

# Stabile Vinylkationen

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

von

Andrea Klaer

geboren am 14. Mai 1982 in Soltau  
Oldenburg, August 2009

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2006 bis August 2009 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Müller am Lehrstuhl für Anorganische Chemie am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Gutachter: Prof. Dr. T. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoffers

Tag der Disputation: 29.09.2009

## Summary

In the present thesis the synthesis and characterization of new  $\beta,\beta'$ -disilylsubstituted vinyl cations are described. These vinyl cations are prepared by hydride transfer reactions of alkynylsilanes with trityl TPFPB at room temperature. The unusual stability of these vinyl cations is a result of kinetic stabilization by the reaction conditions that are aromatic hydrocarbons as solvents and weakly coordinating anions as counterions. In addition, the two silicon atoms in  $\beta$ -position to the positively charged carbon atom confer to the vinyl cations a high thermodynamic stability due to double  $\beta$ -silyl effect.

Crystal structure of the salt **15** TPFPB provides the first experimental molecular structure of a  $\alpha$ -cyclopropyl substituted vinyl cation. The molecular structure of the vinyl cation **15** illustrates the structural consequences of the interactions in the vinyl cation with both, the strained C-C bonds of the cyclopropyl unit and with the  $\sigma$ -bonds of the  $\beta$ -silyl substituents. NMR and IR investigations indicate the extent of  $\sigma$ -delocalization in the vinyl cation **15**.

IR investigations of using salts of  $\alpha$ -alkyl and  $\alpha$ -aryl- $\beta,\beta'$ -disilylsubstituted vinyl cations demonstrated a systematic dependency of the position of the  $\nu(\text{C}=\text{C}^+)$  band from the occurrence and degree of the  $\beta$ -silyl hyperconjugation in these vinyl cations.

In  $\alpha$ -silyl- and  $\alpha$ -germyl- $\beta,\beta'$ -disilylsubstituted vinyl cations a degenerated rearrangement was verified, which is without precedence in carbocation chemistry. 1 and 2 dimensional NMR experiments demonstrate the rotation of the central dicarbyne unit within the triangle formed by the three silyl/germyl substituents. This observation provides additional evidence for the isolobal relation between protons and silylium ions.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Darstellung und Charakterisierung neuer  $\beta,\beta'$ -disilylsubstituierter Vinylkationen beschrieben. Die Synthese dieser Kationen erfolgt über eine Hydridtransferreaktion aus Alkynylsilanen durch Trityl TFPFB bei Raumtemperatur. Die ungewöhnliche Stabilität der Vinylkationen ergibt sich durch die Reaktionsbedingungen, wie der Verwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel und dem Einsatz wenig nukleophiler Anionen. Außerdem verleihen die zwei Siliciumatome in  $\beta$ -Stellung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom durch einen doppelten  $\beta$ -Silyleffekt dem Vinylkation eine hohe thermodynamische Stabilität.

Mit der Kristallstruktur des Salzes **15** TFPFB wird erstmalig die experimentelle Molekülstruktur eines  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkations vorgestellt. Die Struktur des Kations **15** offenbart die strukturellen Konsequenzen der Wechselwirkungen des Vinylkations sowohl mit den gespannten C-C-Bindungen des Cyclopropylrings wie auch mit den  $\sigma$ -Bindungen der  $\beta$ -Silylreste. NMR- und IR-Untersuchungen an **15** TFPFB liefern weitere Hinweise auf die ausgedehnte  $\sigma$ -Delokalisierung im Vinylkation **15**.

IR spektroskopische Untersuchungen an Salzen von  $\alpha$ -alkyl und  $\alpha$ -aryl- $\beta,\beta'$ -disilylsubstituierte Vinylkationen zeigen eine systematische Abhängigkeit der Lage der  $\nu(\text{C}=\text{C}^+)$  Bande von der Ausprägung und dem Ausmaß des  $\beta$ -Silyleffekts in diesen Vinylkationen.

Für  $\alpha$ -silyl- und  $\alpha$ -germylsubstituierte- $\beta,\beta'$ -disilylsubstituierte Vinylkationen konnte eine in der Carbokationenchemie bislang unbekannt entartete Umlagerung nachgewiesen werden. 1D und 2D NMR-Experimente belegen eine Rotation der zentralen Dicarbin-Einheit im Dreieck der drei Silyl/Germyl-Substituenten und belegen somit die isolobale Beziehung zwischen Protonen und Silyliumionen.

## Danksagung

An dieser Stelle danke ich besonders Herrn Prof. Dr. T. Müller für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und die engagierte Betreuung während dieser Arbeit.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. J. Christoffers für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer danke ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren und die Hilfestellung bei der Bedienung der NMR-Geräte.

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

Ich möchte Herrn Dipl. Chem. W. Saak für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Herrn Dipl.-Ing. D. Haase für die Lösungen der Strukturen danken.

Spezieller Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Müller. Ich möchte Frau Dr. A. Schäfer und Frau M. Ahrnsen danken für die Bereitstellung von Chemikalien und die fachliche Unterstützung. Herr R. Schmidt gilt mein Dank für die Durchführung zahlreicher gaschromatographischer Untersuchungen. Für die gute Laboratmosphäre danke ich Frau N. Lüthmann und Frau C. Gerdes. Für die angenehme Atmosphäre und die fortwährende Diskussionsbereitschaft im Büro danke ich Frau N. Dehnert, Herrn P. Zark, Herrn R. Panisch, Herrn A. Schäfer und Frau J. Intemann. Für die Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten danke ich Frau P. Rösner.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer bei allen Entscheidungen unterstützt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung und Motivation</b> .....	<b>9</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>12</b>
3.1.	Darstellung der Zwischenverbindungen .....	12
3.2.	Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkationen und Untersuchung zur C-C-Hyperkonjugation in diesen Kationen .....	14
3.3.	Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen .....	26
3.4.	Versuche zur Darstellung von Vinylkationen mit Cl und H $\alpha$ -Substituenten.....	33
3.5.	Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -silyl-, germyl- und stannylsubstituierten Vinylkationen.....	40
3.6.	IR-Untersuchungen an Vinylkationen .....	64
<b>4.</b>	<b>Experimentalteil</b> .....	<b>69</b>
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken .....	69
4.2.	Lösungsmittel .....	69
4.3.	Chemikalien / Ausgangsverbindungen .....	69
4.4.	Spektroskopie und Analysenmethoden .....	70
4.5.	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen .....	73
4.5.1.	Synthese von 2-Chlor-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>11</b> <sup>[34]</sup> .....	73
4.5.2.	Synthese von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>13</b> <sup>[36]</sup> .....	74
4.5.3.	Darstellung von 2-Cyclopropylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>14</b> .....	75
4.5.4.	Darstellung von 2-Cyclopropylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di- <i>iso</i> -propylheptan <b>17</b> .....	76
4.5.5.	Synthese von (4-Brombutyl)chlordimethylsilan <b>18</b> <sup>[38]</sup> .....	78
4.5.6.	Synthese von (4-Brombutyl)dimethylsilan <b>19</b> <sup>[38]</sup> .....	79

4.5.7.	Synthese von (6-Cyclopropyl-5-hexinyl)dimethylsilan <b>20</b> <sup>[39]</sup> .....	80
4.5.8.	Darstellung von 2- <i>iso</i> -Propylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>21</b> .....	81
4.5.9.	Darstellung von 2- <i>n</i> -Butylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>23</b> .....	83
4.5.10.	Darstellung von 2-Chlorethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>25</b> <sup>[40]</sup> .....	84
4.5.11.	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)ethynylsilan <b>28</b> <sup>[41]</sup> .....	86
4.5.12.	Darstellung von 2-Tris(trimethylsilyl)silylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>29</b> .....	87
4.5.13.	Darstellung von Tris( <i>t</i> -butyldimethylsilyl)ethynylsilan <b>31</b> .....	88
4.5.14.	Darstellung von 2-Tris( <i>t</i> -butyldimethylsilyl)silylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>32</b> .....	89
4.5.15.	Darstellung von 2-Trimethylsilylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di- <i>iso</i> -propylheptan <b>33</b> .....	91
4.5.16.	Darstellung von 2-Tri- <i>iso</i> -propylsilylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di- <i>iso</i> -propylheptan <b>35</b> .....	92
4.5.17.	Darstellung von [ <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 2-Trimethylsilylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>37</b> .....	94
4.5.18.	Synthese von Tetraethoxygerman <b>40</b> <sup>[48]</sup> .....	95
4.5.19.	Synthese von Tri- <i>iso</i> -propylethoxygerman <b>41</b> .....	96
4.5.20.	Darstellung von 2-Tri- <i>iso</i> -proylgermylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>42</b> .....	97
4.5.21.	Darstellung von 2-Tricyclohexylstannylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan <b>44</b> .....	98
4.5.22.	Präparation der Kationen .....	101
4.5.23.	Charakterisierung der Cyclopropyl-Verbindung <b>15</b> .....	102
4.5.24.	Charakterisierung der unsymmetrischen Cyclopropyl-Verbindung <b>16</b> .....	103
4.5.25.	Charakterisierung der <i>iso</i> -Propyl-Verbindung <b>22</b> .....	104
4.5.26.	Charakterisierung der <i>n</i> -Butyl-Verbindung <b>24</b> .....	105

4.5.27.	Charakterisierung der Tris(trimethylsilyl)silyl- Verbindung <b>30</b> .....	106
4.5.28.	Charakterisierung der unsymmetrischen Trimethylsilyl-Verbindung <b>34</b> .....	106
4.5.29.	Charakterisierung der unsymmetrischen Tri- <i>iso</i> - propylsilyl-Verbindung <b>36</b> .....	108
4.5.30.	Charakterisierung der <sup>13</sup> C markierten Trimethylsilyl- Verbindung <b>38</b> .....	110
4.5.31.	Charakterisierung der Tri- <i>iso</i> -propylgermyl- Verbindung <b>43</b> .....	111
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>114</b>
<b>6.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>120</b>
6.1.	Symbole und Abkürzungen .....	120
6.2.	Kristallographische Daten.....	122
<b>7.</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>124</b>

# 1. Einleitung

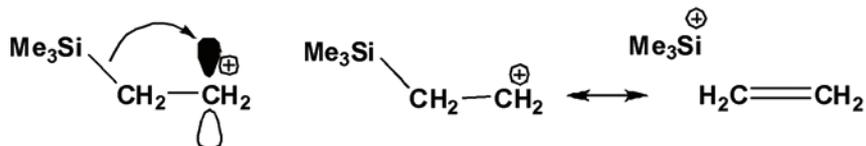
Vynylkationen<sup>[1]</sup> wurden im Jahre 1964 von Grob<sup>[2,3]</sup> als Zwischenstufen in Solvolysereaktionen von Vynylhalogeniden postuliert. Sie sind die dikoordinierten ungesättigten Analoga von trivalenten Carbeniumionen mit der allgemeinen Form  $R_3C_2^+$  **1**.



Die positive Ladung befindet sich am sp-hybridisierten Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Dieses ist linear koordiniert. Das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom liegt in einer trigonal planaren Umgebung vor. Für substituierte Vynylkationen ist laut quantenchemischen Rechnungen diese so genannte Y-Struktur das stabilste Isomer.<sup>[4,5]</sup> Diese Vorhersagen werden durch die Ergebnisse von S<sub>N</sub>1-Reaktionen an vinyllischen Systemen bestätigt.<sup>[6]</sup> Auch NMR-Untersuchungen von persistenten Vynylkationen sprechen für eine Y-Struktur.<sup>[7-12]</sup> Bei protoniertem Acetylen **2** ist die überbrückte Struktur ein globales Minimum auf der Potentialenergiefläche, wobei die Energiedifferenz zum Y-Isomer nur etwa 14 kJ mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[13]</sup> Die Barriere zwischen den beiden Isomeren ist gering. Diese spricht für eine sehr schnelle fluktuierende Struktur für protoniertes Acetylen.

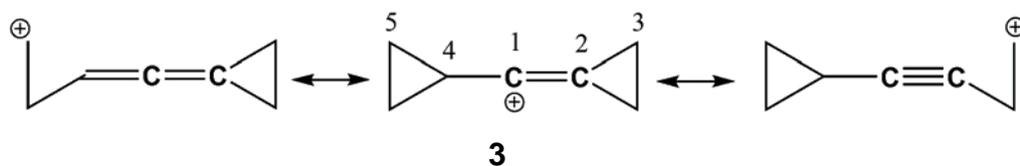
Der direkte Nachweis von Vynylkationen über NMR-Spektroskopie gelang *Siehl* und Mitarbeitern vor etwa 20 Jahren.<sup>[7-9, 14]</sup> Diese konnten Vynylkationen bei -100 °C durch Protonierung von Alkinen und Allenen durch Supersäuren in wenig nukleophilen Lösungsmitteln erhalten. *Siehl* veröffentlichte die ersten bei -100 °C beständigen  $\beta$ -silylsubstituierten Vynylkationen und beschrieb die starke Hyperkonjugation der  $\beta$ -Silylgruppen.<sup>[9]</sup> Der  $\beta$ -Effekt der Silylgruppe<sup>[15]</sup> zeichnet sich durch die Wechselwirkung der  $\sigma$ -Silicium-

Kohlenstoffbindung mit dem leeren p-Orbital des positiv geladenen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms in  $\beta$ -Stellung aus (Schema 1.1).<sup>[16]</sup>



**Schema 1.1**  $\beta$ -Silyleffekt: Wechselwirkung einer  $\sigma$ -C-Si-Bindung mit dem  $2p(C)$  Orbital eines Carbeniumions und seine Beschreibung durch no-bond Resonanzstrukturen.<sup>[15]</sup>

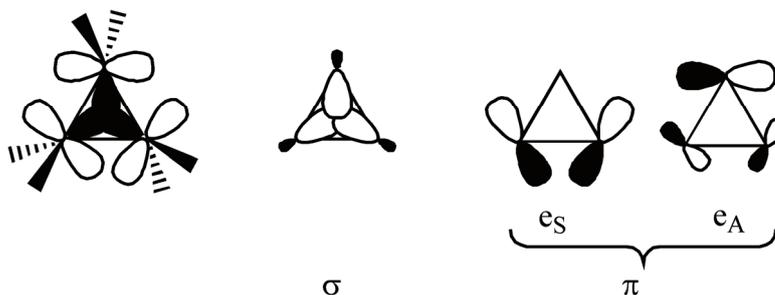
Diese Hyperkonjugation ist besonders effizient auf Grund der hohen Polarisierbarkeit der Kohlenstoff-Silicium-Bindung und der Eigenschaft des Siliciumatoms die positive Ladung besser aufzunehmen als Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome.<sup>[15]</sup> Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung von Vinylkationen ist der Einsatz von Cyclopropylsubstituenten.<sup>[17-19]</sup> 1994 veröffentlichte Siehl die Synthese und den spektroskopischen Nachweis des  $\alpha$ -cyclopropyl- $\beta$ -cyclopropyliden substituierten Vinylkations **3**.<sup>[10]</sup> Dieses Vinylkation wird stabilisiert durch die Hyperkonjugation mit den gespannten Kohlenstoff-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen beider Cyclopropylringe (Schema 1.2).



**Schema 1.2** Resonanzstrukturen von **3**.<sup>[10]</sup>

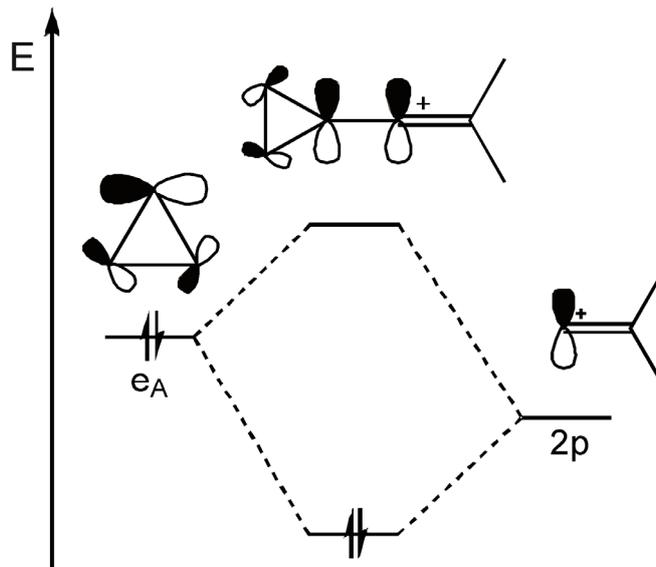
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Vinylkation **3** zeigen im  $^{13}C\{^1H\}$  NMR für  $C^4$  ein Signal bei  $\delta^{13}C = 21.2$  und für  $C^5$  ein Signal bei  $\delta^{13}C = 43.9$ . Die Kopplungskonstante für  $^1J(C^4H)$  beträgt 193.5 Hz und die für  $^1J(C^5H)$  beträgt 178.0 Hz. Die Tieffeldverschiebung der  $^{13}C$  NMR-Signale und die selbst für Cyclopropylkohlenstoffatome großen  $^1J(CH)$  Kopplungskonstanten ( $^1J(CH)$  (Cyclopropan) = 160.3 Hz)<sup>[20]</sup> zeigen die Delokalisierung der positiven Ladung auf den Cyclopropylsubstituenten. Die Stabilisierung ergibt sich aus den

Wechselwirkungen der Walsh Orbitale<sup>[21, 22]</sup> des Cyclopropylrings mit dem leeren p-Orbital des positiv geladenen Kohlenstoffatoms C<sup>1</sup>.



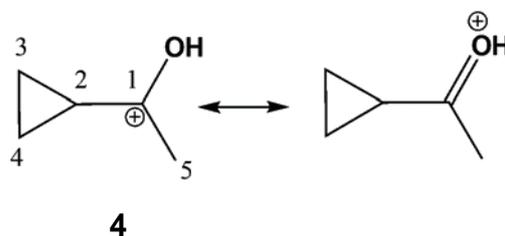
**Abbildung 1.1** Darstellung der besetzten Molekülorbitale in der Molekülorbital-Beschreibung der Bindungen im Cyclopropan nach Walsh.<sup>[23]</sup>

Im Bindungsmodell von Walsh wird als Beschreibung der Bindung im Cyclopropanring eine Linearkombination dreier CH<sub>2</sub>-Gruppen vorgeschlagen, analog der Bindungsbeschreibung im Ethen durch die Wechselwirkungen zweier Methylenfragmente. Durch die Wechselwirkungen entstehen drei besetzte Molekülorbitale (Abbildung 1.1). Eines, welches sich aus der Linearkombination der drei sp<sup>2</sup>-Hybrid-Atomorbitale ( $\sigma$ ) der Methylengruppe zusammensetzt und zwei ( $e_S$  und  $e_A$ ) aus der Linearkombination dreier p-Atomorbitale. Letztere sind entartet und unterscheiden sich nur in ihren Symmetrieeigenschaften. Dieses ist sehr ähnlich einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit zwei besetzten Molekülorbitalen bestehend aus einer Linearkombination zweier sp<sup>2</sup>-Atomorbitale und zweier p-Atomorbitale. Auf Grund dieser Ähnlichkeit werden die entarteten Walshorbitale  $e_S$ / $e_A$  auch  $\pi$  oder quasi- $\pi$  Orbitale des Cyclopropylrings genannt.<sup>[23]</sup> Im Vinylkation **3** findet die Hyperkonjugation durch Wechselwirkungen zwischen dem 2p-Orbital des positiv geladenen Kohlenstoffatoms und dem  $e_A$ -Walshorbital des Cyclopropylrings statt (Abbildung 1.2).



**Abbildung 1.2** Hyperkonjugative Wechselwirkung eines Cyclopropylsubstituenten mit einem Vinylkation.

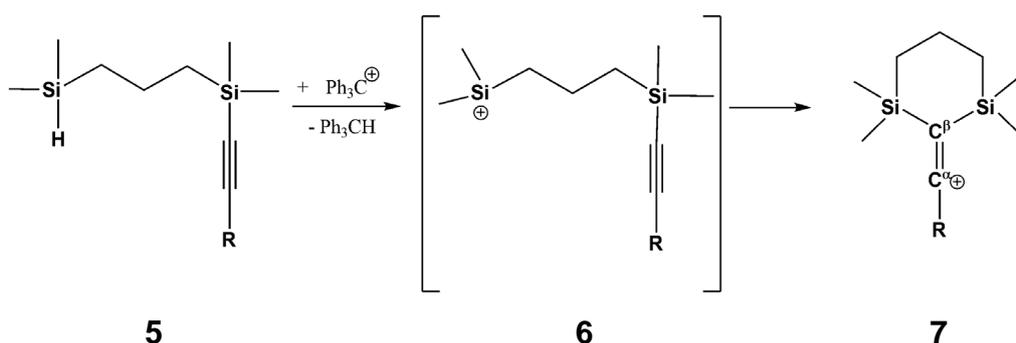
*Childs* und Mitarbeiter gelang es protonierte Cyclopropylketone zu kristallisieren und Molekülstrukturen von den Hexafluorantimonaten dieser protonierten Cyclopropylketone zu erhalten.<sup>[24, 25]</sup> Diese sind wie in Schema 1.3 dargestellt zusätzlich über das Sauerstoffatom stabilisiert.



**Schema 1.3** Stabilisierung protonierter Cyclopropylketone **4**.<sup>[25]</sup>

Aus der Molekülstruktur von **4** lässt sich ein Atomabstand von C<sup>3</sup> zu C<sup>4</sup> von 141.8 pm und von C<sup>2</sup> zu C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> ein Atomabstand von 151.6 pm erkennen. Die Bindung zwischen C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> ist also verkürzt und entspricht so einer Bindungsordnung von 1.5, wohingegen die Bindungen von C<sup>2</sup> zu C<sup>3</sup> und zu C<sup>4</sup> etwas erweitert sind.<sup>[25]</sup> Die Bindungslängenveränderungen ergeben sich durch die Delokalisierung der positiven Ladung auf die Cyclopropyleinheit und lassen sich durch das in Abbildung 1.2 gegebene qualitative MO-Diagramm verstehen.

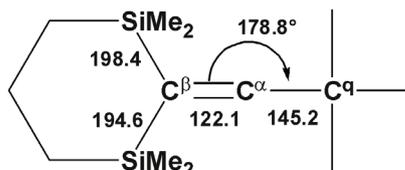
Vor 10 Jahren wurde durch *Müller* erstmalig die Synthese ungewöhnlich stabiler Vinylkationen der allgemeinen Struktur **7** durch eine intramolekulare Addition von kurzlebigen Silyliumionen an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung beschrieben (Schema 1.4).<sup>[11]</sup> Die Vinylkationen **7** konnten in aromatischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur dargestellt und untersucht werden. Als Rest R wurden eine Methylgruppe (Me) und eine Phenylgruppe (Ph) beschrieben. Als Hydridakzeptorreagenz wurde Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)]^-$  (Trityl TFPFB) eingesetzt. Dieses reagiert unter Bildung von Triphenylmethan mit dem Vorläufermolekül **5** zu dem transienten Silyliumion **6**. Die anschließende intramolekulare Addition an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung führt zur Bildung des Vinylkations **7** (Schema 1.4).



**Schema 1.4** Darstellung von Vinylkationen **7**.

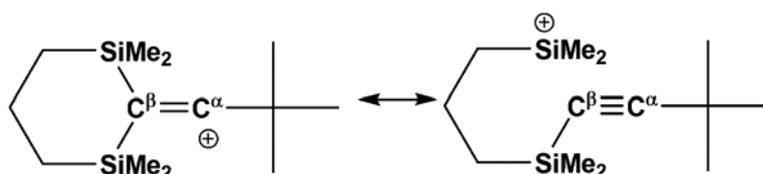
Die Vinylkationen **7** sind stabilisiert durch den  $\beta$ -Silyleffekt und durch eine elektronenschiebende Gruppe R, welche direkt am positiv geladenen  $\text{C}^\alpha$ -Atom gebunden ist. Zusätzlich findet eine kinetische Stabilisierung durch die Reaktionsbedingungen statt, durch die Verwendung aromatischer Lösungsmittel und den Einsatz des wenig nukleophilen Anions TFPFB. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Vinylkationen **7** für die Reste R = Me und Ph zeigen im  $^{29}\text{Si}$  NMR nur ein Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 24.1$  bzw. bei  $\delta^{29}\text{Si} = 22.8$ . Die Detektion von jeweils nur einem  $^{29}\text{Si}$  NMR Signal zeigt die Bildung von symmetrischen Verbindungen. Im  $^{13}\text{C}$  NMR zeigen sich charakteristische Signale für

die  $C^\beta=C^{\alpha+}$ -Einheit in Vinylkationen mit Signalen für  $R = Ph$  bei  $\delta^{13}C = 185.8$  ( $C^\alpha$ ) und  $\delta^{13}C = 81.4$  ( $C^\beta$ ).<sup>[11]</sup> 2004 wurde die erste Kristallstruktur für ein Vinylkation dieser Art veröffentlicht.<sup>[26]</sup> Es gelang die Kristallstruktur für das  $\alpha$ -*t*-butylsubstituierte Vinylkation **8** zu erhalten mit dem wenig nukleophilen Hexabromcarborananion  $[CB_{11}H_6Br_6]^-$ .<sup>[26]</sup> Die Kristalle konnten aus 1,2-Dichlorbenzol erhalten werden.



**Abbildung 1.3** Daten aus der Molekülstruktur des Vinylkations **8**.<sup>[26]</sup>

In Abbildung 1.3 sind einige Daten aus der Molekülstruktur des Vinylkations **8** dargestellt. Auffällig sind die erweiterten Silicium-Kohlenstoffbindungen von 198.4 pm und 194.6 pm im Vergleich zu einer normalen Silicium-Kohlenstoff-Einfachbindung von 188 pm.<sup>[27]</sup> Wohingegen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mit 122.1 pm relativ kurz ist. Diese Bindungslängenänderungen lassen sich durch den Einfluss des  $\beta$ -Silyleffekts erklären (Schema 1.5).

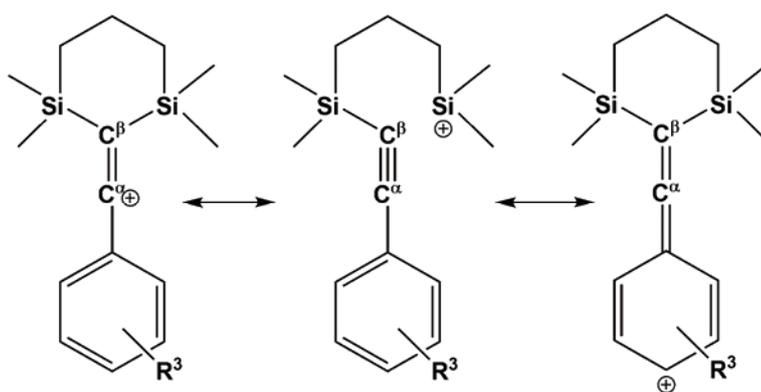


**Schema 1.5** Resonanzstrukturen für das Vinylkation **8**.

Der  $\beta$ -Silyleffekt macht sich auch im IR Spektrum des Salzes **8**  $[CB_{11}H_6Br_6]$  bemerkbar. Dieses zeigt eine intensive Bande bei  $\nu = 1987\text{ cm}^{-1}$ , welche der  $C=C^+$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Diese Bande zeigt eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu einer normalen  $C=C$ -Valenzschwingung ( $\nu = 1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ) in Richtung einer  $C \equiv C$ -Valenzschwingung ( $\nu = 2100\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[28]</sup> Dies spricht für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsordnung größer 2. Ein Einfluss der  $\beta$ -Silylsubstituenten zeigt

sich auch in NMR-spektroskopischen Ergebnissen. Im  $^{29}\text{Si}$  NMR ist eine Tieffeldverschiebung für das Silicium Signal zu beobachten, vom Vorläufermolekül  $\delta^{29}\text{Si} = -16.9$  zu  $\delta^{29}\text{Si} = 21.9$  im Vinylkation **8**. Zusätzlich ist die Kopplungskonstante  $^1J(\text{SiC}^\beta)$  mit 15.7 Hz extrem klein ( $^1J(\text{SiC}) \approx 60$  Hz für Trialkylvinylsilane<sup>[29]</sup>) durch den ausgeprägten  $\beta$ -Silyleffekt. Dies spricht für eine ungewöhnliche Bindungssituation zwischen den Siliciumatomen und dem  $\text{C}^\beta$ -Kohlenstoffatom.<sup>[26]</sup>

Arbeiten von Müller und Mitarbeitern zeigen das  $\alpha$ -Arylsubstituenten einen Einfluss auf die Si-C-Hyperkonjugation bei Vinylkationen haben.<sup>[12, 30]</sup> Für  $\alpha$ -arylsubstituierte Vinylkationen **9** ergeben sich die in Schema 1.6 dargestellten Resonanzstrukturen.

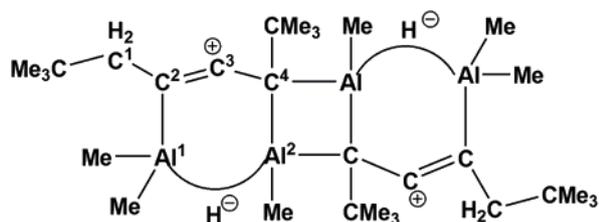


**Schema 1.6** Resonanzstrukturen für  $\alpha$ -arylsubstituierte Vinylkationen **9**.<sup>[12, 30]</sup>

Es gibt ein Zusammenspiel der  $\sigma$ -Delokalisierung durch die Si-C-Hyperkonjugation und der  $\pi$ -Resonanz des Arylsubstituenten. Für *meta*- und *para*-substituierte Arylreste wurde eine Auftragung der  $^{29}\text{Si}$  NMR Verschiebung und der  $^1J(\text{SiC}^\beta)$  Kopplungskonstante gegen die Brownsche Substituentenkonstante  $\sigma^+$  der *meta*- und *para*-Substituenten  $\text{R}^3$  vorgenommen und eine Korrelation gefunden.<sup>[12]</sup> Es wurde gezeigt, dass das Ausmaß der Si-C-Hyperkonjugation in Vinylkationen **9** vom Substituenten  $\text{R}^3$  des Arylring abhängig ist. Dieses zeigt sich darin, dass elektronenziehende Substituenten am Arylring zu einer Verkleinerung der  $^1J(\text{SiC}^\beta)$  Kopplungskonstanten und somit zu einem stärker ausgeprägten  $\beta$ -Silyleffekt führen, wohingegen elektronenschiebende Substituenten größere  $^1J(\text{SiC}^\beta)$

Kopplungskonstanten zeigen, was für eine schwächere Ausprägung des  $\beta$ -Silyleffekt spricht. Es wurde somit ein Zusammenhang zwischen den Elektronendonator-Eigenschaften der funktionellen Gruppen am Arylrest und der Hyperkonjugation im vorliegenden Vinylkation **9** gefunden.

Auch die von *Uhl* und Mitarbeitern 2007 veröffentlichte Molekülstruktur des Tetraalans **10** zeigt die Stabilisierung eines Vinylkations durch Hyperkonjugation mit einem Hauptgruppenelement.<sup>[31]</sup>

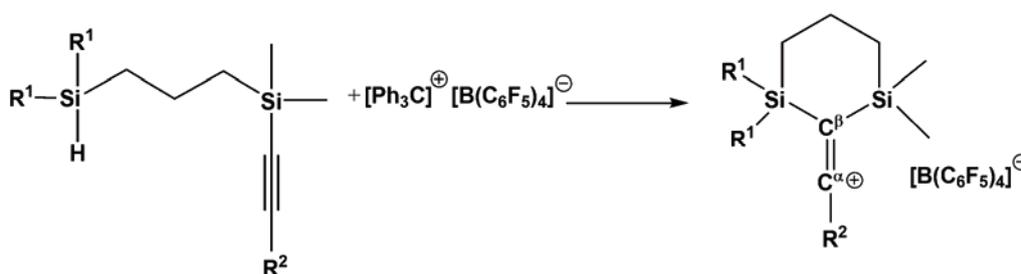


**10**

In der Molekülstruktur von **10** sind Bindungslängen für die C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>-Bindung mit 127.2 pm und für die C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>-Bindung mit 135.5 pm gefunden worden. Diese Bindungen sind somit deutlich verkürzt, wohingegen die Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen von Al<sup>1</sup> zu C<sup>2</sup> und von Al<sup>2</sup> zu C<sup>4</sup> mit 204.2 pm etwas erweitert sind. Dieses zeigt eine Hyperkonjugation des positiv geladenen Kohlenstoffatoms C<sup>3</sup> mit den Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen. Die C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>-Einheit ist mit einem Winkel von 170.3° annähernd linear. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum ist für das Kohlenstoffatom C<sup>3</sup> ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 196.6$  zu beobachten. Dieses ist eine typische Verschiebung für Carbokationen die durch Hyperkonjugation stabilisiert werden.

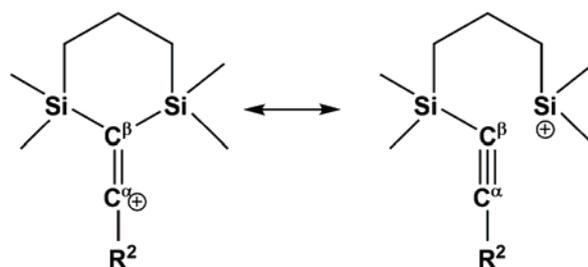
## 2. Aufgabenstellung und Motivation

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer Vinylkationen (Schema 2.1) sowie die Untersuchung dieser bezüglich ihrer hyperkonjugativen Stabilisierung. Die Vinylkationen sollen durch Hydridabstraktion mit Trityl TFPFB ( $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ) aus den geeigneten Vorläuferverbindungen dargestellt werden.



**Schema 2.1** Darstellung der Vinylkationen **7**.

Die Stabilität der Vinylkationen ergibt sich einerseits aus einer kinetischen Stabilisierung durch die Reaktionsbedingungen, wie der Verwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel, und dem Einsatz wenig nukleophiler Anionen. Andererseits ist eine große thermodynamische Stabilisierung vorhanden. Der  $\beta$ -Silyleffekt durch die zwei Siliciumatome in  $\beta$ -Stellung, welcher sich durch die Hyperkonjugation der  $\sigma$ -Silicium-Kohlenstoffbindung mit dem leeren p-Orbital des positiv geladenen sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms C<sup>α</sup> ergibt, stabilisiert die Vinylkationen erheblich (Schema 2.2). Da die Hyperkonjugation Einfluss auf die Stärke der C<sup>α</sup>=C<sup>β</sup>-Bindung hat und somit auch auf die Lage der Bande der C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingung in den IR Spektren der Salze der Vinylkationen **7**, sollen umfangreiche IR-Untersuchungen durchgeführt werden. Es soll untersucht werden wie unterschiedliche Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die Hyperkonjugation und somit die Lage der C=C-Valenzschwingungsbande im IR Spektrum beeinflussen.



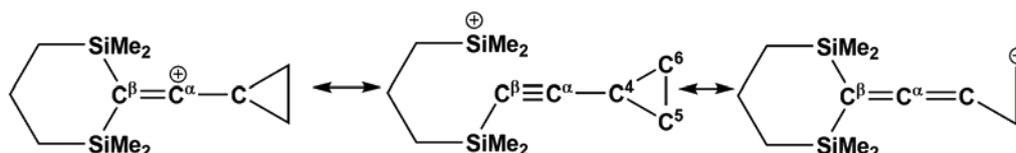
**Schema 2.2** Resonanzstrukturen der Vinylkationen.

