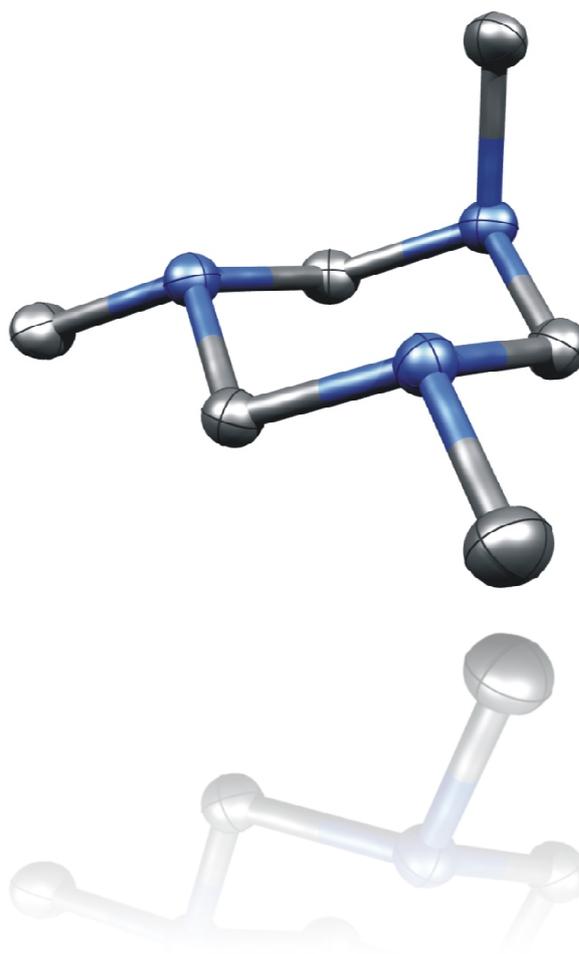


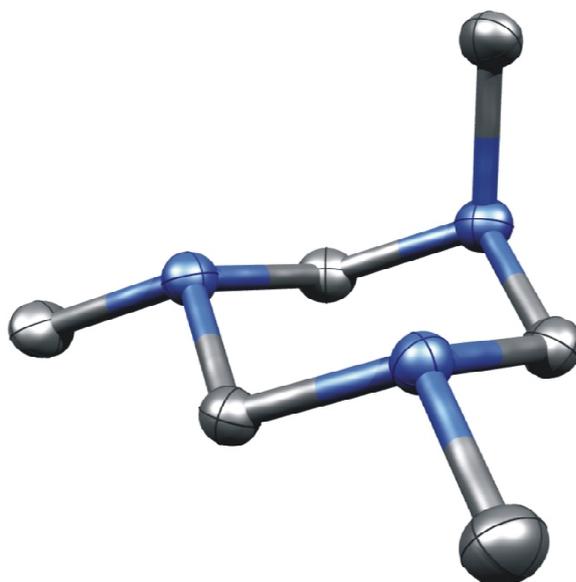
Reaktivität von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan und dessen metallierter Form gegenüber Halogen- und Alkoxysilanen



Constantin Sicking  
Universität Bielefeld



# Reaktivität von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan und dessen metallierter Form gegenüber Halogen- und Alkoxysilanen



Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
in der Anorganischen Chemie und Strukturchemie  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

Vorgelegt von **Constantin Sicking**  
geboren in Ahaus

- 2010 -

Dekan:

Prof. Dr. N. Sewald

Erster Gutachter:

Prof. Dr. N. W. Mitzel

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. B. Hoge

Tag der Disputation:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meinem Doktorvater,

PROF. DR. N. W. MITZEL

danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die stete Unterstützung bei der Wahl und Durchführung des Dissertationsthemas. Ich danke für die wissenschaftliche Herausforderung und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von September 2006 bis April 2010 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster und dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Bielefeld.



# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1	1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan – TMTAC.....	2
1.1	Konformation des TMTAC.....	2
1.2	TMTAC als Elektronenpaardonor.....	4
1.3	Reaktivität von TMTAC und dessen Derivaten.....	8
1.4	Saure Hydrolyse von TMTAC-Verbindungen.....	13
2	Hypervalente Silicium-Verbindungen und ihre Eigenschaften.....	15
2.1	Hyperkoordination von Silicium-Verbindungen.....	15
2.2	Zersetzungsreaktionen von Disilanen.....	17
<b>B</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>19</b>
<b>C</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b> .....	<b>21</b>
1	Strukturchemie von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen.....	21
1.1	1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan – TMTAC (1).....	22
1.2	Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethoxysilan (7).....	25
1.3	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethoxysilan (8).....	27
1.4	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethoxysilan (9).....	29
1.5	Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethoxysilan (10).....	31
1.6	Umsetzung von lithiiertem TMTAC mit $\text{Si}(\text{OEt})_4 - \{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})\}_4$ (11).....	32
1.7	Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan (12).....	34
1.8	Weitere Synthesen von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen.....	36
1.9	Umsetzung von lithiiertem TMTAC mit $\text{SiCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SiCl}_2$ (22).....	42
2	Quantenchemische Berechnungen von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen.....	44
3	Reaktivität von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen.....	48
3.1	Lithiierung von Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan – $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{Li})\}_2$ (25).....	48
3.2	Lithiierung von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylphenylsilan – $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMePh}(\text{CH}_2\text{Li})$ (26).....	51
3.3	Saure Hydrolyse von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen.....	53

4	Reaktivität von TMTAC gegenüber den Siliciumtetrahalogeniden SiF <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> und SiBr <sub>4</sub>	55
4.1	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>30</b> )	55
4.2	Umsetzung von TMTAC mit SiCl <sub>4</sub>	58
4.3	[(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ( <b>33</b> )	63
5	Zersetzungschemie von homologen Disilanen	66
5.1	Umsetzung von Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> mit LiONe <sub>2</sub> – Cl <sub>3</sub> SiONe <sub>2</sub> ( <b>34</b> )	66
5.2	Umsetzung von Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> mit LiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> – Cl <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>35</b> )	67
5.3	Umsetzungen von homologen Disilanen mit Li(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	72
6	Exkurs: Strukturchemie von perfluorierten Pyridinen	76
6.1	Pentafluorpyridin ( <b>39</b> )	76
6.2	2,3,5,6-Tetrafluorpyridin ( <b>40</b> )	79
<b>D</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
1	Zusammenfassung	83
2	Summary	87
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>91</b>
1	Material und Methoden	91
1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	91
1.2	Chemikalien	91
1.3	Elementaranalyse	92
1.4	Schmelz- und Siedepunktsbestimmung	92
1.5	Kernresonanzspektroskopie	92
1.6	Infrarotspektroskopie	92
1.7	Massenspektrometrie	93
1.8	Röntgenstrukturanalyse	93
1.9	Quantenchemische Berechnungen	93
2	Synthese der Ausgangsverbindungen	94
2.1	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CHLi] <sub>2</sub> ·TMTAC ( <b>2</b> ) <sup>28</sup>	94
2.2	LiONe <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	94
2.3	LiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) <sup>122</sup>	95
2.4	Li(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) <sup>131</sup>	95
2.5	Hexafluordisilan – Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ( <b>6</b> )	96
3	Synthese von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen	98
3.1	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	98
3.2	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]Si(OMe) <sub>3</sub> ( <b>8</b> )	98
3.3	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]Si(OEt) <sub>3</sub> ( <b>9</b> )	99

3.4	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	99
3.5	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]Si(OEt) <sub>2</sub> (OLi)} <sub>4</sub> ( <b>11</b> )	100
3.6	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ( <b>12</b> )	101
3.7	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiEt <sub>3</sub> ( <b>13</b> ) <sup>26</sup>	101
3.8	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiPh <sub>3</sub> ( <b>14</b> ) <sup>26</sup>	102
3.9	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> ( <b>15</b> )	102
3.10	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiMe <sub>2</sub> Ph ( <b>16</b> )	103
3.11	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiMe <sub>2</sub> H ( <b>17</b> )	104
3.12	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiMeH ( <b>18</b> ) und [MeSiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> [TMTAC] <sub>9</sub> ( <b>19</b> )	104
3.13	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	105
3.14	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O ( <b>21</b> )	105
3.15	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub> ( <b>22</b> )	106
4	Reaktivität von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen	107
4.1	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiMe(CH <sub>2</sub> Li)} <sub>2</sub> ( <b>25</b> )	107
4.2	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]SiMePh(CH <sub>2</sub> Li) ( <b>26</b> )	107
4.3	Et <sub>3</sub> SiOH ( <b>27</b> )	108
4.4	Ph <sub>3</sub> SiOH ( <b>28</b> )	108
4.5	Me <sub>2</sub> PhSiOH ( <b>29</b> )	109
5	Umsetzungen von TMTAC mit den Siliciumtetrahalogeniden SiF <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> und SiBr <sub>4</sub>	110
5.1	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> ( <b>30</b> )	110
5.2	{[(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]SiCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ( <b>31</b> ) und [Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>2+</sup> (Cl <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ( <b>32</b> )	110
5.3	{[(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> ( <b>33</b> )	111
6	Zersetzungsreaktionen von Disilanen	113
6.1	Cl <sub>3</sub> SiONe <sub>2</sub> ( <b>34</b> )	113
6.2	Cl <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ( <b>35</b> )	113
6.3	R <sub>3</sub> Si(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> mit R = OMe, Cl, F	114
7	Perfluorierte Pyridine	116
7.1	C <sub>5</sub> F <sub>5</sub> N ( <b>39</b> )	116
7.2	C <sub>5</sub> HF <sub>5</sub> N ( <b>40</b> ) <sup>141</sup>	116
<b>F Anhang 119</b>		
1	Danksagung	119
2	Curriculum Vitae	121
3	Abkürzungsverzeichnis	122
4	Verbindungsverzeichnis	124
5	Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter Kristalldaten	129
6	Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter Bindungslängen	133

7	Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter chemischer Verschiebungen .....	136
8	Literaturverzeichnis .....	138

„Ich bin immer noch verwirrt, aber auf einem höheren Niveau.“

Enrico Fermi  
Kernphysiker, 1901-54



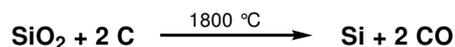
Für meine Eltern



# A EINLEITUNG

**S**ilicium ist ein wichtiges, omnipräsentes Element im alltäglichen Gebrauch. Prinzipiell findet in allen gängigen Computerchips, Transistoren und Speichern Silicium als Basis Verwendung. Auch in der Natur umgeben Siliciumverbindungen den Menschen in Hülle und Fülle; es ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Allerdings ist es in unreaktiven Substanzen wie Sand (Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ ) oder Gesteinsformen der Silikate ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) gebunden, die als Ausgangsmaterial für direkte Umsetzungen nur für wenige Produkte oder Reaktionen fungieren können.<sup>1</sup>

Der Großteil der synthetisierbaren Siliciumverbindungen kann erst zugänglich gemacht werden, nachdem das  $\text{SiO}_2$  in eine reaktive Form überführt worden ist. Hierzu wird das Siliciumdioxid bei 1800 °C mit Kohlenstoff versetzt, wobei  $\text{SiO}_2$  zu elementarem Silicium reduziert und Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonooxid oxidiert wird (**Abb. A.1**). Zur Aufreinigung wird die elementare Form mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan umgesetzt, destilliert und anschließend mit Wasserstoff erneut zur elementaren Form reduziert. Durch diesen Aufarbeitungsprozess kann hochreines Silicium mit bis zu 99,99 % Reinheit dargestellt werden. Über das technische CZOCHRALSKI-Verfahren, dem sogenannten Tiegelziehen, ist sogar eine Reinheit von 99,9999 % möglich, die für die Herstellung von Computerchips und Solarzellen benötigt wird.<sup>1</sup>



**Abb. A.1:** Darstellung von Silicium: Bei 1800 °C wird Siliciumdioxid in Anwesenheit von Kohlenstoff zu elementarem Silicium reduziert.<sup>1</sup>

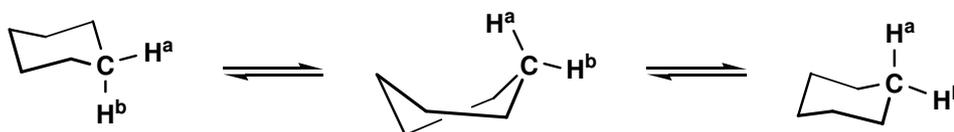
Durch weitere Umsetzung, z. B. die endotherme Reaktion von Silicium mit Chlormethan nach dem MÜLLER-ROCHOW-Verfahren, sind technisch relevante Siliciumverbindungen darstellbar. Die reaktivsten dieser Verbindungen bilden die Halogenverbindungen, die unter anderem an Luft rauchen oder sich spontan entzünden können.<sup>1</sup>

Die Kombination aus Halogensilanen und dem Cyclohexan-Derivat 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) bildet die Basis für diese Arbeit. In den folgenden Kapiteln sollen die

Grundlagen für den Teil B dieser Arbeit, den *Eigenen Ergebnissen*, geschaffen werden, die die Synthesen, Reaktivitäten und die Strukturmerkmale der Edukte und vergleichbarer Produkte als Inhalt haben.

## 1 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan – TMTAC

Gesättigte Sechsringverbindungen, wie zum Beispiel der einfachste Vertreter Cyclohexan, sind in der organischen Chemie lange bekannt und ausgiebig erforscht worden. So gibt es für viele Cyclohexan-Derivate etablierte experimentelle und quantenchemisch berechnete Nachweise über die räumliche Struktur und die Energien der Sechsringkonformationen.<sup>2,3,4</sup> Zum Beispiel ist die Sesselkonformation des Cyclohexans um  $23,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler als die ebenfalls bekannte Wannenkonformation (**Abb. A.2**).<sup>5,6,7</sup> Nach Einführung von Substituenten ist die Sessel-Form mit den größten Resten in der äquatorialen Position bevorzugt und stellt die überwiegende Form im chemischen Gleichgewicht dar (**Abb. A.3**).<sup>8</sup>

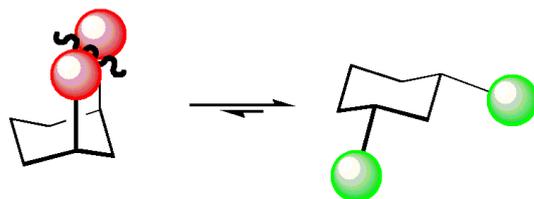


**Abb. A.2:** Konformationswechsel von Sessel über Twist zu Sessel mit einhergehendem Wechsel von äquatorialer zu axialer Position von  $\text{H}^a$ .  $\text{H}^b$  wechselt zeitgleich von der axialen in die äquatoriale Position. Die Twist-Konformation stellt einen Übergangszustand zwischen beiden Sesselkonformationen dar und ist energetisch weniger begünstigt.

Im folgenden Abschnitt soll die konformative Präferenz des Cyclohexans mit der des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans (TMTAC) verglichen werden. Hierzu wird die Konfiguration des ungebundenen TMTAC sowie von koordinierenden TMTAC-Komplexen anhand aktueller Beispiele erläutert. Weiter wird in Abschnitt A 1.3 die Reaktivität des TMTAC bzw. seiner Derivate gegenüber verschiedenen Reaktanden, wie Lithiumorganyle oder Chlorwasserstoffsäure, beschrieben.

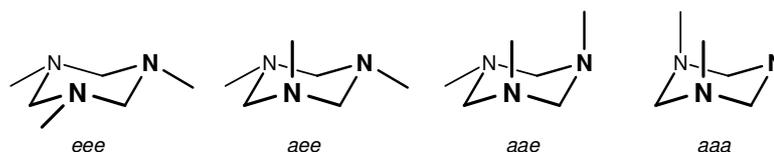
### 1.1 Konformation des TMTAC

Das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) gehört zu der Klasse der gesättigten Sechsringe und verhält sich in der räumlichen Anordnung ähnlich dem Cyclohexan. So liegt es unter Normalbedingungen bevorzugt in der Sesselkonformation vor und sowohl die Kohlenstoff- als auch die Stickstoffatome nehmen unter Berücksichtigung der freien Elektronenpaare eine (pseudo-)tetraedrische Struktur ein. Die Energie der Sesselstruktur des TMTAC liegt dabei um bis zu  $65,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  niedriger als die der Twist- oder Bootkonformation.<sup>9</sup> Zum Vergleich nehmen die Barriereenergien für das Cyclohexan bzw. Tetrahydropyran ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ) mit  $42,7$  bzw.  $43,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  um ein Drittel niedrigere Werte ein.<sup>10,11</sup> Mithin wurden gegenüber dem Cyclohexan auf den 1,3,5-Positionen nicht nur drei Kohlenstoffatome gegen drei Stickstoffatome ausgetauscht, sondern gleichzeitig wurde eine dreifache Methylsubstitution an den 1,3,5-positionierten Stickstoffatomen vollzogen. Diese Reste besitzen einen höheren sterischen Anspruch, wodurch der Konformationswechsel des TMTAC erschwert wird.



**Abb. A.3:** 1,3-Substitution eines Cyclohexans: Äquatoriale Positionen werden bevorzugt, da in der axialen Ausrichtung negative sterische oder elektrostatische Wechselwirkungen auftreten können.

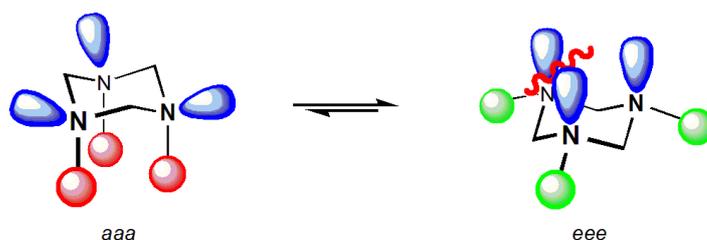
Allgemein gilt auch für einen sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclen, dass bei Mehrfachsubstitution die äquatoriale Orientierung der Reste gegenüber der axialen Ausrichtung bevorzugt ist (vgl. **Abb. A.3**). Doch bei systematischer Betrachtung sind verschiedene Ausrichtungen des in 1,3,5-Position methylsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexans denkbar. Unter anderem können sich alle drei Methylgruppen in äquatorialer Position befinden (*eee*-Konformation), eine Methylgruppe in axiale Richtung zeigen (*ae*), zwei Methylgruppen axial positioniert (*aae*) oder alle drei Methylgruppen axial ausgerichtet sein (*aaa*) (**Abb. A.4**). Nach eingehenden Untersuchungen am Cyclohexan ist auf Basis des Wissenstransfers eine *eee*-Konformation im TMTAC am wahrscheinlichsten, doch Dipol- und NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich diese Ergebnisse nicht auf das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan übertragen lassen.



**Abb. A.4:** Die vier Konformationsmöglichkeiten für 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) in der Sesselkonformation. Die Methylgruppen können sowohl in der äquatorialen als auch axialen Position ausgerichtet sein (*a* = axial, *e* = äquatorial).

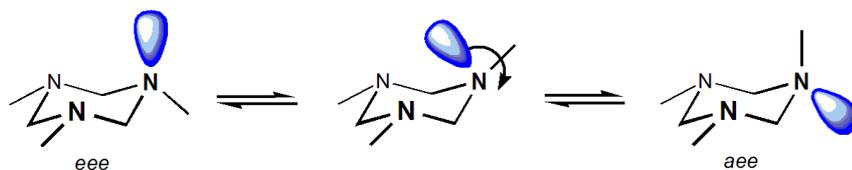
Über Dipolmessungen konnten R. A. Y. JONES *et al.* 1970 feststellen, dass sich in der flüssigen Phase bis zu zwei Methylgruppen bevorzugt axial aufhalten (*ae* und *aae*). Die *eee*-Konformation nimmt demnach in flüssiger Phase sogar weniger als 10 % ein, hingegen sollen die *aae*-Konformation mit knapp 55 % und die *ae*-Konformation mit ca. 35 % einen weitaus größeren Anteil haben.<sup>12,13</sup>

Doch neuere NMR-Studien unterstützen diese Ergebnisse nur zum Teil. Begleitet von *ab initio* Berechnungen konnten C. H. BUSHWELLER *et al.* nachweisen, dass der Heterocyclen TMTAC in flüssiger Phase vorwiegend in der Konformation *ae* und nicht in *aae* vorliegt.<sup>14,15</sup> Hierzu wurden NMR-Spektren bei 210 K – um den Sessel-Sessel-Flip<sup>16</sup> weitgehend eindämmen zu können – aufgenommen und untersucht. Als Konsequenz spalten die Methylenprotonen in zwei Signale auf, die mittels dynamischer <sup>1</sup>H-NMR-Studien (DNMR) ausschließlich den Signalen für ein *ae*-konformiertes TMTAC zugeordnet werden konnten.<sup>17,18</sup>



**Abb. A.5:** Die *aaa*-Konformation von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan ist sterisch gehindert. In der *eee*-Konformation kommt es zur Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome. Die sterischen Wechselwirkungen überwiegen jedoch gegenüber den elektrostatischen, weswegen in diesem Fall das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt.

Dieses besondere Strukturmerkmal von abgesättigten Sechsringen ist in einer Kombination aus nichtbindenden Wechselwirkungen und Abstoßungen erklärbar. Die drei Stickstoffatome im TMTAC weisen im Gegensatz zu den Ringkohlenstoffatomen im Cyclohexan jeweils ein freies Elektronenpaar auf (**Abb. A.5**). Befinden sich alle drei Methylgruppen in äquatorialer Orientierung, führt die elektrostatische Abstoßung der axial positionierten freien Elektronenpaare über eine Stickstoffinversion zu der energetisch bevorzugten *ae*e-Konformation (**Abb. A.6**).<sup>19</sup> Eine weitere Inversion bzw. ein Ring-Flip zur *aa*e-Anordnung wird durch die sterische 1,3-diaxiale Abstoßung der Methylgruppen stark beeinträchtigt.<sup>18,20</sup> Darüber hinaus werden in der *ae*e-Konformation die  $n-\sigma^*$ -Orbitalüberlappungen vergrößert.<sup>14</sup>



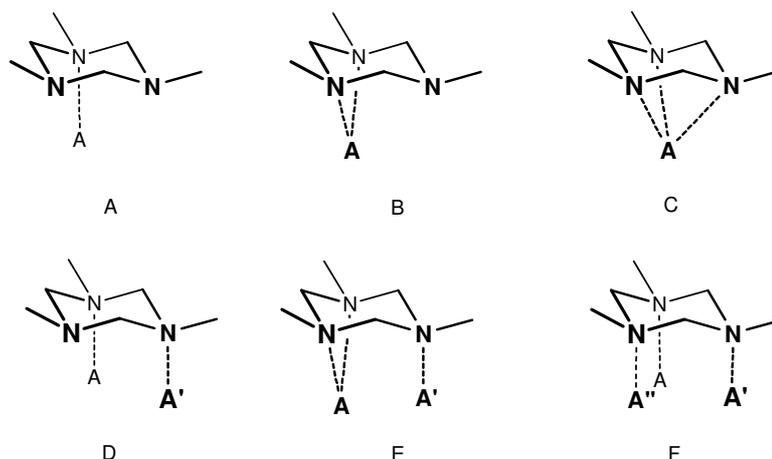
**Abb. A.6:** Inversion am Stickstoffatom ohne Änderung der Sesselkonformation. Der Übergangszustand verläuft über ein trigonal-planar angeordnetes Stickstoffatom.<sup>18</sup>

Neben den Ergebnissen aus NMR-Untersuchungen in flüssiger und gasförmiger Phase sind weitere Strukturdaten, z. B. aus dem Festkörper, bisher nicht wissenschaftlich publiziert worden. In gebundener Form allerdings tritt das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan als Cokristallisat oder als Ligand in verschiedenen Festkörperstrukturen auf und gibt damit tieferen Einblick in die Strukturchemie des TMTAC. Diese Daten sollen in den Abschnitten A 1.2 und in Absatz A 1.3.1 näher vorgestellt werden.

