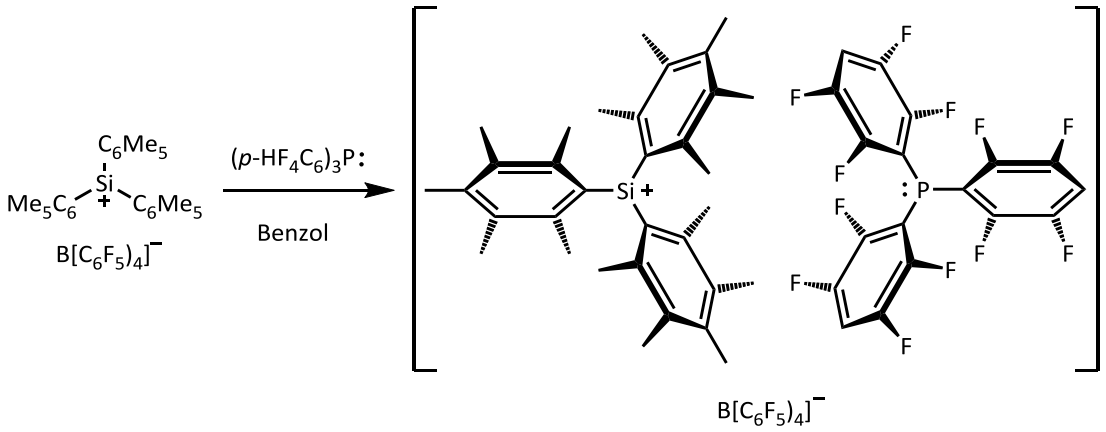
Das sterisch noch etwas anspruchsvollere, und deutlich elektronenärmere Phosphan $(F_5C_6)_3P$, **84e**, zeigt in Kombination mit dem Silyliumion $(Me_5C_6)_3Si^+$, **6b**, ein gänzlich anderes Verhalten. Eine stöchiometrische Mischung beider Spezies in Benzol führt zur Bildung eines vollständig frustrierten Lewis Säure Base Paares (Schema 123). Die NMR Spektren weisen vor und nach Zusammengabe der beiden Komponenten keine signifikanten Unterschiede auf.



Schema 123. Ausbildung eines FLPs 6b/84e durch Kombination von $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b und $(F_5C_6)_3P$ 84e.

Auch nach Rühren der Mischung über 72 Stunden sind keine Zersetzungserscheinungen zu beobachten.

Das gleiche Bild ergibt sich, wenn in einem identisch durchgeführten Experiment das nur wenig elektronenreichere Phosphan $(p\text{-}HF_4C_6)_3P$, **84i**, eingesetzt wird (Schema 124).



Schema 124. Ausbildung eines FLPs 6b/84i durch Kombination von $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b und (p-$HF_4C_6)_3P$ 84i.

Auch hier sind weder Lewis Säure Base Adduktbildung noch anders geartete Zersetzungen wie beispielswiese Protonierungsreaktionen zu beobachten. Auch hier bleiben die NMR Spektren vor und nach Mischung der Komponenten identisch. Das gebildete FLP **6b**/**84i** weist ebenso wie das frustrierte Lewis Paar **6b**/**84e** eine hohe Langzeitstabilität auf.

Im Folgenden wird nun ausgehend vom Triphenylphosphan **84a** schrittweise der sterische Anspruch der eingesetzten Phosphane **84** erhöht.

Eine 1:1 Mischung des Silyliumions $(Me_5C_6)_3Si^+$, **6b**, mit Tri-*o*-tolylphosphan **84g** in Benzol zeigt ein gänzlich anderes Verhalten als alle bis hierhin beschriebenen Mischungen. Es bildet sich kein Lewis Säure Base Addukt aus, es entsteht kein komplett frustriertes Lewis Paar und es findet ebenso keine vollständige Zersetzung statt. Vielmehr bleiben die beiden Komponenten zu großen Teilen erhalten (FLP). Allerdings setzt schon nach kurzer Mischungsphase (30 Minuten) eine Protonierung des Phosphans **84g** zum Phosphoniumboratsalz **191g**$[B(C_6F_5)_4]$ sowie ein schwach ausgeprägter Abbau des Silyliumions **6b** ein, beides aber nur in geringem Umfang. Eine mögliche Erklärung für die Protonierung des Phosphans **84g** ist die langsame Zersetzung des Silyliumions **6b**, welche über protonierte Arene abläuft.[135] Die Zersetzung der Silyliumion / Phosphan Paare schreitet aber über die Zeit nicht merklich weiter fort.

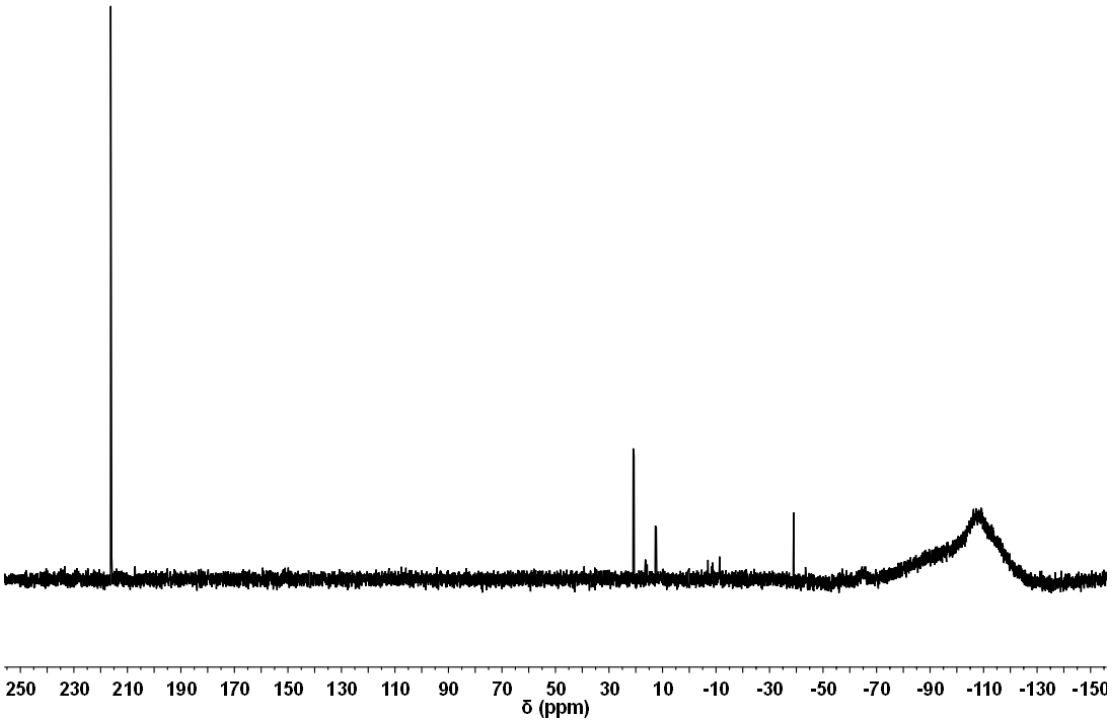


Abbildung 26. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum der 1:1 Mischung aus $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b und (*o*Tol)$_3$P 84g nach 30 Minuten.

Ähnliches Verhalten wurde für die Mischungen aus $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** mit den Phosphanen Mes_3P **84d**, $(Me_5C_6)_3P$ **84j**, (2,4,6-Triethylphenyl)phosphan **84l**, Tris(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)phosphan **84k**, Tricyclohexylphosphan **84h** und Tri-*t*-butylphosphan **84c** beobachtet. Es wurden jeweils unterschiedliche Mengen des entsprechenden protonierten Phosphans in den ^{31}P NMR Spektren identifiziert. Die ^{29}Si NMR Spektren in Abbildung 27 zeigen jeweils die leichte bis starke Zersetzung des Silylkations **6b**.

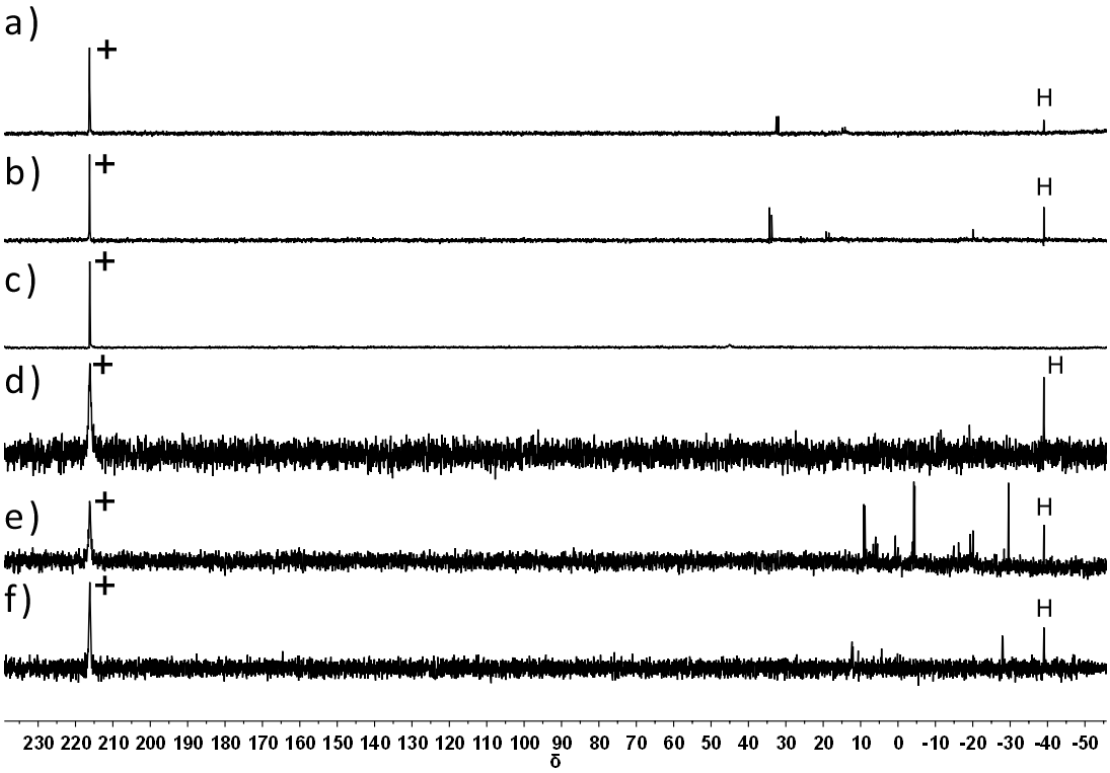
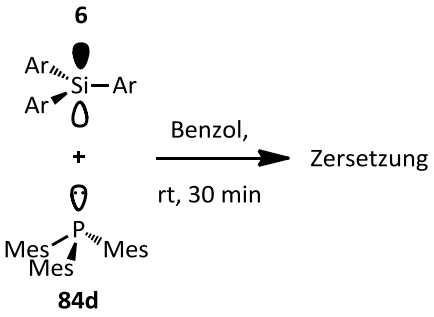


Abbildung 27. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektren der 1:1 Mischungen aus $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b und a) Mes_3P 84d, b) $(Me_5C_6)_3P$ 84j, c) $Tipp_3P$ 84k, d) (2,4,6-Triethylphenyl)phosphan 84l, e) Cy_3P 84h und f) *t*Bu_3P 84c nach 30 Minuten. + = $(Me_5C_6)_3Si^+$, H = $(Me_5C_6)_3SiH$, 5b.

Interessanterweise weist das Tris(2,4,6-Tri*iso*propylphenyl)phosphan **84k** in Mischung mit dem Silyliumion **6b** keine Zersetzungserscheinungen auf. Es steht damit im Gegensatz zu den anderen diskutierten Mischungen mit den anderen, elektronenreichen Triaryl- oder Trialkylphosphanen **84**. Dies kann vermutlich auf seinen extremen sterischen Anspruch – den größten der in dieser Arbeit untersuchten Phosphane **84** – zurückgeführt werden. Das nucleophile Zentrum wird durch die Tipp Reste am effektivsten abgeschirmt und bietet so keine Angriffspunkte für Reaktionen mit dem Elektrophil.

Des Weiteren fällt auf, dass in allen Fällen – ausgenommen dem unter Beteiligung des $Tipp_3P$ **84k** – das Silan $(Me_5C_6)_3SiH$ **5b** gebildet wird. Dafür muss in den Reaktionslösungen eine Hydridquelle vorhanden sein, die unter den gegebenen Bedingungen nicht zu erklären ist.

Da bisher nur Mischungen unter Beteiligung des $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** untersucht wurden, sollen im Folgenden die Ergebnisse der weiterführenden Stabilitätsuntersuchungen mit Mischungen unter Verwendung von Mes_3Si^+ **6a** und Dur_3Si^+ **6c** dargestellt werden. Dafür wurden analog zu obigen Versuchen die Silyliumionen **6a** oder **6c** mit Mes_3P **84d** gemischt und die Mischungen nach 30 Minuten Reaktionszeit NMR spektroskopisch untersucht (Schema 125).



Ar = Mes (**a**), Dur (**c**)

Schema 125. Erweiterung der Stabilitätsuntersuchungen auf weitere R_3Si^+ / PR'_3 Paare 6/84 (R = Mes, Dur; R' = Mes).

In beiden Fällen tritt starke Zersetzung des Silyliumions **6** auf. Die Mischung aus Mes_3Si^+ und $PMes_3$ **6a**/**84d** zersetzt sich größtenteils zu einer Spezies, die im ^{29}Si NMR ein Dublett ($\delta\ ^{29}Si$ = 32.2) mit einer Kopplungskonstante von J_{Si-P} = 52.2 Hz aufweist (Abbildung 28).

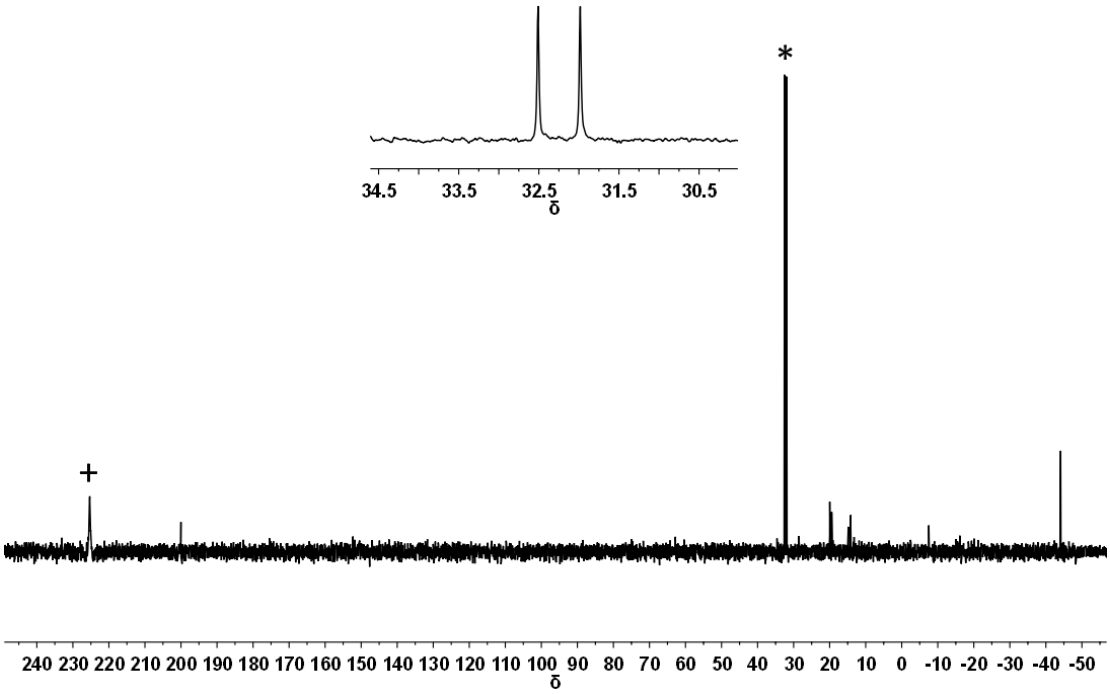
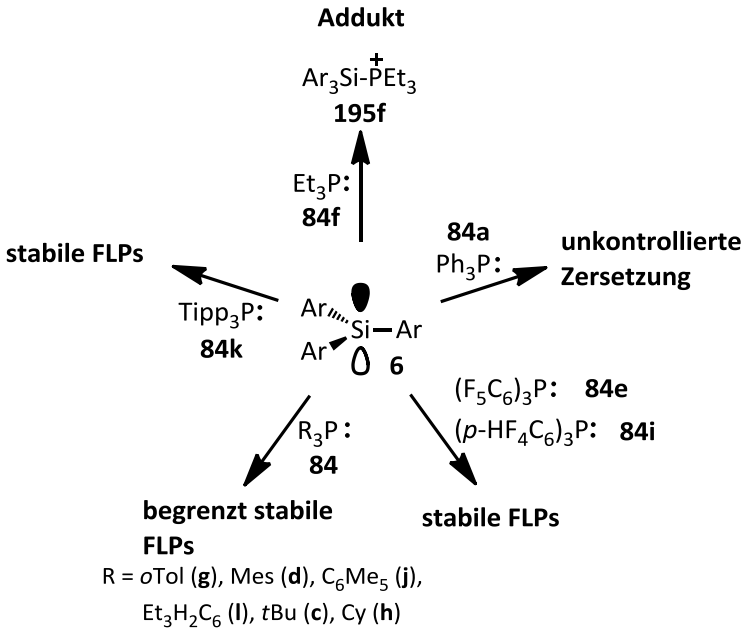


Abbildung 28. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) der 1:1 Mischung aus Mes_3Si^+ 6a und $PMes_3$ 84d nach 30 Minuten. (* = neue Spezies, + = Mes_3Si^+).

Die Kopplungskonstante wird im ^{31}P NMR in Form von ^{29}Si Satelliten wieder gefunden. Aus diesem Grund und der Größe der Kopplungskonstante kann von der Ausbildung einer Si-P Bindung ausgegangen werden.

Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für das Paar Dur_3Si^+ / $PMes_3$ **6c**/**84d** gemacht. Auch in diesem Falle tritt bereits nach 30 Minuten starke Zersetzung unter Bildung eines Hauptprodukts, vermutlich einer Spezies mit Si-P Bindung (δ ^{29}Si = 32.2 (d, $^{1}J_{Si-P}$ = 53.0 Hz)), ein. Die Bildung dieser Spezies kann vermutlich auf die höhere Lewis Acidität[107] der Silyliumionen **6a** bzw. **6c** gegenüber dem $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** sowie die an sich geringere Haltbarkeit der Kationen zurückgeführt werden.[15] Der sterische Anspruch unterscheidet sich für die drei Spezies kaum, eine erhöhte Elektrophilie (**6a** bzw. **6c**) kann jedoch zur schnelleren und stärkeren Zersetzung der Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** führen.

Das Verhalten aller hier untersuchten äquimolaren Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** in Abwesenheit von kleinen Molekülen als Substrate ist in Schema 126 zusammengefasst.



Schema 126. Verhalten verschiedener Silyliumion / Phosphan Mischungen 6/84 in Benzol.

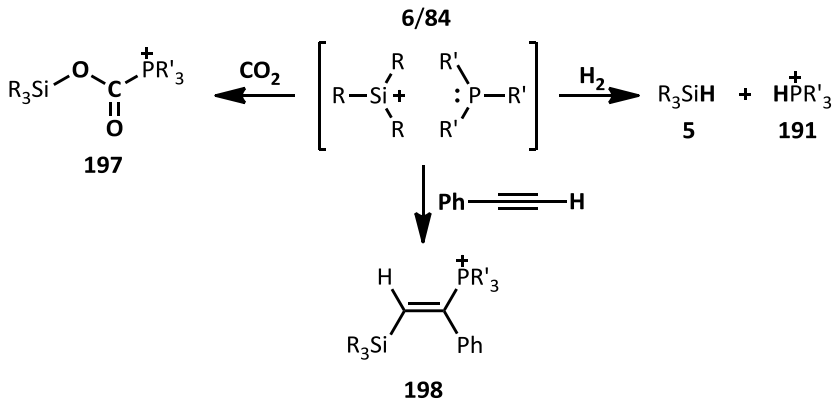
Das Verhalten der untersuchten Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** lässt sich also in Abhängigkeit der elektronischen Struktur und des sterischen Anspruchs der Phosphane **84** in fünf Gruppen einteilen.

Phosphane mit räumlich geringer Ausdehnung wie das Et_3P **84f** führen zur Bildung eines klassischen Lewis Säure Base Addukts **195f**. Leicht erhöhter sterischer Anspruch mit elektroneutralen Resten wie bei PPh_3 **84a** führen zur unkontrollierbaren Zersetzung der Mischung. Sterisch ähnlich anspruchsvolle, aber elektronenärmere Phosphane wie $(C_6F_5)_3P$ **84e** und $(p\text{-}HF_4C_6)_3P$ **84i** führen zu langzeitstabilen FLPs. Erhöht man den sterischen Anspruch durch elektronenreiche Reste wie im Falle der Triaryl Phosphane $o\text{Tol}_3P$ **84g**, Mes_3P **84d**, $(Me_5C_6)_3P$ **84j**, (2,4,6-Triethylphenyl)phosphan **84l**, Cy_3P **84h** sowie $t\text{Bu}_3P$ **84c**, dann tritt mehr oder minder starke Zersetzung der Säure Base Paare ein. Die Mischung des Silyliumions **6b** mit dem Tris(2,4,6-tri*iso*propyl-phenyl)phosphan **84k** weist im Gegensatz dazu keine Zersetzungserscheinungen auf.

Unter Berücksichtigung der so erhaltenen Informationen werden im Folgenden Untersuchungen zur Reaktivität der verschiedenen Klassen von Silyliumion / Phosphan Paaren **6**/**84** gegenüber kleinen Molekülen und reaktionsträgen Verbindungen durchgeführt.

3.2.4 Reaktivität von Silyliumion / Phosphan Paaren gegenüber kleinen Molekülen

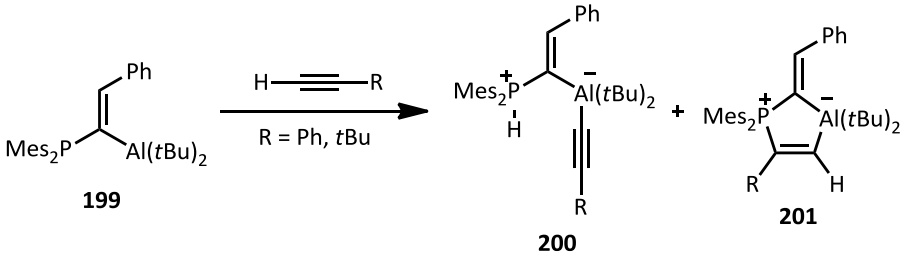
In diesem Kapitel sollen die Untersuchungen zur Reaktivität der in *3.2.3* beschriebenen Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** gegenüber kleinen Molekülen wie Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Phenylacetylen sowie gegenüber bestimmten Bindungen (C-F) und Verbindungsklassen wie Iminen vorgestellt werden. Die jeweils erwarteten Reaktionsprodukte für diese Umsetzungen sind in Schema 127 zusammengefasst.



197 5 191 198

Schema 127. Erwartete Reaktionsprodukte für die H_2, CO_2 und Phenylacetylen Aktivierungen durch Silylium / Phosphan Paare 6/84.

Reaktionen von frustrierten Lewis Paaren mit Acetylenen wurden durch die Arbeitsgruppe Uhl für ein aluminiumbasiertes System **199** beschrieben (Schema 128).[136]



199 200 201

Schema 128. Aktivierung von Alkinen durch Al/P Lewis Paare 199.[136]

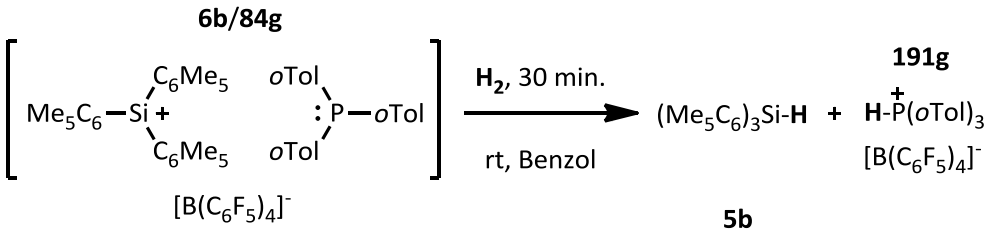
Für die Untersuchungen bezüglich des H_2 bzw. CO_2 wurden Benzollösungen der Komponenten – des Silyliumions **6** und des jeweiligen Phosphans **84** – vereint, die Schutzgasatmosphäre sofort durch 0.1 MPa des jeweiligen Gases ersetzt und dann eine Reaktionszeit von 30 Minuten eingeräumt. Im Falle des Acetylens wurde direkt nach Mischung der Komponenten das Acetylen mit einer Spritze zugegeben. Durch diese

Vorgehensweisen sollte der in Kapitel *3.2.3* beschriebene Reaktionskanal der in manchen Fällen einsetzenden Zersetzung unterbunden werden.

3.2.4.1 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung an Silyliumion / Phosphan Paaren

Alle Silyliumion / Phosphan Paare **6b**/**84** (Ausnahme: **6b**/**84f**), deren Stabilität in Kapitel *3.2.3* untersucht wurde, wurden einer H_2 Atmosphäre ausgesetzt. Nach der Reaktionszeit von 30 Minuten wurden die ionischen und unpolaren Phasen der Gemische getrennt NMR spektroskopisch untersucht. Im Falle einer erfolgreichen heterolytischen Wasserstoffaktivierung sollte die ionische Phase die Phosphoniumborat Salze **191**$[B(C_6F_5)_4]$ enthalten, die unpolare Phase sollte hauptsächlich aus einer Lösung des entsprechenden Silans **5b** bestehen.

Die Produkte und deren Charakterisierung einer erfolgreichen Wasserstoffaktivierung sollen hier kurz am Beispiel des Silyliumion / Phosphan Paares **6b**/**84g** erläutert werden (Schema 129).



Schema 129. Erfolgreiche Wasserstoffaktivierung durch das $(Me_5C_6)_3Si^+$ / P(*o*Tol)$_3$ Paar 6b/84g.

Die NMR Spektren der unpolaren Phase zeigen eindeutig, dass das Silan **5b** das einzige Reaktionsprodukt in dieser Phase ist. Im ^{1}H NMR Spektrum ist vor allem ein Singulett Signal bei δ ^{1}H = 6.23 mit ^{29}Si Satelliten ($^1J_{Si-H}$ = 195 Hz) charakteristisch (Abbildung 29a). Im ^{29}Si NMR ist als einziges ein Signal bei δ ^{29}Si = -38.9 vorhanden (Abbildung 29b). In einem protonenengekoppelten ^{29}Si NMR ist eine Kopplung von $^1J_{Si-H}$ = 195 Hz zu beobachten. Die so erhaltenen Daten entsprechen denen, die in der Literatur für das Silan **5b** beschrieben sind.[15, 17] Da das ^{29}Si NMR Spektrum der polaren Phase keine Zeichen mehr für das Vorhandensein von $(Me_5C_6)_3Si^+$ aufweist (δ ^{29}Si($(Me_5C_6)_3Si^+$) = 216.2) und keine weiteren Produkte zu beobachten sind, ist das Silyliumion **6b** also vollständig zum Silan **5b** abreagiert.

Die NMR Spektren der polaren Phase liefern eindeutige Hinweise auf das Boratsalz des protonierten Phosphans **191g**$[B(C_6F_5)_4]$. So zeigt das ^{1}H NMR Spektrum der polaren

Phase ein charakteristisches Dublett Signal bei 8.36 ($^1J_{P\text{-}H}$ = 481 Hz; Abbildung 29c). Die P-H Kopplungskonstante ist in dieser Größe typisch für protonierte Phosphane **191**.[137] Ein Protonen gekoppeltes ^{31}P NMR Spektrum der polaren Phase weist überdies lediglich ein Signal in Form eines Dubletts bei δ ^{31}P = -13.4 auf ($^1J_{P\text{-}H}$ = 481 Hz; Abbildung 29d). Da das ^{31}P NMR Spektrum der unpolaren Phase keine Rückstände des Phosphans **84g** zeigt, wird deutlich, dass das Phosphan **84g** ebenfalls vollständig zum Phosphoniumion **191g** abreagiert ist.

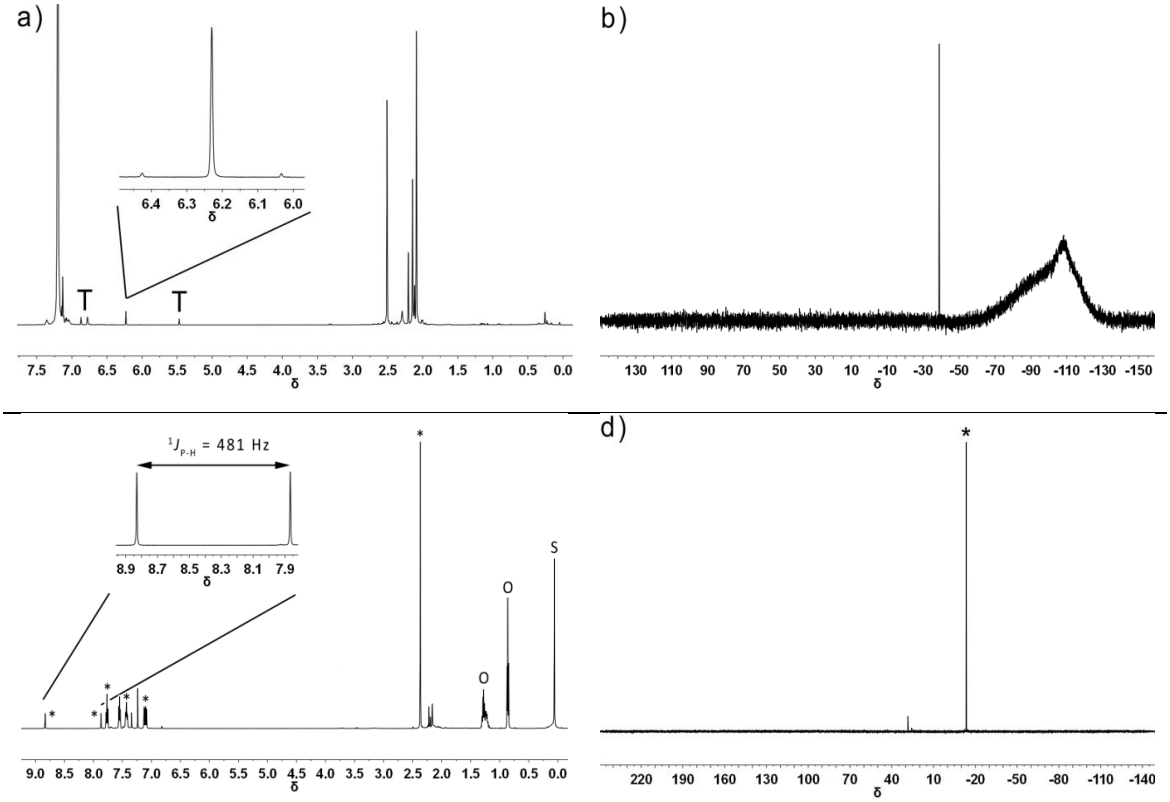
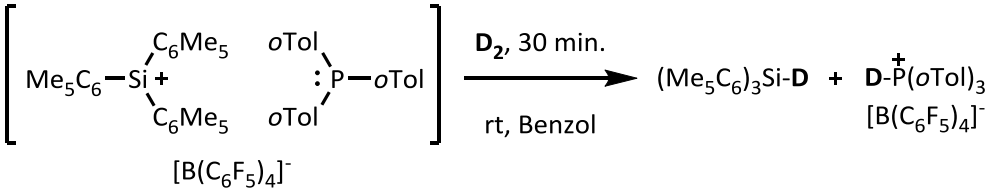


Abbildung 29. NMR Spektren der Produkte aus der Reaktion des Paares $(Me_5C_6)_3Si^+$ / P(*o*Tol)$_3$ 6b/84g mit H_2. a) ^{1}H NMR Spektrum (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K) sowie b) ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektrum (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) der unpolaren Phase. c) ^{1}H NMR Spektrum (500.13 MHz, $CDCl_3$, 298 K) sowie d) ^{31}P{^{1}H} NMR Spektrum (202.47 MHz, $CDCl_3$, 298 K) der polaren Phase nach dem Waschen mit *n*-Pentan. *: Signale des HP^+(*o*Tol)$_3$ außer des P*H*; #: P*H* Signal des HP^+(*o*Tol)$_3$; S: Schlifffett; o: Reste von *n*-Hexan; T: Triphenylmethan.

Um zu klären, ob die Quelle für die P*H* bzw. Si*H* Funktionalitäten in diesen Reaktionen nicht im Lösungsmittel oder der Peripherie zu finden ist, wurde das Experiment mit Deuterium statt Wasserstoff wiederholt (Schema 130).



Schema 130. Aktivierung von D_2 durch das Paar $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $P(oTol)_3$ 6b/84g.

In den Heterokern NMR Spektren sollten sich somit durch die Kopplung des ^{29}Si und des ^{31}P Kerns zum Quadrupol Spin = 1 Kern (Deuterium) jeweils Triplett Signale statt der zuvor beobachteten Singulett Signale ergeben. So weist das ^{29}Si NMR Spektrum der unpolaren Phase (Abbildung 30a) tatsächlich ein Triplett auf (^{29}Si = -39.2; $^1J_{Si\text{-}D}$ = 29.6 Hz). Auch das ^{31}P NMR Spektrum der polaren Phase (Abbildung 30b) zeigt ein Triplett Signal bei δ ^{31}P = -13.8 ($^1J_{P\text{-}D}$ = 73.6 Hz).

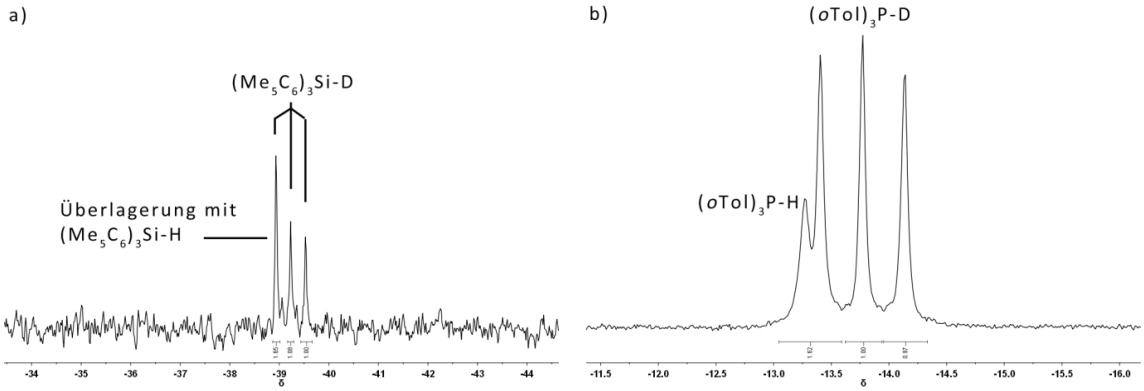


Abbildung 30. Ausschnitte des a) ^{29}Si NMR Spektrums der unpolaren Phase und b) ^{31}P NMR Spektrums der polaren Phase nach Reaktion des Silyliumion / Phosphan Paares 6b/84g mit D_2.

Die Quotienten (Formel 1) der jeweiligen gemessenen Si*X* bzw. P*X* (X = H, D) Kopplungskonstanten entsprechen dabei jeweils in guter Näherung erwartungsgemäß dem Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse von Wasserstoff und Deuterium γ(^{1}H)/ γ(^{2}H) von Deuterium (γ(^{1}H)/γ(^{2}H) = 267.5/41.1 = 6.5).[115]

$$\text{(a)}\quad \frac{^1J_{Si\text{-}H}}{^1J_{Si\text{-}D}} = \frac{195.0\ \text{Hz}}{29.6\ \text{Hz}} = 6.6 \approx \frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^2\text{H})} \qquad \text{(b)}\quad \frac{^1J_{P\text{-}H}}{^1J_{P\text{-}D}} = \frac{481.0\ \text{Hz}}{73.6\ \text{Hz}} = 6.5 = \frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^2\text{H})}$$

Formel 1. Zusammenhang der gemessenen Kopplungskonstanten. (a) Für die Si*X* und (b) für die P*X* Kopplungen (X = H, D).