Zusätzlich sollen auch die NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten der Vinylkationen bezüglich der Auswirkungen des  $\beta$ -Silyleffekts untersucht werden. Die bisher bekannten Vinylkationen<sup>[11, 12, 26]</sup> wurden über eine elektronenschiebende Gruppe  $R^2$  ( $R^2 = \text{Aryl}, t\text{-Bu}, \text{Me}$ ) zusätzlich stabilisiert. In dieser Arbeit soll überprüft werden, welche Reste  $R^2$  noch zu stabilen Vinylkationen führen. Es sollen weitere Alkylreste verwendet werden, aber auch Substituenten, die keinen  $\sigma$ -elektronenschiebenden Effekt ausüben wie ein Chlorsubstituent oder ein einfaches Proton als Rest  $R^2$ . Es sollen auch Silyl-, Germyl- und Stannyl-Reste eingesetzt werden. In bisher nicht veröffentlichten Arbeiten des Arbeitskreises wurden für  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen des Typs **7** ( $R^2 = \text{SiMe}_3, \text{Si}(i\text{-Pr})_3, \text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ ) Hinweise auf ein dynamisches Verhalten gefunden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR wurde für die Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  eine kinetische Linienverbreiterung beobachtet. Da sich Silylreste,  $\text{R}_3\text{Si}$ , als Substituenten elektronisch ähnlich Verhalten wie Protonen<sup>[32, 33]</sup> könnte die beobachtete Dynamik auf eine schnell fluktuierende Struktur ähnlich der von protoniertem Acetylen **2** hinweisen. Daher soll untersucht werden, welche Grundzustandsstrukturen für  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen vorliegen und ob für trisilylsubstituierte Vinylkationen ähnlich schnell fluktuierende Strukturen wie für protoniertes Acetylen **2** zu finden sind (Schema 2.3).



**Schema 2.3** Fluktuierende Strukturen für trisilylsubstituierte Vinylkationen mit Rotation der C=C\*-Einheit.

Des Weiteren soll als ein zusätzlich stabilisierender Rest ein  $\alpha$ -Cyclopropylsubstituent eingesetzt werden. Ein  $\alpha$ -cyclopropylsubstituiertes Vinylkation wäre, wie in Schema 2.4 dargestellt, zusätzlich über die Wechselwirkung der Walshorbitale des Cyclopropylrestes ( $e_A$ -Orbital) mit dem leeren p-Orbital des positiv geladenen sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms  $C^\alpha$  stabilisiert.



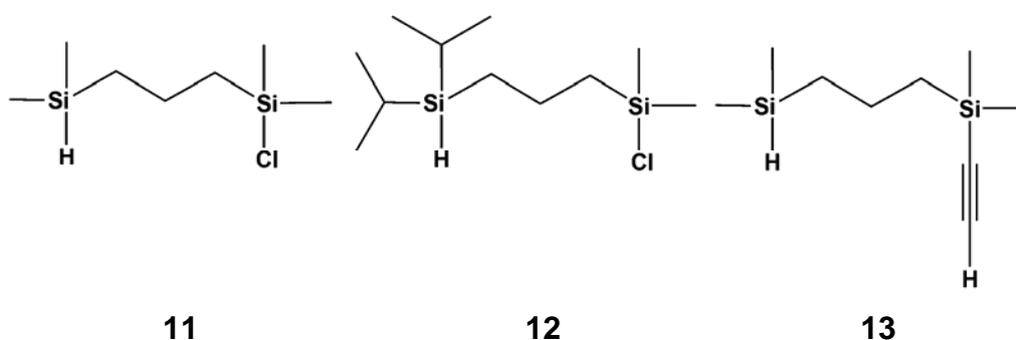
**Schema 2.4** Resonanzstrukturen für ein  $\alpha$ -cyclopropylsubstituiertes Vinylkation.

Zum Vergleich der Auswirkungen der Hyperkonjugation durch den  $\alpha$ -Cyclopropylsubstituenten sollen die IR- und NMR-Daten dieses mit  $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen verglichen werden und so Aussagen zum Einfluss des Cyclopropylrestes auf den  $\beta$ -Silyleffekt gemacht werden. Zusätzlich soll ein unsymmetrisches  $\alpha$ -cyclopropylsubstituiertes Vinylkation synthetisiert werden, um Aussagen über den Einfluss eines andern Substituenten  $R^1$  (Schema 2.1) machen zu können, sowie die Möglichkeit zu erhalten bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Barriere der Drehung um die  $C^\alpha$ - $C^4$ -Bindung des Cyclopropylrings zu bestimmen und so einen experimentellen Weg zur Quantifizierung der Hyperkonjugation zu erhalten. Zusätzlich soll untersucht werden ob eine Veränderung des Grundgerüsts möglich ist und ein  $\alpha$ -cyclopropylsubstituiertes Vinylkation mit nur einem Siliciumatom in  $\beta$ -Position dargestellt werden kann.

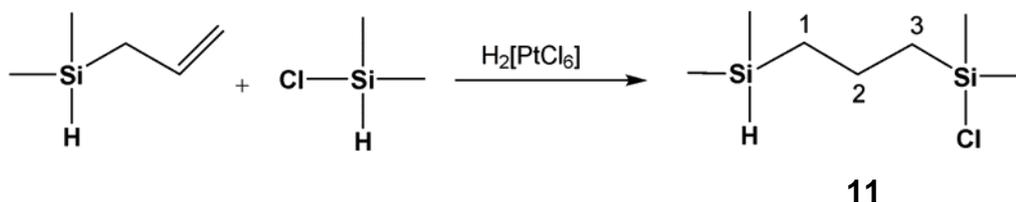
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Darstellung der Zwischenverbindungen

Um Untersuchungen zur Hyperkonjugation bei Vinylkationen durchzuführen, werden zunächst allgemeine Vorläuferverbindungen benötigt. Diese sind 2-Chlor-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **11**, 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** und 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13**. Ausgehend von diesen werden die direkten Vorläuferverbindungen für die Umsetzung zu den Vinylkationen des Typs **7** dargestellt.



Die Darstellung von 2-Chlor-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **11** erfolgt über eine Hydrosilylierung von Dimethylchlorsilan und Allyldimethylsilan (Schema 3.1).<sup>[34]</sup> Die Synthese von 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** erfolgt im Arbeitskreis über eine analoge Reaktion mit Allyldi-*iso*-propylsilan.<sup>[35]</sup>



**Schema 3.1** Synthese von 2-Chlor-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **11**.

Die Darstellung von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13** verläuft über eine Grignardreaktion von **11** mit Ethynylmagnesiumbromid (Schema 3.2).<sup>[36]</sup>

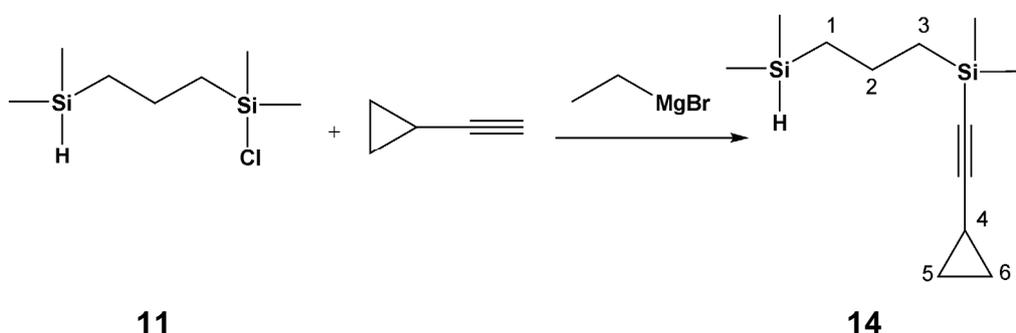


**Schema 3.2** Darstellung von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR für die Vorläuferverbindung **13** zwei Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -16.0$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.1$ . Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR liegen die Verschiebungen für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 89.5$  und  $\delta^{13}\text{C} = 94.4$ .

### 3.2. Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkationen und Untersuchung zur C-C-Hyperkonjugation in diesen Kationen

Zur Darstellung und Untersuchung von  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkationen werden die geeigneten Ausgangsverbindungen benötigt. Die Synthese der Vorläuferverbindung **14** erfolgt nach dem dargestellten Reaktionsablauf (Schema 3.3) über eine Grignardreaktion durch die Umsetzung mit Cyclopropylacetylen. Das Produkt wird in guten Ausbeuten erhalten (96 %).

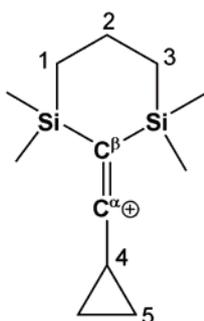


**Schema 3.3** Darstellung der Vorläuferverbindung **14**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwei Signale, eines bei  $\delta^{29}\text{Si} = -18.4$  und eines bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$ . Die Signale des Cyclopropylrestes sind im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR im erwarteten Bereich mit  $\text{C}^4$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 0.9$  und  $\text{C}^{5/6}$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 8.7$  zu finden. Die Kopplungskonstanten betragen  $^1J(\text{C}^4\text{H}) = 167.9$  Hz und  $^1J(\text{C}^5\text{H}) = 163.9$  Hz. Die Signale für  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome liegen bei  $\delta^{13}\text{C} = 111.3$  und  $\delta^{13}\text{C} = 78.9$ .

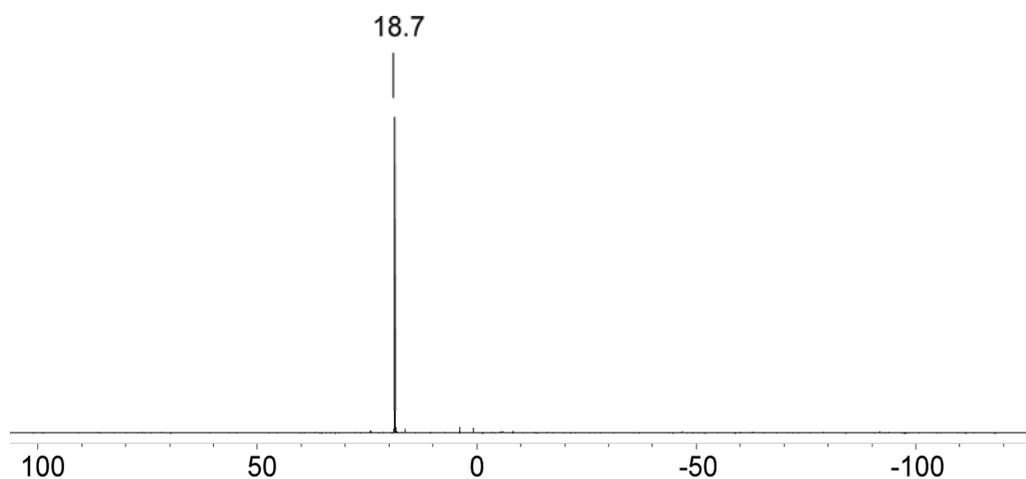
Die Umsetzung von Vorläuferverbindung **14** mit Trityl TFPFB erfolgt in Benzol, wobei es zur Ausbildung von zwei Phasen kommt. Es entsteht eine obere benzolische Phase die hauptsächlich Triphenylmethan enthält und eine untere ionische Phase die das erwartete Vinylkation **15** enthält. Durch Waschen der unteren ionischen Phase mit *n*-Pentan können Triphenylmethanreste aus dieser entfernt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das

Kationensalz **15** TFPFB, als bräunlicher und glasartiger Feststoff erhalten. Zur weiteren Untersuchung wird deuteriertes Lösungsmittel mittels Vakuumtransfer einkondensiert und die ionische Phase für NMR-spektroskopische Untersuchungen in ein NMR-Röhrchen transferiert.



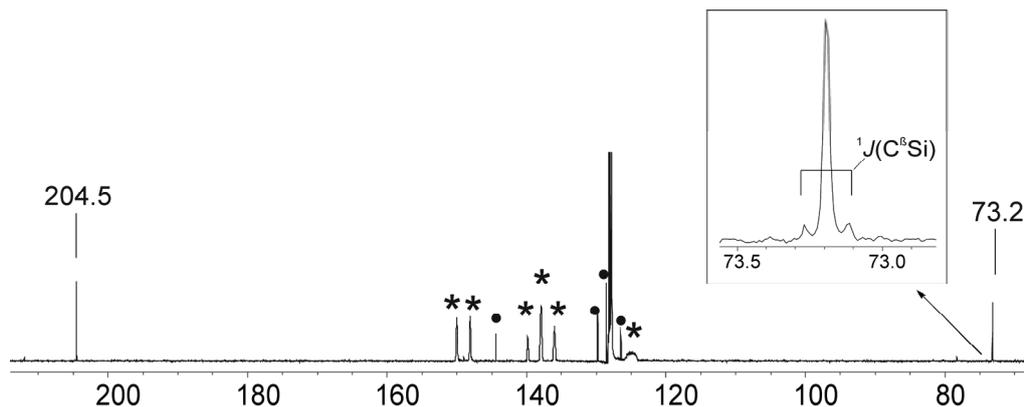
**15**

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR nur ein Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 18.7$  zu beobachten ist (Abbildung 3.1). Dieses zeigt, dass durch einen Ringschluss eine symmetrische Verbindung entstanden ist.



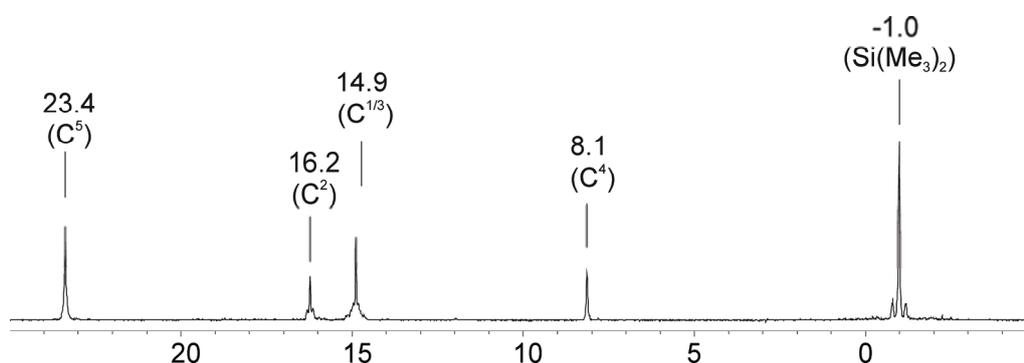
**Abbildung 3.1**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **15** TFPFB.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 204.5$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 73.2$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu erkennen (Abbildung 3.2).



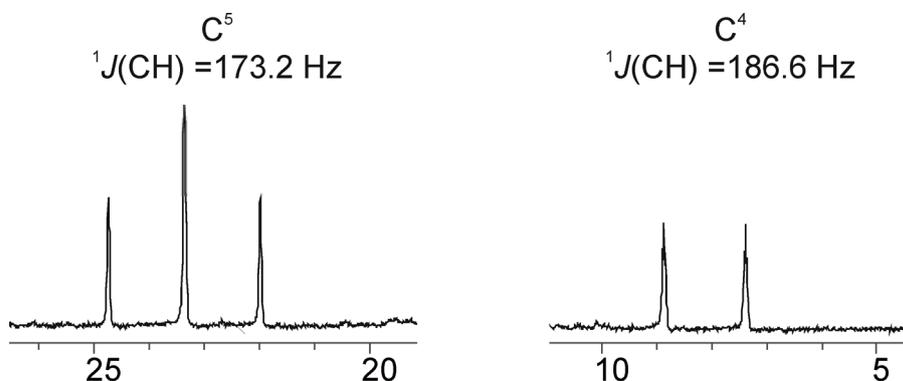
**Abbildung 3.2** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **15** TFPFB (\*- TFPFB, •- Triphenylmethan).

Die Kopplungskonstante zwischen dem  $\text{C}^\beta$ -Atom und den Siliciumatomen beträgt  $^1J(\text{C}^\beta\text{Si}) = 19.2$  Hz (Abbildung 3.2) und ist somit auch deutlich reduziert, wie es für diese Art Vinylkationen bekannt ist ( $^1J(\text{SiC}) \approx 60$  Hz für Trialkylvinylsilane<sup>[29]</sup>). Die Reduzierung der Kopplungskonstante zeigt den Einfluss der  $\beta$ -Silylsubstituenten. Der Einfluss des  $\beta$ -Silyleffektes ist zusätzlich in der Tieffeldverschiebung des Siliciumsignals zu erkennen von  $\delta^{29}\text{Si} = -18.4$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$  in der Ausgangsverbindung **14** zu  $\delta^{29}\text{Si} = 18.7$  im Vinylkation **15**. Die Signale für den Cyclopropylrest (Abbildung 3.3) zeigen im  $^{13}\text{C}$  NMR ebenfalls eine Tieffeldverschiebung von  $\delta^{13}\text{C} = 0.9$  für  $\text{C}^4$  im Vorläufermolekül **14** zu  $\delta^{13}\text{C} = 8.1$  im Vinylkation **15** und von  $\delta^{13}\text{C} = 8.7$  im Vorläufermolekül **14** zu  $\delta^{13}\text{C} = 23.4$  im Vinylkation **15** für  $\text{C}^5$ .



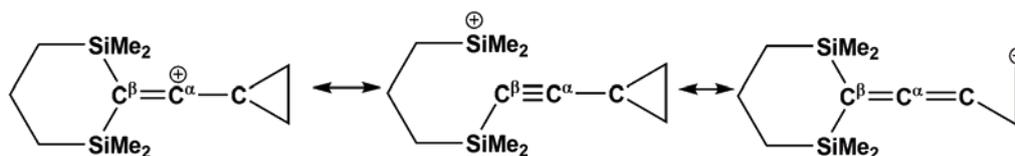
**Abbildung 3.3** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **15** TFPFB.

Außerdem sind die Kopplungskonstanten im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **14** deutlich vergrößert und betragen  $^1J(\text{C}^4\text{H}) = 186.6 \text{ Hz}$  und  $^1J(\text{C}^5\text{H}) = 173.2 \text{ Hz}$  (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **15** TFPFB der Signale von  $\text{C}^4$  und  $\text{C}^5$ .

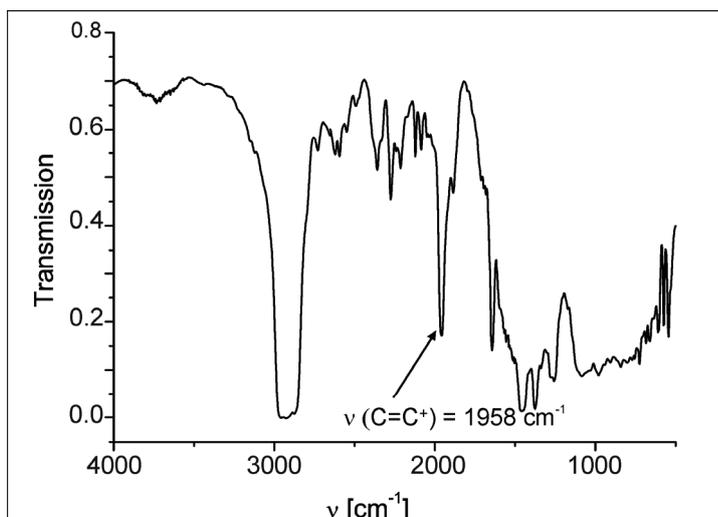
Die Tieffeldverschiebung der Signale und die vergrößerten Kopplungskonstanten sind ein Zeichen für die Delokalisierung der positiven Ladung auf den Cyclopropylrest, wie schon von *Siehl* für das cyclopropylsubstituierte Vinylkation **3** beschrieben wurde.<sup>[10]</sup> Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen einen Einfluss auf die  $\sigma$ -Delokalisierung sowohl durch den  $\beta$ -Silyleffekt als auch durch die Wechselwirkung mit den Walshorbitalen des Cyclopropylrings. Die  $\sigma$ -Delokalisierung kann durch die in Schema 3.4 dargestellten Resonanzstrukturen beschrieben werden.



**Schema 3.4** Resonanzstrukturen für das Vinylkation **15**.

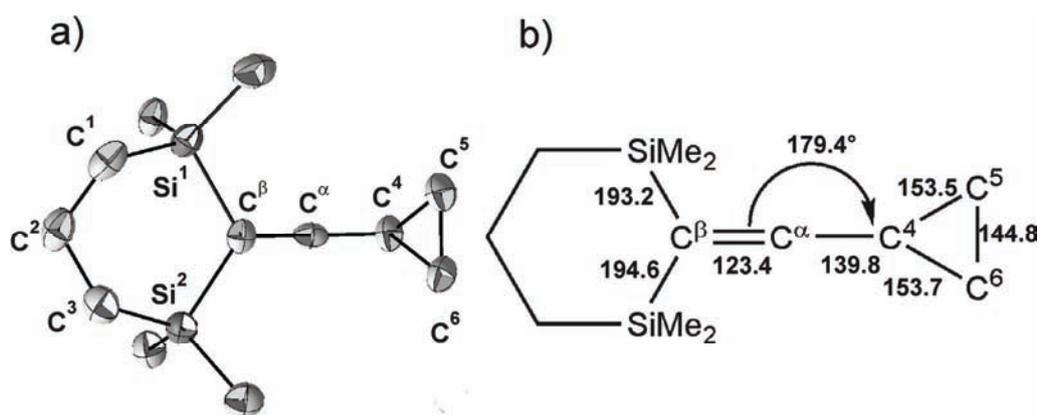
Das IR-Spektrum von Vinylkation **15** zeigt eine sehr intensive Bande bei  $\nu = 1958 \text{ cm}^{-1}$ , welche der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist (Abbildung 3.5). Die Bande findet sich im Bereich der bekannten  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande für das  $\alpha$ -*t*-butylsubstituierte Vinylkation **8**

( $\nu = 1987 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande zeigt eine deutliche Verschiebung zu höherer Wellenzahl und spricht für eine Bindungsordnung größer als 2.



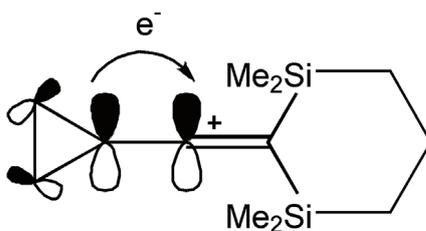
**Abbildung 3.5** IR-Spektrum des Vinylkationensalzes **15** TFPFB in Nujol.

Von Vinylkation **15** konnten durch Umkristallisieren aus 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol bei Raumtemperatur für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die ermittelte Kristallstruktur zeigt, dass keine kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Vinylkation **15** und dem wenig nukleophilen Gegenion TFPFB vorliegen. Kein Atom des TFPFB kommt dem positiv geladenen Kohlenstoffatom  $C^\alpha$  näher als 344.7 pm. Die erhaltene Molekülstruktur für das Vinylkation **15** ist in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6** Molekülstruktur von Vinylkation **15**. a) Aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **15** TFPFB. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %. b) Daten aus der Molekülstruktur von **15** TFPFB. Bindungslängen sind in pm angegeben.

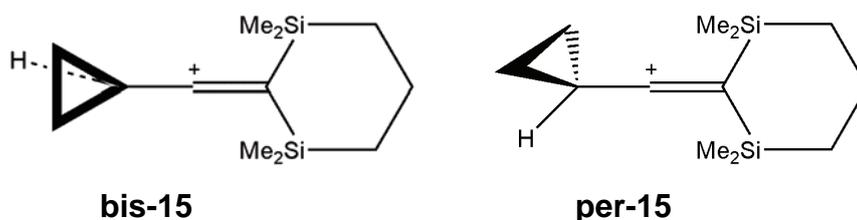
Die Molekülstruktur von Vinylkation **15** zeigt Ähnlichkeiten mit der bekannten Molekülstruktur des  $\alpha$ -*t*-butylsubstituierten Vinylkations **8**. In der Molekülstruktur von Vinylkation **15** sind ebenfalls erweiterte Silicium-Kohlenstoffbindungen von  $C^\beta$ -Si<sup>1</sup> mit 193.2 pm und  $C^\beta$ -Si<sup>2</sup> mit 194.6 pm zu finden. Auch die  $C^\alpha$ - $C^\beta$ -Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist mit 123.4 pm relativ kurz und von der Bindungslänge näher einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung. Diese Bindungslängenänderungen lassen sich durch den Einfluss der  $\beta$ -Silylsubstituenten erklären. Die Molekülstruktur von Vinylkation **15** zeigt eine Linearität der  $C^4C^\alpha C^\beta$ -Einheit ( $\alpha(C^4C^\alpha C^\beta) = 179.4^\circ$ ) genauso wie das  $\alpha$ -*t*-butylsubstituierte Vinylkation **8**. Im Cyclopropylring sind die Bindungen zwischen  $C^4$  und  $C^5/C^6$  mit 153.5 pm und 153.7 pm erweitert, wohingegen die Bindung zwischen  $C^5$  und  $C^6$  mit 144.8 pm deutlich verkürzt ist. Die Bindungsordnung der  $C^5$ - $C^6$ -Einfachbindung ist somit größer als 1. Die experimentell erhaltene Molekülstruktur des Vinylkations **15** zeigt also direkte Anzeichen der hyperkonjugativen Wechselwirkungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung des  $e_A$ -Walshorbitals des Cyclopropylrings mit dem leeren p-Orbital des positiv geladenen sp-hybridisierten Kohlenstoffatom  $C^\alpha$  (Abbildung 3.7).



**Abbildung 3.7** Qualitative Darstellung der Wechselwirkungen des 2p(C) Orbital mit dem  $e_A$ -Orbital des Cyclopropylrings in Vinylkation **15**.

Die aus der Molekülstruktur erhaltenen Daten zeigen ebenso wie die NMR- und IR-Ergebnisse die Einflüsse der  $\sigma$ -Delokalisierung, sowohl durch den  $\beta$ -Silyleffekt als auch durch die Walshorbitale des Cyclopropylrings im Vinylkation **15**, welche durch die Resonanzstrukturen in Schema 3.4 beschrieben werden können.

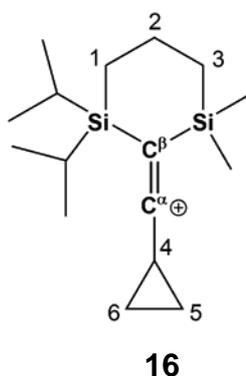
Als vorliegendes Konformer wurde in der Molekülstruktur das Isomer **bis-15** gefunden, bei welchem die Ebene  $H^4C^4C^\alpha$  und die  $C^\alpha C^\beta Si$ -Ebene orthogonal zueinander stehen und nicht das Isomer **per-15**, bei welchem die  $C^\alpha C^\beta Si$ -Ebene und die Ebene  $H^4C^4C^\alpha$  identisch sind. Dieses ist eine weitere Konsequenz aus den hyperkonjugativen Wechselwirkungen zwischen dem  $e_A$ -Orbital des Cyclopropylrings und dem  $2p$ -Orbital des positiv geladenen  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms  $C^\alpha$ , da die Orbitale nur in der *bis*-Konformation so zueinander stehen, dass eine effektive Überlappung möglich ist. Auch das protonierte Cyclopropylketon **4** von Childs liegt in einer Konformation vor, welche halbierend zur polarisierten CO  $\pi$ -Bindung steht.<sup>[25]</sup>



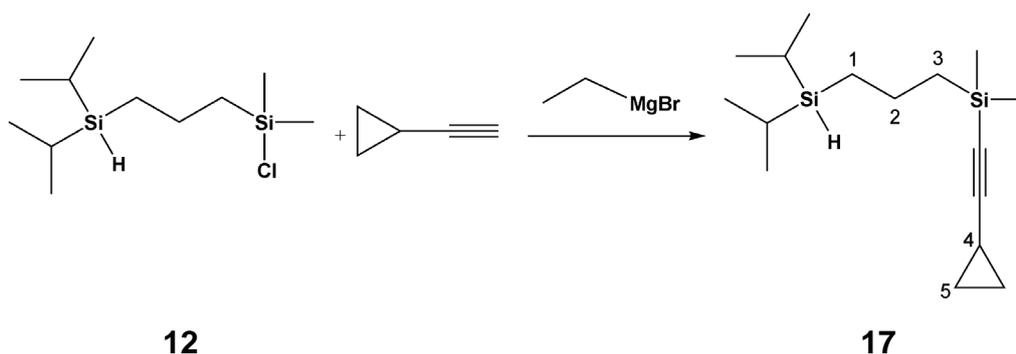
Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Darstellung und Strukturuntersuchung des  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkations **15** wurden 2008 im Journal of the American Chemical Society veröffentlicht.<sup>[37]</sup>

Eine direkte experimentelle Möglichkeit, die Größe der Hyperkonjugation des Cyclopropylrings zu quantifizieren, ist die Rotationsbarriere für eine Drehung um die  $C^\alpha$ - $C^4$ -Bindung über NMR-Messungen zu bestimmen, denn nur im *bis*-Konformer ist Hyperkonjugation möglich. Da Vinylkation **15** sowohl in *per* als auch in der *bis* Konformation symmetrisch ist, konnte aufgrund der NMR-Daten weder eine Aussage über die Grundzustandskonformation noch über die Barriere für die Rotation um die  $C^\alpha$ - $C^4$ -Bindung gemacht werden. Im *iso*-propylsubstituierten Vinylkation **16** hingegen sind die Methylkohlenstoffatome  $C^5$  und  $C^6$  nicht äquivalent und sollten im

NMR unterscheidbar sein. Somit könnte die Rotationsbarriere um die C<sup>α</sup>-C<sup>4</sup>-Bindung von Vinylkation **16** prinzipiell messbar sein.



Dazu wird zuerst die benötigte Ausgangsverbindung **17** durch die Umsetzung von 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** mit einer Cyclopropylacetylenignardreagenz synthetisiert (Schema 3.5).



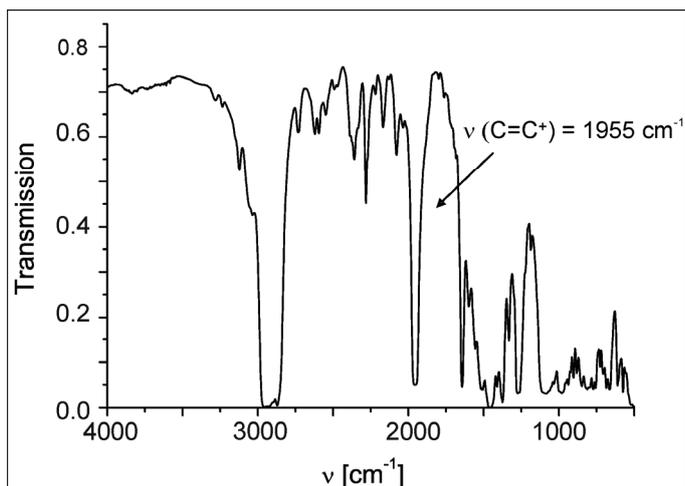
**Schema 3.5** Darstellung der Vorläuferverbindung **17**.

Im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR für Vorläuferverbindung **17** sind zwei Signale bei δ<sup>29</sup>Si = -18.4 und bei δ<sup>29</sup>Si = 5.5 zu finden. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR zeigen die Signale der Vorläuferverbindung **17** für den Cyclopropylrest die gleichen Verschiebungen wie in der Vorläuferverbindung **14** mit δ<sup>13</sup>C = 0.9 für C<sup>4</sup> und δ<sup>13</sup>C = 8.7 für C<sup>5/6</sup>. Auch die Verschiebung der Signale für die C≡C-Einheit sind mit δ<sup>13</sup>C = 111.3 und δ<sup>13</sup>C = 79.0 (Vorläuferverbindung **14**: δ<sup>13</sup>C = 111.3 und δ<sup>13</sup>C = 78.9) fast identisch zur Vorläuferverbindung **14**.

Bei der Umsetzung von Vorläuferverbindung **17** mit Trityl TFPBP konnte das Vinylkation **16** erhalten werden. Im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR Spektrum sind zwei tieffeldverschobene Signale bei δ<sup>29</sup>Si = 24.8 und

$\delta^{29}\text{Si} = 26.8$  zu beobachten, da es sich in diesem Fall, im Gegensatz zu Vinylkation **15** um ein unsymmetrisches Kation handelt, ergeben sich für beide Siliciumatome unterschiedliche Verschiebungen. Die Zuordnung der Signale erfolgt über ein 2D  $^{29}\text{Si},\text{H}$ -HMBC NMR-Experiment und ergibt, dass das Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 24.8$  dem dimethylsubstituierten Siliciumatom und das Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 26.8$  dem di-*iso*-propylsubstituierten Siliciumatom zuzuordnen ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 201.0$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 70.5$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu erkennen. Die Signale für den Cyclopropyrying zeigen wie bei Vinylkation **15** eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber der Vorläuferverbindung und liegen für  $\text{C}^4$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 7.9$  und für  $\text{C}^{5/6}$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 23.8$ . Die Verschiebungen entsprechen denen, die bei Vinylkation **15** beobachtet wurden. Die Änderung des Restes  $\text{R}^1$  zu einem unsymmetrischen Vinylkation hat somit auf die  $^{13}\text{C}$  NMR-Verschiebung kaum Einfluss. Die zur Bestimmung der Rotationsbarriere der Drehung um die  $\text{C}^\alpha\text{-C}^4$ -Bindung durchgeführten NMR-Tieftemperaturmessungen bis zu 233 K führten zu keiner signifikanten Linienverbreiterung des Signals der Kohlenstoffatome  $\text{C}^5/\text{C}^6$ . Die Rotation um die  $\text{C}^\alpha\text{-C}^4$ -Bindung ist auch bei tiefen Temperaturen auf der NMR-Zeitskala zu schnell. Somit konnte die Rotationsbarriere für die Drehung um die  $\text{C}^\alpha\text{-C}^4$ -Bindung nicht experimentell bestimmt werden.

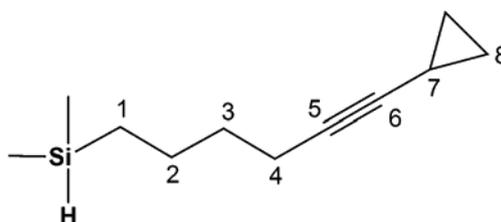
Das IR-Spektrum des Vinylkations **16** zeigt eine sehr intensive Bande bei  $\nu = 1955 \text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist (Abbildung 3.8). Die Lage der Bande der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung in Vinylkation **16** ist im Vergleich zu der von Vinylkation **15** nur um  $3 \text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben.



**Abbildung 3.8** IR-Spektrum von **16** TFPFB in Nujol.

Alle ermittelten spektroskopischen Daten für das Vinylkation **16** gleichen denen für das Vinylkation **15**. Die Änderung des Restes  $R^1$  von einer Methylgruppe zu einer *iso*-Propylgruppe hat auf die  $\sigma$ -Delokalisierung, sowohl durch den  $\beta$ -Silyleffekt als auch durch die Wechselwirkungen mit den Walshorbitalen des Cyclopropylrings, im Vinylkation keinen ermittelbaren Einfluss.

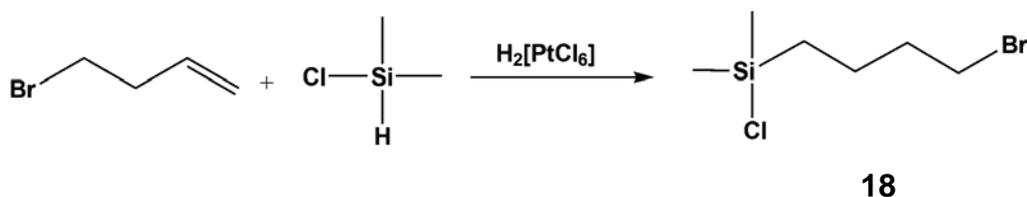
Die Vinylkationen **15** und **16** sind durch den  $\beta$ -Silyleffekt und die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung auf die Cyclopropyleinheit stabilisiert. Eine Möglichkeit diese Stabilisierung zu nutzen und gleichzeitig die Grundstruktur der Vinylkationen zu verändern, wäre ein Vinylkation zu synthetisieren, das nur noch ein Siliciumatom in  $\beta$ -Stellung besitzt und die Hyperkonjugation in diesem Kation zu untersuchen. Dazu ist es notwendig die geeignete Vorläuferverbindung **20** darzustellen.