## 1.2 TMTAC als Elektronenpaardonor

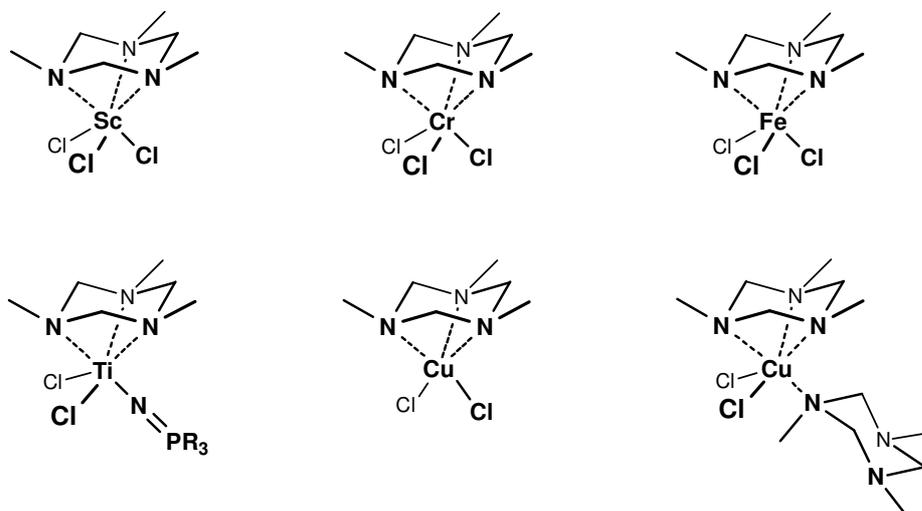
Vergleichbar mit Elektronenpaardonoren wie Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder dem Kronenethern [12]Krone-4 sind Stickstoffheterocyclen wie TMTAC beliebte Komplexbildner. Das 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) kann wegen seiner drei freien Elektronenpaare als einfacher, zweifacher oder dreifacher Donor fungieren. Daraus ergeben sich sechs verschiedene Aggregationsmodi möglicher Donor-Akzeptor-Verbindungen: Einfache Koordination (A), zweifache (B),

verbrückende Funktion mit einem, zwei oder drei Akzeptoratomen (D, E, F) oder als  $\eta^3$ -koordinierender Ligand (C) (**Abb. A.7**).



**Abb. A.7:** Schematische Darstellung für TMTAC als ein-, zwei- oder dreifach koordinierender Elektronenpaardonor (A = Akzeptor).

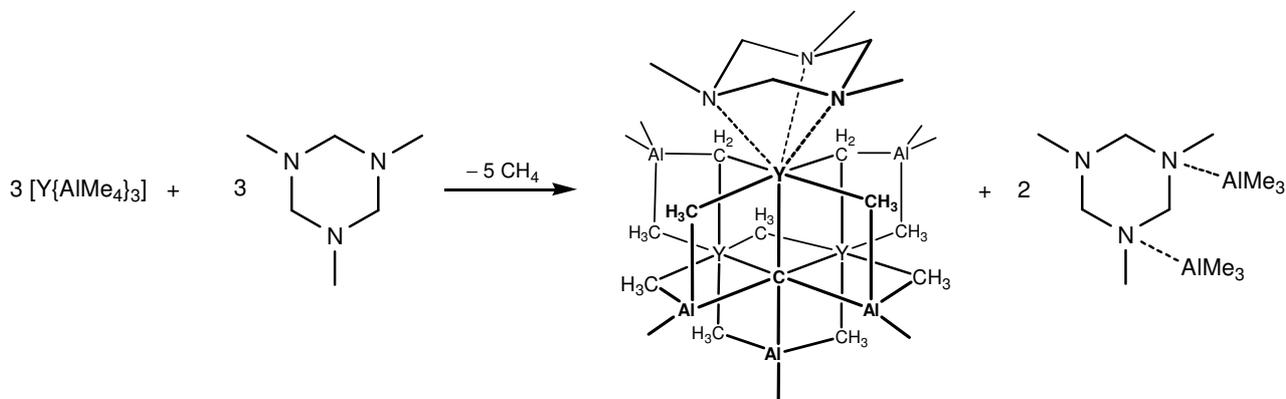
Hauptsächlich werden in der Literatur Verbindungen mit dem Aggregationsmodus C beschrieben (**Abb. A.7**), in denen die drei endocyclischen Stickstoffdonoratome an ein Metallatom koordinieren. Sowohl Komplexe aus Hauptgruppen-, Nebengruppenmetallen als auch Lanthanoiden konnten mit dem Stickstoffheterocyclus erhalten und charakterisiert werden. Beispiele für verschiedene Verbindungen diesen Typs finden sich in **Abb. A.8** wieder.<sup>21,22</sup>



**Abb. A.8:** Beispiele für neutrale  $\eta^3$ -TMTAC-Komplexe von Nebengruppenmetallen.<sup>21-30</sup>

Umfangreiche Untersuchungen der Komplex-Chemie des TMTAC mit Lanthanoiden wurden in der Arbeitsgruppe N. W. MITZEL durchgeführt. Hervorzuheben ist die Reaktion von  $[M(AlMe_4)_3]$  (M = Y, Sm) in Anwesenheit von TMTAC, bei dem sich ein  $\eta^3$ -koordinierter TMTAC-Komplex bildet, der unter C-H-Aktivierung und Methaneliminierung zur Bildung eines hexakoordinierten Carbids führt (**Abb. A.9**). Die Verbindungen stellen die ersten isolierbaren hexakoordinierten Kohlenstoff-Moleküle dar, in denen ein  $C^{4-}$ -Ion ausschließlich von elektropositiven Metallatomen umgeben ist. Der TMTAC-

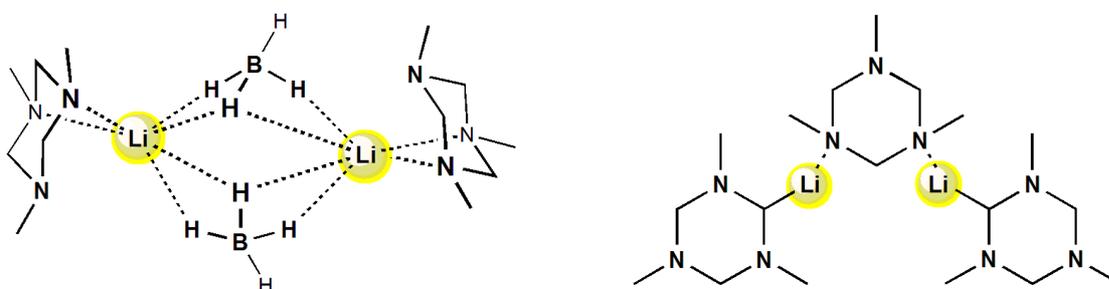
Substituent nimmt eine *eee*-Konformation ein, wie sie für  $\eta^3$ -koordinierte Komplexe üblich ist. Dagegen kommt es im TMTAC·(AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Addukt, welches als Beiprodukt erhalten werden konnte, zu der ungewöhnlichen *aae*-Konformation. Die sterisch anspruchsvolleren AlMe<sub>3</sub>-Moleküle nehmen folgerichtig äquatoriale Positionen am Sechsring ein.<sup>23</sup>



**Abb. A.9:** Umsetzung von TMTAC mit [Y{AlMe<sub>4</sub>}]<sub>3</sub>, was zur Bildung eines ungewöhnlichen sechsfach koordinierten Carbids führt.<sup>23</sup>

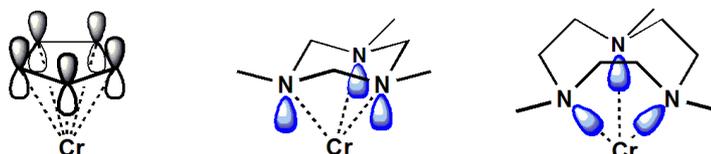
In einem kurzen Seitenblick soll die Umsetzung von [Sm(AlMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] mit dem Derivat 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (TCyTAC) vorgestellt werden, in der eine lösungsmittelabhängige, baseninduzierte Reduktion beobachtet werden konnte. Dabei konnte ein dreiwertiges Samariumatom in seine hochreaktive Oxidationsstufe +II überführt und stabilisiert werden. In einer Sekundärreaktion tritt eine C-H-Aktivierung der Tetramethylaluminatliganden auf, die zu einem vierfach koordinierten HC<sup>3-</sup>-Ion führt.<sup>24</sup>

In den Verbindungen der elektropositiven Hauptgruppenelemente wird für Germanium- und Zinntribromid mit TMTAC eine dreifache Koordination nach Strukturmotiv C beobachtet. In Lithium-Verbindungen dagegen können auch einfache und zweifache Adduktbindungen gefunden werden (Motiv B und D).<sup>25,26</sup> Für das Lithiumkation wird in Anwesenheit von Boranaten eine  $\eta^2$ -Koordination durch TMTAC beobachtet.<sup>27</sup> Dagegen wird im hier aufgeführten Beispiel des [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CHLi]<sub>2</sub>-TMTAC-Addukts ein kovalent gebundenes Lithiumatom nur einfach koordiniert (**Abb. A.10**).<sup>28</sup>



**Abb. A.10:** Beispiele für neutrale Hauptgruppenelement-TMTAC-Komplexe. *Links:* Lithium-Boranat-Verbindung mit zweifach koordinierenden TMTAC-Ringen nach Strukturmotiv B.<sup>27</sup> *Rechts:* Addukt des lithiierten TMTAC mit zweifacher Donorwechselwirkung nach Strukturmotiv D.<sup>28</sup>

Besonders intensiv sind die Untersuchungen an Verbindungen mit den Elementen der Nebengruppen durchgeführt worden, wovon R. D. KÖHN *et al.* unter anderem Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe wie [(TMTAC)CuCl<sub>2</sub>] darstellen konnten (vgl. **Abb. A.8**).<sup>29,30</sup> Augenscheinlich sind in diesen Verbindungen nach dem Koordinationsmotiv C ausgebildet. Doch wenn das Kupferatom des [(TMTAC)CuCl<sub>2</sub>]-Komplexes auf die Ebene der drei Stickstoffatome projiziert wird, liegt das Abbild nicht im Mittelpunkt des TMTAC-Ringes, sondern ist leicht zu zwei Stickstoffatomen orientiert. So muss für diese Verbindung von einer Mischung aus Strukturmotiv B und C gesprochen werden, was sich auch durch die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem Kupferatom und den Stickstoffatomen bemerkbar macht. Liegt sie für zwei Cu–N-Bindungen bei ca. 2,103(3) Å ist die dritte Cu–N-Bindung mit 2,390(3) Å deutlich länger. Die von den Stickstoffatomen aufgespannte Ebene zur Cl–Cu–Cl-Ebene wird dadurch leicht abgewinkelt angeordnet ist. Dieses Abwinkeln ist zuvor schon für Komplexverbindungen zwischen Kupfer(II)-chlorid und Cyclopentadienid-Liganden beobachtet worden. Auch bei näherer Betrachtung von Chrom-Verbindungen – komplexiert mit TMTAC- oder Cyclopentadienid-Substituenten – konnte eine hohe Ähnlichkeit untereinander bezüglich den Metall–Donor-Bindungslängen und Bindungswinkeln festgestellt werden. Andererseits wurde eine geringere chemische Verwandtschaft zwischen 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) und TMTAC festgestellt. Die Ausrichtung der freien Orbitale ist in den starren Systemen der Cyclopentadienid- und 1,3,5-Triazacyclohexyl-Liganden für eine relativ schwache Koordination an das Metallatom verantwortlich (**Abb. A.11**). Das TMTACN dagegen kann über die flexiblen Ethenbrücken die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome direkt auf das Metallatom ausrichten.<sup>31,32,33</sup> Daher ist auch die Ligandenstärke des TMTACN größer als die von TMTAC. Liegen beide Liganden in Lösung vor, koordiniert das Metallatom bevorzugt an TMTACN.<sup>30</sup>



**Abb. A.11:** Vergleich der Ligandenstärke anhand der Orbitalausrichtung von Cyclopentadienid-, TMTAC- und TMTACN-Liganden beispiel- und schemenhaft an Chrom-Komplexen visualisiert.<sup>30</sup>

Reaktivitätsstudien der koordinierenden TMTAC-Verbindungen konzentrierten sich auf die Eignung als Katalysator für Polymerisationsversuche.<sup>34,35,36</sup> Die vergleichsweise schwachen dativen Eigenschaften des TMTAC-Liganden sollten eine vereinfachte Änderung der Haptizität von drei auf zwei ermöglichen, wodurch eine Koordinationsstelle am Metallatom frei wird, die für diese Polymerisationen benötigt wird. Dieser augenscheinliche Vorteil wurde von P. MOUNTFORD *et al.* und M. SCHRÖDER *et al.* in der Ethylen-Polymerisationskatalyse getestet.<sup>37</sup> 1,3,5-Triazacyclohexan-Komplexe zeigten dabei nur eine geringfügige katalytische Aktivität; 1,4,7-Triazacyclononane mit großen sterischen Resten dagegen konnten eine zufriedenstellende katalytische Eigenschaft erzielen. Begründend ist nicht die Koordinationsstärke des Liganden, sondern die Stabilität der Komplexe gegenüber des Co-Katalysators MAO (Methylalumoxan). Ein größerer Ligand samt sperrigen Alkylresten, wie sie beim Triazacyclononan eingesetzt wurden, bewirkt eine höhere Abschirmung und ver-

hindert den Angriff der LEWIS-Base Alumoxan an das Zentralatom Titan. Diese schützende Umgebung gegenüber dem MAO ist bei dem kleineren Vertreter TMTAC schwächer ausgeprägt.<sup>22,37,38</sup>

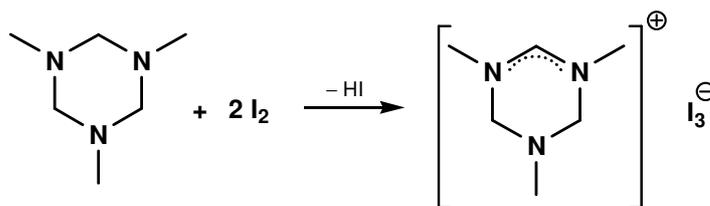
### 1.3 Reaktivität von TMTAC und dessen Derivaten

TMTAC kann unter anderem in Anwesenheit von LEWIS-Säuren eine Hydridabstraktion erfahren. Anders verhält sich der Heterocyclus gegenüber Lithiumorganylen, bei deren Umsetzungen eine endocyclische Deprotonierung beobachtet wurde. Das metallierte TMTAC kann folgend zu Kohlenstoff-Element-Bindungskupplungen genutzt werden, die wiederum als Vorläufer für eine Vielzahl weiterer Moleküle fungieren können.

Im folgenden Abschnitt soll die Reaktivität von TMTAC und dessen Derivaten zuerst anhand der Hydridabstraktion und den daraus resultierenden ionischen Verbindungen des TMTAC beschrieben werden, um anschließend das Hauptaugenmerk auf die Synthese und Reaktivität der kovalenten Vertreter mit (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Substituenten zu legen.

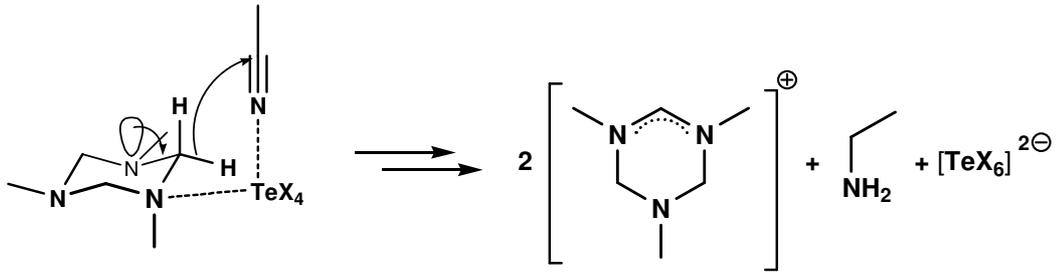
#### 1.3.1 Hydridabstraktion am TMTAC

Bei der Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) mit Metallen konnte neben der häufig erhaltenen  $\eta^3$ -Koordination in einigen Fällen auch eine Hydridabstraktion am Heterocyclus beobachtet werden. In den Arbeitsgruppen von H. STEGEMANN und K.-F. TEBBE wurde an verschiedenen substituierten  $R_3TAC$ -Derivaten in Anwesenheit von Iod Iodwasserstoff abstrahiert, wodurch sich eine Formamidinium-Verbindung mit Mono-, Tri-, Penta- oder Polyiodiden als Gegenionen bildete (**Abb. A.12**).<sup>39,40</sup> Folglich wird sowohl die Doppelbindung als auch die positive Ladung über die N-C-N-Einheit delokalisiert ( $p_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung) (**Abb. A.12**).<sup>40,41</sup>



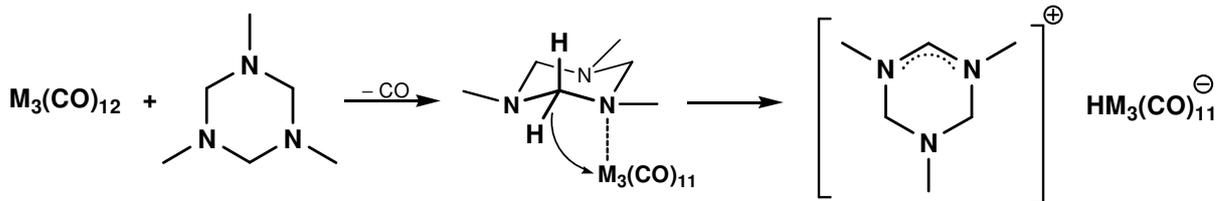
**Abb. A.12:** Deprotonierung des TMTAC-Ringes unter HI-Abspaltung und Ausbildung von  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]^+ [I_3]^-$ .<sup>41</sup>

In einer Reaktion aus TMTAC mit Tellurtetrahalogeniden konnten G. R. WILLEY *et al.* ebenfalls eine Bildung eines 4,6-Dihydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinium-Kations nachweisen. Der Mechanismus für die Hydridabstraktion wird über eine Aktivierung eines Acetonitrils erklärt, welches als Lösungsmittel in der Reaktion fungiert (**Abb. A.13**).<sup>42</sup> Der Reaktionsweg konnte allerdings nicht bis ins letzte Detail geklärt werden. So ist weder ein Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels noch die Bildung des  $[TeX_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br$ ) erklärt worden.



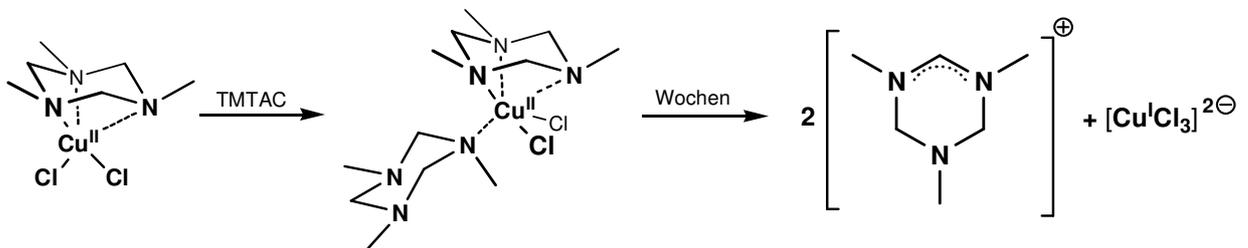
**Abb. A.13:** Von G. R. WILLEY *et al.* postulierter Mechanismus zur Bildung eines Formamidinium-Ions unter Einwirkung von Tellurtetrahalogenid bei gleichzeitigem Abbau des Acetonitrils zu Ethylamin (X = Cl, Br).<sup>42</sup>

Einen anderen möglichen Mechanismus beschreiben S.-M. PENG *et al.*, die die Hydridabstraktion bei Carbonyl-Metall-Komplexen mit Eisen, Ruthenium und Osmium beobachtet haben. Vermutet wird eine Koordination eines Stickstoffatoms an ein Metallatom, wodurch dieses in räumliche Nähe zu einem Methylene proton des TMTAC kommt. Die Folge ist eine  $\beta$ -Hydrideliminierung und die Bildung eines Metallhydrids (**Abb. A.14**).<sup>43</sup>



**Abb. A.14:** Postulierter Mechanismus für eine  $\beta$ -Hydrideliminierung am 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) durch Metallcarbonylkomplexe (M = Fe, Ru, Os).<sup>43</sup>

Ebenfalls interessant in diesem Zusammenhang ist die Zersetzungsreaktion des  $\eta^3$ -Systems aus TMTAC und Kupfer(II)-chlorid, bei dem ein Überschuss des TMTAC innerhalb einiger Wochen eine Reduktion des Kupferatoms zur Folge gehabt hat. Während der Ligand zu einem Formamidinium-System oxidiert wurde, bildete sich ein Gegenion mit der Zusammensetzung  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3]^{2-}$ . Die Reaktionsführung bzw. der Mechanismus konnte dabei nicht endgültig entschlüsselt werden, aber es wird vermutet, dass Spuren von Luftsauerstoff für die Oxidation mitverantwortlich sind (**Abb. A.15**).<sup>44,45,46</sup>

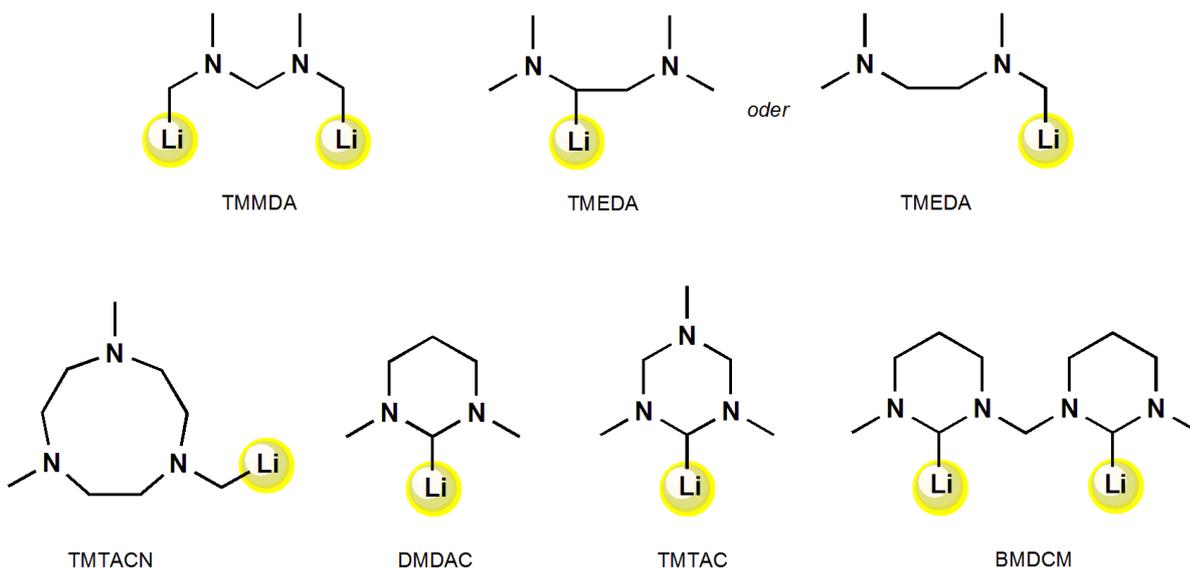


**Abb. A.15:** TMTAC-induzierte Reduktion von  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  zum  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_3]^{2-}$ -Anion über Koordinationen von TMTAC nach Strukturmotiv A und C mit einhergehender Oxidation des TMTAC-Liganden zu einem Formamidinium-Kation.<sup>44</sup>

Auch aus den TMTAC-verwandten Derivaten von 1,3-alkylsubstituierten 1,3-Diazacyclohexanen konnten A. DERVISI *et al.* diverse Amidinium-Salze mit delokalisierten N–C–N-Doppelbindungen erhalten {z. B.  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{CH}]^+ [\text{BF}_4]^-$ }. Die Reaktivität der Verbindungen wurde in Gegenwart von  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_3$  getestet, die in einer Vielzahl von stabilen Carbenen wie  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}]$  resultierte.<sup>47</sup>

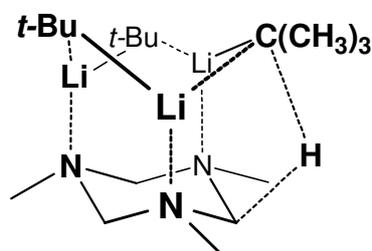
### 1.3.2 Metallierung von TMTAC

Direkte Lithierungen von Diamin-Verbindungen stellen anspruchsvolle und seltene Reaktionen dar, obwohl diese z. B. für 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMACN) gefunden werden konnte.<sup>48</sup> In vielen dieser außergewöhnlichen Fälle wurde die direkte Lithierung an einer exocyclischen Methylgruppe beobachtet. Die Metallierung in  $\alpha$ -Position zu zwei Stickstoffatomen ohne aktivierende Funktion sollte mit noch größeren Widerständen verbunden sein, da sich die Aminogruppen und das Carbanion in  $\alpha$ -Stellung gegenseitig destabilisieren. Die negative Ladung am Kohlenstoffatom und die freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms sollten darüber hinaus eine gegenseitige, elektrostatische Abstoßung erfahren. Auch eine Delokalisierung der negativen Ladung kann nicht in nahe liegende Orbitale erfolgen, da kein konjugiertes Doppelbindungssystem vorliegt.<sup>49,50,51</sup> Doch in aktuellen Arbeiten der Arbeitsgruppe N. W. MITZEL konnte an diversen Heterocyclen eine Deprotonierung zwischen zwei Stickstoffatomen in  $\alpha$ -Position erreicht werden (TMTAC, DMDAC, **Abb. A.16**).<sup>26</sup> Bei der Umsetzung von TMTAC mit *tert*- und *n*-Butyllithium wird ein endocyclisch gelegenes Methylenproton abstrahiert.<sup>30</sup>



**Abb. A.16:** Positionen der direkten Lithierung an Aminoverbindungen, bei denen häufig an einer *N*-substituierten Methylgruppe deprotoniert wird, bei heterocyclischen Sechsringen aber auch in  $\alpha$ -Position zu zwei Stickstoffatomen (TMDMA<sup>52</sup>, TMEDA<sup>53</sup>, TMTACN<sup>48</sup>, DMDAC<sup>28,54</sup>, TMTAC<sup>30,28</sup>, BMDCM<sup>26</sup>).