Zu beachten ist in beiden Fällen allerdings, dass in beiden Spektren auch Hinweise auf geringe Mengen der Si-*H* (~18 %) bzw. P-*H* Spezies (~17 %) zu finden sind. Dies spricht dafür, dass parallel zur Reaktion des Lewis Paares **6b**/**84g** mit dem Deuterium auch der zuvor beschriebene Reaktionspfad der Zersetzung (Kapitel *3.2.3*) abläuft und nicht gänzlich unterdrückt werden kann. Auch Deuterium NMR Spektren der beiden Verbindungen $(Me_5C_6)_3SiD$ und $oTol_3PD^+$ in nicht deuteriertem Benzol zeigen, dass in etwa bei den chemischen Verschiebungen, bei denen zuvor in den Protonenspektren die Si-*H* (δ ^{1}H = 6.23) bzw. P-*H* (δ ^{1}H = 8.36, d, $^1J_{P\text{-}H}$ = 481 Hz) Signale zu beobachten waren, nun ein Singulett Signal für die Si-*D* (δ ^{2}H = 6.18) bzw. ein Dublett Signal für die P-*D* (δ ^{2}H = 7.67, $^1J_{P\text{-}D}$ = 73.6 Hz) Funktionalitäten bestehen.

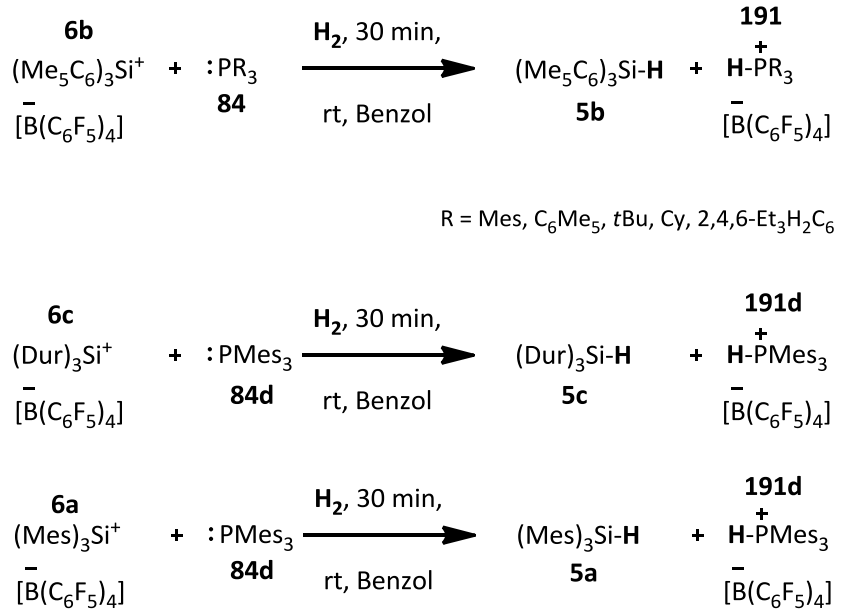
Durch all diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Spezies **5b** und **191g** nachgewiesen wurden und dass der dem Lewis Paar angebotene Wasserstoff tatsächlich die Hauptquelle für die Protonierung des Phosphans **84g** und die Hydrierung des Silyliumions **6b** darstellt.

Im Folgenden wurde darüber hinaus sichergestellt, dass das Silyliumion **6b** allein nicht in der Lage ist, mit Wasserstoff unter den gegebenen Bedingungen zu reagieren. In Matrixuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Lewis Basen (wie z.B. NH_3 oder Pyridin) und Säuren (wie z.B. BBr_3) dazu im Stande sein können.[138, 139] In einem Kontrollexperiment wurde dafür das Silylium Boratsalz **6b**$[B(C_6F_5)_4]$ unter einer 0.4 MPa Atmosphäre von H_2 über längere Zeit gerührt. Auch nach Tagen unter dieser Atmosphäre konnte keine Reaktion – etwa zu einem Lewis Säure aktivierten H_2 – mit dem Wasserstoff beobachtet werden, es trat lediglich die übliche langsame Zersetzung des Kations ein.

Nachdem die Reaktivität eines Silyliumion / Phosphan Paares **6b/84g** gegenüber Wasserstoff eingehend erläutert wurde, sollen nun im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen mit den weiteren in Kapitel *3.2.2* vorgestellten Phosphanen **84** zusammengefasst werden.

Die Silyliumion / Phosphan Paare **6b/84** (mit PR_3 **84**, R = Mes (**d**), C_6Me_5 (**j**), *t*Bu (**c**), Cy (**h**), 2,4,6-$Et_3H_2C_6$ (**l**)) führen unter Wasserstoffatmosphäre bei gleichen Bedingungen ebenfalls zu den Aktivierungsprodukten – dem Silan **5b** sowie den entsprechenden Phosphonium Borat Salzen **191**$[B(C_6F_5)_4]$ (Schema 131). Auch die Paare **6/84** unter

Beteiligung der Silyliumionen **6a** sowie **6c** und Mes_3P **84d** zeigen die entsprechenden Reaktionen (Schema 131).



Schema 131. Erfolgreiche Wasserstoffaktivierung durch die Silyliumion / Phosphan Paare 6/84.

Die Produkte wurden jeweils zweifelsfrei durch Heterokern NMR Spektroskopie charakterisiert wie es zuvor bereits beispielhaft für das Paar **6b**/**84g** gezeigt wurde.

Die wichtigsten NMR spektroskopischen Parameter der Wasserstoff-aktivierungsprodukte **5** bzw. **191** sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Änderung der ^{31}P NMR chemischen Verschiebungen bei Protonierung der Phosphane **84** ist als $\Delta\delta\ ^{31}P$ aufgeführt ($\Delta\delta\ ^{31}P = \delta\ ^{31}P(\mathbf{191}) - \delta\ ^{31}P(\mathbf{84})$).

Tabelle 9. NMR Spektroskopische Parameter der Wasserstoffaktivierungsprodukte (Silane 5 und Phosphoniumionen 191) der Reaktionen aus Schema 130 und Schema 131.

Ar_3Si^+ [Ar=]	PR_3 [R=]	Silan Ar_3Si^+ $\delta\ ^{29}Si$ ($^1J_{Si-H}$ [Hz])	Phosphoniumion (R_3P^+H) $\delta\ ^{31}P$ ($^1J_{P-H}$ [Hz])	$\Delta\delta\ ^{31}P$
C_6Me_5	*o*Tol	-38.9 (195.7)	-13.4 (481)	-16.0
C_6Me_5	Mes	-38.9 (195.7)	-27.2 (478)	-4.1
C_6Me_5	C_6Me_5	-38.9 (195.7)	-17.3 (484)	-8.1
C_6Me_5	*t*Bu	-38.9 (195.7)	+60.0 (430)	-2.8
C_6Me_5	Cy	-38.9 (195.7)	+34.2 (442)	-34.0
C_6Me_5	$Et_3H_2C_6$	-38.9 (195.7)	-30.5 (477)	-11.1
Dur	Mes	-40.1 (196.4)	-27.2 (478)	-9.0
Mes	Mes	-44.0 (194.6)	-27.2 (478)	-9.0

Um auszuschließen, dass die Frustration und Reaktivität der H_2 aktivierenden Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** auf der Separation der beiden Komponenten in zwei unterschiedlichen Phasen (Kapitel *3.2.3*; Abbildung 21) beruht, wurden einige der Experimente in Chlorbenzol d5 wiederholt, da Salze des $[B(C_6F_5)_4]^-$ Anions in diesem Lösungsmittel keine Phasenseparation wie in Benzol/Toluol zeigen. Es wurden dabei identische Ergebnisse erhalten wie in Benzol d6. Die beobachteten Wasserstoffaktivierungen beruhen also nicht auf der Phasenseparation.

Die $^1J_{Si-H}$ Kopplungskonstanten der Silane **5** sowie die $^1J_{P-H}$ Kopplungskonstanten der Phosphoniumionen **191** (Tabelle 9) sind charakteristisch und liegen im typischen Bereich für solche Verbindungen. Die durchweg zu beobachtende Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta\ ^{31}P$) der Phosphoniumionen gegenüber den Phosphanen spiegelt die Änderung der Koordinationssphäre der Phosphoratome durch die Protonierung wieder. Die Existenz der Phosphoniumionen kann abseits der NMR Spektren weiter dadurch untermauert werden, dass von einem der Vertreter (**191c**$[B(C_6F_5)_4]$) aus dieser Reihe Einkristalle gewonnen werden konnten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (Abbildung 31).

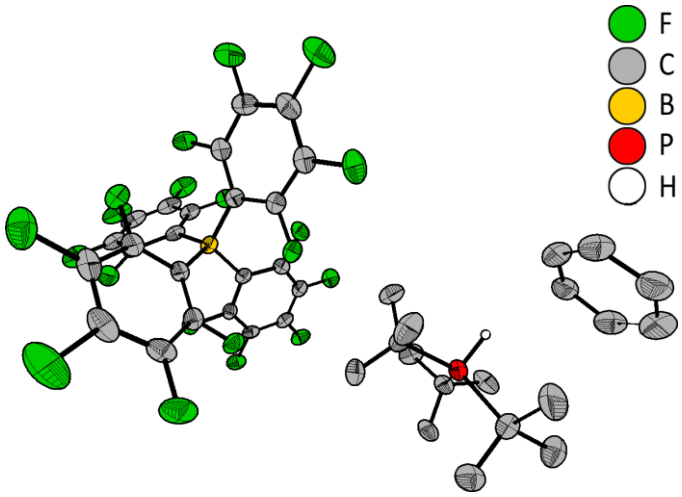
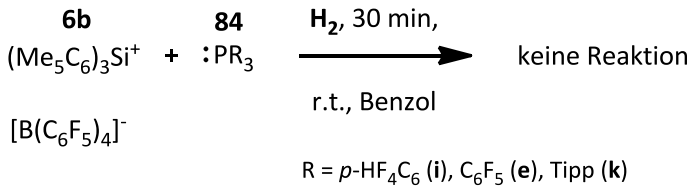


Abbildung 31. Asymmetrische Einheit des Boratsalzes [(*t*Bu)$_3$PH][B(C$_6$F$_5$)$_4$] mit einem Kristall-Benzol Molekül (thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %, die H-Atome sind aufgrund besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Ausnahme: PH).

Werden statt der oben diskutierten Phosphane **84** die fluorierten, elektronenarmen Phosphane **84e** bzw. **84i** oder das sterisch übermäßig anspruchsvolle Phosphan **84k** eingesetzt, bleibt eine Reaktion mit dem Wasserstoff aus (Schema 132).



Schema 132. Keine Reaktion der Silyliumion / Phosphan Paare 6b/84e,i,k mit H$_2$.

Die Komponenten liegen nach der Reaktionszeit unverändert nebeneinander vor. Auch bei Erhöhung der Reaktionszeit und der Temperatur kann keine H_2 Aktivierung beobachtet werden.

Vergleicht man den Elektronenreichtum, den sterischen Anspruch sowie die Protonenaffinitäten der Phosphane **84** untereinander, so werden zwei der Gründe für die ausbleibenden Reaktionen deutlich (Tabelle 10).

Tabelle 10. Vergleich elektronischer und sterischer Eigenschaften in Hinblick auf die Fähigkeit zur Wasserstoffaktivierung der Phosphane 84 in FLPs.

	PR_3 (R=)	H_2 Aktivierung in Kombination mit Ar_3Si^+	Protonenaffinität [$kJ \cdot mol^{-1}$][a]	APT Partialladung am P [au][b]	$\%V_{Bur}$ [%]
84g	*o*Tol	Ja	1002	0.641	41.7
84d	Mes	Ja	1050	0.653	53.9
84j	C_6Me_5	Ja	1088	0.661	53.0
84c	*t*Bu	Ja	1040	0.358	43.2
84h	Cy	Ja	1029	0.383	37.6
84l	2,4,6-$Et_3H_2C_6$	Ja	1069	0.692	58.3
84e	C_6F_5	Nein	828	0.994	38.8
84i	*p*-HF_4C_6	Nein	855	0.942	38.6
84k	Tipp	Nein	1026	0.718	78.0

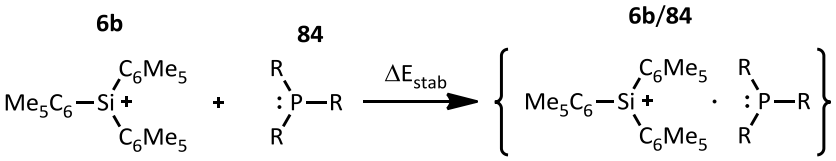
[a] berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau. [b] Berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau.

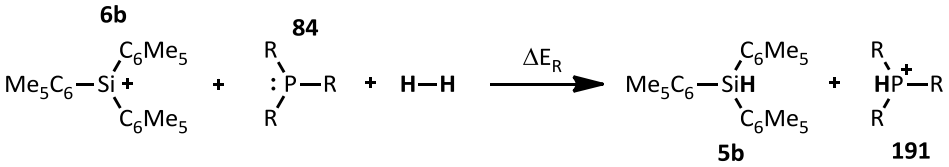
Zunächst fällt auf, dass die Protonenaffinitäten der Phosphane **84e** bzw. **84i** deutlich geringer sind als die aller anderen Phosphane in dieser Reihe. Da die Protonenaffinität neben der Hydridionenaffinität des Silyliumions **6b** eine thermodynamisch wichtige Größe in der Spaltung von H_2 ist, reicht diese im Falle von $(F_5C_6)_3P$ **84e** bzw. $(p\text{-}HF_4C_6)_3P$ **84i** scheinbar einfach nicht aus.

Bei Betrachtung des sterischen Anspruchs der Phosphane wird deutlich, dass das $Tipp_3P$ **84k** ($\%V_{Bur}$ = 78.0) eine Größe aufweist, die gut ein Drittel über der des nächstkleineren Phosphans $(2,4,6\text{-}Et_3H_2C_6)_3P$ **84l** ($\%V_{Bur}$ = 58.3) liegt. Obwohl das Phosphan **84k** auch eine der größten Protonenaffinitäten besitzt, scheint seine Größe eine ausreichende Wechselwirkung zur Lewis Säure zu unterbinden. Wie bereits in Kapitel *1.3.7* beschrieben wurde, sind je nach mechanistischem Modell intermolekulare Orbitalwechselwirkungen beziehungsweise die Ausbildung eines elektrischen Feldes für die H_2 Aktivierung essentiell.[102-104] Solche Effekte können bei zu starker Separation der Lewis Zentren keine Rolle mehr spielen. Damit kann in

Anbetracht des hohen Buried Volume Wertes, $\%V_{Bur}$, des Phosphans **84k** (78.0) möglicherweise die nicht beobachtete Reaktivität des Lewis Paares $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PTipp_3$ **6b**/**84k** gegenüber Wasserstoff erklärt werden. Quantenmechanische Rechungen sollen im Folgenden diese Vermutung bestätigen.

Werden für die Paare $(Me_5C_6)_3Si^+$ / PR_3 **6b**/**84** die Strukturen der FLPs berechnet, lassen sich einige kritische Parameter – die SiP Abstände in diesen FLPs, die Stabilisierungsenergien ΔE_{stab}, sowie die Reaktionsenergien ΔE_R – miteinander vergleichen (Tabelle 11).





Schema 133. Definition der Stabilisierungsenergien ΔE_{stab} der Lewis Paare 6b/84 sowie der Reaktionsenergien ΔE_R der H_2 Aktivierungsreaktion durch die Lewis Paare 6b/84.

Dabei ist es von allergrößter Bedeutung, dass die Berechnungen die so genannten Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen, da FLPs durch diese stabilisiert werden. Daher wurde für diese Betrachtungen das M05-2X Funktional ausgewählt.[113] Single point Rechnungen am Lewis Paar $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PMes_3$ **6b**/**84d** mit dem B3LYP Funktional, welches keine Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt, zeigen eine deutliche Destabilisierung der Lewis Paare im Vergleich zu den Einzelkomponenten (ΔE_{stab}(B3LYP) = +10 $kJ \cdot mol^{-1}$). Ein ähnlicher Effekt wurde durch Grimme und Mitarbeiter beschrieben.[140] Die Notwendigkeit, ein Funktional wie das oben genannte M05-2X zu verwenden, wird damit unterstrichen.

Aufgrund der Größe der zu berechnenden Moleküle wurde mit 6-31G(d) ein relativ kleiner Basissatz ausgewählt, um die Rechenzeiten in einem vernünftigen Rahmen zu halten.[141-145] Durch Single Point Rechnungen mit der größeren 6-311+G(d,p) Basis wurden im Vergleich mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen keine großen Abweichungen von den Ergebnissen mit dem kleineren Basissatz erzielt. Wesentliche

Änderungen der Energiewerte sind also bei Verwendung des größeren Basissatzes nicht zu erwarten, weshalb nichts gegen die Verwendung der 6-31G(d) Basis spricht.

Tabelle 11. Vergleich der berechneten SiP Abstände (d(SiP)) in den FLPs 6b/84 unter Beteiligung von $(Me_5C_6)_3Si^+$ als Lewis Säure sowie die zugehörigen Stabilisierungsenergien ΔE_{stab} sowie die Reaktionsenergien der Reaktionen mit Wasserstoff, ΔE_R.

	PR_3 (R=)	ΔE_{stab} [kJ·mol^{-1}][a]	d(SiP) [pm][a]	ΔE_R [kJ·mol^{-1}][a]
84a	Ph	-53	464	-86
84g	*o*Tol	-45	540	-102
84d	Mes	-46	555	-146
84j	C_6Me_5	-63	524	-181
84c	*t*Bu	-38	556	-132
84h	Cy	-47	445	-120
84l	2,4,6-$Et_3H_2C_6$	-53	573	-163
84e	C_6F_5	-38	566	+45
84i	*p*-HF_4C_6	-45	512	+22
84k	Tipp	-61	766	-177

[a] Alle Rechnungen wurden auf M05-2X/6-31G(d) Niveau durchgeführt.

Alle hier quantenmechanisch untersuchten Lewis Paare zeigen eine Stabilisierung gegenüber ihren Einzelkomponenten von mindestens ΔE_{stab} = -38 kJ·mol^{-1}. In allen Fällen scheinen also attraktive Dispersionswechselwirkungen erfolgreich zur Stabilisierung der Moleküle beizutragen. Single point Rechnungen mit dem B3LYP Hybridfunktional unterstützen diese Vermutung, da hier eine Destabilisierung der Komplexe vorhergesagt wird (s.o.). Die Abstände der Lewis Zentren voneinander wurden ebenso alle als über der Summe der van der Waals Radien der Elemente Silicium und Phosphor (Σr(vdW)SiP = 390 pm)[146] liegend berechnet. Der kleinste berechnete Abstand wurde für das Paar **6b**/**84h** mit d(Si-P) = 445 pm berechnet, die meisten anderen Paare besitzen sogar Si-P Abstände von 512 – 573 pm (Tabelle 11). Es handelt sich also in Fällen theoretisch um gut separierte, frustrierte Lewis Paare.

Mit Ausnahme zweier Paare (**6b**/**84e** sowie **6b**/**84i**) wurde die H_2 Aktivierung als stark exotherm berechnet (ΔE_R; Tabelle 11). Dies zeigt sich in stark negativen ΔE_R Werten.

Die einzigen beiden Ausnahmen bilden hier die Lewis Paare **6b**/**84e** sowie **6b**/**84i** unter Beteiligung der elektronenziehenden Reste (C_6F_5, *p*-HC_6F_4), ihre Rekationen mit H_2 wurden als leicht endotherm berechnet. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem experimentellen Befund, dass diese Paare nicht vermögen, H_2 zu aktivieren. Die Ursache liegt in der deutlich geringeren Protonenaffinität der Phosphane **84e** sowie **84i** gegenüber den anderen beteiligten Phosphanen begründet (Tabelle 10).

Die Beobachtung, die noch einer Erklärung bedarf ist die, dass das Lewis Paar **6b**/**84k** trotz hoher Protonenaffinität des Phosphans (PA(**84k**) = 1026 kJ·mol^{-1}) sowie stark exotherm berechneter Reaktionsenergie (ΔE_R = -177 kJ·mol^{-1}) nicht in der Lage ist, Wasserstoff zu spalten.

Ein möglicher Ansatz zur Erklärung bezieht sich auf die berechneten Abstände der Lewis Zentren in den Paaren **6**/**84** (Tabelle 11). Der SiP Abstand im FLP $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PTipp_3$ **6b**/**84k** mit 766 pm liegt gut 30 % über dem des FLPs **6b**/**84l** mit dem nächstkleineren SiP Abstand. Es scheint sich in diesem Falle also um ein „überfrustriertes“ Lewis Paar zu handeln. Obwohl die berechnete Protonenaffinität dieses Phosphans **84k** sowie die als stark exotherm berechnete Reaktionsenthalpie das Gegenteil erwarten lassen, ist ein FLP unter Beteiligung dieses Phosphans **84k** nicht in der Lage, H_2 zu aktivieren. Abbildung 32 verdeutlicht dies rein optisch, indem dort die optimierten Strukturen der Lewis Paare $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PMes_3$ **6b**/**84d** und $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PTipp_3$ **6b**/**84k** gegenübergestellt werden.

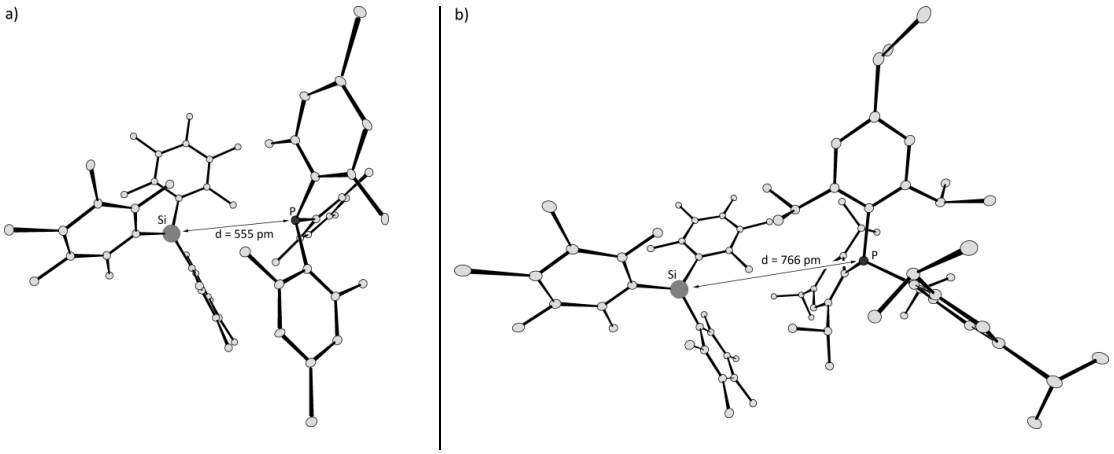
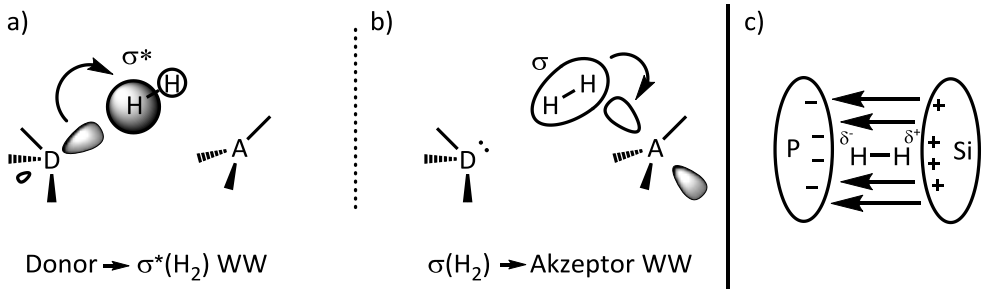


Abbildung 32. Vergleich der optimierten Strukturen der FLPs a) $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PMes_3$ 6b/84d und b) $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PTipp_3$ 6b/84k in Hinblick auf die SiP Abstände d. Farbcode: hellgrau = C, mittelgrau = Si, dunkelgrau = P. Optimiert auf M05-2X/6-31G(d) Niveau. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

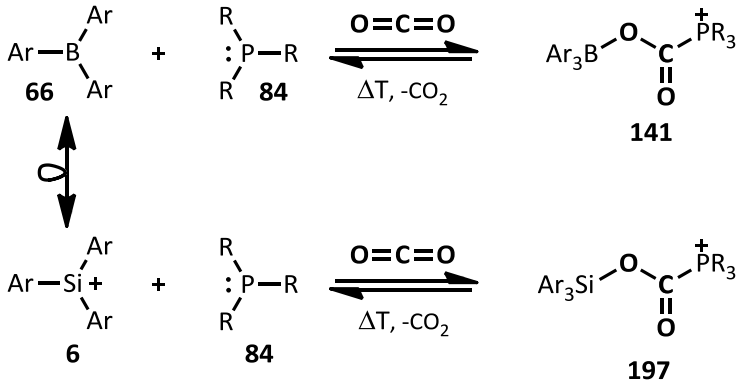
Lewis Säure und Base zeigen für das Paar **6b**/**84d** (Abbildung 32a) eine Distanz (d(Si-P) = 555 pm), bei der beide H_2 Aktivierungsmodelle (Schema 134) Anwendung finden könnten. Es ist bei diesem Abstand sowohl ein konzertierter Elektronentransfer zwischen H_2 und dem FLP (Schema 134a/b; freies Elektronenpaar Donor → $\sigma^*(H_2)$; $\sigma(H_2)$ → 3p(Si) Orbital) als auch die Existenz eines elektrischen Feldes (Schema 134c) denkbar.[102-104] Im Falle der Verbindung **6b**/**84k** (Abbildung 32b) sind die Lewis Zentren tatsächlich so weit voneinander entfernt (d(Si-P) = 766 pm), dass von einer Wechselwirkung der Orbitale oder der Ausbildung eines elektrischen Feldes zur Aktivierung von H_2 nicht mehr ausgegangen werden kann.[102-104]



Schema 134. Beide gängigen Modelle der H_2 Aktivierung durch FLPs. a)/b): Konzertierte Orbitalwechselwirkungen; c): elektrisches Feld durch Ladungsseparation.[102-104]

3.2.4.2 Versuche zur Aktivierung von CO_2, Phenylacetylen und zur Hydrierung von Iminen mit Silyliumion / Phosphan Paaren

Nachdem im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, dass einige Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** unter bestimmten Bedingungen in der Lage sind, Wasserstoff heterolytisch zu spalten, kam die Frage auf, ob eine Fixierung von CO_2 mit diesen FLPs analog zur Chemie von Stephan, Erker *et al.* möglich ist (Schema 135).[93]



Schema 135. Möglicher Reaktionsweg für die CO_2 Aktivierung mit Silyliumion / Phosphan Paaren 6/84 analog zur CO_2 Aktivierung durch die Systeme 66/84 von Stephan, Erker und Mitarbeitern.[93]

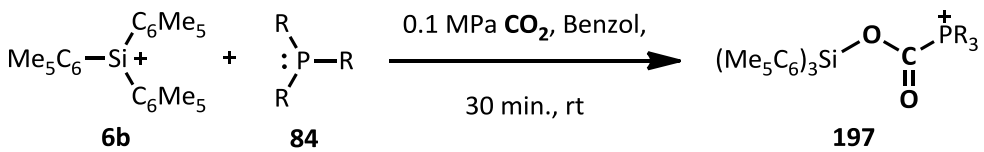
Ein konzertierter nucleophiler Angriff des Phosphans **84** am Kohlenstoffatom des CO_2s sowie ein elektrophiler Angriff des Silyliumions **6** an einem der Sauerstoffatome des CO_2s würden so zu einer Fixierung des Kohlenstoffdioxids führen.

Für die Untersuchungen wurde ein Gemisch aus dem Silyliumion $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** und dem jeweiligen Phosphan **84** zügig nach dem Mischen mit 0.1 MPa CO_2 unter Rühren für 30 Minuten begast und die beiden Phasen des Gemischs anschließend getrennt NMR spektroskopisch vermessen.

Werden als Phosphane die beiden Trialkylphosphane tBu$_3$P **84c** oder Cy$_3$P **84h** eingesetzt, so tritt unter den oben genannten Bedingungen eine rasche Entfärbung der zuvor dunklen ionischen Phase des Reaktionsgemischs ein. Spektroskopische Untersuchungen der polaren Phasen beider Gemische zeigen jeweils ein kohärentes Bild. Die ^{29}Si NMR Spektren weisen keine Signale mehr für das Silyliumion **6b** auf. Stattdessen zeigen sich hier Resonanzen bei δ ^{29}Si = -0.3 (R = tBu) respektive -1.9 (R = Cy), die vierfach koordiniertes Silicium nahelegen. In den ^{13}C NMR Spektren tritt

jeweils ein charakteristisches Dublett Signal neu auf (R = *t*Bu: δ ^{13}C = 159.6 ($^{1}J_{C\text{-}P}$ = 88 Hz); R = Cy: δ ^{13}C = 157.7 ($^{1}J_{C\text{-}P}$ = 109 Hz)). Wird statt des normalen Kohlenstoffdioxids $^{13}CO_2$ zur Begasung eingesetzt, so steigt die Intensität dieser Dublett Signale deutlich, was dafür spricht, dass diese Resonanzen im fixierten CO_2 ihren Ursprung besitzen. Die ^{31}P NMR Spektren zeigen jeweils Signale, die sich in ihrer Verschiebung deutlich von denen der freien Phosphane unterscheiden (Tabelle 12). Bei Betrachtung der Infrarot Schwingungsspektren fallen jeweils Signale bei Wellenzahlen um 1700 cm^{-1} auf (R = *t*Bu: $\tilde{\nu}$ = 1712 cm^{-1}; R = Cy: $\tilde{\nu}$ = 1714 cm^{-1}), die starken C=O Streckschwingungen zugeordnet werden können. Nach Betrachtung all dieser Indizien kann davon ausgegangen werden, dass eine Reaktion der Silyliumion / Phosphan Paare **6b**/**84c**,**h** mit dem CO_2 stattgefunden hat. Mischungen mit allen anderen in den Kapiteln *3.2.3* bzw. *3.2.4* eingeführten Phosphanen PR_3 **84** (R = *o*Tol, Mes, C_6Me_5, C_6F_5, *p*-HF_4C_6, 2,4,6-$Et_3H_2C_6$, Tipp) zeigen keinerlei Reaktion mit CO_2, auch nicht bei verlängerten Reaktionszeiten und 0.4 MPa Druck. Der Grund dafür, dass nur die Lewis Paare unter Einbeziehung der Trialkylphosphane **84c** bzw. **84h** mit CO_2 reagieren, kann die spezielle Kombination aus Protonenaffinität und sterischem Anspruch sein. Beide Phosphane **84c** bzw. **84h** besitzen einen nur mäßigen sterischen Anspruch und eine elektronische Situation, die sich am oberen Rand des Elektronenreichtums der verwendeten Phosphane einreiht (Kapitel *3.2.2*; Schema 119b).

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen **197c** bzw. **197h** mit denen der literaturbekannten Verbindung **141** legt einen Reaktionsverlauf nach Schema 136 nahe, wonach das CO_2 in Form der Acylphosphoniumborate **197c**[$B(C_6F_5)_4$] bzw. **197h**[$B(C_6F_5)_4$] fixiert wurde.



6b **84** **197**

R = *t*Bu (**c**), Cy (**h**)

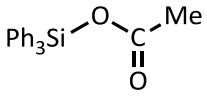
Schema 136. Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf für die Umsetzung der Silyliumion / Phosphan Paare 6b/84c,h mit CO_2.

Ein Vergleich der signifikanten spektroskopischen Parameter der CO_2 Fixierungsprodukte **197c** und **197h** mit denen des literaturbekannten Produkts **141** (Ar = C_6F_5, R = *t*Bu) in Tabelle 12 bestätigt diese Annahme.[93]

Tabelle 12. Vergleich der spektroskopischen Daten der Acylphosphoniumionen 197c und 197h mit denen des literaturbekannten Borats 141.

Verbindung	PR_3 (R =)	δ ^{13}C ($^1J_{C\text{-}P}$ [Hz])	δ ^{29}Si	δ ^{31}P ($^1J_{P\text{-}C}$ [Hz])	$\tilde{\nu}$(C=O) [cm^{-1}]
197c	*t*Bu	159.6 (88)	-0.3	56.4 (88)	1712
197h	Cy	157.7 (109)	-1.9	46.6 (109)	1714
141	*t*Bu[93]	162 (93)	-	46.1 (93)	1695

Sowohl die ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen als auch die C-P Kopplungskonstanten der Acylphosphoniumionen **197c** bzw. **197h** besitzen dieselbe Größenordnung wie die des Borats **141**. Gleiches gilt für den Vergleich der C=O Streckschwingungsfrequenzen sowie der ^{31}P NMR Verschiebungen. Die ^{29}Si NMR Verschiebungen von **197c** bzw. **197h** weisen darüber hinaus eine Ähnlichkeit zu der literaturbekannten Verbindung **202** (δ ^{29}Si = -10.2) auf, welche ein ähnliches Strukturmotiv besitzt.[147]



202

Zur weiteren Absicherung, dass die Reaktionen der Paare **6b**/**84c** und **6b**/**84h** mit CO_2 tatsächlich zu Acylphosphoniumionen **197c** und **197h** führen, wurden quanten-mechanische Rechnungen auf M05-2X/6-31G(d) Niveau durchgeführt. Die Reaktionen der Lewis Paare **6b**/**84c** (R = *t*Bu) bzw. **6b**/**84h** (R = Cy) mit CO_2 zu den oben diskutierten Produkten **197c** (ΔE_R = -203 kJ·mol^{-1}, R = *t*Bu) bzw. **197h** (ΔE_R = -234 kJ·mol^{-1}, R = Cy) wurden als stark exotherm berechnet. Deshalb scheint die Reaktion zu den beschriebenen Produkten durchaus plausibel. Zur weiteren Absicherung wurden NMR Rechnungen zu den Produkten auf M06L/6-311G(2d,p)//M05-2X/6-31G(d)

Niveau durchgeführt, um die berechneten mit den gemessenen Daten vergleichen zu können (Tabelle 13).

Tabelle 13. Vergleich der gemessenen und der berechneten spektroskopischen Parameter der Acylphosphoniumionen 197c und 197h. NMR Rechnungen auf M06L/6-311G(2d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau vs. TMS (^{13}C, ^{29}Si) und PH_3 (^{31}P).

Verbindung	δ ^{13}C exp ($^1J_{C-P}$) [Hz])	δ ^{13}C calc ($^1J_{C-P}$ [Hz])	δ ^{29}Si exp	δ ^{29}Si calc	δ ^{31}P exp ($^1J_{C-P}$ [Hz])	δ ^{31}P calc ($^1J_{C-P}$ [Hz])
197c	159.6 (88)	156.8 (53)	-0.3	4.5	56.4 (88)	20.6 (53)
197h	157.7 (109)	155.5 (84)	-1.9	-2.3	46.6 (109)	2.1 (84)

Die gemessenen und berechneten Werte zeigen – mit Ausnahme der ^{31}P NMR Daten und der $^1J_{P-C}$ Kopplungen – eine gute Übereinstimmung.
Auch die berechneten und in den IR Spektren gemessenen Wellenzahlen für die C=O Streckschwingungen zeigen gute Näherungen (Tabelle 14).

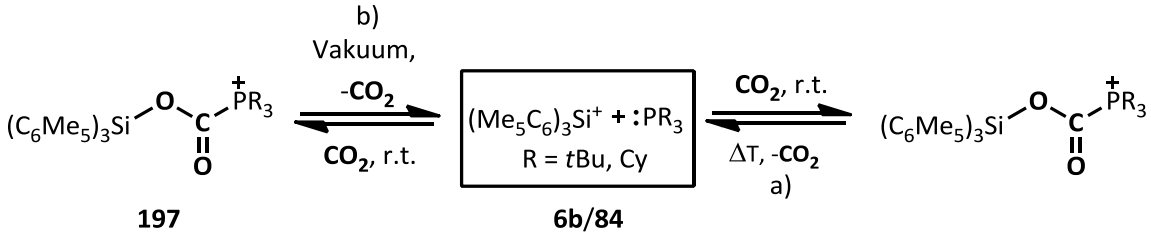
Tabelle 14. Berechnete und gemessene Wellenzahlen der C=O Streckschwingungen für die Verbindungen 197c und 197h.

Verbindung	$\tilde{\nu}$(C=O) [cm^{-1}] experimentell	$\tilde{\nu}$(C=O) [cm^{-1}] berechnet[a]
197c	1712	1725[a]
197h	1714	1748[a]

[a] Scaling Factor: 0.9373[148]

Nach Betrachtung all der erhaltenen und berechneten Daten kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den CO_2 Fixierungsprodukten tatsächlich um die Verbindungen **197c** bzw. **197h** handelt, auch wenn der Beweis durch eine Molekülstruktur aus einer Einkristallstrukturanalyse bisher nicht angetreten werden konnte.

Die Frage, welche als nächste beantwortet werden soll, ist die, ob die CO_2 Fixierung durch die Lewis Paare **197c** bzw. **197h** reversibel ablaufen kann (Schema 137).