**20**

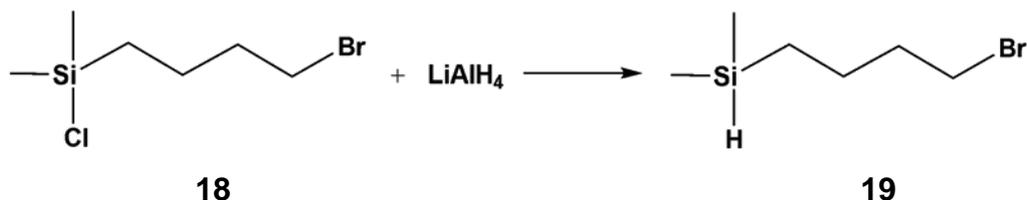
Zur Darstellung der Vorläuferverbindung **20** wurde ein Syntheseweg ausgehend von 4-Brom-1-buten und Dimethylchlorsilan gewählt.<sup>[38]</sup>

Über eine Hydrosilylierung wird (4-Brombutyl)chlordimethylsilan **18** synthetisiert (Schema 3.6) und in guter Ausbeute erhalten (79 %).



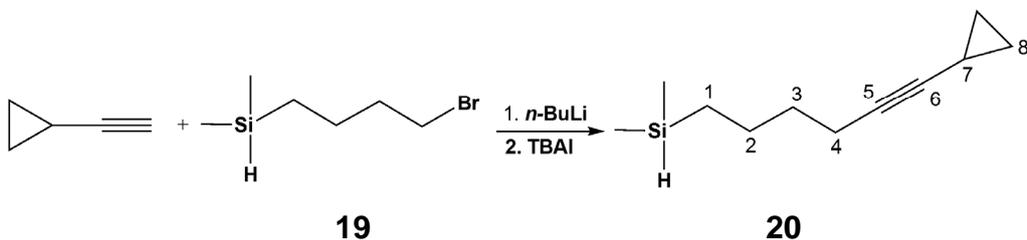
**Schema 3.6** Darstellung von (4-Brombutyl)chlordimethylsilan **18**.

Durch eine anschließende Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid kann das (4-Brombutyl)dimethylsilan **19** dargestellt (Schema 3.7) und in einer Ausbeute von 79 % erhalten werden.<sup>[38]</sup>



**Schema 3.7** Darstellung von (4-Brombutyl)dimethylsilan **19**.

Abschließend erfolgt die Umsetzung von **19** mit Cyclopropylacetylen zu der geeignete Vorläuferverbindung **20** (Schema 3.8).<sup>[39]</sup> Hierbei wird zunächst das Cyclopropylacetylen mit Butyllithium umgesetzt. Zu dieser Lösung wird eine Suspension von **19** mit Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) in THF zugetropft. Die Vorläuferverbindung **20** kann in einer Ausbeute von 59 % dargestellt werden.



**Schema 3.8** Synthese von (6-Cyclopropyl-5-hexynyl)dimethylsilan **20**.

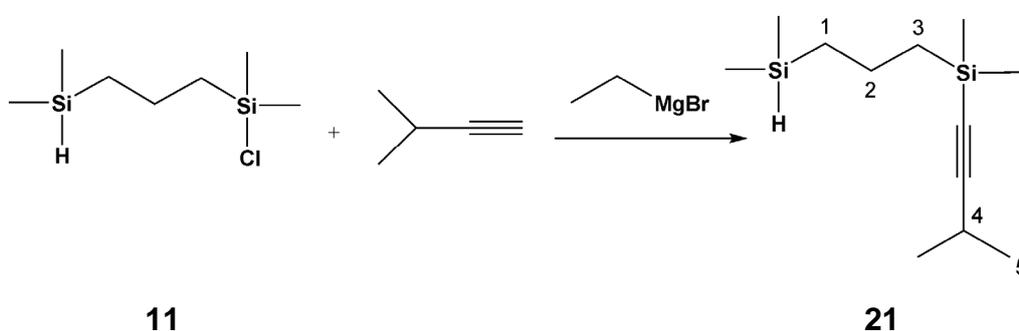
Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR für Vorläuferverbindung **20** ist ein Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = -13.4$  zu beobachten. Die Signale für den Cyclopropylring liegen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum für  $\text{C}^7$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 0.2$  und  $\delta^{13}\text{C} = 8.1$  für  $\text{C}^8$ .

Diese entsprechen den bekannten Verschiebungen für den Cyclopropylsubstituenten in den Vorläuferverbindungen **14** und **17**. Die Verschiebung für die C≡C- Kohlenstoffatome liegen bei  $\delta^{13}\text{C} = 75.6$  und  $\delta^{13}\text{C} = 83.6$ .

Eine Umsetzung der Vorläuferverbindung **20** mit Trityl TFPFB führte nicht zur Bildung des erwarteten Vinylkations. Es konnten weder im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum noch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum Hinweise auf ein Vinylkation gefunden werden. Die entstandene Substanz ist ein unlösliches Polymer, welches nicht charakterisiert werden konnte. Eine Änderung des Grundgerüsts der Vinylkationen zu einem Vinylkation mit nur einem Siliciumatom in  $\beta$ -Stellung ist somit mit Vorläuferverbindung **20** nicht möglich.

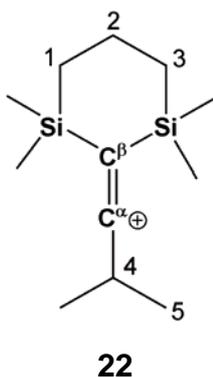
### 3.3. Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen

Um die Auswirkung der Hyperkonjugation durch den Cyclopropylsubstituenten in den Vinylkationen **15** und **16** zu verdeutlichen, soll ein  $\alpha$ -*iso*-propylsubstituiertes Vinylkation dargestellt werden. Dazu wird zunächst die benötigte Ausgangsverbindung **21** synthetisiert (Schema 3.9).

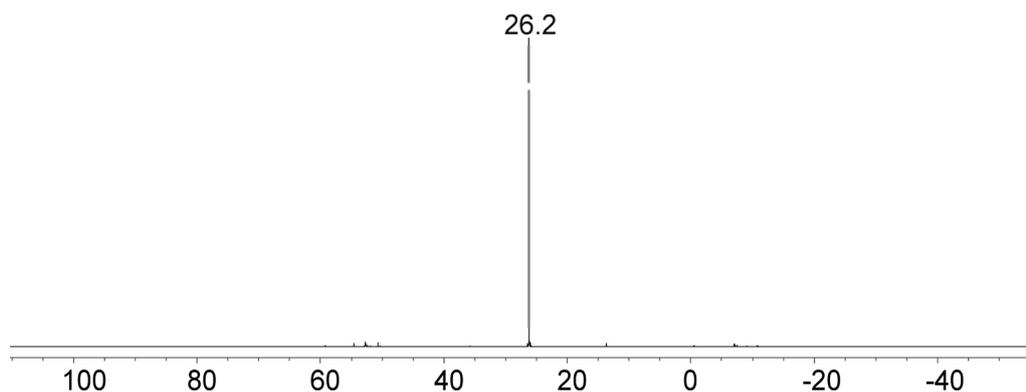


**Schema 3.9** Synthese von Vorläuferverbindung **21**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen für die Vorläuferverbindung **21** ergeben im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -18.3$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$ . Diese Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$  NMR entsprechen denen der  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vorläuferverbindung **14** ( $\delta^{29}\text{Si} = -18.4$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$ ). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR befinden sich die Signale für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ - Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 82.5$  und  $\delta^{13}\text{C} = 113.9$ . Die Signale für die Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppe liegen bei  $\delta^{13}\text{C} = 21.8$  für  $\text{C}^4$  und bei  $\delta^{13}\text{C} = 23.0$  für  $\text{C}^5$ . Die Umsetzung der Vorläuferverbindung **21** mit Trityl TFPFB ergibt das erwartete Vinylkation **22**.



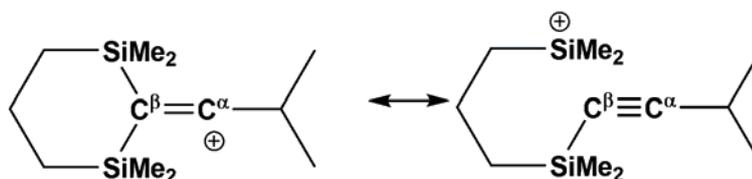
Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum der Verbindung **22** ist auf Grund der Bildung einer symmetrischen Verbindung nur ein Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 26.2$  zu erkennen (Abbildung 3.9). Die Tieffeldverschiebung des Siliciumsignals gegenüber der Ausgangsverbindung **21** zeigt den Einfluss der  $\beta$ -Silylsubstituenten.



**Abbildung 3.9**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **22** TPFPB.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **22** TPFPB sind die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 196.2$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 76.7$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu erkennen. Die Kopplungskonstante zwischen dem  $\text{C}^\beta$ -Atom und den Siliciumatomen beträgt  $^1J(\text{C}^\beta\text{Si}) = 15.4$  Hz. Die Kopplungskonstante ist kleiner als die für das  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierte Vinylkation **15** ( $^1J(\text{C}^\beta\text{Si}) = 19.2$  Hz). Die Verschiebungen für die *iso*-Propylkohlenstoffatome befinden sich für das Vinylkation **22** für  $\text{C}^4$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 26.7$  und bei  $\delta^{13}\text{C} = 18.3$  für  $\text{C}^5$ . Das Signal für das Kohlenstoffatom  $\text{C}^5$  zeigt also nur eine Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta^{13}\text{C} = 4.7$ , wohingegen im  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkation **15**

eine Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta^{13}\text{C} = 14.7$  für  $\text{C}^5$  zu beobachten ist. Die große Tieffeldverschiebung des Signals für das Kohlenstoffatom  $\text{C}^5$  im  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkation **15** ist ein Zeichen für die Delokalisierung der positiven Ladung auf die Cyclopropyleinheit. Das Vinylkation **22** wird, wie in Schema 3.10 dargestellt, durch den  $\beta$ -Silyleffekt stabilisiert. Dieses zeigt sich in der reduzierten  $^1J(\text{C}^\beta\text{Si})$  Kopplungskonstante und der Tieffeldverschiebung des Signals der Siliciumatome im Vergleich zu Vinylkation **15**.



**Schema 3.10** Resonanzstrukturen für das Vinylkation **22**.

Das IR-Spektrum von Vinylkation **22** zeigt eine intensive Bande für die  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung bei  $\nu = 1996 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 3.10). Diese ist im Vergleich zur Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande für das  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierte Vinylkation **15** ( $\nu = 1958 \text{ cm}^{-1}$ ) stärker in Richtung Dreifachbindung verschoben. Diese Verschiebung entsteht durch den ausgeprägteren Einfluss des  $\beta$ -Silyleffekts in Vinylkation **22**. Im Gegensatz zum Vinylkation **15**, in welchem eine zusätzliche  $\sigma$ -Delokalisierung durch die Wechselwirkungen mit den Walshorbitalen des Cyclopropylrings stattfindet, liegt im Vinylkation **15** hauptsächlich die Wechselwirkungen  $\sigma$ -Bindung der  $\beta$ -Silylsubstituenten vor, wie in den Resonanzstrukturen in Schema 3.10 abgebildet.

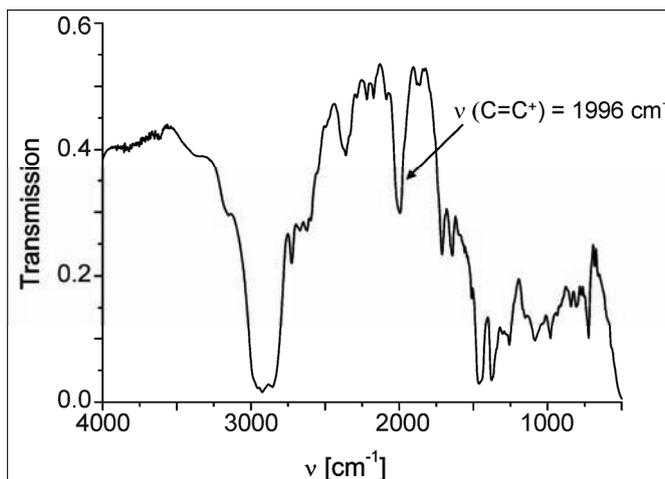
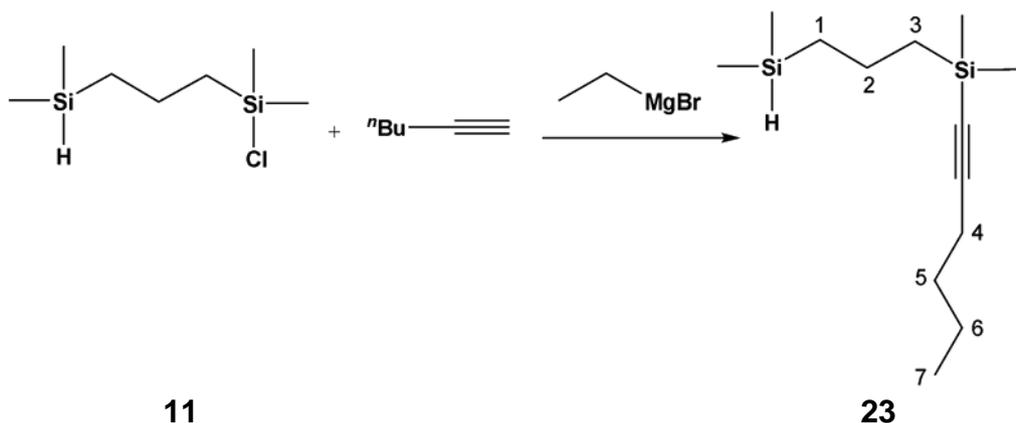


Abbildung 3.10 IR-Spektrum von **22** TFPFB in Nujol.

Der Vergleich der NMR- und IR-Ergebnisse für die Vinylkationen **22** und **15** zeigt eindeutig, dass die  $\sigma$ -Delokalisierung durch die Wechselwirkungen mit den Walshorbitalen des Cyclopropylrings im Vinylkation **15** die Ausprägung des  $\beta$ -Silyleffekts schwächt. Die kleinere Kopplungskonstante zwischen dem  $C^\beta$ -Atom und den Siliciumatomen im Vinylkation **22**, sowie die Tieffeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$  NMR-Signals der Siliciumatome zeigen den ausgeprägteren  $\beta$ -Silyleffekt. Die Lage der Bande für die  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung für das Vinylkation **22** zeigt eine Verschiebung in Richtung einer  $\text{C}-\text{C}$ -Dreifachbindung, also eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu Vinylkation **15**. Es zeigt sich die Tendenz, dass es mit der Änderung der hyperkonjugativen Einflüsse zu einer Änderung der Lage der IR-Bande für die  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung kommt.

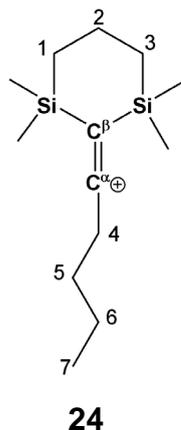
Als ein weiteres  $\alpha$ -alkylsubstituiertes Vinylkation soll ein  $\alpha$ -*n*-butylsubstituiertes Vinylkation synthetisiert werden. Die dazu benötigte Ausgangsverbindung **23** wird über eine Grignardreaktion des Vorläufermoleküls **11** mit 1-Hexin in guten Ausbeuten (96 %) dargestellt (Schema 3.11).



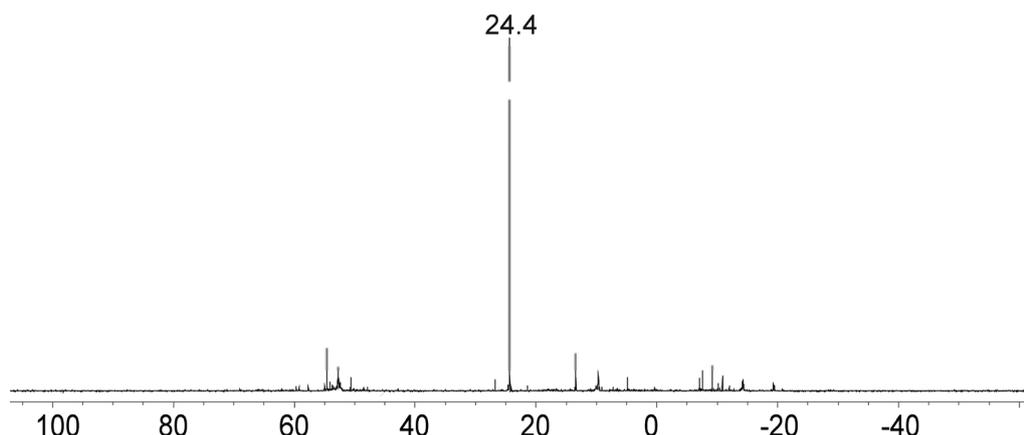
**Schema 3.11** Darstellung der Vorläuferverbindung **23**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR der Vorläuferverbindung **23** befinden sich zwei Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -18.3$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$ . Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind die Signale für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 82.8$  und  $\delta^{13}\text{C} = 108.4$  im üblichen Bereich.

Die Reaktion der Vorläuferverbindung **23** mit Trityl TFPFB führt zu dem Vinylkation **24**.

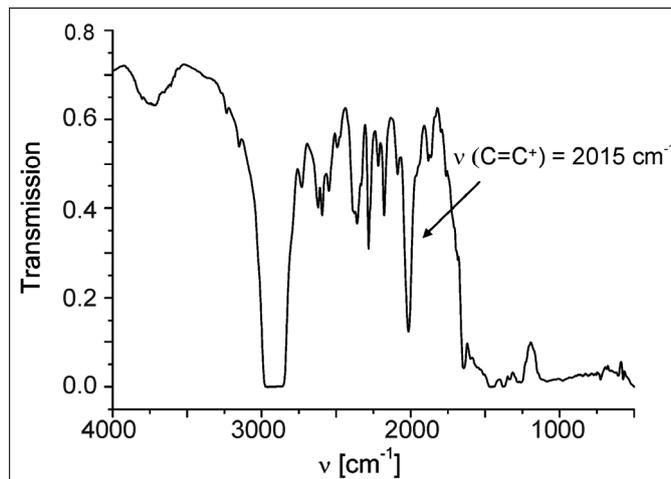


In dieser Synthese treten auch bei kurzen Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) schon Zerfallsprodukte auf. Es konnten keine NMR-Spektren des reinen Vinylkationensalzes **24** TFPFB, ohne Neben- oder Zersetzungsprodukte, erhalten werden. Dennoch ist eine Zuordnung der NMR-Signale zum Vinylkation **24** möglich. Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR ist das Signal des Vinylkations **24** bei  $\delta^{29}\text{Si} = 24.4$  zu finden (Abbildung 3.11).



**Abbildung 3.11**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) von **24** TPFPB.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 190.8$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 78.0$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu erkennen. Die Signale der *n*-Butylgruppe zeigen keine signifikanten Verschiebungen gegenüber der Lage der Signale in der Ausgangsverbindung **23**, wie es auch bei Vinylkation **22** für Signale der *iso*-Propylgruppe zu beobachten ist. Es findet auch bei Vinylkation **24** eine Stabilisierung des Vinylkations durch den  $\beta$ -Silyleffekt statt. Das dieser Effekt im Vinylkation **24** noch größer ausgeprägt ist als im Vinylkation **22** zeigt die Bande für die  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung bei  $\nu = 2015\text{ cm}^{-1}$ , die noch weiter hypsochrom in Richtung Dreifachbindung verschoben ist (Abbildung 3.12). Die Verringerung der Hyperkonjugation von einem sekundären zu einem primären  $\alpha$ -Alkylsubstituenten zeigt einen Einfluss auf die Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande.



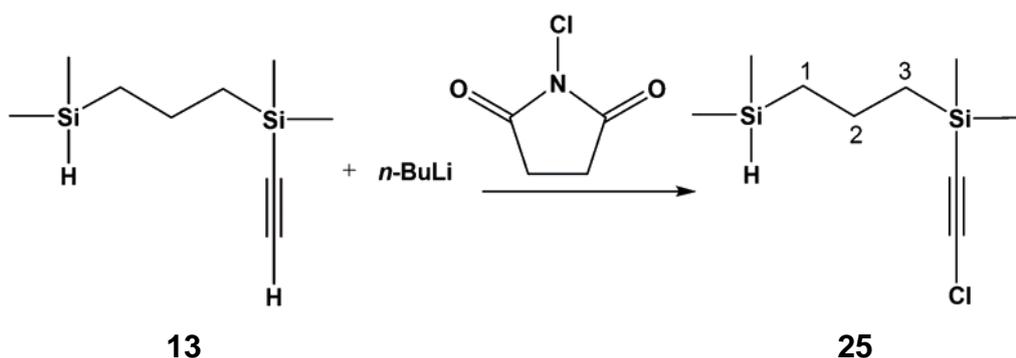
**Abbildung 3.12** IR-Spektrum von **24** TFPB in Nujol.

Zusätzlich zeigt das Vinylkation **24** eine deutlich geringere Stabilität als das Vinylkation **22**, da es bei Raumtemperatur schon innerhalb weniger Minuten Zersetzungsprodukte bildet.

### 3.4. Versuche zur Darstellung von Vinylkationen mit Cl und H $\alpha$ -Substituenten

Es konnte gezeigt werden, dass ein  $\alpha$ -Cyclopropylsubstituent die Vinylkationen durch die Möglichkeit der zusätzlichen  $\sigma$ -Delokalisierung durch die Walshorbitale des Cyclopropylrings stabilisiert und das  $\alpha$ -Alkylsubstituenten zur Bildung von Vinylkationen geeignet sind. Nun soll ein Rest  $R^2$ , wie Cl, verwendet werden, welcher einen -I-Effekt ausübt und ein nur geringer stabilisierender Rest wie ein Proton.

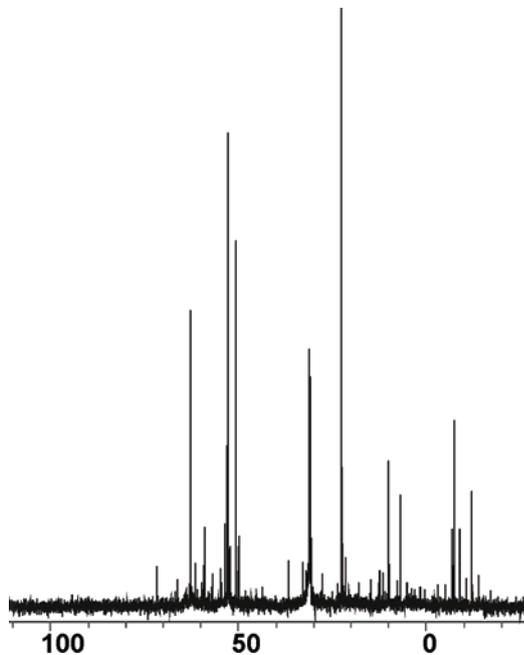
Für die Verwendung eines  $\alpha$ -Chlorsubstituenten wird die Vorläuferverbindung **25** aus der Umsetzung von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13** mit *n*-Butyllithium und *N*-Chlorsuccinimid in guten Ausbeuten (84 %) dargestellt (Schema 3.12).<sup>[40]</sup>



**Schema 3.12** Darstellung der Vorläuferverbindung **25**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR der Vorläuferverbindung **25** sind zwei Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.8$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.1$  zu erkennen. Die Verschiebung dieser  $^{29}\text{Si}$  NMR-Signale zeigt einen Einfluss des  $\alpha$ -Chlorsubstituenten, da die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Signale für das Siliciumatom, welches an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung gebunden ist, bei den alkyl- und cyclopropylsubstituierten Vorläufermolekülen im Bereich von  $\delta^{29}\text{Si} = -18$  bis  $-19$  liegen. Die Signale der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome liegen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR bei  $\delta^{13}\text{C} = 74.6$  und  $\delta^{13}\text{C} = 80.2$ . Diese Signale sind im Vergleich zu den alkyl- und cyclopropylsubstituierten Vorläufermolekülen zu höherem Feld verschoben.

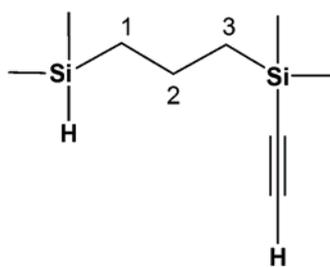
Versuche zur Umsetzung der Vorläuferverbindung **25** mit Trityl TFPFB führten nicht zu dem erwarteten Vinylkation. Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR sind sehr viele Signale im Bereich von  $\delta^{29}\text{Si} = -13$  bis  $\delta^{29}\text{Si} = 72$  zu beobachten (Abbildung 3.13), aber keines kann einem Vinylkation zugeordnet werden.



**Abbildung 3.13** Ausschnitt aus dem  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) der Umsetzung von Vorläuferverbindung **25** mit Trityl TFPFB.

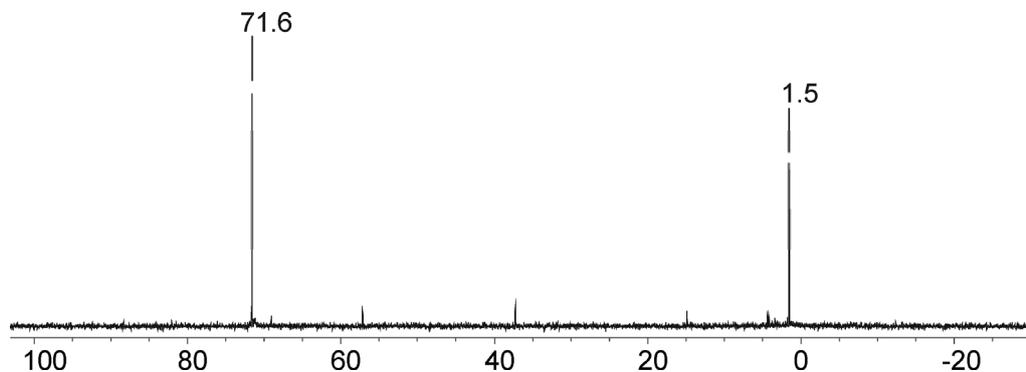
Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind keine eindeutigen Hinweise auf ein Vinylkation zu erkennen. Die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit sind nicht vorhanden. Es sind viele Produkte entstanden, welche nicht identifiziert werden konnten. Deutlich wird dies im  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektrum des erhaltenen Rohprodukts (Abbildung 3.13).

Als ein weiterer Rest  $\text{R}^2$ , der keinen starken stabilisierenden Effekt ausübt, wurde ein Proton gewählt. Dazu wird 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13** mit Trityl TFPFB umgesetzt.



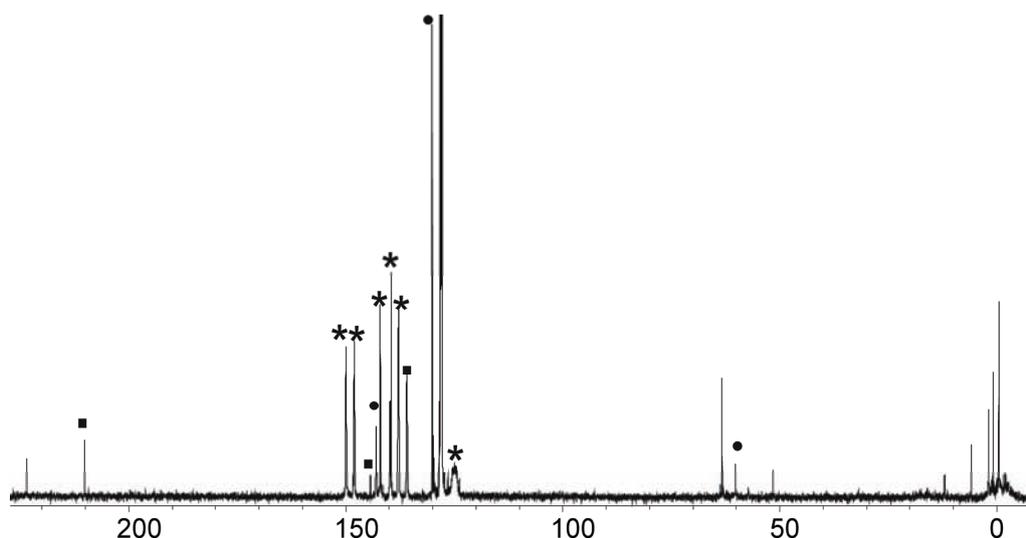
**13**

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der entstandenen ionischen Phase zeigen im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR zwei intensitätsstarke Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = 1.5$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = 71.6$  (Abbildung 3.14). Im Gegensatz zur Umsetzung der chloresubstituierten Vorläuferverbindung **25** mit Trityl TFPFB ist eine übersichtlichere Reaktion abgelaufen. Die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Signale der Vorläuferverbindung **25** bei  $\delta^{29}\text{Si} = -16.0$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.1$  sind nicht mehr zu sehen. Die gefundenen Signale im  $^{29}\text{Si}$  NMR befinden sich nicht im Bereich der bekannten Vinylkationen **7** ( $\delta^{29}\text{Si} = 20 - 30$ ).



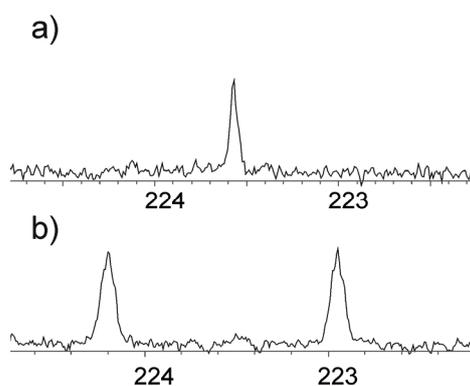
**Abbildung 3.14**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) der Umsetzung von Vorläuferverbindung **13** mit Trityl TFPFB.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Bei  $\delta^{13}\text{C} = 210.2$  ist noch ein Signal des Eduktes Trityl zu sehen, wobei die Intensität dieses Signals des Trityls recht stark ist im Vergleich zu den anderen Signalen des Trityls. Auch Signale für Triphenylmethan sind zu erkennen. Interessante neue Signale sind bei  $\delta^{13}\text{C} = 223.6$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 63.2$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 60.2$  und  $\delta^{13}\text{C} = 51.6$  zu finden. Im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 12$  bis  $\delta^{13}\text{C} = -0.5$  befinden sich fünf Signale.



**Abbildung 3.15**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 1028) von der Umsetzung von **13** mit Trityl TFPFB (■-Trityl, \*-TFPFB und ●-Triphenylmethan).

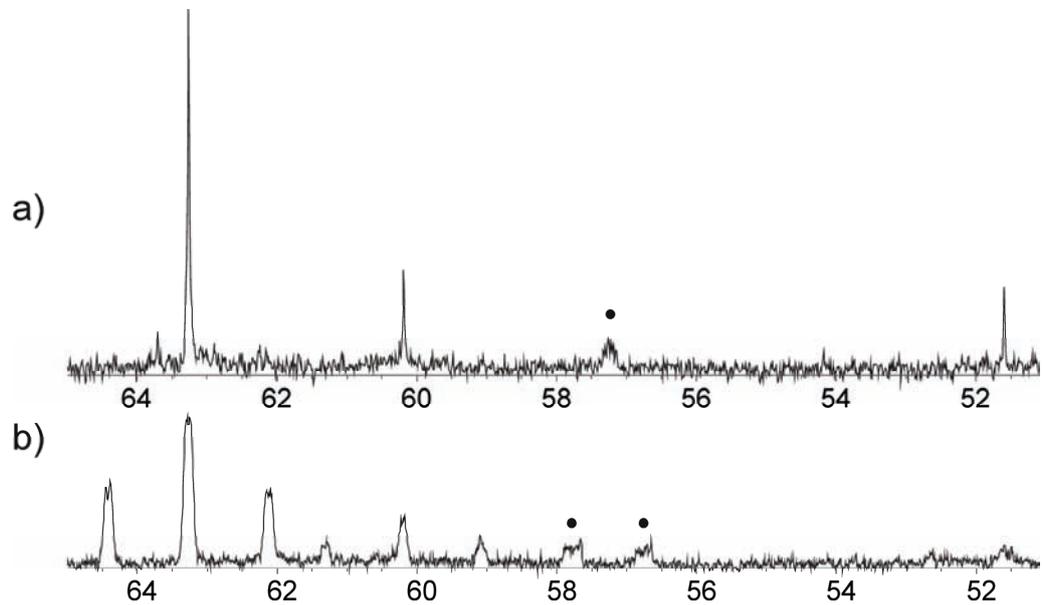
Die C-H-gekoppelten NMR-Spektren der ionischen Phase der Umsetzung der Vorläuferverbindung **13** mit Trityl TFPFB zeigten interessante Aufspaltungen. Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 223.6$  zeigt eine Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(\text{CH}) = 157.0$  Hz (Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16** Aufspaltung des  $^{13}\text{C}$  NMR-Signals bei  $\delta^{13}\text{C} = 223.6$  der Umsetzung von **13** mit Trityl TFPFB a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773vMHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 1028) b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 10240).

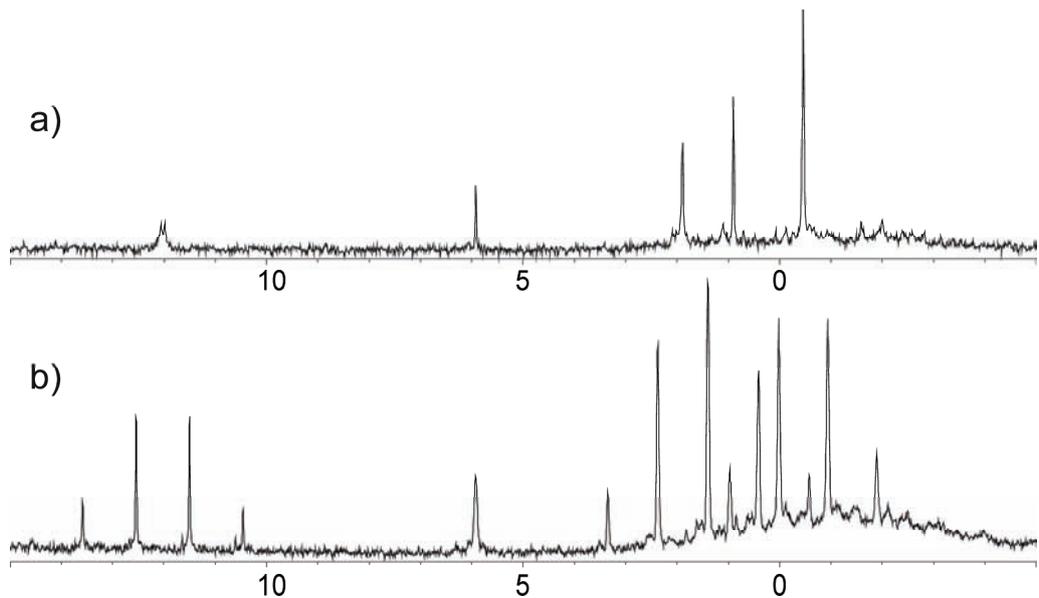
Auch die Signale im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 63.2$  bis  $\delta^{13}\text{C} = 51.6$  zeigen Aufspaltungen (Abbildung 3.17). Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 63.2$  zeigt eine Tripletaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(\text{CH}) = 144.0$  Hz, wie auch das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 60.2$  mit einer

Kopplungskonstante von  $^1J(\text{CH}) = 138.0 \text{ Hz}$ . Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 51.6$  wird sehr breit und verschwindet im Rauschen.