Das Verhalten in 1,3-Diaminocyclohexan- und auch -pentan-Derivaten kann anhand des CIPE-Konzepts (*Complex-Induced-Proximity Effect*, Komplex-induzierter Näherungseffekt) erklärt werden. Das CIPE-Konzept wird zur Voraussage der Regioselektivität von Deprotonierungen angewandt, zur generellen Aufklärung von Mechanismen in der Carbanionchemie und auch in der Planung von

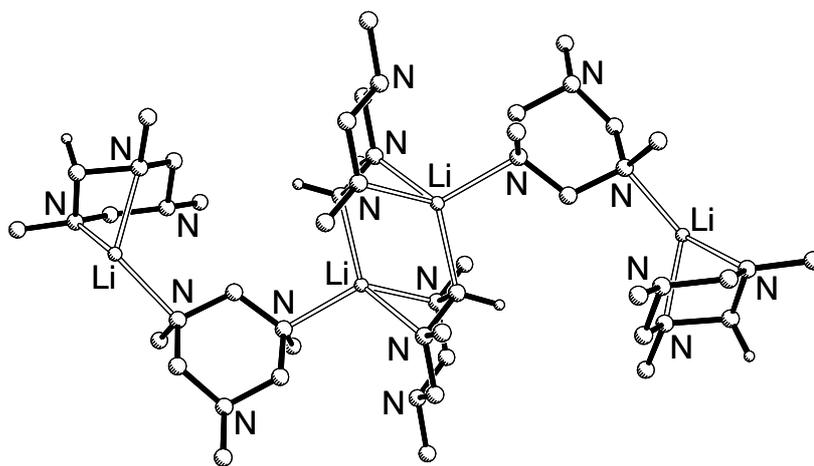


**Abb. A.17:** Präkoodinierter *tert*-Butyllithium-TMTAC-Komplex.<sup>57</sup>

Metallierungsreaktionen findet das Konzept regelmäßig Anwendung.<sup>55,56</sup> Demnach erfolgen Lithierungen häufig über zweistufige Mechanismen, wobei der erste Schritt von der Komplexierung des Lithierungsreagenzes an das Edukt geprägt und so die Position der im zweiten Schritt erfolgenden Deprotonierung festgelegt wird. Die Deprotonierung am TMTAC verläuft demnach über die Präkoordination von drei Äquivalenten Lithiumorganyle an die freien Koordinationsstellen der TMTAC-Stickstoffatome. Dadurch werden die Carbanionen des Lithiumreagenz in die räumliche Nähe der Methylenbrücken des

TMTAC gebracht, wo schließlich die Abstraktion eines Protons erfolgt. Einen Nachweis für eine solche Präkoordination konnten C. STROHMANN *et al.* durch das Abfangen und Isolieren eines *tert*-Butyllithium-TMTAC-Komplexes erbringen (**Abb. A.17**).<sup>26,57</sup>

Das Produkt der Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit TMTAC beschreibt ein Addukt aus zwei lithiierten Einheiten TMTAC, welche mit einer weiteren TMTAC-Einheit nach Strukturmotiv D miteinander verbunden sind, resultierend in der Zusammensetzung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CHLi}]_2\text{-TMTAC}$ . Neben dem  $\eta^2$ -koordinierenden 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan werden die Lithiumkationen von zwei Stickstoffatomen des benachbarten metallierten TMTAC-Ringes koordiniert (**Abb. A.18**). Die Konformationen des Heterocyclus sind dabei im metallierten Ring und der verbrückenden Einheit verschieden. Liegen die lithiierten TMTAC-Ringe in der *eee*-Konformation vor, ist der verbrückende Ring *aae*-angeordnet.<sup>28</sup>



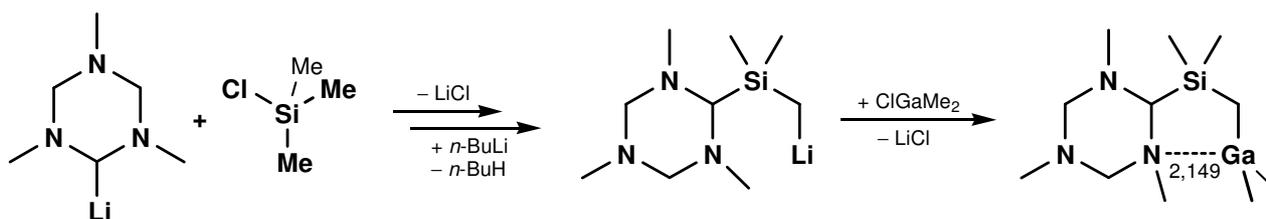
**Abb. A.18:** Die Lithierung von TMTAC resultiert in zwei metallierten Einheiten und einem weiteren TMTAC-Ring, der nach Strukturmotiv D zwei lithiierte Einheiten verbrückend koordiniert.<sup>28</sup>

Eine vollständige Lithierung von TMTAC, in der die koordinierende TMTAC-Einheit nicht auftritt, konnte über den Umweg einer Transmetallierung ausgehend vom Addukt vorgenommen wer-

den. Hierfür wurde die lithiierte Verbindung mit Tributylzinnchlorid umgesetzt, destillativ aufgereinigt und mit *n*-Butyllithium zum gewünschten adduktfreien Produkt lithiiert.<sup>26</sup>

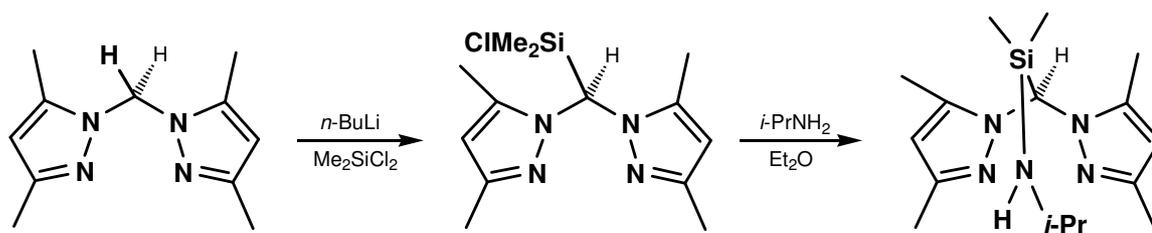
### 1.3.3 Umsetzungen von metalliertem TMTAC

Ausgehend von der metallierten Form des TMTAC, wie sie im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, sind weitere neuartige (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Verbindungen leicht zugänglich. Mittels Salzeliminierung können in Anwesenheit von Element-Halogen-Verbindungen neue Element-Kohlenstoff-Verknüpfungen erschlossen werden. Als Beispiel soll die Synthese von dimeren Aluminium- und Gallium-Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{MEt}_2\}_2$  (M = Al, Ga) genannt werden.<sup>26</sup> Doch auch die Verbindung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_3$  konnte aus Chlortrimethylsilan und lithiiertem TMTAC dargestellt werden. Wurde das von N. W. MITZEL *et al.* synthetisierte Silan-Derivat erneut mit *n*-Butyllithium umgesetzt, konnte eine Metallierung des Moleküls an der siliciumgebundenen Methylgruppe festgestellt werden, weil dies die am meisten aktivierte Position darstellt. Wird dieses Produkt mit Metallhalogeniden wie  $\text{Me}_2\text{GaCl}$  umgesetzt, entsteht eine Verbindung mit intramolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Unter Ausbildung eines Fünfringes konnte eine Koordination des Stickstoffatoms an das Galliumatom beobachtet werden (**Abb. A.19**).<sup>26,58</sup>



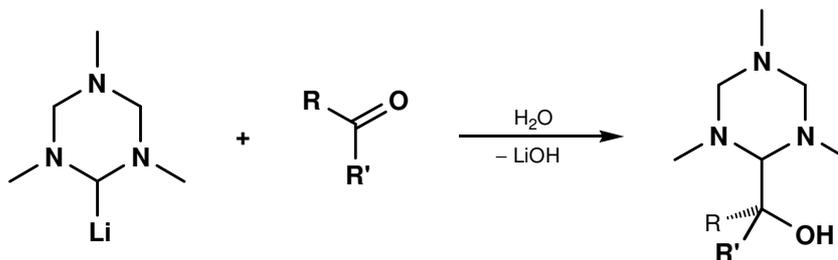
**Abb. A.19:** Intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in einem TMTAC-Derivat. Nach einer Salzeliminierungsreaktion ist es zur Bildung des gewünschten Trimethylsilans gekommen, welches bei erneuter Metallierung an einer siliciumgebundenen Methylgruppe lithiiert werden konnte. Nach Zugabe von  $\text{Me}_2\text{GaCl}$  bildete sich ein Produkt mit intramolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit einem  $\text{N}\cdots\text{Ga}$ -Atomabstand von 2,149 Å.<sup>26</sup>

Kurz soll darauf verwiesen werden, dass in  $\alpha$ -Position substituierte Diamino-Siliciumverbindungen wie  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_3$  allgemein eine seltene Form darstellen.<sup>26,59</sup> Weitere Beispiele beziehen sich hauptsächlich auf methin- oder methylenverbrückte Stickstoffaromaten.<sup>60,61,62</sup> Diese Verbindungen wurden als funktionalisierte Liganden für die Ethylenpolymerisation in Anwesenheit von Platin- oder Zirkonium-Katalysatoren genutzt und ebenfalls über eine deprotonierte Zwischenstufe dargestellt. Die Funktionalisierung des Ligandensystems wurde genutzt, um sterische Informationen zu übertragen<sup>60</sup> oder weitere Donoreigenschaften in den Liganden zu integrieren (**Abb. A.20**).<sup>68</sup>



**Abb. A.20:** Darstellung eines tridentaten Liganden mit stereochemischer Information für platin- oder zirkoniumkatalysierte Ethylen-Polymerisation.<sup>61</sup>

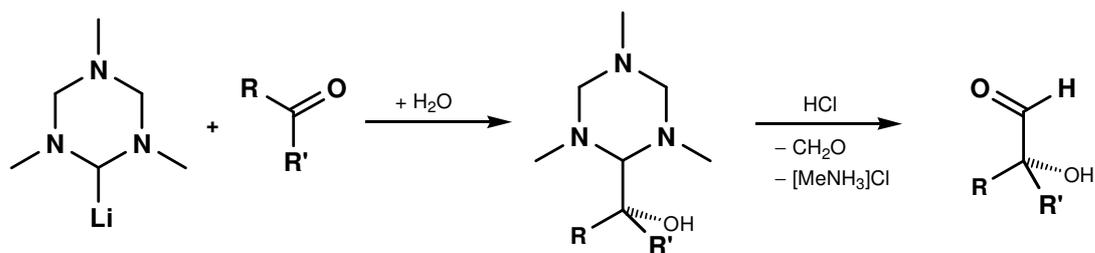
Weiter konnten N. W. MITZEL *et al.* in ihren Untersuchungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen zwischen dem lithiierten TMTAC und einem Keton beobachten. Hierbei greift ein Carbonyl-Derivat elektrophil das Carbanion des lithiierten TMTAC an, wobei es zur C-C-Bindungskupplung kommt. Unter anderem gelang auf diesem Syntheseweg die Darstellung von (2,4,6-Tri-methyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diphenylmethanol (**Abb. A.21**).<sup>54</sup>



**Abb. A.21:** Reaktionsschema zur Umsetzung von metalliertem TMTAC mit einem Keton, was zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung führt (R = Me, Ph; R' = Ph).<sup>54</sup>

#### 1.4 Saure Hydrolyse von TMTAC-Verbindungen

SEEBACH und COREY konnten 1965 eine bis heute aktuelle Umpolung des Kohlenstoffatoms entwickeln.<sup>63,64,65</sup> Über die Bildung eines lithiierten Thioacetals wird das Carbanion des Ringes umgepolt, wobei ein verkapptes Acylanion entsteht. Das Acylanion reagiert mit Elektrophilen weiter zu  $\alpha$ -hydroxyalkylierten 1,3-Dithianen, die durch Hydrolyse die gewünschten  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde und -ketone liefern.<sup>66</sup> Das [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CHLi]<sub>2</sub>·TMTAC-Addukt kann analog zu den lithiierten 1,3-Dithianen der COREY-SEEBACH-Methode als umgepoltes Formyl-Anion-Reagenz in der Synthese eingesetzt werden.<sup>28</sup> Nach einem elektrophilen Angriff wird bei der sauren Aufarbeitung der Stickstoff-heterocyclus der dargestellten Verbindung analog zur Formylverbindung abgebaut. Der Vorteil gegenüber der COREY-SEEBACH-Methode liegt besonders in der Handhabung der Aufarbeitung, da hier die Verwendung von toxischen Quecksilber- oder Thallium-Salzen unnötig wird, die z. B. eine Anwendung in der Arzneimittelherstellung ausschließen. Die Hydrolyse des Ringes und somit die Entschützung findet durch Verwendung von handelsüblicher 2 M Chlorwasserstoffsäure statt (**Abb. A.22**).



**Abb. A.22:** Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden aus lithiiertem TMTAC und Ketonen als Alternative zur COREY-SEEBACH-Methode ( $R = Ph$ ;  $R' = H, Me, Ph$ ).<sup>28,54</sup>

Der Vollständigkeit halber soll gesagt werden, dass sich aktuelle Untersuchungen auf Umpolungsreaktionen mit gleichzeitiger Übertragung von stereochemischer Information konzentrieren. So gelang die Synthese von optisch aktiven und enantiomeren Carbonsäuren, Estern, Amiden, Ketonen und Aldehyden unter Einsatz von *trans*-1,3-Dithian-1,3-dioxin.<sup>67</sup> Auch über Acylphosphate als Acyldonor in cyanidkatalysierter Reaktion ist eine erfolgreiche Umpolungsreaktion geglückt. Das dabei gebildete Cyanophosphatanion reagiert mit Aldehyden zu geschützten Phosphateestern, die nach einer Aufarbeitung mit wässriger Aminlösung zu einem  $\alpha$ -Hydroxyketon entschützt werden können. Auch hier werden die stereospezifischen Informationen am asymmetrischen Kohlenstoffatom zu einem Großteil übertragen.<sup>68</sup>

## 2 Hypervalente Silicium-Verbindungen und ihre Eigenschaften

Im Periodensystem befindet sich Silicium zwischen den Hauptgruppenelementen Phosphor und Aluminium. Als Halbmetall nimmt es eine Zwischenstellung ein: Einerseits ist Silicium in seiner kovalenten Form mit vier Bindungspartnern tetraedrisch koordiniert und reagiert teilweise ähnlich entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, andererseits bildet es mit Elektronenpaardonoren sowohl intra- als auch intermolekulare Donor-Akzeptor-Verbindungen, wobei die Koordinationszahl des Siliciums von vier bis auf acht ansteigen kann. Bei mehr als vier Koordinationspartnern wird von einer Hyperkoordination bzw. Hypervalenz gesprochen.<sup>69</sup> In Abschnitt A 2.1 werden Silane mit Hyperkonjugation und deren veränderte Reaktivität genauer betrachtet, was auch zur Einführung in den letzten Abschnitt A 2.2 über die Zersetzungsschemie der Disilane dienen soll.

### 2.1 Hyperkoordination von Silicium-Verbindungen

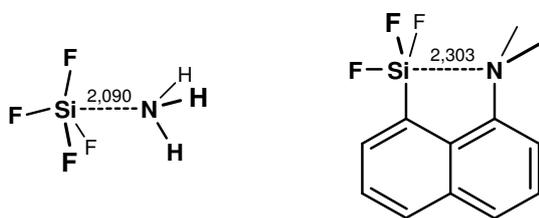
Zahlreiche Halogensilane werden sowohl in der organischen als auch anorganischen Chemie für Synthes Zwecke eingesetzt. Sie fungieren als Edukte, die durch Salzeliminierung oder unter Halogenwasserstoffsäureabspaltung neue Produkte einfach zugänglich machen. Im üblichen Fall ist Silicium in den gebildeten Verbindungen zu vier Bindungspartnern tetraedrisch gebunden. Da Silicium aber ein relativ elektropositives Element ( $EN = 1,7^{70,71}$ ) mit einem Atomradius von  $1,17 \text{ \AA}^{72}$  darstellt, kann es in seinen Verbindungen unter gewissen Voraussetzungen mit LEWIS-Basen zusätzlich dative Bindungen ausbilden. Wird dadurch die Koordinationszahl größer als vier, wird von Hyperkoordination oder Hypervalenz des Siliciums gesprochen. Typische Beispiele für hypervalente Verbindungen sind das  $F_4Si \cdots NH_3$ -Addukt mit intermolekularer oder das (8-Dimethylaminonaphthyl)trifluorsilan mit intramolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (**Abb. A.23**).<sup>73,74</sup>

In der Vergangenheit wurde die Bindungssituation in hypervalenten Siliciumverbindungen unter Oktetaufweitung und Einbeziehung der  $d$ -Orbitale erklärt. Diese Überlegungen sind aus heutiger Sicht nicht mehr aufrecht zu erhalten, da quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Orbitalen zu groß ist, um

attraktive Wechselwirkungen zu ermöglichen.<sup>75,76</sup> Als ein besseres Modell für die Bindungsbeschreibung von hypervalenten Silanen kann eine negative Hyperkonjugation zwischen dem freien Elektronenpaar des Donoratoms und dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital einer Silicium-Halogen-Bindung bemüht werden.<sup>77,78,79</sup>

Intramolekulare, dative Silicium $\cdots$ Stickstoff-Wechselwirkungen können Einfluss auf Eigenschaften von hyperkonjugierten Siliciumverbindungen hinsichtlich ihrer

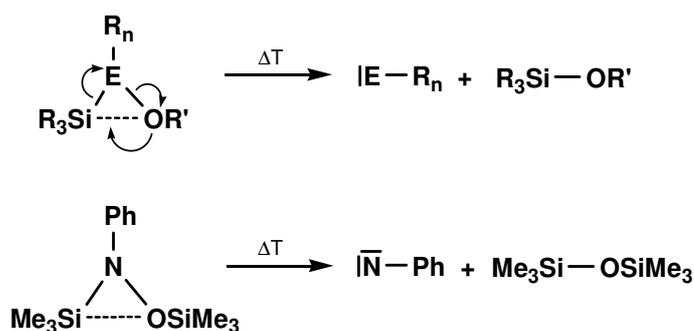
LEWIS-Basizität und Reaktivität haben. So nimmt die Basizität des Stickstoffatoms mit steigender Akzeptorfähigkeit des elektropositiven Elements ab. Die beobachtete Verringerung der Basenstärke



**Abb. A.23:** Inter- und intramolekulare dative Bindungen zwischen Silicium- und Stickstoffatomen, die zu Hyperkoordination am Silicium führen. Alle Bindungslängen sind in  $\text{\AA}$  angegeben.<sup>73,74</sup>

wurde durch zwei Effekte erklärt. Zum einen durch die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms durch dessen Substituenten. Zum anderen durch die intramolekulare Koordination des Stickstoffatoms an das Akzeptoratom, was in der Verringerung der Elektronendichte am Stickstoffatom resultiert.<sup>80,81</sup> Einen guten Einblick in die Änderung der Reaktivität von Silicium-Stickstoffverbindungen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bieten Reaktivitätsstudien von (8-Dimethylaminonaphthyl)-diphenylsilan, welches mit Alkoholen und Carbonylverbindungen in Reaktion tritt. Dagegen kann die stickstofffreie Verbindung 1-Naphtyldiphenylsilan unter gleichen Bedingungen mit diesen Reaktanden nicht zur Reaktion gebracht werden. Auch nach Zugabe eines Amins, welches als Katalysator fungieren sollte, wurde keine Umsetzung beobachtet.<sup>82</sup> In Forschungsarbeiten von J. P. CORRIU *et al.* konnte erst an hexakoordinierten Silanen eine Hydridabstraktion am Siliciumsubstituenten ermöglicht werden. Ein Siliconium-Kation war die Folge, welches durch zwei intramolekulare, dative N...Si-Bindungen stabilisiert werden konnte.<sup>83</sup>

In einem weiteren Beispiel zur Reaktivität von hyperkonjugierten Silanen ist es durch Erhitzen von geminalen Silicium-Stickstoff-Verbindungen zur  $\alpha$ -Desoxysilylierung gekommen, wodurch die dative 1,3-Bindung kovalenten Charakter erhalten hat, die Brückenfunktion freigesetzt wurde und die Bildung von Carbenen, Nitrenen und Silylenen beobachtet werden konnte (**Abb. A.24**).<sup>84</sup> Die erhöhte Reaktivität wurde zum einen durch eine höhere Partialladung am Siliciumatom erklärt, die aus der Aufnahme eines weiteren elektronegativen Donoratoms resultiert. Dies konnte auch durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden. Eine zweite Begründung wurde durch Aufweitung aller Bindungen zum Siliciumatom beim Aufbau einer dativen Bindung geliefert, die zu einer Schwächung dieser führen. Dadurch werden potentielle Abgangsgruppen weniger stark gebunden, ihr Austrittsvermögen steigt und das Siliciumatom wird gegenüber nukleophilen Substitutionsreaktionen reaktiver.<sup>85</sup>



**Abb. A.24:** Thermisch induzierte  $\alpha$ -Desoxysilylierungsreaktion zur Darstellung von Carbenen, Silylenen und Nitrenen (E = C, Si; R = R' = Alkyl, Ph; R<sub>n</sub> = Ar, SiMe<sub>3</sub>).<sup>84</sup>