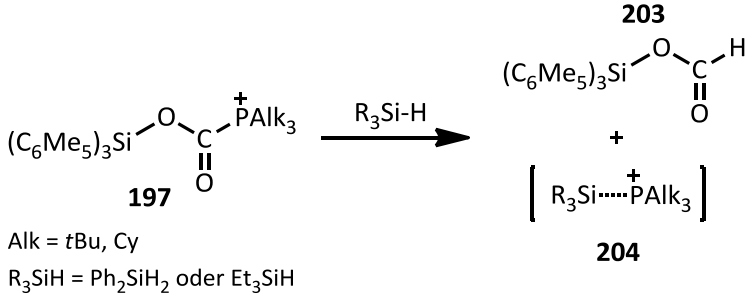


Schema 137. Möglichkeiten zur Reversion der CO_2 Fixierung durch die Lewis Paare 6b/84 mittels a) Temperaturerhöhung, b) Vakuum.

Die Freisetzung des CO_2s aus den Acylphosphoniumionen **197c** bzw. **197h** könnte hierbei entweder z.B. durch Erhitzen (Schema 137a) oder durch Anlegen eines Unterdrucks (Schema 137b) realisiert werden.

Beim Erhitzen der Verbindungen **197c** bzw. **197h** kommt es allerdings nicht zur Freisetzung von CO_2 sondern lediglich zu langsam einsetzender Zersetzung der Spezies **197c** bzw. **197h**. Eine Behandlung der Produkte **197c** bzw. **197h** im Hochvakuum führt zu keiner Reaktion, auch nach mehreren Stunden liegen die Verbindungen unverändert vor.

Neben der Freisetzung des Kohlendioxids ist auch seine Reduktion im Sinne von Schema 138 denkbar.

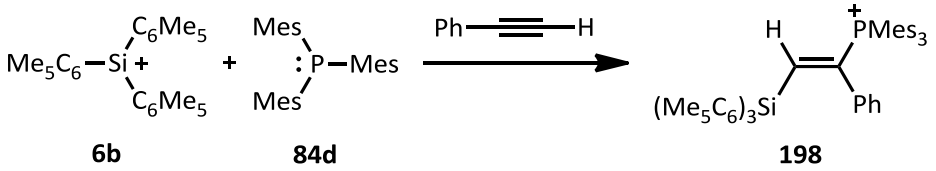


Schema 138. Denkbare Reduktion der Acylphosphoniumionen 197 durch Silane.

Das Silan würde zunächst ein Hydridion übertragen und das silylierte Carbonsäurederivat **203** bilden. Simultan würde ein neues, intermediäres Silylkation / Phosphan Paar **204** gebildet, welches unter bestimmten Umständen erneut mit CO_2 reagieren und die Reaktion so katalytisch gestalten könnte.

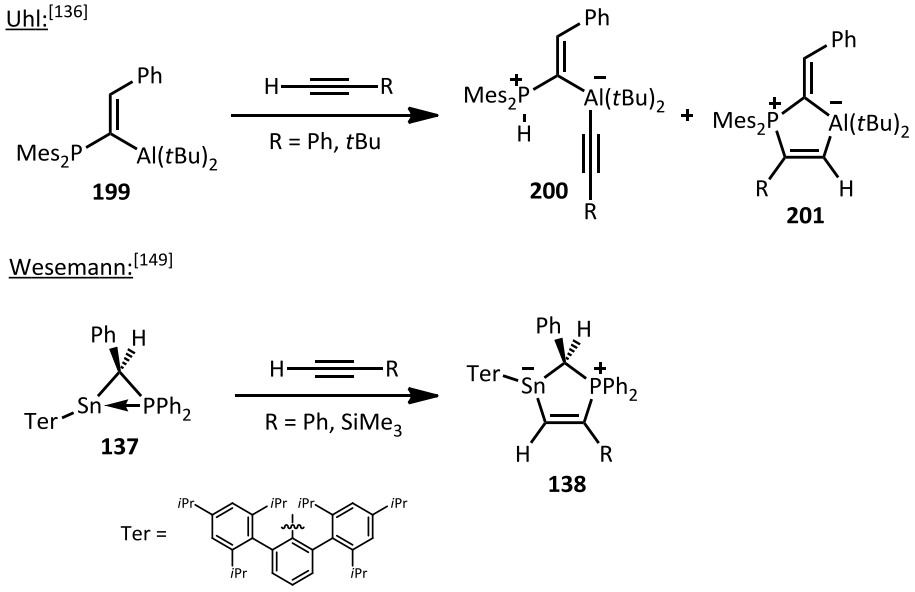
Zu den Verbindungen **197c** bzw. **197h** wurde in diesem Zusammenhang jeweils ein Überschuss Silan (Triethylsilan, oder das aktivere Diphenylsilan)[46] gegeben und die resultierenden Mischungen eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR Spektren der resultierenden zweiphasigen Lösungen zeigen, dass die Silane Ph_2SiH_2 bzw. Et_3SiH allerdings völlig unverändert neben den Acylphosphoniumionen **197c** bzw. **197h** vorliegen. Es ist keinerlei Reaktion zwischen den Komponenten zu beobachten. Ein Grund hierfür kann sein, dass im ersten Schritt der angenommenen Reaktion eine P-C Bindung gespalten werden muss, die jedoch recht stark ist. Quantenmechanische Rechnungen könnten über die Thermodynamik der Reaktion Auskunft geben, diese sind allerdings Gegenstand zukünftiger Forschung und kein Bestandteil dieser Arbeit.

Als Testreaktion für weitere mögliche Umsetzungen der Silyliumion / Phosphan Paare **6b**/**84** wurden diese mit Phenylacetylen zur Reaktion gebracht. Eine erfolgreiche Reaktion könnte möglicherweise das Reaktionsspektrum der Lewis Paare erweitern.



Schema 139. Denkbare Reaktion des Silyliumion / Phosphan Paares 6b/84d mit Phenylacetylen.

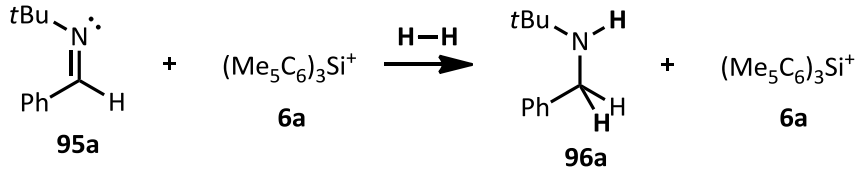
Dabei sollte das verbrückte Silylphosphoniumion **198** erhalten werden (Schema 139). Solche Produkte wurden in der Aluminiumchemie durch Uhl und Mitarbeiter[136] sowie in der Zinnchemie durch Wesemann *et al.*[149] beschrieben (Schema 140).



Schema 140. Aktivierung von Alkinen durch Lewis Säure Base Paare.[136, 149]

Allerdings wurde unter den oben genannten Bedingungen lediglich eine hoch exotherme Bildung schwarzen, polymeren Materials beobachtet. Es war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, die Produkte der Reaktion zu identifizieren.

In Analogie zur Hydrierung von Iminen durch FLPs und H_2 (Schema 40)[65] wurde ein Lewis Paar aus $(Me_5C_6)_3Si^+$ / N-*tert*-Butylbenzimin **6b**/**95a** hergestellt. In Abwesenheit von Wasserstoff setzte eine rasche, extrem starke Zersetzung in eine große Vielfalt unidentifizierbarer Produkte ein. Dennoch wurde das Lewis Paar direkt nach Zusammengabe mit Wasserstoff begast.



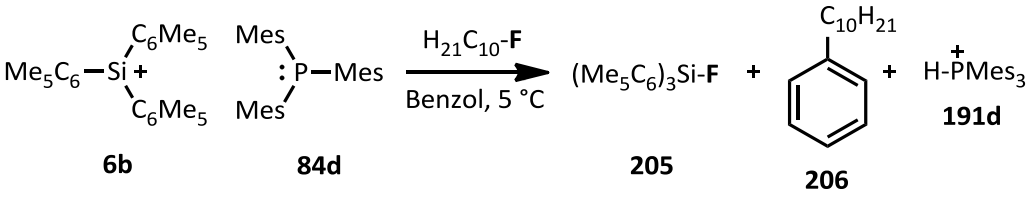
Schema 141. Mögliche Hydrierung des *t*Butylbenzimins 95a als Bestandteil eines FLPs mit $(Me_5C_6)_3Si^+$ 6b.

Die polare Phase des Reaktionsgemisches enthält nach der Reaktionszeit von 2 Stunden neben dem Silyliumion **6b** eine große Anzahl von nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten. Die unpolare Phase besteht hauptsächlich aus dem Imin **95a** sowie Spuren des Silans $(Me_5C_6)_3SiH$ **5b**. Es ist hier also davon auszugehen, dass keine Reaktion nach Schema 141 stattfindet, sondern dass sich das Silylkation zu zersetzen beginnt. Das Imin **95a** liegt scheinbar ungestört neben dem Kation **6b** und den Zersetzungsprodukten vor.

3.2.4.3 Versuche zur C-F Bindungsaktivierung mit Silyliumion / Phosphan Paaren

Die B/P FLPs **66**/**84** von Stephan und Mitarbeitern können C-F Bindungen – wie in Kapitel *1.3.6* gezeigt – stöchiometrisch aktivieren.[100] Dabei wird die Fluorophilie der Lewis Säure genutzt, um die C-F Bindung zu spalten. Das Phosphan kann das dabei entstehende Alkylkation aufnehmen.

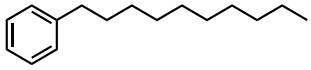
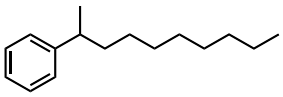
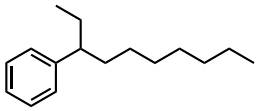
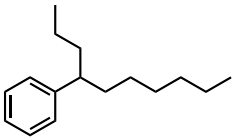
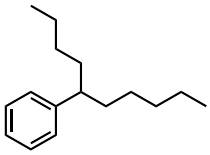
Aufgrund der enormen Fluorophilie von Silyliumionen[150] sollten auch silylkationische frustrierte Lewis Paare **6**/**84** zu Reaktionen mit C-F Bindungen befähigt sein. Um dies zu überprüfen, wurde das $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $PMes_3$ FLP **6b**/**84d** synthetisiert und sofort nach dem Mischen der Komponenten bei 5 °C mit einer stöchiometrischen Menge *n*-Decylfluorid versetzt (Schema 142).



Schema 142. Stöchiometrische C-F Aktivierung durch das Silyliumion / Phosphan Paar 6b/84d.

Als Produkte der Reaktion werden mehrere Komponenten erhalten. Als einzige siliciumhaltige Spezies entsteht das Fluorsilan **205**. Des Weiteren sind verschiedene Isomere des Monoalkylbenzols **206** zu beobachten, deren genaue Identität durch GC/MS Analyse der unpolaren Phase der Produktmischung aufgeklärt werden konnte (Tabelle 15).

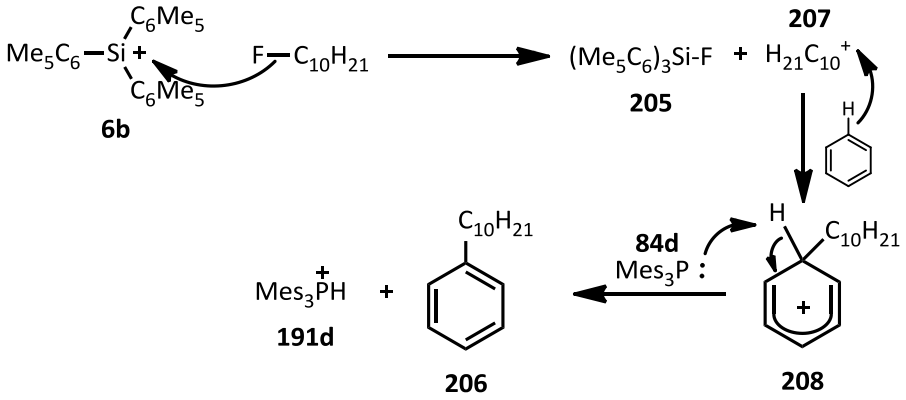
Tabelle 15. Auflistung und Charakterisierung der entstandenen Isomere des Alkylbenzols Ph-$C_{10}H_{21}$ 206.

Verbindung	Anteil an Ph-$C_{10}H_{21}$ [%]	Fragmente [m/z (%)][a]
	16	55 (14), 65 (8), 77 (7), 84 (4), 92 (100), 105 (9), 119 (3), 132 (2), 147 (1), 218 (9)
	40	55 (4), 65 (1), 77 (9), 91 (14), 105 (100), 115 (1), 218 (5)
	23	55 (5), 65 (3), 77 (5), 91 (100), 105 (10), 119 (26), 133 (3), 147 (1), 189 (6), 218 (5)
	12	55 (4), 65 (2), 77 (4), 91 (100), 105 (8), 119 (4), 133 (17), 175 (4), 218 (4)
	9	55 (3), 65 (2), 77 (4), 91 (100), 105 (12), 115 (3), 147 (11), 161 (7), 218 (4)

[a] Vergleich mit NIST Massenspektren (http://webbook.nist.gov/chemistry): *n*-Decylbenzol (NIST MS No. 228246); Decan-2-ylbenzol (27554); Decan-3-ylbenzol (61119); Decan-4-ylbenzol (61118); Decan-5-ylbenzol (27555).

Bei der letzten zusätzlich entstandenen Komponente handelt es sich um das protonierte Phosphan **191d** in der polaren Phase des Produktgemischs. Mehrfach alkylsubstituierte Arene konnten im GC/MS nicht nachgewiesen werden.

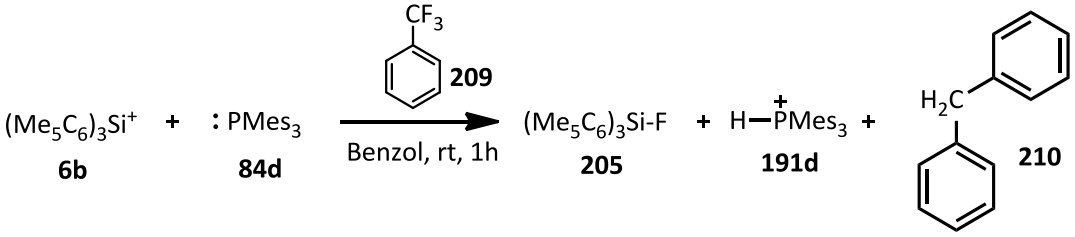
Der genaue Reaktionsverlauf lässt sich angesichts der erhaltenen Produkte durch das Schema 143 erklären.



Schema 143. Reaktionsverlauf bei der C-F Aktivierung durch das Silyliumion / Phosphan Paar 6b/84d.

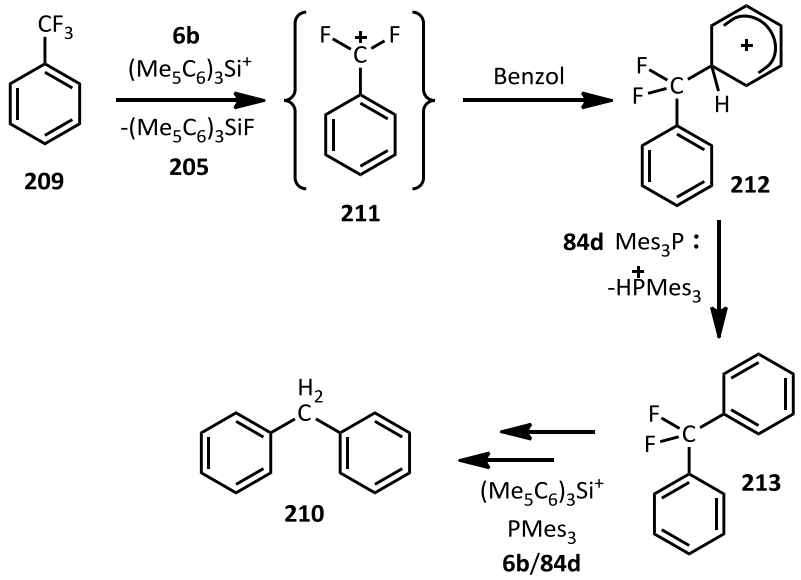
Im ersten Schritt abstrahiert das Silyliumion **6b** das Fluorid vom Fluoralkan. Es bilden sich das Fluorsilan **205** sowie intermediär das Alkylkation **207**. Dieses lagert intramolekular um und wird in einer der isomeren Formen als Areniumion **208** durch das Benzol stabilisiert. Das Proton des Areniumions **208** kann dann im letzten Schritt durch das Phosphan **84d** abstrahiert werden und es bilden sich das Phosphoniumion **191d** sowie ein Isomerengemisch verschiedener Alkylarene **206**.

Die Reaktion des FLPs **6b**/**84d** mit Trifluortoluol **209** bei Raumtemperatur (Schema 144) führte zu nicht ganz so eindeutigen Ergebnissen wie in der oben beschriebenen Reaktion (Schema 143).



Schema 144. Reaktionsverlauf bei der Aktivierung von Trifluortoluol durch das FLP 6b/84d.

Zunächst wird wiederum ein Fluoridion vom Trifluortoluol durch das Silyliumion **6b** abstrahiert und es bildet sich das Fluorsilan **205**. Es wird im Produktgemisch neben Diphenylmethan **210** auch restliches Trifluortoluol **209** gefunden.

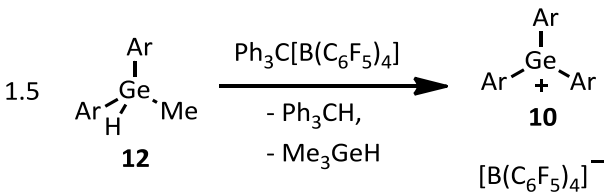


Schema 145. Möglicher Mechanismus der C-F Aktivierung an Trifluortoluol durch ein Silyliumion / Phosphan Lewis Paar 6b/84d.

Dieser Befund spricht dafür, dass zunächst ein Difluormethylphenylkation entsteht, welches mit Benzol ein Areniumion bildet. Das Phosphan abstrahiert das Proton des entstehenden Areniumions und es entsteht Difluordiphenylmethan. Von diesem scheinen im Folgenden bevorzugt die restlichen Fluoridionen abstrahiert zu werden. So lassen sich das entstandene Diphenylmethan **210** und rückständiges Trifluortoluol **209** erklären.

3.3 Ein intermolekulares Germyliumion / Phosphan Paar

Der durch unsere Arbeitsgruppe entwickelte, deutlich weniger aufwändige Weg zu Triarylsilyliumionen **6** ermöglicht auch einen experimentell verhältnismäßig einfachen Zugang zur Triarylgermyliumionen **10** (Schema 146).[15, 17]

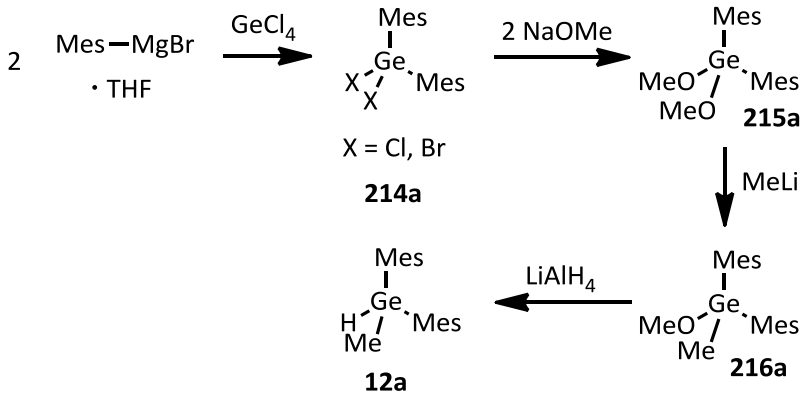


Schema 146. Syntheseweg zu Triarylgermyliumionen 10.

Diese Germyliumionen **10** sollten sich in Analogie zu den in Kapitel *3.2* diskutierten Silyliumionen **6** ebenfalls als potente Lewis Säuren in frustrierten Lewis Paaren einsetzen lassen.

Ob dies tatsächlich so ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Dazu wurde zunächst eine neue, weniger aufwändige Syntheseroute unter Benutzung weniger toxischer Reagenzien zu den Vorläuferverbindungen **12** der Germyliumionen **10** entwickelt.

Dafür wurde Germaniumtetrachlorid mit zwei Äquivalenten eines geeigneten Grignardreagenzes (hier: MesMgBr in THF) zu einem Gemisch aus Dihalodimesitylgermanen **214a** (X = Cl, Br) umgesetzt, welches ohne Aufreinigung in einer Ausbeute von 39 % isoliert werden konnte. Für den nächsten Schritt ist nicht relevant, welche Halogermane genau vorliegen.



Schema 147. Neuer Syntheseweg zu Dimesitylmethylgerman 21a.

Das Gemisch aus Halogermanen $Mes_2GeX^1X^2$ (**a**: $X^1 = X^2 = Cl$ (62 %); **b**: $X^1 = Cl$, $X^2 = Br$ (20 %); **c**: $X^1 = X^2 = Br$ (18 %)) **214a** wurde anschließend mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat zum Dimethoxydimesitylgerman **215a** umgesetzt (89 %). Ohne weitere Aufreinigung wurde nun selektiv und quantitativ mit einem Äquivalent Methyllithium eine Methoxy Gruppe durch eine Methylgruppe ersetzt. Das erhaltene Methoxygerman **216a** besaß eine ausreichend hohe Reinheit und wurde direkt mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid zum Dimesitylmethylgerman **12a** reduziert (83 %).

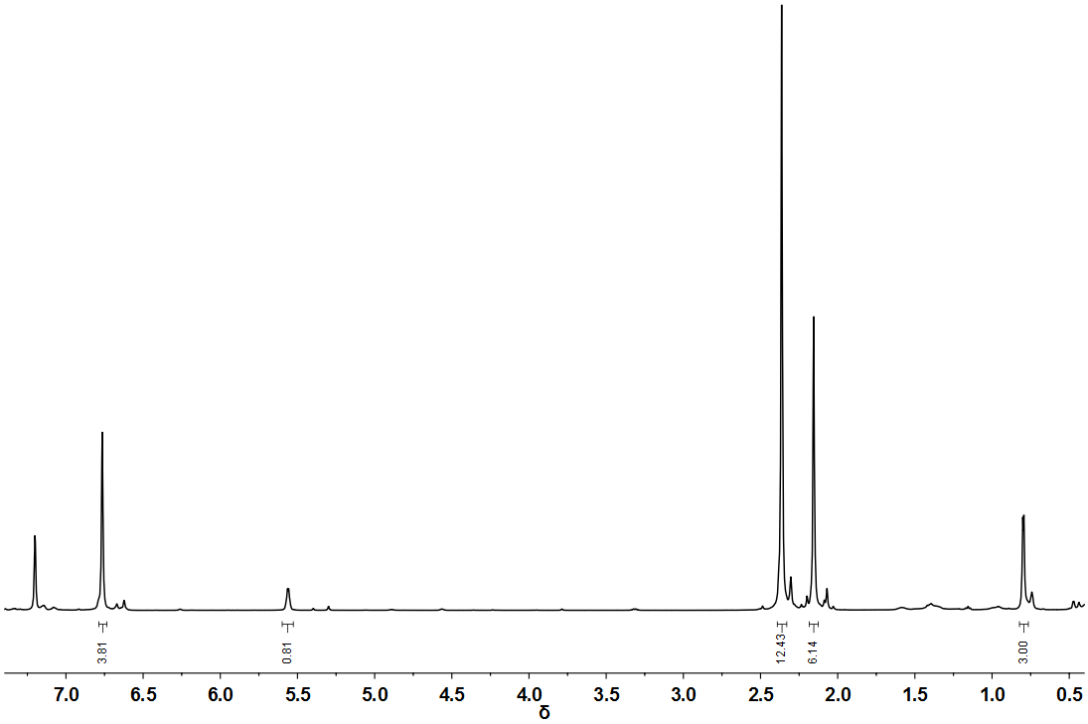


Abbildung 33. ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6) Spektrum des Dimesitylmethylgermans 12a.

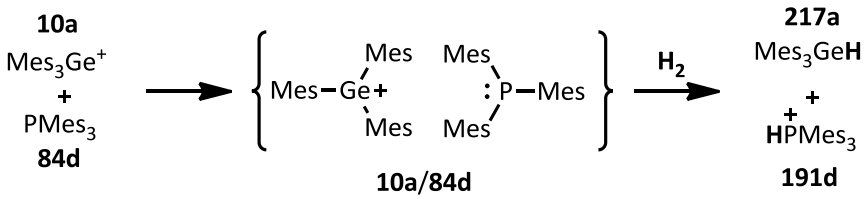
Das in Abbildung 33 dargestellte Protonenspektrum des Germans **12a** zeigt die zu erwartenden Signale für die Methylgruppe am Germaniumatom (δ ^{1}H = 0.80), die Signale für die Methylgruppen der Mesitylreste (δ ^{1}H = 2.16 (*p*-CH_3), 2.36 (*o*-CH_3)), das Signal für die Germanium-Hydridfunktionalität (δ ^{1}H = 5.57) sowie die Protonen der Arylringe (δ ^{1}H = 6.76). Eine durchgeführte GC/MS Analyse zeigt ebenfalls lediglich das Vorliegen der o.g. Verbindung **12a**.

Insgesamt ergab sich eine Ausbeute von 29 % über alle vier Stufen, was besonders vor dem Hintergrund reizvoll erscheint, dass keine aufwändigen Reinigungsschritte für

diese Synthese vonnöten sind. Der hier vorgestellte Syntheseweg sollte sich so in ähnlicher Weise auch für weitere Diarylmethylgermane **12** eignen, zumal er auf toxikologisch problematische Reagenzien wie Dimethylsulfat verzichtet.[17]

Das Dimesitylmethylgerman **12a** lässt sich nun in einer Hydridtransferreaktion zum Trimesitylgermyliumion **10a** umsetzen (Schema 146). Die Ionisierung zum Germyliumboratsalz **10a**[$B(C_6F_5)_4$] wurde in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt, was zur Ausbildung der schon zuvor für die Silyliumborate **6**[$B(C_6F_5)_4$] beschriebenen zweiphasigen Lösungen führte.

Zu der Lösung des Germyliumions **10a** wurde nun eine Benzollösung des sterisch anspruchsvollen Phosphans Mes_3P **84d** gegeben, das resultierende Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend spektroskopisch untersucht. Die NMR Spektren zeigen, dass sich dieses Lewis Paar wie auch z.B. das Paar $Pemp_3Si^+$ / $PMes_3$ **6b**/**84d** zu zersetzen beginnt. Es kann also auch hier davon ausgegangen werden, dass es zur Ausbildung eines teilweise stabilen Säure Base Paares **10a**/**84d** kommt, welches eine hohe Reaktivität aufweist und zur Bindungsaktivierung in der Lage sein sollte (Schema 148).



Schema 148. Synthese des Lewis Paares 10a/84d und dessen Reaktivität gegenüber Wasserstoff.

Deshalb wurde im Folgenden das Verhalten des Paares gegenüber molekularem Wasserstoff untersucht. Dazu wurde eine frisch hergestellte Lösung des Lewis Paares in einem Schlenkrohr mit 0.1 MPa H_2 begast und 30 Minuten unter dieser Atmosphäre gerührt. Während dieser Zeit war eine rasche Aufhellung des zuvor dunklen Reaktionsgemischs zu beobachten. Die NMR Spektren (^1H NMR, unpolare Phase; Abbildung 34) der getrennt vermessenen zwei Phasen der resultierenden Reaktionslösung zeigen, dass als Reaktionsprodukte hauptsächlich Trimesitylgerman **217a** und das protonierte Phosphan H^+PMes_3 **191d** entstanden sind. Das

Phosphoniumion **191d** ist in Kapitel *3.2.4* hinreichend charakterisiert worden. Das Trimesitylgerman **217a** lässt sich durch eine säulenchromatographische Reinigung von Spuren unbekannter Nebenprodukte befreien; geringe Rückstände von *n*-Hexan (δ ^{1}H = 0.88 sowie 1.26) konnten selbst im Hochvakuum allerdings nicht entfernt werden (Abbildung 34). Die spektroskopischen Daten der Verbindung **217a** stimmen mit denen in der Literatur überein.[151]

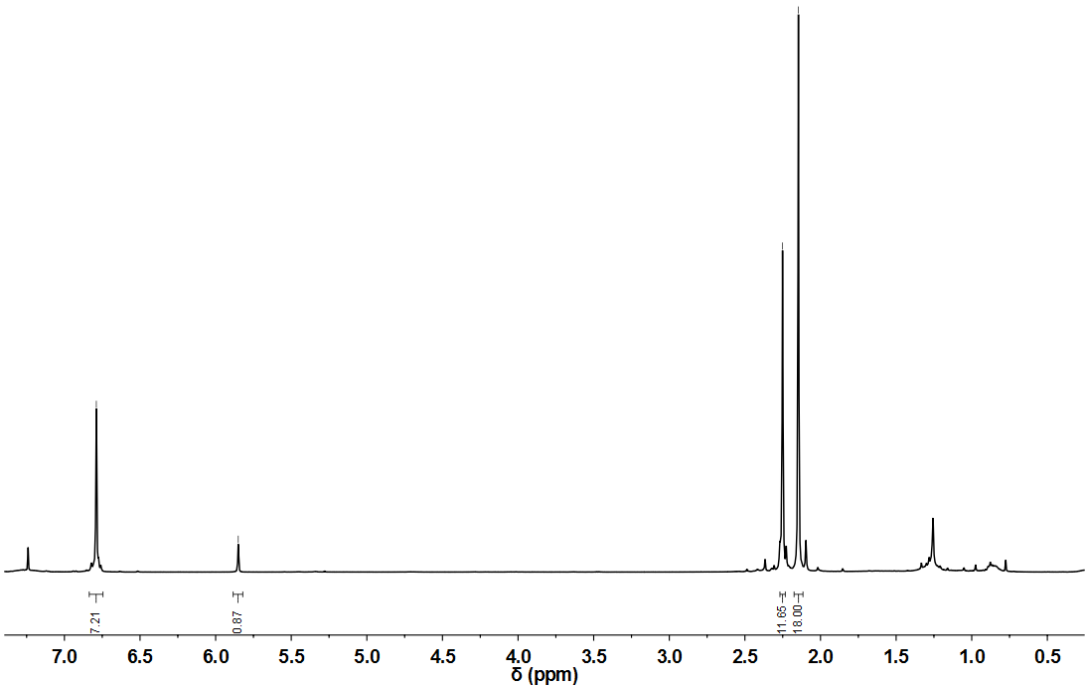


Abbildung 34. ^{1}H NMR (499.87 MHz, 305 K, $CDCl_3$) Spektrum des Hauptprodukts der unpolaren Phase (Mes_3GeH, 217a) nach säulenchromatographischer Reinigung.

Das Lewis Paar Mes_3Ge^+ / $PMes_3$ **10a**/**84d** ist also ebenfalls – wie das analoge Lewis Paar Mes_3Si^+ / $PMes_3$ **6b**/**84d** – in der Lage, Wasserstoff heterolytisch zu spalten.
Betrachtet man die auf M05-2X/6-31G(d) Niveau berechnete Stabilisierungsenergie des FLPs gegenüber den beiden Einzelkomponenten (ΔE^{stab} = -33 kJ·mol^{-1}), so ist das FLP nur schwach stabilisiert (Tabelle 16).

Tabelle 16. Vergleich berechneter Parameter ausgewählter FLPs.

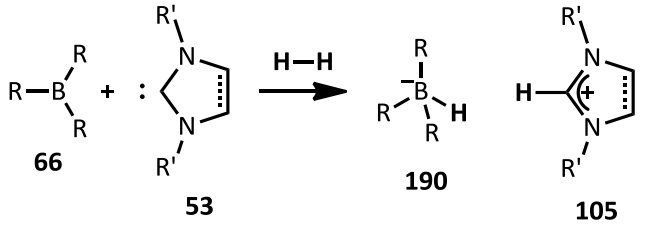
FLP	LA-LB Abstand d [pm][a]	ΔE_{stab} [kJmol^{-1}][a]	H_2 Aktivierung
$(Me_5C_6)_3Si^+/PMes_3$; **6b**/**84d**	555	-46	Ja
$(Me_5C_6)_3Si^+/PCy_3$; **6b**/**84h**	445	-47	Ja
$(Me_5C_6)_3Si^+/P(C_6F_5)_3$; **6b**/**84e**	566	-38	Nein
$Mes_3Ge^+/PMes_3$; **10a**/**84d**	568	-33	Ja

[a] berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau. LA = Lewis Säure, LB = Lewis Base.

In einem Gleichgewicht aus individuellen Komponenten und dem FLP liegt also vermutlich nur eine sehr geringe Menge des FLP vor. Der berechnete Abstand der Lewis Zentren im FLP liegt mit 568 pm in dem Bereich, in dem auch die silylkationischen FLP **6**/**84** liegen, die in der Lage sind, Wasserstoff zu aktivieren (vgl. Kapitel *3.2.4*). Das FLP ist folgerichtig auch in der Lage Wasserstoff zu spalten, was auch durch die stark exotherme, berechnete Reaktionsenergie unterstützt wird ($\Delta E^R = E^{Produkte} - E^{Edukte} = -155$ kJ·mol^{-1}). Eine Reaktion des Lewis Paares mit CO_2 steht noch aus und könnte in Analogie zu den Silyliumion / Phosphan Paaren **6b**/**84c** bzw. **6b**/**84h** ablaufen.

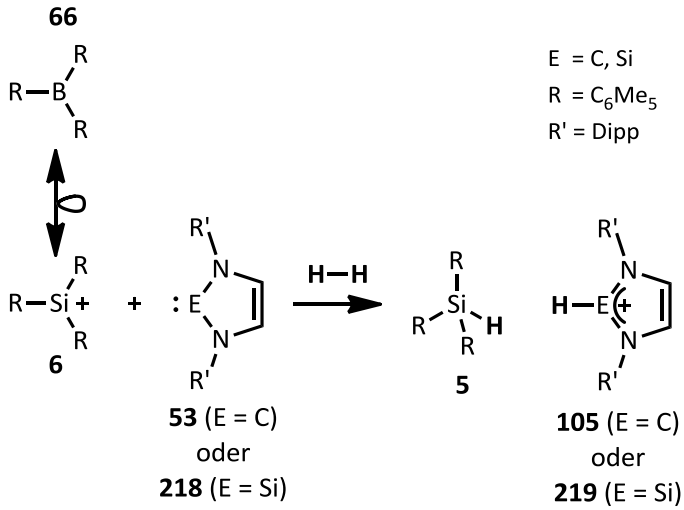
3.4 Untersuchungen zu intermolekularen Silyliumion / Tetrylen Paaren

Bei der Wahl der Basen für intermolekulare frustrierte Lewis Paare ist man nicht auf Amine, Imine oder Phosphane beschränkt. Wie schon Tamm und Mitarbeiter sowie auch Stephan und Mitarbeiter zeigen konnten, können auch *N*-heterocyclische Carbene **53** als Basen in FLPs Anwendung finden (Schema 149).[68, 69]



Schema 149. H_2 Aktivierung durch Boran Carben Lewis Paare 66/53.

Auch in diesem Bereich könnte eine Übertragung des Konzepts auf silylkationische Lewis Paare möglich sein. Das Boran **66** kann dabei konzeptionell erneut isolobal durch ein Silyliumion **6** ersetzt werden. Als Basen könnten ungesättigte *N*-heterocyclische Carbene **53** sowie auch Silylene **218** Anwendung finden (Schema 150).



Schema 150. Isolobalitätsbeziehung zwischen Boran und Silyliumion sowie die potentielle Reaktion der Silyliumion / Tetrylen Paare 6/53 oder 6/218 mit H_2.

Wichtig ist hierbei sicherlich der sterische Anspruch der eingesetzten Tetrylene **53** bzw. **218**. Aus diesem Grund wurden jeweils das 2,6-Di*iso*propylphenyl substituierte Carben **53a** bzw. Silylen **218a** eingesetzt.

Das Verhalten der äquimolaren Mischungen von Lewis Säure **6b** und beiden Lewis Basen **53a** bzw. **218a** wurde untersucht, indem beide Komponenten in C_6D_6 gemischt, 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend NMR spektroskopisch untersucht wurden.