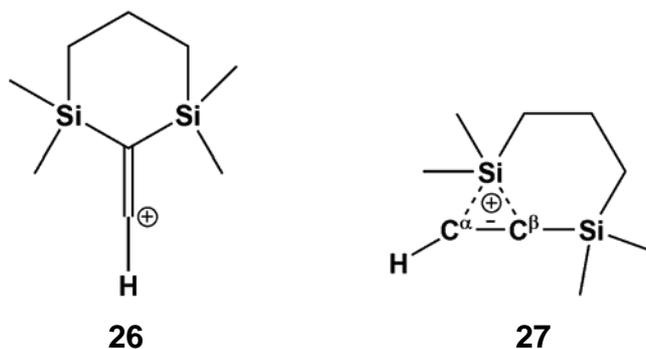
**Abbildung 3.17** Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 62.2$  bis  $\delta^{13}\text{C} = 51.6$  der Umsetzung von **13** mit Trityl TFPB (● - Triphenylmethan) a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 1028) b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 10240).

Auch die Signale im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 12$  bis  $\delta^{13}\text{C} = -0.5$  zeigen Aufspaltungen (Abbildung 3.18). Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 12.0$  spaltet in ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(\text{CH}) = 131.2 \text{ Hz}$  auf. Das Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 6.0$  zeigt keine Aufspaltung.



**Abbildung 3.18** Aufspaltung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 12$  bis  $\delta^{13}\text{C} = -0.5$  der Umsetzung von **13** mit Trityl TFPB a)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 1028) b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol, NS = 10240).

Die NMR-Spektren zeigen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Um ein primäres Vinylkation in der erwarteten Struktur **26** handelt es sich nicht, wie die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Verschiebungen und die Aufspaltung der Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR zeigen.

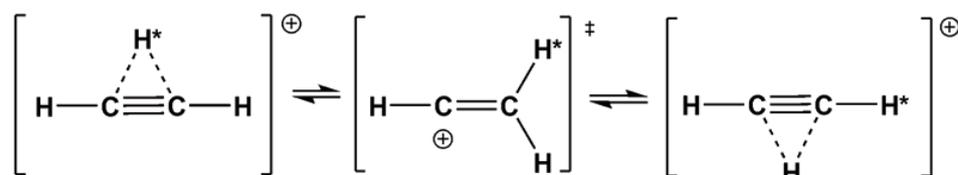


Da im  $^{29}\text{Si}$  NMR zwei Signale zu sehen sind, ist keine symmetrische Verbindung entstanden. Die Dublettaufspaltung des Signals bei  $\delta^{13}\text{C} = 223.6$  legt nahe, dass ein Proton an dem Kohlenstoffatom mit der positiven Ladung gebunden sein muss. Die Signale mit der Triplettaufspaltung im Bereich von  $\delta^{13}\text{C} = 62.2$  bis  $\delta^{13}\text{C} = 51.6$  sprechen für  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Es könnte eine überbrückte Struktur **27** vorliegen. Die

Quartettaufspaltung des Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 12$  spricht für eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Ein Signal, das dem Kohlenstoffatom  $\text{C}^\beta$  zuzuordnen ist konnte nicht gefunden werden. Allerdings wurde ein quartäres Kohlenstoffatom bei  $\delta^{13}\text{C} = 6.0$  gefunden. Welche Produkte bei der Umsetzung des Acetylens **13** mit Trityl TFPB entstanden sind, konnte nicht abschließend geklärt werden. Weitere Umsetzungen und weiterführende NMR-Untersuchungen, wie 2D C,H-HMBC und  $^{29}\text{Si}$ , H-HMBC Experimente, sollten durchgeführt werden.

### 3.5. Versuche zur Darstellung von $\alpha$ -silyl-, germyl- und stannylsubstituierten Vinylkationen

In bisher nicht veröffentlichten Arbeiten des Arbeitskreises wurden für  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen des Typs **7** ( $R^2 = \text{SiMe}_3, \text{Si}(i\text{-Pr})_3, \text{SiMe}_2t\text{-Bu}$ ) Hinweise auf ein dynamisches Verhalten gefunden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR wurde für die Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  eine kinetische Linienverbreiterung beobachtet. Da sich Silylreste,  $\text{R}_3\text{Si}$ , als Substituenten elektronisch ähnlich verhalten wie Protonen<sup>[32, 33]</sup> könnte die beobachtete Dynamik auf eine schnell fluktuierende Struktur ähnlich der von protoniertem Acetylen **2** hinweisen (Schema 3.13).



**Schema 3.13** Fluktuierende Strukturen für protoniertes Acetylen **2**.

Für ein trisilylsubstituiertes Vinylkation sind somit schnell fluktuierende Strukturen mit einer Rotation um die  $\text{C}=\text{C}^*$ -Einheit vorstellbar (Schema 3.14), die zu einer kinetischen Linienverbreiterung der Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR führen könnten. Bei protoniertem Acetylen **2** stellt allerdings die überbrückte Struktur die Grundzustandsstruktur dar und das Y-Isomer ist nur der Übergangszustand bei der Rotation der Wasserstoffatome um die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit.

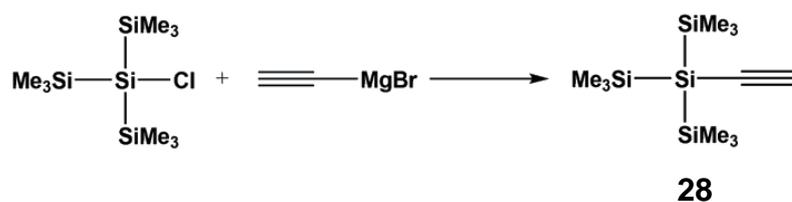


**Schema 3.14** Fluktuierende Strukturen für trisilylsubstituierte Vinylkationen mit Rotation der C=C\*-Einheit.

Daher soll untersucht werden, welche Grundzustandsstruktur für  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen vorliegen. Es soll geklärt werden, ob auch für trisilylsubstituierte Vinylkationen ähnliche, schnell fluktuierende Strukturen wie für protoniertes Acetylen **2** nachzuweisen sind.

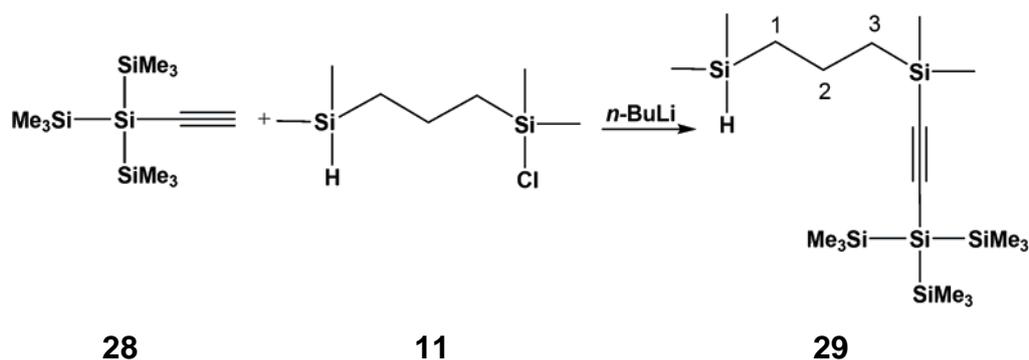
Um dies zu untersuchen werden verschiedene  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen dargestellt. Um die Grundzustandsstruktur für trisilylsubstituierte Vinylkationen zu untersuchen, werden große Reste am Silylsubstituenten gewählt und um das Kristallisationsverhalten positiv zu beeinflussen.

Als großer Rest  $R^2$  wird der Tris(trimethylsilyl)silylsubstituent gewählt. Zur Darstellung der entsprechenden Vorläuferverbindung wird zunächst Ethynyltris(trimethylsilyl)silan **28** über eine Grignardreaktion synthetisiert (Schema 3.15).<sup>[41]</sup>



**Schema 3.15** Synthese von Ethynyltris(trimethylsilyl)silan **28**.

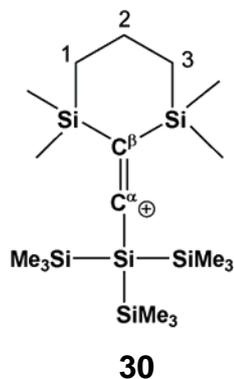
Durch eine Umsetzung von Ethynyltris(trimethylsilyl)silan **28** mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit Verbindung **11** wird die Vorläuferverbindung **29** dargestellt (Schema 3.16).



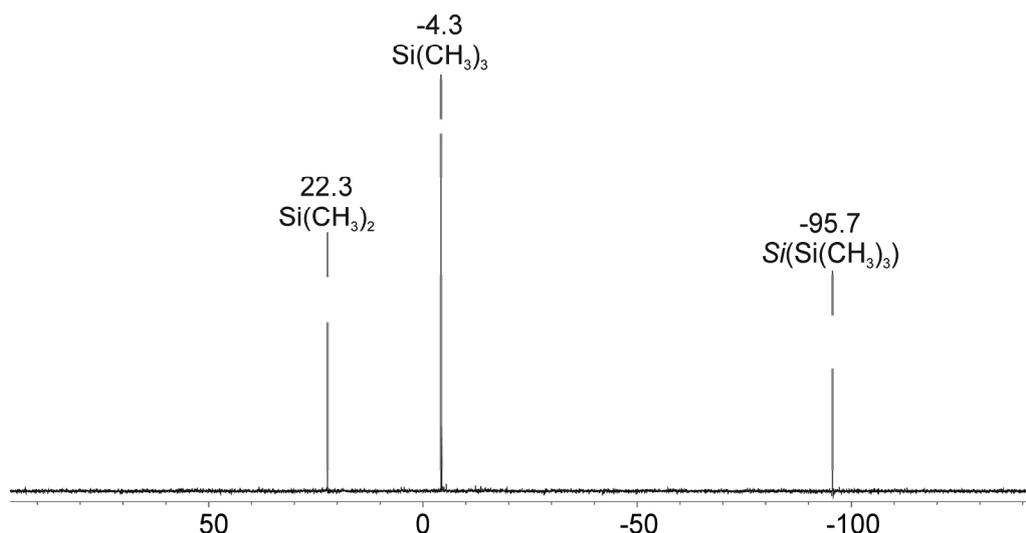
**Schema 3.16** Darstellung von Vorläuferverbindung **29**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR des Silans **29** zeigen sich vier Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -101.5$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -12.4$  die Signale der Tris(trimethylsilyl)silylgruppe und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -19.1$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$  die üblichen Signale für die dimethylsubstituierten Siliciumatome. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind die Signale der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 108.8$  und  $\delta^{13}\text{C} = 116.8$  zu finden.

Die Umsetzung der Vorläuferverbindung **29** mit Trityl TFPFB ergibt das Vinylkation **30**.

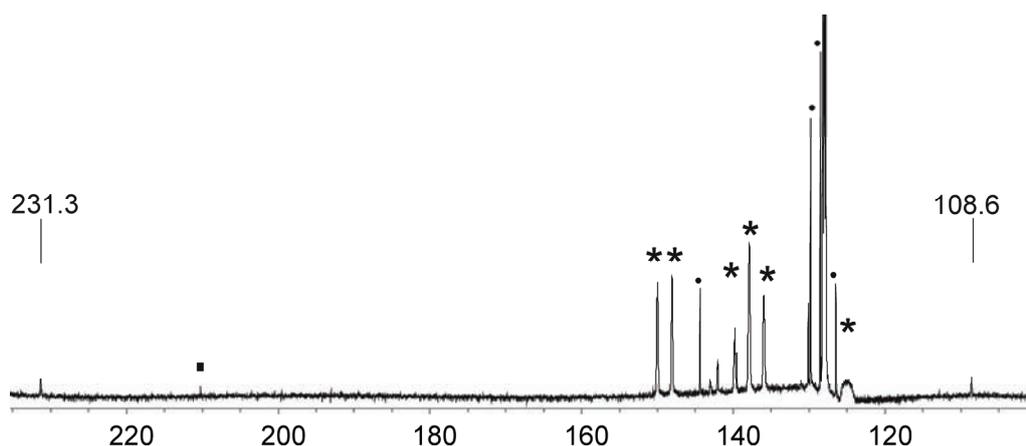


Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR durch den Ringschluss zu einer symmetrischen Verbindung drei Signale zu erkennen. Die Signale der Tris(trimethylsilyl)silylgruppe sind bei  $\delta^{29}\text{Si} = -95.7$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -4.3$  zu finden und das Signal der Siliciumatome im Ring bei  $\delta^{29}\text{Si} = 22.3$  (Abbildung 3.19).



**Abbildung 3.19**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) des Vinylkationensalzes **30** TFPFB.

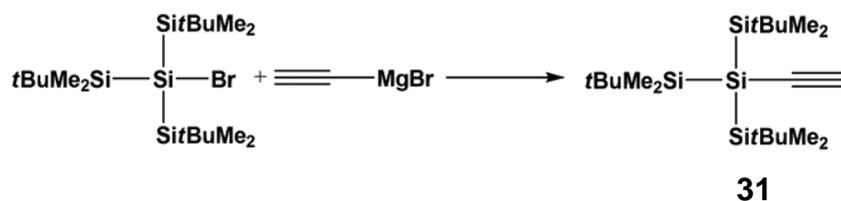
Die Tieffeldverschiebung des Signals der Siliciumatome im Ring ( $\delta^{29}\text{Si} = 22.3$ ) im Vergleich zur Vorläuferverbindung **29** ( $\delta^{29}\text{Si} = -19.1$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$ ) zeigt den Einfluss des  $\beta$ -Silyleffekts. Durch die  $\beta$ -Si-C Hyperkonjugation kommt es zur Lokalisierung der positiven Ladung am  $\beta$ -Siliciumatom und somit zur Entschirmung um  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 41.4$  bzw.  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 36.6$  der Siliciumatome im Ring. Auch das Signal des Siliciumatoms in  $\alpha$ -Stellung zeigt eine Tieffeldverschiebung um  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 10.9$  von  $\delta^{29}\text{Si} = -101.5$  in der Ausgangsverbindung **29** zu  $\delta^{29}\text{Si} = -95.7$  im Vinylkation **30**. Diese Entschirmung entsteht durch die Nachbarschaft zum elektronenziehenden positiv geladenen Kohlenstoffatom. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 231.8$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 108.6$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu erkennen (Abbildung 3.20).



**Abbildung 3.20** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol) des Vinylkationensalzes **30** TFPFB (▪-Trityl, \*-TFPFB und •-Triphenylmethan).

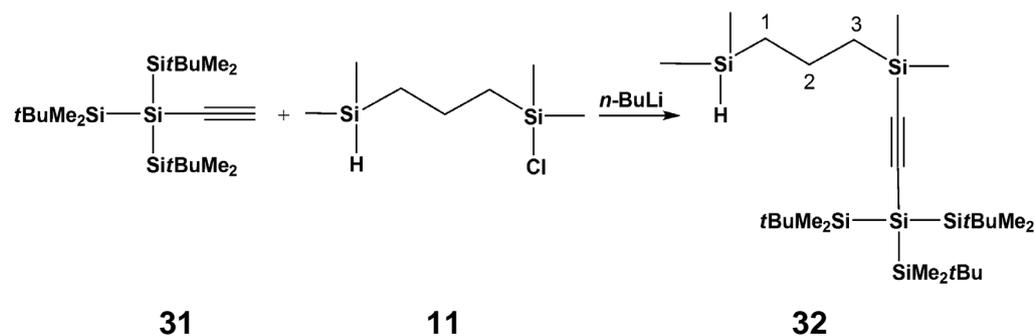
Da bei Kristallisationsversuchen des Vinylkationensalzes **30** TFPFB keine Kristalle erhalten werden konnten, wird der noch größere Tris(*t*-butyldimethylsilyl)silylrest als Rest  $\text{R}^2$  gewählt.

Zuerst wird dafür Tris(*t*-butyldimethylsilyl)ethynylsilan **31** über eine Grignardreaktion mit Ethynylmagnesiumbromid dargestellt und in einer Ausbeute von 60 % erhalten (Schema 3.17).<sup>[42]</sup>



**Schema 3.17** Darstellung von Tris(*t*-butyldimethylsilyl)ethynylsilan **31**.

Anschließend erfolgt eine Umsetzung mit *n*-Butyllithium und Verbindung **11** zur Vorläuferverbindung **32**.



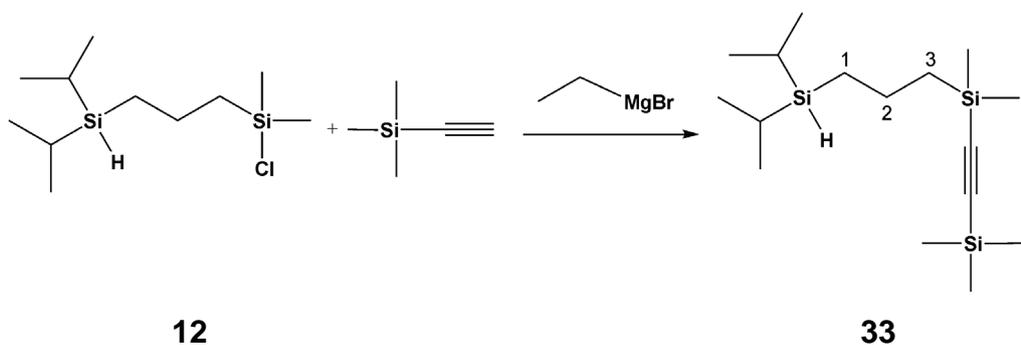
**Schema 3.18** Synthese von Vorläuferverbindung **32**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR der Vorläuferverbindung **32** sind vier Signale zu finden. Die Signale des Tris(*t*-butyldimethylsilyl)silylrests sind bei  $\delta^{29}\text{Si} = -106.6$  und  $\delta^{29}\text{Si} = 1.2$  zu erkennen. Die beiden Signale der anderen Siliciumatome zeigen mit Verschiebungen von  $\delta^{29}\text{Si} = -19.1$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$  Signale im typischen Bereich. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR befinden sich die Signale der C≡C-Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 112.5$  und  $\delta^{13}\text{C} = 119.7$ .

Eine Umsetzung von Vorläuferverbindung **32** mit Trityl TFPFB führte nicht zu einem Vinylkation. Es konnten bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur Zersetzungsprodukte und keine Hinweise auf die Entstehung eines Vinylkations gefunden werden. Der Tris(*t*-butyldimethylsilyl)silylrest scheint nicht zur Bildung stabiler Vinylkationen des Typs **7** geeignet zu sein.

Eine weitere Möglichkeit, die Kristallisationseigenschaften zu beeinflussen, ist das Ändern des Restes  $\text{R}^1$  und die Darstellung unsymmetrischer, trisilylsubstituierter Vinylkationen des Typs **7**.

Die dafür nötige Ausgangsverbindung **33** wird über eine Grignardreaktion in guten Ausbeuten (92 %) dargestellt (Schema 3.19).

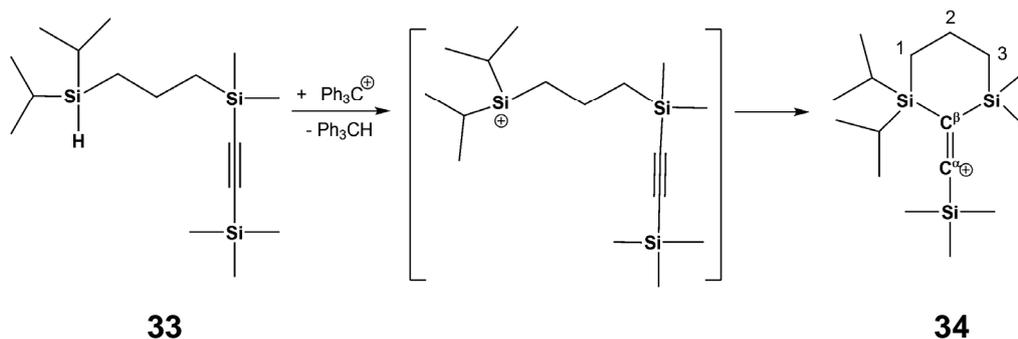


**Schema 3.19** Darstellung der Vorläuferverbindung **33**.

Bei der Charakterisierung der Vorläuferverbindung **33** sind im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum drei Signale zu beobachten. Das Signal für das trimethylsubstituierte Siliciumatom besitzt eine Verschiebung von  $\delta^{29}\text{Si} = -19.5$ . Die Signale für das *iso*-propylsubstituierte und das dimethylsubstituierte Siliciumatom sind bei  $\delta^{29}\text{Si} = 5.6$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -18.8$ .

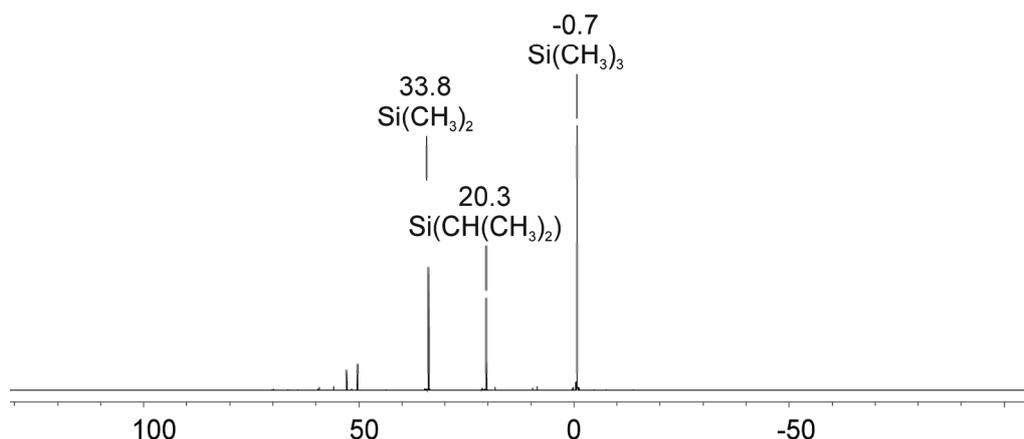
Diese gleichen den  $^{29}\text{Si}$  NMR-chemischen Verschiebungen im 2-Cyclopropylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-*iso*-propylheptan **17** ( $\delta^{29}\text{Si} = 5.5$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -18.4$ ). Die Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome sind bei  $\delta^{13}\text{C} = 113.5$  und  $\delta^{13}\text{C} = 114.8$ .

Durch Umsetzung der Vorläuferverbindung **33** mit Trityl TPFPB wird das Vinylkation **34** erhalten (Schema 3.20).



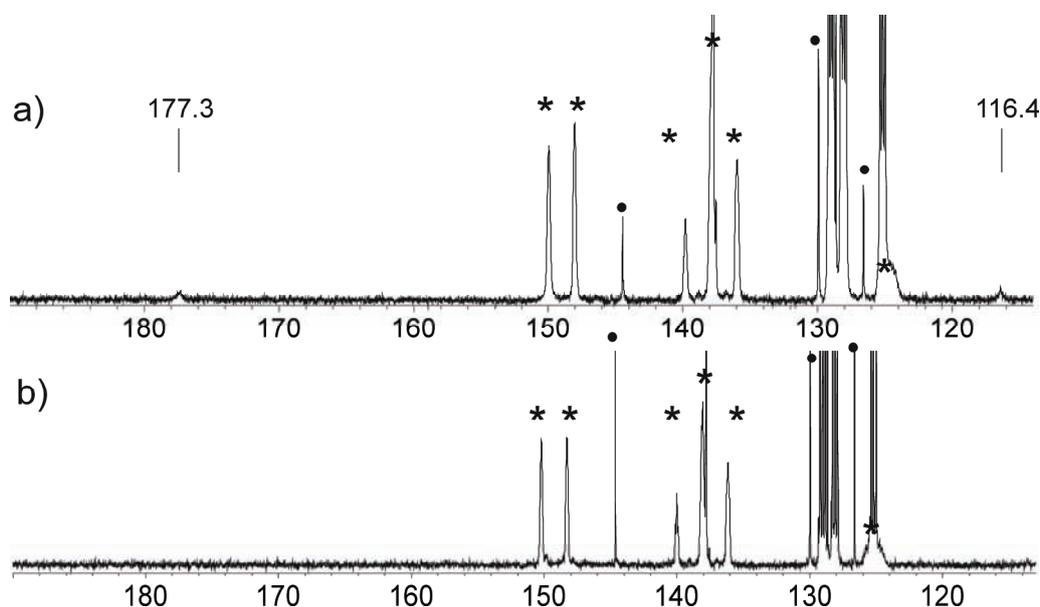
**Schema 3.20** Darstellung von Vinylkationen **34**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum sind im Vergleich zur Vorläuferverbindung **33** drei tieffeldverschobene Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -0.7$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = 20.3$  und  $\delta^{29}\text{Si} = 33.8$  für das Vinylkation **34** zu beobachten (Abbildung 3.21). Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand eines  $^{29}\text{Si},\text{H}$ -HMBC NMR-Experiment. Da es sich in diesem Fall im Gegensatz zu Vinylkation **30** um ein unsymmetrisches Kation handelt, ergeben sich für alle Siliciumatome unterschiedliche Verschiebungen. Es zeigen sich im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum erste Anzeichen von Zersetzung (Signale im Bereich:  $\delta^{29}\text{Si} = 50$  bis  $55$ ).



**Abbildung 3.21**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol) des Vinylkationensalzes **34** TPFPB.

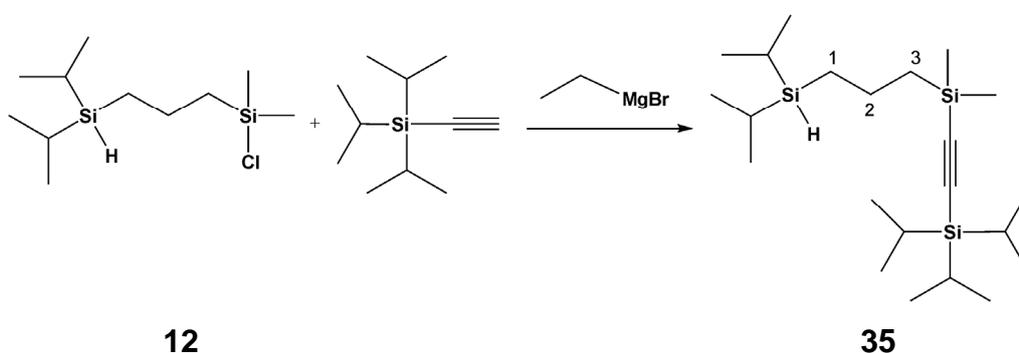
Die Tieffeldverschiebung ist für das dimethylsubstituierte Siliciumatom von  $\delta^{29}\text{Si} = -18.8$  nach  $\delta^{29}\text{Si} = 33.8$  mit  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 52.6$  am größten. Die Tieffeldverschiebung zeigt den Einfluss des  $\beta$ -Silyleffekts. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind bei Raumtemperatur die charakteristischen Signale für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit nicht zu finden. Erst bei einer Temperatur von 253 K sind in einer Probe des Salzes **34** TPFPB in  $[\text{D}_8]$ Toluol die Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 177.3$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 116.4$  ( $\text{C}^\beta$ ) deutlich zu erkennen (Abbildung 3.22).



**Abbildung 3.22** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.706 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol) des Vinylkationensalzes **34** TPFPB (\*-TPFPB und •-Triphenylmethan) a) bei 253 K. b) bei 305 K.

Mit tieferer Temperatur werden die Signale immer schärfer. Bei 228 K wird die NMR-Probe fest. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  zeigen eine kinetische Linienverbreiterung. Der Prozess ist reversibel und ein Hinweis für ein dynamisches Verhalten für trisilylsubstituierte Vinylkationen.

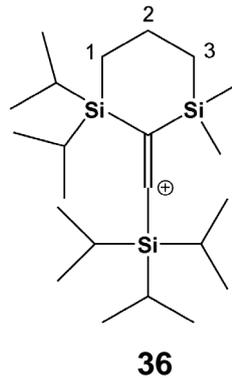
Als weitere Vorläuferverbindung für ein unsymmetrisches Kation wird das Silan **35** dargestellt. Die Synthese läuft über eine Grignardreaktion mit Tri-*iso*-propylsilylacetylen und einer Ausbeute von 76 % (Schema 3.21).



**Schema 3.21** Darstellung der Vorläuferverbindung **35**.

Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum der Verbindung **35** zeigt drei Signale. Das Signal des Tri-*iso*-propylsilylsubstituenten bei  $\delta^{29}\text{Si} = -2.7$  und die Signale des Grundgerüsts bei  $\delta^{29}\text{Si} = -18.1$  und  $\delta^{29}\text{Si} = 5.8$ , die im Bereich der Verschiebungen der Vorläuferverbindung **33** liegen. Die Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome sind bei  $\delta^{13}\text{C} = 111.1$  und  $\delta^{13}\text{C} = 115.8$ . Dieses entspricht auch den typischen Verschiebungen von trisilylsubstituierten Vorläufermolekülen.

Bei der Reaktion des Silans **35** mit Trityl TFPB entsteht das Vinylkation **36**.

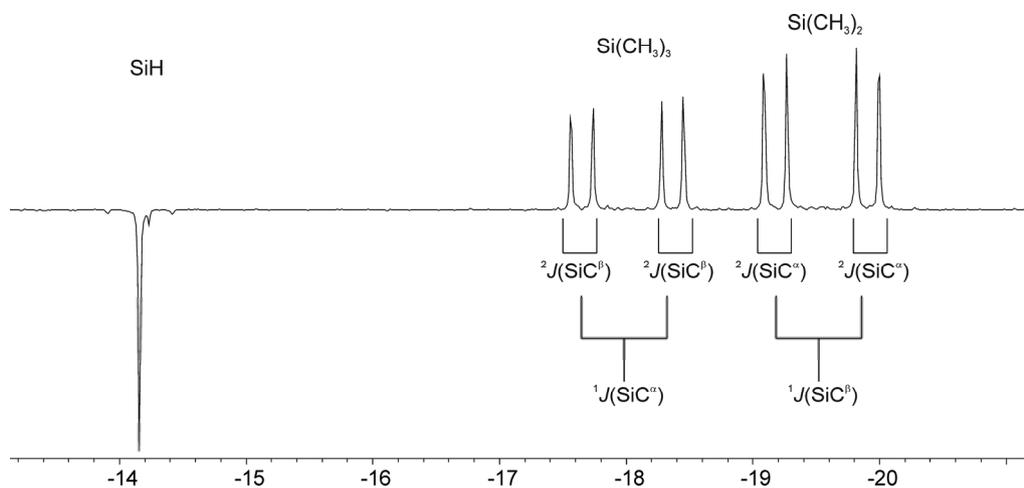


Bei dem Vinylkation **36** handelt es sich um eine unsymmetrische Verbindung, daher sind im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum drei Signale zu erwarten. Diese liegen im Vergleich zur Ausgangsverbindung **35** zu tieferem Feld verschoben bei  $\delta^{29}\text{Si} = 8.0$  für das Signal der Tri-*iso*-propylsilylgruppe, bei  $\delta^{29}\text{Si} = 27.5$  für das Signal des di-*iso*-propylsubstituierten Siliciumatoms und bei  $\delta^{29}\text{Si} = 38.5$  für das dimethylsubstituierte Siliciumatom. Die größte Tieffeldverschiebung im Vergleich zur Vorläuferverbindung **35** zeigt auch im Vinylkation **36** das dimethylsubstituierte Siliciumatom mit  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 56.4$  durch den ausgeprägten Einfluss des  $\beta$ -Silyleffekts. Die charakteristischen Signale der  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit sind  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR bei Raumtemperatur nicht zu erkennen. Bei einer Temperatur von 273 K sind in einer Probe des Vinylkationensalzes **36** TPFPB in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  die Signale bei  $\delta^{13}\text{C} = 197.6$  ( $\text{C}^\alpha$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 110.3$  ( $\text{C}^\beta$ ) zu beobachten. Mit tieferen Temperaturen werden die Signale etwas schärfer und bei 233 K wird die Probe fest. Auch im Vinylkation **36** zeigen die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  eine kinetische Linienverbreiterung. Bei tiefen Temperaturen werden zwei scharfe Signale beobachtet, welche bei höheren Temperaturen immer breiter werden und bei Raumtemperatur in der Grundlinie verschwinden. Dies ist auch bei dem Vinylkation **36** ein reversibler Prozess.

Von den beiden unsymmetrischen Vinylkationen **34** und **36** konnten keine Einkristalle erhalten werden. Die Grundzustandsstruktur dieser Kationen im Festkörper konnte somit nicht bestimmt werden. Aber die

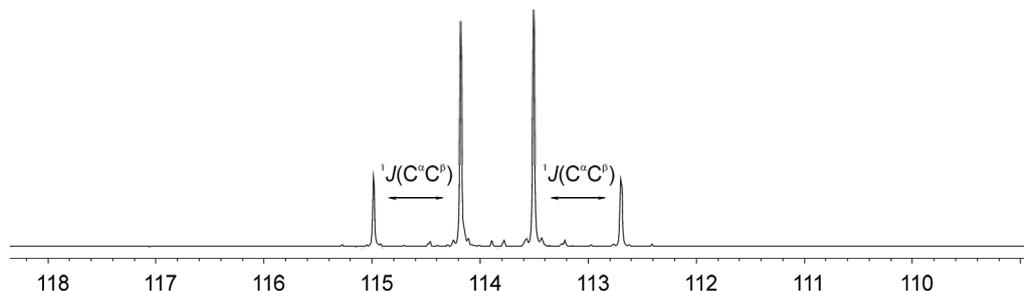


Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum der Verbindung **37** sind deutlich die Kopplungen der Siliciumatome mit den  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatomen zu sehen (Abbildung 3.23).



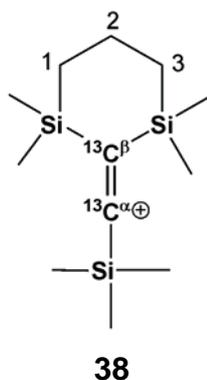
**Abbildung 3.23**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.300 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) der Vorläuferverbindung **37**.

Das Signal des Siliciumatoms, welches nicht an ein  $^{13}\text{C}$ -markiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, zeigt keine Aufspaltung. Die beiden anderen Signale der Siliciumatome, die an ein  $^{13}\text{C}$ -markiertes Kohlenstoffatom gebunden sind, zeigen eine Aufspaltung zu einem Dublett von Dubletts. Die Kopplungen betragen für das trimethylsubstituierte Siliciumatom  $^1J(\text{SiC}^\alpha) = 70 \text{ Hz}$  und  $^2J(\text{SiC}^\beta) = 17 \text{ Hz}$  und für das dimethylsubstituierte Siliciumatom  $^1J(\text{SiC}^\beta) = 72 \text{ Hz}$  und  $^2J(\text{SiC}^\alpha) = 19 \text{ Hz}$ . Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum handelt es sich für  $^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome um ein AB-Spinsystem mit einer Kopplungskonstante für die  $^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome von  $^1J(\text{CC}) = 103 \text{ Hz}$  (Abbildung 3.24). Die Überprüfung der direkt aus dem NMR-Spektrum entnommenen Kopplungskonstante erfolgt durch eine NMR-Simulation mit dem Programm WinDNMR<sup>[43]</sup>, die dasselbe Ergebnis liefert.



**Abbildung 3.24** Ausschnitt des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrums (125.702 MHz, 299 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) der Vorläuferverbindung **37**, Bereich der Signale der  $^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffatome.

Die Umsetzung der Vorläuferverbindung **37** mit Trityl TFPFB führt zur Bildung des Vinylkations **38**.



Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR des Vinylkations **38** sind bei Raumtemperatur die charakteristischen Signale der  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit nicht sichtbar. Bei 253 K sind die Signale der  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit bei  $\delta^{13}\text{C} = 114.1$  ( $\text{C}^\beta$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 184.4$  ( $\text{C}^\alpha$ ) in ausreichender Intensität zu erkennen. Daher wird diese Messtemperatur zur Aufnahme der 2D EXSY Spektren gewählt. Bei einer Temperatur von 243 K zeigen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR die Signale der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  des Vinylkations **38** bei  $\delta^{13}\text{C} = 114.1$  ( $\text{C}^\beta$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 184.1$  ( $\text{C}^\alpha$ ) eine Dublettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^1J(\text{CC}) = 65$  Hz. Die Kopplungskonstante im Vinylkation **38** ist deutlich kleiner als die Kopplungskonstante im Vorläufermolekül **37** ( $^1J(\text{CC}) = 103$  Hz). Messungen bei höheren Temperaturen bis 283 K führten nicht zur Beobachtung eines gemittelten Signals für die beiden Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$ . Die

Signale sind auch bei 323 K noch in der Grundlinie verschwunden und die Zersetzung des Vinylkations **38** beginnt. Zum Nachweis des chemischen Austausches der Kohlenstoffatome  $C^\alpha$  und  $C^\beta$  werden 2D EXSY Messungen bei 253 K vorgenommen. Bei der Durchführung der 2D EXSY Messungen werden verschiedene Mischzeiten zwischen den einzelnen Pulsen im Bereich von 100 ms bis 1000 ms gewählt. Bei einer Mischungszeit von 500 ms wird ein aussagekräftiges Spektrum erhalten (Abbildung 3.25).

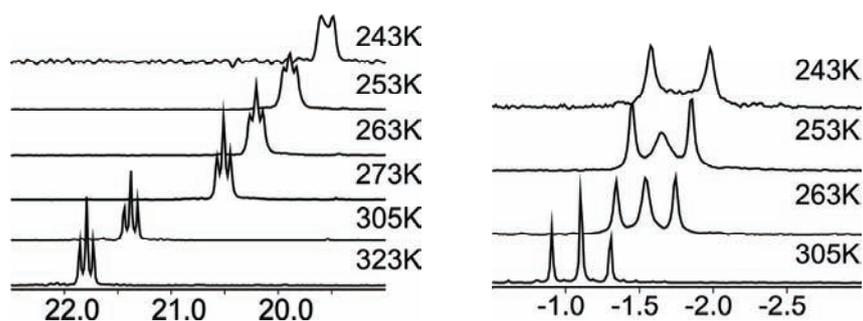


**Abbildung 3.25**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -2D-EXSY des Vinylkationensalzes **38** TPFPB (125.705 MHz, 253 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol), phasenempfindliche Höhenlinienauftragung, Mischzeit: 500 ms.

Die Diagonalpeaks im 2D EXSY-Spektrum des Vinylkationensalzes **38** entsprechen dem 1D Spektrum. Zusätzlich sind aber deutlich Korrelationspeaks der Kohlenstoffatome  $C^\alpha$  und  $C^\beta$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 114.1$  ( $C^\beta$ ) und  $\delta^{13}\text{C} = 184.4$  ( $C^\alpha$ ) zu erkennen. Das Experiment zeigt eindeutig den chemischen Austausch der Kohlenstoffatome  $C^\alpha$  und  $C^\beta$ . Es findet also ein Austausch der Kohlenstoffatome  $C^\alpha$  und  $C^\beta$  und somit eine Rotation um die  $C^\beta=C^{\alpha+}$ -Einheit im Vinylkation **38** statt.

Auch im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum des Vinylkations **38** ist diese Dynamik zu erkennen. Bei 243 K sind im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum für die Siliciumatome Dublettsignale als Resultat der Kopplung mit einem  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatom zu erkennen. Mit

Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{SiC}) = 40 \text{ Hz}$  für das trimethylsubstituierte Siliciumatom und  $^1J(\text{SiC}) = 10 \text{ Hz}$  für das dimethylsubstituierte Siliciumatom (Abbildung 3.26). Dieses ist in Übereinstimmung mit dem Y-Grundzustand des Vinylkations **38**. Als Resultat der Kopplung mit zwei äquivalenten  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatomen sind bei höheren Temperaturen die Signale zu Triplets aufgespalten mit einer ungefähr halb so großen Kopplungskonstante. Für das trimethylsubstituierte Siliciumatom beträgt die Kopplungskonstante  $^1J(\text{SiC}) = 20 \text{ Hz}$ . Für das dimethylsubstituierte Siliciumatom beträgt die Kopplungskonstante  $^1J(\text{SiC}) = 6 \text{ Hz}$ .



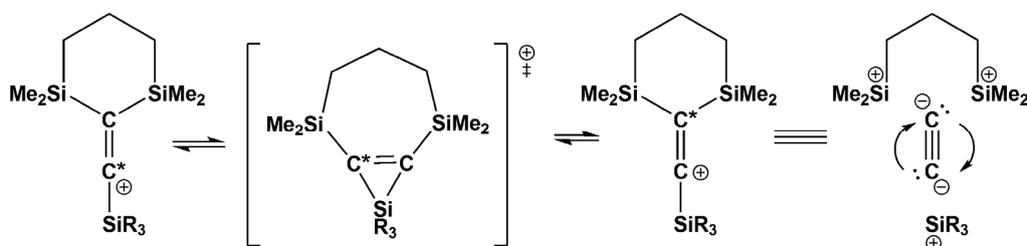
**Abbildung 3.26**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol) des Vinylkationensalzes **38** TFPFB. Links: Signale der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Rechts: Signale der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe.

Bei einer Temperatur von 243 K ist die Rotation um die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit langsam auf der NMR-Zeitskala, daher sind bei dieser Temperatur nur Dublettsignale durch die Kopplung mit nur einem  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatom zusehen. Dieses Phänomen ist von temperaturabhängigen NMR-Untersuchen an *tert*-Butyllithiumtetrameren bekannt.<sup>[44]</sup> Bei Betrachtung von  $^6\text{Li}$ -Kopplungen im  $^{13}\text{C}$  NMR ist bei höheren Temperaturen ein Nonett zu sehen, während bei tiefen Temperaturen nur eine Septett zu beobachten ist und dieses zeigt den langsameren Austausch im Tetramer bei tieferen Temperaturen.

Die Verschiebungen der Signale der beiden Siliciumatome im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Spektrum des Vinylkations **38** sind deutlich temperaturabhängig. Für das trimethylsubstituierte Siliciumatom liegt die Verschiebung des Signals im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR bei einer Temperatur von 323 K bei  $\delta^{29}\text{Si} = 21.8$  und bei 243 K bei  $\delta^{29}\text{Si} = 19.9$ .

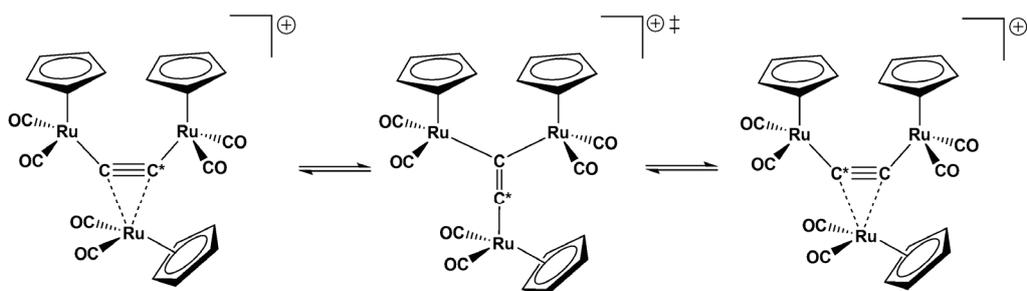
Das entspricht einer Verschiebung des Signals um  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 1.9$ . Für das dimethylsubstituierte Siliciumatom liegt die Verschiebung des Signals im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR bei einer Temperatur von 323 K bei  $\delta^{29}\text{Si} = -0.9$  und bei 243 K bei  $\delta^{29}\text{Si} = -1.7$ . Das entspricht einer Verschiebung des Signals um  $\Delta\delta^{29}\text{Si} = 0.8$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung der Signale des Vinylkations **38** im  $^{29}\text{Si}$  NMR, sowie der Austausch der Kohlenstoffatome  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  im Vinylkation **38**, der durch das 2D EXSY Spektrum angezeigt wird, kann durch eine Rotation der  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit erklärt werden. Es handelt sich bei trisilylsubstituierten Vinylkationen um fluktuierende Strukturen wie in Schema 3.23 dargestellt.



**Schema 3.23** Fluktuierende Strukturen für trisilylsubstituierte Vinylkationen mit Rotation der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Einheit.

Die Dynamik in trisilylsubstituierten Vinylkationen kann auch als Rotation einer  $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$ -Einheit zwischen drei positiv geladenen Silylgruppen dargestellt werden (Schema 3.23). Daher zeigen die schnell fluktuierenden Strukturen eine Parallele zu dem dynamischen Verhalten des kationischen dreikernigen Ruthenium(II)komplex **39** und zum protonierten Acetylen **2** (Schema 3.24).<sup>[45, 46]</sup>



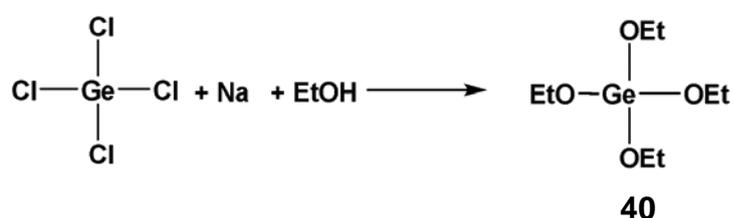
**Schema 3.24** Austausch der vinylischen Kohlenstoffatome in einem dreikernigen Ruthenium(II)komplex **39**.<sup>[45]</sup>

Bei dem kationischen dreikernigen Rutheniumkomplex **39** und beim protonierten Acetylen **2** stellt aber die überbrückte Struktur die Grundzustandsstruktur dar, das Y-Isomer ist nur ein Übergangszustand bei der Rotation um die C≡C-Einheit. Das sechs Elektronenfragment SiR<sub>3</sub><sup>+</sup> ist isolobal zu einem Proton im protonierten Acetylen **2** und zu dem sechzehn Elektronenfragment des [Ru(II)(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>. Trisilylsubstituierte Vinylkationen zeigen vergleichbare Strukturen und ähnliches dynamisches Verhalten wie im protonierten Acetylen **2** und im Rutheniumkomplex **39**.

Teile dieser Arbeiten zu α-silylsubstituierten Vinylkationen wurden bereits in Chemistry - A European Journal veröffentlicht.<sup>[47]</sup>

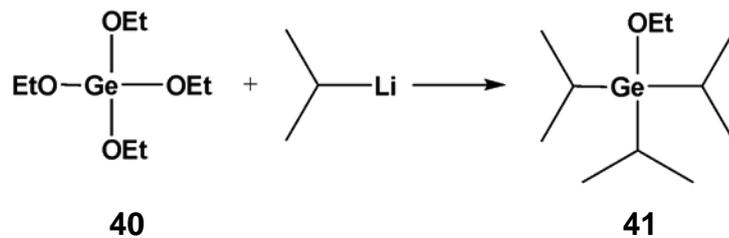
Da ein α-Germylsubstituent größer ist als ein α-Silylsubstituent, würde es zu einer Stabilisierung des Übergangszustands im Vergleich zu der Y-Grundzustandsstruktur kommen (Schema 3.23). Die Grundzustandsstruktur eines α-germylsubstituierten Vinylkations des Typs **7** könnte nicht mehr das lineare Y-Isomer sein, sondern eine Form der Überbrückung zeigen. Daher wird als Substituent R<sup>2</sup> ein Tri-*iso*-propylgermylsubstituent gewählt. Diese Wahl soll die Kristallisationschancen des Vinylkations durch den Einsatz eines größeren Restes R<sup>2</sup> erhöhen.

Die benötigte Tri-*iso*-propylgermaniumverbindung wird ausgehend von Tetrachlorgerman dargestellt. Zunächst erfolgt eine Umsetzung zum Tetraethoxygerman **40** (Schema 3.25).<sup>[48]</sup>



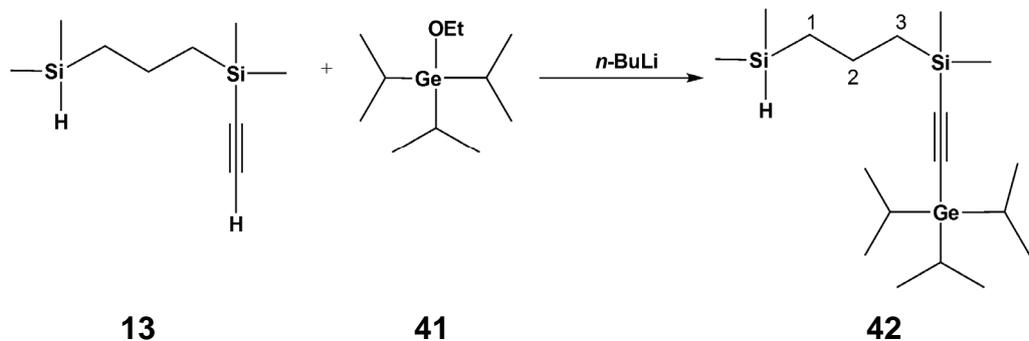
**Schema 3.25** Darstellung von Tetraethoxygerman **40**.

Anschließend wird eine Reaktion mit drei Äquivalenten *iso*-Propyllithium zum Tri-*iso*-propylethoxygerman **41** durchgeführt (Schema 3.26).



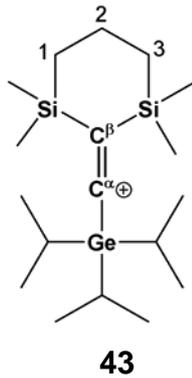
**Schema 3.26** Darstellung von Tri-*iso*-propylethoxygerman **41**.

Durch die Umsetzung von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13** mit *n*-Butyllithium wird die Vorläuferverbindung **42** dargestellt (Schema 3.27).

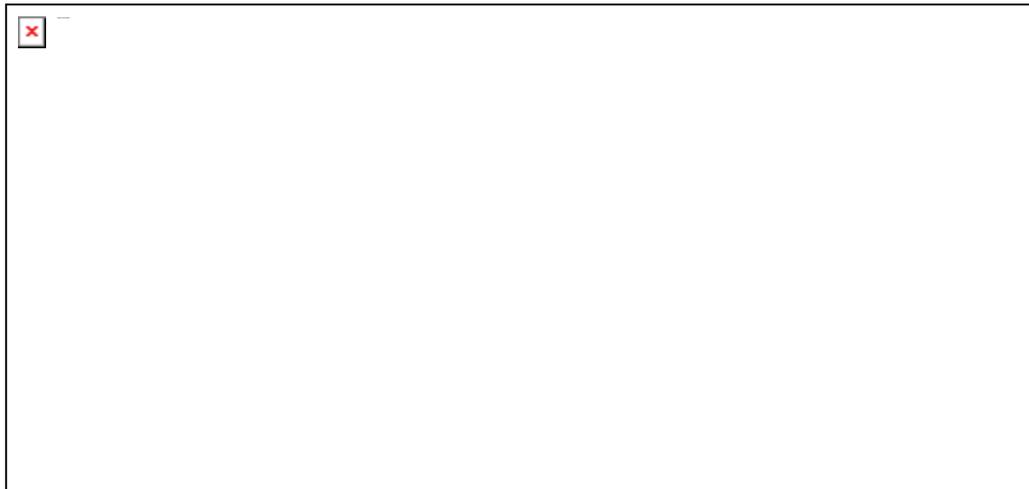


**Schema 3.27** Synthese von Vorläuferverbindung **42**.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR der Vorläuferverbindung **42** sind die Signale der beiden Siliciumatome bei  $\delta^{29}\text{Si} = -18.9$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$  zu finden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum sind die Signale der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta^{13}\text{C} = 111.3$  und  $\delta^{13}\text{C} = 114.7$  zu beobachten. Die Reaktion der Vorläuferverbindung **42** mit Trityl TFPFB führt zum Vinylkation **43**.



Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Vinylkations **43** zeigt im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR nur ein Signal bei  $\delta^{29}\text{Si} = 22.2$ , welches ein Zeichen für den Ringschluss zur Bildung einer symmetrischen Verbindung ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind keine zwei Signal für die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit zu sehen. Stattdessen ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR bei 305 K ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 161.1$  zu finden.



**Abbildung 3.27** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (125.706 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol) des Vinylkationensalzes **43** TPFPB (\*-TPFPB und •-Triphenylmethan).

Um zu überprüfen ob es sich bei dem Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 161.1$  um ein gemitteltes Signal der  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Einheit handelt, werden Tieftemperaturmessungen in  $[\text{D}_8]$ Toluol als Lösungsmittel durchgeführt und die Linienbreite des Signals analysiert. Das Signal zeigt eine Linienverbreiterung bei tiefen Temperaturen. Dieses spricht für eine Rotation um die  $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Bindung, analog der trisilylsubstituierten Vinylkationen, die schnell auf der NMR-Zeitskala ist. Die NMR-Probe

wird bei 243 K fest und bis zu dieser Temperatur konnte noch keine Koaleszenz und keine Aufspaltung in zwei getrennte Signale für  $C^\beta$  und  $C^\alpha$  beobachtet werden. Über eine Linienformanalyse kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Rotation der  $C^\beta=C^{\alpha+}$ -Einheit bestimmt werden.<sup>[49]</sup>

Für einen schnellen Austausch gilt:

$$\frac{1}{\tau_A} = k_A = \frac{4\pi p_A p_B^2 \delta\nu_M^2}{\Delta_a} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

mit:

$\tau_A$	mittlere Lebensdauer des Kerns in Position A
$k_A$	Geschwindigkeitskonstante
$p_A, p_B$	Molenbrüche der Komponenten A bzw. B
$\delta\nu_M = \nu_A - \nu_B$	Differenz zwischen der Resonanzfrequenzen der Kerne in Position A und Position B
$\Delta_a$	durch den Austausch bedingte zusätzliche Linienbreite

Dabei gilt:

$$\Delta_a = \Delta_{beob.} - \Delta_0 - \Delta_I \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Hierbei ist  $\Delta_{beob.}$  die beobachtete Linienbreite,  $\Delta_0$  die natürliche Linienbreite und  $\Delta_I$  die Inhomogenitätsverbreiterung.

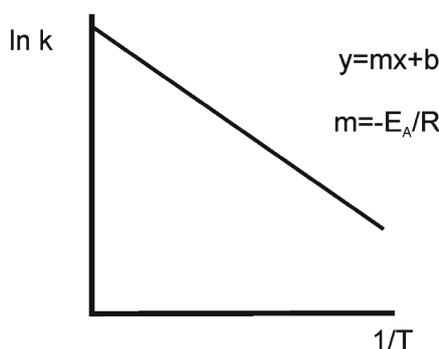
Unter der Annahme, dass die Molenbrüche  $p_A$  und  $p_B$  im vorliegenden Fall gleich sind, es gilt:  $p_A = p_B = 0.5$ , vereinfacht sich Gleichung 3.1:

$$k_A = \frac{\pi \delta\nu_M^2}{2\Delta_a} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Es gilt nach der Arrhenius-Gleichung:<sup>[50]</sup>

$$\ln k_A = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt die Auftragung von  $\ln k_A$  gegen  $1/T$ . Aus der Steigung wird über die Geradengleichung die Aktivierungsenergie bestimmt (Abbildung 3.28).



**Abbildung 3.28** Arrhenius-Diagramm mit Geradengleichung  $y = mx + b$ , mit  $m =$  Steigung und  $b =$  Achsenabschnitt.

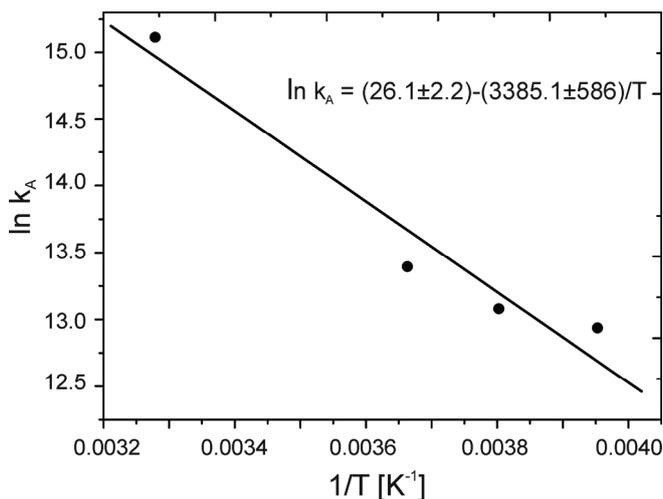
Die ermittelten Linienbreiten  $\Delta_{\text{beob.}}$  für das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Signal von  $\text{C}^\beta$ ,  $\text{C}^\alpha$  von Vinylkation **43** sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1** Ermittelten Linienbreiten  $\Delta_{\text{beob.}}$  und ermittelten Werte für  $\ln k_a$  für das Vinylkation **43** des Signals von  $\text{C}^\beta$ ,  $\text{C}^\alpha$  bei  $\delta^{13}\text{C} = 161.1$ .

Temperatur [K]	Linienbreite $\Delta_{\text{beob.}}$ [Hz]	$\ln k_A$
305	37	15.11
273	115	13.39
263	150	13.08
253	170	12.94

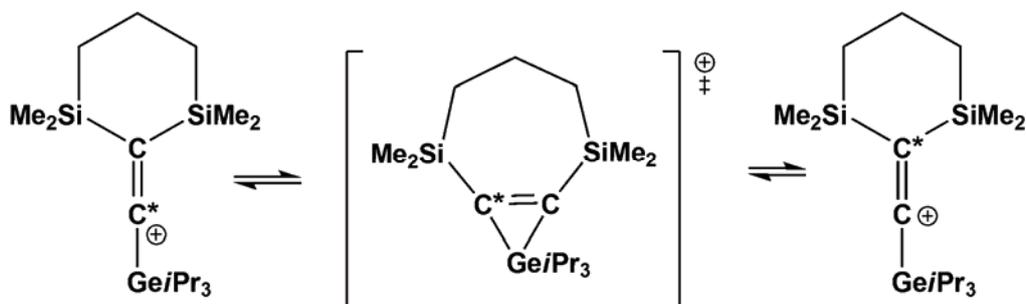
Als natürliche Linienbreite  $\Delta_0$  wird 20 Hz verwendet. Die Differenz zwischen der Resonanzfrequenz der Kerne in Position A und Position B konnten für das Vinylkation **43** nicht bestimmt werden, deshalb wurde als Annäherung für  $\delta_{\text{VM}}$  der Wert für das bekannte  $\alpha$ -tri-*iso*-propylsilylsubstituierten Vinylkation übernommen von  $\delta_{\text{VM}} = 6296$  Hz.<sup>[47]</sup>

Durch das Einsetzen in Gleichung 3.3 ergeben sich für  $\ln k_A$  die in Tabelle 3.1 dargestellten Werte. Die Auftragung der  $\ln k_A$ -Werte gegen  $1/T$  ergibt den in Abbildung 3.29 abgebildeten Graphen. Für die Aktivierungsenergie des Austausches von  $C^\beta$  und  $C^\alpha$  des Vinylkations **43** wird ein Wert von  $E_A = 28.1 \pm 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt.



**Abbildung 3.29** Arrhenius-Auftragung für den  $C^\beta, C^\alpha$ -Austauschprozess bei Vinylkation **43**,  $E_A = (28.1 \pm 4.9) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Auch für das  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkation **43** wurde eine Dynamik gefunden. In Analogie zu den  $\alpha$ -silylsubstituierten Vinylkationen handelt es sich wahrscheinlich um eine Rotation der  $C^\beta=C^{\alpha+}$ -Einheit. Bei dem Vinylkation **43** ist die Rotation um die  $C^\beta=C^{\alpha+}$ -Einheit ein auf der NMR-Zeitskala schnell ablaufender Prozess (Schema 3.28) mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 28.1 \pm 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



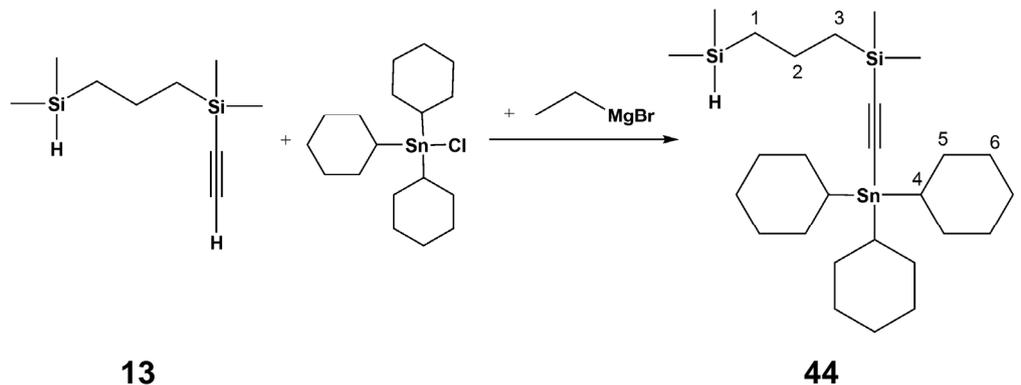
**Schema 3.28** Fluktierende Strukturen für das  $\alpha$ -germylsubstituiertes Vinylkation **43** mit Rotation der  $C=C^*$ -Einheit.

Die Beobachtung, dass für das  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkation **43** im NMR-Messbereich nur das gemittelte Signal für die Kohlenstoffatome  $C^\alpha$  und  $C^\beta$  gefunden wird, zeigt dass die Energiedifferenz zwischen dem Y-Isomer und der überbrückten Struktur geringer ist als in den  $\alpha$ -silylsubstituierten Vinylkation der Form **7**.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektren konnten für das  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkation **43** aufgrund der thermischen Instabilität nicht erhalten werden.

Die Verwendung eines  $\alpha$ -Stannylsubstituenten würde zu einer weiteren Stabilisierung des Übergangszustands relativ zu der Y-Grundzustandsstruktur führen (Schema 3.28). Daher sollen Untersuchungen an  $\alpha$ -stannylsubstituierten Vinylkationen des Typs **7** klären, wie die Grundzustandsstruktur dieser Kationen aussieht und überprüft werden, ob diese auch die für  $\alpha$ -silyl- und  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkationen beobachtete Dynamik zeigen. Dazu muss die geeignete Vorläuferverbindung dargestellt werden. Bei der Synthese von  $\alpha$ -stannylsubstituierten Vinylkationen des Typs **7** kommt das Problem der schwächeren Kohlenstoff-Zinn-Bindung zum Tragen. Bei der Umsetzung einer Stannylvorläuferverbindung mit Trityl TFPFB könnte es anstatt der Hydridabstraktion am Silicium zu einer Spaltung der Kohlenstoff-Zinn-Bindung an der Acetyleneinheit kommen. Daher wird eine Ausgangsverbindung mit möglichst großen Resten am Zinnatom gewählt, um die Acetylen-Kohlenstoff-Zinn-Bindung durch räumliche Abschirmung zu schützen. Als ein Rest, der diesen Effekt ausüben könnte, wurde der Cyclohexylrest gewählt, da eine Ausgangsverbindung mit diesem Rest kommerziell erhältlich ist.

Die Synthese der Vorläuferverbindung **44** erfolgt über eine Grignardreaktion in 70 % Ausbeute.



**Schema 3.29** Darstellung der Vorläuferverbindung **44**.

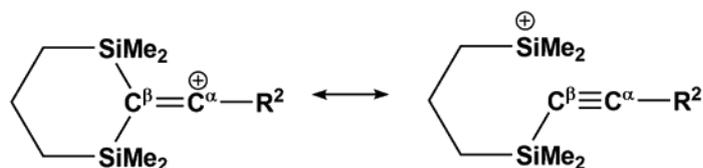
Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Vorläuferverbindung **44** zeigen im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR ein Signal mit der Verschiebung von  $\delta^{119}\text{Sn} = 105.9$ . Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR sind zwei Signale bei  $\delta^{29}\text{Si} = -19.7$  und bei  $\delta^{29}\text{Si} = -14.3$  zu beobachten. Die Signale für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatome sind im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum bei  $\delta^{13}\text{C} = 114.2$  und  $\delta^{13}\text{C} = 118.8$  zu finden.

Die Umsetzung der Vorläuferverbindung **44** mit Trityl TFPFB führt nicht zu dem erwarteten Vinylkation. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum der ionischen Phase der Umsetzung konnte kein Signal gefunden werden. Auch im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR konnten keine der charakteristischen Signale für ein Vinylkation gefunden werden. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der benzolischen oberen Phase der Umsetzung wurden Signale für substituierte Cyclohexylringe gefunden, aber keine Signale im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR. Hinweise auf ein Stannylumion konnten im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum nicht gefunden werden. Es hat keine Vinylkationenbildung stattgefunden, sondern es ist eine Fragmentierung der Vorläuferverbindung **44** abgelaufen, in deren Verlauf es wahrscheinlich zu einer Spaltung der Kohlenstoff-Zinn-Bindungen gekommen ist. Der Cyclohexylrest war zu klein um die Kohlenstoff-Zinn-Bindung räumlich abzuschirmen und so führte die Reaktion mit Trityl TFPFB nicht zur Hydridabstraktion am Siliciumatom, sondern zu einer Fragmentierung.

Die Arbeiten zum  $\alpha$ -germylsubstituierten Vinylkation **43** und der Versuch zur Darstellung von  $\alpha$ -stannylsubstituierten Vinylkation wurden bereits in Chemistry - A European Journal veröffentlicht.<sup>[47]</sup>

### 3.6. IR-Untersuchungen an Vinylkationen

Die Hyperkonjugation in den Vinylkationen des Typs **7** hat Einfluss auf die Stärke der  $C^\alpha=C^\beta$ -Bindung und somit auf die Lage der Bande für die  $C=C^+$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum der Vinylkationensalze (Schema 3.30). Die in dieser Arbeit bereits vorgestellten IR-Untersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande von der Ausprägung der vorliegenden Hyperkonjugation.



**Schema 3.30** Resonanzstrukturen für Vinylkationen des Typs **7**

Die bereits ermittelten Lagen für die  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbanden der TPFPB-Salze **15**, **16**, **22** und **24** sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

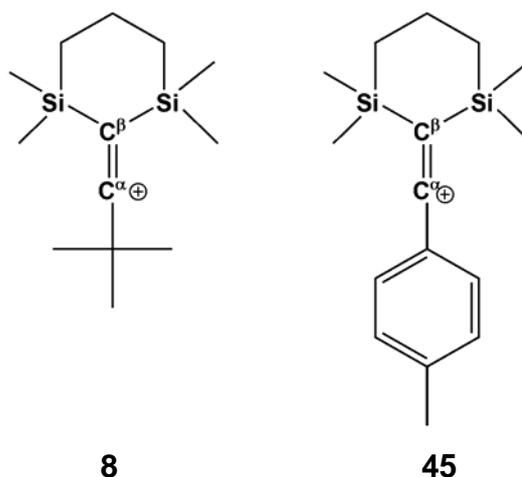
**Tabelle 3.2** Lagen der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbanden der Vinylkationensalze **15** TPFPB, **16** TPFPB, **22** TPFPB und **24** TPFPB.

Vinylkationensalz (TPFPB)				
	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>22</b>	<b>24</b>
$\nu$ ( $C=C^+$ -Valenzschwingung)	1958 $\text{cm}^{-1}$	1955 $\text{cm}^{-1}$	1996 $\text{cm}^{-1}$	2015 $\text{cm}^{-1}$
 abnehmende Stabilisierung durch den $\alpha$ -Substituenten				

Es zeigt deutlich eine hypsochrome Verschiebung der Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande mit abnehmender Stabilisierung des

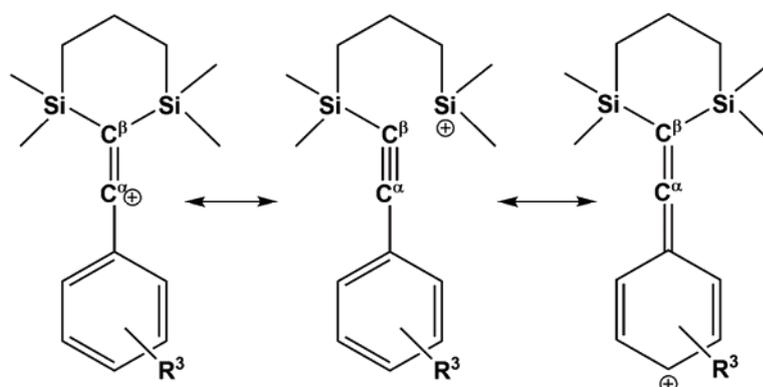
Vinylkationen durch den Rest  $R^2$ . Die  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkationen **15** und **16** sind durch die Wechselwirkungen der Walshorbitale des Cyclopropylrings mit dem leeren 2p-Orbital des Kohlenstoffatoms  $C^\alpha$  zusätzlich stabilisiert. Die hypsochrome Verschiebung der Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande zwischen den  $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen **22** und **24** zeigt den Einfluss der Hyperkonjugation durch einen sekundären Alkylrest im Vergleich zu einem primären Alkylrest. Die Reihe der Alkylreste wird vervollständigt durch die bereits bekannte Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande des  $\alpha$ -*t*-butylsubstituierten Vinylkations **8** mit  $\nu = 1987 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup> Diese Verschiebung der Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande für einen tertiären Alkylrest  $R^2$  reiht sich in die gefundene Tendenz für die Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbanden der  $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen ein.

Um genauere Aussagen zur Abhängigkeit der Position der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande von der vorliegenden Hyperkonjugation vornehmen zu können, werden IR Spektren von einigen schon bekannten  $\alpha$ -arylsubstituierten Vinylkationensalzen aufgenommen.<sup>[12]</sup> Bereits bekannt ist die Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande des  $\alpha$ -*p*-tolylsubstituierten Vinylkations **45** mit einer intensiven Bande bei  $\nu = 1935 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[30]</sup>



Für die  $\alpha$ -arylsubstituierten Vinylkationen **9** ergeben sich die in Schema 3.31 dargestellten Resonanzstrukturen. Es gibt ein Zusammenspiel der

$\sigma$ -Delokalisierung durch die Si-C-Hyperkonjugation und der  $\pi$ -Resonanz des Arylsubstituenten.



**Schema 3.31** Resonanzstrukturen der  $\alpha$ -arylsubstituierten Vinylkationen **9**.

Die IR-Untersuchungen an den  $\alpha$ -arylsubstituierten Vinylkationensalzen **9** TPFPB werden als Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten durchgeführt. Die gefundenen Lagen der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbanden sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

**Tabelle 3.3** Gefundenen Lagen der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbanden der Vinylkationensalze **9** TPFPB.