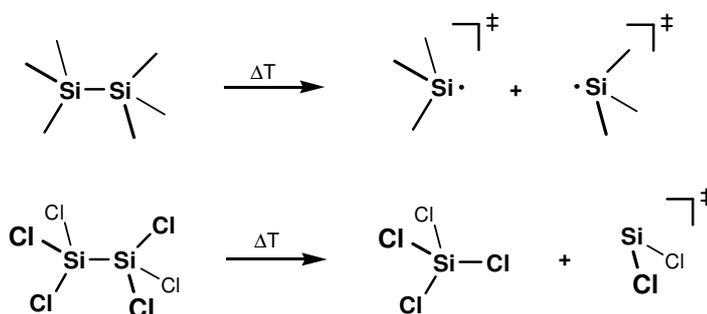
Anhand der aufgeführten Beispiele konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften und die Reaktivität der hyperkoordinierten Siliciumverbindungen sich dermaßen ändern, dass Folgechemie erleichtert oder erst ermöglicht wird. Diese Neuverteilung der Elektronendichte kann auch ein Grund für die Zersetzung von Disilanen sein. Auf diesen Aspekt soll unter anderem im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

## 2.2 Zersetzungsreaktionen von Disilanen

Eine Silicium–Silicium-Einfachbindung ist in der Chemie reaktiver Zwischenstufen der Metallzentren ein gängig auftretendes Strukturmerkmal. Durch Hypersilyl-Substituenten, in denen ein Siliciumatom an drei Trimethylsilyl-Gruppen gebunden ist, können ungewöhnliche Oxidationsstufen von Metallatomen stabilisiert werden.<sup>86,87,88</sup> In der metallorganischen Chemie ist die Bedeutung und das Interesse des Liganden daher stark gewachsen, Folgechemie ist an diesem Substituenten allerdings nur schwer möglich und zumeist nicht gewollt.<sup>89,90,91</sup>

Hexamethyldisilan oder perhalogenierte Disilane weisen dagegen eine deutlich empfindlichere Si–Si-Einfachbindung auf. Durch die elektronegativen Halogensubstituenten wird zum Beispiel das Siliciumatom stark positiv polarisiert. Die abgezogene Elektronendichte aus der Si–Si-Einfachbindung führt zu einer Destabilisierung gegenüber Basen oder erhöhter Temperatur. Basenkatalysierten Zersetzungsreaktionen wurden schon früh entdeckt und decken sich mit den Ergebnissen der Desoxy-silylierungsreaktionen aus Abschnitt A 2.1. So reagiert Hexachlordisilan mit geringen Mengen Pyridin in Anwesenheit von Chlorwasserstoff zu den Zersetzungsprodukten Tetrachlorsilan, Trichlorsilan und Wasserstoff.<sup>92</sup> Der Stickstoffdonor stabilisiert per Hyperkonjugation das Intermediat der Spaltungsreaktion.<sup>93</sup>

Weiter wurden Zersetzungsreaktionen durch Pyrolyse beobachtet, die auf zwei Wegen stattgefunden haben. Auf der einen Seite wurde eine homolytische Spaltung unter Bildung von Silylradikalen, wie z. B. für Hexamethyldisilan, beobachtet. Auf der anderen Seite konnte eine 1,2-Halogen-Verschiebung von Silicium zu Silicium unter Bildung eines Tetrahalogensilans und eines Silylens festgestellt werden. Dieser Reaktionsweg der heterolytischen Zersetzung tritt beispielsweise für die Spaltungsreaktion von Pentamethylchlordisilan auf. Die Bildung der jeweiligen Zersetzungsprodukte ist indirekt über die theoretische Rückreaktion des Tetrahalogensilans und des Silylens zum Disilan bestimmbar. Da die Aktivierungsenergie für die Insertion eines Silylens in eine Si–H- oder Si–X-Bindung recht niedrig, in eine Si–C-Bindung aber hoch ist, wird für den letzten Fall die heterolytische Spaltung bevorzugt (**Abb. A.25**).<sup>94,95</sup>



**Abb. A.25:** Thermisch induzierte Spaltung von Hexamethyldisilan und Hexachlordisilan. Für das Hexamethyldisilan wird eine homolytische Zersetzung unter Radikalbildung beobachtet, für Hexachlordisilan werden die Produkte einer heterolytischen Spaltung mit einem 1,2-Chlor-Shift festgestellt.<sup>95,96</sup>

Wird Hexachlordisilan zum Beispiel auf über 200 °C in Anwesenheit von elementarem Kupfer erwärmt, zerfällt es in  $\text{SiCl}_4$  und das Silylen  $\text{SiCl}_2$ , welches unmittelbar zu diversen Tri-, Tetra- und

Polysilanen weiter reagiert (**Abb. A.25**).<sup>96</sup> Als Produkt der Gasphasenzersetzungsreaktion von Hexachlordisilan mit elementarem Iod konnte der Mechanismus anhand des abgefangenen Produktes  $\text{SiCl}_2\text{I}$  nachgewiesen werden. Das Produkt einer homolytischen Spaltung unter Ausbildung von  $\text{SiCl}_3\text{I}$  konnte dagegen nicht detektiert werden. In Abwesenheit von Iod wurde ein fester Stoff erhalten, der nicht weiter analysiert werden konnte, aber eine unkontrollierte Polymerisation des Silylens vermuten lässt.<sup>97</sup> Für die Umsetzung von Hexamethyldisilan mit elementarem Iod konnte das homolytische Zersetzungsprodukt  $\text{Me}_3\text{SiI}$  erhalten werden.<sup>98</sup>

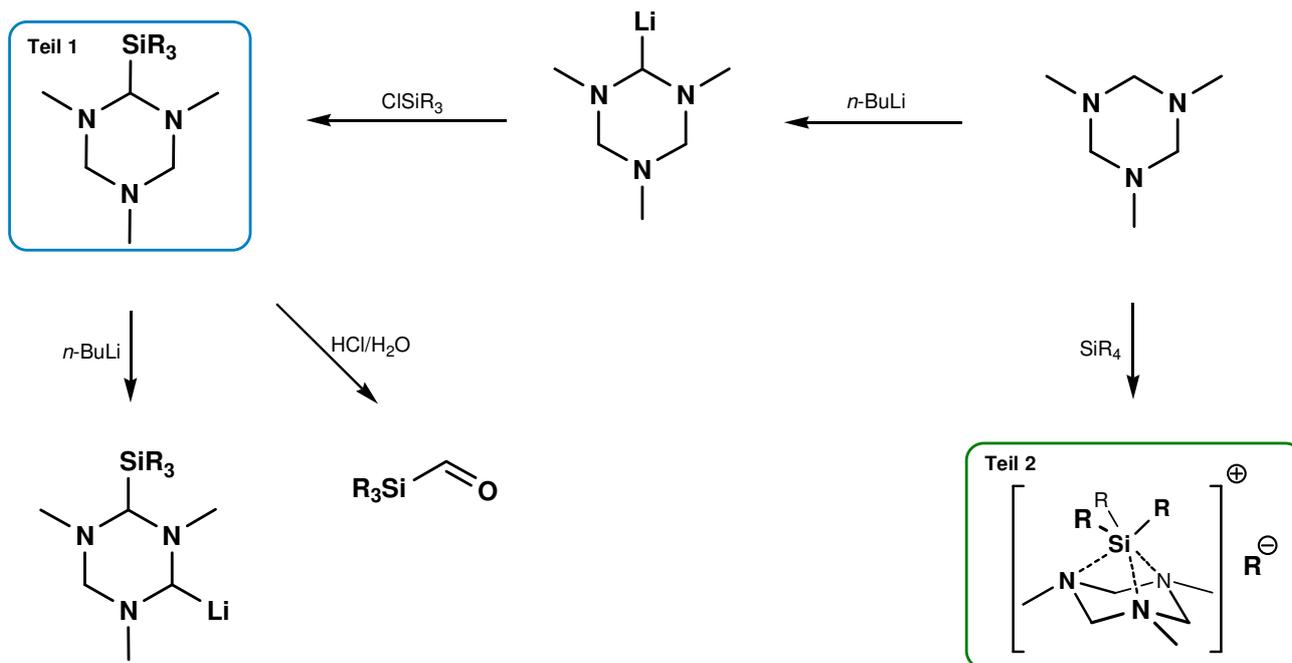
Aufgrund erhöhter Instabilität gegenüber thermischer Energie und gegenüber Elektronendonorenverbindungen gibt es nur wenige perhalogenierte Disilan-Derivate. Eine Umsetzung von lithiiertem Edukt 2,6-Dimesitylbenzol mit Hexachlordisilan konnte allerdings von P. P. POWER *et al.* erfolgreich durchgeführt werden (**Abb. A.26**).<sup>99</sup> Ebenfalls gelang es der Arbeitsgruppe um P. JUTZI eine stabile Pentachlordisilyl-Verbindung darzustellen, welche bei der Umsetzung von lithiiertem Cyclopentadienyl-Derivaten mit Hexachlordisilan erhalten wurde. Die dabei entstandenen Disilane wurden als Vorstufe zur Darstellung von dünnen Siliciumschichten mittels MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, metallorganische Gasphasenabscheidung) verwendet.<sup>100</sup>



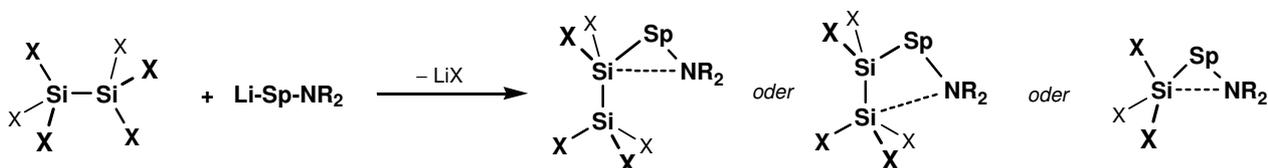
**Abb. A.26:** Stabile Pentachlordisilane, die über die Darstellung von lithiierten Systemen und Hexachlordisilan unter Abspaltung von Lithiumchlorid dargestellt werden konnten.<sup>99,100</sup>

## B AUFGABENSTELLUNG

In einem 1,3,5-substituierten Cyclohexan orientieren sich alle drei Substituenten bevorzugt in äquatorialer Position, da in axialer Stellung sterische Abstoßungseffekte wirken. Dagegen wird in der Verbindung 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) in flüssiger Phase eine Konformation mit einer axial orientierten Methylgruppe gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Reaktivität von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan und dessen metallierter Form gegenüber Halogen- und Alkoxysilanen untersucht werden, um auch in der festen Phase einen Aufschluss der Ringkonformation erhalten zu können. Dabei soll zum einen ein Schwerpunkt in der Synthese und Strukturchemie der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silane liegen, aber auch das Verhalten der Verbindungen in Metallierungs- und Hydrolysereaktionen gegenüber Lithiumorganyle und wässrigem Chlorwasserstoff untersucht werden. Ziele sind hier die Regioselektivität von Lithiierungsreaktionen zu erkunden, bzw. Zugänge zu Formylsilanen zu schaffen. Zum anderen sollte die Reaktivität von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC) gegenüber Halogensilanen getestet werden, wobei ein  $\eta^3$ -koordinierter Komplex erwartet wird (**Abb. B.1**). Ein weiteres Aufgabengebiet soll die Untersuchung von halogensubstituierten Disilanen mit Stickstoffdonorverbindungen darstellen. Ziel ist es Verbindungen mit intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu synthetisieren (**Abb. B.2**).



**Abb. B.1:** Die in dieser Arbeit geplanten Synthesewege zu TMTAC-substituierten Silan-Derivaten. Nach Lithiierung von TMTAC (*Mitte oben*) soll mit Chlor- oder Alkoxysilanen eine kovalente Si-C-Bindungsknüpfung erreicht werden (*Teil 1*). Die Reaktivität dieser Silane soll gegenüber  $n$ -Butyllithium und Chlorwasserstoffsäure getestet werden. Freies, ungebundenes TMTAC dagegen soll mit Halogensilanen umgesetzt werden, wobei  $\eta^3$ -koordinierende Komplexe die Zielverbindungen darstellen sollen (*Teil 2*).



**Abb. B.2:** Verschiedene lithiierte Edukte sollen mit homogen substituierten Disilanen umgesetzt werden und auf intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen untersucht werden. Ebenfalls soll die Stabilität der Silicium-Silicium-Einfachbindung in Umgebung von Stickstoffdonorverbindungen erörtert werden (Sp = Spacer).

# C EIGENE ERGEBNISSE

Im folgenden Teil sollen die wissenschaftlichen Ergebnisse vorgestellt werden, die im Verlauf der Dissertation erhalten werden konnten. Der Schwerpunkt liegt auf der Synthese, Strukturchemie und Reaktivität der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silane, deren Darstellung über Lithiierung von TMTAC und anschließender Salzeliminierung mit einem Chlor- oder Alkoxysilan erfolgt ist (Kapitel C 1). Diese Ergebnisse werden durch quantenchemische Berechnungen erweitert, deren Resultate in Kapitel C 2 vorgestellt werden. Die Reaktivität der dargestellten Verbindungen wurden gegenüber Lithiumorganylen und sauren, wässrigen Bedingungen untersucht (Kapitel C 3). Auch die Wechselwirkung von nichtmetalliertem TMTAC mit Halogensilanen wird beschrieben. Daher kann es zur Ausbildung ionischer, teils hyperkoordinierter Siliciumverbindungen kommen (Kapitel C 4).

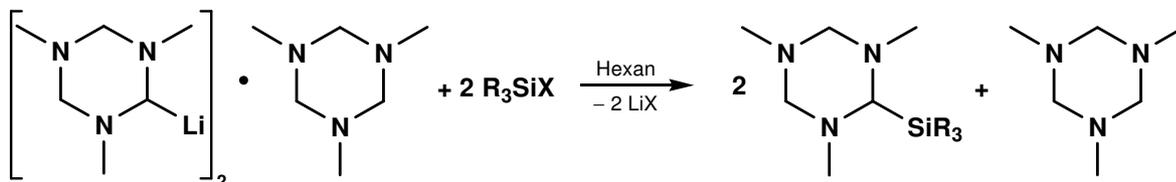
Des Weiteren werden Zersetzungsreaktionen von homogen substituierten Disilanen in Anwesenheit von Stickstoffdonorverbindungen vorgestellt (Kapitel C 5). Abschließend wird in einem Exkurs auf die Strukturchemie der perfluorierten Pyridine eingegangen (Kapitel C 6).

In jedem Kapitel werden die Reaktionsbedingungen vorgestellt, die Analytik beschrieben, die Ergebnisse im chemischen Kontext gedeutet und, falls vorhanden, die röntgenographisch erhaltenen Kristallstrukturen diskutiert.

## 1 Strukturchemie von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen

Der Schwerpunkt der Dissertation lag darin, die strukturchemischen Aspekte von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohexyl)silanen aufzuklären. Hierfür wurde das Addukt des lithiierten TMTAC (**2**) mit einem Halogen- oder Alkoxysilan umgesetzt, was mittels nachfolgender Salzeliminierung eine Silicium-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung zur Folge hat. Es sollte überprüft werden, in wie fern die Siliciumsubstituenten Einfluss auf die räumliche Struktur und die Konformation des TMTAC-Rings

haben. Die Reaktionen wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem aliphatischen Lösungsmittel, üblicherweise Hexan, durchgeführt, anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, um abschließend das entstandene Lithiumsalz von den gelösten Stoffen abzutrennen. Durch Kondensation oder Destillation waren die nicht verbrauchten, flüchtigen Edukte und Lösungsmittel von dem Produkt abtrennbar. Je nach Siliciumsubstituent wurden die Produkte als Feststoffe oder Flüssigkeiten erhalten (**Abb. C.1**).

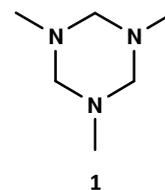


**Abb. C.1:** Reaktionsschema zur Darstellung von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen unter Bildung eines Lithiumsalzes (u. a.  $X = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{Cl}$ ;  $R = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ).

Zum besseren Vergleich der Strukturchemie der kovalent gebundenen Silane wurde darüber hinaus die Struktur des TMTAC (**1**) in der festen Phase bestimmt.

### 1.1 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan – TMTAC (**1**)

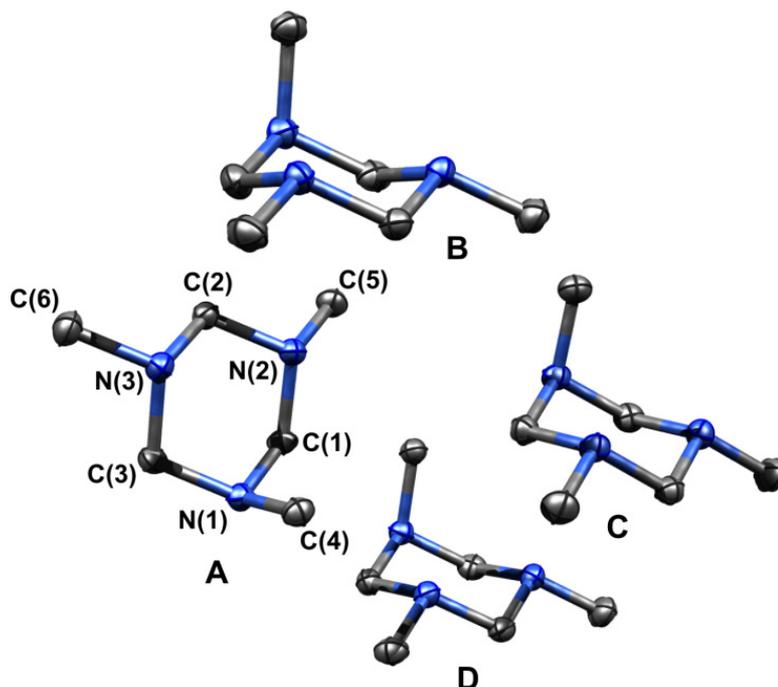
Die Struktur des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexans (TMTAC, **1**) ist für einen gesättigten Sechsring eine ungewöhnliche. Wie bereits in der Einleitung diskutiert wurde, zeigen NMR-spektroskopische Methoden, dass TMTAC zwar in der energetisch günstigen Sesselkonformation vorliegt, die Methylgruppen an den Stickstoffatomen aber nicht alle in der erwarteten äquatorialen Position ausgerichtet sind, sondern eine *ae*e-Konformation aufweisen (vgl. Kapitel A 1.1).<sup>13,14</sup> Die Ursache ist in der elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zu suchen. In der *eee*-Konformation sind alle freien Elektronenpaare axial ausgerichtet, womit die elektrostatischen Abstoßungseffekte ihr Maximum erreichen (vgl. Abschnitt A 1.1, S. 2).



Mit Hilfe des Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahrens<sup>101,102</sup> konnte in einer abgeschmolzenen Glaskapillare zum ersten Mal ein Einkristall des ungebundenen TMTAC gezüchtet werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war.

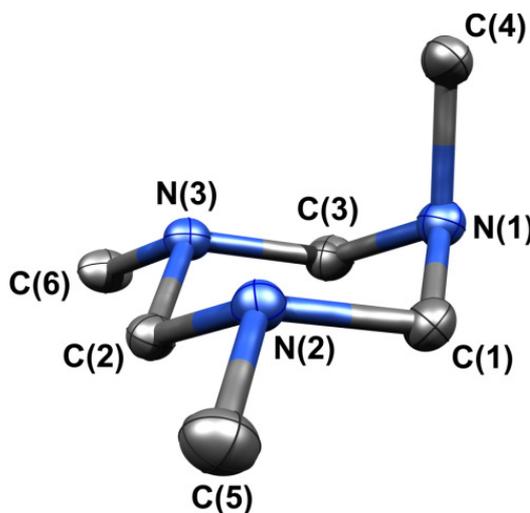
#### **Kristallstruktur:**

TMTAC (**1**) kristallisiert im monoklinen System mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle TMTAC, von denen drei nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind (B, C, D;  $3,2^{\circ}$  bis  $7,7^{\circ}$  Neigungswinkel) und eines, was mit durchschnittlich  $65,2^{\circ}$  zu den ersteren angeordnet ist (A) (**Abb. C.2**).



**Abb. C.2:** Kristallstruktur von TMTAC. Die Abbildung zeigt die asymmetrische Einheit mit vier TMTAC-Molekülen. Ring B, C und D sind annähernd parallel ausgerichtet, hingegen ist Einheit A mit ca. 65° zu diesen verdreht. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In allen vier unabhängigen Molekülen ist eine stickstoffgebundene Methylgruppe in axialer Position und zwei äquatorial ausgerichtet. Somit liegt auch in fester Phase TMTAC in einer *ae*-Konfiguration vor, wie es schon in der flüssigen Phase nachgewiesen werden konnte.<sup>14</sup> Packungseffekte oder Dipol-Dipol-Anziehungskräfte sorgen somit beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase für keinen Konformationswechsel im TMTAC-Ring.



**Abb. C.3:** Festkörperstruktur von TMTAC (1). Die Methylgruppe am N(1) steht dabei in der für gesättigte Sechsringe ungewöhnlichen axialen Position.

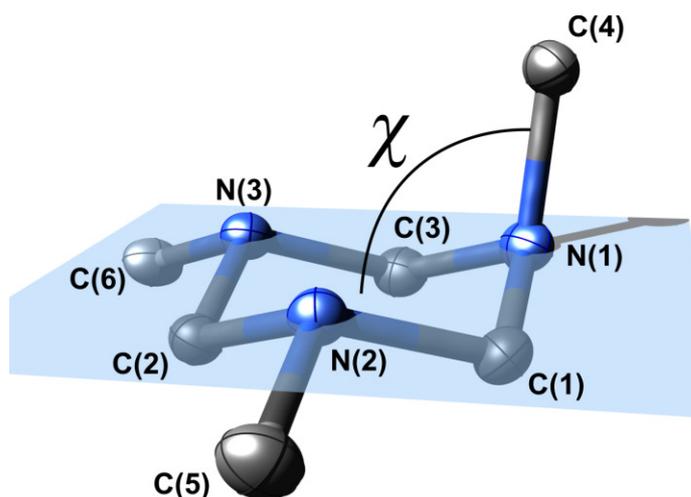
Die vier kristallographisch unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur marginal, weswegen ausschließlich am Beispiel von Ring A die Bindungslängen und Winkel diskutiert werden sollen. In

jedem Molekül weisen die Stickstoffatome eine pseudo-tetraedrische Grundstruktur auf, bzw. ist das Strukturmotiv unter Nichtberücksichtigung der freien Elektronenpaare als trigonal-pyramidal zu bezeichnen.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von TMTAC (1).

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
N(1) – C(1)	1,454(2)	C(1) – N(1) – C(3)	109,0(1)
N(1) – C(3)	1,452(2)	C(1) – N(1) – C(4)	112,5(1)
N(1) – C(4)	1,465(2)	N(1) – C(1) – N(2)	111,7(1)
N(2) – C(1)	1,475(2)	C(1) – N(2) – C(2)	109,0(1)
N(2) – C(2)	1,457(2)	C(1) – N(2) – C(5)	110,5(1)
N(2) – C(5)	1,456(2)	C(2) – N(3) – C(3)	109,0(1)
N(3) – C(2)	1,455(2)	C(2) – N(3) – C(6)	110,4(1)
N(3) – C(3)	1,475(2)	$\chi$ [C(4) <sub>ax.</sub> ]	98,1
N(3) – C(6)	1,457(2)	$\chi$ [C(5) <sub>eq.</sub> ]	-19,4

Die N(3)–C(2)- und N(2)–C(2)-Bindungslängen von 1,455(2) bzw. 1,457(2) Å sind etwas kürzer als die Bindungslängen von N(3)–C(3) und N(2)–C(1) mit 1,475(2) Å. Die axial ausgerichtete C(4)-Methylgruppe am N(1)-Stickstoffatom bewirkt eine Bindungsverlängerung der N(3)–C(3) und N(2)–C(1)-Bindungen (**Tabelle 1**). Auch die Atomabstände zwischen den Stickstoff- und den exocyclischen Kohlenstoffatomen der Methylgruppen unterscheiden sich nur minimal zueinander mit 1,456(2) Å für die N(2)–C(5) bzw. 1,457(2) Å für die N(3)–C(6)-Bindung. Einzig die axial positionierte Methylgruppe zeigt einen etwas längeren C–N-Abstand von 1,465(2) Å.