Die Mischung aus Tris(pentamethylphenyl)silyliumion **6b** und dem *N*-heterocyclischen Dipp-Carben **53a** zeigt nach dieser Zeit vollständige Zersetzung. Im ^{29}Si NMR der polaren Phase ist kein Silyliumion **6b** mehr zu erkennen (δ ^{29}Si = 216.2), es sind anstelle dessen drei Hauptzersetzungsprodukte entstanden (δ ^{29}Si = -63.6, -39.9, -5.7; Abbildung 35a). Das mittlere Signal stammt hier von geringen Mengen in der polaren Phase gelöstem $(Me_5C_6)_3SiH$ **5b**. Die Herkunft der beiden anderen Signale ist unklar. Das ^{29}Si NMR der unpolaren Phase weist nur zwei Signale auf, wobei auch hier die Resonanz bei höherem Feld (δ ^{29}Si = -39.9,) dem Tris(pentamethylphenyl)silan **5b** zugeordnet werden kann (Abbildung 35b). Die Herkunft des zweiten Signals bei δ ^{29}Si = -16.1 ist unbekannt.

a) b)

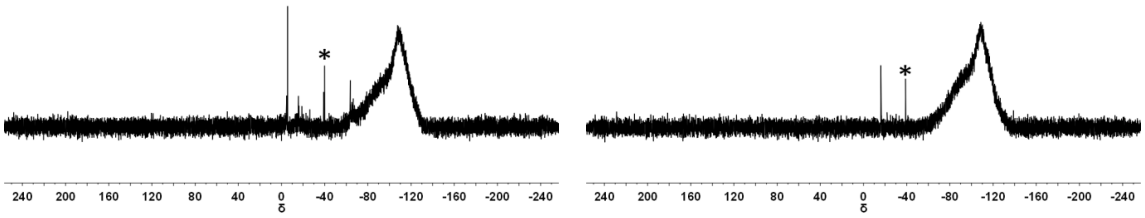
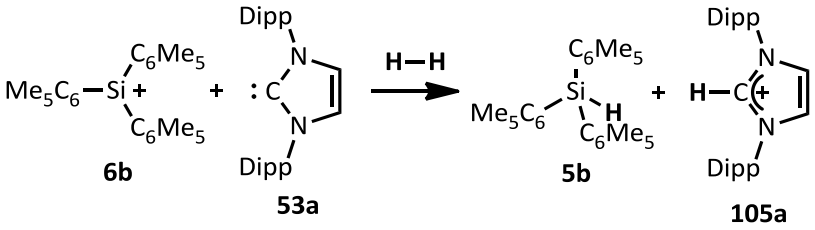


Abbildung 35. ^{29}Si{^{1}H} NMR Spektren (99.31 MHz, 298 K) der Mischung aus $(Me_5C_6)_3Si^+$ / Carben 6b/53a nach 30 Minuten. a) polare Phase in C_6D_6; b) unpolare Phase in C_6D_6 (* = $(Me_5C_6)_3SiH$ 5b).

Das Entstehen des Silans **5b** würde auf eine vorliegende Hydridquelle in der Reaktionsmischung hinweisen, deren Herkunft im Zusammenhang dieser Arbeit allerdings nicht geklärt werden konnte. Die Ausbildung einer neuen Si-C Bindung im Sinne eines Säure Base Adduktes kann weder in den ^{13}C noch ^{29}Si NMR Spektren eindeutig belegt werden. Interessant ist außerdem, dass in dem Gemisch geringe Mengen des protonierten Carbens **105a** beobachtet werden können (δ ^{1}H(N_2C-*H*) = 6.69; δ ^{13}C(N_2*C*-H) = 124.8),[152] was auf die Existenz von Protonen in der Mischung schließen lässt. Dieses Verhalten wurde in dieser Arbeit bereits für diverse Silyliumion /

Phosphan Paare **6**/**84** beschrieben und auf Zersetzung des Silyliumions **6** über protonierte Arene zurückgeführt (Kapitel *3.2.3*). Zusammenfassend scheint das System also ausreichend sterisch anspruchsvoll zu sein, um eine Säure Base Adduktbildung zu unterbinden. Überdies ist es offenbar hoch reaktiv, was die schnelle vollständige Zersetzung erklärt.

Aus diesem Grunde wurde das Silyliumion / Carben Paar **6b**/**53a** in einem nächsten Experiment direkt nach dem Mischen einer Atmosphäre von 0.1 MPa Wasserstoff ausgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 120 Minuten wurden beide Phasen NMR spektroskopisch auf eine möglicherweise stärker ausgebildete Entstehung von Silan **5b** und protoniertem Carben **105a** hin untersucht (Schema 151).



Schema 151. Mögliche H_2 Aktivierung durch das Silyliumion / Carben Paar 6b/53a.

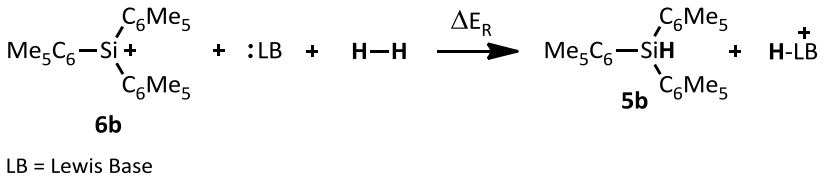
Die NMR Spektren der mit H_2 begasten Mischung unterscheiden sich allerdings nicht signifikant von denen der Mischung ohne Wasserstoff. Es sind wiederum mindestens zwei nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte in der polaren sowie eines in der unpolaren Phase des Gemischs entstanden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es nicht zu einer Wasserstoffaktivierungsreaktion durch dieses Lewis Paar **6b**/**53a** – wie in Schema 151 dargestellt – kommt.

Dieser Umstand ist insofern verwunderlich, als dass die Protonenaffinität des Carbens **53a** deutlich über denen der in Kapitel *3.2* verwendeten Phosphane **84** liegt. Quantenchemische Rechnungen auf M05-2X/6-31G(d) Niveau sagen für das Carben **53a** eine Protonenaffinität PA von 1146 $kJ \cdot mol^{-1}$ voraus. In Tabelle 17 sind diese Werte in einen Kontext mit einigen ausgewählten Phosphanen **84** dargestellt, die Protonenaffinität des Carbens **53a** übersteigt damit die Werte aller eingesetzten Phosphane **84** und sollte sich somit leicht im Zuge einer heterolytischen H_2 Aktivierung protonieren lassen.

Tabelle 17. Protonenaffinitäten ausgewählter Lewis Basen im Kontext mit Reaktionsenergien und Fähigkeiten von Lewis Paaren unter deren Beteiligung, H_2 zu aktivieren.

Lewis Base LB	Protonenaffinität PA [kJ·mol^{-1}][a]	H_2 Aktivierung[b]	Si^+-LB Abstand d [pm][c]	ΔE_R [kJ·mol^{-1}][d]
$P(C_6F_5)_3$ **84e**	828	Nein	566	+45
$P(o\text{Tol})_3$ **84g**	1002	Ja	540	-102
$P(C_6Me_5)_3$ **84j**	1088	Ja	524	-181
Dipp-Carben **53a**	1146	Nein	550	-255
Dipp-Silylen **218a**	924	Nein	451	-21

[a] berechnet auf M05-2X/6-311+G(d,p)//M05-2X/6-31G(d) Niveau. Berechnet wie folgt: PA = E(Base) – E(BaseH). [b] in Verbindung mit $(Me_5C_6)_3Si^+$. [c] berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau. LB = Lewis Basenzentrum [d] berechnet auf M05-2X/6-31G(d) Niveau. Berechnet wie folgt: ΔE_R = E(Produkte) – E(Edukte).



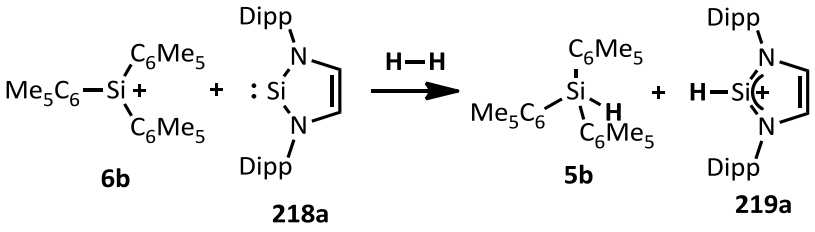
LB = Lewis Base

Schema 152. Definition der Größe ΔE_R für die H_2 Aktivierung an Silyliumion / Lewisbase Paaren.

Auch die Reaktionsenergie ΔE_R einer H_2 Aktivierung des $(Me_5C_6)_3Si^+$ / Carben Paares **6b**/**53a** ist deutlich negativ, was eine solche Reaktion ermöglichen sollte. Allein aus diesen Gesichtspunkten heraus sollte eine H_2 Spaltung durch dieses Lewis Paar im Rahmen des Möglichen sein. Durch seine hohe Reaktivität scheint das Lewis Paar **6b**/**53a** allerdings zu äußerst zügiger Zersetzung zu neigen, noch bevor es zu einer Reaktion mit H_2 kommen kann.

Das schwerere Homologe des Dipp-Carbens **53a**, das Silylen **218a** besitzt eine deutlich geringere Protonenaffinität (Tabelle 17). Der Wert liegt allerdings im unteren Grenzbereich verglichen mit denen der Phosphane **84**, die wie zuvor in Silyliumion / Phosphan Paaren **6b**/**84** gezeigt wurde, noch im Stande waren, H_2 zu aktivieren. Ein Silyliumion / Silylen Paar **6b**/**218a** könnte dennoch – was die Protonenaffinität der

Base angeht – im Bereich für eine erfolgreiche H_2 Aktivierung liegen (Schema 153). Es ist überdies vor allem vor dem Hintergrund interessant, da es sich hierbei um das erste Beispiel eines reinen Si / Si basierten Lewis Paares handeln würde.



Schema 153. Mögliche H_2 Aktivierung durch das Silyliumion / Silylen Paar 6b/218a.

Eine äquimolare Mischung des $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** und dem Silylen **218a** neigt ebenso wie die Mischung mit dem Carben **53a** zu ausgeprägter Zersetzung nach einer Mischungszeit von 30 Minuten (Abbildung 36).

a) b)

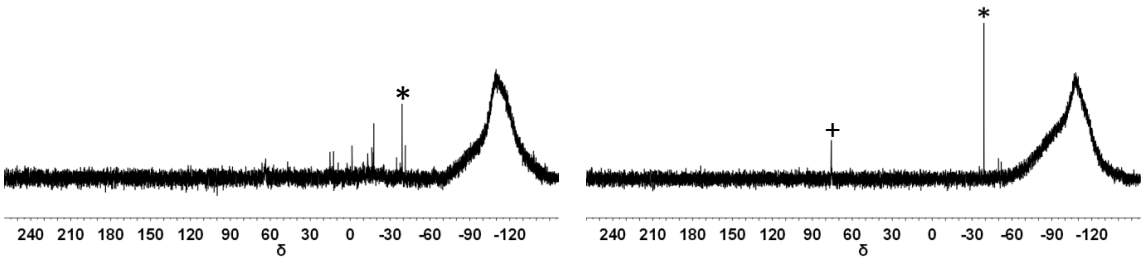


Abbildung 36. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6) Spektren des $(Me_5C_6)_3Si^+$ / Silylen Paares 6b/218a. a) der polaren Phase; b) der unpolaren Phase. (* = $(Me_5C_6)_3SiH$ 5b, + = Silylen 218a)

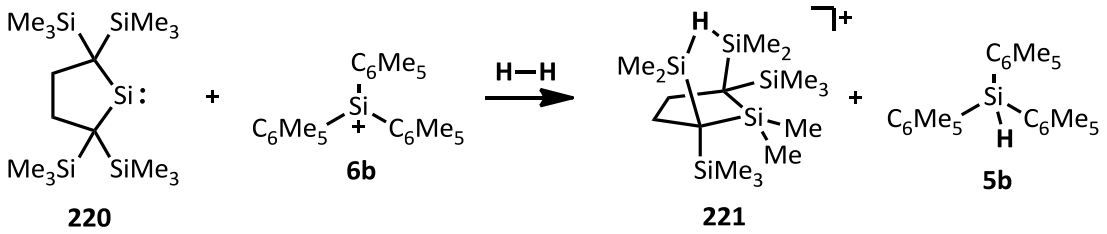
Die auftretenden Zersetzungserscheinungen sind hier noch stärker ausgeprägt als für das Silyliumion / Carben Paar **6b**/**53a**. Das Silyliumion **6b** zersetzt sich vollständig (kein Signal bei δ ^{29}Si = 216.2), Reste des Silylens **218a** sind noch in der unpolaren Phase vorhanden (δ ^{29}Si = 75.9[153]). Ein dominantes Zersetzungsprodukt ist auch hier wieder das Silan **5b**, was wiederum für das Vorhandensein einer Hydridionenquelle spricht. Protonierte Silylene wären als weiteres Reaktionsprodukt zu erwarten, da Protonenquellen vorhanden sind. Solche protonierten Silylene neigen allerdings zu schnellen, vielseitigen Umlagerungsreaktionen, und können folgerichtig nicht direkt im Reaktionsgemisch identifiziert werden.[153]

Quantenmechanische Untersuchungen der hypothetischen Wasserstoffaktivierungs-reaktion (Schema 153) auf M05-2X/6-31G(d) Niveau sprechen im Hinblick auf die Protonenaffinität dafür, dass die Reaktion tatsächlich ablaufen könnte (PA = 924 $kJ \cdot mol^{-1}$). Allerdings wurde die Gesamtreaktion als nur leicht exotherm berechnet (ΔE_R = -21 $kJ \cdot mol^{-1}$). Werden Entropie und thermische Effekte berücksichtigt, ist die Reaktion von H_2 mit dem Lewis Paar **6b**/**218a** sogar endotherm (ΔG_R = +34 $kJ \cdot mol^{-1}$). Der Abstand von Lewis Säure und Base Zentrum wurde mit d = 451 pm berechnet und ist damit im Vergleich zu den meisten anderen, oben diskutierten Lewis Paaren vergleichsweise gering (Tabelle 17).

Das Gemisch wurde anschließend sofort nach Zusammengabe über 120 Minuten einer 0.1 MPa Atmosphäre von H_2 ausgesetzt. Die NMR Spektren der polaren Phase sind nahezu identisch zu den zuvor gemessenen (Abbildung 36). Einzig das Signal von Rückständen des Silylens **218a** im ^{29}Si NMR Spektrum ist nach dieser Behandlung verschwunden. Zu beurteilen, ob eine H_2 Aktivierung stattgefunden hat, ist schwierig, da eines der erwarteten Reaktionsprodukte (Silan **5b**) auch ohne Zugabe von H_2 in größeren Mengen vorlag. Wie genau die NMR Spektren des Produktes einer Protonierung des Silylens **218a** aussähen, ist ebenso unklar. Insgesamt müssten, um diese Reaktion aufzuklären, Experimente mit D_2 statt H_2 durchgeführt werden, um besser nachvollziehen zu können, ob eine Aktivierung nach Schema 153 tatsächlich abläuft. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht und könnte Gegenstand zukünftiger Forschung auf diesem Gebiet sein.

In einem Experiment mit einem anderen Tetrylen, dem Kira Silylen **220**,[154] als Base in silylkationischen Lewis Paaren wurden konträre Ergebnisse erhalten. Das Kira Silylen **220** in Kombination mit dem Silyliumion $(Me_5C_6)_3Si^+$ **6b** reagiert unter Wasserstoffatmosphäre zu dem etwas ungewöhnlichen H-verbrückten Silylkation **221**. Dieses Kation wurde bereits auf anderem Wege in unserem Arbeitskreis erhalten (Schema 155) und dessen Struktur durch NMR Spektroskopie und eine Einkristallstrukturanalyse ermittelt.[155]

Es sind in den ^{29}Si NMR Spektren nach der Reaktion keine Spuren mehr vom Silyliumion **6b** (δ ^{29}Si = 216.2) oder dem Kira Silylen **220** (δ ^{29}Si = 567.4)[154] vorhanden.



Schema 154. Mögliche Reaktion des Silyliumion / Kira Silylen Paars 6b/220 mit H_2.

Bei der Reaktion entsteht neben dem Silylkation **221** das Silan **5b**. Das Silylkation **221** zeichnet sich durch drei charakteristische Resonanzen im ^{29}Si NMR Spektrum (δ ^{29}Si = 0.6, 23.2, 82.3) aus.

Verwunderlich ist allerdings, dass exakt die in Schema 154 dargestellten Produkte **5b** bzw. **221** auch in Abwesenheit von H_2 entstehen und dies sogar unter Ausbildung von weniger Nebenprodukten (^{29}Si Spektren der polaren Phasen in Abbildung 37 vergleichend dargestellt). Auch hier ist wiederum kein Silyliumion **6b** bzw. Silylen **220** mehr vorhanden.

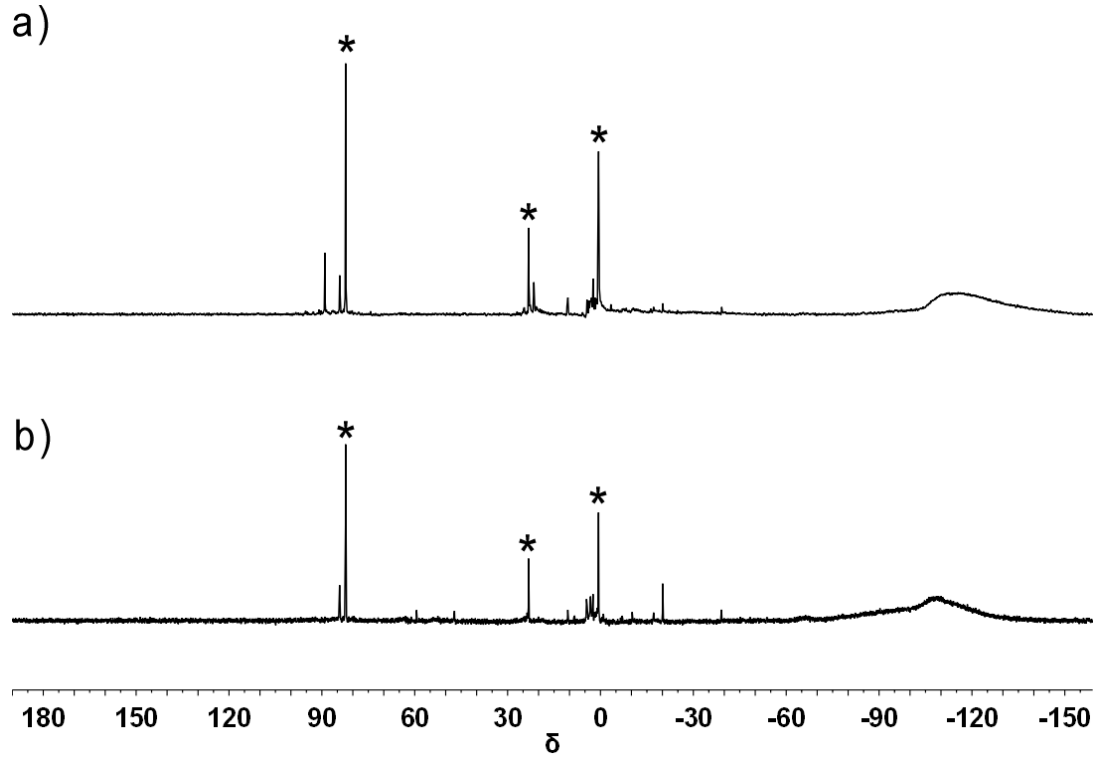
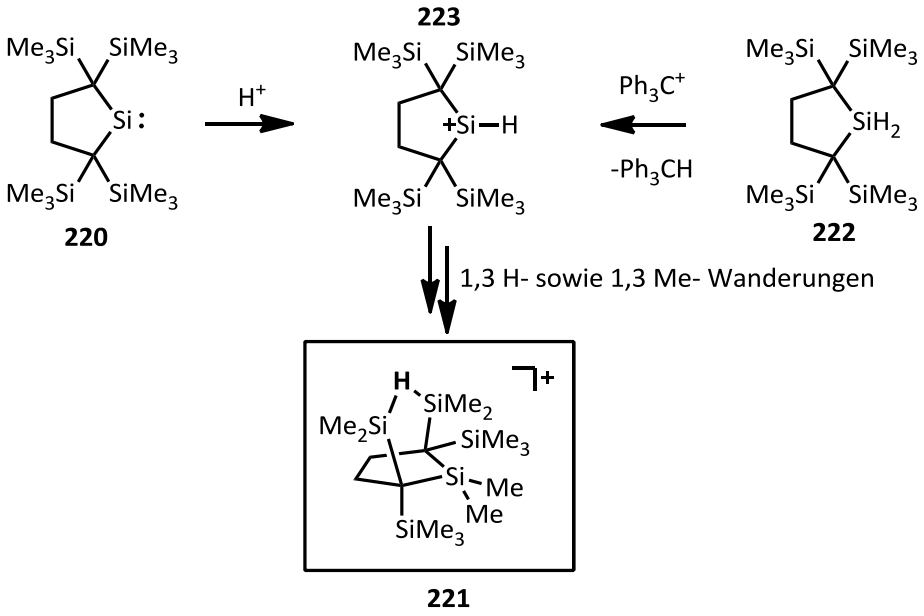


Abbildung 37. ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektren der polaren Phase der Reaktion des Silyliumion / Silylen Paares 6b/220. a) unter H_2 Atmosphäre, b) ohne H_2 Atmosphäre. *: Signale des Silylkations 221.

Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass das Silylen **220** durch in der Reaktionsmischung vorliegende – vermutlich zum Teil durch Zersetzung des Silyliumions **6b** entstandene – H^+ Ionen protoniert wird und dann zum Silylkation **221** umlagert (Schema 155). Die Bildung des Silans **5b** beruht auf dem Vorliegen von Hydridionen, deren Quelle wiederum nicht erklärt werden kann.

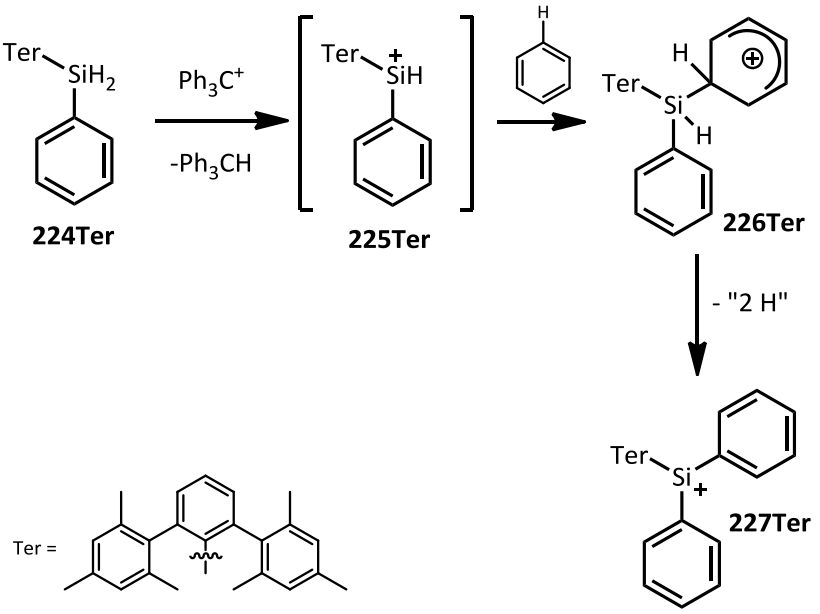


Schema 155. Zwei verschiedene Wege zum Silylkation 221 ausgehend vom a) Kira Silylen 220 (diese Arbeit) bzw. b) vom Dihydridosilylen 222 (Arbeitsgruppe)[155].

Der genaue Mechanismus der Umlagerungsreaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Er ist allerdings Gegenstand aktueller quantenmechanischer Untersuchungen im Arbeitskreis.

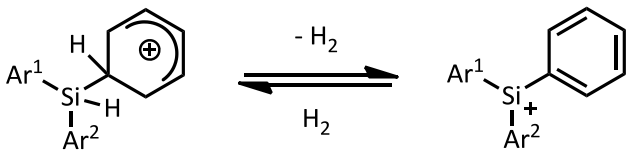
3.5 Erste Untersuchungen zur Aktivierung von Wasserstoff durch Silylkationen

In unserem Arbeitskreis konnte im Rahmen einer Abschlussarbeit an einem Terphenylphenylsilan **224Ter** gezeigt werden, dass es bei Hydridabstraktion in Benzol zunächst zur Ausbildung des Terphenyldiphenylareniumions **226Ter** und anschließend unter Verlust von „2 H“ zum Entstehen des Terphenyldiphenylsilylkations **227Ter** kommt.[156, 157]



Schema 156. Im Arbeitskreis beobachtete Eliminierung von „2 H“ aus einem Terphenylphenylsilylareniumion 226Ter.[156]

Es ist denkbar, dass die in Schema 156 gezeigte Eliminierung von „2 H“ eher einer Eliminierung von H_2 entspricht. Wenn dies der Fall ist, könnte jene Eliminierung im Gegenzug auch reversibel als Aufnahme von H_2 ablaufen (Schema 157).

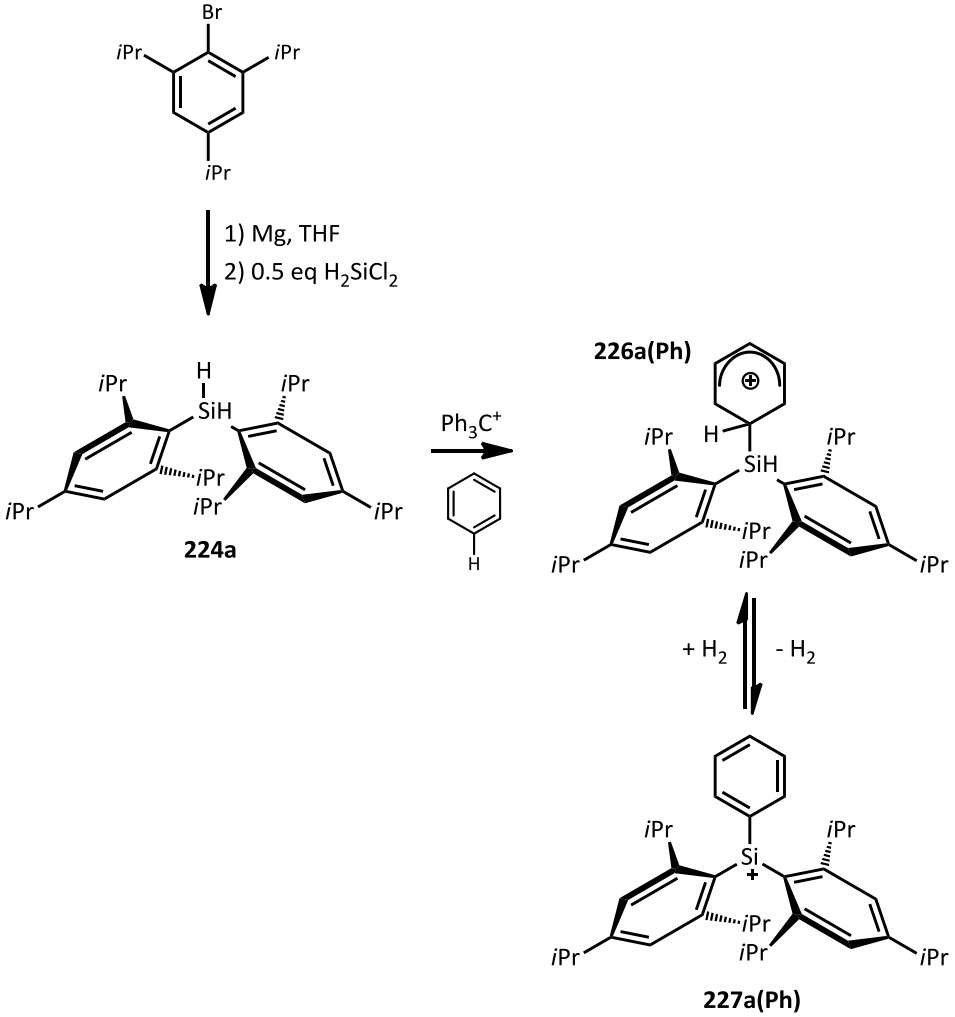


Schema 157. Mögliche reversible H_2 Eliminierung bzw. Aufnahme durch Silylkationen.

Die begleitenden Rechnungen (M06-2X/6-311+G(d,p)) zu den oben beschriebenen Arbeiten zeigen, dass die Eliminierung von H_2 (Schema 157) mit einer Energiebarriere

von +150 kJ·mol^{-1} versehen ist. Die Aufnahme von H_2 besitzt eine Barriere von +155 kJ·mol^{-1}. Beide Richtungen der Reaktion sollten also ähnlich leicht ablaufen.

In dieser hier vorliegenden Arbeit werden erste weitergehende Untersuchungen zu dieser vorstellbaren Reaktion präsentiert. Es wurde zunächst das Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)silan **224a** synthetisiert (Schema 158). Dieses sollte anschließend bei Raumtemperatur in Benzol mit Tritylkation umgesetzt werden (Schema 158).



Schema 158. Synthese des Diarylsilans 224a sowie dessen denkbare Reaktion mit Tritylkation und die mögliche Weiterreaktion unter Abgabe von H_2.

Das Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)silan **224a** wurde durch Grignardreaktion und anschließender Salzmetathese mit Dichlorsilan in einer Ausbeute von 79 % erhalten. Das Silan **224a** weist eine ^{29}Si NMR Verschiebung von δ ^{29}Si = -65.9 auf.

Wird das Silan **224a** nun mit Tritylkation in Benzol behandelt resultiert ein ^{29}Si NMR Spektrum, welches 3 Signale bei sehr tiefem Feld aufweist (Abbildung 38).

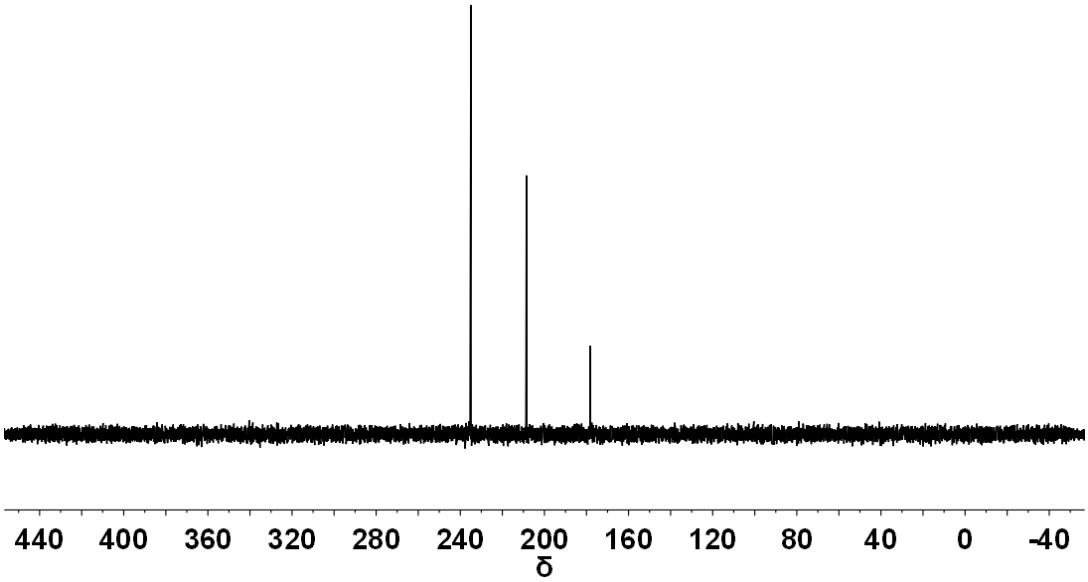
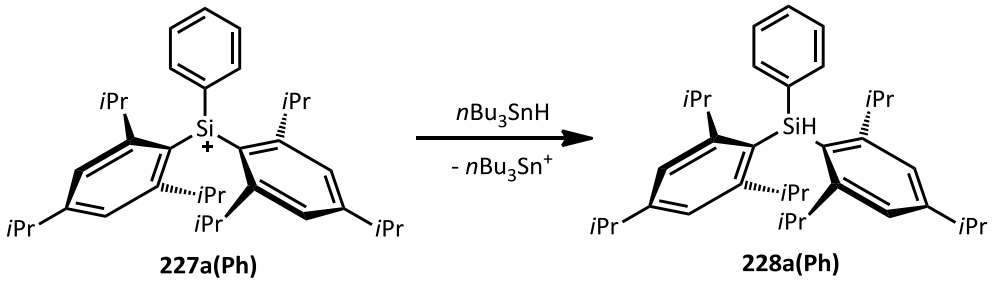


Abbildung 38. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.33 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum der polaren Phase der Umsetzung des Silans 224a mit Tritylkation.

Keines der Signale rührt von $Tipp_3Si^+$, **6d**, (δ ^{29}Si = 229.8) her, somit kann eine eventuelle Substituentenaustauschreaktion ausgeschlossen werden. Da die Identität der hier vorliegenden Silylkationen nicht ohne weiteres aufgeklärt werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch mit Tri-*n*-butylzinnhydrid als Hydriddonor behandelt (Schema 159) und die unpolare Phase der resultierenden Mischung NMR spektroskopisch sowie im GC/MS untersucht.



227a(Ph) **228a(Ph)**

Schema 159. Abfangreaktion des Silylkations 227a durch *n*Bu_3SnH zum Silan 228a(Ph).

Das ^{29}Si NMR der unpolaren Phase weist nun ebenfalls drei Signale – diesmal allerdings bei hohem Feld – auf.

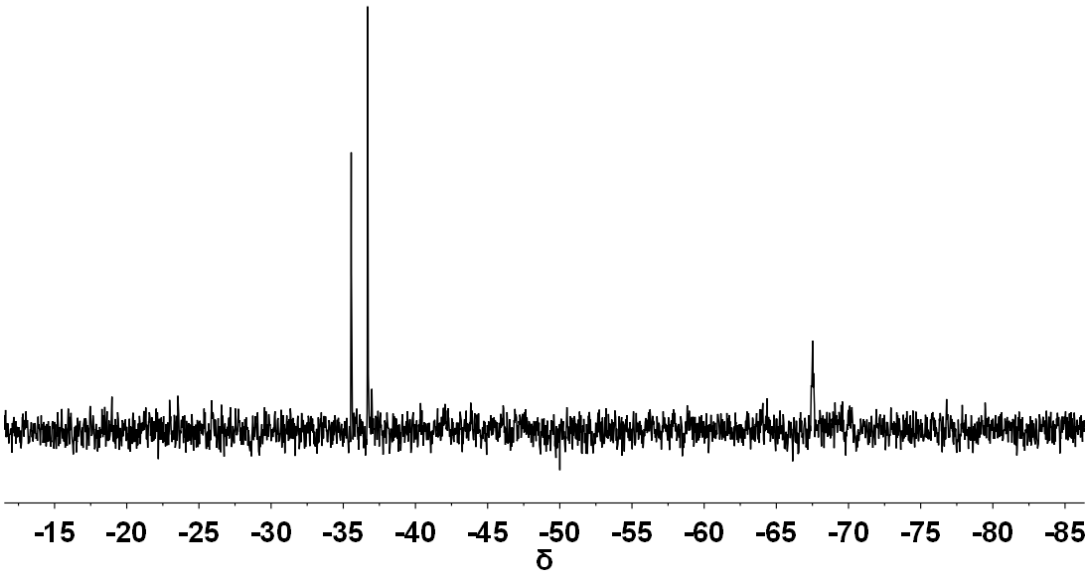
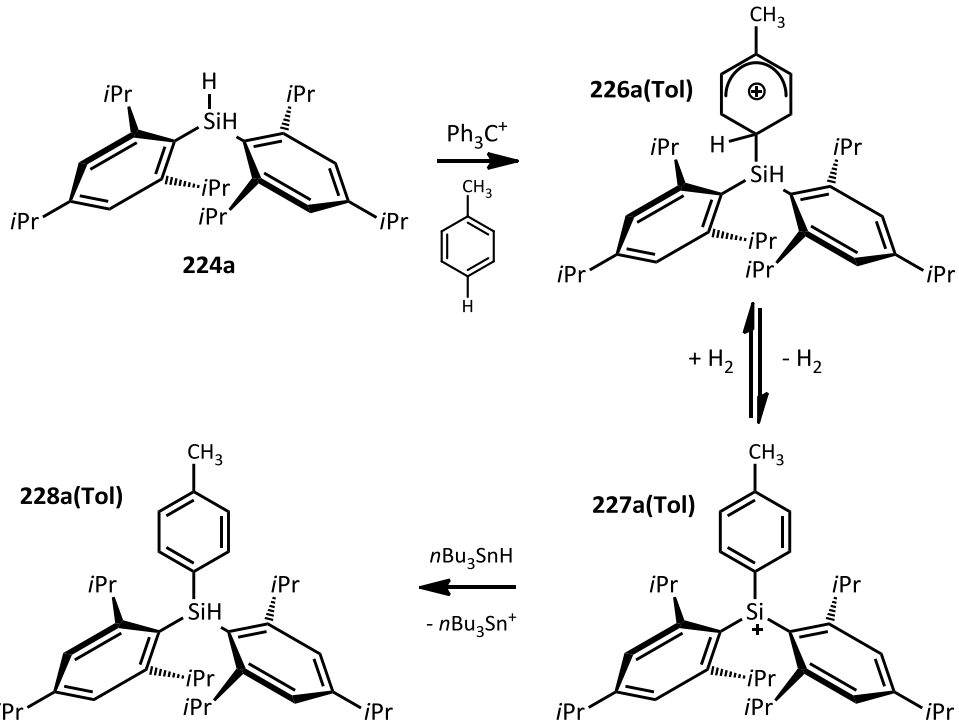


Abbildung 39. $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K) Spektrum der unpolaren Phase nach Reaktion der kationischen Spezies mit Tri-*n*-butylzinnhydrid. Signal bei δ ^{29}Si = -66 stammt von $Tipp_2SiH_2$ 224a.