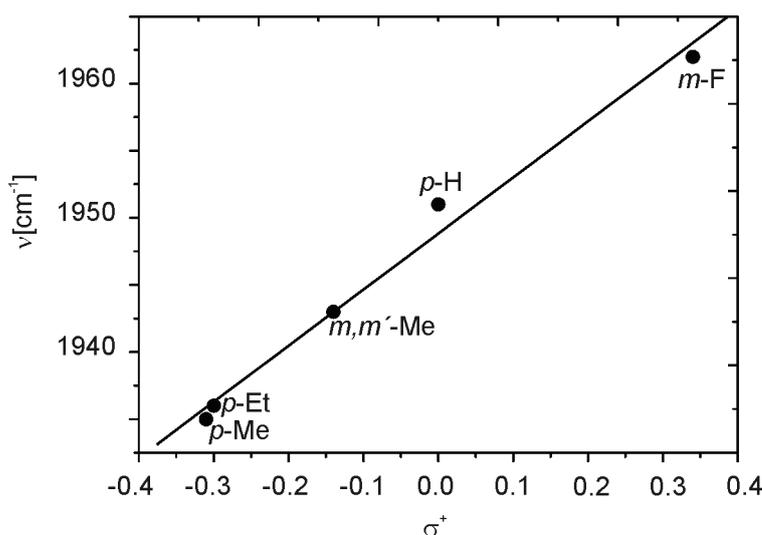
$R^3$	<i>p</i> -Ethyl ( <b>46</b> )	<i>m,m'</i> - Dimethyl ( <b>47</b> )	H ( <b>48</b> )	<i>o</i> -Fluor ( <b>49</b> )	<i>m</i> -Fluor ( <b>50</b> )
$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1936	1943	1951	1956	1962

Die Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande für das  $\alpha$ -*p*-ethylphenylsubstituierten Vinylkations TPFPB entspricht der Lage der Bande für die  $C=C^+$ -Valenzschwingung im  $\alpha$ -*p*-tolylsubstituierten Vinylkation **45**. Die Änderung einer Methylgruppe in eine Ethylgruppe in *para*-Stellung am Phenylring hat keinen signifikanten Einfluss auf die Hyperkonjugation, wie auch schon die sehr ähnlichen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$  NMR und  $^{29}\text{Si}$  NMR dieser beiden Kationen gezeigt haben.<sup>[12]</sup>

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine bathochrome Verschiebung der Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande der Vinylkationen **46** und **47** mit Substituenten mit einem +I-Effekt gegenüber dem  $\alpha$ -phenylsubstituierten Vinylkation **48**. Wohingegen Substituenten mit

einem –I-Effekt zu einer hypsochromen Verschiebungen der Lage der C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingungsbande für die Vinylkationen **49** und **50** gegenüber dem  $\alpha$ -phenylsubstituierten Vinylkationen **48** führen. Die Ausprägung des  $\beta$ -Silyleffekts ist abhängig von der  $\pi$ -Resonanz des Arylrestes und beeinflusst die Lage der C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingungsbande.

Um diese Tendenz zu bestätigen wird für Vinylkationen der Form **9** mit *meta*- und *para*-substituierten Arylresten in der  $\alpha$ -Position eine Auftragung der C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingungsbande gegen die Brownsche Substituentenkonstante  $\sigma^+$  vorgenommen.<sup>[51-53]</sup> Diese Auftragung ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Es ist eine Korrelation der Lage der Bande der C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingung im IR-Spektrum mit der Brownsche Substituentenkonstante vorhanden.



**Abbildung 3.30** Auftragung von  $\sigma^+$  gegen  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] für *para*- und *meta*-arylsubstituierte Vinylkationen **9**. Die Korrelation ist durch folgende Gleichung beschrieben:  $\nu = (1948.00 \pm 0.70) + (41.8 \pm 2.8) \sigma^+$ ,  $R = 0.9935$ .

Die Lage der IR-Bande für die C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingung ist von den +I und –I-Effekten des Rests R<sup>3</sup> am Arylrest abhängig. Da der induktive Effekt des Rests R<sup>3</sup> auf die Ausprägung der Hyperkonjugation in den *para*- und *meta*-arylsubstituierten Vinylkationen Einfluss hat, zeigt die Korrelation in Abbildung 3.30, dass die Verschiebung der Bande für die

C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingung ein direkter Parameter ist, um die Ausprägung der Hyperkonjugation in den Vinylkationen der Form **9** darzustellen.

## 4. Experimentalteil

### 4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon 5.0, nachgetrocknet über Phosphorpentoxid) und unter Nutzung der Schlenktechnik durchgeführt. Die Präparation der IR-Proben der hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen erfolgte in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2 < 0.1$  ppm). Es wurden Verreibungen in Nujol angefertigt und zwischen NaCl-Platten vermessen.

### 4.2. Lösungsmittel

Benzol,  $[\text{D}_6]$ Benzol, Toluol,  $[\text{D}_8]$ Toluol, *n*-Pentan, *n*-Hexan, THF und Diethylether wurden unter Inertgas (Stickstoff 5.0 oder Argon 5.0) frisch von Natrium destilliert.  $[\text{D}_6]$ Benzol und  $[\text{D}_8]$ Toluol wurden vor der Nutzung mehrfach entgast und über Vakuumtransfer abkondensiert. Absoluter Ethanol wurde mit Natrium und Phthalsäurediethylester versetzt, eine Stunde zum Sieden erhitzt und anschließend über eine Kolonne abdestilliert.

### 4.3. Chemikalien / Ausgangsverbindungen

Triphenylmethyltetrakis(pentafluorphenyl)borat war im Arbeitskreis vorhanden und wurde nach bekannten Methoden hergestellt.<sup>[54, 55]</sup>

2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** war im Arbeitskreis vorhanden und wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[35]</sup>

*iso*-Propyllithium wurde nach bekannter Methode dargestellt<sup>[56]</sup> und die Konzentrationsüberprüfung über die doppelte Titration nach *Gilman* durchgeführt.<sup>[57]</sup>

Das Bromtris(*t*-butyldimethylsilyl)silan wurde aus dem Arbeitskreis von Dr. Bravo-Zhivotovskii zur Verfügung gestellt.

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

#### 4.4. Spektroskopie und Analysemethoden

##### Infrarot Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden an einem Bruker Vektor 22 Spektrometer und an einem Bruker Tensor 27 Spektrometer aufgenommen.

##### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden an einem Avance DPX 300 und Avance DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen.  $^1\text{H}$  NMR-Spektren wurden kalibriert unter Nutzung der Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel  $\delta$   $^1\text{H}([\text{D}_5]\text{Benzol}) = 7.20$ ,  $\delta$   $^1\text{H}([\text{D}_7]\text{Toluol}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H})) = 2.03$  und  $\delta$   $^1\text{H}(\text{Chloroform}) = 7.24$ . Die Referenzierung der  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren erfolgte ebenfalls über die Lösungsmittelsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel  $\delta$   $^{13}\text{C}([\text{D}_6]\text{Benzol}) = 128.0$ ,  $\delta$   $^{13}\text{C}([\text{D}_8]\text{Toluol}(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3)) = 20.4$  und  $\delta$   $^{13}\text{C}([\text{D}_1]\text{Chloroform}) = 77.0$ . Die  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren wurden über einen externen Standard  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  ( $\delta$   $^{29}\text{Si} = 11.1$  vs TMS) kalibriert. Bei der Nutzung des INEPT Pulsprogramms wurden die Parameter den Substanzen angepasst.  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektren wurden referenziert gegen den externen Standard  $\text{Et}_4\text{Sn}$  ( $\delta(\text{Et}_4\text{Sn}) = 1.79$  vs.  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ). Die Zuordnung der Signale für neue Verbindungen resultieren aus DEPT 135, Protonen gekoppelten  $^{13}\text{C}$  NMR, 2D C,H-HSQC, 2D C,H-HMBC und 2D  $^{29}\text{Si}$ ,H-HMBC Messungen. Für die Zuordnung bekannter Substanzen wurden Literaturdaten verwendet. Die Messtemperaturen und Frequenzen sind den Charakterisierungen der einzelnen Substanzen zu entnehmen. Es wurden die üblichen Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett und m = Multiplett.

## Gaschromatographie (GC)

An einem 6890 N-Gaschromatographen der Firma Agilent wurden gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Im Gerät war eine DB5 Säule mit 30 m Länge und 0.3 mm Durchmesser montiert. Als Detektor wurde ein Flammen-Ionisations-Detektor (FID) genutzt.

## GC/MS

Als Gaschromatograph wurde ein Fokus der Firma Thermo verwendet, mit einer DB5 Säule mit der Länge von 25 m und einem Durchmesser von 0.2 mm. Als Massenspektrometer diente ein DSQ der Firma Thermo mit Elektronenstoßionisation. Die Peakintensitäten sind relativ zum höchsten Peak bezogen.

**Tabelle 4.1** Geräteparameter GC/MS.

	Parameter	Einstellung
MS:	Source Temperature:	240 °C
	Scan Rate:	1991.10
	Polarity:	positive
GC: Injektor	Base Temperature:	280°C
	Mode:	Split
	Split Flow Flow:	20 mL min <sup>-1</sup>
	Splitless Time:	1.00 min
GC: Ofen	Initial Temperature:	60 °C
	Initial Time:	2.0 min
	Number of Ramps:	1
	Rate:	10°C min <sup>-1</sup>
	Final Temperature:	280 °C
	Hold Time:	10 min
	Mass Transfer Line:	250 °C

## Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen wurden an einem STOE IPDS Diffraktometer durchgeführt bei 153(2) K [Mo-K $\alpha$ -Strahler,  $\lambda = 71.073$  pm]. Die Lösung

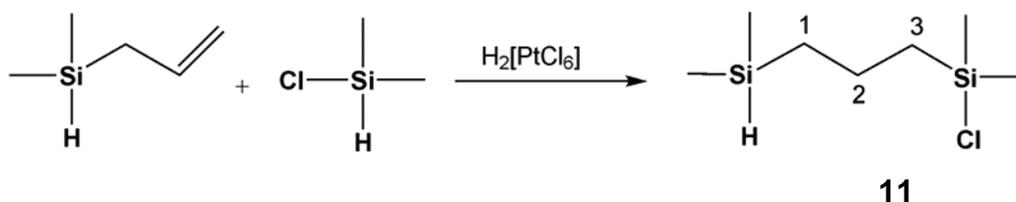
der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Die Verfeinerung wurde mit dem SHELXL-97 Programm<sup>[58]</sup> durchgeführt.

#### Hochauflösende Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden an einem Finnigan-MAT95 Spektrometer aufgenommen und die Ionisierung erfolgte über Elektronenstoßionisation (EI).

## 4.5. Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

### 4.5.1. Synthese von 2-Chlor-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 11<sup>[34]</sup>



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Schutzgashahn, Rückflusskühler und Tropftrichter werden ein Drittel des Gemisches aus 23 mL (212 mmol) Dimethylchlorosilan (frisch von Calciumhydrid destilliert) und 15 mL (106 mmol) Allyldimethylsilan vorgelegt. Im Schutzgasgegenstrom wird ein Kristall Hexachlorplatinssäure zugegeben. Nach ca. 3 Minuten sind eine Gasentwicklung und eine Erwärmung der Reaktionsmischung zu beobachten. Innerhalb von 30 Minuten wird das Gemisch unter Sieden zugetropft. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich grünlich. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss fraktioniert destilliert. Bei Atmosphärendruck wird das restliche Dimethylchlorosilan entfernt und bei ca. 18 mbar und 62 °C Kopftemperatur das Produkt erhalten.

Ausbeute: 5.36 g (27.5 mmol) farblose Flüssigkeit, 26 % d.Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  0.05 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 3.6$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.38 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 0.65-0.69 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 0.87-0.90 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.53 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 3.85 (sept, 1H,  $^1J(\text{SiH}) = 177$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 3.6$  Hz;  $\text{SiH}$ )

#### 4.5.2. Synthese von 2-Ethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **13**<sup>[36]</sup>



In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 100 mL (50 mmol) der Ethynylmagnesiumbromidlösung (0.5 M in THF) vorgelegt. Über eine Kanüle werden unter starkem Rühren 6.45 g (33 mmol) von **11** zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2.5 Stunden erhitzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 4.91 g (27 mmol) farblose Flüssigkeit, 81 % d.Th.

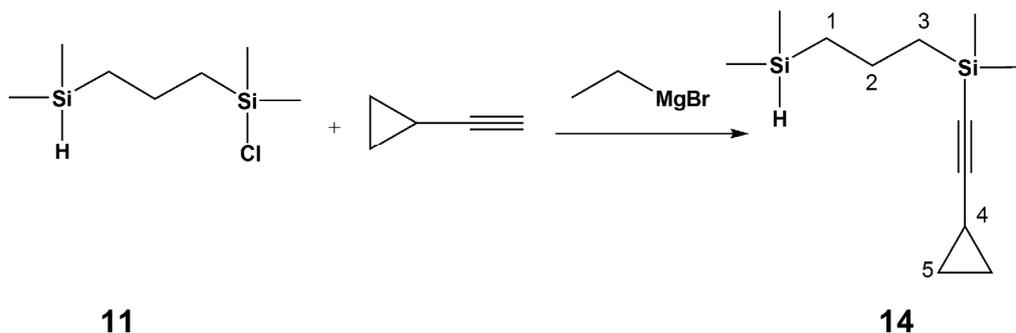
Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ 0.05 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H), 0.15 (s, 6H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), 0.64-0.72 (m, 4H; H1/3), 1.43-1.52 (m, 2H; H2), 3.85 (m, 1H ; HSi).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.756 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ -4.4 (SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.9 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.3 (CH<sub>2</sub>), 18.8 (CH<sub>2</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>), 89.5 (C≡C), 93.4 (C≡C).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.362 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ -16.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), -14.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H).

#### 4.5.3. Darstellung von 2-Cyclopropylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 14



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.4 mmol) Magnesiumspäne in ca. 5 mL THF vorgelegt. Im Tropftrichter werden 0.41 mL (5.4 mmol) Ethylbromid mit ca. 10 mL THF versetzt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Cyclopropylacetylen (0.347 g, 5.4 mmol) wird bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 1.05 g (5.4 mmol) von **11** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (14 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 1.16 g (5.2 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 96 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.08 (d,  $^3J(\text{HH}) = 3.7$  Hz, 6H;  $\text{SiMe}_2\text{H}$ ), 0.22 (s, 6H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.37-0.40 (m, 2H;  $\text{H}^{5a}$ ), 0.62-0.65 (m, 2H;  $\text{H}^{5b}$ ), 0.70-0.74 (m, 2H;  $\text{H}^1$ ), 0.75-0.79 (m, 2H;  $\text{H}^3$ ), 1.04-1.09 (m, 1H;  $\text{H}^4$ ), 1.60-1.66 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 4.15 (sept,  $^3J(\text{HH}) = 3.7$  Hz,  $^1J(\text{SiH}) = 180.8$  Hz, 1H; SiH).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.772 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -4.3 (q,  $^1J(\text{CH}) = 119.0$  Hz;  $\text{SiMe}_2\text{H}$ ), -1.2 (q,  $^1J(\text{CH}) = 119.6$  Hz;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.9 (d,  $^1J(\text{CH}) = 167.9$  Hz;  $\text{C}^4$ ), 8.7 (t,  $^1J(\text{CH}) = 163.9$  Hz;  $\text{C}^5$ ), 18.6 (t,  $^1J(\text{CH}) = 116.3$  Hz;  $\text{C}^3$ ), 19.4 (t,  $^1J(\text{CH}) = 126.3$  Hz;  $\text{C}^2$ ), 20.7 (t,  $^1J(\text{CH}) = 118.2$  Hz;  $\text{C}^1$ ), 78.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 111.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -18.4 ( $\text{SiMe}_2$ ), -14.3 ( $\text{SiMe}_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

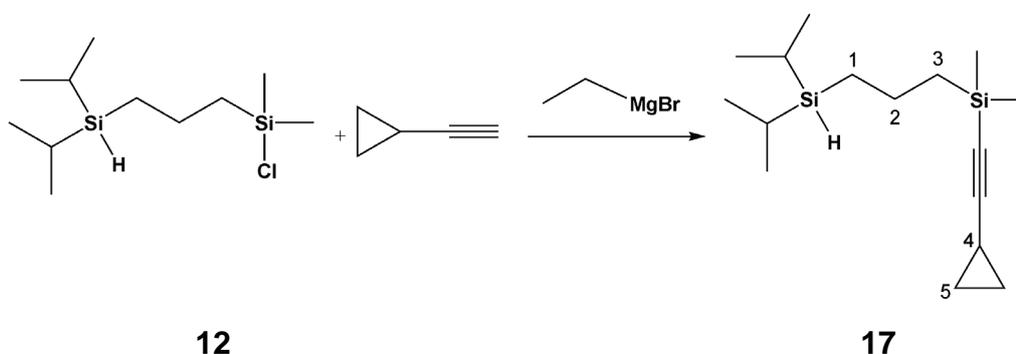
$m/z$  berechnet: 224.1417 für  $^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{24}^{28}\text{Si}_2$

$m/z$  gefunden: 224.1417

GC/MS:

RT: 11.42 min,  $m/z$  (%) 223 (2)  $[\text{M}^+]$ , 181 (67), 123 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Si}]$ , 109 (58)  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Si}]$ , 95 (38), 73 (66)  $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]$ .

#### 4.5.4. Darstellung von 2-Cyclopropylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan 17



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.1 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.38 mL (5.1 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden bis zum Sieden erhitzt. 0.43 mL (5.1 mmol) Cyclopropylacetylen wird

bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 1.27 g (5.1 mmol) von 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (19 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 1.39 g (4.9 mmol) farblose Flüssigkeit, 96 % d.Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.24 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.37-0.39 (m, 2H;  $\text{H}^{5a}$ ), 0.63-0.65 (m, 2H;  $\text{H}^{5b}$ ), 0.80-0.83 (m, 4H,  $\text{H}^1$ ;  $\text{H}^3$ ), 0.99-1.03 (m, 2H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 1.05-1.07 (m, 1H;  $\text{H}^4$ ), 1.09-1.13 (m, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 1.69-1.76 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 3.75-3.78 (m,  $^1J(\text{SiH}) = 177.6$  Hz, 1H; SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -1.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.9 ( $\text{C}^4$ ), 8.7 ( $\text{C}^5$ ), 10.9 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 13.0 ( $\text{C}^1$ ), 19.0 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.4 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 20.4 ( $\text{C}^2$ ), 21.2 ( $\text{C}^3$ ), 79.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 111.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -18.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 5.5 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

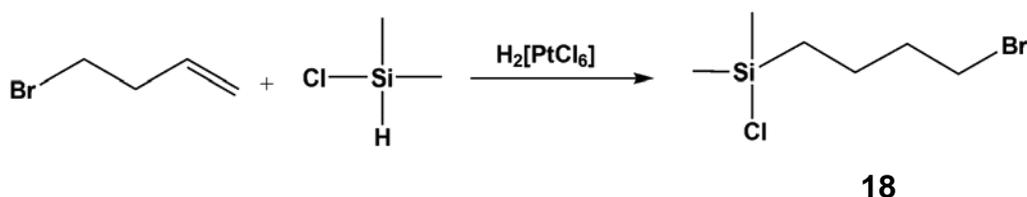
$m/z$  berechnet: 280.2043 für  $^{12}\text{C}_{16}^1\text{H}_{32}^{28}\text{Si}_2$

$m/z$  gefunden: 280.2039

GC/MS:

RT: 15.04 min,  $m/z$  (%) 167 (46), 123 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Si}]$ , 109 (54)  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Si}]$ , 97 (59), 73 (42.31).

#### 4.5.5. Synthese von (4-Brombutyl)chlordimethylsilan **18**<sup>[38]</sup>



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Schutzgashahn, Rückflusskühler und Tropftrichter wird ein Kristall Hexachlorplatinssäure als Katalysator vorgelegt. Im Tropftrichter werden 3.3 mL (30 mmol) Dimethylchlorsilan (frisch von Calciumhydrid destilliert) und 2 g (14.8 mmol) 4-Brom-1-buten gemischt und ein Drittel dieses Gemisches in den Reaktionskolben gegeben. Es ist eine Gasentwicklung und eine Erwärmung der Reaktionsmischung zu beobachten. Das Gemisch wird unter Sieden zugetropft. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich von gelblich zu farblos. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss fraktioniert destilliert. Bei Atmosphärendruck wird das restliche Dimethylchlorsilan entfernt und bei ca. 1.5 mbar und 55 °C Kopftemperatur das Produkt erhalten.

Ausbeute: 2.70 g (27.5 mmol) farblose Flüssigkeit, 79 % d.Th.

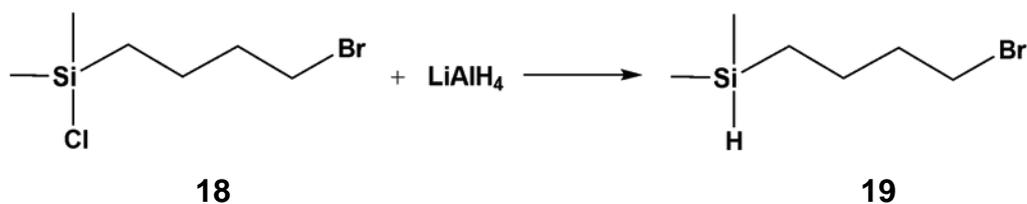
Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 300 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 0.21 (s, 6H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.44-0.47 (m, 4H; SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br), 1.26-1.36 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br), 1.49-1.55(m, 2H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 2.97 (t, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.8 Hz; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.758 MHz, 300 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 1.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.9 (SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br), 21.7 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br), 32.9 (Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br), 35.7 (Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.362 MHz, 300 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 30.6.

#### 4.5.6. Synthese von (4-Brombutyl)dimethylsilan **19**<sup>[38]</sup>



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.32 g (8.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in ca. 40 mL Diethylether gelöst. Über den Tropftrichter werden 2.69 g (11.7 mmol) von **18** zugetropft. Die Reaktionslösung wird 45 Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wird zu einer Mischung aus 30 mL konzentrierter Salzsäure, 80 mL Diethylether und 40 g Eis getropft. Die organische Phase wird abgenommen und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt (Rotationsverdampfer).

Ausbeute: 1.79 g (9.2 mmol) farblose Flüssigkeit, 79 % d.Th.

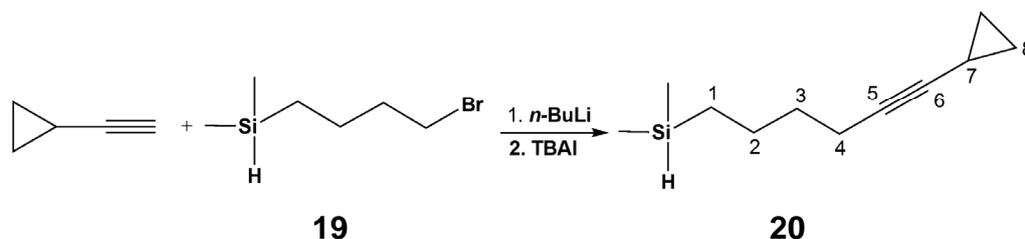
Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 297 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 0.02 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.7 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.32-0.36 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br), 1.24-1.30 (m, 2H; SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br), 1.55-1.60 (m, 2H; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 3.01 (t, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 6.8 Hz; Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br), 4.05 (sept, 1H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.7 Hz; HSi).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.773 MHz, 298 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ -4.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.3 (SiCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br), 23.1 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br), 33.2 (Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br), 36.2 (Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.357 MHz, 298 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ -13.4.

#### 4.5.7. Synthese von (6-Cyclopropyl-5-hexinyl)dimethylsilan **20**<sup>[39]</sup>



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden ca. 50 mL THF vorgelegt und mit 0.86 mL (10.2 mmol) Cyclopropylacetylen versetzt. Bei -78 °C werden 6 mL (9.35 mmol) Butyllithium (1.56 M in *n*-Hexan) zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. 0.31 g (0.8 mmol) Tetrabutylammoniumiodid werden mit 1.62 g (8.3 mmol) von **19** in ca. 10 mL THF suspendiert und langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 41 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird über GC- Kontrolle überprüft. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Ammoniumchloridlösung, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 0.03 mbar und einer Kopftemperatur von 35 °C wird **20** erhalten.

Ausbeute: 0.88 g (4.9 mmol) farblose Flüssigkeit, 59 % d.Th.

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 297 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 0.04 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.9 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.41-0.44 (m, 2H; H<sup>8a</sup>), 0.45-0.50 (m, 2H; H<sup>1</sup>), 0.62-0.65 (m, 2H; H<sup>8b</sup>), 1.09-1.15 (m, 2H; H<sup>7</sup>), 1.39-1.45 (m, 2H; H<sup>2</sup>), 1.47-1.52 (m, 2H; H<sup>3</sup>); 2.10 (m, 2H; H<sup>4</sup>), 4.09 (sept, 1H; HSi).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -4.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.2 ( $\text{C}^7$ ), 8.1 ( $\text{C}^8$ ), 13.8 ( $\text{C}^1$ ), 18.8 ( $\text{C}^4$ ), 23.9 ( $\text{C}^2$ ), 32.8 ( $\text{C}^3$ ), 75.6 ( $\text{C}^5$ ), 83.6 ( $\text{C}^6$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -13.4.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

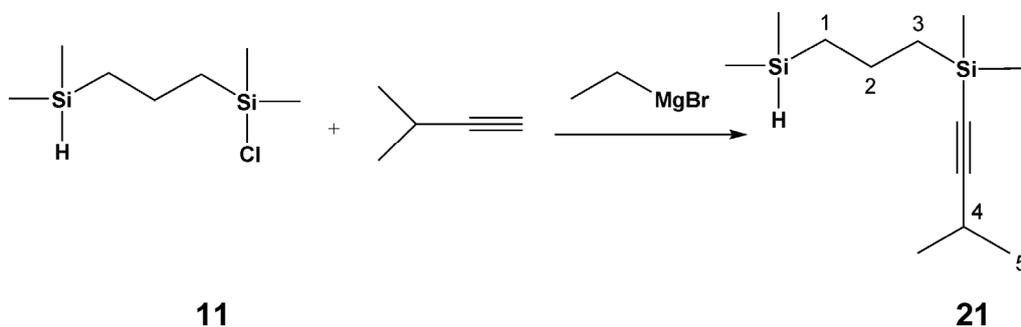
$m/z$  berechnet: 180.1334 für  $^{12}\text{C}_{11}^1\text{H}_{20}^{28}\text{Si}$

$m/z$  gefunden: 180.1337

GC/MS:

RT: 10.25 min,  $m/z$  (%) 165 (7)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Si}]$ , 137 (52), 109 (46)  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{Si}]$ , 97 (35), 93 (36)  $[\text{C}_7\text{H}_9]$ , 59 (100)  $[\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}]$ .

#### 4.5.8. Darstellung von 2-iso-Propylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 21



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.4 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.41 mL (5.4 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. 0.55 mL (5.4 mmol) 3-Methyl-1-butin werden bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 1.05 g (5.4 mmol) von **11** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (13 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die

unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Kugelrohrdestillation. Bei 0.76 mbar und 90 °C wird das Produkt **21** erhalten.

Ausbeute: 0.70 g (3.09 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 57 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.10 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 3.4$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.24 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.73-0.81 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.09 (d, 6H;  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{H}^5$ ), 1.63-1.70 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 2.45 (sept, 1H;  $\text{H}^4$ ), 4.18 (sept, 1H;  $^1J(\text{SiH}) = 180.1$  Hz; HSi).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.758 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -4.3 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 18.6 ( $\text{C}^3$ ), 19.4 ( $\text{C}^2$ ), 20.7 ( $\text{C}^1$ ), 21.8 ( $\text{C}^4$ ), 23.0 ( $\text{C}^5$ ), 82.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 113.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.362 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -18.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

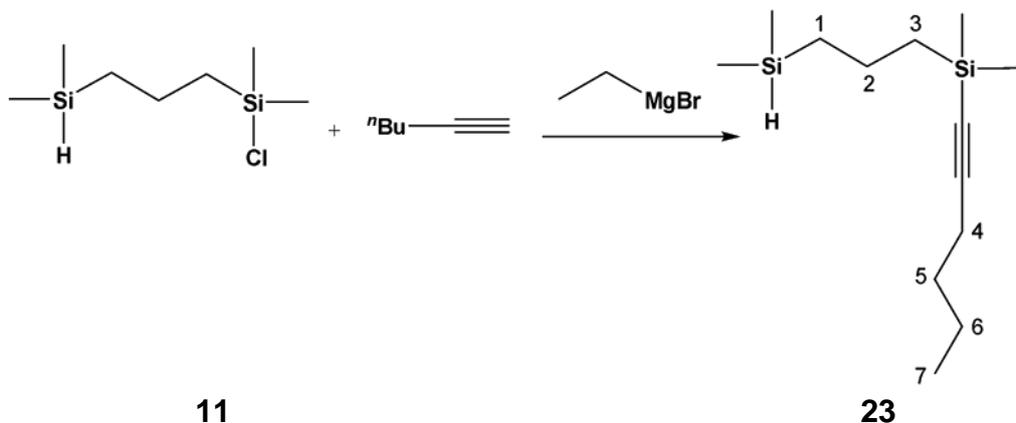
$m/z$  berechnet: 226.1573 für  $^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{26}^{28}\text{Si}_2$

$m/z$  gefunden: 226.1571

GC/MS:

RT: 9.53 min,  $m/z$  (%) 225 (1)  $[\text{M}^+]$ , 183 (48)  $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}_2]$ , 155 (35), 125 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Si}]$ , 111 (43), 83 (73), 73 (27)  $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]$ .

#### 4.5.9. Darstellung von 2-*n*-Butylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 23



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.4 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.41 mL (5.4 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemperatur werden 0.62 mL (5.4 mmol) 1-Hexin zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 1.05 g (5.4 mmol) von **11** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (14 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 1.3 g (5.2 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 96 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.10 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 3.8$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.25 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.73-0.77 (m, 3H;  $\text{H}^7$ ), 0.79-0.82 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ) 1.30-1.41 (m, 4H;  $\text{H}^{5/6}$ ), 1.65-1.71 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 2.10 (t, 2H,  $^3J(\text{HH}) = 6.8$  Hz;  $\text{H}^4$ ), 4.19 (sept, 1H,  $^1J(\text{SiH}) = 180.8$  Hz;  $\text{HSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.758 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -4.3 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 13.7 ( $\text{C}^7$ ), 18.6 ( $\text{C}^3$ ), 19.5 ( $\text{C}^2$ ), 19.5 ( $\text{C}^4$ ), 20.7 ( $\text{C}^1$ ), 22.1 ( $\text{C}^6$ ), 31.0 ( $\text{C}^5$ ), 82.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 108.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.362 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -18.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

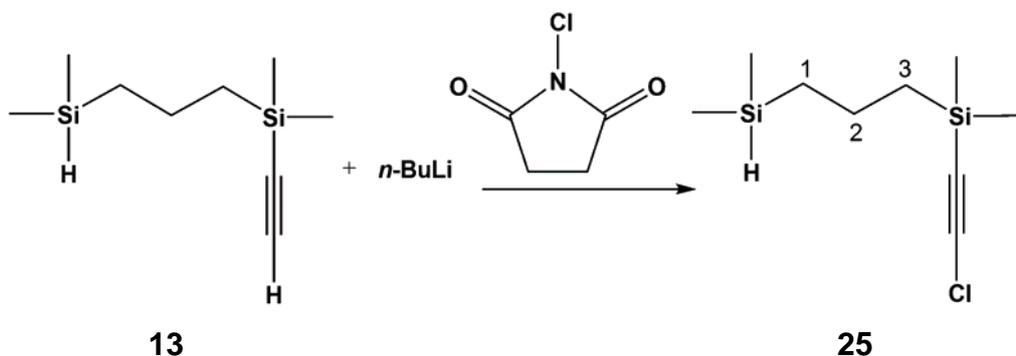
$m/z$  berechnet: 240.1730 für  $^{12}\text{C}_{13}^1\text{H}_{28}^{28}\text{Si}_2$

$m/z$  gefunden: 240.1732

GC/MS:

RT: 11.70 min,  $m/z$  (%) 155 (15), 139 (100), 83 (20), 73 (19) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ ], 59 (25) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$ ].

#### 4.5.10. Darstellung von 2-Chlorethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **25**<sup>[40]</sup>



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben werden ca. 40 mL THF mit 0.8 g (4.87 mmol) von **13** vorgelegt und auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Über eine Kanüle werden 3.12 mL (4.87 mmol) Butyllithium (1.56 M in  $n\text{-Hexan}$ ) zugegeben. Die Lösung wird auf  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. 0.61 g (4.6 mmol)  $N\text{-Chlorsuccinimid}$  werden in ca. 15 mL THF suspendiert und über einen Teflonschlauch zugetropft. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend 30 Minuten bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 80 mL verdünnter Salzsäure und ca. 50 g Eis hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit  $n\text{-Pentan}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

werden mit verdünnter Natronlauge und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (Rotationsverdampfer) entfernt.

Ausbeute: 0.89 g (4.1 mmol) farblose Flüssigkeit, 84 % d.Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.07 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 3.7$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.12 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.64-0.70 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.50-1.57 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 4.19 (sept, 1H,  $^1J_{\text{Si-H}} = 181.1$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 3.7$  Hz;  $\text{HSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -4.4 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 18.5 ( $\text{C}^3$ ), 19.2 ( $\text{C}^2$ ), 20.0 ( $\text{C}^1$ ), 74.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -14.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

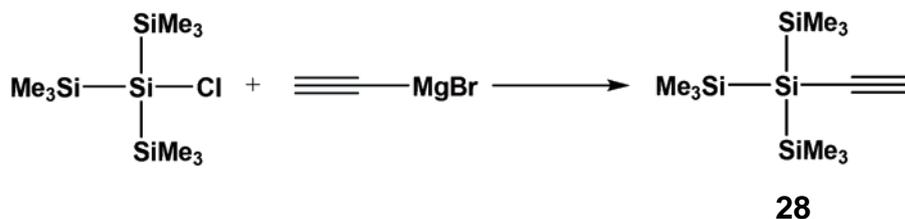
$m/z$  berechnet: 218.0714 für  $^{12}\text{C}_9^{1}\text{H}_{19}^{35}\text{Cl}^{28}\text{Si}_2$

$m/z$  gefunden: 218.0716

GC/MS:

RT: 8.60 min,  $m/z$  (%) 117 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClSi}$ ], 109 (65), 83 (23), 72 (48) [ $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}$ ], 59 (34) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$ ].

#### 4.5.11. Darstellung von Tris(trimethylsilyl)ethynylsilan **28**<sup>[41]</sup>



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 58 mL (29 mmol) der Ethynylmagnesiumbromid-lösung (0.5 M in THF) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 1.9 g (6.7 mmol) des Chlortris(trimethylsilyl)silans in ca. 10 mL THF gelöst zugetropft. Die Reaktionslösung wird 5 Stunden zum Sieden erhitzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit einer Eis-Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit *n*-Pentan (ca. 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (Rotationsverdampfer) entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Kugelrohrdestillation bei 120 °C und 0.34 mbar.

Ausbeute: 1.55 g (5.6 mmol) farblose Flüssigkeit, 83 % d. Th.

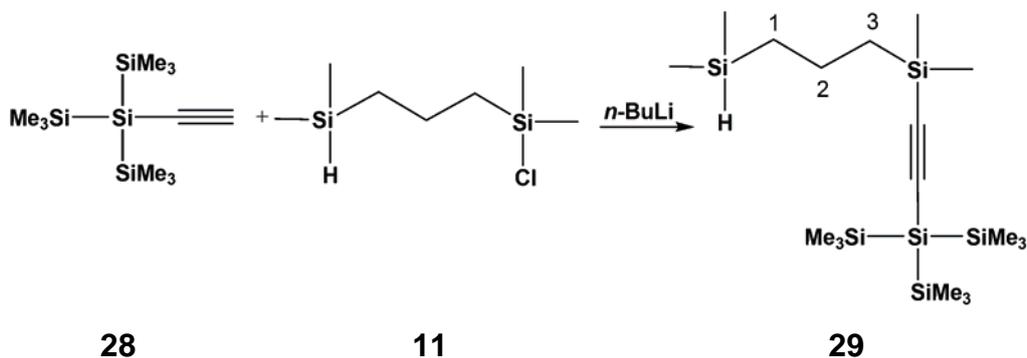
Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ 0.20 (s, 27H; CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 1H; CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.77 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ 0.2 (CH<sub>3</sub>), 84.0 (Si-C≡), 95.8 (≡CH).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ -101.1 (Si-C≡), -12.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 4.5.12. Darstellung von 2-Tris(trimethylsilyl)silylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **29**



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Schutzgashahn, Rückflusskühler und Septum werden 0.69 g (2.5 mmol) **28** in ca. 20 mL THF vorgelegt und auf -30 °C gekühlt. Über eine Kanüle werden 1.7 mL (2.5 mmol) Butyllithium-Lösung (1.5 M in *n*-Hexan) langsam zugegeben und eine Stunde bei einer Temperatur zwischen -10 - 0 °C gerührt. Anschließend wird **11** zugetropft, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde bis zum Sieden erhitzt. Die gelbliche Lösung wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Reinigung des Rohprodukts mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation durchgeführt. Das Produkt **29** wird bei 0.43 mbar bei 190-245 °C als Hauptfraktion erhalten.