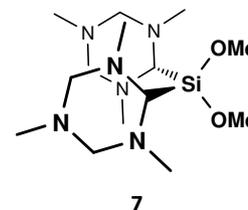
**Abb. C.4:** Als  $\chi$ -Winkel soll der Innenwinkel zwischen der Ebene, die von den drei Stickstoffatomen aufgespannt wird und der Geraden, die durch die N–C-Bindung definiert wird, bezeichnet werden. Der  $\chi$ -Winkel für die axial ausgerichtete Methylgruppe beträgt im TMTAC (1) durchschnittlich 97,4°.

Die Ringinnenwinkel an den Stickstoffatomen haben einen durchschnittlichen Wert von  $108,9^\circ$ . Die Außenwinkel sind dagegen mit Werten zwischen  $110,1(1)^\circ$  bis  $112,5(1)^\circ$  leicht gestreckt. Ebenso sind die Ringinnenwinkel an den Kohlenstoffatomen zum Beispiel für den Bereich N(1)–C(1)–N(2) mit  $111,8(1)^\circ$  ein wenig größer als für den idealen Tetraederwinkel erwartet worden wäre. Die größte Abweichung vom idealen Winkel findet sich im C(1)–N(1)–C(4)-Winkel mit  $112,6(1)^\circ$ .

Die C(4)-Methylgruppe steht, wie bereits erwähnt, als einzige Methylgruppe in axialer Position. Mit  $98,1^\circ$  weicht die C(4)–N(1)-Achse von der Innenseite der N(1)–N(2)–N(3)-Ebene ab, was im Folgenden als  $\chi$ -Winkel bezeichnet werden soll (**Abb. C.4**). Durch die Streckung des Winkels, die vermutlich durch die Abstoßung der C(4)-Methylgruppe zu den beiden freien Elektronenpaaren der N-Atome hervorgerufen wird, neigt die Methylgruppe leicht aus dem Ring heraus. Die  $\chi$ -Winkel der C(5)-Methylgruppe als Beispiel für eine äquatorial ausgerichtete Methylgruppe liegt mit  $-19,4^\circ$  unterhalb der Stickstoffebene.

## 1.2 Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethoxysilan (7)

Das lithiierte TMTAC (**2**), welches aus zwei lithiierten TMTAC-Ringen und einem verbrückenden Donor-TMTAC besteht, fungiert hier als Edukt. Bei Zugabe von Tetramethoxysilan zu **2** im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins kam es zur Bildung von Lithiummethanolat, welches in der Reaktionsführung per Filtration abgetrennt wurde. Die Lösung aus Hexan und Produkt wurde im Kühlschrank aufbewahrt, um nach einem Tag einen auskristallisierten Feststoff vorzufinden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Strukturanalyse ergab überraschenderweise nicht das erwartete (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethoxysilan (**8**), sondern die disubstituierte Verbindung **7**. Die räumliche Nähe der lithiierten TMTAC-Einheiten im [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CHLi]<sub>2</sub>-TMTAC-Addukt (**2**) führt vermutlich zur Präkoordination von zwei Carbanion-Kohlenstoffatomen an das Siliciumatom, was anschließend die Bildung von Verbindung **7** erklärt.



Das erhaltene kristalline Produkt (**7**) konnte per NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse identifiziert werden.

### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Freies TMTAC zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett für die Methylgruppen und ein verbreitertes Signal für die Methylenprotonen. Dagegen spalten die Resonanzen der Ringprotonen in gebundener Form wie in **7** in zwei Dubletts und zwei Singuletts auf. Die endocyclischen Methyleinheiten führen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu zwei Dubletts bei 3.71 und 3.29 ppm mit einer geminalen Kopplung von 10.5 Hz. In diesem Bereich wird auch das Singulett für das Methinproton bei 3.54 ppm detektiert. Die Signale für die N-Methylgruppen treten als Singuletts bei 2.92 und 1.86 ppm auf. Das Singulett der Protonen der Silicium-Methoxygruppen ist mit 3.72 ppm tieffeldverschoben.

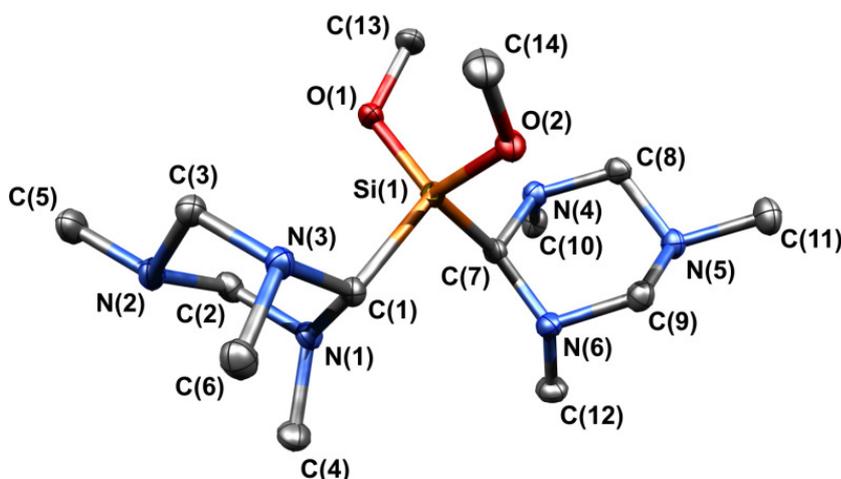
Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden für Verbindung **7** fünf Signale detektiert, wovon zwei auf den Ring zurückzuführen sind: 77.5 (NCH<sub>2</sub>N) und 72.8 (SiCH) ppm. Die an den Stickstoffatomen gebunde-

nen Methylgruppen ergeben Resonanzen bei 46.0 und 39.9 ppm, während die Methoxygruppen mit 51.1 ppm ein stärker tieffeldverschobenes Signal verursachen.

Die chemische Verschiebung für das Siliciumatom liegt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $-28.8$  ppm, was eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  darstellt ( $-79.5$  ppm). Zu erklären ist dieser Befund mit der Substitution der Methoxygruppe gegen den Heterocyclus, was ein Austausch von elektronenziehenden Resten gegen einen elektropositiveren Rest bedeutet.

#### Kristallstruktur:

Kristalle von Verbindung **7** wurden aus einer Hexanlösung bei  $4$  °C erhalten. Die Struktur von **7** konnte deshalb mittels Röntgenbeugung bestimmt werden. Das Silan **7** kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.



**Abb. C.5:** Kristallstruktur von Verbindung **7** bestehend aus zwei TMTAC-Ringen, deren *N*-gebundenen Methylgruppen in der ungewöhnlichen *aae*-Konformation vorliegen.

Außer dem  $\text{C}(1)\text{--Si}(1)\text{--C}(7)$ -Winkel, der mit  $105,0^\circ$  etwas gestaucht ist, besitzt das tetraedrisch koordinierte Siliciumatom zu den benachbarten Atomen nahezu ideale  $109,5^\circ$ -Winkel, wie z. B. beim  $\text{O}(1)\text{--Si}(1)\text{--O}(2)$ -Winkel mit  $110,0(1)^\circ$ . Die Bindungslängen zwischen  $\text{Si}(1)$  und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen liegen durchschnittlich bei  $1,64$  Å, was einen leicht verlängerten Wert für einen  $\text{Si}\text{--O}$ -Atomabstand darstellt [Bsp.:  $\text{Si}(i\text{-OPr})_4$ :  $1,615(1)^{103}$ , $^{104}$ ]. Ebenfalls sind die Silicium–Kohlenstoff-Bindungslängen im üblichen Rahmen und mit durchschnittlich  $1,89$  Å nur marginal kürzer, als sie in Tetracyclohexylsilan mit Werten zwischen  $1,909(5)$  und  $1,914(5)$  Å gefunden wurden. $^{105}$

In Verbindung **7** zeigen die Ringsubstituenten unüblicherweise zwei Methylgruppen in der axialen Position (*aae*-Konformation) auf. Scheinbar bewirkt eines der zwei freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom eine Abstoßung gegenüber den  $\alpha$ -positionierten *N*-Methylgruppen des Ringes, was zu einer Verdrängung einer zweiten Methylgruppe in die axiale Position führt.

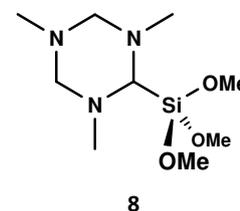
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **7**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – O(1)	1,641(1)	O(1) – Si(1) – O(2)	110,0(1)
Si(1) – C(1)	1,893(2)	C(7) – Si(1) – C(1)	105,0(1)
N(1) – C(1)	1,476(2)	Si(1) – C(1) – N(1)	110,8(1)
N(1) – C(4)	1,468(2)	N(1) – C(1) – N(3)	116,3(1)
N(2) – C(5)	1,460(2)	$\chi$ [C(4) <sub>ax</sub> ]	104,8
N(3) – C(1)	1,480(2)	$\chi$ [C(6) <sub>ax</sub> ]	108,7
		$\chi$ [C(5) <sub>eq</sub> ]	-19,0

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass durch die zwei axial positionierten Methylgruppen geringfügige Ringspannungen aufgebaut werden. Besonders machen sich die Winkelveränderungen zu den Stickstoffatomen bemerkbar, da z. B. der C(1)–N(1)–C(4)-Winkel von Verbindung **1** mit 112,5(1) in Verbindung **7** auf 115,7(2)° erhöht wird. Die Methylgruppen bilden zudem nicht ideale rechtwinklig axiale Positionen, sondern sind mit einem  $\chi$ -Winkel von 104,8 bis 108,7° zum Ringäußeren hin ausgerichtet. Im Vergleich zum ungebundenen TMTAC (**1**) bedeutet dies eine Abweichung von mehr als 10°.

### 1.3 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)trimethoxysilan (**8**)

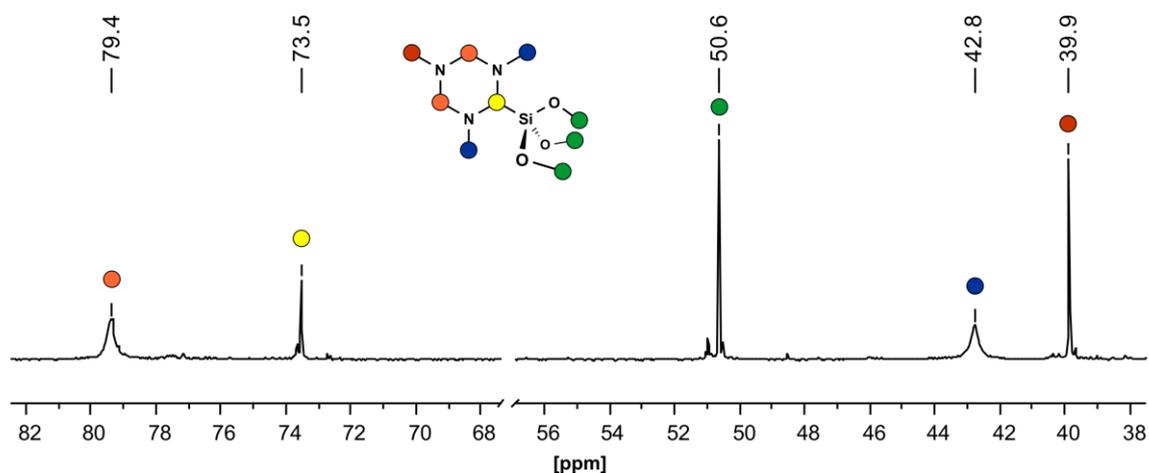
Die Darstellung von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-trimethoxysilan (**8**) erfolgt über die Umsetzung von Tetramethoxysilan mit lithiiertem TMTAC (**2**). Für eine erfolgreiche Synthese werden die Edukte bei -78 °C unter Rühren langsam zusammengegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei muss das Tetramethoxysilan in einem großen Überschuss eingesetzt werden, da sonst das Addukt [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CHLi]<sub>2</sub>·TMTAC (**2**) eine zweifache Substitution am Silicium bewirkt. Die räumliche Nähe von zwei lithiierten TMTAC-Ringen in Verbindung **2** sorgt bei zu geringer Verdünnung für die Abspaltung von zwei Methoxygruppen und somit für die Bildung von **7**.



#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Mittels NMR-Spektroskopie konnte die Verbindung **8** eindeutig charakterisiert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergeben die Ringmethylenheiten zwei Dubletts bei 3.55 und 2.89 ppm. Die Resonanz des Protons am Methinkohlenstoffatom ist in deuteriertem Benzol als Singulett mit 3.17 ppm verschoben. Die chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppen betragen 2.68 und 1.83 ppm, wobei erstgenannter Wert der Gruppe an der 2- bzw. 6-Position und der zweite an der 4-Position des Ringes zugeordnet werden kann. Die Methoxygruppen bilden ein stark tieffeldverschobenes Singulett bei 3.51 ppm. Alle Integralverhältnisse und die Summe der Integrale stimmen mit der Protonenanzahl im Molekül überein.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich Resonanzen für die Methyleinheiten bei 79.4 und 73.5 ppm, während die Signale der C-Atome der *N*-Methylgruppen auf die Werte 42.8 (2-NMe) und 39.9 ppm (4-NMe) verschoben sind. Die chemische Verschiebung der Methoxyeinheiten liegt bei 50.6 ppm. In **Abb. C.6** wird gezeigt, dass die endocyclischen Methylenkohlenstoffatome und die in 2-Position substituierten *N*-Methylgruppen als verbreiterte Signale detektiert werden. Wie aus der Festkörperstruktur von Verbindung **1** und **7** bekannt, können die *N*-Methylgruppen sowohl in axialer als auch äquatorialer Position ausgerichtet sein (*aee*-Konformation). Obwohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Protonen der exocyclischen, in 2-Position befindlichen Methylgruppen in axiale und äquatoriale Positionen nicht direkt beobachtet wird, kann sie durch ein leicht verbreitertes Signal aber erahnt werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dagegen wird durch die verbreiterten Signale der Methylgruppen in 2-Position und der Kohlenstoffatome der Methylenbrücken ein häufiger Konformationswechsel bei Raumtemperatur indirekt kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen. Durch den relativ schnellen Austausch in axiale und äquatoriale Position werden die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verbreitert.

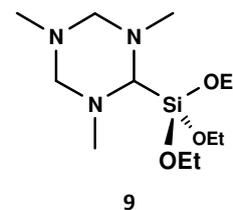


**Abb. C.6:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OMe})_3$  (**8**), als typisches Beispiel für (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silane. In dem Spektrum werden verbreiterte Signale für die endocyclischen Methylenkohlenstoffatome (*orange*) und exocyclischen, in 2-Position substituierten *N*-Methylgruppen (*violett*) beobachtet, die durch erhöhte Fluktuation des Heterocyclus durch Stickstoffinversion und Ring-Flip verursacht werden.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemische Verschiebung beträgt  $-55.5$  ppm, was als typischer Wert für ein sauerstoffsubstituiertes, vierfach gebundenes Silan bekannt ist. So ist die chemische Verschiebung des Tetramethoxysilans bei  $-79.5$  ppm wegen der elektronegativen Sauerstoffsubstituenten noch deutlich stärker hochfeldverschoben als im Produkt.<sup>106</sup> Eine weitere Verschiebung zu tiefem Feld kann durch einen zweiten Austausch einer Methoxygruppe gegen einen elektropositiven Rest erzielt werden und wurde auch so in Verbindung **7** beobachtet ( $-28.8$  ppm).

### 1.4 (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethoxysilan (**9**)

Für die Darstellung des (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethoxysilans (**9**) wurde Tetraethoxysilan mit lithiiertem TMTAC (**2**) umgesetzt. Bei Trockeneistemperatur wurde dazu das Tetraethoxysilan mit einer Suspension aus lithiiertem TMTAC (**2**) langsam versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Der gebildete Feststoff Li(OEt) wurde per Filtration von der Reaktionslösung getrennt und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vakuum entfernt, wobei die schwerflüchtige Verbindung **9** als leicht gelbe Flüssigkeit zurückblieb. Eine weitere Aufreinigung durch Destillation glückte nicht, da es zur Zersetzung des Produktes bei ca. 180 °C kam. NMR-spektroskopisch wurden allerdings keine Verunreinigungen durch Edukte oder Lösungsmittel gefunden, die dieses hätten nötig werden lassen. Somit ist **9** eine Verbindung, in der die freie TMTAC-Einheit aus dem Edukt auf leichte Art abstrahiert werden konnte. Die Synthesemethode stellt also eine neue Möglichkeit dar, ein (2,4,6-Triazacyclohex-1-yl)silan darzustellen, in dem das freie, ungebundene TMTAC der lithiierten Einheit (**2**) ohne destillative Aufreinigung abgetrennt werden konnte, welche für [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiEt<sub>3</sub> (**13**) notwendig gewesen ist, jedoch für das Trimethylsilan-Derivat wegen zu ähnlicher Siedepunkte nicht möglich war.<sup>26</sup>



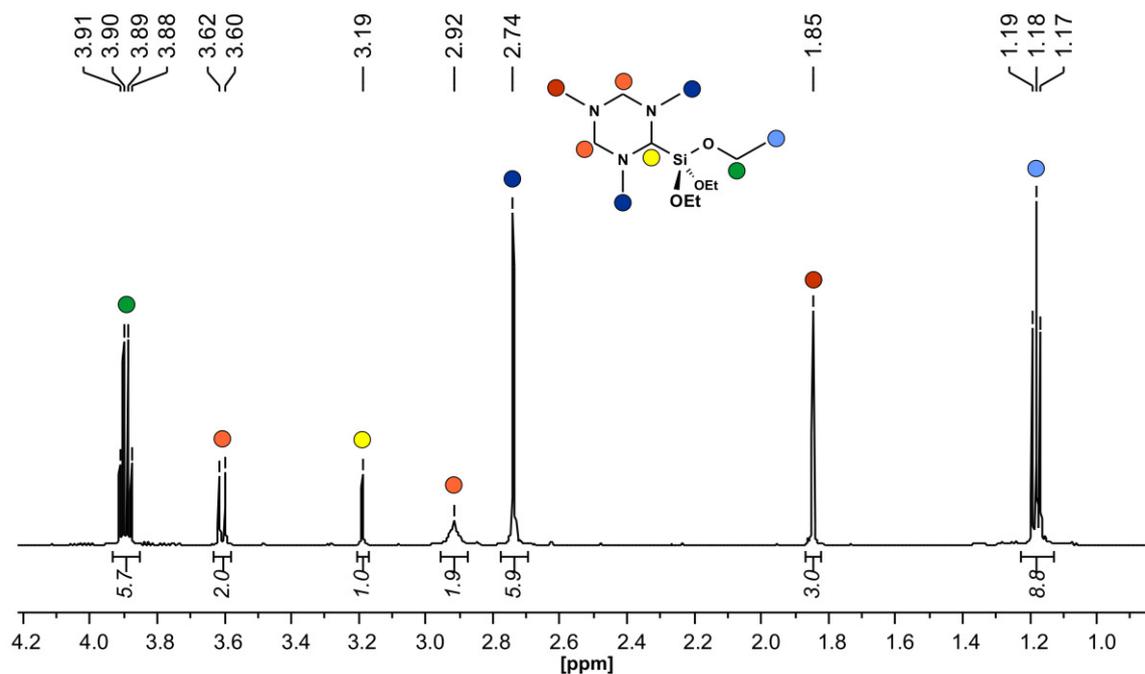
Verbindung **9** konnte NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Per Zonenschmelzkristallisation<sup>101,102</sup> konnte zudem in einer Glaskapillare bei -45 °C ein Einkristall gezüchtet und dieser in einem Röntgenbeugungsexperiment vermessen werden.

#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können die Signale des TMTAC-Substituenten und der Ethoxygruppen eindeutig zugeordnet werden. Die Resonanzen der Ethoxyeinheiten spalten wie üblich in ein Quartett bei 3.89 ppm und ein Triplett bei 1.18 ppm auf. Der sechsgliedrige Heterocyclus weist drei verschiedene Ringprotonen bestehend aus äquatorialer und axialer Position befindlichen Methylen-einheiten und dem Methinproton auf. Die Signale für die Ringprotonen finden sich bei 3.61 und 2.92 ppm für die NCH<sub>2</sub>N-Gruppen, sowie als ein Singulett bei 3.22 ppm für das SiCH-Proton. Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen ergeben zwei Singulettts bei 2.74 und 1.84 ppm (**Abb. C.7**).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Signale der NCH<sub>2</sub>N-Kohlenstoffatome als breites Signal bei 79.6 ppm detektiert. Das Methinproton tritt als ein scharfes Singulett bei 73.9 ppm auf, während die Resonanzen der Methylgruppen eine chemische Verschiebung von 42.8 (2-NMe) und 39.9 ppm (4-NMe) haben. Die Signale der Ethoxyeinheiten sind im Vergleich zum Edukt nur marginal chemisch verschoben und werden in deuteriertem Benzol als Singulettts bei 58.9 und 18.5 ppm registriert.

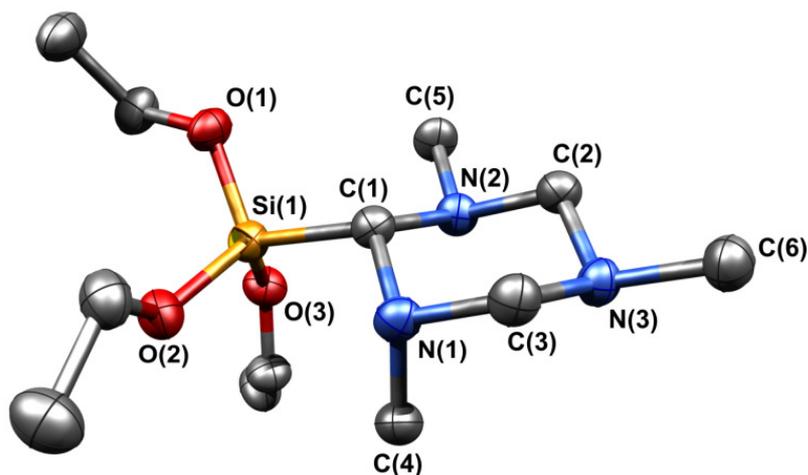
Die chemische Verschiebung der Resonanz von **9** im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum beläuft sich auf -58.8 ppm. Dies ist ein üblicher Bereich für ein quartär substituiertes Siliciumatom mit drei Alkoxygruppen, was bereits für die Trimethoxy-Verbindung **8** beobachtet werden konnte (**8**: -55,5 ppm). Die chemische Verschiebung des Eduktes Si(OEt)<sub>4</sub> dagegen liegt mit -82 ppm stärker im hohen Feld.<sup>106</sup>



**Abb. C.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** als typisches Beispiel für Protonenspektren der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silane.

#### Kristallstruktur:

Verbindung **9**, welche bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, konnte mittels Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup> bei ca.  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Glaskapillare im Stickstoffkältestrom des Diffraktometers kristallisiert und im Anschluss röntgenographisch vermessen werden. Verbindung **9** liegt in der festen Phase in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  vor.



**Abb. C.8:** Kristallstruktur von Verbindung **9**, in der der Ring in der *ae*e-Sesselkonformation vorliegt. Die Ethoxygruppe am O(3) weist eine Fehlordnung auf, die wie die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt wurde.

Die Kohlenstoff-Silicium-Bindung ist mit  $1,879(2)\text{ \AA}$  vergleichbar mit der Bindungslänge im Dimethoxysilan-Derivat **7** [ $1,893(2)\text{ \AA}$ ]. Die Ethoxyeinheiten weisen zum Siliciumatom Winkel zwischen  $106,3(1)$  und  $111,9(1)^\circ$  auf. Das Siliciumatom ist als tetraedrisch koordiniert zu betrachten.

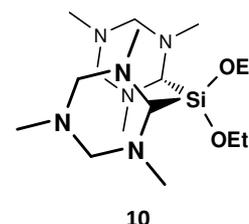
**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)CH]Si(OEt)<sub>3</sub> (**9**).