In diesem Spektrum kann eine Verbindung anhand ihrer ^{29}Si NMR chemischen Verschiebung identifiziert werden: $Tipp_2SiH_2$ (δ ^{29}Si = -66). Dieser Fund belegt, dass es sich bei einem der beobachteten Kationen (Abbildung 38) um das $Tipp_2SiH^+$ handeln muss. Die Identität der beiden anderen Verbindungen in Abbildung 39 bleibt zunächst weiter unklar.

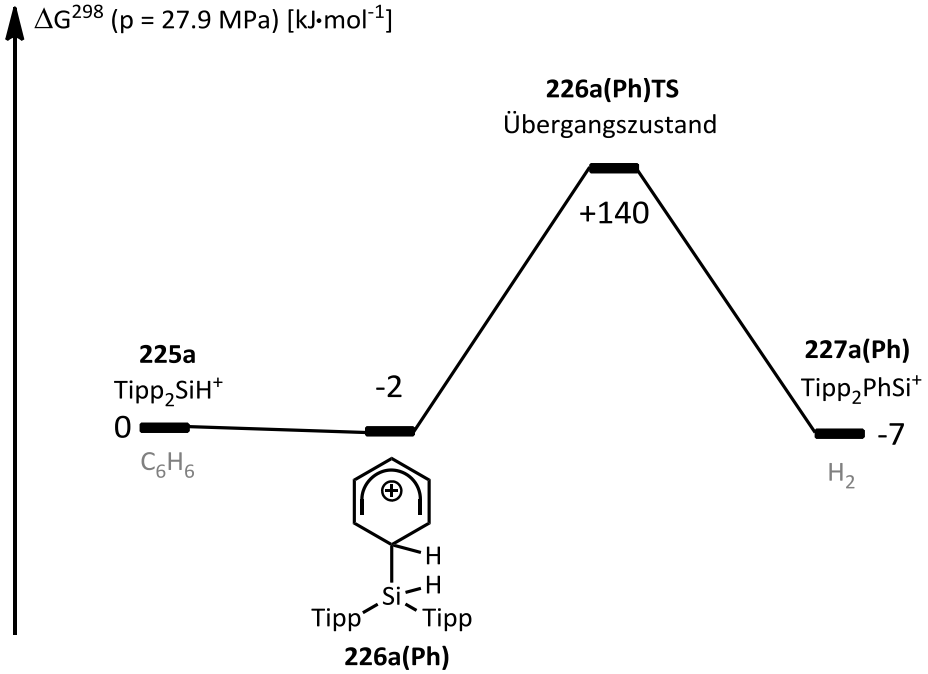
Im GC/MS konnte eine der beiden unbekannten Verbindungen als Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)phenylsilan **228a(Ph)** als ein Produkt neben zahlreichen weiteren, unbekannten Spezies identifiziert werden. Die Anwesenheit dieser Verbindung belegt, dass eine Reaktion unter Abspaltung von „2 H“ bzw. H_2 wie in Schema 158 beschrieben, tatsächlich stattfindet. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, dass im Falle der Reaktion des Silans **224a** mit Tritylkation in Toluol die tolylsubstituierte Spezies **228a(Tol)** nach Abfangen mit nBu_3SnH im GC/MS als Hauptprodukt auffindbar war (Schema 160).



Schema 160. Reaktion des Silans 224a mit Tritylkation in Toluol sowie Abfangreaktion mit Tri-*n*-butylzinnhydrid zum Silan 228a(Tol).

Obwohl freiwerdender Wasserstoff im Zusammenhang mit obigen Untersuchungen in den NMR Spektren nicht nachgewiesen werden konnte, konnte indirekt gezeigt werden, dass eine solche Reaktion (Schema 158; Schema 160) möglich sein sollte. Die Rückreaktion unter Aufnahme und Spaltung von H_2 wurde im Rahmen dieser Arbeit noch nicht eingehender untersucht, ist aber ein Forschungsfeld, welches zukünftig sicherlich von Interesse sein wird.

Quantenchemische Rechnungen auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau ergeben entlang des Reaktionspfades folgendes Energieprofil (Schema 161).



Schema 161. Berechnetes Energieprofil für die in Schema 158 beschriebene Reaktion. Rechnungen auf M06-2X/6-311+G(d,p) Niveau bei einem Druck von 27.9 MPa.

Bei den Rechnungen zu dieser Reaktion wurde eine Lösemittelumgebung simuliert, indem der thermische Korrekturterm unter hohem Druck (27.9 MPa) berechnet wurde.[158] Bei diesem Druck werden die Entropieeffekte auf die Freie Gibbs Energie G in Benzollösung simuliert. Diese wird über p = ρRT mit ρ = 876.5 kg·m^{-3},[115] der Dichte von flüssigem Benzol bei Raumtemperatur, eingerechnet.

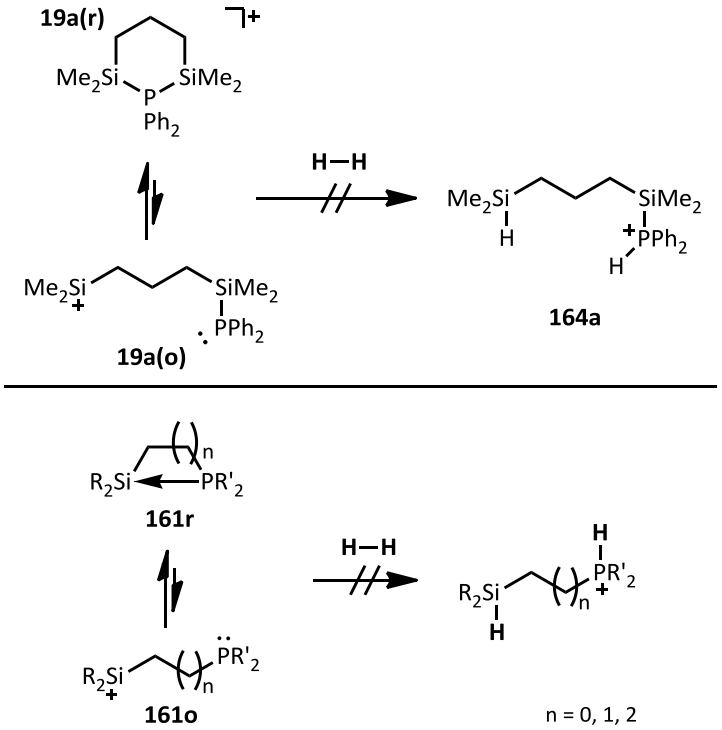
Die intermolekulare Stabilisierung des freien Kations **225a** durch ein Benzolmolekül birgt einen Energiegewinn von lediglich ΔE = -2 kJ·mol^{-1}. Die Reaktion des Areniumions **226a(Ph)** zum Silylkation **227a(Ph)** und Wasserstoff verläuft über einen Übergangszustand mit einer recht hohen Barriere von ΔE = +140 kJ·mol^{-1}. Die Rückreaktion ist mit einer Barriere von ΔE = +147 kJ·mol^{-1} versehen. Energetisch unterscheiden sich das Areniumion **226a(Ph)** und das Kation **227a(Ph)** also nur marginal. Weitergehende praktische und theoretische Untersuchungen, ob solche Silylkationen **227** tatsächlich H_2 aktivieren können, sind aus dieser Perspektive von besonderem Interesse, vor allem, da die oben beschriebenen experimentellen Befunde dafür sprechen, dass die Energiebarriere von ΔE = +140 kJ·mol^{-1} unter den gewählten Bedingungen überwunden werden kann.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, verschiedene silylkationische Lewis Paare herzustellen, zu charakterisieren und ihre Reaktivität eingehender zu untersuchen. Die beiden verfolgten Herangehensweisen an diese Aufgabe gründeten sich einerseits auf intramolekulare, andererseits auf intermolekulare Lewis Paare.

Im Falle der intramolekularen Lewis Paare wurde ein bereits bekanntes Oniumion des Typs **19a** – vor allem hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber H_2 – als Referenzsystem untersucht. Eine Reaktion mit Wasserstoff blieb dabei allerdings aus, wobei die Hauptursache in den zu stark ausgeprägten Donor Akzeptor Wechselwirkungen vermutet wurde, die den ambivalenten Lewis Charakter dieser Verbindungen stark einschränken (Schema 162).

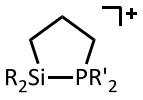
Es wurden dann – unter anderem mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen – bezüglich der intramolekularen silylkationischen Lewis Paare **161** verschiedene Möglichkeiten zur Beeinflussung der Natur solcher Lewis Paare identifiziert und aufgezeigt.



Schema 162. Donor Akzeptor Wechselwirkungen in Silylkationen 161 und die ausbleibende Reaktion mit Wasserstoff.

Die wichtigsten Faktoren, die beim Versuch, Reaktionen solcher Lewis Paare **161** mit kleinen Molekülen wie Wasserstoff oder CO_2 zu provozieren, eine Rolle spielen, sind vor allem die Ringspannung und die sterische als auch elektronische Situation auf Donor- und Akzeptorseite.

Auf dieser Grundlage wurden teils neue, diesen Erkenntnissen angepasste Oniumionen der Klasse **21** mit einer deutlich erhöhten Ringspannung synthetisiert und untersucht. Auch hier konnte allerdings keine Reaktion mit Wasserstoff beobachtet werden.

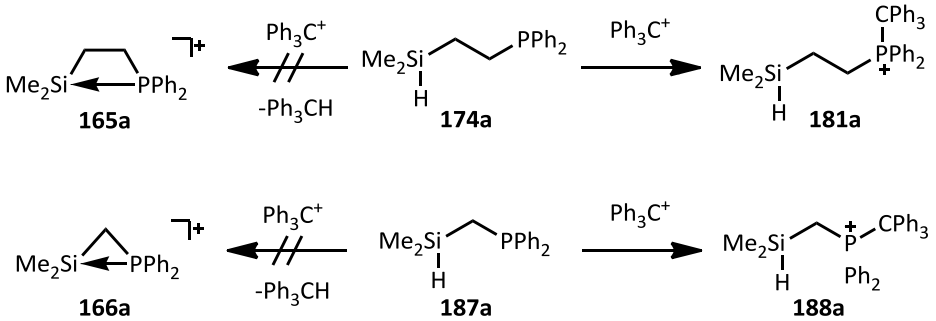


21

R = Me, *i*Pr

R' = Ph, C_6F_5, (Mes)

Beim Versuch, die Ringspannung der silylkationischen Lewis Paare weiter zu erhöhen, wurde ein so nicht erwartetes Phänomen in der Bildung der Trityladdukte **181a** bzw. **182a** anstelle der angestrebten, stark gespannten Oniumionen **165a** bzw. **166a** beobachtet.

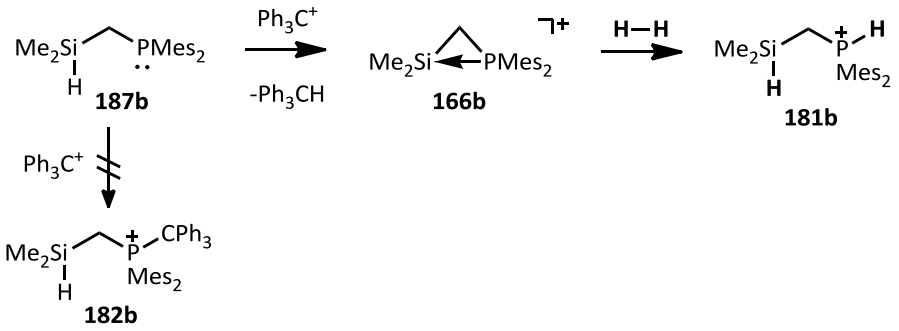


Schema 163. Unerwartete Reaktionen zu den Trityladdukten 181a bzw. 188a statt zu den Silylkationen 165a bzw. 166a.

Im Zusammenhang bereits bekannter Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis mit dem Auftreten dieser Spezies **181a** bzw. **188a** wurde die Vermutung angestellt, dass die Reaktion solcher Phosphaalkyliden substituierten Silane **187** oder **174** mit Tritylkation generell über Trityladdukte ablaufen könnte. Es konnte jedoch nicht in allen Fällen eine Weiterreaktion der Trityladdukte erzwungen werden.

Diese Beobachtungen sorgten dafür, dass im weiteren Verlaufe der Forschung keine tiefgreifenderen Untersuchungen mehr hinsichtlich der Reaktivität intramolekular

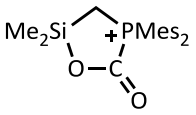
stabilisierter silylkationischen Lewis Paare **161** unternommen wurden. Aussichtsreich wäre in diesem Zusammenhang dennoch, die Synthese des Silans **187b** zu optimieren und so letztendlich das um das Donoratom (P) sterisch deutlich abgeschirmtere Kation **166b** zu erhalten. Hier könnte sich die Bildung eines Trityladdukts im Sinne von **182b** aus sterischen Gründen ausschließen (Schema 164).



Schema 164. Synthese des sterisch stark abgeschirmten Dreiring Silylkations 166b und seine mögliche Reaktion mit H_2.

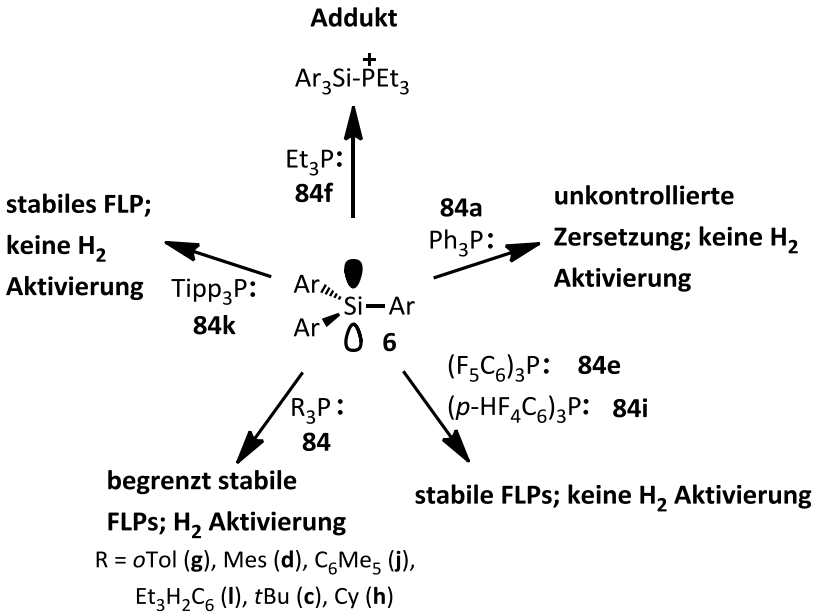
Aufgrund seiner hohen Ringspannung wäre das Kation **166b** eine aussichtsreiche Verbindung hinsichtlich der H_2 Aktivierung.

Sollte die Synthese des Kations **166b** erfolgreich sein und sollte es zusätzlich eine Reaktion mit Wasserstoff zeigen, ist selbstverständlich auch eine Umsetzung mit CO_2 unter der Bildung einer Verbindung wie **230b** denkbar.



230b

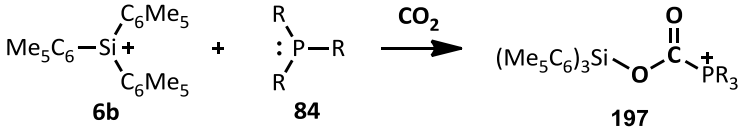
Ein weiterer, wichtiger Aspekt dieser Arbeit war die eingehende Untersuchung des Verhaltens verschiedener intermolekularer silylkationischer Lewis Paare **6**/**84**. Es konnten hier interessante Einblicke in die Anforderungen an die Eigenschaften der eingesetzten Lewis Basen (Phosphane **84**) in Hinblick auf die Reaktivität solcher Lewis Paare **6**/**84** gewonnen werden (Schema 165).



Schema 165. Verhalten und Reaktivität verschiedener Silyliumion / Phosphan Paare 6/84.

In Abhängigkeit von elektronischer Struktur und sterischem Anspruch der Phosphane **84** resultierte unterschiedlichstes Verhalten der Paare **6**/**84** in An- und Abwesenheit von Wasserstoff.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Lewis Paare **6**/**84** nicht nur Wasserstoff zu spalten vermögen, auch eine Fixierung von CO_2 konnte unter strengen Anforderungen an die eingesetzten Phosphane **84** (nur Trialkylphosphane reagieren entsprechend) erfolgreich durchgeführt werden (Schema 166).



R = Cy (**h**), *t*Bu (**c**)

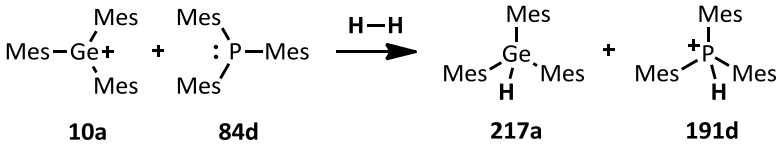
Schema 166. CO_2 Aktivierung durch die Lewis Paare 6b/84c bzw. 6b/84h.

Ein endgültiger Nachweis durch Einkristallstrukturanalyse, dass es sich tatsächlich um die Verbindungen **197** handelt, steht noch aus. Ein geeigneter Einkristall könnte durch weitere Variation von wenig nucleophilen Anionen und Lösungsmitteln erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwar Einkristalle von mutmaßlich der Verbindung **197h** erhalten werden (Anion: $Al(OC(CF_3)_3)_4^-$; Lösungsmittel: Chlorbenzol), allerdings wiesen diese eine zu geringe Größe für eine erfolgreiche Messung auf.

Was im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang und in Zukunft von großem Interesse sein kann, ist die Nutzbarmachung (Übetragung) des CO_2s aus seiner Fixierung in den Verbindungen **197c** bzw. **197h** heraus. Erste Versuche in dieser Richtung unter Beteiligung von Triethyl- oder Diphenylsilan schlugen allerdings fehl. Hier wäre sicherlich eine breitere Untersuchung der einsetzbaren Reduktionsmittel und auch der Reaktionsbedingungen ratsam.

Spannend wäre auch, das Reaktionsspektrum solcher intermolekularer silylkationischer Lewis Paare **6**/**84** zu erweitern und zu versuchen, z.B. den Wasserstoff auf Substrate (andere Imine oder auch Silylenolether usw.) zu übertragen, oder auch Fixierungen von NO, CO und weiterer kleiner Moleküle zu untersuchen.

Es konnte gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit vorgestellte intermolekulare germylkationische Lewis Paar **10a**/**84d** ebenfalls vermag, Wasserstoff heterolytisch zu spalten (Schema 167).

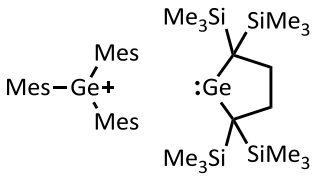


10a **84d** **217a** **191d**

Schema 167. Erfolgreiche Wasserstoffaktivierung am germylkationischen Lewis Paar 10a/84d.

Dabei erfuhr das Germylkation **10a** in den Untersuchungen bisher keine Variation seiner Reste, es wurden auch noch keine weiteren Phosphane **84** eingesetzt. Eine Reihe zur Untersuchung der Stabilität und Reaktivität solcher germylkationischen Lewis Paare **10**/**84** in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch und den elektronischen Eigenschaften der Antagonisten (wie in Schema 165 für die Paare **6**/**84**) ist hier sicherlich von Interesse.

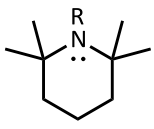
Die Lewis Base kann auch hier durch Tetrylene ersetzt werden. Spannend wären zum Beispiel die Synthese, das Verhalten sowie die Reaktivität eines rein germanium-basierten Lewis Paares wie **10a**/**231**.



10a/231

Auch Untersuchungen, ob andere Reaktionen neben der H_2 Aktivierung (z.B. mit CO_2, Alkenen und Alkinen, NO oder anderen kleinen, reaktionsträgen Molekülen) mit dem oben diskutierten Paar **10a**/**84d** möglich sind, stehen noch aus.

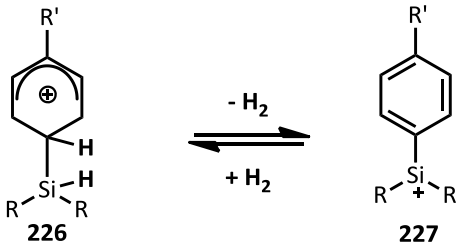
Die prinzipielle Möglichkeit, ob auch Silylkation / Tetrylen Paare synthetisiert und in der Bindungsaktivierung angewendet werden können, wurde in dieser Arbeit untersucht wobei hinsichtlich der H2 Aktivierung noch keine endgültigen Aussagen getroffen werden konnten. Die Auswahl der eingesetzten Tetrylene (**53a**, **218a**, **220**) war jedoch bisher recht begrenzt und verdient in Zukunft mehr Aufmerksamkeit, vor allem vor dem Hintergrund, dass in einigen Fällen noch nicht vollständig geklärt werden konnte, ob eine Reaktion mit Wasserstoff stattgefunden hat (**6**/**218a**; Kapitel *3.4*). Hier stehen in erster Linie noch Experimente mit Deuterium statt Wasserstoff aus, die eine eventuelle Aktivierung des Gases deutlich anzeigen würden. Variationsmöglichkeiten bieten sich hier vor allem im Hinblick auf den sterischen Anspruch und die Nucleophilie der einsetzbaren Tetrylene. Neben Tetrylenen könnten auch andere Basen in solchen FLPs Anwendung finden. Hier seien zum Beispiel Amine wie das Tetramethylpiperidin **93** oder ähnlich sterisch stark abgeschirmte tertiäre oder sekundäre Amine genannt.



91
R = H, Me

Ein weiteres, auch zukünftig sicherlich interessantes Kapitel dieser Arbeit beschäftigte sich grundlegend mit der Möglichkeit, dass Silylkationen **227** in Anwesenheit von Wasserstoff im Gleichgewicht mit Areniumionen **226** stehen können (Schema 168). Dies entspräche für die Rückreaktion von **227** nach **226** einer Aktivierung von

Wasserstoff allein durch ein Silylkation, ohne Anwesenheit einer Lewis Base. Dass die Reaktion von **226** nach **227** (R = Tipp) tatsächlich abzulaufen scheint, konnte in dieser Arbeit in Grundzügen gezeigt werden.



R = Tipp (diese Arbeit), Ph, *o*Tol, Mes, Dur, Xyl, C_6Me_5
R' = H, Me

Schema 168. Gleichgewicht zwischen Areniumion 226 und dem Silylkation 227 unter H_2 Abgabe bzw. Aufnahme.

Allerdings stehen hier noch zahlreiche tiefergehende Untersuchungen aus. Die begleitenden quantenchemischen Rechnungen sagen voraus, dass beide Spezies energetisch in etwa auf demselben Niveau liegen (Energieunterschied: ca. 5 $kJ \cdot mol^{-1}$). Ihre Umwandlung ineinander sollte energetisch ebenfalls im Rahmen des Möglichen liegen (Barriere: ca. 140 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Die zukünftigen Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten eine vielfältige Variation der eingesetzten Silane hinsichtlicher ihrer Substituenten einschließen, um Möglichkeiten und Grenzen dieser Reaktion genau zu untersuchen.

5. Experimentalteil

5.1 Allgemeine Arbeitsweisen

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen unter Inertbedingungen (Schutzgas: Argon 5.0; durch eine Phosphorpentoxidsäule geleitet) gehandhabt. Alle kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt eingesetzt. Benzol, Benzol d6, Diethylether, n-Hexan, n-Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol sowie Toluol d8 wurden über Natrium getrocknet und vor Gebrauch jeweils frisch destilliert. Aceton d6, Chlorbenzol, Chlorbenzol d5, Chloroform d1, Dichlormethan d2 und Dimethylchlorsilan wurden über Molekularsieb 4 Å unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) getrocknet und gelagert. Acetonitril sowie Acetonitril d3 wurden über Molekularsieb 3 Å unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) getrocknet und gelagert.

Die NMR spektroskopischen Untersuchungen wurden auf Geräten des Typs Bruker Avance DPX 300, Avance 500 und Avance III 500 durchgeführt. Für die Referenzierung der ^{1}H NMR Spektren wurden die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel herangezogen (Tabelle 18).

Tabelle 18. Referenzierung der ^{1}H NMR Spektren über die Restprotonensignale der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Referenzierung
Aceton	$\delta^{1}H(CD_3)(CD_2\mathit{H})CO) = 2.05$
Acetonitril	$\delta^{1}H(C\mathit{H}D_2CN) = 1.94$
Benzol	$\delta^{1}H(C_6D_5\mathit{H}) = 7.20$
Chlorbenzol	$\delta^{1}H(\mathit{p}\text{-}\mathit{H}C_6D_4Cl) = 6.96$
Chloroform	$\delta^{1}H(C\mathit{H}Cl_3) = 7.24$
Dichlormethan	$\delta^{1}H(C\mathit{H}DCl_2) = 5.32$
Toluol	$\delta^{1}H(C_6D_5C\mathit{H}D_2) = 2.08$

Die ^{13}C NMR Spektren wurden über die Lösungsmittelsignale referenziert (Tabelle 19).

Tabelle 19. Referenzierung der ^{13}C NMR Spektren über die Lösungsmittelsignale.

Lösungsmittel	Referenzierung
Aceton	$\delta^{13}C(\mathit{C}D_3)_2CO) = 29.84$
Acetonitril	$\delta^{13}C(\mathit{C}D_3CN) = 1.32$
Benzol	$\delta^{13}C(\mathit{C}_6D_6) = 128.00$
Chlorbenzol	$\delta^{13}C(\mathit{C}_6D_5Cl) = 125.96$
Chloroform	$\delta^{13}C(\mathit{C}DCl_3) = 77.00$
Dichlormethan	$\delta^{13}C(\mathit{C}D_2Cl_2) = 53.84$
Toluol	$\delta^{13}C(C_6D_5\mathit{C}D_3) = 20.43$

^{11}B NMR, ^{19}F NMR, ^{29}Si NMR und ^{31}P NMR Spektren wurden über jeweils einen externen Standard referenziert (Tabelle 20).

Tabelle 20. Referenzierung der ^{11}B, ^{19}F, ^{29}Si sowie ^{31}P NMR Spektren über externe Referenzsubstanzen.

NMR aktiver Kern	Standardsubstanz	Referenzierung
^{11}B	$BF_3{\cdot}OEt_2$	$\delta^{11}B(\mathit{B}F_3{\cdot}OEt_2) = 0.0$
^{19}F	$CFCl_3$	$\delta^{19}F(C\mathit{F}Cl_3) = 0.0$
^{29}Si	Me_2HSiCl	$\delta^{29}Si(Me_2H\mathit{Si}Cl) = 11.1$
^{31}P	85% H_3PO_4	$\delta^{31}P((MeO)_3\mathit{P}) = 141.0$

Die jeweiligen Messfrequenzen und Messtemperaturen der NMR Spektren sind den jeweiligen Spektrenunterschriften bzw. -auswertungen zu entnehmen. Zur Identifizierung neuer Verbindungen wurden neben DEPT 135 Spektren auch andere zweidimensionale Experimente wie $^{1}H,^{13}C$ HMQC, $^{1}H,^{13}C$ HMBC oder $^{1}H,^{29}Si$ HMBC herangezogen. Die ^{29}Si NMR Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, als Inverse Gated Spektren aufgenommen.

GC/MS Analysen der hergestellten Verbindungen wurden an einem Thermo Focus (GC) und Thermo DSQ (MS) durchgeführt.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf einem Gerät des Typs Finnigan MAT 95 aufgenommen.

Zur Messung der IR Spektren wurde ein Gerät des Typs Bruker Tensor 27 mit einer Single Reflection Diamant-ATR Einheit (Golden Gate) verwendet.
Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Gerät des Typs Bruker Apex II (Strahlung: Mo-Kα; Graphitmonochromator: λ = 71.07 pm) angefertigt. Strukturlösung und –verfeinerung wurde mit den SHELXS97 und SHELXL97 Programmpaketen durchgeführt.

CHNS Elementaranalysen wurden auf einem Gerät der Firma EuroVector und des Typs Euro EA Elemental Analyzer angefertigt.

5.2 Synthesen und Analytik

5.2.1 Chemikalien

Die Ausgangsmaterialien der im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden entweder käuflich erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden.

Die bromierten Arene BrC_6F_5, BrC_6Me_5, $BrC_6Et_3H_2$, BrMes sowie BrC_6F_4H wurden allesamt bei der Firma ABCR Dr. Braunagel GmbH & Co. KG erworben. TippBr war im Arbeitskreis vorhanden.
Die Diarylmethylsilane **11** wurden nach Literaturvorschrift[15, 17] hergestellt oder waren bereits im Arbeitskreis vorhanden.
Die Lösungen von Grignardverbindungen wie 1.0 M Vinylmagnesiumbromid in THF oder 2.0 M *Iso*propylmagnesiumchlorid in Diethylether wurden ebenso bei der Firma Sigma-Aldrich Co. erworben wie die Hexachloroplatinsäure Monohydrat.
Die Silane Dimethylchlorsilan, Di*iso*propylchlorsilan, das Chlorsilan **158**, sowie auch das Vinyldimethylchlorsilan wurden ebenfalls bei der Firma ABCR gekauft.
Das Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Kupfer(I)chlorid, Allylchlorid, Germaniumtetrachlorid, Tri-*o*-tolylphosphan **84g**, Tricyclohexylphosphan **84h** und Triethylphosphan **84f**, Diphenylphosphan, das Carben **53a**, das Silylen **218a** sowie auch das Silylen **220** waren im Arbeitskreis vorhanden.
Tri-*t*-butylphosphan **84c** (ABCR) sowie Triphenylphosphan **84a** (Merck) wurden käuflich erworben.
Die 1.6 M *n*BuLi Lösung in Hexan sowie die 1.0 M Methyllithiumlösung in THF stammte von der Firma Acros Organics.
Die Gase Argon 5.0, Wasserstoff 5.0 und Kohlenstoffdioxid 4.8 wurden bei der Firma Linde erworben.
Die Gase Deuterium sowie $^{13}CO_2$ wurden von der Firma Sigma Aldrich bezogen.

Synthese des Tritylsalzes des Tetrakis(pentafluorophenyl)borats.

$Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$

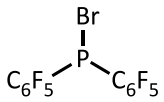
In einem Schlenkrohr wird eine 0.73 M Lösung von 4.04 g Bortrichlorid (34.5 mmol) in 29.43 g *n*-Pentan (47 mL) hergestellt und im Eisfach aufbewahrt.

In einem 2 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass wird eine Lösung von 39.27 g Brompentafluorbenzol (159 mmol) in 700 mL *n*-Pentan auf -82 °C abgekühlt. Tropfenweise werden 86.3 mL einer 1.6 M *n*-BuLi Lösung in *n*-Hexan (138 mmol) über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Es wird eine Stunde bei -82 °C gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur die Bortrichlorid Lösung über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropft. Das Gemisch wird dann eine Stunde bei -70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Salze werden über eine Glasbodenfritte (P4) abfiltriert und zweimal mit je 300 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum trocken gezogen.

Das so gewonnene Lithiumsalz wird in 300 mL *n*-Hexan aufgenommen und unter Rühren mit 9.62 g Chlortriphenylmethan (34.5 mmol) versetzt. Die intensiv gelb-orange Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das überstehende *n*-Pentan wird mittels eines PTFE-Schlauchs abgenommen. Es werden anschließend 150 mL Dichlormethan zugegeben. Die ausgefallenen Lithiumsalze werden über eine Glasbodenfritte (P4) abfiltriert und mit 50 mL Dichlormethan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf ein Volumen von ca. 100 mL eingeengt. Anschließend werden bei starkem Rühren etwa 900 mL *n*-Pentan sehr schnell zugegeben, so dass es zum Ausfallen des Produktes kommt. Das überstehende *n*-Pentan wird mittels eines PTFE-Schlauchs abgenommen. Der resultierende gelbliche Feststoff wird mit 200 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 20.75 g (22.5 mmol, 75 %) eines gelben, fein kristallinen Feststoffes erhalten. ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 6.79 - 6.84 (m, 6 H, Ar*H*), 7.13 – 7.19 (m, 6 H, Ar*H*), 7.48 - 7.56 (m, ArH); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 125.1 (br s, *ipso*-*C* Anion), 130.2 (s, *C*H Kation), 136.9 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 237 Hz, *C*F Anion), 138.8 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 233 Hz, *C*F Anion), 139.6 (s, *C*H Kation), 142.1 (s, *C*H Kation), 143.1 (s, *C*H Kation), 149.0 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 244 Hz, *C*F Anion), 210.2 (s, Ph_3C^+); ^{11}B{^{1}H} NMR (160.38 MHz, C_6D_6, 306 K). δ -16.1; ^{19}F{^{1}H} NMR (470.35 MHz, C_6D_6, 306 K). δ -166.6 - -166.5 (m, 8 F), -162.7 - -162.5 (m, 4 F), -132.0 - -131.8 (m, 8 F).

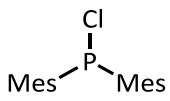
5.2.2 Phosphane

Brom-bis(pentafluorophenyl)phosphan **229a**.



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 2.66 g Magnesium (109.3 mmol) vorgelegt und entgast. Eine Lösung von 25.0 g Brompentafluorbenzol (101.2 mmol) in 75 mL THF wird so zugetropft, sodass die einsetzende, exotherme Reaktion aufrechterhalten wird. Nach erfolgter Zugabe wird die Grignard Lösung zwei Stunden zum Sieden erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und dann in den Tropftrichter einer zweiten, identischen Apparatur überführt. In den Kolben werden 12.05 g Phosphortribromid (44.5 mmol) in 40 mL THF vorgelegt und die Grignard Lösung wird bei 0°C zügig zugetropft. Anschließend wird über Nacht gerührt. Die Suspension wird bis zur Trockne eingeengt, 150 mL Toluol werden zugegeben und die bräunliche Suspension über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert. Der Filterrückstand wird dreimal mit je 20 mL Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt. Das erhaltene schwarze, hochviskose Öl wird fraktionierend destilliert. Bei $2 \cdot 10^{-1}$ mbar und 55 °C wird das gewünschte Produkt in Form eines farblosen, klaren Öls erhalten (11.3 g, 25.4 mmol, 57 %). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 107.7 (br s, *C*), 143.8 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 257 Hz, *C*), 142.3 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 257 Hz, *C*), 147.5 (d, $^1J_{C\text{-}F}$ = 253 Hz, *C*); $^{19}F\{^1H\}$ NMR (470.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). (-)159.52 – (-)159.20 (m, 4 F), (-)146.60 – (-)146.32 (m, 2 F), (-)128.24 – (-)127.94 (m, 4 F); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 11.85 (p, $^3J_{P\text{-}F}$ = 36 Hz).

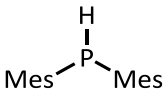
Chlordimesitylphosphan **229b**.



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden 2.69 g Magnesiumspäne (110.5 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 20.00 g Brommesitylen (100.5 mmol) in 150 mL THF wird zugetropft. Anschließend wird das Gemisch drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die tiefbraune Lösung wird mittels eines Teflonschlauchs in den Tropftrichter einer zweiten, identischen Apparatur überführt.

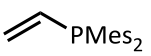
Bei 0 °C wird die Grignard Lösung zu einer Lösung aus 5.90 g Phosphortrichlorid (50.2 mmol) in 40 mL THF über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Suspension wird über eine Glasbodenfritte (P 4) filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es werden 13.08 g eines leicht gelben Feststoffs erhalten (42.9 mmol, quantitativer Umsatz). ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.06 (s, 6 H, *p*-C*H*$_3$), 2.42 (d, $^{4}J_{H\text{-}P}$ = 2.1 Hz, 12 H, *o*-C*H*$_3$), 6.64 - 6.66 (m, 4 H, Ar-*H*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 75.2.

Dimesitylphosphan **86d**.



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden in 100 mL Diethylether 1.26 g Lithiumaluminiumhydrid (33.3 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 8.46 g Dimesitylchlorphosphan **229b** (27.8 mmol) in 50 mL Diethylether wird bei 0 °C langsam zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt. Anschließend werden über eine Glasbodenfritte (Porosität 4) die Lithium- und Aluminiumsalze abfiltriert. Das erhaltene farblose Filtrat wird im Vakuum eingeengt. Der erhaltene gelbliche Feststoff wird aus 10 mL *n*-Hexan bei 8 °C umkristallisiert. Es werden 5.41 g des gewünschten Produkts (20.0 mmol, 72 %) in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 2.12 (s, 6 H, (*p*-C*H*$_3$), 2.32 (s, 12 H, *o*-C*H*$_2$), 5.36 (d, $^{1}J_{P\text{-}H}$ = 229.6 Hz, P*H*), 6.69 - 6.75 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 20.9 (s, *p*-*C*H$_3$), 22.9 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 10.7 Hz, *o*-*C*H$_3$), 129.5 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 3.2 Hz, *m*-*C*H), 129.9 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 16.8 Hz, ips*o*-*C*), 137.7 (s, *p*-*C*(CH$_3$)), 142.4 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 11.8 Hz, *o*-*C*(CH$_3$)); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -92.9.