Ausbeute: 0.71 g (1.6 mmol) farblose Flüssigkeit, 64 % d. Th.

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (500.133 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ 0.04 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.7 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H), 0.08 (s, 6H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), 0.18 (s, 27H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.61-0.68 (m, 4H; H<sup>1/3</sup>), 1.41-1.49 (m, 2H; H<sup>2</sup>), 3.82 (m, 1H; HSi).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.772 MHz, 300 K, [D<sub>1</sub>]Chloroform): δ -4.4 (SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), 0.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.4 (C<sup>3</sup>), 19.0 (C<sup>2</sup>), 20.6 (C<sup>1</sup>), 108.8 (C≡C), 116.8 (C≡C).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ -101.5 (Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -19.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), -14.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H), -12.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

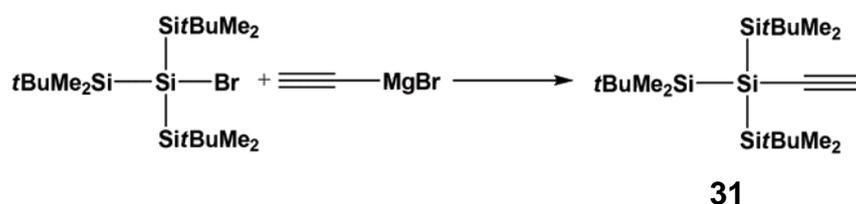
$m/z$  berechnet: 430.2215 für  $^{12}\text{C}_{18}^{1}\text{H}_{46}^{28}\text{Si}_6$

$m/z$  gefunden: 430.2216

GC/MS:

RT: 18.77 min,  $m/z$  (%) 430 (1) [ $\text{M}^+$ ], 241 (11) [ $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Si}_4$ ], 159 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{Si}_2$ ], 99 (15), 73 (85) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ ], 59 (15) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}$ ].

#### 4.5.13. Darstellung von Tris(*t*-butyldimethylsilyl)ethynylsilan 31



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 38 mL (19 mmol) der Ethynylmagnesiumbromidlösung (0.5 M in THF) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 2 g (4.4 mmol) des Bromtris(*t*-butyldimethylsilyl)silans<sup>[42]</sup> in ca. 10 mL THF gelöst und zugetropft. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit einer Mischung aus Eis-Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit *n*-Pentan (ca. 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (Rotationsverdampfer) entfernt.

Ausbeute: 1.2 g (3 mmol) farblose Flüssigkeit, 60 % d. Th.

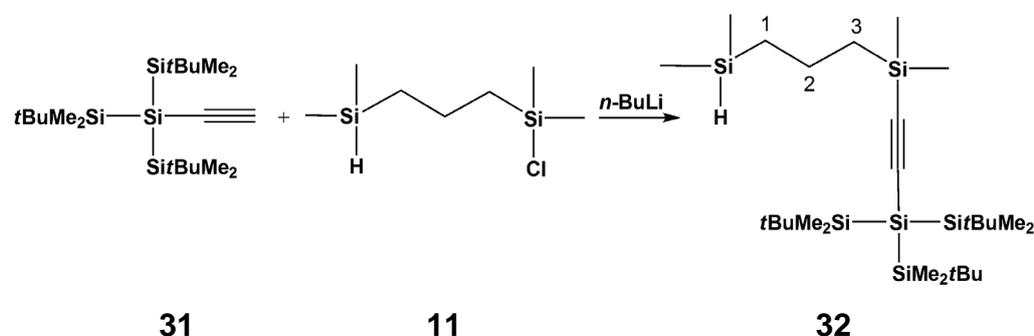
Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (300.132 MHz, 303 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  0.23 (s, 18H;  $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ ), 1.00 (s, 27H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.41 (s, 1H;  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 300 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  -1.9 ( $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 88.0 ( $\text{Si}-\text{C}\equiv$ ), 98.8 ( $\equiv\text{CH}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  -105.2 ( $\text{Si}(\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)_3)$ ), 1.6 ( $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ ).

#### 4.5.14. Darstellung von 2-Tris(*t*-butyldimethylsilyl)silylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **32**



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 0.83 g (2 mmol) von **31** in ca. 30 ml THF vorgelegt. Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (Ethanol/Stickstoff-Kältebad) werden 1.3 mL (2.0 mmol) Butyllithium (1.5 M in  $n$ -Hexan) über eine Kanüle zugetropft und eine Stunde zwischen  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  -  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Es werden langsam 0.39 g (2 mmol) von **11** zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in  $n$ -Pentan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Reinigung des Rohprodukts mit Hilfe einer Kugelrohrdestillation durchgeführt. Die Nebenprodukte werden bei 0.11 mbar und  $210\text{ }^\circ\text{C}$  abgetrennt und das Produkt **32** im Destillationssumpf erhalten.

Ausbeute: 0.512 g (0.9 mmol) farblose Flüssigkeit, 53 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (300.132 MHz, 303 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  0.04-0.06 (d, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ; s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.21 (s, 18H;  $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ ), 0.59-0.68 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.01 (s, 27H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.39-1.49 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 3.84 (sept, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 3.7$  Hz; HSi).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 300 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  -4.4 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.9 ( $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ ), -1.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 18.5 ( $\text{C}^3$ ), 18.9 ( $\text{C}^2$ ), 19.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.3 ( $\text{C}^1$ ), 28.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 112.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 119.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ ):  $\delta$  -106.6 ( $\text{Si}(\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)_3)$ ), -19.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 1.2 ( $\text{Si}(\text{tBu}(\text{CH}_3)_2)$ )

Hochaufgelöste Massenspektrometrie(EI):

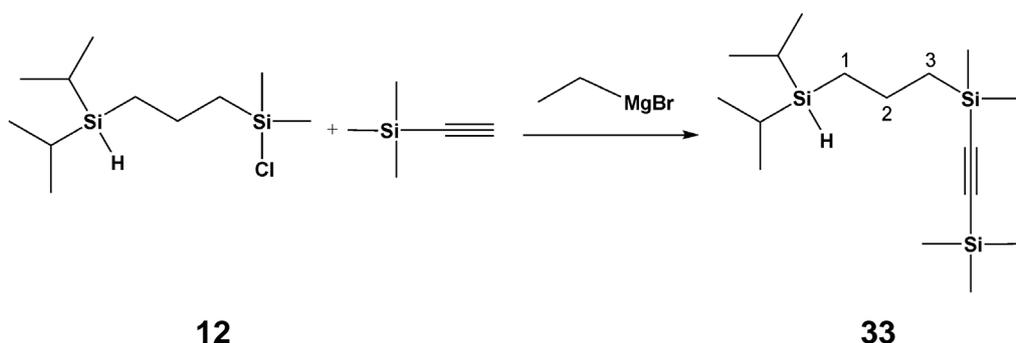
$m/z$  berechnet: 556.3624 für  $^{12}\text{C}_{27}^{1}\text{H}_{64}^{28}\text{Si}_6$

$m/z$  gefunden: 556.3625

GC/MS:

RT: 25.77 min,  $m/z$  (%) 159 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{Si}_2$ ], 141 (7), 131 (7), 99 (7), 73 (40) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ ].

#### 4.5.15. Darstellung von 2-Trimethylsilylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **33**



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.1 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.38 mL (5.1 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden erhitzt. 0.72 mL (5.1 mmol) Trimethylsilylacetylen werden bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 1.27 g (5.1 mmol) von 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (19 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Bei 0.027 mbar und einer Kopftemperatur von 38 °C wird **33** erhalten.

Ausbeute: 1.47 g (4.7 mmol) farblose Flüssigkeit, 92 % d.Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.20 (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.21 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.77-0.82 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.00-1.04 (m, 2H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 1.10-1.14 (m, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 1.70-1.76 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 3.78 (m,  $^1J_{\text{Si-H}} = 178.9$  Hz, 1H; SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -1.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 10.9 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 13.0 ( $\text{C}^1$ ), 19.0 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.4 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 20.3 ( $\text{C}^2$ ), 20.8 ( $\text{C}^3$ ), 113.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 114.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  -19.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -18.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 5.6 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

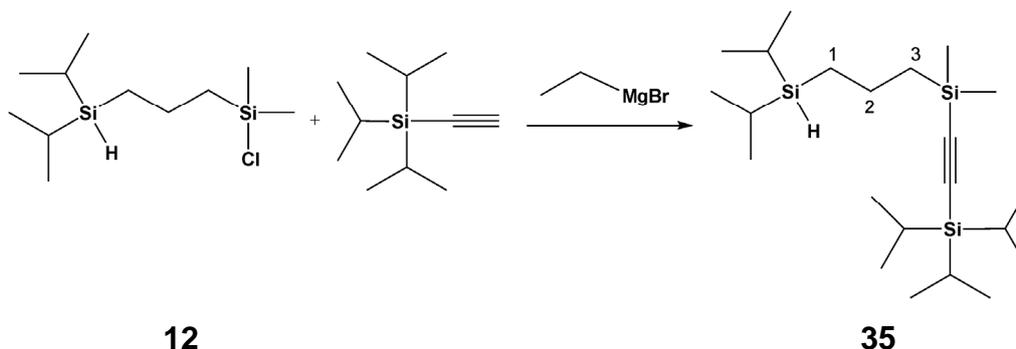
$m/z$  berechnet: 312.2125 für  $^{12}\text{C}_{16}^1\text{H}_{36}^{28}\text{Si}_3$

$m/z$  gefunden: 312.2121

GC/MS:

RT: 13.66 min,  $m/z$  (%) 269 (43) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{Si}_3$ ], 199 (61), 155 (41) [ $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}_2$ ], 141 (32), 73 (100) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ ].

#### 4.5.16. Darstellung von 2-Tri-*iso*-propylsilylethynyl-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan 35



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.1 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.38 mL (5.1 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden erhitzt. 0.93 g (5.1 mmol) Tri-*iso*-propylsilylacetylen werden bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde

gerührt. Anschließend werden 1.25 g (5.0 mmol) von 2-Chlor-2,6-disila-2-dimethyl-6-di-*iso*-propylheptan **12** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (17 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Mit Hilfe der Kugelrohrdestillation werden bei 1 mbar und 80 °C die leichter siedenden Nebenprodukte und Edukte entfernt.

Ausbeute: 1.51 g (3.8 mmol) farblose Flüssigkeit, 76 % d.Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 298 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.22 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.76-0.83 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.01-1.05 (m, 2H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ), 1.08-1.14 (m, 15H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 1.19-1.21 (m, 18H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 1.70-1.76 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 3.76-3.78 (m,  $^1J_{\text{Si-H}} = 179.9$  Hz, 1H; SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 298 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -1.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 10.9 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ), 11.4 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 13.2 ( $\text{C}^1$ ), 18.8 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 19.0 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ), 19.4 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ), 20.5 ( $\text{C}^2$ ), 21.1 ( $\text{C}^3$ ), 111.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 115.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 298 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -18.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -2.7 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 5.8 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

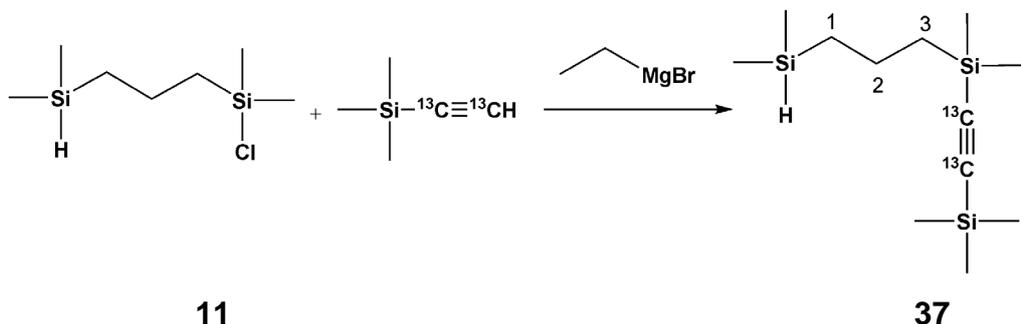
$m/z$  berechnet: 396.3064 für  $^{12}\text{C}_{22}^{1}\text{H}_{48}^{28}\text{Si}_3$

$m/z$  gefunden: 396.3061

GC/MS:

RT: 18.84 min,  $m/z$  (%) 353 (78) [ $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{Si}_3$ ], 141 (32) [ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}$ ], 127 (33) [ $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}$ ], 73 (100), 59 (41).

#### 4.5.17. Darstellung von [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>] 2-Trimethylsilylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 37



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.1 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.38 mL (5.1 mmol) Ethylbromid in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und durch Erwärmung mit einem ca. 30 °C warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. 0.5 g (5.0 mmol) [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-Trimethylsilylacetylen werden bei Raumtemperatur zugegeben und die Reaktionslösung für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 0.99 g (5.1 mmol) von **11** bei 0 °C zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (15 mbar) entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 1.24 g (4.8 mmol) farblose Flüssigkeit, 96 % d.Th.

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H NMR (499.872 MHz, 296 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 0.10 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H), 0.20 (d, 9H, <sup>3</sup>J(HC) = 2.4 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.21 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HC) = 2.4 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), 0.70 - 0.78 (m, 4H; H<sup>1/3</sup>), 1.61 - 1.67 (m, 2H; H<sup>2</sup>), 4.18 (sept, 1H, <sup>3</sup>J(HH) = 3.6 Hz; HSi).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.702 MHz, 299 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ -4.4 (SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.6 (d, <sup>2</sup>J(CC) = 4.6 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), 0.0 (d, <sup>2</sup>J(CC) =

4.7 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18.5 (C<sup>1</sup>), 19.3 (C<sup>2</sup>), 20.2 (d, <sup>2</sup>J(CC) = 4.1 Hz; C<sup>3</sup>), 113.6, 114.8 (2d, <sup>1</sup>J(CC) = 103 Hz; C≡C).

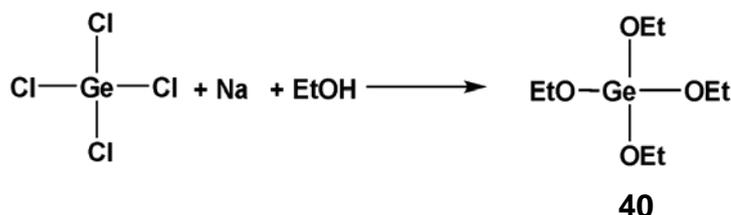
<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} INEPT NMR (99.300 MHz, 297 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ -19.6 (dd, <sup>1</sup>J(SiC) = 72 Hz, <sup>2</sup>J(SiC) = 18.6 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡C), -18.0 (dd, <sup>1</sup>J(SiC) = 70 Hz, <sup>2</sup>J(SiC) = 17.4 Hz; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -14.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

*m/z* berechnet: 258.1566 für <sup>12</sup>C<sub>10</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sub>28</sub><sup>28</sup>Si<sub>3</sub>

*m/z* gefunden: 258.1569

#### 4.5.18. Synthese von Tetraethoxygerman 40<sup>[48]</sup>



In einem 250 mL Dreihalskolben mit Intensivkühler, Schutzgashahn und Tropftrichter werden 120 mL absolutes Ethanol vorgelegt und portionsweise 5.18 g (226 mmol) Natrium zugegeben. Im Tropftrichter werden 5.3 mL (46 mmol) Tetrachlorgerman in ca. 20 mL *n*-Hexan gelöst und unter starkem Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die ausgefallenen Feststoffe werden durch Filtration über eine Umkehrfritte (P4) abgetrennt und das Lösungsmittel durch eine Kälte­destillation größtenteils entfernt. Das Rohprodukt wird fraktioniert destilliert und bei 0.05 mbar und einer Kopf­temperatur von 41 °C das Produkt **40** erhalten.

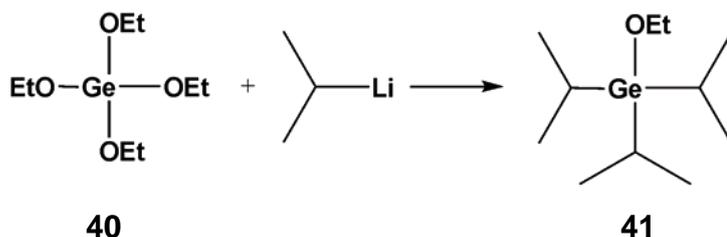
Ausbeute: 4.2 g (17 mmol) farblose Flüssigkeit, 36 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (300.132 MHz, 303 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  1.24 (t, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.98 (q, 8H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.772 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  18.9 ( $\text{CH}_3$ ), 61.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.5.19. Synthese von Tri-*iso*-propylethoxygerman 41



In einen ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 4.2 g (16.6 mmol) Tetraethoxygerman **40** in ca. 20 mL *n*-Pentan vorgelegt. 2.49 g (50 mmol) *iso*-Propyllithium in 150 mL *n*-Hexan werden über den Tropftrichter langsam zugetropft und die Reaktionslösung auf ca 30 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen entsteht eine gelbe Lösung, welche 12 Stunden gerührt wird. Die Vollständigkeit der Reaktion wird durch GC-Kontrolle überprüft. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 0.027 mbar und einer Kopftemperatur von 45 °C wird **41** erhalten.

Ausbeute: 2.09 g (8.6 mmol) gelbliche Flüssigkeit, 52 % d. Th.

Charakterisierung:

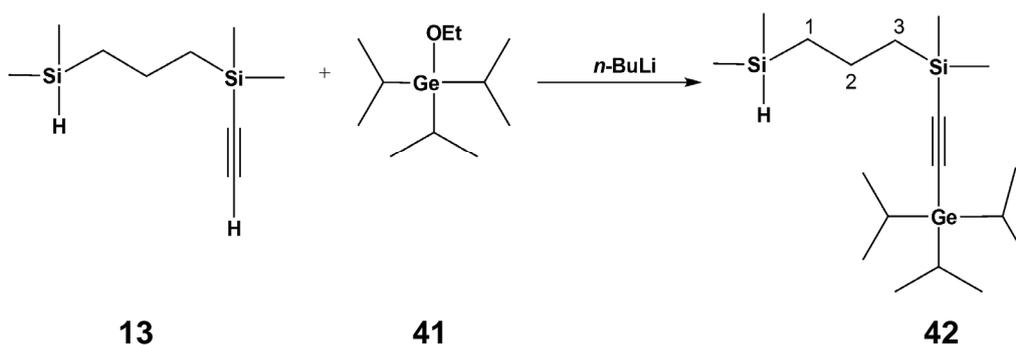
$^1\text{H}$  NMR (300.132 MHz, 302 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  1.20 (d, 18H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (t, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 (sept, 3H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (q, 2H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  16.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 60.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

GC/MS:

RT: 9.56 min,  $m/z$  (%) 248 (1)  $[M^+]$ , 205 (100)  $[C_8H_{19}GeO]$ , 161 (85)  $[C_5H_{12}GeO]$ , 119 (68)  $[C_2H_5GeO]$ , 105 (4)  $[CH_2GeO]$ , 91 (23)  $[GeO]$ .

#### 4.5.20. Darstellung von 2-Tri-*iso*-proylgermylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan **42**



In einen ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 0.59 g (3.2 mmol) des Acetylens **13** in ca. 50 mL THF vorgelegt. Bei -30 °C werden langsam 2 mL (3.2 mmol) Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) zu getropft und die Reaktionslösung 1 Stunde bei einer Temperatur von -10 - 0 °C gerührt. Anschließend werden 0.93 g (3.2 mmol) von **41** zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch GC-Kontrolle überprüft. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Unlösliche Salze werden über eine Fritte (P4) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Kugelrohrdestillation. Bei 0.028 mbar und 220 °C wird das Produkt **42** erhalten.

Ausbeute: 0.87 g (2.3 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 71 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (300.132 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.11 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 3.6$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.22 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.71-0.79 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.24 (d, 18H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33-1.43 (m, 3H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.62-1.70 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 4.17 (sept, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 3.6$  Hz;  $\text{HSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$  Benzol):  $\delta$  -4.3 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 15.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.6 ( $\text{C}^3$ ), 19.5 ( $\text{C}^2$ ), 20.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.8 ( $\text{C}^1$ ), 111.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 114.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$  Benzol): -18.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie(EI):

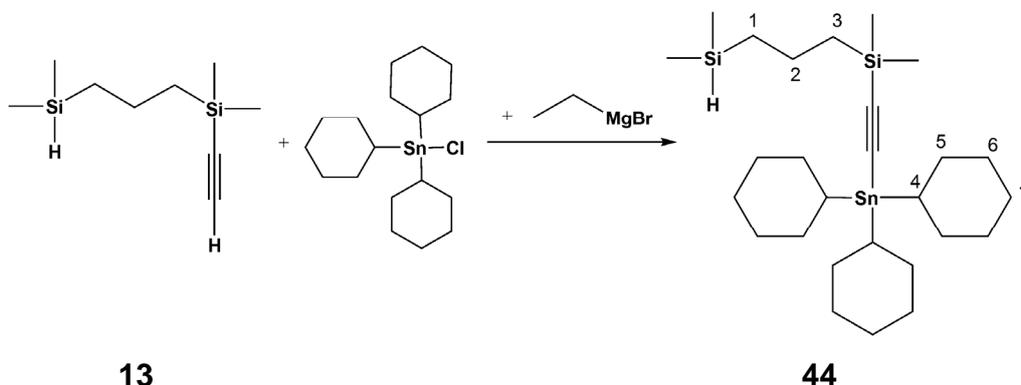
$m/z$  berechnet: 386.1880 für  $^{12}\text{C}_{18}^{1}\text{H}_{40}^{28}\text{Si}_2^{73}\text{Ge}$

$m/z$  gefunden: 386.1873

GC/MS:

RT: 16.43 min,  $m/z$  (%) 343 (64)  $[\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{GeSi}_2]$ , 301 (20)  $[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GeSi}_2]$ , 257 (26)  $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{GeSi}_2]$ , 173 (40), 157 (48)  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{GeSi}]$ , 133 (100), 73 (49)  $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]$ .

#### 4.5.21. Darstellung von 2-Tricyclohexylstannylethynyl-2,6-disila-2,6-dimethylheptan 44



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.12 g (5.4 mmol) Magnesiumspäne mit ca. 5 mL THF bedeckt. Im Tropftrichter werden 0.41 mL (5.4 mmol) Ethylbromid

in ca. 10 mL THF vorgelegt. Die Grignardreaktion wird mit etwas Ethylbromid und einem warmen Wasserbad gestartet und das THF/Ethylbromid-Gemisch unter konstantem Sieden zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1.5 Stunden erhitzt. Anschließend wird bei Raumtemperatur 1 g (5.4 mmol) von **13** über eine Kanüle zugetropft und eine Stunde gerührt. 2.18 g (5.4 mmol) Tricyclohexylchlorstannan werden in ca. 15 mL THF gelöst und bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Die unlöslichen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Mit Hilfe der Kugelrohrdestillation werden leichter siedende Nebenprodukte und Edukte entfernt.

Ausbeute: 2.12 g (3.8 mmol) einer farblosen Flüssigkeit, 70 % d. Th.

Charakterisierung:

$^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.12 (d, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), 0.24 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 0.74-0.80 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.28-1.39 (m, 9H;  $\text{H}^{\text{Cy}}$ ), 1.61-1.78 (m, 20H;  $\text{H}^{2/\text{Cy}}$ ), 2.00-2.02 (m, 6H;  $\text{H}^{\text{Cy}}$ ), 4.18 (sept, 1H; SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -4.3 ( $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 18.7 ( $\text{C}^3$ ), 19.0 ( $\text{C}^2$ ), 20.9 ( $\text{C}^1$ ), 27.3 ( $\text{C}^7$ ), 28.1 ( $^1J(\text{CSn}) = 374.4$  Hz;  $\text{C}^4$ ), 29.3 ( $^3J(\text{CSn}) = 59.6$  Hz;  $\text{C}^6$ ), 32.4 ( $^2J(\text{CSn}) = 178.4$  Hz;  $\text{C}^5$ ), 114.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 118.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol): -19.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), -14.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186.501 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol): 105.9.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (EI):

$m/z$  berechnet: 552.2630 für  $^{12}\text{C}_{28}^1\text{H}_{52}^{28}\text{Si}_2^{120}\text{Sn}$

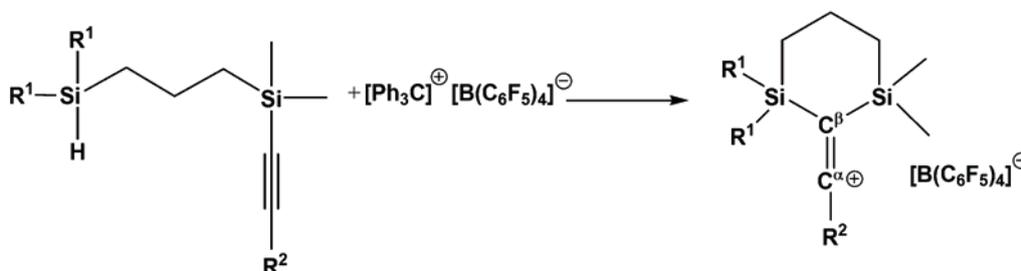
$m/z$  gefunden: 552.2638

GC/MS:

RT: 26.05 min, *m/z* (%) 469 (20) [C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>Si<sub>2</sub>Sn], 387 (31) [C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>Sn],  
303 (48) [C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si<sub>2</sub>Sn], 203 (56) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Sn], 183 (65) [C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>Si<sub>2</sub>], 169  
(100) [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Si<sub>2</sub>], 155 (42).

#### 4.5.22. Präparation der Kationen

Allgemeines Vorgehen:

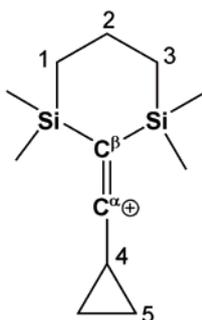


In einem Zweihalschlenkrohr werden 461 mg (0.5 mmol) Trityl TFPFB vorgelegt. Es werden mittels Vakuumtransfer ca. 2 - 3 mL Lösungsmittel (Benzol, Benzol-*d*<sub>6</sub> oder Toluol, Toluol-*d*<sub>8</sub>) einkondensiert. Unter starkem Rühren werden bei Raumtemperatur langsam 0.5 mmol der entsprechenden Vorläuferverbindung zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird das Rühren gestoppt und die Phasentrennung abgewartet. Die obere Phase wird abgenommen und die untere Phase dreimal mit ca. 2 mL *n*-Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Kationensalze werden in hohen Ausbeuten als glasartige und bräunliche Feststoffe erhalten. Mittels Vakuumtransfer werden erneut 2 mL Lösungsmittel ([D<sub>6</sub>]Benzol oder [D<sub>8</sub>]Toluol) einkondensiert und die ionische Phase über einen Teflonschlauch in ein NMR-Röhrchen transferiert. Die Charakterisierung erfolgt mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

**TFPFB:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.773 MHz, 300 K, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ 124.9 (b; CF), 136.9 (d, <sup>1</sup>J(CF) = 238.4 Hz; CF), 138.9 (d, <sup>1</sup>J(CF) = 246.3 Hz; CF), 149.1 (d, <sup>1</sup>J(CF) = 240.4 Hz; CF).

Die NMR-Daten für das TFPFB entsprechen der Literatur<sup>[55]</sup> und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

#### 4.5.23. Charakterisierung der Cyclopropyl-Verbindung 15



**15 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.03 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.33-0.36 (m, 4H,  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.11-1.14 (m, 5H;  $\text{H}^{4/5}$ ), 1.35-1.36 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -1.0 (q,  $^1J(\text{CH}) = 122.8$  Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 8.1 (dt,  $^1J(\text{CH}) = 186.6$  Hz,  $^2J(\text{CH}) = 3.3$  Hz;  $\text{C}^4$ ), 14.9 (t,  $^1J(\text{CH}) = 121.3$  Hz;  $\text{C}^{1/3}$ ), 16.2 (tt,  $^1J(\text{CH}) = 131.5$  Hz,  $^2J(\text{CH}) = 4.7$  Hz;  $\text{C}^2$ ), 23.4 (t,  $^1J(\text{CH}) = 173.2$  Hz;  $\text{C}^5$ ), 73.2 (s,  $^1J(\text{SiC}) = 19.2$  Hz;  $\text{C}^\beta$ ), 204.5 ( $\text{C}^\alpha$ ).

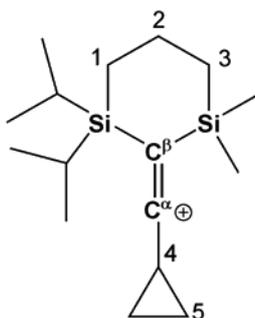
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  18.7.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  -0.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 8.3 ( $\text{C}^4$ ), 15.1 ( $\text{C}^{1/3}$ ), 16.4 ( $\text{C}^2$ ), 23.5 ( $\text{C}^5$ ), 73.4 ( $\text{C}^\beta$ ), 204.8 ( $\text{C}^\alpha$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  18.8.

IR:  $\nu = 1958 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol) ( $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung)

#### 4.5.24. Charakterisierung der unsymmetrischen Cyclopropyl-Verbindung 16



**16 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.06 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.32-0.36 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.75 (m, 14H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.08-1.11 (m, 1H;  $\text{H}^4$ ), 1.15-1.16 (m, 4H;  $\text{H}^5$ ), 1.34-1.39 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.706 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 7.9 ( $\text{C}^4$ ), 8.2 ( $\text{C}^1$ ), 14.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.5 ( $\text{C}^3$ ), 16.2 ( $\text{C}^2$ ), 17.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.8 ( $\text{C}^5$ ), 70.5 ( $\text{C}^\beta$ ), 201.0 ( $\text{C}^\alpha$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  24.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.8 ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

$^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  0.00 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.24-0.29 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.67 (m, 14H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.05-1.08 (m, 1H;  $\text{H}^4$ ), 1.12-1.15 (m, 4H;  $\text{H}^5$ ), 1.32 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

**Tabelle 4.2**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei 99.305 MHz.

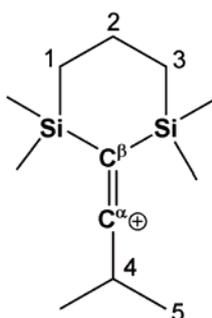
Temperatur	305 K	283 K	273 K	263 K	253 K	243 K
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	24.9	24.5	24.3	24.1	23.8	23.6
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ )	26.8	26.4	26.2	26.0	25.8	25.6

**Tabelle 4.3**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei 125.706 MHz.

Temperatur [K]	305	283	273	263	253	243	233
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_3$ )	-0.2	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7	-0.8	-0.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^4$ )	8.1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^1$ )	8.4	8.3	8.3	8.2	8.2	8.1	8.0
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	14.6	14.4	14.3	14.2	14.1	14.0	13.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^3$ )	15.7	15.5	15.4	15.3	15.3	15.2	15.1
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^2$ )	16.5	16.4	16.4	16.4	16.3	16.3	16.2
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	17.2	17.1	17.1	17.0, 17.1	17.0	16.9, 17.0	16.9, 17.0
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^5$ )	24.0	24.0	24.1	24.1	24.2	24.3	24.3
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\beta$ )	70.8	70.3	70.1	69.9	69.7	69.5	69.3
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\alpha$ )	201.3	201.4	201.5	201.5	201.5	201.6	201.6

IR:  $\nu = 1955 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol) ( $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung)

#### 4.5.25. Charakterisierung der *iso*-Propyl-Verbindung 22



**22 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  0.17 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.45-0.47 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.86 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$ ;  $\text{H}^5$ ), 1.47 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 2.29 (sept, 1H;  $\text{H}^4$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.706 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  0.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.0 ( $\text{C}^{1/3}$ ), 15.9 ( $\text{C}^2$ ), 18.3 ( $\text{C}^5$ ), 26.7 ( $\text{C}^4$ ), 76.7 ( $\text{C}^\beta$ ), 196.2 ( $\text{C}^\alpha$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 297 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  26.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

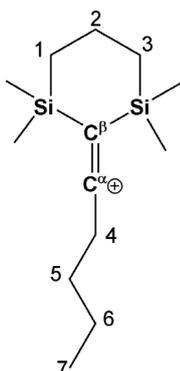
$^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 303 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  0.01 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.29-0.30 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.71 (d, 6H,  $^3J(\text{HH}) = 7.0$  Hz;  $\text{H}^5$ ), 1.30 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 2.16 (sept, 1H;  $\text{H}^4$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.706 MHz, 303 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  0.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.3 ( $\text{C}^{1/3}$ ), 16.2 ( $\text{C}^2$ ), 18.6 ( $\text{C}^5$ ), 27.0 ( $\text{C}^4$ ), 77.0 ( $^1J(\text{SiC}) = 15.4$  Hz;  $\text{C}^\beta$ ), 196.6 ( $\text{C}^\alpha$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 303 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  26.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

IR:  $\nu = 1996\text{ cm}^{-1}$  (Nujol) ( $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung)

#### 4.5.26. Charakterisierung der *n*-Butyl-Verbindung 24



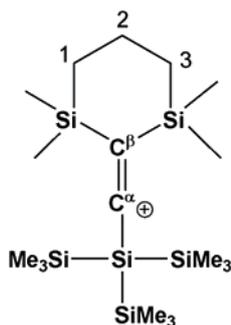
**24 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.06 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.36 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.67 (m, 3H;  $\text{H}^7$ ), 0.99 (m, 2H;  $\text{H}^6$ ), 1.13 (m, 2H;  $\text{H}^5$ ), 1.36 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ), 2.03 (m, 2H;  $\text{H}^4$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.706 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -0.3 ( $\text{CH}_3$ ), 12.6 ( $\text{C}^7$ ), 15.0 ( $\text{C}^{1/3}$ ), 15.9 ( $\text{C}^2$ ), 22.1 ( $\text{C}^6$ ), 24.6 ( $\text{C}^4$ ), 27.4 ( $\text{C}^5$ ), 78.0 ( $\text{C}^\beta$ ), 190.8 ( $\text{C}^\alpha$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.305 MHz, 305 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  24.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

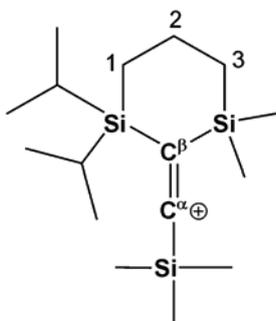
IR:  $\nu = 2015\text{ cm}^{-1}$  (Nujol) ( $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung)

#### 4.5.27. Charakterisierung der Tris(trimethylsilyl)silyl-Verbindung 30



**30 TPFPB:**  $^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.12 (s, 27H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.20 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.37 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.37 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  1.0 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.8 ( $\text{C}^{1/3}$ ), 16.0 ( $\text{C}^2$ ), 108.6 ( $\text{C}^\beta$ ), 231.3 ( $\text{C}^\alpha$ ).  
 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  -95.7 ( $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ ), -4.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### 4.5.28. Charakterisierung der unsymmetrischen Trimethylsilyl-Verbindung 34



**34 TPFPB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  -0.07 (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.15 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.27-0.30 (m, 2H;  $\text{H}^1$ ), 0.44-0.47 (m, 2H;  $\text{H}^3$ ), 0.68 (m, 14H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 1.31-1.35 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

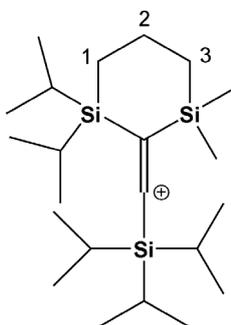
**Tabelle 4.4**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei 125.706 MHz.