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – O(1)	1,628(2)	O(1) – Si(1) – O(2)	111,9(1)
Si(1) – C(1)	1,879(2)	O(3) – Si(1) – C(1)	114,7(1)
N(1) – C(1)	1,469(3)	Si(1) – C(1) – N(1)	113,3(2)
N(1) – C(3)	1,441(3)	N(1) – C(1) – N(2)	110,8(2)
N(1) – C(4)	1,458(3)	$\chi$ [C(4) <sub>ax</sub> ]	97,7
N(2) – C(1)	1,482(3)	$\chi$ [C(5) <sub>eq</sub> ]	-18,6
N(2) – C(5)	1,450(3)		

Alle Bindungslängen und Winkel im Molekül stimmen mit den Werten für Verbindung **7** sehr gut überein und sollen hier nicht näher erläutert werden, sondern auf **Tabelle 3** verwiesen werden. Ausgenommen von der Ähnlichkeit der Molekülgeometrien ist die Konformation der *N*-Methylgruppen, die in Verbindung **9** eine *ae*- in Verbindung **7** aber eine *aae*-Struktur aufweisen. Verbindung **9** zeigt dieselbe räumliche Struktur wie es für das ungebundene TMTAC (**1**) bereits gefunden werden konnte und auch die Bindungslängen und -winkel des Heterocyclus sind sehr ähnlich zu diesen. Beispielhaft soll hier der Wert für den  $\chi$ -Winkel der C(4)-Methylgruppe aufgeführt werden, der in Verbindung **9** einen Wert von 97,7° annimmt, in Verbindung **1** die Größe von 98,1° aufweist, im Gegensatz zu [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)CH]<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub> (**7**), in der der Winkel durch die *ae*-Konformation auf 104,8° geweitet ist.

### 1.5 Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethoxysilan (**10**)

Bei der Umsetzung von Tetramethoxysilan mit lithiertem TMTAC (**2**) war das zweifach substituierte Silan **7** das bevorzugte Produkt (s. C 1.2). Es entstand selbst dann als Hauptprodukt, wenn Si(OMe)<sub>4</sub> im leichten Überschuss eingesetzt wurde. Die Umsetzung von Tetraethoxysilan mit Verbindung **2** in äquimolaren Mengen ergab allerdings in hohen Ausbeuten ein einfach substituiertes Produkt. Durch Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse sollte geklärt werden, ob es auch zu einer Zweifachsubstitution am Si(OEt)<sub>4</sub> kommen kann oder ob durch sterische Abstoßung der Ethoxygruppen eine weitere Substitution verhindert wird. Hierzu wurde das lithierte TMTAC (**2**) bei -78 °C in großer Verdünnung zu einer Lösung aus Tetraethoxysilan getropft. Nach dem Aufarbeiten durch Filtration und fraktionierende Kondensation konnte Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethoxysilan (**10**) als Hauptprodukt neben Verbindung **9** als farblose, klare Flüssigkeit erhalten werden, die NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert werden konnte.



**Spektroskopische Charakterisierung:**

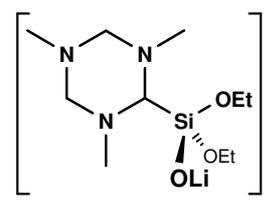
**NMR:** Die chemischen Verschiebungen der Ethoxysignale in Verbindung **10** weisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **9** auf. Das Quartett, welches der Ethoxygruppe zugeordnet werden kann, hat eine Verschiebung von 4.03 ppm und das Triplet eine von 1.23 ppm (**9**: 3.89, 1.18 ppm). Die Signale für die endocyclischen Protonen bilden zwei Dubletts bei 3.74 und 3.28 ppm und ein Singulett für das Methinproton (3.48 ppm). Zwei Singulets werden für die exocyclischen *N*-Methylgruppen gefunden (2.91 und 1.86 ppm), was keine relevanten Verschiebungen im Vergleich zu weiteren Alkoxysilan-Derivaten darstellt (**9**: 2.74, 1.84 ppm). Die Summe der Integrale für die aufgeführte Verbindung stimmt mit der Anzahl der Protonen sehr gut überein.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet sich bei 77.6 ppm ein Signal für die endocyclischen Kohlenstoffatome als verbreiteter Peak und die Resonanz der Methineinheit weist eine chemische Verschiebung von 72.6 ppm auf. Die Signale der *N*-Methylgruppen werden bei 46.5 und 39.9 ppm detektiert und stimmen gut mit den aufgeführten Werten für Verbindung **7** und **9** überein (**9**: 42.8, 39.9 ppm). Zudem können die Ethoxy-Gruppen durch Signale bei 59.3 ( $\text{CH}_2$ ) und 18.8 ppm ( $\text{CH}_3$ ) nachgewiesen werden.

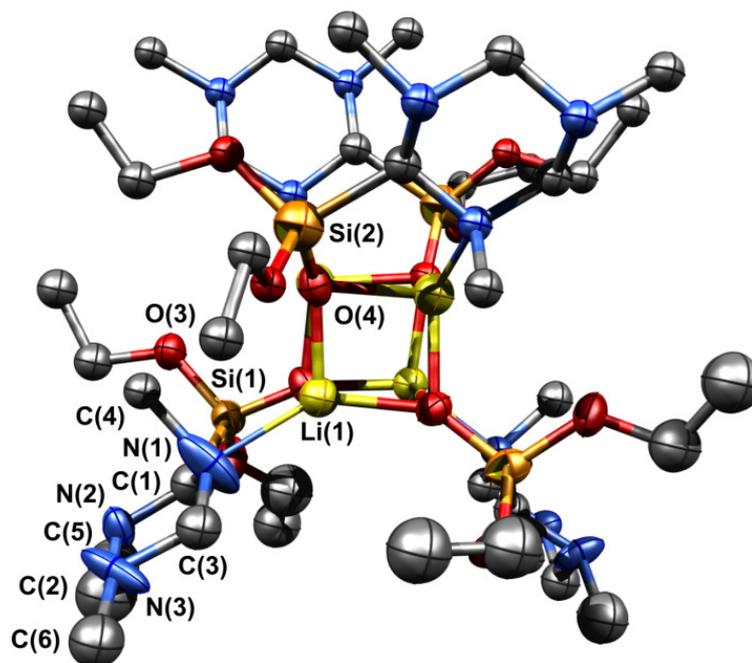
Die chemische Verschiebung des Peaks im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $-39.9$  ppm. Nach jeder Abstraktion einer Ethoxygruppe wird der Wert im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum stetig zu tiefem Feld verschoben. So wird die Resonanz vom Edukt Tetraethoxysilan bei  $-82.0$  ppm erhalten, während im Triethoxysilan-Derivat ein Wert von  $-58.8$  ppm beobachtet wird. Pro Substitution findet eine chemische Verschiebung um ca. 20 ppm in Richtung Tieffeld statt. Im Fall der Methoxyverbindungen  $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ,  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OMe})_3$  (**8**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  (**7**) verändert sich die Verschiebung in dieser Reihenfolge um ca. 25 ppm in Richtung Tieffeld.

### 1.6 Umsetzung von lithiiertem TMTAC mit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ – $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})\}_4$ (**11**)

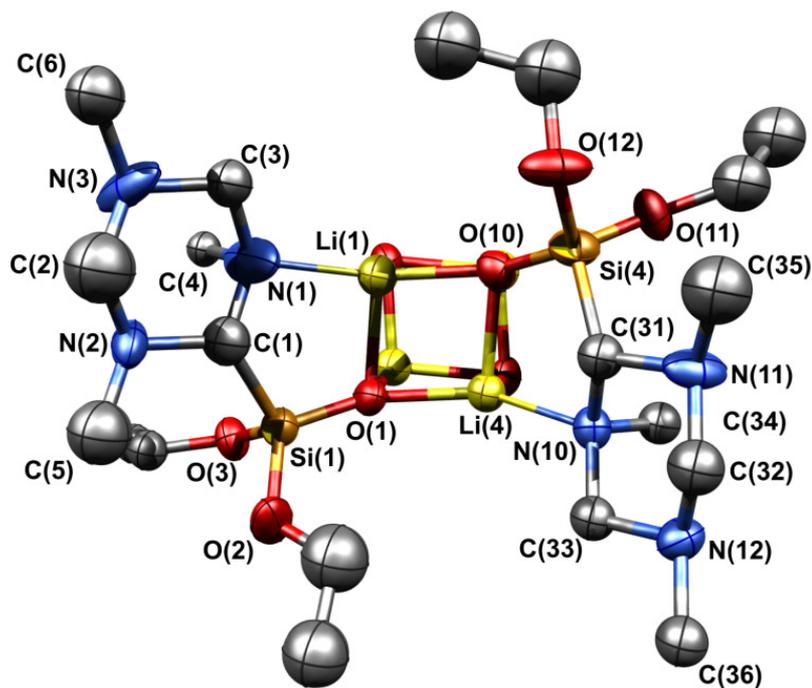
Tetraethoxysilan wurde mit lithiiertem TMTAC (**2**) in einem großen Überschuss eingesetzt, um die Verbindung Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethoxysilan (**10**) darzustellen. Die Darstellung von Verbindung **10** konnte aus einem ersten Ansatz per NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In einem zweiten Ansatz muss eingetragene Feuchtigkeit zu einer Reaktion geführt haben, die die Bildung von Produkt **11** zur Folge gehabt hat. Bei Raumtemperatur konnten aus einer Hexanlösung Kristalle in Spuren erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet gewesen sind.

**11****Kristallstrukturanalyse:**

$\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})\}_4$  (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Wegen der Größe des Tetramers von **11** und einem Molekulargewicht von  $1077,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist die Ausdehnung der Elementarzelle von  $6110,3 \text{ \AA}^3$  ausgesprochen groß.



**Abb. C.9:** Kristallstruktur von Verbindung **11** mit einem  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -Heterocuban im Zentrum des Moleküls. An jedes Sauerstoffatom des Würfels ist ein Siliciumatom gebunden, welches zwei Ethoxygruppen und einen Ring trägt. Ein freies Elektronenpaar jedes Heterocyclus koordiniert an ein Lithiumkation. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



**Abb. C.10:** Detaillierte Darstellung der Kristallstruktur von Verbindung **11**. Im Zentrum befindet sich der  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -Würfel, an dessen Sauerstoffatomen ein Siliciumatom gebunden ist. Ein Stickstoffatom jedes TMTAC-Ringes koordiniert an ein Lithiumatom.

Das Zentrum der Kristallstruktur bildet ein Heterocuban aus je vier Lithium- und Sauerstoffatomen. Jede Sauerstoffecke des  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -Würfels ist über ein Siliciumatom mit dem Molekülfragment  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2\}$  verbunden. Die Bindungslängen im  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -Heterocuban nehmen Werte zwischen 1,932(16) und 2,008(17) Å an. Die Winkel betragen für den O(1)–Li(1)–O(10)- bzw. Li(1)–O(1)–Li(4)-Winkel 96,8(7) bzw. 83,3(7)°. Die Koordinationssphäre der Lithiumatome wird zusätzlich von einer weiteren dativen Bindung durch ein freies Elektronenpaar des Stickstoffsubstituenten koordinativ abgesättigt [N(1)⋯Li(1): 2,142(17) Å].

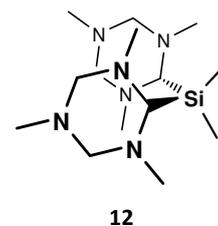
Die Bindungslängen und -winkel des (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Substituenten und der Silicium–Sauerstoff-Bindungen sind mit den zuvor beschriebenen Alkoxysilan-Derivaten, wie Verbindung **9**, gut vergleichbar. Als Beispiel soll die Si(1)–O(2)-Bindungslänge der Ethoxygruppe mit 1,630(7) Å aufgeführt werden [**9**: 1,628(2) Å]. Der Atomabstand zwischen Si(1) und O(1), welches eine Ecke des  $[\text{Li}_4\text{O}_4]$ -Würfels besetzt, ist dagegen mit 1,563(6) Å wesentlich kürzer (**Tabelle 4**).

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **11**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – O(1)	1,563(6)	O(1) – Si(1) – O(2)	115,2(3)
Si(1) – O(2)	1,630(7)	O(1) – Si(1) – C(1)	106,3(4)
Si(1) – C(1)	1,871(10)	Li(1) – O(1) – Li(4)	83,3(7)
Li(1) – O(1)	2,008(17)	O(1) – Li(1) – O(10)	96,8(7)
Li(1) – O(10)	1,932(16)	N(1) – C(1) – Si(1)	115,4(7)
N(1) – C(1)	1,358(13)	N(1) – C(1) – N(2)	112,3(8)
N(1) – C(3)	1,450(12)	C(1) – N(1) – C(3)	118,5(9)
N(1) – C(4)	1,639(14)	C(1) – N(1) ⋯ Li(1)	105,6(8)
N(2) – C(1)	1,475(12)	$\chi[\text{C}(4)_{\text{ax}}]$	92,6
N(2) – C(5)	1,486(14)	$\chi[\text{C}(5)_{\text{eq}}]$	–25,5
N(1) ⋯ Li(1)	2,142(17)	$\chi[\text{C}(6)_{\text{eq}}]$	–12,2

### 1.7 Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan (**12**)

In den Arbeiten von I. KAMPS konnte das Addukt  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CHLi}]_2 \cdot \text{TMTAC}$  (**2**) mit Chlortrimethylsilan erfolgreich umgesetzt und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_3$  strukturchemisch charakterisiert werden.<sup>58</sup> Die Möglichkeiten der Umsetzung des metallierten TMTAC beschränkte sich also nicht nur auf Alkoxysilane. Daher sollten weitere Reaktionen mit Chloralkylsilanen durchgeführt werden, die einen tieferen Einblick in die Strukturchemie von kovalent gebundenen TMTAC-Derivaten geben und eine bessere Einordnung der Ergebnisse der Alkoxysilane ermöglichen könnten.



Bei der Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit Verbindung **2** kam es nach der Salzeliminierung zur Bildung von Verbindung **12**, welche bei Raumtemperatur ein schwach gelblicher Feststoff ist. Dieser konnte aus einer stark gesättigten Pentanlösung durch Umkristallisation gereinigt werden. Die gebildeten Kristalle konnten für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet und in Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

**Spektroskopische Charakterisierung:**

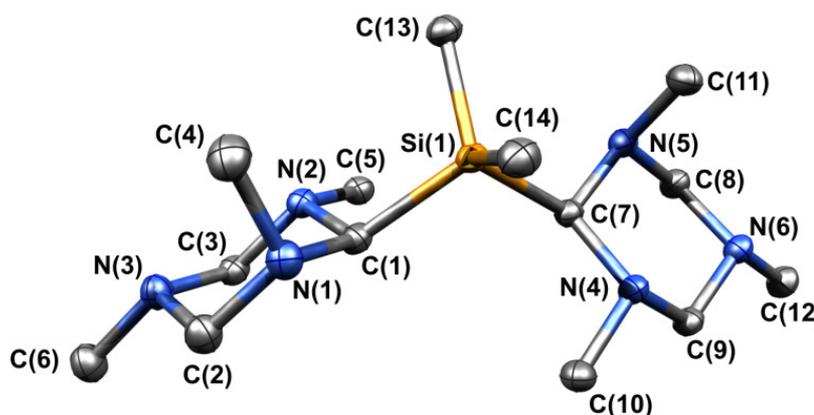
**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von deuteriertem Benzol sind die Signale für die Ringprotonen als breite Peaks registriert worden, während diese in den Alkoxysilanen zu zwei Dubletts aufgespalten sind. Die Resonanzen haben eine chemische Verschiebung von 3.37 und 3.02 ppm. Das Proton der Methineinheit ist als Singulett bei 3.26 ppm wiederzufinden, was einer Tieffeldverschiebung von ca. 0.3 ppm im Vergleich zu Verbindung **7** bedeutet. Des Weiteren spalten die Signale der exocyclischen Methylgruppen im Heterocyclus in zwei Singuletts bei 2.69 und 1.80 ppm auf. Die Resonanzen der *Si*-gebundenen Methylgruppen haben eine chemische Verschiebung von 0.43 ppm. Alle Integralverhältnisse stimmen mit der Protonenanzahl überein.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich die Signale der Ringprotonen bei 79.4 und 75.2 ppm wieder. Die Peaks der *N*-Methylgruppen weisen eine chemische Verschiebung von 43.9 und 39.9 ppm auf und liegen damit im selben Bereich, wie sie auch schon für die Alkoxysilan-Derivate beobachtet wurde. Dagegen sind die Resonanzen der *Si*-Methylgruppen stärker hochfeldverschoben als die der Methoxyverbindungen. Das Singulett der Methylgruppen wird bei  $-1.1$  ppm detektiert.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum enthält wie erwartet lediglich ein Singulett. Wie für tetraedrisch alkylsubstituierte Silane üblich wird der Peak bei 0.0 ppm detektiert. Das Edukt hat zum Vergleich eine chemische Verschiebung von 32 ppm, Tetramethylsilan eine von 0 ppm.<sup>106</sup>

**Kristallstruktur:**

Von Verbindung **12** konnten aus einer Pentanlösung Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die monokline Elementarzelle (Raumgruppe  $P2_1/c$ ) enthält vier Moleküle von **12**.



**Abb. C.11:** Kristallstruktur von Verbindung **12**, in der wie in den Verbindungen  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  (**7**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_3$  (**9**) eine *ae*-Konformation der Ringsubstituenten vorliegt.

Obwohl gleiche Bindungsatome am Si-Atom vorliegen, sind die Bindungen leicht unterschiedlich lang. Die Bindungslängen zu den Methylgruppen liegen bei 1,882(1) bzw. 1,878(1) Å, während zu dem Triazacyclohexyl-Substituent deutlich längere Bindungen von 1,923(2) bzw. 1,929(2) Å gemessen werden. In den Alkoxysilan-Derivaten werden kürzere Si-C-Einfachbindungen zu diesem Substituenten beobachtet, zum Beispiel für die Si(1)-C(1)-Bindung in Verbindung **7** mit 1,893(2) Å. Der Grund für diese etwas längeren Si-C-Bindungen ist in der gegenseitigen Abstoßung der Silicium- und N-gebundenen Methylgruppen zu suchen, die sich sterisch beeinflussen. Als Indiz können die kurzen H-H-Abstände zwischen den N- und Si-Methylgruppen von durchschnittlich 2,48 Å dienen. Positive Wechselwirkungen im Sinne von Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome sind bei Abständen von ungefähr 2,80 Å zu vernachlässigen.

Die räumliche Umgebung des Siliciumatoms ist eine tetraedrische; so liegt der C(1)-Si(1)-C(7)-Winkel mit 106,5° etwas gestaucht vor, der C(13)-Si(1)-C(14)-Winkel ist dagegen mit 111,2° etwas gestreckt. Eine ähnliche Spanne von ca. 5° Differenz wurde auch bei Verbindung [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub> (**7**) beobachtet, in der der C(1)-Si(1)-C(7)-Winkel 105,0(5)° und der O(1)-Si(1)-O(2)-Winkel 110,0(5)° beträgt.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **12**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – C(1)	1,923(2)	C(1) – Si(1) – C(7)	106,5(1)
Si(1) – C(7)	1,929(2)	C(13) – Si(1) – C(14)	111,2(1)
Si(1) – C(13)	1,878(2)	Si(1) – C(1) – N(2)	114,6(2)
Si(1) – C(14)	1,882(2)	N(1) – C(1) – N(2)	110,2(2)
N(1) – C(1)	1,462(2)	$\chi$ [C(4) <sub>ax</sub> ]	97,0
N(1) – C(2)	1,451(2)	$\chi$ [C(5) <sub>eq</sub> ]	-19,4
N(1) – C(4)	1,472(2)		

Wird die Ausrichtung der N-Methylgruppen von Verbindung **12** betrachtet, wird dieselbe Konformation wie im ungebundenen TMTAC-Ring (**1**) gefunden. Eine der Methylgruppen am Stickstoffatom ist axial orientiert und die übrigen zwei sind in äquatorialer Position angeordnet. Der  $\chi$ -Winkel der N(1)-N(2)-N(3)-Stickstoffebene zu der axialen Methylgruppe beträgt am N(1) 97,0° und ist damit fast identisch mit dem Wert im ungebundenen TMTAC (**1**: 98,1°).

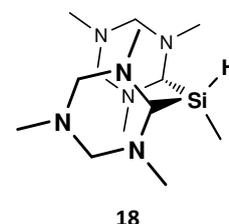
## 1.8 Weitere Synthesen von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen

Neben den vorgestellten Alkoxy- und Alkylsilan-Derivaten konnten zahlreiche weitere 2,4,6-Triazacyclohex-1-yl-Verbindungen dargestellt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Unter anderem gelang die Synthese von Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diphenylsilan (**15**),

(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylphenylsilan (**16**) und (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan (**17**), aber auch die eines 1,3-substituiertem Tetramethyldisiloxan-Derivats (**21**). Da die Verbindungen keine markanten Unterschiede zu den bisher aufgeführten Produkten aufweisen, sondern in den spektroskopischen Daten den zuvor beschriebenen Silanen ähneln, soll für diese Verbindungen auf den *Experimentellen Teil* in Kapitel E 3 verwiesen werden. Als ausgewählte Beispiele sollen hier die Verbindungen Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)methylsilan (**18**), aus deren Lösung Verbindung **19** als Einkristall isoliert werden konnte, und das 1,1'-substituierte Tetramethyldisilan (**20**) vorgestellt werden.

### 1.8.1 Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)methylsilan (**18**)

Ein vollständig alkyliertes Silan ist in weiteren Reaktionen stark eingeschränkt. 2,4,6-Triazacyclohex-1-yl-Silane, die noch ein Wasserstoffatom am Siliciumatom tragen, könnten in Folgereaktionen eine weitere Funktionalisierung erhalten bzw. eine funktionelle Gruppe könnte eingeführt werden. Zudem würde die sterische Wechselwirkung zu den *N*-Methylgruppen durch den kleinstmöglichen Siliciumsubstituenten Wasserstoff minimiert werden.

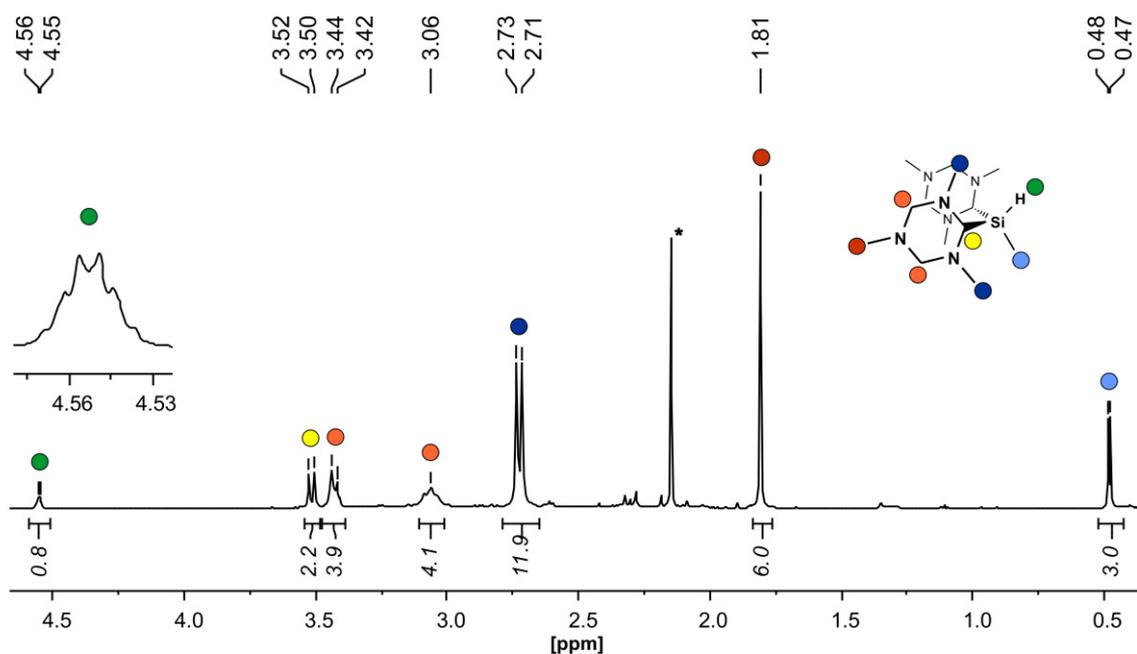


**18**

Zur Synthese wurde lithiiertes TMTAC (**2**) nach bekanntem Schema mit Dichlormethylsilan bei niedrigen Temperaturen in Hexan umgesetzt. Nach erfolgter Aufarbeitung mittels Filtration und Abtrennen des Lösungsmittels konnte das Produkt als weißer Feststoff erhalten werden, der per NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte. Aus einer Hexanlösung konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei diesen Kristallen handelte es sich allerdings nicht um Verbindung **18**, sondern um eine Verbindung aus Lithiumchlorid, [MeSiO<sub>3</sub>]-Einheiten und koordinierenden TMTAC-Ringen (Verbindung **19**). Hier soll ausschließlich auf die NMR-spektroskopischen Daten von **18** eingegangen und für die Kristallstrukturanalyse von Verbindung **19** auf den nächsten Abschnitt verwiesen werden.