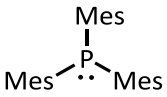
Vinyldimesitylphosphan **177d**.



In 30 mL THF werden in einem 100 mL Schlenkkolben 960 mg Chlordimesitylphosphan (3.15 mmol) gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.15 mL einer 1.0 M Vinylmagnesiumbromid (3.15 mmol) Lösung in THF versetzt. Das Gemisch wird eine

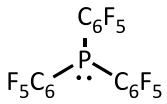
Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und das Extrakt eingeengt. Es wird ein braunes, hoch viskoses Öl erhalten, welches durch Säulenchromatographie (SiO_2, Dichlormethan : Cyclohexan (8 : 2), R_F = 0.63) aufgereinigt wird. Es werden 754 mg (2.54 mmol) eines farblosen Feststoffs erhalten (81 %). ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 297 K). δ 2.12 (s, 6 H, *p*-C*H*$_3$), 2.40 (s, 12 H, *o*-C*H*$_3$), 5.30 – 5.46 (m, 2 H, Mes_2PCHCH_2), 6.74 (s, 4 H, Ar*H*), 6.96 – 7.09 (m, 1 H, Mes_2PCHCH_2); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.45 MHz, C_6D_6, 297 K). δ -8.7.

Trimesitylphosphan **84d**.



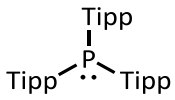
In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 2.44 g Magnesiumspäne (100.5 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 20.00 g Brommesitylen (100.5 mmol) in 150 mL THF wird zugetropft. Die Reaktion startet nach leichtem Erhitzen mit einem Wasserbad. Nach erfolgter Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Grignard Verbindung mittels eines Teflon Schlauchs in den Tropftrichter einer zweiten, identischen Apparatur überführt. Sie wird dann bei -78 °C langsam zu einer Lösung von 4.60 g Phosphortrichlorid (33.5 mmol) in 50 mL THF getropft. Die resultierende Suspension wird anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 250 mL einer gesättigten NaCl Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Portionen THF extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zum Erhalten eines orangen Feststoffes. Nach Umkristallisation aus siedendem Chloroform wird das gewünschte Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (11.07 g; 85 %). ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.14 (s, 9 H, C*H*$_3$), 2.29 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.77 (s, 6 H, C*H*); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.76 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 20.9 (*p*-*C*H$_3$), 23.0 (d, $^3J_{P-C}$ = 17.2 Hz, *o*-*C*H$_3$), 130.3 (*C*H), 132.1 (d, $^2J_{C-P}$ = 18.0 Hz, *C*), 137.8 (C), 142.8 (d, $^1J_{C-P}$ = 17.3 Hz, *C*); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.45 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −23.1.

Tris(pentafluorphenyl)phosphan **84e**.



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 6.00 g Magnesiumspäne (245 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 61.74 g Brompentafluorbenzol (250 mmol) in 100 mL Diethylether wird zugetropft. Die Reaktion startet spontan nach 2-3 Minuten. Nach erfolgter Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf -6 °C wird zu der Grignard Verbindung eine Lösung von 32.48 g Phosphortribromid (33.5 mmol) in 40 mL Diethylether getropft. Die resultierende Suspension wird dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 300 g Eis sowie 2 mL konz. HCl vorsichtig zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit 50 mL Portionen Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zum Erhalten eines dunkelbraunen Feststoffes. Nach zweifacher Umkristallisation aus siedendem Methanol wird das gewünschte Produkt in Form eines leicht bräunlichen, kristallinen Feststoffs erhalten (19.79 g; 31 %). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 104.4 – 104.9 (m, ipso-*C*), 137.7 (dm, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 251.1 Hz, *p*-*C*F), 134.2 (dm, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 259.6 Hz, *m*-*C*F), 147.7 (dm, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 247.6 Hz, *o*-*C*F); $^{19}F\{^{1}H\}$ NMR (470.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ (-)159.4 – (-)159.2 (m, 6 F, *m*-C*F*), (-)147.5 – (-)147.3 (m, 3 F, *p*-C*F*), (-)130.0 – (-)129.7 (m, 6 F, *o*-C*F*); $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ -74.1.

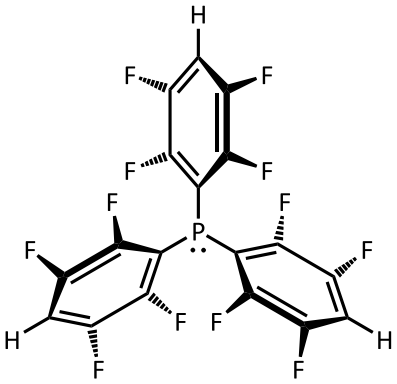
Tris((2,4,6-tri*iso*propyl)phenyl)phosphan **84k**.



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 1.91 g Magnesiumspäne (78.6 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 22.26 g 1-Brom-2,4,6-tri*iso*propylbenzol (78.6 mmol) in 150 mL THF wird zugetropft. Die Reaktion startet bei leichtem Erwärmen im Wasserbad nach 2-3 Minuten. Nach erfolgter Zugabe wird das Gemisch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf -78 °C werden zu der Grignard Verbindung über einen Feststoffdosierer 8.32 g Kupfer(I)chlorid (84.1 mmol) zugegeben. Die Suspension wird

nach erfolgter Zugabe 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene grüne Lösung wird dann erneut auf -78 °C abgekühlt. Es werden dann 3.60 g Phosphortrichlorid (26.2 mmol) zügig zugetropft. Die resultierende Suspension wird zunächst 15 Minuten bei -78 °C gehalten, dann auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Es werden dann 300 mL *n*-Pentan zugegeben und die Suspension über eine Umkehrfritte (P 4) mit Celite® filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt, woraufhin ein gelbes Öl erhalten wird. Nach Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan wird das gewünschte Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (4.58 g; 11 %). ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 0.93 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, *p*-(CH(C*H*$_3$)$_2$), 18 H), 1.22 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7.2 Hz, *o*-(CH(C*H*$_3$)$_2$), 18 H), 1.43 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, *o*-(CH(C*H*$_3$)$_2$), 18 H), 2.78 (sept, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, C*H*, 3H), 3.80 - 3.91 (m, C*H*, 6 H), 7.13 (d, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 3.6 Hz, Ar-C*H*, 6 H); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 23.4 (s, CH(*C*H$_3$)$_2$), 24.0 (d, $^{4}J_{P\text{-}C}$ = 11.6 Hz, *o*-(CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.0 (s, *o*-(CH(*C*H$_3$)$_2$), 32.4 (d, $^{3}J_{P\text{-}C}$ = 18.1 Hz, *o*-(*C*H(CH$_3$)$_2$), 34.4 (s, *p*-(*C*H(CH$_3$)$_2$), 122.5 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 4.4 Hz, *m*-*C*), 132.8 (d, $^{1}J_{P\text{-}C}$ = 24.4 Hz, *ipso*-*C*), 149.8 (s, *p*-*C*), 153.6 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 18.2 Hz, *o*-*C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -52.1.

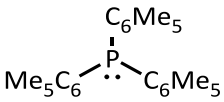
Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan **84i**.



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden in 100 mL Diethylether 4.90 g 1-Brom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (21.4 mmol) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 10.2 mL einer 2 M *Iso*propylmagnesiumchlorid Lösung in Diethylether (20.3 mmol) langsam zugetropft. Die entstehende, farblose Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt woraufhin eine Lösung von 1.74 g Phosphortribromid (6.42 mmol) in 10 mL Diethylether zügig zugegeben wird. Das Gemisch wird zunächst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend

8 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann unter vermindertem Druck entfernt und durch 100 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Glasbodenfritte (P 4) filtriert und der Rückstand zweimal mit 50 mL Portionen Diethylether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan liefert das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes (2.20 g, 72 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 6.13-6.24 (m, 3 H, *p*-C*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 109.0 (t, $^{2}J_{C\text{-}F}$ = 22.7 Hz, *p*-*C*H), 110.8-111.7 (m, *ipso*-*C*), 146.0 (dm, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 251.1 Hz, *o*-*C*F), 147.5 (dm, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 248.6 Hz, *m*-*C*); ^{19}F{^{1}H} NMR (470.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ (-)137.3-(-)137.2 (m, 6 F, *m*-C*F*), (-)131.5-(-)131.2 (m, 6 F, *o*-C*F*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ -58.7 (sept, $^{3}J_{P\text{-}F}$ = 37.5 Hz); HR-MS (EI, 70 eV): berechnet: 477.9775, gefunden: 477.9773. Elementaranalyse (gefunden/berechnet): C 45.25 / 45.21; H 0.518 / 0.63.

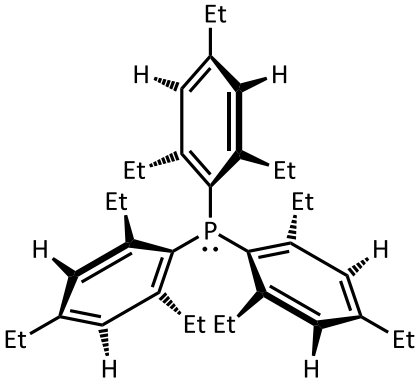
Tris(pentamethylphenyl)phosphan **84j**.



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 1.35 g Magnesiumspäne (55.6 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 11.48 g Brompentamethylmethylbenzol (50.6 mmol) in 150 mL THF wird zugegeben. Die Reaktion startet nach kurzem Erwärmen im Wasserbad. Nach erfolgter Zugabe wird die Mischung 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Grignardreagenz mit einem PTFE Schlauch in den Kolben einer zweiten, identischen Apparatur überführt. Das Gemisch wird dann auf -40 °C gekühlt. Dann werden über einen Feststoffdosierer 5.51 g Kupfer(I)chlorid (55.6 mmol) langsam zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die resultierende graue Suspension wird dann auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 4.52 g Phosphortribromid (16.7 mmol) in 20 mL THF wird zugetropft. Das Gemisch wird zunächst erneut auf Raumtemperatur erwärmt, 72 Stunden gerührt und anschließend für weitere 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 200 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Glasbodenfritte (P4) filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und es wird als

Rohprodukt ein leicht gelber Feststoff erhalten. Nach Umkristallisation aus siedendem *n*-Hexan wird das gewünschte Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (1.64 g, 21 %). ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 2.09 (s, C*H*$_3$, 18 H), 2.13 (s, C*H*$_3$, 9 H), 2.49 (s, C*H*$_3$, 18 H); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 17.2 (Überlagerung von *m*- und *p*-CH_3), 20.5 (d, $^{3}J_{P\text{-}C}$ = 19.0 Hz, *o*-*C*H$_3$), 133.0 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 4.2 Hz, *C*), 134.9 (*C*), 136.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 18.5 Hz, *C*), 137.7 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 17.9 Hz, *C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -25.4; HR-MS (EI, 70 eV): berechnet: 472.3259, gefunden: 472.3255. Elementaranalyse (gefunden/berechnet): C 83.368 / 83.85; H: 10.187 / 9.60.

Tris(2,3,5-triethylphenyl)phosphan **84l**.

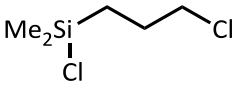


Das Phosphan wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.[129, 130] In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 692 mg Magnesiumspäne (28.5 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 6.24 g 1-Brom(2,4,6-triethyl-phenyl)benzol (25.9 mmol) in 80 mL THF wird zugegeben. Die Reaktion startet nach kurzem Erwärmen im Wasserbad. Nach erfolgter Zugabe wird die Mischung 12 Stunden auf 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Grignardreagenz mit einem PTFE Schlauch in den Kolben einer zweiten, identischen Apparatur überführt. Das Gemisch wird dann auf -40 °C gekühlt. Dann werden über einen Feststoffdosierer 2.82 g Kupfer(I)chlorid (28.5 mmol) langsam zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende graue Suspension wird dann auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 2.31 g Phosphortribromid (8.5 mmol) in 20 mL THF wird zugetropft. Das Gemisch wird zunächst erneut auf Raumtemperatur erwärmt, 12 Stunden gerührt und anschließend für weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 200 mL *n*-Hexan

ersetzt. Die Suspension wird über eine Glasbodenfritte (P4) filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und es wird als Rohprodukt ein leicht gelbes Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde aus siedendem *n*-Hexan umkristallisiert und das gewünschte Produkt in Form eines leicht orangen, kristallinen Feststoffs erhalten (1.26 g, 10 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.79-0.98 (br m, *o*-(CH_2CH_3), 18 H), 1.19 (t, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 7.6 Hz, *p*-(CH_2CH_3), 9 H), 2.48 – 2.64 (m, CH_2, 18 H, Überlagerung der *o*- und *p*- CH_2 Gruppen), 6.80 (d, $^{4}J_{H\text{-}H}$ = 3.2 Hz, Ar*H*, 6 H); $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (125.71 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 14.9 (*o*-(CH_2CH_3)), 15.3 (*p*-(CH_2CH_3)), 28.5 (CH_2), 28.6 (CH_2), 126.5 (s, Ar*C*), 132.4 (d, $^{1}J_{P\text{-}C}$ = 27.2 Hz, *ipso*-*C*), 144.1 (*C*), 148.8 (*C*); $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202.35 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -41.6.

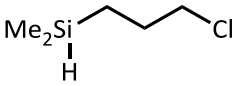
5.2.3 Fünfring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen

Chlor(3-chlorpropyl)dimethylsilan **168a**.



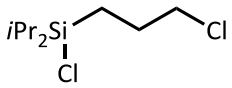
In einem 250 mL Schlenkkolben werden 5.0 g Allylchlorid (65 mmol) sowie 12.3 g Dimethylchlorsilan (130 mmol) vorgelegt. Es werden einige Kristalle $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ zugegeben und das Gemisch 72 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit wird ein weiterer Kristall Katalysator zugegeben und weitere 24 Stunden gerührt. Das überschüssige Chlorsilan wird bei Atmosphärendruck abdestilliert. Das Produkt wird bei 60 mbar und 70 °C in einer fraktionierenden Destillation erhalten (5.3 g, 47 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.41 (s, 6 H, C*H*$_3$), 0.90 – 0.95 (m, 2 H, C*H*$_2$), 1.83 – 1.91 (m, 2 H, C*H*$_2$), 3.50 – 3.54 (m, 2 H, C*H*$_2$); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 1.57 (*C*H$_3$), 16.5 (*C*H$_2$), 26.6 (*C*H$_2$), 47.2 (*C*H$_2$); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 31.4.

(3-Chlorpropyl)dimethylsilan **169a**.



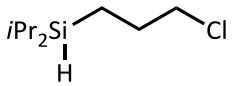
Zu einer Suspension von 797 mg Lithiumaluminiumhydrid (21.0 mmol) in 100 mL Diethylether in einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wird unter leichtem einsetzenden Sieden eine Lösung von 5.13 g des Chlorsilans **168a** (30.3 mmol) in 5 mL Diethylether zugetropft. Es wird dann 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wird vorsichtig ein eisgekühltes Gemisch aus 300 mL 4 M Salzsäure und 200 mL Diethylether zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird durch fraktionierende Destillation bei 100 mbar und 70 °C erhalten (2.44 g, 60 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.07 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3.8 Hz, 6 H, C*H*$_3$), 0.65 – 0.71 (m, 2 H, C*H*$_2$), 1.75 – 1.83 (m, 2 H, C*H*$_2$), 3.46 – 3.51 (m, 2 H, C*H*$_2$), 3.83 – 3.88 (m, 1 H, Si*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ -4.6 (*C*H$_3$), 11.8 (*C*H$_2$), 28.1 (*C*H$_2$), 47.5 (*C*H$_2$); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ -12.9.

3-Chlorpropyldi*iso*propylchlorsilan **168b**.



Ein 100 mL Dreihalskolben wird mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gaseinlass ausgerüstet. Im Tropftrichter wird eine Mischung von 4.41 g Allylchlorid (57.5 mmol) und 17.4 g Di*iso*propylchlorsilan (115.5 mmol) vorgelegt. Ein Fünftel des Gemischs wird in den Kolben getropft und mit einigen Körnchen Hexachloroplatinsäure Monohydrat versetzt. Unter Rühren wird die restliche Mischung zügig zugetropft. Das Gemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit einigen weiteren Körnchen Katalysator versetzt und dann weitere 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das überschüssige Di*iso*propylchlorsilan bei Raumdruck abdestilliert und der Rückstand anschließend einer fraktionierenden Destillation unterworfen. Das gewünschte Produkt wird bei 7 mbar und 73 °C in Form eines farblosen, klaren und leicht viskosen Öls erhalten (3.76 g, 29 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.85 - 0.90 (m, 2 H, C*H*$_2$), 0.99 - 1.03 (m, 12 H, ((CH(C*H*$_3$)$_2$)$_2$), 1.06 - 1.11 (m, 2 H, ((C*H*(CH$_3$)$_2$)$_2$), 1.80 - 1.87 (m, 2 H, C*H*$_2$), 3.44 - 3.48 (t, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.6 Hz, ClC*H*$_2$); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 10.2 (*C*H$_2$), 14.2 (*C*H), 17.1 (*C*H$_3$), 17.2 (*C*H$_3$), 27.0 (*C*H$_2$), 47.6 (*C*H$_2$); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 35.2.

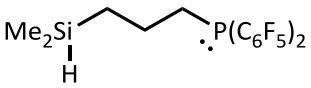
3-Chlorpropyldi*iso*propylsilan **169b**



In einem 250 mL Dreihalskolben wird eine Suspension aus 191 mg Lithiumaluminiumhydrid (5.0 mmol) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Eine Lösung von 1.39 g des Chlorsilans **168b** (7.2 mmol) in 50 mL Diethylether wird langsam unter einsetzendem Sieden zugetropft. Dann wird das Gemisch 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die gräuliche Suspension wird dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur vorsichtig in ein eisgekühltes Gemisch aus 150 mL 4 M HCl und 200 mL Diethylether gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt. Die wässrige Phase wird 4x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel dann im Vakuum

entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend bei 36 mbar und 50 °C fraktionierend destilliert. Das gewünschte Produkt wird in Form eines klaren, farblosen Öls erhalten (524 mg, 44 %). ^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 300 K). δ 0.67 - 0.72 (m, 2 H, CH_2), 0.98 - 1.03 (m, 14 H, ((CH(CH_3)$_2$)$_2$), 1.79 - 1.87 (m, 2 H, CH_2), 3.41 - 3.44 (m, 1 H, SiH), 3.47 - 3.51 (t, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, ClCH_2); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 300 K). δ 6.1 (*C*H_2), 10.5 (*C*H), 18.6 (*C*H_3), 19.0 (*C*H_3), 28.9 (*C*H_2), 47.8 (*C*H_2); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 300 K). δ 6.6; ^{29}Si INEPT NMR (99.310 MHz, $CDCl_3$, 300 K). δ 6.55 (d, $^{1}J_{Si\text{-}H}$ = 179.9 Hz); MS (CI, Isobutan): *m/z* (rel. Intensität in %): 193 (13), 191 (36), 157 (100), 149 (46), 115 (24); HRMS (CI, Isobutan): *m/z* berechnet für $C_9H_{22}ClSi[M+H]^+$: 193.1174; gefunden: 193.1177; IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2092 (m, Si-H).

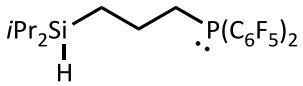
(3-Dimethylsilyl)propyl)bis(pentafluorphenyl)phosphan **20b**.



In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden 240 mg Magnesiumspäne (9.9 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 1.23 g des Chlorpropylsilans **169a** (9.0 mmol) in 50 mL trockenem THF wird unter einsetzendem Sieden zugetropft. Das Gemisch wird drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Magnesiumspäne werden abgetrennt und anschließend wird eine Lösung von 4.00 g des Bromphosphans **229a** (9.0 mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und dann eine Stunde gerührt. Das THF wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 50 mL *n*-Hexan ersetzt. Die resultierende Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird bei 190 °C und 30 mbar fraktionierend destilliert. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten (1.36 g, 32 %). ^{1}H NMR (499.873 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.04 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3.5 Hz, 6 H, CH_3), 0.73 - 0.79 (m, 2 H, CH_2), 1.43 - 1.52 (m, 2 H, CH_2), 2.49 - 2.55 (m, 2 H, CH_2), 3.77 - 3.84 (m, 1 H, SiH); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.692 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 4.6 (*C*H_3), 15.8 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 14 Hz, *C*H_2), 21.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 21 Hz, *C*H_2), 27.0 (m, *C*H_2), 109.2 (br s, *C*), 137.6 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 257 Hz, *C*), 142.3 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 257 Hz, *C*), 147.8 (d, $^{1}J_{C\text{-}F}$ = 257 Hz, *C*); ^{19}F{^{1}H} NMR (470.348 MHz, $CDCl_3$, 305 K). -160.34 - -160.19 (m, 4 F), -150.16 - -150.04 (t, $^{3}J_{F\text{-}F}$ = 20 Hz, 2 F), -130.21 - -130.04 (m, 4 F); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.310 MHz,

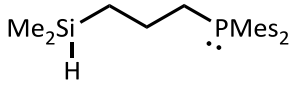
$CDCl_3$, 305K). δ -13.51; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.351 MHz, CDCl3, 305 K). δ -46.80 (p, $^3J_{P-F}$ = 25 Hz); MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel. Intensität in %): 466 (4), 451 (77), 365 (2), 298 (37), 181 (20), 125 (19), 77 (18), 69 (23), 59 (100), 43 (19); HRMS (CI, Isobutan): *m/z* berechnet für $C_{17}H_{14}F_{10}SiP[M+H]^+$: 467.0443; gefunden: 467.0457; IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2114 (m, Si-H).

((3-Di*iso*propylsilyl)propyl)bis(pentafluorophenyl)phosphan **20e**.



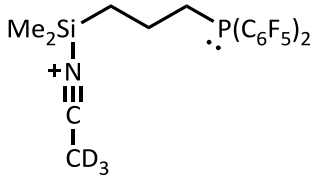
In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden 120 mg Magnesiumspäne (4.96 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 615 mg des Chlorpropylsilans **169b** (4.5 mmol) in 50 mL trockenem THF wird unter einsetzendem Sieden zugetropft. Das Gemisch wird drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Magnesiumspäne werden abgetrennt und anschließend wird eine Lösung von 2.00 g des Bromphosphans **229a** (4.5 mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und dann eine Stunde gerührt. Das THF wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 50 mL *n*-Hexan ersetzt. Die resultierende Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird bei 190 °C und 30 mbar fraktionierend destilliert. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten (1.17 g, 59 %). ^1H NMR (499.870 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 0.75 - 0.81 (m, 2 H, CH_2), 0.95 - 1.02 (m, 14 H, (CH(CH_3)$_2$)$_2$), 1.46 - 1.57 (m, 2 H, CH_2), 2.50 - 2.58 (m, 2 H, CH_2), 3.36 - 3.40 (m, 1 H, SiH); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.692 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 10.1 (d, $^3J_{C-P}$ = 14 Hz, *C*H$_2$), 10.5 (*C*H), 18.6 (*C*H$_3$), 18.9 (*C*H$_3$), 22.5 (d, $^2J_{C-P}$ = 20 Hz, *C*H$_2$), 27.2 - 27.5 (m, *C*H$_2$), 109.1 (br s, *C*), 137.6 (d, $^1J_{C-F}$ = 257 Hz, *C*), 142.3 (d, $^1J_{C-F}$ = 257 Hz, *C*), 147.8 (d, $^1J_{C-F}$ = 257 Hz, *C*); $^{19}F\{^1H\}$ NMR (470.348 MHz, $CDCl_3$, 305 K). -160.41 - -160.26 (m, 4 F), -150.16 - -150.04 (t, $^3J_{F-F}$ = 20 Hz, 2 F), -130.19 - -130.03 (m, 4 F); $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.310 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 5.89; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.351 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ -47.03 (p, $^3J_{P-F}$ = 25 Hz); MS (CI, Isobutan): *m/z* (rel. Intensität in %): 522 (1), 479 (100), 365 (12), 296 (8), 217 (5), 129 (8), 69 (17), 43 (41); HRMS (CI, Isobutan): *m/z* berechnet für $C_{17}H_{14}F_{10}SiP[M+H]^+$: 523.1069; gefunden: 523.1055; IR (neat): 2109 cm^{-1}.

((3-Dimethylsilyl)propyl)dimesitylphosphan **20c**.



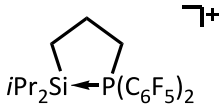
In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden in 40 mL Toluol 1.52 g Dimesitylphosphan (5.6 mmol) vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und über 15 Minuten werden 3.5 mL einer 1.6 M Lösung von MeLi in *n*-Hexan (5.6 mmol) zugegeben. Anschließend wird die Kühlung entfernt und 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird dann erneut auf 0 °C abgekühlt und es wird eine Lösung von 916 mg des Silans **169a** (6.7 mmol) in 40 mL Toluol zügig zugegeben. Es wird eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Gemisch zunächst 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 40 mL *n*-Pentan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Destillation des Rohprodukts bei 110-3 mbar und 190 °C liefert das Produkt grob verunreinigt mit Dimesitylphosphan (Produkt : Mes_2PH = 1 : 3.3) in sehr geringen Mengen (200 mg). Eine Charakterisierung kann aus der Mischung vorgenommen werden. ^{1}H NMR (500.13 MHz, $CDCl_3$, 297 K). δ 0.00 (d, *J* = 3.6 Hz, 6 H, Si(CH_3)$_2$), 0.70 – 0.75 (m, 2 H, CH_2), 1.35 – 1.45 (m, 2 H, CH_2), 2.20 – 2.29 (m, Überlagerung der Ar(CH_3) Signale von Mes_2PH und dem Produkt), 2.46 – 2.51 (m, 2 H, CH_2), 3.77 – 3.83 (m, 1 H, Si*H*), 6.74 – 6.76 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -4.5 (Si(*C*H$_3$)$_2$), 16.4 (d, *J* = 13.1 Hz, *C*H$_2$), 22.5 (d, *J* = 22.5 Hz, *C*H$_2$), 31.5 (d, *J* = 14.3 Hz, *C*H$_2$), 20.8 (*p*-*C*H$_3$), 23.1 (d, 3JP-C = 12.8 Hz, *o*-*C*(CH$_3$)), 129.8 (d, $^{3}J_{P\text{-}C}$ = 3.2 Hz, *m*-*C*H), 133.4 (d, $^{1}J_{P\text{-}C}$ = 21.5 Hz, *ipso*-*C*), 137.2 (s, p-*C*H$_3$), 141.9 (d, $^{2}J_{P\text{-}C}$ = 12.6 Hz, *o*-*C*(CH$_3$)); ^{29}Si{^{1}H}NMR (99.31 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -13.8; ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -23.7; IR (ATR, neat): 2117 cm^{-1}

Bis(pentafluorphenyl)phosphoniumion Acetonitriladdukt **117b**·CD_3CN.



In einem Schlenkrohr werden 500 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.54 mmol) 30 Minuten entgast. Anschließend wird 1 mL CD_3CN zugegeben. Mit einer Insulinspritze werden 237 mg des Silans **20b** (0.54 mmol) im Gegenstrom tropfenweise zugefügt. Das Schlenkrohr wird verschlossen und das Gemisch unter langsamer Aufhellung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung NMR spektroskopisch vermessen. ^{1}H NMR (499.87 MHz, CD_3CN, 263 K). δ 0.49 - 0.51 (m, 12 H, CH_3), 1.15 - 1.22 (m, 2 H, CH_2), 1.53 - 1.64 (m, 2 H, CH_2), 2.56 - 2.64 (m, 2 H, CH_2); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, CD_3CN, 263 K). δ -2.8 (*C*H_3), 1.8 (s, NC*C*D_3), 16.4 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 19 Hz, *C*H_2), 20.1 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 27 Hz, *C*H_2), 26.8 (m, *C*H_2), 118.5 (s, N*C*CD_3), 127.4 (C), 129.5 (C), 130.4 (C), 145.3 (C); ^{19}F{^{1}H} NMR (470.35 MHz, CD_3CN, 263 K). -168.3 - -168.1 (m, 8 F), -163.91 - -163.80 (t, $^{3}J_{F\text{-}F}$ = 20 Hz, 4 F), -163.05 - -162.85 (m, 4 F), -153.02 - -152.86 (m, 2 F), -133.94 - -133.74 (m, 8 F), -133.21 - -132.00 (m, 4 F); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, CD_3CN, 263 K). δ 29.6; ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, CD_3CN, 263 K). δ -49.0 (p, $^{3}J_{P\text{-}F}$ = 28 Hz).

Bis(pentafluorphenyl)phosphoniumion **21e**.

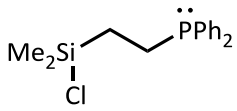


In einem Schlenkrohr werden 500 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.54 mmol) 30 Minuten entgast. Anschließend wird 1 mL C_6D_6 zugegeben. Mit einer Insulinspritze werden 282 mg des Silans **20e** (0.54 mmol) im Gegenstrom tropfenweise zugefügt. Das Schlenkrohr wird verschlossen und das Gemisch unter langsamer Aufhellung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung NMR spektroskopisch vermessen. ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.66 - 0.84 (m, 14 H, (C*H*(CH_3)$_2$)$_2$), 1.14 - 1.24 (m, 2 H, CH_2), 1.75 - 1.90 (m, 2 H, CH_2), 2.46 - 2.55 (m, 2 H, CH_2); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.692 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 7.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 26.7 Hz, *C*H_2), 12.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 8.7 Hz, *C*H), 16.3 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 3.5 Hz, *C*H_3), 17.0 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 2.1 Hz, *C*H_3), 21.0 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 11.0 Hz, *C*H_2),

27.5 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 32.7 Hz, *C*H_2), 128.2 (*C*), 130.0 (*C*), 141.9 (*C*), 142.9 (*C*); $^{19}F\{^{1}H\}$ NMR (470.35 MHz, C_6D_6, 305 K). -167.85 - -167.64 (m, 8 F), -163.65 - -163.40 (m, 4 F), -154.75 - -154.53 (m, 4 F), -136.75 - -136.50 (m, 2 F), -133.10 - -132.60 (m, 8 F), -127.15 - -126.90 (m, 4 F); $^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 50.09 (d, $^{1}J_{Si\text{-}P}$ = 17 Hz); $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ -26.88.

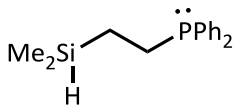
5.2.4 Vierring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen

(2-(Chlordimethylsilyl)ethyl)diphenylphosphan **179a**.



In einem Photoreaktor werden 2.28 g Dimethylvinylchlorsilan **178a** (18.8 mmol) und 3.50 g Diphenylphosphan (18.8 mmol) gemischt und anschließend bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren Lösemittel frei für 5 Stunden bestrahlt (Quecksilber Mitteldruck Lampe, TQ-150, 150 W, 200-280 nm, Abstand: ca. 5 cm). Anschließend wird das resultierende hoch viskose Öl in Benzol aufsuspendiert und die wenigen unlöslichen Bestandteile durch Dekantieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird dann unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird fast quantitativ in Form eines farblosen, hoch viskosen Öls erhalten (5.77 g, > 99%). ^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 0.00 (s, 6 H, Si(CH_3)$_2$), 0.68 – 0.76 (m, 2 H, CH_2), 1.97 – 2.03 (m, 2 H, CH_2), 6.92 – 6.99 (m, 6 H, Ar*H*), 7.29 – 7.41 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (). δ 1.2 (*C*H$_3$), 14.8 (*C*H$_2$), 21.2 (*C*H$_2$), 128.5 (s, *C*H), 128.8 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 6.6 Hz, *C*H), 133.1 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 18.4 Hz, *C*H), 139.0 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 14.9 Hz, *ipso-C*); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 7.73 (d, $^{3}J_{P\text{-}C}$ = 24.0 Hz); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -8.9.

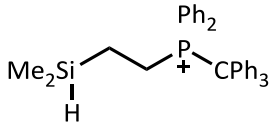
(2-(Dimethylsilyl)ethyl)diphenylphosphane **174a**.



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden 471 mg Lithiumaluminiumhydrid (12.42 mmol) suspendiert. Eine Lösung von 5.77 g des Chlorsilans **179a** (18.82 mmol) in 20 mL Diethylether wird langsam zugetropft und die Mischung anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ether wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 80 mL *n*-Pentan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Filtrat anschließend im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird einer fraktionierenden Destillation unterzogen. Das gewünschte Produkt wird bei 100 °C und $1\cdot10^{-3}$ mbar in Form eines klaren Öls erhalten (1.65 g, 32 %). ^{1}H NMR (500.130 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 0.17 (s, 6 H,

Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.85 - 0.92 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.14 - 2.19 (m, 2 H, C*H*$_2$), 7.09 - 7.16 (m, 6 H, Ar*H*), 7.46 - 7.52 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.758 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 1.20 (*C*H$_3$), 14.8 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 12.0 Hz, *C*H$_2$), 21.2 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 15.0 Hz, *C*H$_2$), 128.5 (*C*H), 128.8 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 6.5 Hz, *C*H), 133.1 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 18.3 Hz, *C*H), 139.0 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 15.0 Hz, *C*); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.362 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 31.4 (d, $^3J_{Si\text{-}P}$ = 24.7 Hz); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.456 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -10.0; HRMS (CI, Isobutan): *m/z* berechnet für $C_{16}H_{21}PSi$ [M+H]$^+$: 273.1223; gefunden: 273.1119; IR (ATR, neat). ῡ[cm^{-1}] 2108.

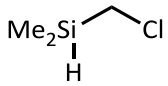
((Dimethylsilyl)ethyl)diphenyl(trityl)phosphan **181a**.



In einem Schlenkrohr werden 400 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.43 mmol) 30 Minuten entgast. Anschließend wird 1 mL C_6D_6 zugegeben. Mit einer Insulinspritze werden 118 mg des Silans **174a** (0.43 mmol) im Gegenstrom tropfenweise zugegeben. Das Schlenkrohr wird verschlossen und das Gemisch unter langsamer Aufhellung der polaren Phase 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird diese Phase NMR spektroskopisch vermessen. ^{1}H NMR (500.13 MHz, 298 K, C_7D_8). δ -0.06 (6 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 3.7 Hz, Si(C*H*$_3$)$_2$), 0.40 – 0.49 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.91 – 3.00 (m, 2 H, C*H*$_2$), 3.82 – 3.88 (m, 1 H, Si*H*), 6.77 – 6.83 (4 H, Ar*H*), 6.97 – 7.13 (br m, 18 H, Ar*H*), 7.22 – 7.28 (m, 3 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, 298 K, C_7D_8). δ -5.7 (s, *C*H$_3$), 8.5 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 9.5 Hz, *C*H$_2$), 20.6 (d, $^1J_{P\text{-}C}$ = 37.0 Hz, *C*H$_2$), 67.2 ($^1J_{P\text{-}C}$ = 35.7 Hz, P*C*Ph$_3$), 118.3 ($^1J_{C\text{-}P}$ = 73.3 Hz, *ipso-C*), 129.3 (s, Ar*C*H), 129.9 (d, 11.7 Hz, *C*H), 130.1 (s, Ar*C*H), 131.6 (d, 5.3 Hz, Ar*C*H), 134.7 (d, 7.2 Hz, Ar*C*H), 135.2 (d, 3.1 Hz, Ar*C*H) ; ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, 298 K, C_7D_8). δ -14.8 (d, $^3J_{Si\text{-}P}$ = 23.6 Hz); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.46 MHz, 298 K, C_7D_8). δ 38.3 (s).

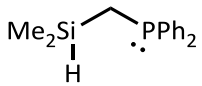
5.2.5 Dreiring Oniumionen und die zugehörigen Vorstufen

Chlormethyldimethylsilan **186**.



Das Silan wurde nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.[119]
In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden in 60 mL Diethylether 1.52 g Lithiumaluminiumhydrid (40 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wird eine Lösung von 8.58 g des Chlorsilans **185** (60 mmol) in 20 mL Diethylether langsam zugetropft. Das Gemisch wird zunächst eine Stunde bei 0 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird vorsichtig mit 50 mL einer 1 M Salzsäure hydrolysiert. Dann wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Trocknen im Hochvakuum bleibt das gewünschte Produkt in hoher Reinheit zurück (2.38 g, 37 %). ^{1}H NMR (500.13 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ 0.14 – 0.19 (m, 6 H, CH_3), 2.79 – 2.82 (m, 2 H, CH_2), 3.97 – 4.04 (m, 1 H, Si*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.76 MHz, $CDCl_3$, 298 K). δ -5.9 (*C*H_3), 28.9 (*C*H_2); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.36, $CDCl_3$, 298 K). δ -12.7.