Temperatur [K]	305	273	263	253	243	233	228
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	-2.0	-2.3	-2.3	-2.4	-2.4	-2.5	-2.5
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	1.9	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2	1.2
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^1$ )	8.1	7.3	7.2	7.1	7.0	6.9	6.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	14.0	13.6	13.5	13.4	13.3	13.1	13.1
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^2$ )	16.2	16.1	16.0	16.0	16.0	15.9	15.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )	17.1	17.0	17.0	16.9	16.8	16.9	16.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^3$ )	19.6	19.6	19.3	19.2	19.2	19.2	19.2
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\beta$ )	-	-	116.3	116.4	116.1	115.8	115.8
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\alpha$ )	-	-	177.9	177.3	177.0	176.5	176.5

**Tabelle 4.5**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NEPT NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei 99.305 MHz.

Temperatur [K]	305	273	263	253	243	233
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	-0.7	-1.0	-1.1	-1.2	-1.4	-1.5
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ )	20.3	19.0	18.5	18.0	17.4	17.1
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	33.8	33.4	33.3	33.1	32.9	32.7

#### 4.5.29. Charakterisierung der unsymmetrischen Tri-*iso*-propylsilyl-Verbindung 36



**36 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  0.23 (s, 6H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.30-0.33 (m, 2H;  $\text{H}^1$ ), 0.41-0.43 (m, 2H;  $\text{H}^3$ ), 0.71-0.75 (m, 14H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0.78-0.83 (m, 21H;  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ), 1.32 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

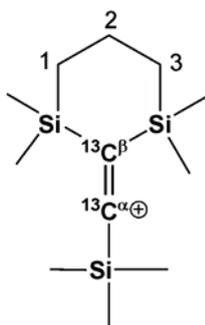
**Tabelle 4.6**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei 125.706 MHz.

Temperatur	305 K	273 K	263 K	253 K	243 K	233 K
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	2.7	2.4	2.3	2.2	2.0	1.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^1$ )	7.0	6.6	6.6	6.5	6.4	6.2
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ )	12.3	12.1	12.1	12.1	12.0	12.0
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ )	15.6	15.2	15.1	15.0	14.9	14.7
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^2$ )	15.9	15.7	15.7	15.7	15.6	15.6
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ )	17.2, 17.5	17.0, 17.2	17.0, 17.2	17.0, 17.1	16.9, 17.0	16.9, 17.0
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ )	18.2	18.0	18.0	17.9	17.9	17.8
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^3$ )	19.5	19.3	19.2	19.2	19.2	19.1
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\beta$ )	-	110.3	110.1	109.9	109.7	109.5
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\alpha$ )	-	197.6	197.4	197.2	196.9	196.7

**Tabelle 4.7**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei 99.305 MHz.

<b>Temperatur</b>	<b>305 K</b>	<b>273 K</b>	<b>263 K</b>	<b>253 K</b>	<b>243 K</b>
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ )	8.0	7.4	7.1	6.9	6.7
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ )	27.5	26.3	25.7	25.2	24.6
$\delta^{29}\text{Si}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	38.5	38.3	38.2	38.1	38.0

#### 4.5.30. Charakterisierung der $^{13}\text{C}$ markierten Trimethylsilyl-Verbindung 38



**38 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta$  -0.09 (s, 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.06 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.36 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 1.33 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

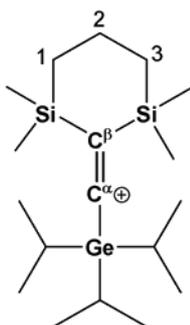
**Tabelle 4.8**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei 125.706 MHz,  $^1J(\text{CC})$  in Hz.

Temperatur [K]	323	313	305	273	263	253	243
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	-2.6	-2.7	-2.8	-3.0	-3.0	-3.1	-3.1
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ )	0.4	0.4	0.3	0.0	-0.1	-0.2	-0.2
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^{1/3}$ )	16.2	16.2	16.1	15.9	15.9	15.8	15.8
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^2$ )	16.2	16.2	16.1	16.0	16.0	15.9	15.9
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\beta$ )	-	-	-	115.1 (br)	114.7 (br)	114.1	114.1 ( $^1J(\text{CC})$ = 64.6)
$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{C}^\alpha$ )	-	-	-	184.5 (br)	184.5 (br)	184.4	184.0 ( $^1J(\text{CC})$ = 64.8)

**Tabelle 4.9**  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Verschiebungen und  $^1J(\text{SiC})$ -Kopplungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_6]$ Toluol bei 99.305 MHz.

Temperatur	$\delta^{29}\text{Si}$	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
323 K	-0.9 (t, $^1J(\text{SiC}) = 19.5$ Hz)	21.8 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.3$ Hz)
313 K	-1.0 (t, $^1J(\text{SiC}) = 19.4$ Hz)	21.5 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.4$ Hz)
305 K	-1.1 (t, $^1J(\text{SiC}) = 19.8$ Hz)	21.4 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.0$ Hz)
273 K	-1.4 (t, $^1J(\text{SiC}) = 20.1$ Hz)	20.5 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.1$ Hz)
263 K	-1.5 (t, $^1J(\text{SiC}) = 20.1$ Hz)	20.2 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.1$ Hz)
253 K	-1.7 (t, $^1J(\text{SiC}) = 19.9$ Hz)	20.9 (t, $^1J(\text{SiC}) = 6.0$ Hz)
243 K	-1.7 (d, $^1J(\text{SiC}) = 40.2$ Hz)	19.9 (m, $^1J(\text{SiC}) = 10.0$ Hz)

#### 4.5.31. Charakterisierung der Tri-*iso*-propylgermyl-Verbindung 43



**43 TFPFB:**  $^1\text{H}$  NMR (500.133 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  0.15 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.37-0.39 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.89 (d, 18H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (sept, 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.773 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta$  1.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 15.9 ( $\text{C}^{1/2/3}$ ), 17.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 160.9 ( $\text{C}^\alpha$ ,  $\text{C}^\beta$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR (99.357 MHz, 300 K,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  22.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

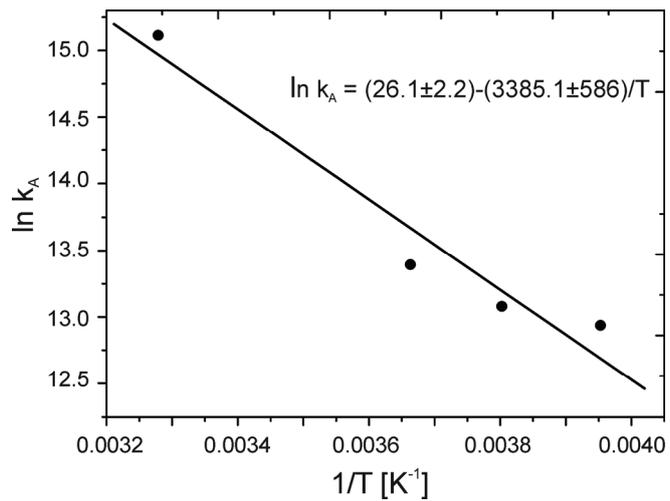
$^1\text{H}$  NMR (499.873 MHz, 305 K,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ):  $\delta$  0.11 (s, 12H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.33-0.35 (m, 4H;  $\text{H}^{1/3}$ ), 0.83 (d, 18H,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (sept, 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (m, 2H;  $\text{H}^2$ ).

**Tabelle 4.10**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR- und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR-Verschiebungen bei unterschiedlichen Temperaturen in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei 125.706 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) und 99.305 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ).

Temperatur	305 K	273 K	263 K	253 K
$\delta^{13}\text{C}$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	1.3	1.0	1.0	0.9
$\delta^{13}\text{C}$ $\text{C}^{1/2/3}$	16.1, 16.2	16.0	15.9, 16.0	15.8, 16.0
$\delta^{13}\text{C}$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	17.7	17.4	17.3	17.2
$\delta^{13}\text{C}$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	19.5	19.4	19.3	19.3
$\delta^{13}\text{C}$ $\text{C}^\alpha, \text{C}^\beta$	161.1	160.9	160.6	160.5
$\delta^{29}\text{Si}$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	22.4	22.0	21.8	21.6

**Tabelle 4.11** Ermittelten Linienbreiten  $\Delta_{\text{beob.}}$  und ermittelten Werte für  $\ln k_A$  für das Vinylkation **43** des Signals von  $\text{C}^\beta, \text{C}^\alpha$

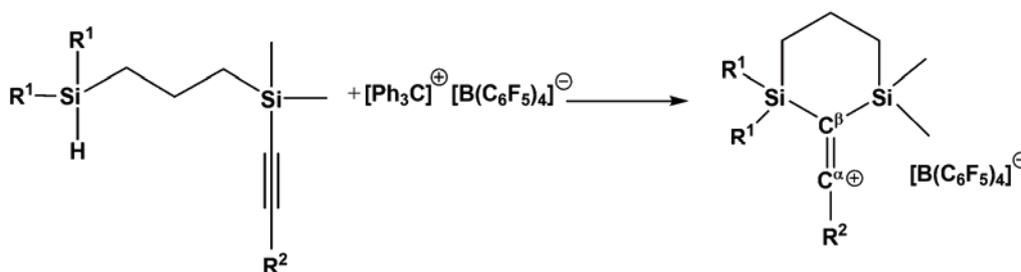
Temperatur [K]	Linienbreite $\Delta_{\text{beob.}}$ [Hz]	$\ln k_A$
305	37	15.11
273	115	13.39
263	150	13.08
253	170	12.94



**Abbildung 4.1** Arrhenius-Auftragung für den  $C^\beta$ ,  $C^\alpha$ -Austauschprozess bei Vinylkation **43**,  $E_A = 28.1 \pm 4.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

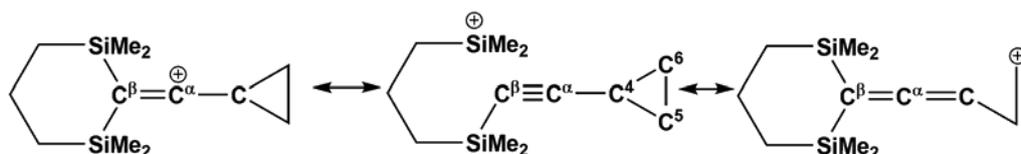
## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue  $\beta,\beta'$ -disilylsubstituierte Vinylkationen des Typs **7** dargestellt und vollständig charakterisiert. Die Synthese dieser Vinylkationen erfolgt über eine Hydridtransferreaktion aus Alkynylsilanen durch Trityl TFPFB bei Raumtemperatur in aromatischen Lösungsmitteln gemäß Schema 5.1.



**Schema 5.1** Darstellung der Vinylkationensalze **7** TFPFB.

Es konnten an dem  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkation **15** gezeigt werden, dass die Struktur dieses sowohl durch den  $\beta$ -Silyleffekt als auch durch die Wechselwirkungen mit den gespannten C-C-Bindungen des Cyclopropylrings beeinflusst wird (Schema 5.2).

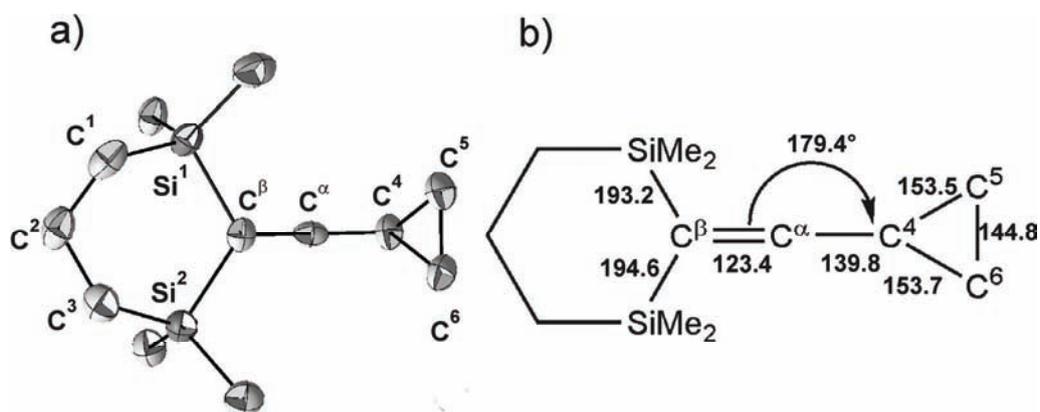


**Schema 5.2** Resonanzstrukturen für das Vinylkation **15**.

Die NMR-Untersuchungen des  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkations **15** zeigen deutlich eine reduzierte Kopplungskonstante  $^1J(\text{C}^\beta\text{Si})$ , sowie eine Tieffeldverschiebung des Siliciumsignals im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR gegenüber der Ausgangsverbindung als Auswirkung des  $\beta$ -Silyleffekts. Für die Signale der Cyclopropylkohlenstoffatome  $\text{C}^4$  und  $\text{C}^{5/6}$  ist im  $^{13}\text{C}$  NMR eine Tieffeldverschiebung zu beobachten und außerdem sind die Kopplungskonstanten  $^1J(\text{C}^4\text{H})$  und  $^1J(\text{C}^5\text{H})$  deutlich vergrößert, im Vergleich zur Vorläuferverbindung. Diese Effekte ergeben sich auf

Grund der Hyperkonjugation durch die Wechselwirkungen zwischen dem 2p-Orbital des positiv geladenen Kohlenstoffatoms  $C^\alpha$  und dem  $e_A$ -Walshorbital des Cyclopropylrings. Die IR-Untersuchungen zeigen durch die Lage der  $C=C^+$ -Valenzschwingungsbande eine Bindungsordnung für die  $C^\alpha-C^\beta$ -Bindung größer als 2.

Eindeutig zeigen sich die Einflüsse der C-C-Hyperkonjugation in der von Vinylkation **15** erhaltenen Molekülstruktur. Diese ist die erste durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur für ein  $\alpha$ -cyclopropylsubstituiertes Vinylkation und demonstriert die geometrischen Konsequenzen der C-C-Hyperkonjugation (Abbildung 5.1).

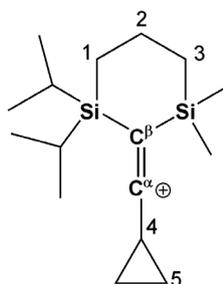


**Abbildung 5.1** Molekülstruktur von Vinylkation **15**. a) Aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von **15** TFPFB. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %. b) Daten aus der Molekülstruktur von **15** TFPFB. Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die Verkürzung der  $C^5-C^6$ -Bindung und die Erweiterung der  $C^4-C^5$ - und  $C^4-C^6$ -Bindungen sind direkte Folgen der hyperkonjugativen Wechselwirkungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung des Cyclopropylrings mit dem leeren 2p-Orbital des positiv geladenen sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms  $C^\alpha$ . Die verlängerten Silicium-Kohlenstoffbindungen von  $C^\beta-Si^1$  und  $C^\beta-Si^2$  sowie die kurze  $C^\alpha-C^\beta$ -Doppelbindung sind auf die  $\beta$ -Silylhyperkonjugation zurückzuführen. Somit zeigt die experimentelle Molekülstruktur des Vinylkations **15**

deutlich die Konsequenzen der in Schema 5.2 dargestellten Resonanzstrukturen.

Außerdem wird, als weitere Konsequenz aus den hyperkonjugativen Wechselwirkungen das Vorliegen des *bis*-Konformeres gefunden, bei dem die Ebene  $H^4C^4C^\alpha$  und die  $C^\alpha C^\beta Si$ -Ebene orthogonal zueinander stehen. Zur Bestimmung der Barriere für die Rotation um die  $C^\alpha C^4$ -Bindung wurde das unsymmetrische  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierte Vinylkation **16** synthetisiert. Die Barriere für die Rotation um die  $C^\alpha-C^4$ -Bindung konnte für das Vinylkation **16** nicht bestimmt werden, da die Rotation auch bei tiefen Temperaturen auf der NMR-Zeitskala zu schnell ist.

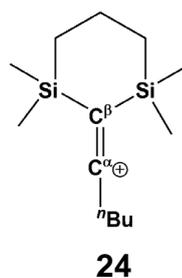
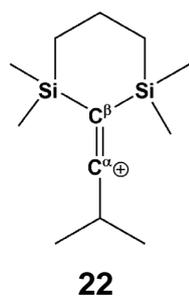


**16**

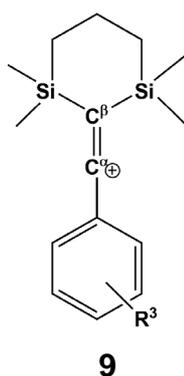
Die NMR- und IR-Messergebnisse des unsymmetrischen  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkations **16** belegen, dass eine Änderung des Restes  $R^1$  keinen Einfluss auf die Hyperkonjugation im Vinylkation hat, da alle NMR- und IR-spektroskopischen Daten im Vergleich zum  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkation **15** unverändert bleiben.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Einsatz eines  $\alpha$ -Chlorsubstituenten nicht zur Bildung eines stabilen Vinylkations der Art **7** führt und dass zwei Siliciumatome in  $\beta$ -Stellung für die Bildung stabiler Vinylkationen des Typs **7** notwendig sind.

Zum Vergleich mit den  $\alpha$ -cyclopropylsubstituierten Vinylkationen **15** und **16** wurden  $\alpha$ -alkylsubstituierte Vinylkationen dargestellt. Es wurde das  $\alpha$ -*iso*-propylsubstituierte Vinylkation **22** und das  $\alpha$ -*n*-butylsubstituierte Vinylkation **24** synthetisiert und untersucht.

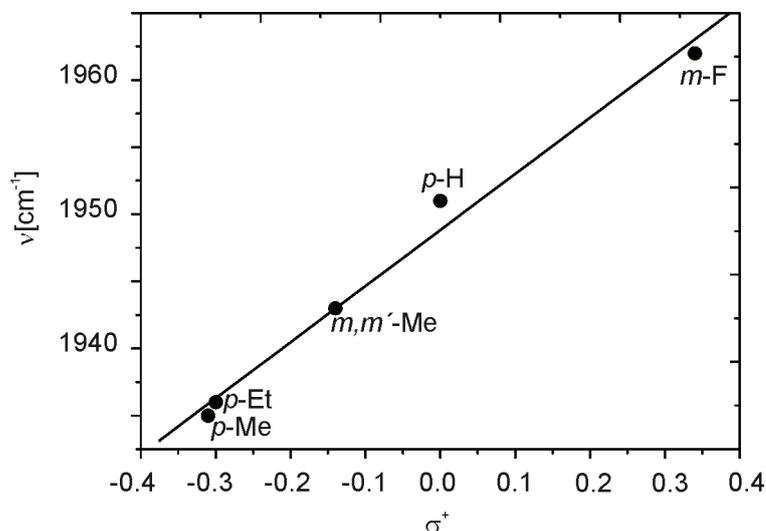


Anhand der NMR- und IR- Daten konnte gezeigt werden, dass bei diesen  $\alpha$ -alkylsubstituierten Vinylkationen eine stärkere Ausprägung des  $\beta$ -Silyleffekts im Vergleich zu Vinylkation **15** zu beobachten ist. Dieses zeigt sich in einer kleineren Kopplungskonstante der Siliciumatome mit dem Kohlenstoffatom  $C^\beta$ , der Tieffeldverschiebung des Siliciumsignals im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  INEPT NMR und einer Verschiebung der Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum in Richtung der Bande einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung. Mit den IR Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verschiebung der Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande einen Hinweis auf die Ausprägung der Hyperkonjugation in Vinylkationen der Form **7** ist. Die Abnahme des stabilisierenden Effekts des Restes  $\text{R}^2$  führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingungsbande.



IR-Untersuchungen an  $\alpha$ -arylsubstituierten Vinylkationensalzen **9** TFPFB zeigen eine Abhängigkeit der Lage der IR-Bande für die  $\text{C}=\text{C}^+$ -Valenzschwingung von dem induktiven Effekt des Restes  $\text{R}^3$  am Arylring. Dieses wurde durch Auftragung der Lage der  $\text{C}=\text{C}^+$ -

Valenzschwingungsbande für *para*- und *meta*-arylsubstituierte Vinylkationen der Form **9** gegen die Brownsche Substituentenkonstante  $\sigma^+$  [51-53] verdeutlicht (Abbildung 5.2).

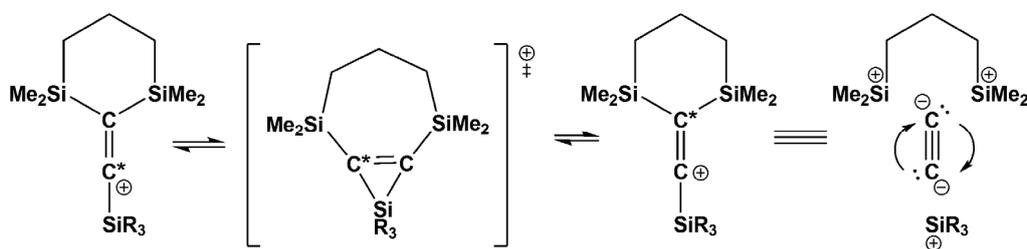


**Abbildung 5.2** Auftragung von  $\sigma^+$  gegen  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] für *para*- und *meta*-arylsubstituierte Vinylkationen **9**. Die Korrelation ist durch folgende Gleichung beschrieben:  $\nu = (1948.00 \pm 0.70) + (41.8 \pm 2.8) \sigma^+$ ,  $R = 0.9935$ .

Die Ausprägung der Hyperkonjugation ist von den +I und -I-Effekten des Rests R<sup>3</sup> bei *para*- und *meta*-arylsubstituierten Vinylkationen der Form **9** abhängig. Die gefundene Korrelation zeigt, dass die Verschiebung der Bande für die C=C<sup>+</sup>-Valenzschwingung ein direkter Parameter ist, um die Ausprägung der Hyperkonjugation der Vinylkationen der Form **9** darzulegen.

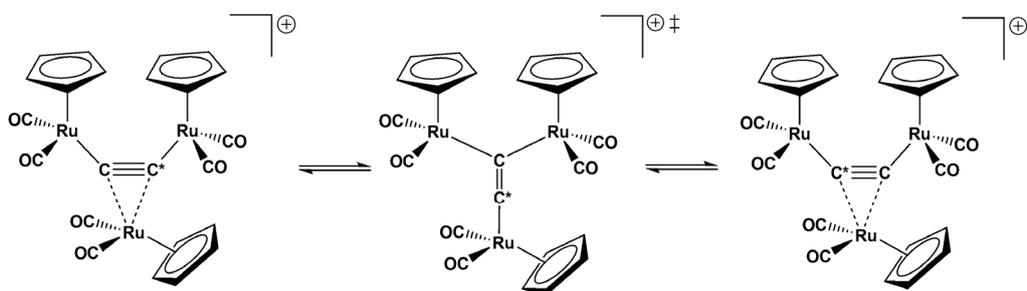
Es wurden einige  $\alpha$ -silyl- und  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkationen des Typs **7** dargestellt. Die Versuche zur Darstellung von  $\alpha$ -stannylsubstituierten Vinylkationen der Form **7** führte nur zu Fragmentierungsprodukten. Für  $\alpha$ -silylsubstituierte Vinylkationen des Typs **7** wurde eine bisher in der Carbokationenchemie unbekannte entartete Umlagerung gefunden und über ein 2D EXSY NMR-Experiment aufgeklärt. Es wurde eine Rotation der zentralen Dicarbin-Einheit mit einem Austausch der Kohlenstoffatome an Position C <sup>$\beta$</sup>  und

$C^\alpha$  für trisilylsubstituierte Vinylkationen der Form **7**, wie in Schema 5.3 dargestellt, entdeckt.

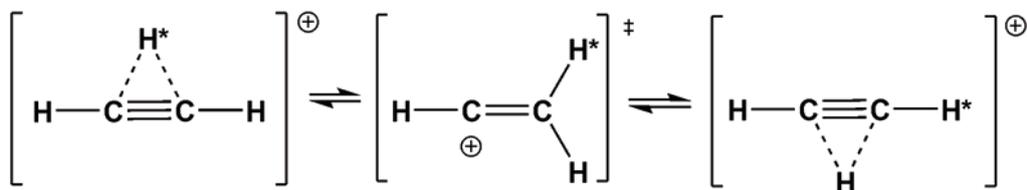


**Schema 5.3** Fluktuierende Strukturen für trisilylsubstituierte Vinylkationen mit Rotation der  $C=C^*$ -Einheit.

Auch das untersuchte  $\alpha$ -germylsubstituierte Vinylkation **43** ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Ge}i\text{Pr}_3$ ) des Typs **7** zeigte Hinweise auf eine analoge Dynamik. Die  $\alpha$ -silyl- und  $\alpha$ -germylsubstituierten Vinylkationen des Typs **7** zeigen schnell fluktuierende Strukturen ähnlich des isolobalen, kationischen, dreikernigen Ruthenium(II)komplexes **39** (Schema 5.4) und des protonierten Acetylens **2** (Schema 5.5).<sup>[45, 46]</sup>



**Schema 5.4** Austausch der vinylischen Kohlenstoffatome in einem dreikernigen Rutheniumkomplex **39**.<sup>[45]</sup>



**Schema 5.5** Fluktuierende Strukturen für protoniertes Acetylen **2**.

## 6. Anhang

### 6.1. Symbole und Abkürzungen

#### Symbole

Symbol	Bedeutung
$\Delta$	Differenz
$\Delta_a$	durch den Austausch bedingte zusätzliche Linienbreite
$\Delta_{\text{beob.}}$	beobachtete Linienbreite
$\Delta_I$	Inhomogenitätsverbreiterung
$\Delta_0$	natürliche Linienbreite
$\delta$	chemische Verschiebung
$E_A$	Aktivierungsenergie
${}^nJ$	Kopplungskonstante über n Bindungen
$k_A$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion A
$k_0$	Frequenzfaktor der entsprechenden Reaktion
$\nu$	Wellenzahl
$\nu_M$	Messfrequenz
$\delta_{\nu_M} = \nu_A - \nu_B$	Differenz zwischen der Resonanzfrequenz der Kerne in Position A und Position B
$p_A, p_B$	Molenbrüche der Komponenten A bzw. B
$\sigma^+$	Brownsche Substituentenkonstante
$\tau_A$	mittlere Lebensdauer des Kerns in Position A

#### Abkürzungen

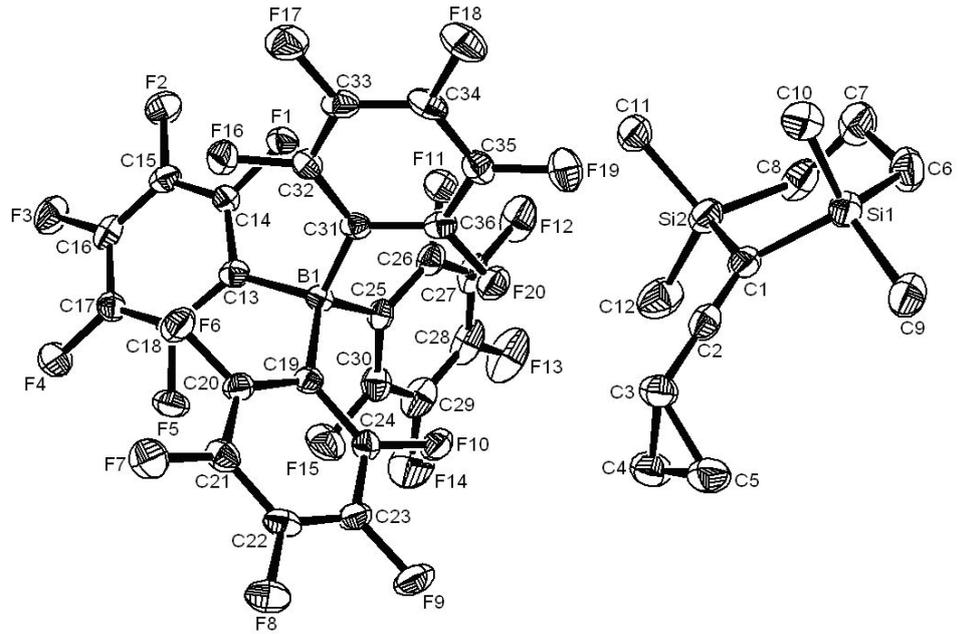
br	breites Signal
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
d. Th.	der Theorie

EXSY	Exchange Spectroscopy
GC/MS	kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
INEPT	Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer
m	Multiplett
Me	Methyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NS	Number of Scans (Zahl der Durchgänge)
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
R	allgemeine Gaskonstante
R <sup>1,2,3</sup>	organische Reste
RT	Retentionszeit
s	Singulett
t	Triplett
T	absolute Temperatur
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Butyl
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TPFPB	Tetrakis(pentafluorphenyl)borat
Trityl	Triphenylmethyl

## 6.2. Kristallographische Daten

**Tabelle 6.1** Kristalldaten des Vinylkationensalzes **15** TPFPB

Parameter	Daten
Bezeichnung	$\text{Si}_2\text{C}_{12}\text{H}_{23}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{23} \text{B} \text{F}_{20} \text{Si}_2$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	902.53
Temperatur [K]	153(2)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 14.2388(7) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 14.3120(6) \text{ \AA} \quad \beta = 105.740(6)^\circ$ $c = 18.3101(10) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3591.4(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.669 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.232 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1808
Kristallgröße	$0.38 \times 0.35 \times 0.24 \text{ mm}^3$
Gemessener $\Theta$ -Bereich	$2.55 \text{ to } 26.19^\circ$
Anzahl der gemessenen Reflexe	34103
Unabhängige Reflexe	7138 [ $R(\text{int}) = 0.0616$ ]
Transmission, max. –min.	0.9464 and 0.9169
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Verwendete Daten/ Restraints /Parameterzahl	7138 / 0 / 551
Goodness-of-fit on $F^2$	0.704
Endgültige Werte [ $ \text{I}  > 2\sigma(\text{I})$ ]	$R1 = 0.0284, wR2 = 0.0454$
R- Werte(für alle Daten)	$R1 = 0.0668, wR2 = 0.0492$
Restelektronendichte (max., min.)	0.217 and $-0.255 \text{ e.\AA}^{-3}$



**Abbildung 6.1** Darstellung der unsymmetrischen Einheit des Vinylkationensalzes **15** TFPB. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsellipsoide beträgt 50 %.

## 7. Literatur

- [1] *Dicoordinated Carbocations*, (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1997**.
- [2] C. A. Grob, G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 194.
- [3] C. A. Grob, in *Dicoordinated Carbocations* (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, **1997**, pp. 1.
- [4] R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5350.
- [5] Y. Apeloig, T. Müller, in *Dicoordinated Carbocations* (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, **1997**, pp. 9.
- [6] T. Kitamura, H. Taniguchi, Y. Tsuno, in *Dicoordinated Carbocations* (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, **1997**, pp. 321.
- [7] H.-U. Siehl, F. P. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4937.
- [8] H.-U. Siehl, F. P. Kaufmann, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9343.
- [9] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1479.
- [10] H.-U. Siehl, T. Müller, J. Gauss, P. Buzek, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6384.
- [11] T. Müller, R. Meyer, D. Lennartz, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3203.
- [12] T. Müller, D. Margraf, Y. Syha, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10852.
- [13] A. R. Sharma, J. Wu, B. J. Braams, S. Carter, R. Schneider, B. Shepler, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224306.
- [14] H.-U. Siehl, in *Dicoordinated Carbocations* (Eds.: Z. Rappoport, P. J. Stang), Wiley, Chichester, **1997**, pp. 189.
- [15] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677.
- [16] H.-U. Siehl, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 769.
- [17] M. Hanack, *Acc. Chem. Res* **1976**, *9*, 364.

- [18] G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 69.
- [19] C. F. Wilcox, L. M. Loew, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8192.
- [20] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR- Spektroskopie: Eine Einführung*, 3. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [21] A. D. Walsh, *Trans. Faraday. Soc.* **1949**, *45*, 179.
- [22] W. L. Jørgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [23] A. d. Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867.
- [24] R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Mahendran, S. D. Zweep, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1692.
- [25] R. F. Childs, M. D. Kostyk, C. J. L. Lock, M. Mahendran, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8912.
- [26] T. Müller, M. Juhasz, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1569.
- [27] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [28] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [29] Y. Takeuchi, T. Takayama, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, p. 267.
- [30] T. Müller, D. Margraf, Y. Syha, H. R. Nasiri, C. Kaiser, R. Maier, B. Boltres, M. Juhasz, C. A. Reed, in *Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry* (Ed.: K. Laali), Oxford University Press, **2007**, p. 51.
- [31] W. Uhl, A. Vinogradov, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11259.
- [32] D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715.

- [33] G. Sini, P. Maitre, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *THEOCHEM* **1991**, 229, 163.
- [34] D. Margraf, Diplomarbeit, Goethe Universität Frankfurt/Main **2004**.
- [35] J. Intemann, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität (Oldenburg), **2009**.
- [36] M. G. Steinmetz, B. S. Udayakumar, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 1.
- [37] A. Klaer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14956.
- [38] J. O. Daiss, M. Albrecht, K. Mohr, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, 23, 6052.
- [39] M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5825.
- [40] R. E. Murray, *Synth. Commun.* **1980**, 10, 345
- [41] M. Ishikawa, H. Sugisawa, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 377.
- [42] Das Bromtris(*t*-butyldimethylsilyl)silan wurde aus dem Arbeitskreis von Dr. Bravo-Zhivotovskii zur Verfügung gestellt.
- [43] H. J. Reich, *J. Chem. Educ. Software* **1996**, 3D2.
- [44] R. D. Thomas, M. T. Clarke, R. M. Jensen, T. C. Young, *Organometallics* **1986**, 5, 1851.
- [45] C. S. Griffith, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **2002**, 2174.
- [46] U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1838.
- [47] A. Klaer, Y. Syha, R. Nasiri Hamid, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8414.
- [48] A. Hagedorn, Dissertation, Universität Oldenburg **2000**.
- [49] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendungen in der Chemie*, 2. verbesserte Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**.
- [50] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [51] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979.
- [52] D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 420.
- [53] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [54] E. Ihara, V. G. Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277.
- [55] C. Bauch, Dissertation, Goethe Universität Frankfurt/Main **2003**.
- [56] H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2479.
- [57] H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.
- [58] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 und SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.

## Lebenslauf

Name	Andrea Klaer
Geburtsdatum	14. Mai 1982
Geburtsort	Soltau
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch
<b>Schulbildung</b>	
1988-1992	Grundschule in Insel
1992-1994	Orientierungsstufe Schneeverdingen
1994-2001	Gymnasium der KGS Schneeverdingen Abschluss: Abitur
<b>Studium</b>	
10/01 – 07/06	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Studiengang Diplom Chemie Abschluss: Diplom Chemikerin
seit 10/06	Promotionsstudium an Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
<b>Berufserfahrung</b>	
seit 10/06	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

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

Andrea Klaer

Oldenburg, August 2009