#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **18** unterscheiden sich die Aufspaltungsmuster von den zuvor beschriebenen Silanen durch zusätzliche Kopplungen des siliciumgebundenen Protons (**Abb. C.12**). Das Signal für das *Si*-Proton spaltet bei 4.56 ppm in ein Dublett von Quartett auf, da Kopplungen zur *Si*-Methylgruppe und dem Methinproton vorliegen. Das Methinsignal bei 3.51 ppm weist im Gegenzug ein Dublett mit einer <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung von 10.0 Hz bei 3.51 ppm auf. Die Methylenprotonen haben eine chemische Verschiebung von 3.42 und 3.06 ppm und ergeben ein Dublett bzw. Triplet. Auch die Resonanz der in 2-Position stehenden Stickstoffmethylgruppen bei 2.72 ppm stellt ein Dublett dar. Der Peak für die Methylgruppe in 4-Ausrichtung wird bei 1.81 ppm detektiert und tritt wie erwartet als Singulett auf. Die Signale der Methylgruppen am Siliciumatom ergeben ein Dublett bei 0.48 ppm mit einer <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung von 3.7 Hz.



**Abb. C.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **18**, in welchem im Vergleich zu  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$  (**12**) eine Multipliettaufspaltung der in 2-Position befindlichen *N*-Methylgruppen, des Methin-signals und der *Si*-Methylgruppen – durch  $J_{\text{HH}}$ -Kopplungen des *Si*-gebundenen Protons hervorgerufen – beobachtet werden (\* freies TMTAC).

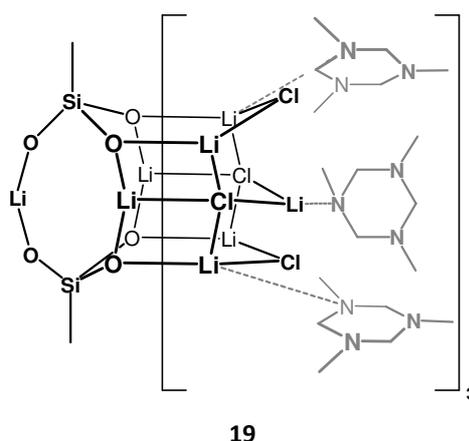
Im protonenkoppeltem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden fünf Signale beobachtet: bei 78.9 ppm für die Methylenkohlenstoffatome, bei 77.7 ppm für das *Si*-Methinkohlenstoffatom, bei 40.4 bzw. 39.9 ppm für die exocyclischen Methylgruppen und bei 5.6 ppm für die siliciumgebundene Methylgruppe.

### 1.8.2 Umsetzung von lithiiertem TMTAC mit $\text{Cl}_2\text{SiMeH}$ – $[\text{MeSiO}_3]_2[\text{Li}_3\text{Cl}_2]_6[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3]_9$ (**19**)

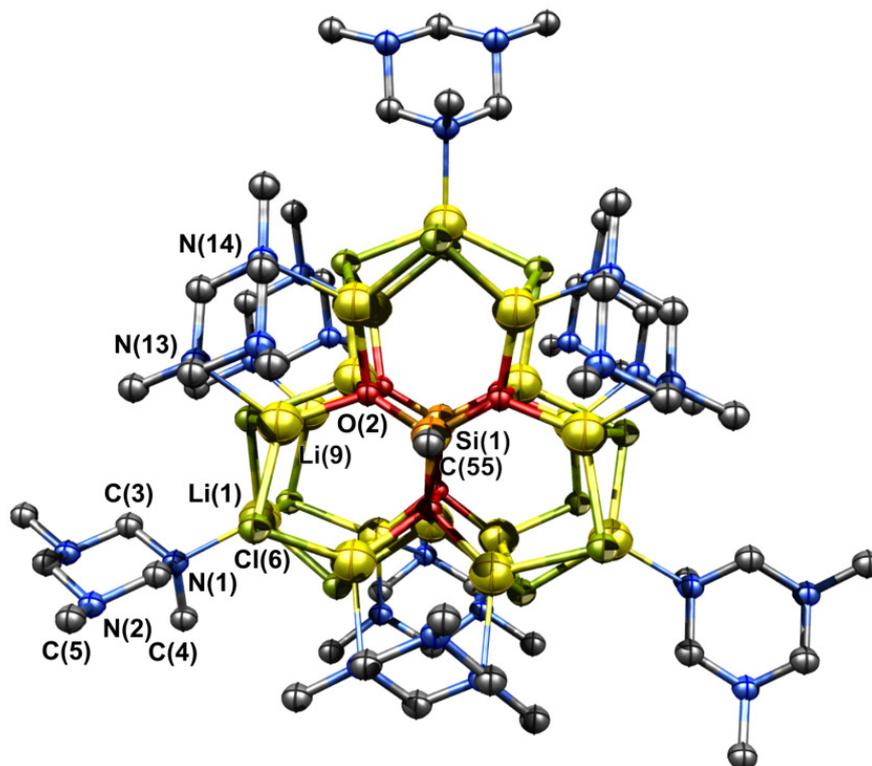
Aus einer Umsetzung aus lithiiertem TMTAC (**2**) mit Dichlormethylsilan konnte NMR-spektroskopisch  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMeH}$  (**18**) nachgewiesen werden. Aus dem Filtrat allerdings präzipitierten Kristalle, die per Röntgenstrukturanalyse als Verbindung **19** identifiziert wurden, bei der es sich offensichtlich um ein Hydrolyseprodukt handelt. Das Produkt konnte ausschließlich auf Basis der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

#### Kristallstrukturanalyse:

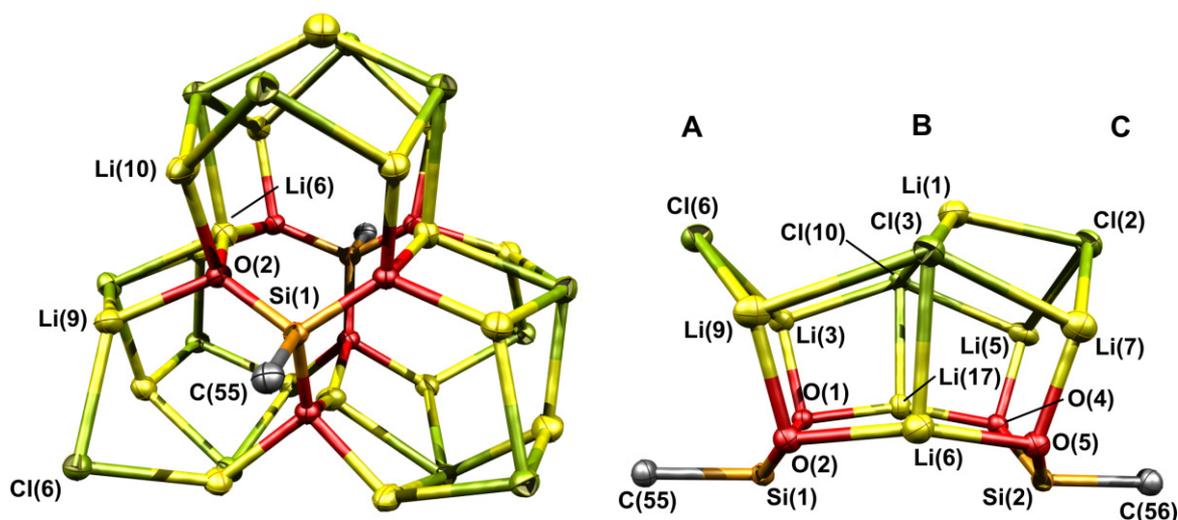
Durch die bereits erwähnte Hydrolyse von Verbindung **18** konnten aus einer Hexanlösung Kristalle der Verbindung **19** erhalten. Das Molekulargewicht beträgt  $2006,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die Elementarzelle hat ein Volumen von  $10952,6(3) \text{ \AA}^3$ , in der vier Moleküle Platz finden. Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In jeder asym-



metrischen Einheit befinden sich neben einem Molekül **19** zudem zwei Diethylether-Moleküle, von denen eines fehlgeordnet ist.



**Abb. C.13:** Kristallstruktur von Verbindung **19**, in der zwei *O*-lithiumverbrückte  $[\text{MeSiO}_3]^{3-}$ -Einheiten von drei  $[\text{Li}_5\text{Cl}_4]$ -Systemen umgeben sind, die wiederum von insgesamt neun TMTAC-Ringen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -koordinierend abgesättigt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome und zwei fehlgeordnete Diethylethermoleküle, die sich in der Elementarzelle befinden, nicht abgebildet.



**Abb. C.14:** Links: Im Inneren von Verbindung **19** befinden sich zwei  $[\text{MeSiO}_3]^{3-}$ -Einheiten, die über drei Lithiumkationen verbunden sind. Rechts: Detaillierte Darstellung eines  $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{Li}_7\text{Cl}_4]$ -Käfiges.

Der Kern der Verbindung **19** besteht aus zwei Silanolat-Einheiten mit der Zusammensetzung  $[\text{MeSiO}_3]^{3-}$ , die über drei Lithiumkationen miteinander verbunden sind. An jeweils zwei dieser ver-

brückenden [OLiO]-Einheiten koordiniert ein Gitter aus fünf Lithium- und vier Chloratomen, wodurch sich ein Käfig mit der Zusammensetzung  $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{Li}_7\text{Cl}_4]$  bildet (**Abb. C.14, rechts**). Dieser  $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{Li}_7\text{Cl}_4]$ -Käfig, der dreimal im Molekül **19** vorhanden ist, besteht formell aus zwei  $[\text{SiO}_2\text{Li}_2\text{Cl}]$ -Sechsringen (A und C) und einem  $[\text{Li}_3\text{Cl}_2]$ -Fünfring (B). Bei Ansicht auf die C(55)–Si(1)–Si(2)–C(56)-Achse kann die Anordnung der drei Käfige zueinander mit einer sechseckigen Grundfläche als wabenartig beschrieben werden (**Abb. C.14, Links**).

**Tabelle 6:** Ausgesuchte Bindungslängen und Atomabstände von Verbindung **19**.

Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Si(1) – O(1)	1,637(2)	Li(1) ... N(1)	2,079(4)
Si(1) – C(55)	1,873(2)	Li(9) ... N(13)	2,165(4)
O(1) – Li(3)	1,890(4)	Li(10) ... N(14)	2,149(4)
Li(1) – Cl(2)	2,363(4)	N(1) – C(1)	1,458(3)
Li(6) – Cl(3)	2,465(4)	N(1) – C(4) <sub>ax</sub>	1,473(3)
Li(7) – Cl(3)	2,486(4)	N(2) – C(2)	1,453(3)
Li(9) – Cl(3)	2,557(4)	N(2) – C(5) <sub>eq</sub>	1,464(3)
Li(5) ... Li(17)	2,790(5)	N(13) – C(27)	1,461(3)
Si(1) ... Si(2)	4,679	N(13) – C(28) <sub>eq</sub>	1,472(3)
Cl(10) ... Cl(3)	4,103	N(14) – C(29) <sub>eq</sub>	1,470(3)

**Tabelle 7:** Ausgewählte Winkel von Verbindung **19**.

Winkel [°]		Winkel [°]	
O(1) – Si(1) – O(2)	110,2(1)	Li(1) ... N(1) – C(1)	106,2(2)
O(1) – Si(1) – C(55)	108,7(1)	Li(9) ... N(13) – C(27)	102,4(2)
Si(1) – O(1) – Li(3)	118,2(2)	Li(9) ... N(13) – C(28) <sub>eq</sub>	108,6(2)
C(55) – Si(1) ... Si(2)	179,5	$\chi[\text{C}(4)_{\text{ax}}]$	96,6
O(1) – Li(3) – Cl(6)	123,7(2)	$\chi[\text{C}(5)_{\text{eq}}]$	-19,4
O(1) – Li(17) – O(4)	149,0(2)	$\chi[\text{C}(28)_{\text{eq}}]$	-19,9
Li(9) – Cl(3) – Li(7)	133,0(2)	$\chi[\text{C}(29)_{\text{eq}}]$	-20,8
C(1) – N(1) – C(3)	108,7(2)	$\chi[\text{C}(30)_{\text{eq}}]$	-11,4
Li(1) ... N(1) – C(4) <sub>ax</sub>	107,0(2)		

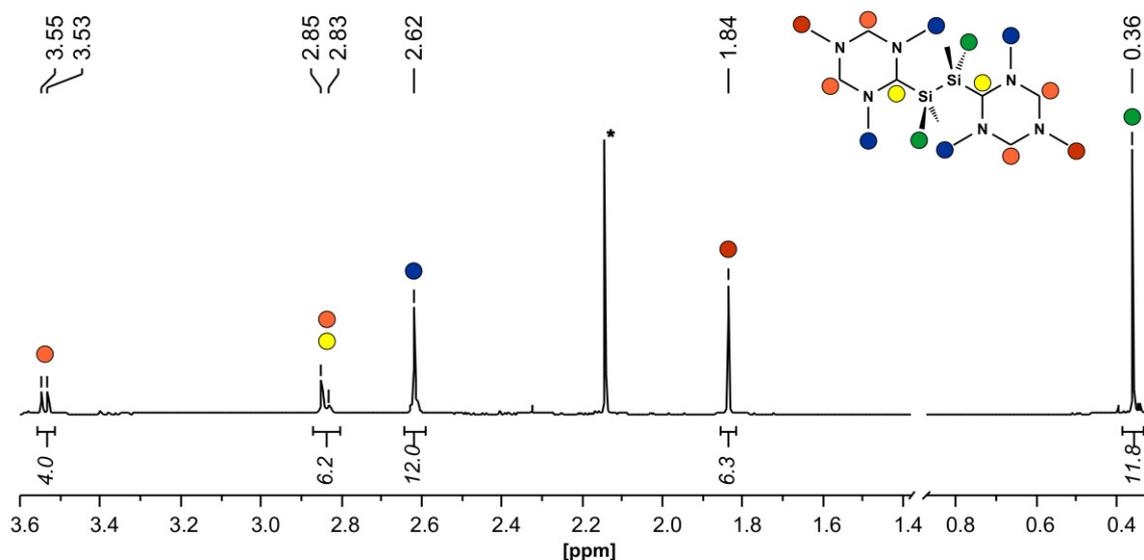
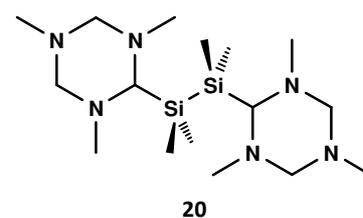
Die drei  $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{Li}_7\text{Cl}_4]$ -Käfige werden von neun koordinierenden TMTAC-Ringen umgeben und sphärisch abgesättigt. Sechs dieser TMTAC-Ringe mit  $\eta^2$ -Koordination nach Strukturmotiv D wirken

verbrückend zwischen zwei Käfigen [z. B. an Li(9) und Li(10)]. Drei  $\eta^1$ -koordinierende 1,3,5-Triaza-cyclohexane sättigen nach Strukturmotiv A die Spitzen des  $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{Li}_7\text{Cl}_4]$ -Käfigs ab [z. B. an Li(1)].

Die  $\eta^1$ -koordinierenden TMTAC-Einheiten liegen in Verbindung **19** in einer *ae*e- und die verbrückenden  $\eta^2$ -koordinierenden TMTAC-Ringe in einer *eee*-Konformation vor. Die Bindungslängen und Winkel dieser Liganden liegen im üblichen Rahmen des freien TMTAC (**1**) und zeigen kaum abweichende Werte.

### 1.8.3 1,1'-Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-1,1,1',1'-tetramethyldisilan (**20**)

Die erfolgreiche Umsetzung von Chlor- und Alkoxy-silanen mit lithiertem TMTAC (**2**) sollte auch auf die Verbindungsklasse der Disilane übertragen werden. Nachdem die Umsetzung von Hexachlordisilan mit Verbindung **2** zu keiner isolierbaren, definierten Verbindung führte (vgl. Kapitel C 5, S. 66), wurde 1,1'-Dichlor-1,1,1',1'-tetramethyldisilan im stöchiometrischen Verhältnis von eins zu eins mit  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CHLi}]_2 \cdot \text{TMTAC}$  (**2**) versetzt. Dabei wurde Verbindung **20** als farbloser Feststoff erhalten.



**Abb. C.15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **20**. Das Signal der Methineinheit fällt bei 2.84 ppm auf ein Dublett der Methylenbrücke (gelb bzw. orange) (\* freies TMTAC).

#### Spektroskopische Charakterisierung:

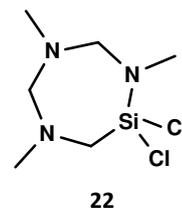
**NMR:** In einer Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurden für Verbindung **20** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die bekannten Signale des Triazacyclohexyl-Substituenten detektiert. Die Resonanzen der Ringprotonen finden sich als Dublett bei 3.54 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), als Singulett bei 2.85 ( $\text{SiCH}$ ) und als Dublett bei 2.84 ppm ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ) wieder. Die Methylgruppen der Stickstoffatome ergeben zwei Singuletts bei 2.62 und 1.84 ppm. Das Signal der *Si*-Methylgruppen ist mit 0.36 ppm stärker tieffeldverschoben als in der Trimethylsilyl-Verbindung (0.17 ppm<sup>26</sup>), aber schwächer als in Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-

dimethylsilan (**12**: 0.43 ppm). Die Integralverhältnisse stimmen mit der Konstitution von  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\}_2$  (**20**) überein.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für die Ringprotonen bei 80.4 und 77.7 ppm erhalten ( $\text{NCH}_2\text{N}$  bzw.  $\text{SiCH}$ ). Die chemischen Verschiebungen der exocyclischen Methylgruppen des Heterocyclus zeigen Werte von 42.5 und 39.9 ppm auf. Darüber hinaus wird ein Peak bei 1.31 ppm für die Kohlenstoffatome der Si-Methylgruppen detektiert.

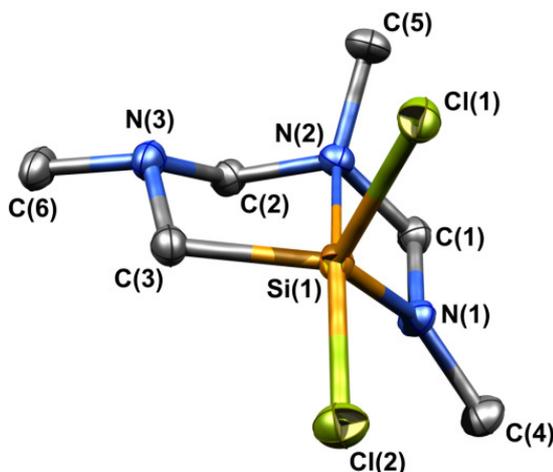
### 1.9 Umsetzung von lithiiertem TMTAC mit $\text{SiCl}_4$ – $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SiCl}_2$ (**22**)

Die Reaktion von lithiiertem TMTAC (**2**) mit Tetrachlorsilan führte in mehreren Versuchsansätzen nicht zum gewünschten Produkt, obwohl eine erfolgreiche Reaktionsführung mit Tetraalkoxysilanen oder auch Dichlordimethylsilan durchgeführt werden konnte. Wenn im zweiten Fall allerdings ein Überschuss an  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  verwendet wurde, konnten keine interpretierbaren Produktspektren oder isolierbaren Verbindungen erhalten werden. Die Synthese eines Chlorsilan-Derivates, welches für folgende Salzeliminierungsreaktionen interessant ist, konnte nicht dargestellt werden. Eine Ausnahme stellt Verbindung **22** dar, die in geringen Spuren in kristalliner Form erhalten wurde und deren Struktur ausschließlich per Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte



#### Kristallstrukturanalyse:

Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$ .



**Abb. C.16:** Kristallstruktur von  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SiCl}_2$  (**22**). Zwischen N(2) und dem Siliciumatom bildet sich eine dative Bindung aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome nicht abgebildet.

In Verbindung **22** hat sich ein Siebenring gebildet, in dem das Siliciumatom zu einem Kohlenstoff- wie auch einem Stickstoffatom kovalent gebunden ist. Darüber hinaus koordiniert das Stickstoffatom N(2) an Si(1), wodurch sich eine dative Bindung mit der Länge von 2,115(2) Å bildet. Die Bindungslänge des Siliciumatoms zu N(1) beträgt dagegen 1,705(2) Å und ist damit länger als in  $\text{Me}_2\text{NSiHCl}_2$  [1,664(2) Å<sup>107</sup>] und  $\text{Me}_2\text{NSiCl}_3$  [1,665(3) Å<sup>108</sup>]. Auf der anderen Seite ist die Silicium-Kohlenstoff-Bindung von Si(1)–C(3) mit 1,871(2) Å vergleichbar mit dem Abstand des Silicium-

atoms zu der Methylgruppe von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$  [**14**: 1,882(2) Å]. Die Bindungslängen der Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen im Siebenring liegen zwischen 1,444(3) und 1,480(2) Å und zeigen keine nennenswerte Veränderung gegenüber den Daten aus der Festkörperstruktur von TMTAC (**1**).

Die Aufweitung des TMTAC-Sechsrings zum Siebenring spiegelt sich zwar kaum in den Bindungslängen hauptsächlich aber in den Bindungswinkeln wider. Die  $\chi$ -Winkel nehmen Werte zwischen  $-15,6$  und  $23,1^\circ$  an, sind aber aufgrund der veränderten Ringgeometrie nicht mit den zuvor beschriebenen Heterocyclus-substituierten Silanen vergleichbar. Durch die Koordination von N(2) an Si(1) kann das Molekül formal in einen Fünf- und einen Vierring aufgeteilt werden. Der Fünfring ist dabei stark verdreht und liegt in der Twist-Konformation vor, der Vierring dagegen ist beinahe planar (Torsionswinkel  $5,8^\circ$ ).

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **22**.