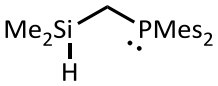
Diphenyl(methyl(dimethylsilyl))phosphan **187a**.



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden in 60 mL THF 3.43 g Diphenylphosphan (18.4 mmol) vorgelegt. Bei -80 °C werden 11.5 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (18.4 mmol) mit einer Spritze zugetropft. Das Gemisch wird unter immer stärker werdender Rotfärbung drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Die tiefrote Lösung wird nun auf -40 °C gekühlt und es wird eine Lösung von 2.00 g des Silans **186** (18.4 mmol) in 10 mL THF unter Entfärbung zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und durch 100

mL *n*-Pentan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und der Filterrückstand zweimal mit je 50 mL *n*-Pentan nachgewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wird unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen Öls erhalten (3.95 g, 83 %). ^{1}H NMR (499.870 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.02 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3.8 Hz, 6 H, (C*H*$_3$)$_2$), 1.26 - 1.27 (m, 2 H, C*H*$_2$), 4.17 (nonett, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3.7 Hz, Si*H*), 7.06 - 7.15 (m, 6 H, Ar*H*), 7.46 - 7.51 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.693 MHz, C_6D_6, 305 K). δ -4.5 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 5.3 Hz, *C*H$_3$), 11.3 (d, $^{1}J_{C\text{-}P}$ = 29.7 Hz, *C*H$_2$), 131.5 (d, $^{2}J_{C\text{-}P}$ = 20 Hz, *o*-*C*H), 132.9 (d, $^{3}J_{C\text{-}P}$ = 16.9 Hz, *m*-*C*H), 140.2 (d, $^{4}J_{C\text{-}P}$ = 15.4 Hz, *p*-*C*H); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.310 MHz, C_6D_6, 305 K). δ -15.4; ^{31}P{^{1}H} NMR (202.348 MHz, C_6D_6, 305 K). δ -25.9; IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2128 (m, Si-H); MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel. Intensität in %): 258 (20), 200 (38), 183 (37), 135 (67), 78 (100); HRMS (CI, Isobutan): *m*/*z* berechnet für $C_{15}H_{20}PSi$ [M+H]$^{+}$: 259.1077; gefunden: 259.1072.

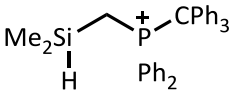
Dimesityl(methyl(Dimethylsilyl))phosphan **187b**.



In einem 100 mL Einhals Schlenkkolben werden in 20 mL THF 204 mg frisch geraspelte Lithiumspäne (29.44 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wird eine Lösung von 2.99 g des Dimesitylchlorphosphans **229b** (9.81 mmol) in 10 mL THF mit einer Spritze zugegeben. Das zunächst farblose Gemisch wird erst 1 Stunde bei 0 °C und anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich über gelb und orange nach rot verfärbt. Die Lösung wird anschließend mittels eines PTFE Schlauchs in eine zweite, identische Apparatur überführt. Mit einer Spritze wird eine Lösung von 1.07 g des Silans **186** (9.81 mmol) langsam bei 0 °C unter Entfärbung zugegeben. Anschließend wird die resultierende Suspension über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und durch 50 mL *n*-Pentan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt. Eine fraktionierende Destillation des laut NMR Spektren reinen, aber sehr trüben, öligen Produkts bei 55 °C und 1·10^{-3} mbar lieferte ein klares, sehr viskoses Öl (2.75 g, 82 %). ^{1}H NMR (500.130 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 0.02 (d, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 3.7 Hz, 6 H, Si(C*H*$_3$)$_2$), 1.89 - 1.93 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.12 (s, 6 H, *p*-C*H*$_3$), 2.46 (s, 12 H, *o*-C*H*$_3$), 4.11 (m, 1 H, Si*H*), 6.72 - 6.75 (m, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.758 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -3.04

(CH_3), 13.8 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 32.3 Hz, CH_2), 20.8 (CH_3), 23.3 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 13.9 Hz, CH_3), 130.5 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 3.0 Hz, *C*H), 135.1 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 23.9 Hz, *C*), 137.4 (*C*), 142.1 (d, $^2J_{C\text{-}P}$ = 13.9 Hz, *C*); $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.362 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -15.4 (d, $^2J_{Si\text{-}P}$ = 19.4 Hz); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.456 MHz, C_6D_6, 298 K). δ -28.7; IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 2127 (m, Si-H); MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel. Intensität in %): 342 (9), 327 (100), 269 (30), 238 (5), 177 (8), 133 (7); HRMS (CI, Isobutan): *m*/*z* berechnet für $C_{21}H_{31}PSi$ $[M]^+$: 342.1935; gefunden: 342.1933.

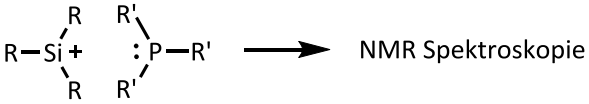
<u>((Dimethylsilyl)methyl)diphenyl(trityl)phosphan **188a**.</u>



In einem Schlenkrohr werden 500 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.54 mmol) 30 Minuten entgast. Anschließend wird 1 mL C_6D_6 zugegeben. Mit einer Insulinspritze werden 140 mg des Silans **187a** (0.54 mmol) im Gegenstrom tropfenweise zugegeben. Das Schlenkrohr wird verschlossen und das Gemisch unter langsamer Aufhellung der polaren Phase 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird diese Phase NMR spektroskopisch vermessen. ^1H NMR (499.87 MHz, 305 K, C_6D_6). δ -0.27 (d, $^3J_{H\text{-}H}$ = 3.6 Hz, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 2.12 – 2.22 (m, 2 H, CH_2), 3.50 – 3.59 (m, 1 H, Si*H*), 6.75 – 6.82 (m, 4 H, Ar*H*), 7.00 – 7.09 (m, 7 H, Ar*H*), 7.09 – 7.17 (m, 7 H, Ar*H*), 7.21 – 7.31 (m, 7 H, Ar*H*); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.69 MHz, 305 K, C_6D_6). δ -3.6 (d, $^3J_{C\text{-}P}$ = 3.4 Hz, $Si(CH_3)_2$), 8.8 (d, $^1J_{P\text{-}C}$ = 37.3 Hz, CH_2), 67.3 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 39.3 Hz, $PCPh_3$), 119.7 (d, $^1J_{C\text{-}P}$ = 76.8 Hz, *ipso*-Ar*C*), 129.2 (s, Ar*C*), 129.7 (d, 12.6 Hz, Ar*C*), 129.9 (s, Ar*C*), 131.6 (d, 6.2 Hz, Ar*C*), 134.0 (d, 7.3 Hz, Ar*C*), 135.1 (d, 2.1 Hz, Ar*C*); $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.31 MHz, 305 K, C_6D_6). δ -12.6 (d, $^2J_{Si\text{-}P}$ = 9.0 Hz); $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.35 MHz, 305 K, C_6D_6).δ 31.6 (s).

5.2.6 Untersuchungen zur Stabilität intermolekularer Silyliumion / Phosphan Paare

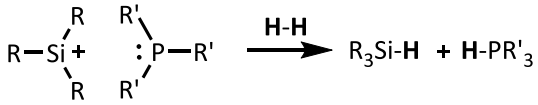
Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84**



In einem Schlenkrohr werden 400 mg $[Ph_3C][B(C6F5)4]$ (0.43 mmol) zusammen mit 1.8 Äquivalenten des entsprechenden Methyldiarylsilans **11** (0.77 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Anschließend werden ca. 4 mL Benzol zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellt sich die untere, polare Phase von dunkel braun nach hell braun auf. Die obere, unpolare Phase wird abgenommen und die untere, polare Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Anschließend wird das Kation **6** im Vakuum getrocknet und es werden ca. 0.5 mL C_6D_6 zugegeben. Zu dieser Mischung wird mittels PTFE Schlauch eine Lösung des jeweiligen Phosphans **84** in 0.5 mL C_6D_6 überführt. Das resultierende Gemisch wird ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt NMR spektroskopisch vermessen.

5.2.7 Untersuchungen zur Reaktivität von Silyliumion / Phosphan Paaren

Allgemeine Vorschrift zur Begasung der Silyliumion / Phosphan **6**/**84** Paare mit Wasserstoff



In einem Schlenkrohr werden 400 mg $[Ph_3C][B(C6F5)4]$ (0.43 mmol) zusammen mit 1.8 Äquivalenten des entsprechenden Methyldiarylsilans **11** (0.77 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Anschließend werden ca. 4 mL Benzol zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellt sich die untere, polare Phase von dunkel braun nach hell braun auf. Die obere, unpolare Phase wird abgenommen und die untere, polare Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Anschließend wird das Kation **6** im Vakuum getrocknet und es werden ca. 0.5 mL C_6D_6 zugegeben. Zu dieser Mischung wird mittels PTFE Schlauch eine Lösung des jeweiligen Phosphans **84** in 0.5 mL C_6D_6 überführt. Das resultierende Gemisch wird sofort mit Wasserstoff (5.0) begast und dabei das Schlenkrohr intensiv gespült, um Reste von Argon auszutreiben. Dann wird das Schlenkrohr verschlossen und das darin enthaltene Gemisch ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt NMR spektroskopisch vermessen.

Charakterisierung der Silane **5a**, **5b** und **5c**.

$(Me_5C_6)_3SiH$ **5b**

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.08 (s, 18 H, C*H*$_3$), 2.14 (s, 9 H, C*H*$_3$), 2.51 (s, 18 H, C*H*$_3$), 6.23 (s, 1JSi−H= 195 Hz, 1 H, Si*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 15.3 (*C*H$_3$), 15.7 (*C*H$_3$), 20.5 (*C*H$_3$), 128.5 (*C*$_q$), 131.5 (*C*$_q$), 134.9 (*C*$_q$), 138.5 (*C*$_q$); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −38.9.

$(Dur)_3SiH$ **5c**

^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 30 5 K). δ 2.11 (s, 18 H, *m*-C*H*$_3$), 2.38 (s, 18 H, *o*-C*H*$_3$), 6.23 (s, 1 H, Si*H*), 7.02 (s, 3 H, *p*-C*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 19.8 (br s,

*C*H$_3$), 20.0 (s, *C*H$_3$), 133.2 (s, *C*H), 133.6 (s, *C*), 140.0 (s, *C*), 137.3 (s, *C*), 140.0 (s, *C*); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.32 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −40.1.

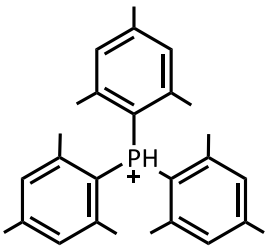
$(Mes)_3SiH$ **5a**

^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 2.16 (s, 9 H, *p*-C*H*$_3$), 2.35 (s, 18 H, *o*-C*H*$_3$), 6.15 (s, 1 H, Si*H*), 6.79 (s, 6 H, *m*-C*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 20.6 (s, *C*H$_3$), 23.2 (s, *C*H$_3$), 129.1 (s, *m*-*C*H), 131.1 (s, *C*), 138.7 (s, *C*), 144.4 (s, *C*); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.37 MHz, C_6D_6, 298 K). δ −44.0.

Charakterisierung der Phosphoniumionen **191**.

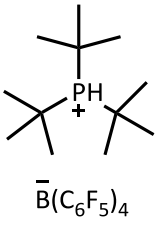
Die Signale des Anions $B(C_6F_5)_4^-$ sind der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt.

Trimesitylphosphonium Borat **191d**[$B(C_6F_5)_4$].



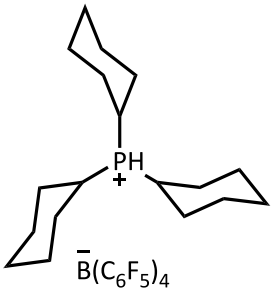
^{1}H NMR (499.87 MHz; C_6D_6, 305 K). δ 2.00 (s, 9 H, C*H*$_3$), 2.27 (s, 9 H, C*H*$_3$), 2.37 (s, 9 H, C*H*$_3$), 6.83 (d, $^4J_{P-H}$ = 18 Hz, 6 H, *m*-Ar*H*), 7.91 (d, $^1J_{P-H}$ = 478 Hz, 1 H, P*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 20.9 (*o*-*C*H$_3$), 21.2 (*p*-*C*H$_3$), 21.8 (*o*-*C*H$_3$), 111.2 (d, $^1J_{C-P}$ = 83 Hz, *ipso*-*C*), 111.3 (d, $^1J_{C-P}$ = 83 Hz, *ipso*-*C*'), 131.8 (d, $^3J_{C-P}$ =12 Hz, *m*-*C*H), 133.2 (d, $^3J_{C-P}$ = 12 Hz, *m*-*C*H), 142.5 (d, $^2J_{C-P}$ = 10 Hz, *o*-*C*), 144.0 (d, $^2J_{C-P}$ = 10 Hz, *o*-*C*), 147.3 (d, $^4J_{C-P}$ = 3 Hz, *p*-*C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.454 MHz, C_6D_6, 298 K). δ −27.2 (s).

Tri-*t*-butylphosphonium Borat **191c**[$B(C_6F_5)_4$].



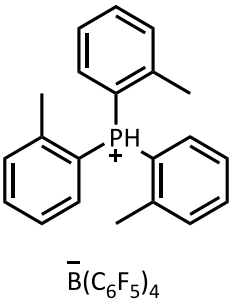
^{1}H NMR (500.13 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 0.81 (d, $^{3}J_{P-H}$ = 15.7 Hz, C*H*$_3$), 3.69 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 430.2 Hz, P*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.77 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 29.0 (s, *C*H$_3$), 36.6 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 26.7 Hz, *C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.47 MHz, C_6D_6, 298 K). δ 60.0 (s).

Tricyclohexylphosphonium Borat **191h**[$B(C_6F_5)_4$].



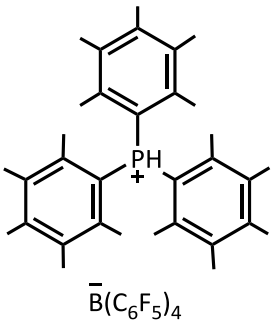
^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 1.2−1.4 (m, 8 H), 1.41−1.55 (m, 5 H), 1.77−1.84 (m, 3 H), 1.86−1.94 (m, 9 H), 2.10−2.16 (m, 4 H), 2.20−2.27 (m, 2 H), 2.30−2.41 (m, 2 H), 4.89 (dm, $^{1}J_{P-H}$ = 441.6 Hz, 1 H, P*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 24.7 (s, *C*H$_2$), 25.9 (d, 12.9 Hz, *C*H$_2$), 28.1 (d, 3.3 Hz, *C*H$_2$), 28.4 (s, *C*H); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 34.2 (s).

Tri-*o*-tolylphosphonium Borat **191g**[$B(C_6F_5)_4$].



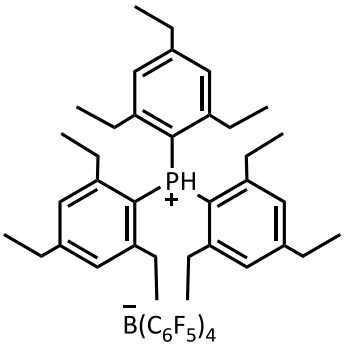
^{1}H NMR (499.87 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 2.38 (s, 9 H, *o*-C*H*$_3$), 7.07−7.16 (m, 3 H, C*H*), 7.39−7.48 (m, 3 H, C*H*), 7.52−7.59 (m, 3 H, C*H*), 7.73−7.80 (m, 3 H, C*H*), 8.36 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 481 Hz, 1 H, P*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.69 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ 20.5 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 8.6 Hz, *o*-*C*H$_3$), 111.4 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 90.1 Hz, *ipso*-*C*), 128.5 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 13.9 Hz, *C*H), 133.2 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 10.8 Hz, *C*H), 134.4 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 12.9 Hz, *C*H), 136.8 (s, *p*-*C*H), 143.3 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 9.0 Hz, *C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, $CDCl_3$, 305 K). δ −13.4 (s).

Tris(pentamethylphenyl)phosphonium Borat **191j**[$B(C_6F_5)_4$].



^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 1.80−2.10 (m, 45 H, C*H*$_3$; nicht unterscheidbar), 7.88 (d, $^{1}J_{P-H}$ = 483.7 Hz, P*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 16.3 (Überlagerung von *m*- und *p*-*C*H$_3$), 17.4 (s, CH_3), 117.4 (d, $^{1}J_{C-P}$ = 81.8 Hz, *C*), 128.5 (*C*), 136.8 (d, $^{2}J_{C-P}$ = 11.4 Hz, *C*), 144.0 (d, $^{3}J_{C-P}$ = 3.2 Hz, *C*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −17.3 (s).

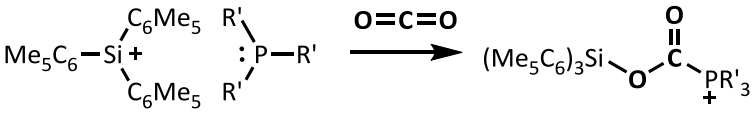
Tris(2,4,6-triethylphenyl)phosphonium Borat **191l**[$B(C_6F_5)_4$].



Aufgrund der hohen Instabilität des Lewis Paares $(Me_5C_6)_3Si^+$ / $P(Et_3H_2C_6)_3$ konnte das Phosphoniumion **191l** nur in Mischung mit vielen anderen, nicht identifizierbaren Produkten erhalten werden. Es wurde daher nur anhand seiner charakteristischen P-*H* (^{1}H NMR) und *P* (^{31}P NMR) Resonanzen identifiziert.

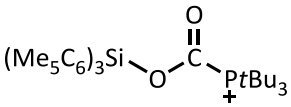
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 8.05 (d, $^{1}J_{P-H}$= 477.4 Hz, 1 H, P*H*); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 298 K). δ −30.54 (s).

Allgemeine Vorschrift zur Begasung der Silyliumion / Phosphan Paare **6**/**84** mit Kohlenstoffdioxid



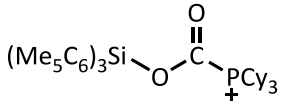
In einem Schlenkrohr werden 400 mg [Ph_3C][B(C6F5)4] (0.43 mmol) zusammen mit 264 mg des Methylbis(pentamethylphenyl)silans **11b** (0.77 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Anschließend werden ca. 4 mL Benzol zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellt sich die untere, polare Phase von dunkel braun nach hell braun auf. Die obere, unpolare Phase wird abgenommen und die untere, polare Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Anschließend wird das Kation **6b** im Vakuum getrocknet und es werden ca. 0.5 mL C_6D_6 zugegeben. Zu dieser Mischung wird mittels PTFE Schlauch eine Lösung des jeweiligen Phosphans **84c** oder **84h** (0.43 mmol) in 0.5 mL C_6D_6 überführt. Das resultierende Gemisch wird sofort mit CO_2 begast und dabei das Schlenkrohr intensiv gespült, um Reste von Argon auszutreiben. Dann wird das Schlenkrohr verschlossen und das darin enthaltene Gemisch ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die polare die Phase NMR spektroskopisch vermessen.

Charakterisierung des silylierten Phosphanylesters **197c**.



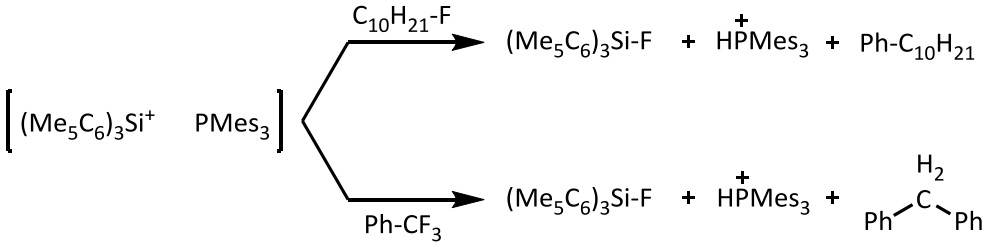
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 1.02 (d, $^3J_{P-H}$ = 15.0 Hz, 27 H, C(CH_3)$_3$), 2.06 (s, 18 H, *m*-CH_3), 2.12 (s, 9 H, *p*-CH_3), 2.25 (s, 18 H, *o*-CH_3); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 15.7 (s, *C*H$_3$), 16.3 (s, *C*H$_3$), 23.2 (s, *C*H$_3$), 28.5 (s, *C*H$_3$), 29.1 (s, *C*H$_3$), 40.9 (d, $^2J_{P-C}$ = 17.2 Hz, CH$_3$), 133.3 (s), 134.1 (s), 138.1 (s), 139.0 (s), 159.0 (d, $^1J_{P-C}$ = 88.2 Hz, P*C*=O); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −0.28 (s); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 56.43 (s); IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$(cm^{-1}): 1712 (C=O).

Charakterisierung des silylierten Phosphanylesters **197h**.



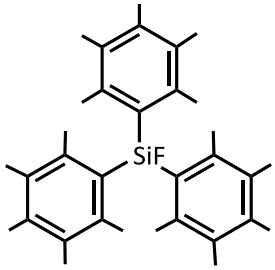
^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.87 − 0.90 (m, C*H*/C*H*$_2$, 6 H), 0.93 − 0.99 (m, C*H*/C*H*$_2$, 6 H), 1.17 − 1.22 (m, C*H*/C*H*$_2$, 4 H), 1.48 − 1.58 (m, C*H*/C*H*$_2$, 17 H), 2.06 (s, 18 H, *m*-C*H*$_3$), 2.13 (s, 9 H, *p*-C*H*$_3$), 2.22 (s, 18 H, *o*-C*H*$_3$); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 15.7 (s, *C*H$_3$), 16.3 (s, *C*H$_3$), 23.0 (s, *C*H$_3$), 24.5 (s, *C*H$_2$), 25.9 (d, 12 Hz, *C*H$_2$), 26.0 (d, 3.3 Hz, *C*H$_2$), 26.2 (d, 3.5 Hz, *C*H$_2$), 26.3 (d, 3.5 Hz, *C*H$_2$), 27.3 (s, *C*H$_2$), 30.5 (d, 31.5 Hz, *C*H), 133.3 (s), 133.9 (s), 138.1 (s), 138.9 (s), 157.7 (d, $^{1}J_{P-C}$ = 108.9 Hz, P*C*=O); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.32 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −1.84 (s); ^{31}P{^{1}H} NMR (202.35 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 46.57 (s); IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$(cm^{-1}): 1714 (C=O).

Vorgehensweise bei den Versuchen zur C-F Aktivierung



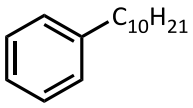
In einem Schlenkrohr werden 400 mg [Ph$_3$C][B(C6F5)4] (0.43 mmol) zusammen mit 264 mg des Methylbis(pentamethylphenyl)silans **11b** (0.77 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Anschließend werden ca. 4 mL Benzol zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellt sich die untere, polare Phase von dunkel braun nach hell braun auf. Die obere, unpolare Phase wird abgenommen und die untere, polare Phase zweimal mit Benzol gewaschen. Anschließend wird das Kation **6b** im Vakuum getrocknet und es werden ca. 0.5 mL C_6D_6 zugegeben. Zu dieser Mischung wird mittels PTFE Schlauch eine Lösung von Trimesitylphosphans **84d** (0.43 mmol) in 0.5 mL C_6D_6 überführt. Das resultierende Gemisch wird sofort mit dem entsprechenden Fluorid, R-F, *n*-DecF (a) oder C_6H_5-CF_3 (b) (0.43 mmol für a bzw. 0.14 mmol für b) versetzt und 30 Minuten gerührt. Anschließend werden beide Phasen getrennt NMR spektroskopisch vermessen. Die obere Phase wird zusätzlich mittels GC/MS Analyse untersucht.

Charakterisierung des Tris(pentamethylphenyl)fluorsilans **205**.



^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.06 (s, 18 H, *m*-C*H*$_3$), 2.13 (s, 9 H, *p*-C*H*$_3$), 2.51 (m, 18 H, *o*-C*H*$_3$); ^{13}C{^{1}H} NMR (125.71 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 16.0 (s, C*H*$_3$), 16.5 (s, C*H*$_3$), 20.4 (s, C*H*$_3$), 129.8 (s), 136.4 (s), 137.0 (d, 13.8 Hz), 137.3 (s), 142.4 (d, 18.2 Hz); ^{19}F{^{1}H} NMR (470.30 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −146.2 (s); ^{29}Si{^{1}H} NMR (99.31 MHz, C_6D_6, 305 K). δ −4.71 (d, $^{1}J_{Si-F}$ = 274.2 Hz).

Charakterisierung der Alkylbenzole **206**.



GC/MS (EI) Analyse [Retentionszeit; Anteil am GC/MS Spektrum]:

Decan-5-ylbenzol [15.36 min; 9%] m/z (%) 55 (3), 65 (2), 77 (4), 91 (100), 105 (12), 115 (3), 147 (11), 161 (7), 218 (4);

Decan-4-ylbenzol [15.50 min; 12%] m/z (%) 55 (4), 65 (2), 77 (4), 91 (100), 105 (8), 119 (4), 133 (17), 175 (4), 218 (4);

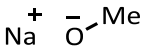
Decan-3-ylbenzol [15.76 min; 23%] m/z (%) 55 (5), 65 (3), 77 (5), 91 (100), 105 (10), 119 (26), 133 (3), 147 (1), 189 (6), 218 (5);

Decan-2-ylbenzol [16.23 min; 40%] m/z (%) 55 (4), 65 (1), 77 (9), 91 (14), 105 (100), 115 (1), 218 (5);

n-Decylbenzol [17.13 min; 16%] m/z (%) 55 (14), 65 (8), 77 (7), 84 (4), 92 (100), 105 (9), 119 (3), 132 (2), 147 (1), 218 (9).

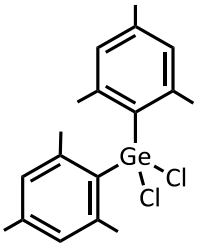
5.2.8 Germyliumion / Phosphan Lewis Paare und deren Vorläuferverbindungen

Natriummethanolat.



In einem 250 mL Zweihalsschlenkkolben mit Rückflusskühler werden 88 mL absolutes Methanol (2180 mmol, getrocknet über Molsieb 3 Å) vorgelegt. Es werden dann vorsichtig 5.02 g Natrium (218 mmol) in kleinen Portionen zugegeben, nachdem die jeweils vorige komplett abreagiert war. Das Gemisch wird nach vollständiger Zugabe 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wird das überschüssige Methanol vorsichtig unter vermindertem Druck entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen, staubigen Feststoffs erhalten (11.7 g, > 98 %).

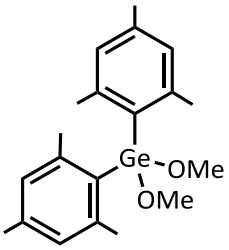
Dimesityldichlorgerman **214a**.



In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinlass und Tropftrichter werden 4.46 g Magnesiumspäne (184 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 33.23 g Brommesitylen (167 mmol) in 200 mL THF wird unter einsetzendem Sieden langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Grignard Reagenz wird anschließend in den Tropftrichter einer zweiten, identisch ausgestatteten Apparatur (nur mit 1000 mL Dreihalskolben) überführt. Das Reagenz wird dann bei 0 °C zu einer Lösung von 17.90 g Germaniumtetrachlorid (84 mmol) in 100 mL THF getropft. Die zunächst leicht bräunliche Lösung wird 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich langsam entfärbt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 300 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen bis leicht rosa Feststoffs erhalten (12.3 g, 39 %). Die Charakterisierung erfolgte über Vergleich der ^{1}H NMR spektroskopischen Daten mit denen der Literatur entnommenen.[159] Die GC/MS

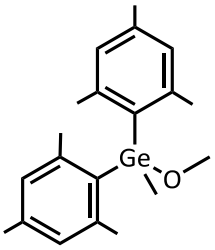
Spektren legen nahe, dass die Verbindungen Mes_2GeXX' in folgenden Verhältnissen entstanden ist: Mes_2GeCl_2 (69 %), $Mes_2GeClBr$ (20 %), Mes_2Br_2 (18 %). ^{1}H NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$, 295 K). δ 2.28 (s, 6 H, *p*-CH_3), 2.49 (s, 12 H, *o*-CH_3), 6.87 (s, 4 H, Ar*H*).

Dimesityl(dimethoxy)german **215a**.



In einem 250 mL Schlenkzweihalskolben werden 5.00 g des Dihalogermans **214a** (13.09 mmol) und 1.77 g Natriummethanolat (32.73 mmol) vorgelegt. Dann werden 100 mL trockenes THF mittels eines PTFE Schlauchs zugegeben. Die farblose Suspension wird unter leichter einsetzender Wärmeentwicklung 3 Stunden gerührt. Das THF wird dann unter vermindertem Druck entfernt und durch 150 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es wird zunächst ein trübes Öl erhalten, welches sich bei Lagerung über Nacht zu einem farblosen, kristallinen Feststoff verfestigt. Das gewünschte Produkt wird nach Trocknen im Hochvakuum über eine Stunde erhalten (4.36 g, 89 %). Die Identifikation erfolgte über Abgleich der ^{1}H NMR Daten mit den aus der Literatur entnommenen.[160] ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.11 (s, 6 H, *p*-CH_3), 2.64 (s, 12 H, *o*-CH_3), 3.62 (s, 6 H, Ge(OCH_3)$_2$), 6.76 (s, 4 H, Ar*H*).

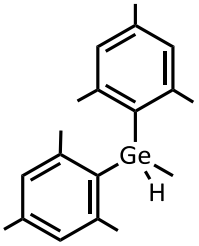
Dimesitylmethyl(methoxy)german **216a**.



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 4.01 g Dimesityl(dimethoxy)german **215a** (10.76 mmol) in 40 mL Diethylether vorgelegt. Bei -90 °C werden 6.72 mL einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (10.76 mmol) mit einer Spritze langsam zugegeben. Bei -80 °C wird das Gemisch eine Stunde gerührt, wobei sich schnell eine

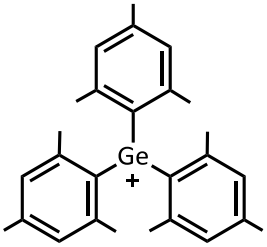
Trübung einstellt und sich dann das Gemisch blau verfärbt. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 80 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte (P 4) filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und das gewünschte Produkt in Form eines weißen, trüben Öls erhalten (quantitativ). ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.94 (s, 3 H, GeCH_3), 2.14 (s, 6 H, *p*-CH_3), 2.47 (s, 12 H, *o*-CH_3), 3.47 (s, 3 H, Ge(OCH_3)), 6.76 (s, 4 H, Ar*H*).

Dimesitylmethylgerman **12a**.



In einem 250 mL Zweihalsschlenkkolben mit Rückflusskühler werden 3.85 g Dimesitylmethyl(methoxy)german **216a** (10.76 mmol) in 50 mL Diethylether vorgelegt und mit 817 mg Lithiumaluminiumhydrid (21.52 mmol) versetzt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann werden 100 mL halbkonzentrierte Salzsäure vorsichtig zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten (2.92 g, 83 %). Die NMR spektroskopischen Daten wurden mit den aus der Literatur bekannten verglichen.[17] ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.80 (s, 3 H, GeCH_3), 2.16 (s, 6 H, *p*-CH_3), 2.36 (s, 12 H, *o*-CH_3), 5.57 (s, 1 H, Ge*H*), 6.76 (s, 4 H, Ar*H*).

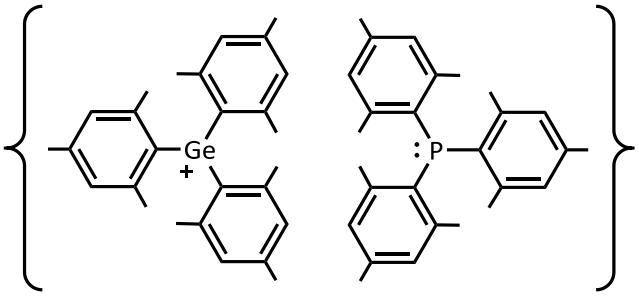
Trimesitylgermylium Borat **10a**[B(C_6F_5)$_4$].



[$\bar{B}$(C_6F_5)$_4$]

In einem Schlenkrohr werden 380 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.41 mmol) und 216 mg des Dimesitylmethylgermans **12a** (0.66 mmol) 30 Minuten entgast. Dann werden 4 mL Benzol zugegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die obere Phase abgenommen. Die untere, polare Phase wird zweimal mit je 4 mL Benzol gewaschen. Dann wird das Kation im Vakuum getrocknet und es werden 1 mL C_6D_6 zugegeben. Die untere, polare Phase wird NMR spektroskopisch vermessen. ^{1}H (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 1.99 (s, 18 H, *o*-CH_3), 2.08 (s, 9 H, *p*-CH_3), 6.63 (s, 6 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} (125.69 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 21.2 (*p*-*C*H_3), 23.0 (*o*-*C*H_3), 130.6 (*C*H), 139.7 (*C*), 141.9 (*C*), 148.7 (*C*).

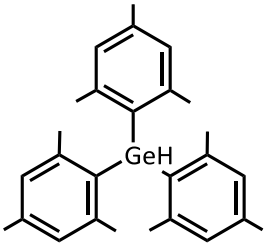
Germyliumion **10a** / Phosphan **84d** Paar.



[$\bar{B}$(C_6F_5)$_4$]

Das Germyliumion **10a** wird wie oben beschrieben in C_6D_6 synthetisiert. Eine Lösung des Phosphans **84d** in 0.5 mL C_6D_6 wird über einen PTFE Schlauch zugegeben und das resultierende Gemisch 30 Minuten gerührt und die Phasen getrennt im NMR Spektrometer vermessen.

Trimesitylgerman **217a**.

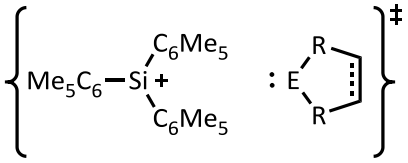


Das Germyliumion / Phosphan **10a**/**84d** Paar wird wie oben beschrieben hergestellt und sofort nach Zusammengabe mit Wasserstoff begast. Das Schlenkrohr wird gespült, um Reste von Argon auszutreiben. Dann wird das Schlenkrohr verschlossen und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die obere, unpolare Phase enthält hauptsächlich das German **217a**, die untere, polare Phase das Phosphonium Borat Salz **191d**[$B(C_6F_5)_4$], welches bereits weiter oben charakterisiert wurde. Die unpolare Phase wird im Vakuum getrocknet, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und über eine kurze SiO_2 Säule gegeben. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das gewünschte Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten. Die NMR spektroskopischen Daten von **217a** wurden mit den aus der Literatur entnommenen verglichen.[161] ^{1}H NMR (499.87 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 2.15 (s, 9 H, *p*-C*H*$_3$), 2.35 (s, 18 H, *o*-C*H*$_3$), 6.21 (s, 1 H, Ge*H*), 6.79 (s, 6 H, Ar*H*); IR (ATR, neat). $\tilde{\nu}$(cm^{-1}): 2052 (Ge-H).

5.2.9 Untersuchungen zur Reaktivität von Silyliumion / Tetrylen Paaren

Die eingesetzten Tetrylene **53a**, **218a** und **220** waren im Arbeitskreis vorhanden und wurden ohne weitere Reinigung oder Charakterisierung eingesetzt.

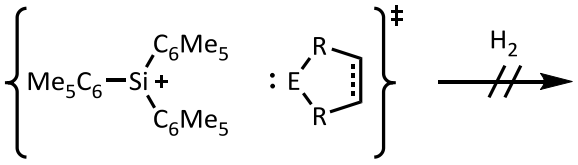
Allgemeine Vorschrift zur Erzeugung der Silylium / Tetrylen Paare **6b**/**53a** oder **218a** oder **220**.



E = C, Si
R = N(Dipp), $C(SiMe_3)_2$

In einem Schlenkrohr werden 400 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.43 mmol) zusammen mit 264 mg des Silans **11b** (0.78 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Dann werden 4 mL Benzol zugegeben und das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird den Phasen erlaubt, zu separieren und die untere, polare Phase wird zweimal mit je 4 mL Benzol gewaschen. Das Silylkation wird im Vakuum getrocknet und anschließend in 0.5 mL C_6D_6 aufgenommen. In einem zweiten Schlenkrohr werden 0.43 mmol des Tetrylens vorgelegt und in 0.5 mL C_6D_6 gelöst (Im Falle des Silylens **220** geschieht dies bei -20 °C). Diese Lösung wird über einen PTFE Schlauch zur Lösung des Silyliumions **6b** gegeben und das resultierende Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die beiden Phasen getrennt NMR spektroskopisch vermessen.

Allgemeine Vorschrift zur Begasung der Silyliumion / Tetrylen Paare **6b**/**53a** oder **218a** oder **220** mit Wasserstoff.

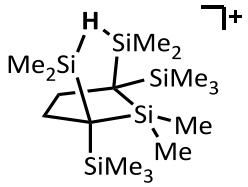


E = C, Si

R = N(Dipp), $C(SiMe_3)_2$

Die Silyliumion / Tetrylen Paare **6b**/**53a** oder **218a** oder **220** werden wie oben beschrieben hergestellt und sofort nach Zusammengabe mit 0.1 MPa H_2 begast. Das Schlenkrohr wird verschlossen und 2 Stunden bei Raumtemperatur unter gelegentlicher Erneuerung der H_2 Atmosphäre gerührt. Die beiden Phasen werden dann getrennt NMR spektroskopisch vermessen.

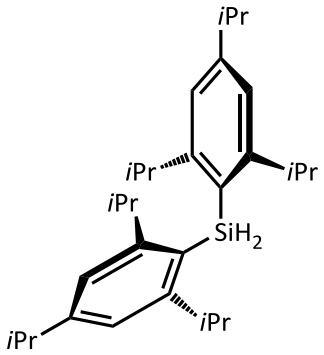
H verbrücktes Silylkation **221**.



Die Verbindung wurde anhand ihrer Signale im ^{29}Si NMR Spektrum aus einem komplizierten Gemisch mehrerer Verbindungen identifiziert. Die Identität der Verbindung wurde in unserem Arbeitskreis durch eine Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.[155] Im Folgenden sind deshalb lediglich die betreffenden Signale im ^{29}Si NMR Spektrum aufgeführt. $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (99.32 MHz, C_6D_6, 305 K). δ 0.6 (s, 2 Si), 23.2 (s, 1 Si), 82.3 (s, 2 Si).

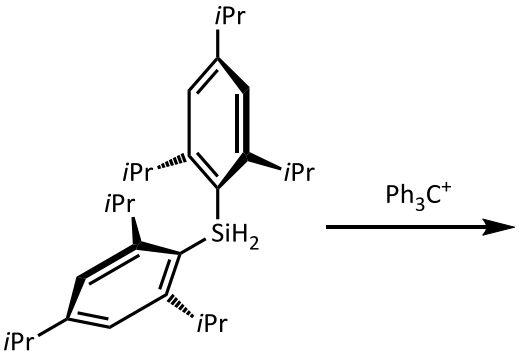
5.2.10 Untersuchungen zur Wasserstoffaktivierung an Silylkationen

Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)silan **224a**.



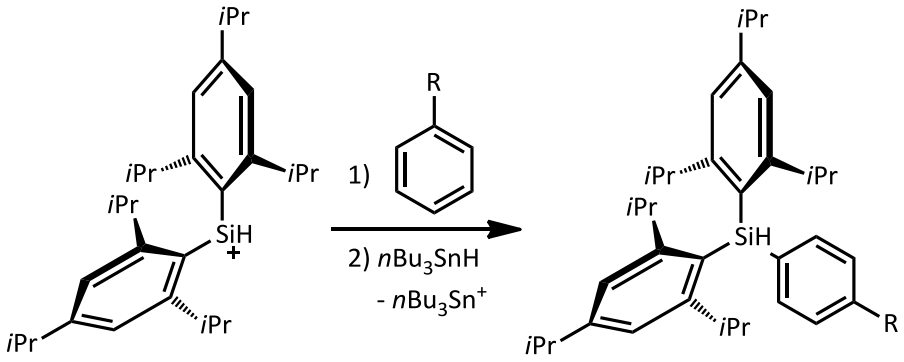
In einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinlass werden 309 mg Magnesiumspäne (12.7 mmol) vorgelegt. Eine Lösung von 3.00 g 1-Brom(2,4,6-tri*iso*propyl)benzol (10.6 mmol) in 25 mL THF wird unter einsetzendem Sieden zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird 78 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird für 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Grignard Reagenz wird von den Magnesiumspänen abgetrennt und bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 535 mg Dichlorsilan (5.3 mmol) in Toluol getropft. Das resultierende Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch 50 mL *n*-Hexan ersetzt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Eluat wird erneut im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und anschließend werden Reste von 1,3,5-Tri*iso*propylbenzol destillativ entfernt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines farblosen, viskosen Öls erhalten (1.83 g, 79 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 499.87 MHz, 305 K). δ 1.10 (d, 24 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.8 Hz, *o*-(CH(CH_3)$_2$)), 1.24 (d, 12 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.9 Hz, *p*-(CH(CH_3)$_2$)), 2.80 – 2.94 (m, 2 H, *p*-(C*H*(CH$_3$)$_2$)), 3.36 (sept., 4 H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6.7 Hz, *o*-(C*H*(CH$_3$)$_2$)), 5.16 (s, 2 H, SiH_2), 6.98 (s, 4 H, Ar*H*); ^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 125.69 MHz, 305 K). δ 24.28 (*C*H$_3$), 24.47 (*C*H3), 34.15 (*C*H), 34.48 (*C*H), 121.11 (*C*H), 127.66 (*C*), 150.49 (*C*), 155.33 (*C*); ^{29}Si{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 99.31 MHz, 305 K). δ -65.93 (s); HRMS (CI, Isobutan): *m*/*z* berechnet für $C_{30}H_{48}Si$+K: 475.3162; gefunden 475.3159.

Allgemeine Vorschrift zur Ionisierung des Silans **224a**.



In einem Schlenkrohr werden 400 mg $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ (0.43 mmol) sowie 189 mg des Silans **224a** (0.43 mmol) vorgelegt und 30 Minuten entgast. Anschließend wird das entsprechende Lösungsmittel (C_6D_6 oder C_7D_8) zugegeben und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Den Phasen wird erlaubt sich zu trennen und sie werden separat NMR spektroskopisch vermessen.

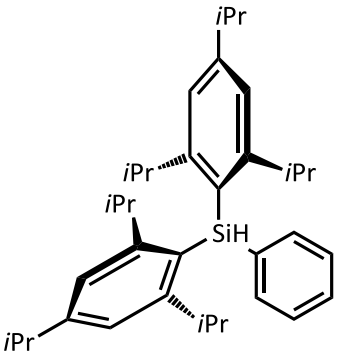
Allgemeine Vorschrift zur Abfangreaktion mit Tri-*n*-butylzinnhydrid.



R = H (**Ph**), Me (**Tol**)

Zu den oben beschriebenen Mischungen werden bei Raumtemperatur 125 mg Tri-*n*-butylzinnhydrid (0.43 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die unpolaren Phasen der Gemische werden anschließend NMR spektroskopisch sowie mittels GC/MS vermessen.

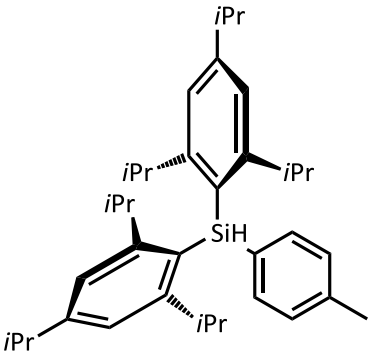
Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)phenylsilan **228a(Ph)**.



Die Verbindung konnte nicht isoliert werden. Ihre Charakterisierung erfolgte deshalb lediglich anhand des GC/MS.

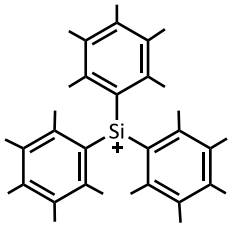
GC/MS (EI, 70eV). 25.75 Minuten [m/z (%)]: 313 (16), 298 (6), 270 (17), 230 (100), 215 (20), 202 (12), 189 (20), 187 (35), 173 (9), 161 (11), 145 (19), 131 (7), 126 (6), 110 (5), 105 (6), 91 (7), 77 (1), 73 (7), 59 (8).

Bis(2,4,6-tri*iso*propylphenyl)*p*-tolylsilan **228a(Tol)**.

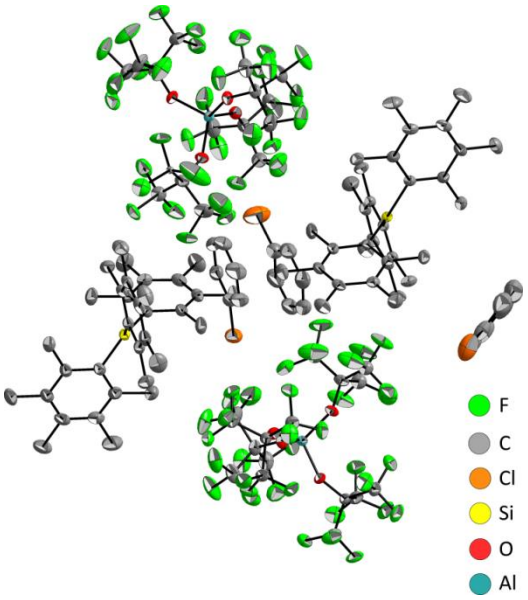


GC/MS (EI, 70eV). 27.02 Minuten [m/z (%)]: 481 (1), 375 (4), 327 (1), 281 (5), 249 (35), 235 (9), 207 (100), 191 (11), 177 (7), 163 (6), 149 (5), 133 (13), 119 (3), 104 (2), 96 (15), 91 (3), 77 (8), 73 (11), 69 (11), 55 (5).

5.3 Kristallographischer Anhang

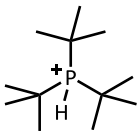


$[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ **6b**$[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

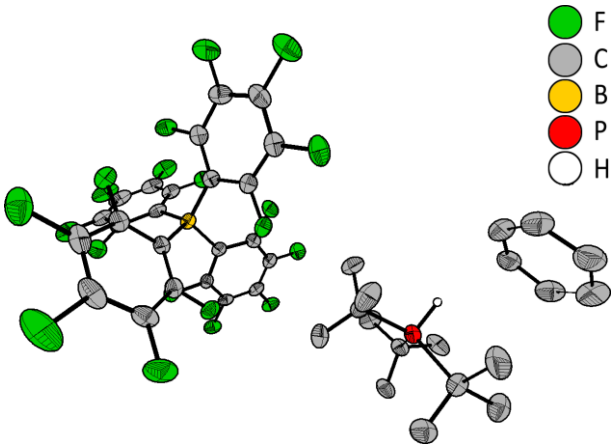


Empirical formula	$C_{58}H_{52.50}AlCl_{1.50}F_{36}O_4Si$	
Formula weight	1605.74	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 17.6113(8) Å	α = 104.0205(12)°.
	b = 19.1186(8) Å	β = 94.3920(13)°.
	c = 20.0771(9) Å	γ = 94.9239(13)°.
Volume	6501.2(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.641 Mg/m^3	

Absorption coefficient	0.261 mm^{-1}
F(000)	3236
Crystal size	0.300 x 0.250 x 0.150 mm3
Theta range for data collection	1.517 to 30.033°
Index ranges	-24<=h<=24, -26<=k<=26, -28<=l<=28
Reflections collected	211219
Independent reflections	38013 (R(int) = 0.0359)
Observed reflections (I > 2(I))	27488
Completeness to theta = 30.033°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9730
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	38013 / 0 / 2012
Goodness-of-fit on F2	1.012
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1027
R indices (all data)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1163
Largest diff. peak and hole	0.639 and -0.574 e.$Å^{-3}$



$[B(C_6F_5)_4]^-$ **191c**$[B(C_6F_5)_4]$



Empirical formula	$C_{39}H_{31}BF_{20}P$
Formula weight	921.42
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 11.0834(10) Å α = 95.035(4)°.
	b = 12.8637(12) Å β = 96.904(5)°.
	c = 13.5376(13) Å γ = 99.082(4)°.
Volume	1880.8(3) $Å^3$
Z	2
Density (calculated)	1.627 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.204 mm^{-1}
F(000)	930
Crystal size	0.300 x 0.150 x 0.040 mm3
Theta range for data collection	1.52 to 27.10°
Index ranges	-14<=h<=14, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected	25345
Independent reflections	8118 (R(int) = 0.0428)
Observed reflections (I > 2(I))	5053

Completeness to theta = 30.033°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9919 and 0.9414
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	8118 / 33 / 616
Goodness-of-fit on F2	1.027
Final R indices (I>2sigma(I))	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1115
R indices (all data)	R1 = 0.0967, wR2 = 0.1317
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.300 e.Å^{-3}

6. Literatur

[1] J. Stieglitz, *Am. Chem J.* **1899**, *21*, 101.
[2] P. Walden, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2018.
[3] M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2397.
[4] H. Meerwein, K. v. Emster, *Berichte* **1922**, *55*, 2500.
[5] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2733.
[6] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1328.
[7] J. B. Lambert, H.-N. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5611.
[8] J. B. Lambert, W. J. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1671.
[9] J. B. Lambert, J. A. McConnell, W. J. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2482.
[10] J. B. Lambert, W. J. Schulz, J. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201.
[11] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
[12] C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402.
[13] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001.
[14] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 400.
[15] A. Schäfer, M. Reissmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. U. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845; *Angew Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12535.
[16] K. C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Müller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825.
[17] A. Schäfer, Dissertation, Univiersität Oldenburg (Oldenburg) **2012**.
[18] T. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3033.
[19] R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
[20] A. Sekiguchi, Y. Murakami, N. Fukaya, Y. Kabe, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 530.
[21] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767.
[22] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444.
[23] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276.
[24] R. Panisch, Dissertation, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2008**.
[25] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, New York **1979**
[26] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
[27] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *Journal of the Amercian Chemical Society* **1984**, *106*, 451.
[28] H. B. Kagan, D.-T. Phat, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
[29] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144.
[30] A. Gossauer, *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 155.
[31] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642.
[32] C. Kötting, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8891.

[33] A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693.
[34] G. A. Olah, O. Farooq, S. Farnia, F. Morteza, M. R. Bruce, F. L. Clouet, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3231.
[35] H.-J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972.
[36] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
[37] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
[38] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042.
[39] Z. Zhu, X. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031.
[40] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622.
[41] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500.
[42] W. E. Piers, M. Parvez, C. Fan, L. G. Mercier, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604.
[43] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207.
[44] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259.
[45] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112.
[46] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322.
[47] Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8250.
[48] L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914.
[49] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *ACS Katal.* **2013**, *3*, 1578.
[50] G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2317.
[51] D. R. Kronenthal, R. H. Muller, P. L. Kuester, T. P. Kissick, E. J. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1241.
[52] M. Klahn, C. Fischer, A. Spannenberg, U. Rosenthal, I. Krossing, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.
[53] J. Terao, S. A. Begum, Y. Shinohara, M. Tomita, Y. Naitoh, N. Kambe, *Chem. Comm.* **2007**, 855.
[54] H. Yanai, H. Okada, A. Sato, M. Okada, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2997.
[55] V. J. Ozerov, R. Çelengil-Çetin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852.
[56] N. Lühmann, Dissertation, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2011**.
[57] W. Gu, M. R. Haneline, C. Douvris, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *131*, 11203.
[58] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
[59] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325.
[60] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999.
[61] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351.
[62] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
[63] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.

[64] H. Berke, C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1091.
[65] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Comm.* **2008**, 1701.
[66] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396.
[67] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8397.
[68] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428.
[69] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433.
[70] D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475.
[71] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 5184.
[72] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11963.
[73] T. Mahdi, J. N. del Castillo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 1971.
[74] M. Alcarazo, B. Inés, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8389.
[75] J. Iglesias-Sigüenza, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1523.
[76] B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367.
[77] J. Petuškova, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *133*, 20758.
[78] H. Li, J. A. Aquino, D. B. Cordes, F. Hung-Low, W. L. Hase, C. Krempner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16066.
[79] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
[80] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001.
[81] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164.
[82] Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212.
[83] R. Rajeev, R. B. Sunoj, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12846.
[84] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
[85] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543.
[86] V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117.
[87] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pyykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2654.
[88] C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280.
[89] A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567.
[90] M. Sajid, A. Stute, A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, J. A. M. Hepperle, T. H. Warren, B. Schirmer, S. Grimme, A. Studer, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156.

[91] A. Stute, L. Heletta, R. Frohlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739.
[92] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5640.
[93] C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.
[94] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839.
[95] G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796.
[96] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981.
[97] M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323.
[98] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem Int. Ed.* **2012**, *51*, 4714.
[99] O. Jacquet, D. N. Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.
[100] C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 27.
[101] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029.
[102] B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942.
[103] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402.
[104] T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425.
[105] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
[106] T. Soós, G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559.
[107] H. Großekappenberg, Masterarbeit, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2013**.
[108] J. Intemann, Diplomarbeit, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2009**.
[109] M. Reißmann, Masterarbeit, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2010**.
[110] C. Reinhold, Bachelorarbeit, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2009**.
[111] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
[112] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
[113] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory and Comput.* **2006**, *2*, 364.
[114] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
[115] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida **2005**
[116] T. Gunji, M. Ozawa, Y. Abe, R. West, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2001**, *22*, 219.
[117] A. Klaer, Y. Syha, H. R. Nasiri, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8414.
[118] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
[119] L. Latxague, J. Thibon, C. Guillot, S. Moreau, G. Deleris, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5869.
[120] B. Bildstein, F. Sladky, *Phosphorus Sulfur* **1990**, *47*, 341.
[121] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
[122] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776.

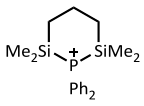
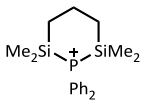
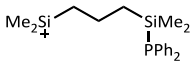
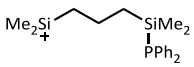
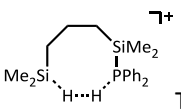
[123] A. J. V. Marwitz, J. L. Dutton, L. G. Mercier, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10026.
[124] R. Köster, G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.* **2006**, *629*, 89.
[125] V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 257.
[126] K. W. Oliver, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *83*, 47.
[127] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52.
[128] J. F. Blount, D. Camp, R. D. Hart, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1631.
[129] S. Sasaki, F. Murakami, M. Murakami, R. Chowdhury, K. Sutoh, M. Yoshifuji, *Phosphorus Sulfur* **2002**, *177*, 1477.
[130] S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14830.
[131] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
[132] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759.
[133] P. J. Stephens, K. J. Jalkanen, R. W. Kawiecki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6518.
[134] F. R. Dornhaus, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität (Frankfurt) **2007**.
[135] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736.
[136] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925.
[137] F. Cheng, H. L. Codgbrook, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4147.
[138] A. Moroz, R. L. Sweany, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5236.
[139] A. Moroz, R. L. Sweany, S. L. Whittenburg, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 1352.
[140] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402.
[141] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
[142] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
[143] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
[144] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.
[145] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P.-. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
[146] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 5806.
[147] B. Becker, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 89.
[148] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.
[149] S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5750.
[150] D. G. Gusev, O. V. Ozerov, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *17*, 634.
[151] A. Castel, P. Riviere, J. Satgé, H. Y. Ko, *Organometallics* **1990**, *9*, 205.
[152] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Propper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8186.
[153] P. Zark, Dissertation, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2012**.

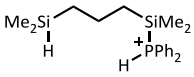
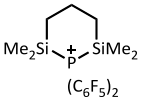
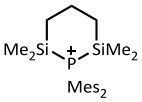
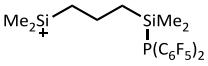
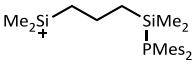
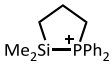
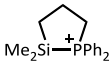
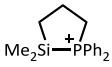
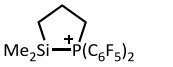
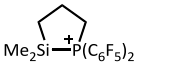
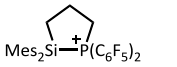
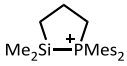
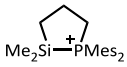
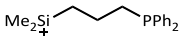
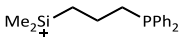
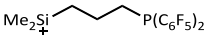
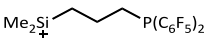
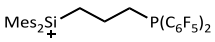
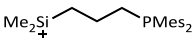
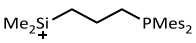
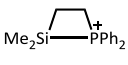
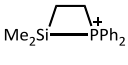
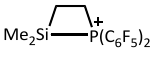
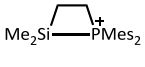
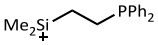
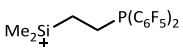
[154] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
[155] Persönliche Mitteilung: A. Schäfer, T. Müller, Universität Oldenburg **2012**.
[156] C. Gerdes, Dissertation, Universität Oldenburg (Oldenburg) **2012**.
[157] C. Gerdes, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10353.
[158] R. L. Martin, P. J. Hay, L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565.
[159] J. A. Cooke, C. E. Dixon, M. R. Netherton, G. M. Kollegger, K. M. Baines, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1996**, *26*, 1205.
[160] P. Riviere, M. Riviere-baudet, A. Castel, D. Desor, C. Abdennadher, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1991**, *61*, 189.
[161] M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 5.
[162] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. M. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, J. Fox, *Gaussian Inc.*, Wallingford, Connecticut **2010.**
[163] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchinson, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.

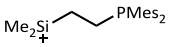
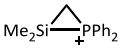
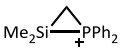
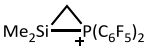
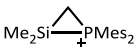
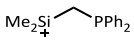
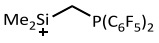
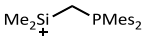
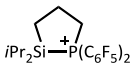
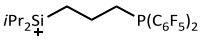
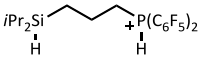
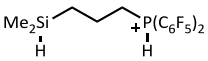
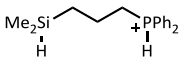
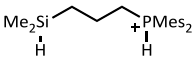
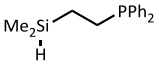
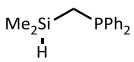
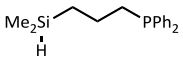
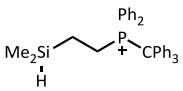
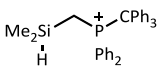
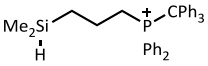
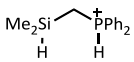
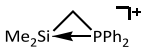
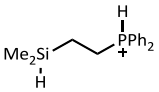
7. Anhang

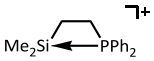
7.1 Ausgewählte Parameter berechneter Verbindungen

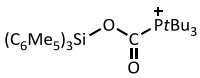
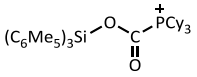
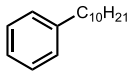
Alle hier beschriebenen Rechnungen wurden mit dem Gaussian 09 Revision B.01 Programmpaket durchgeführt.[162] Die Visualisierungen der Oberflächen (NBO) wurden mit dem Avogadro Tool realisiert.[163]

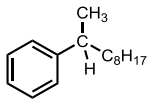
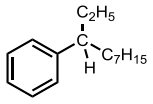
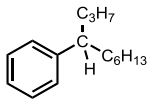
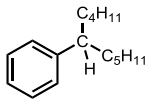
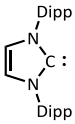
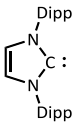
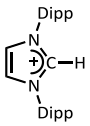
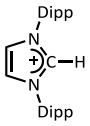
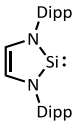
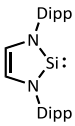
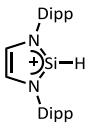
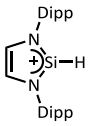
Verbindung	Methode	Basissatz	absolute Energie E [kJmol^{-1}]	freie Enthalpie G [kJmol^{-1}]	Punkt-gruppe
H_2	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1.17957	-1.18100	D∞H
H_2	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1.16374	-1.16491	D∞H
H_2	M05-2X	6-31G(d)	-1.16905	-1.17020	D∞H
H_2	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1.16830	-1.16960	D∞H
H_2	B3LYP	6-31G(d)^{sp}	-1.17547	-	D∞H
H_2	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1.16905	-	D∞H
H_2	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1.16830	-1.16429^{d}	D∞H
CO_2	M05-2X	6-31G(d)	-188.55308	-188.56188	D∞H
Ph_3C^+	M05-2X	6-31G(d)	-732.74510	-732.50064	C3
Ph_3C^+	M06-2X	6-311+G(d,p)	-732.66967	-732.42519^{d}	C3
Ph_3CH	M05-2X	6-31G(d)	-733.59274	-733.34072	C1
Ph_3CH	M06-2X	6-311+G(d,p)	-733.52873	-733.27427^{d}	C1
C_6H_6	M06-2X	6-311+G(d,p)	-232.19834	-232.11936^{d}	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1661.37968	-1661.01899	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1661.22422	-1660.85621	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1661.29545	-1660.94567	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1661.13066	-1660.77112	C1
 TS	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1662.48323	-1662.11581	C1

	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1662.56122	-1662.19113	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2653.75268	-2653.47583	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1897.13372	-1896.60186	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2653.67756	-2653.41315	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1897.04244	-1896.52379	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1291.84086	-1291.54174	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1291.96319	-1291.67040	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1291.62491	-1291.32305	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2284.36270	-2284.15653	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2284.54001	-2284.33929	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2904.03502	-2903.58252	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1527.75514	-1527.29501	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1527.90226	-1527.45361	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1291.75281	-1291.46405	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1291.88312	-1291.60030	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2284.29621	-2284.10050	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2284.48276	-2284.29259	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2904.01908	-2903.60934	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1527.67994	-1527.22539	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1527.82413	-1527.38834	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1252.49771	-1252.22763	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1252.29231	-1252.01961	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2245.01982	-2244.84269	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1488.41460	-1487.98488	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1252.44388	-1252.17613	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2244.97703	-2244.80634	C1

	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1488.40529	-1487.97308	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1213.15503	-1212.91438	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1212.96076	-1212.71841	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2205.67602	-2205.52799	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1449.07829	-1448.67814	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1213.15124	-1212.90943	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-2205.67252	-2205.52468	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)	-1449.07830	-1448.67810	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2441.82067	-2441.51264	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2441.77347	-2441.47410	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2443.00210	-2442.68412	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-2285.71996	-2285.50853	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1293.14726	-1292.84331	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-1529.10275	-1528.64382	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1253.09504	-1252.81796	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1213.79423	-1213.54123	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1292.40139	-1292.09765	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1985.89803	-1985.34608	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1946.59590	-1946.06873	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-2025.20068	-2024.62482	C1
$MePH_2$	B3LYP	6-311+G(d,p)	-382.50170	-382.47201	C1
$MeSiH_3$	B3LYP	6-311+G(d,p)	-331.25358	-331.21656	C1
$MeHP\text{-}SiH_2Me$	B3LYP	6-311+G(d,p)	-712.56883	-712.50006	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-673.55610	-673.50393	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-672.32317	-672.28864	C1
	B3LYP	6-311+G(d,p)	-712.87804	-712.80018	C1

	B3LYP	6-311+G(d,p)	-711.67418	-711.61121	C1
$PMes_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1389.98870	-1389.51540	C3
$PMes_3$	B3LYP	6-31G(d)^{sp}	-1390.12144	-	C3
$PMes_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1390.27131	-	C3
PEt_3	M05-2X	6-31G(d)	-578.95033	-578.78098	C3
PEt_3	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-578.04838	-	C3
P(*t*Bu)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-814.77663	-814.43866	C3
P(*t*Bu)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-814.93906	-	C3
PPh_3	M05-2X	6-31G(d)	-1036.21146	-1035.97821	C3
PPh_3	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1036.40623	-	C3
P(*o*Tol)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1154.14262	-1153.82617	C3
P(*o*Tol)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1154.36639	-	C3
$P(C_6F_5)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2524.52704	-2524.43433	C3
$P(C_6F_5)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2525.22959	-	C3
P(*p*-HF_4C_6)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2226.89235	-2226.77082	C3
P(*p*-HF_4C_6)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2227.49151	-	C3
$P(C_6Me_5)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1625.81430	-1625.17643	C3
$P(C_6Me_5)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1626.15592	-	C3
$PTipp_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2097.50807	-2096.53993	C3
$PTipp_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2097.98101	-	C3
$P(Et_3C_6H_2)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1743.73632	-1743.01385	C3
$P(Et_3C_6H_2)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1744.11310	-	C3
H^+PEt_3	M05-2X	6-31G(d)	-579.32516	-579.14728	C1
H^+PEt_3	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-579.42150	-	C1
H^+P(*t*Bu)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-815.17456	-814.82698	C1
H^+P(*t*Bu)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-815.33500	-	C1
H^+PPh_3	M05-2X	6-31G(d)	-1036.59178	-1036.34829	C1
H^+PPh_3	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1036.78102	-	C1
H^+P(*o*Tol)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1154.52894	-1154.20299	C1
H^+P(*o*Tol)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1154.74805	-	C1
$H^+P(C_6F_5)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2524.85768	-2524.75199	C1
$H^+P(C_6F_5)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2525.54500	-	C1
H^+P(*p*-HF_4C_6)$_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2227.23144	-2227.09814	C1
H^+P(*p*-HF_4C_6)$_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2227.81702	-	C1
$H^+P(C_6Me_5)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1626.23073	-1625.58100	C1
$H^+P(C_6Me_5)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1626.57024	-	C1
H^+PTipp_3	M05-2X	6-31G(d)	-2097.92291	-2096.84187	C1
H^+PTipp_3	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2098.37195	-	C1

$H^+P(Et_3C_6H_2)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-1744.14592	-1743.41043	C1
$H^+P(Et_3C_6H_2)_3$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1744.52018	-	C1
$(Me_5C_6)_3Si^+$	M05-2X	6-31G(d)	-1573.77239	-1573.14059	C3
$(Me_5C_6)_3Si^+$	B3LYP	6-31G(d)^{sp}	-1573.94025	-	C3
$(Me_5C_6)_3Si^+$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1574.10495	-	C3
$(Me_5C_6)_3SiH$	M05-2X	6-31G(d)	-1574.58848	-1573.94452	C1
$(Me_5C_6)_3SiH$	B3LYP	6-31G(d)^{sp}	-1574.75376	-	C1
$(Me_5C_6)_3SiH$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-1574.92770	-	C1
Dur_3Si^+	M05-2X	6-31G(d)	-1455.85328	-1455.30260	C3
Dur_3SiH	M05-2X	6-31G(d)	-1456.67704	-1456.11253	C1
Mes_3Si^+	M05-2X	6-31G(d)	-1333.89269	-1333.50380	C3
Mes_3SiH	M05-2X	6-31G(d)	-1338.75723	-1338.27646	C1
$\{Mes_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-2963.77857	-2962.64991	C1
$\{Mes_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	B3LYP	6-31G(d)^{sp}	-2964.05784	-	C1
$\{Mes_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-311+G(d,p)^{sp}	-2964.39636	-	C1
$Et_3\overset{+}{P}-Si(C_6Me_5)_3$	M05-2X	6-31G(d)	-2152.78326	-2151.94631	C1
$\{(tBu)_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-2388.56342	-2387.57349	C1
$\{Ph_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-2610.00385	-2609.11258	C1
$\{oTol_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-2727.93229	-2726.96201	C1
$\{(C_6F_5)_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-4098.31385	-4097.56673	C1
$\{(C_6F_4H)_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-3800.68197	-3799.90310	C1
$\{Cy_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-2620.84955	-2619.74508	C1
$\{(C_6Me_5)_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-3199.61065	-3198.31579	C1
$\{Tipp_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-3671.30360	-3669.67611	C1
$\{(Et_3H_2C_6)_3P \cdot {}^+Si(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-3317.529056	-3316.14946	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-2577.17947	-2576.16397	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-2809.47422	-2808.34986	C1
Mes_3Ge^+	M05-2X	6-31G(d)	-3123.41613	-3122.94695	C1
Mes_3GeH	M05-2X	6-31G(d)	-3124.23586	-3123.75389	C1
$\{Mes_3P \cdot {}^+Ge(C_6Me_5)_3\}$	M05-2X	6-31G(d)	-4513.41742	-	C1
$(Me_5C_6)_3SiF$	M05-2X	6-31G(d)	-1673.90219	-1673.26299	C1
$FC_{10}H_{21}$	M05-2X	6-31G(d)	-493.47878	-493.21849	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-625.28706	-624.94341	C1

	M05-2X	6-31G(d)	-625.28891	-624.94567	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-625.28479	-624.93853	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-625.28172	-624.93485	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-625.28202	-624.93523	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1159.90289	-1159.37937	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)[sp]	-1160.19262	-	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1160.34774	-1159.81115	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)[sp]	-1160.62893	-	C1
{DippCarben · $^{+}Si(C_6Me_5)_3$}	M05-2X	6-31G(d)	-2733.70621	-2732.52831	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1411.34261	-1410.82347	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)[sp]	-1411.64950	-	C1
	M05-2X	6-31G(d)	-1411.69838	-1411.17151	C1
	M05-2X	6-311+G(d,p)[sp]	-1412.00126	-	C1
{DippSilylen · $^{+}Si(C_6Me_5)_3$}	M05-2X	6-31G(d)	-2985.14364	-	C1
$Tipp_2SiH_2$	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1461.38166	-1460.73394[d]	C1

$Tipp_2SiH^+$	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1460.53233	-1459.89480[d]	C1
$Tipp_2SiH^+$ Arenium	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1692.75113	-1692.01484[d]	C1
$Tipp_2SiH^+ \cdot C_6H_6$ TS	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1692.69165	-1691.96229[d]	C1
$Tipp_2PhSi^+$	M06-2X	6-311+G(d,p)	-1691.56604	-1690.85258[d]	C1

[sp] Single Point auf M05-2X/6-31G(d); [d] berechnet unter einem Druck von 28.1 MPa.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
br (NMR)	breites Signal
d (NMR)	Dublett
Dipp	2,6-Di*iso*propylphenyl
Dur	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
E	Energie
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
G	Gibbssche freie Enthalpie
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HR-MS	Hoch aufgelöste Massenspektrometrie
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
*i*Pr	*Iso*propyl
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
m (NMR)	Multiplett
m	*meta*
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethyphenyl)
min	Minute
NMR	Kernspinmagnetresonanz
o	*ortho*
*o*Tol	*ortho*-Tolyl
p	Druck
p (NMR)	Pentett
p	*para*
Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl
Ph	Phenyl

Pn	Pnictogene
ppm	parts per million
r.t.	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
sept (NMR)	Septett
t (NMR)	Triplett
T	Temperatur
*t*Bu	*tertiär*-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Tri*iso*propylphenyl
Trityl	Triphenylmethyl
q (NMR)	Quartett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Xyl	Xylyl (2,6-Dimethylphenyl)

7.3 Lebenslauf

Matti Reißmann

Adresse	Hauptstraße 47 26122 Oldenburg
Kontaktdaten	Tel.: 0441/35089469 Mobil: 0173/6255383 E-Mail: matti.reissmann@gmx.de
Geboren	19.10.1984 in Grimma
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Beruflicher Werdegang

10/2010 – 01/2011	Wissenschaftliche Hilfskraft; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Tätigkeit: Betreuung von Studierendenpraktika
02/2011 – 01/2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Tätigkeit: Forschung, Betreuung von Studierenden und Schülern

Akademische Ausbildung

10/2005 – 09/2008	Bachelor-Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Abschluss: Bachelor of Science; Abschlussnote: „gut“
10/2008 – 09/2010	Master-Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Abschluss: Master of Science; Abschlussnote: „sehr gut“
10/2010 – 01/2014	Promotions-Studium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Titel der Arbeit: „Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Silylkationischen Lewis Paaren“; vorauss. Abschluss: Dr. rer. nat.

Zivildienst

09/2004 – 05/2005	Verwaltungstätigkeiten und Fahrdienst in einer Suchtklinik in Oldenburg (Fachklinik Oldenburger Land)

Schulbildung

08/1997 - 07/2004	Abitur am Alten Gymnasium, Oldenburg

Sprachkenntnisse

Englisch	Verhandlungssicher
Latein	Schulkenntnisse
Altgriechisch	Schulkenntnisse

Sonstiges

Kenntnisse	NMR Spektroskopie Quantenmechanische Rechnungen Adobe Photoshop MS-Office MatLab MathCAD
Mai 2011 bis Mai 2012	Mitglied des Ausschusses „Studium und Lehre“, Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Oktober 2004 bis Oktober 2005	Mitgliedschaft in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft als Anerkennung sehr guter Leistungen im Fach Physik
Interessen	Basketball Fußball Gesellschaftstanz Lesen Wandern Kochen Reisen und fremde Kulturen

Vorträge und Präsentationen

06.05.2011	„Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry (MSCEC 2011)“ in Münster; Posterpräsentation
05.09.-07.09.2011	„GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011“ in Bremen; Posterpräsentation

30.09.-01.10.2011	„14. Norddeutsches Doktorandenkolloqium“ in Walsrode; Posterpräsentation
04.05.2012	„Münster Symposium on Cooperative Effects in Chemistry (MSCEC 2012)“ in Münster; Posterpräsentation
05.09.-07.09.2012	„6th European Silicon Days“ in Lyon, Frankreich; Posterpräsentation
24.09.-25.09.2012	„15. Norddeutsches Doktorandenkolloqium“ in Walsrode; Vortrag
26.09.-28.09.2012	„16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung“ in Göttingen, Posterpräsentation
01.09.-04.09.2013	„GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013“ in Darmstadt; Posterpräsentation
19.09.-20.09.2013	„16. Norddeutsches Doktorandenkolloqium“ in Bremen; Posterpräsentation

Veröffentlichungen

2011	A. Schäfer, M. Reißmann, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845-12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12535-12638. Very Important Paper
2013	A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713-4722. Inklusive des Coverbildes für das entsprechende Heft
2013	M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736-6744