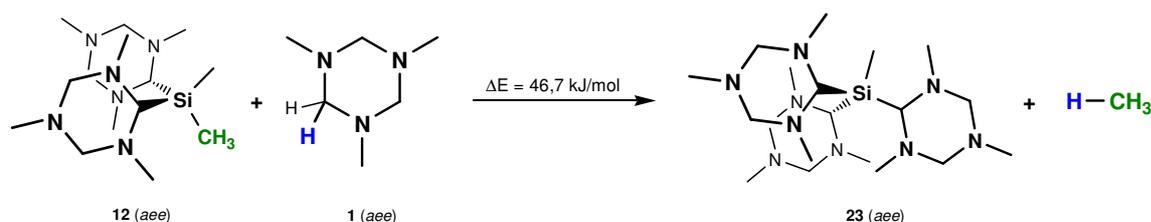
Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – N(1)	1,705(2)	C(3) – Si(1) – N(1)	125,2(2)
Si(1) – Cl(1)	2,102(1)	C(3) – Si(1) ... N(2)	85,0(1)
Si(1) – C(3)	1,876(2)	N(2) – Si(1) ... N(1)	70,0(1)
N(1) – C(1)	1,444(3)	N(2) ... Si(1) – Cl(2)	166,7(1)
N(1) – C(4)	1,449(2)	Si(1) – N(1) – C(1)	104,7(2)
N(2) – C(2)	1,480(2)	$\chi[\text{C}(4)]$	$-15,6$
N(3) – C(3)	1,463(3)	$\chi[\text{C}(5)]$	$23,1$
Si(1) ... N(2)	2,115(2)	$\chi[\text{C}(6)]$	$-31,2$

## 2 Quantenchemische Berechnungen von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen

Die stöchiometrische Umsetzung von Tetraethoxysilan mit lithiiertem TMTAC (**2**) im Verhältnis von 1:1 hat als Hauptprodukt (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethoxysilan (**9**) ergeben. Wurde jedoch das permethoxylierte Silan mit Verbindung **2** im gleichen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt, wurde hauptsächlich das disubstituierte Silan **7** isoliert. Eine einfache und zweifache Substitution am Silicium ist dem zufolge möglich und kinetisch begünstigt. Des Weiteren führte die Umsetzung von Trichlor- bzw. Triethoxysilanen mit lithiiertem TMTAC (**2**) zu keinem gewünschten dreifach Triazacyclohexyl-substituierten Silan. Unter den gewählten Bedingungen scheint der räumliche Anspruch von drei TMTAC-Substituenten am Silicium zu hoch und eine vollständige Umsetzung kinetisch gehemmt zu sein. Um dieses empirische Ergebnis zu verstehen, wurden die Geometrien der dreifach substituierten Silane  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiMe}$  (**23**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiH}$  (**24**) berechnet, ihre Energien bestimmt und verglichen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian03* durchgeführt. Es wurde der Basissatz M05-2X/6-311G(d,p) mit dem Zusatz 6-311(2df) für das Silicium gewählt.<sup>109</sup>

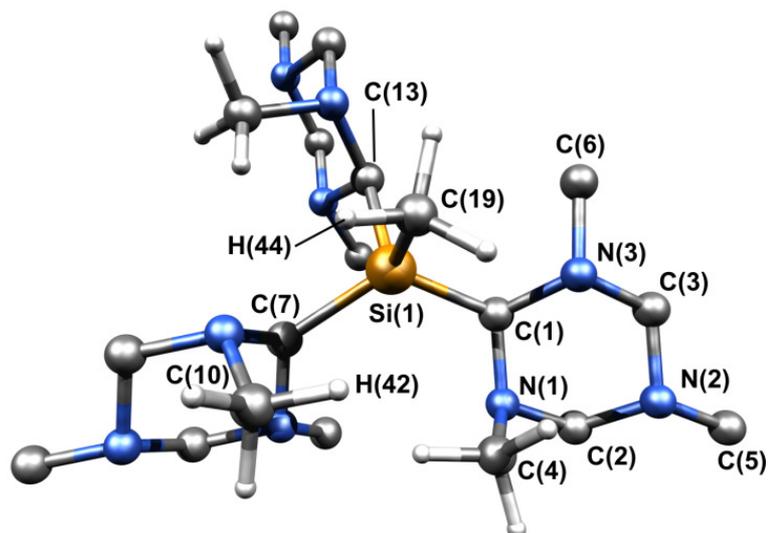
Berechnete Energien von geometrieoptimierten Verbindungen stellen allerdings Relativwerte dar, die separat nur schwer interpretierbar sind. Um die Stabilität der Silane bestimmen zu können, wurden theoretische Reaktionsgleichungen aufgestellt, von deren Reaktanden wie auch Produkten die Geometrien und Energien kalkuliert wurden. Die Differenz der Summe der Eduktenergien und der Summe der Produktenergien ( $\Delta E$ ) ermöglicht eine relative Voraussage der Reaktionsrichtung. Ist die summierte Energie negativ, ist der Reaktionsverlauf in Richtung der Produktseite verschoben ( $\Delta E < 0$ ), ist  $\Delta E$  positiv, liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Eduktseite ( $\Delta E > 0$ ). Um ein möglichst realistisches Bild zu erhalten, wurde bei der Wahl der Reaktionspartner darauf geachtet, dass sowohl auf der Edukt- als auch auf der Produktseite dieselben Bindungen getrennt bzw. geknüpft werden. Als Basis für die erste Geometrieoptimierung wurden die Strukturdaten des röntgenographisch vermessenen Kristalls des disubstituierten Silans **12** gewählt.

In der ersten hypothetischen Reaktion wurde Verbindung **12** mit einem Äquivalent TMTAC zu Tris(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)methylsilan und Methan umgesetzt (**Abb. C.17**). So wurde auf der Eduktseite eine Silicium–Kohlenstoff-Bindung der Verbindung **12** und gleichzeitig eine Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindung des ungebundenen TMTAC getrennt.



**Abb. C.17:** Reaktionsschema für die theoretische Umsetzung von Verbindung **12** mit TMTAC (**1**) zu den Produkten **23** und Methan. Die Energien der Eduktseite werden den Energien der Produktseite gegenübergestellt, was in  $\Delta E = 46,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  resultiert.

Für die hypothetische Reaktion von Verbindung **12** zu dem Methylsilan-Derivat **23** werden laut Berechnungen Energien von  $46,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  benötigt.<sup>110</sup> Das Gleichgewicht liegt somit auf der linken, der Eduktseite. Eine dreifache TMTAC-Substitution am Methylsilan ist als energetisch gehemmt anzusehen. Zwar sind ähnliche Derivate mit drei Cyclohexyl-Substituenten (Bsp.:  $\text{C}_3\text{SiCl}$ ) bereits dargestellt und strukturell analysiert worden,<sup>111</sup> doch auch für die Klasse der Tricyclohexyl-Silane fehlt der Nachweis eines stabilen 2,6-substituierten Tricyclohexyl-Silans.

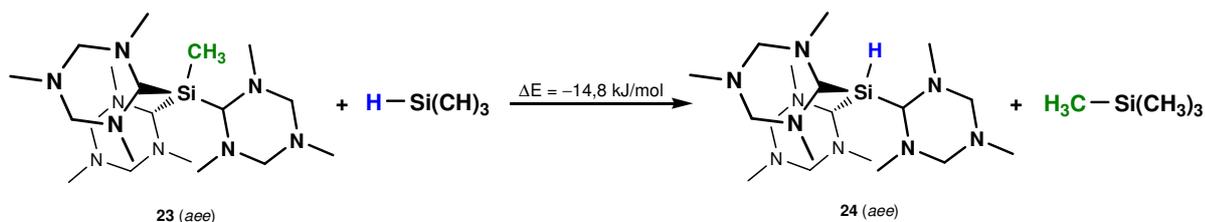


**Abb. C.18:** Berechnete Struktur von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiMe}$  (**23**) mit kurzen Wasserstoff...Wasserstoff-Abständen z. B. zwischen H(42) und H(44) von  $2,102 \text{ \AA}$ . Der Großteil der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel aus der berechneten Geometrie von **23**.

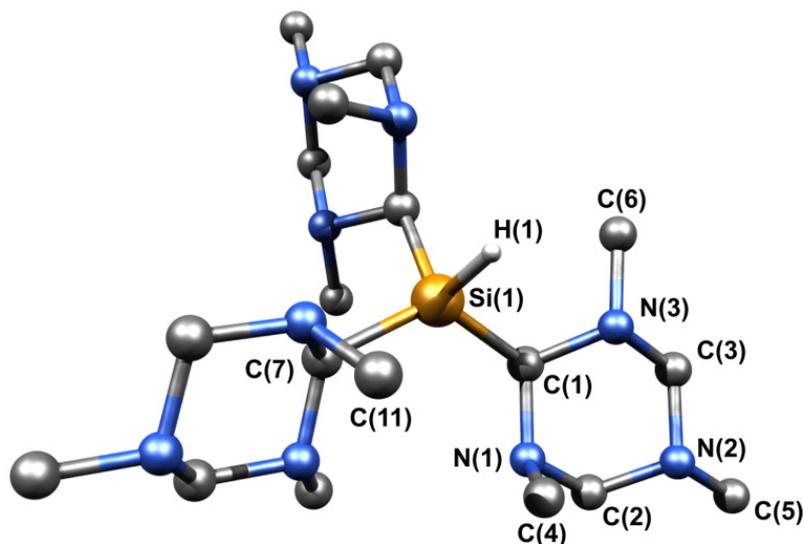
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Winkel [ $^\circ$ ]	
Si(1) – C(1)	1,945	C(1) – Si(1) – C(7)	124,4
Si(1) – C(7)	1,937	C(1) – Si(1) – C(13)	105,8
N(1) – C(1)	1,455	C(1) – Si(1) – C(19)	105,4
N(1) – C(2)	1,444	C(1) – N(1) – C(4)	113,0
N(1) – C(4)	1,465	$\chi[\text{C}(4)_{\text{ax}}]$	98,0
H(42) ... H(44)	2,102	$\chi[\text{C}(5)_{\text{eq}}]$	-19,7

Obwohl in Verbindung **23** der kleinste H...H-Abstand zwischen H(42) und H(44)  $2,102 \text{ \AA}$  beträgt (**Abb. C.18**) und weitaus größer als eine kovalente Bindung von  $0,6 \text{ \AA}$  ist, lässt sich aufgrund der Summe der van-der-Waals-Radien von  $2,4 \text{ \AA}$ <sup>112</sup> eine hypothetische sterische Wechselwirkung der drei axial positionierten *N*-Methylgruppen mit der *Si*-Methylgruppe vermuten. Um die sterische Wechselwirkung des Siliciumsubstituenten gegenüber der axial positionierten *N*-Methylgruppe zu verringern, wurde die Geometrie und Energie des Wasserstoffanalogons **24** berechnet und in das Verhältnis zu Verbindung **23** gesetzt (**Abb. C.19**).



**Abb. C.19:** Reaktionsschema für die hypothetische Synthese von Verbindung **24** ausgehend von Edukt **23**.

Ausgehend vom methylsubstituiertem Edukt **23** wurde die Bildungsenergie für die Darstellung von **24** berechnet. Wie vermutet, verläuft die aufgeführte theoretische Reaktion exotherm ab. Der Austausch der Methylgruppe gegen das sterisch weniger anspruchsvolle Wasserstoffatom führt zu geringerer abstoßender Wechselwirkung. Laut quantenchemischen Berechnungen werden bei dieser Reaktion  $14,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  frei. Da jedoch Verbindung **23** bereits eine Verbindung ist, deren Bildungsenergie wegen sterischer Wechselwirkungen stark erhöht ist, handelt es sich auch bei Verbindung **24** um ein sterisch überfrachtetes Silan-Derivat.



**Abb. C.20:** Berechnete Struktur von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiH}$  (**24**), in der alle drei Ringe in der *aee*-Konformation vorliegen. Mit Ausnahme von H(1) wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Werden die Energien der *eee*-konfigurierten Substituenten, die quantenchemisch neben der *aee*-Konformation auch ein energetisches Minimum aufweisen, für dieselbe Reaktionsführung zur Darstellung von Verbindung **23** gewählt, liegt die aufzuwendende Energie mit  $76,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  noch höher als für die *aee*-konformierte Verbindung. In einer näheren Analyse der Konformationen des Ringsubstituenten konnte für Verbindung **12** ein Unterschied von  $46,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zwischen einer *aee*- und *eee*-Konformation festgestellt werden. Hier wird für die Isomerisierung von der *aee*- in die *eee*-Konformation pro Heterocyclus ca.  $23,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  benötigt. Wird ein dritter TMTAC-Substituent an das Siliciumatom gebunden, steigert sich die Energie, die pro Isomerisierung von der *aee*- in die *eee*-Konformation benötigt wird. So werden in der Verbindung **23** pro Ring theoretisch fast  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  benötigt bzw. in der Summe für alle drei Substituenten  $89,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**Tabelle 10**).

**Tabelle 10:** Isomerisierungsenergien für den Wechsel der *ae*e- in die *eee*-Konformation.

	#	$\Delta E$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
TMTAC ( <i>ae</i> e) → TMTAC ( <i>eee</i> )	1	20,1
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ( <i>ae</i> e) → [MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ( <i>eee</i> )	12	46,7
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>3</sub> SiMe ( <i>ae</i> e) → [MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>3</sub> SiMe ( <i>eee</i> )	23	89,4
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>3</sub> SiH ( <i>ae</i> e) → [MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>3</sub> SiH ( <i>eee</i> )	24	57,9

Werden die Bindungslängen und Winkel in Verbindung **23** und **24** betrachtet und in das Verhältnis zu der Kristallstruktur des freien TMTAC (**1**) gesetzt, werden nahezu identische Werte gefunden (vgl. Abschnitt C 1.1, S. 22 oder **Tabelle 25**, S. 133). Alle Ringe liegen in der *ae*e-Konformation mit N(1)–C(1)-Bindungslängen von 1,454 bis 1,455 Å vor. Auch die weiteren Bindungslängen sind nahezu deckungsgleich. So sind die Abstände von N(1) und C(4) in den Verbindungen **1**, **23** und **24** mit 1,462 bis 1,465 Å kaum zu unterscheiden. Naturgemäß setzt sich diese Verwandtschaft auch in den Bindungswinkeln fort, als Beispiel soll der C(1)–N(1)–C(4)-Winkel gewählt werden, der in den Verbindungen **1**, **23** und **24** mit Werten zwischen 111,7 bis 113,7° geringfügig schwankt. Ausgenommen ungewöhnlich ist in Verbindung **23** und **24** der geweitete C(1)–Si(1)–C(7)-Winkel, der mit über 121 bzw. 124° weit vom idealen tetraedrischen Winkel abweicht. Die räumliche Nähe der stickstoffgebundenen C(4)- und C(11)-Methylgruppen verursacht eine sterische Wechselwirkung, die durch eine Bindungswinkelvergrößerung ausgeglichen wird.

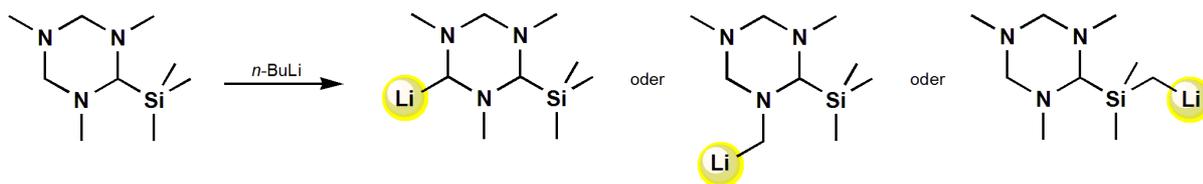
**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel aus der berechneten Geometrie von **24**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – C(1)	1,938	C(1) – Si(1) – C(7)	124,4
Si(1) – C(7)	1,945	C(1) – Si(1) – C(13)	105,8
N(1) – C(1)	1,455	C(1) – Si(1) – H(1)	105,4
N(1) – C(2)	1,444	C(1) – N(1) – C(4)	113,0
N(1) – C(4)	1,465	$\chi$ [C(4) <sub>ax</sub> ]	98,0
		$\chi$ [C(5) <sub>eq</sub> ]	-18,8

### 3 Reaktivität von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-silanen

Die Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC, **1**) mit Lithiumorganylen resultiert in einer Deprotonierung an einem Ring-Kohlenstoffatom, wodurch ein Carbanion in  $\alpha$ -Position zu zwei Stickstoffatomen erzeugt wird (vgl. A 1.3.2, S. 10). Wird lithiiertes TMTAC (**2**) daraufhin mit Halogen-Element-Verbindungen wie den Chlorsilanen umgesetzt, reagieren diese zu (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohexyl)silanen (siehe Kapitel C 1).

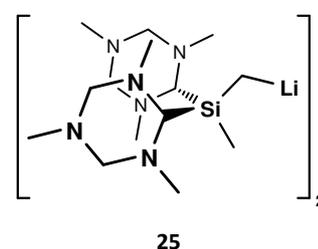
Mehrere Versuche zur weiteren direkten Lithiierung von monolithiertem TMTAC (**2**) durch den Einsatz von Organolithium-Verbindungen sind bisher gescheitert.<sup>26</sup> Daher soll über den Umweg der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-substituierten Alkylsilanen in Reaktion mit Lithiumorganylen eine zweite Lithiierung des Heterocyclus versucht werden zu erfolgen. Theoretisch ist bei der Metallierungsreaktion eine Deprotonierung an der *N*-gebundenen Methylgruppe, an der *Si*-gebundenen Alkylgruppe oder an einem endocyclischen Ringkohlenstoffatom möglich (**Abb. C.21**). Die empirischen Ergebnisse der Reaktivitätsstudie und die Strukturchemie der Produkte sollen in den folgenden Kapiteln diskutiert werden. Weitergehend soll im letzten Abschnitt die Reaktivität der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silane gegenüber Chlorwasserstoffsäure getestet werden.



**Abb. C.21:** Drei mögliche Positionen, an denen ein Silan-Derivat bei einer Lithiierung deprotoniert werden kann: An einem Ringkohlenstoffatom, an einer Stickstoffmethylgruppe oder einer siliciumgebundenen Methylgruppe.

#### 3.1 Lithiierung von Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan – $\{[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiMe(CH_2Li)\}_2$ (**25**)

Der Lithiierungsversuch von  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe_2$  (**12**) mit *n*-Butyllithium sollte zeigen, ob der TMTAC-Ring ein weiteres Mal deprotoniert werden kann. Gegenüber der Metallierung von Verbindung  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiMe_3$ , in der eine *Si*-Methylgruppe deprotoniert wurde,<sup>26</sup> könnte der zweite Heterocyclus eine präkoordinierende Funktion für *n*-Butyllithium einnehmen und eine bevorzugte Metallierung am Ring dirigieren. Hierzu wurde Verbindung **12** bei  $-78^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle kristallisierten aus der überstehenden Lösung bei  $4^\circ\text{C}$  und konnten als Verbindung **25** identifiziert werden, in der wiederum eine siliciumgebundene Methylgruppe deprotoniert wurde.



**Spektroskopische Charakterisierung:**

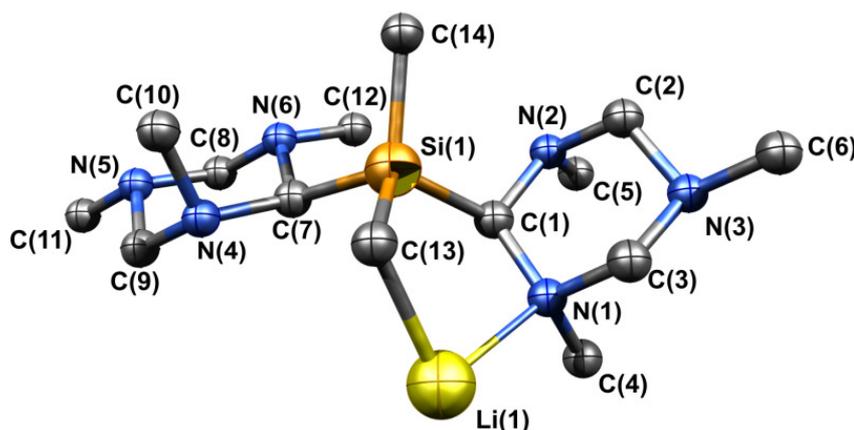
**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **25** finden sich zwei Dubletts bei 3.52 und 2.96 ppm, die den Methylenringprotonen zugeordnet werden können, was im Vergleich zum Edukt **12** eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld bedeutet (**12**: 3.37 bzw. 3.02 ppm). Statt wie in Verbindung **12** ein Singulett bei 0.43 ppm werden im Spektrum von Verbindung **25** zwei Singuletts bei 0.46 und 0.14 ppm für die siliciumgebundenen Methyl- bzw. Methylengruppen erhalten, die im Integral 3:2 zueinander stehen. Alle weiteren Signale weisen keine veränderten Integrale auf und zeigen nur eine leichte chemische Verschiebung im Vergleich zu Verbindung **12**.

Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 1.2 ppm erhalten, deren Wert im üblichen Bereich einer lithiierten siliciumgebundenen Methylgruppe liegt.<sup>26</sup> Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 0.0 ppm gemessen.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 79.3 und 77.5 ppm, die den  $\text{NCH}_2\text{N}$ - und  $\text{SiCH}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten. Die Peaks für die Stickstoffmethylgruppen in 2-Position finden sich bei 40.5 ppm und für die in 4-Stellung angeordnete Methylgruppe bei 39.9 ppm. Damit unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen nur minimal von denen des Eduktes **12**. Das Signal der nicht metallierten Methylgruppe am Siliciumatom ist bei  $-1.1$  ppm zu beobachten (**12**: 2.9 ppm), die Resonanz des Carbanion-Kohlenstoffatoms ist bei  $-2.8$  ppm stärker hochfeldverschoben.

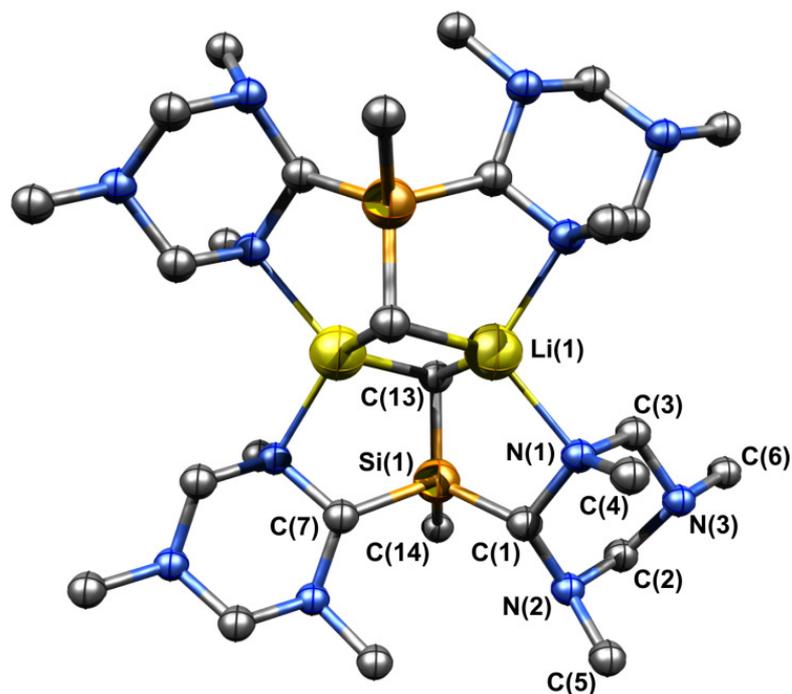
**Kristallstrukturanalyse:**

Die lithiierte Verbindung **25** konnte aus einer Hexanlösung bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. In der Elementarzelle (triklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) befindet sich genau eine Einheit des Moleküls mit einem Inversionszentrum.



**Abb. C.22:** Detailansicht von Verbindung **25** als Monomer. Gut zu erkennen sind die axial positionierten Methylgruppen an N(1) und N(2) des einen Ringes und am N(4) des anderen. Durch die Koordination von N(1) an Li(1) bildet sich ein  $\text{N(1)}\cdots\text{C(1)}-\text{Si(1)}-\text{C(13)}\cdots\text{Li(1)}$ -Fünfring.

Auffällig an der Struktur ist die vierringartige Anordnung von zwei Lithiumatome und zwei Carbanionen um das Inversionszentrum und die  $\eta^1$ -Koordination eines endocyclischen Stickstoffatoms an ein Lithiumatom. Die Koordinationszahl der Lithiumatome ist vier, da jeweils zwei freie N-Elektronenpaare der Ringe und zwei Carbanionen an dieses binden.



**Abb. C.23:** Kristallstruktur von Verbindung **25** beinhaltet als Symmetrieelement ein Inversionszentrum. Jedes Lithiumatom wird von zwei Stickstoffatomen und zwei Carbanionen koordiniert. Bei Verbindung **25** handelt es sich um die erste Struktur, in der gleichzeitig ein *ae*- und *aae*-konfigurierter Heterocyclus vorliegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von Verbindung **25**.

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
Li(1) ... C(13)	2,210(7)	Li(1) ... C(13) ... Li(1')	70,4(3)
Li(1) ... N(1)	2,168(7)	Li(1) ... C(13) – Si(1)	45,8(2)
Li(1') ... N(4)	2,181(8)	C(13) ... Li(1) ... C(13')	109,6(3)
Si(1) – C(1)	1,956(3)	C(13) – Si(1) – C(1)	109,7(2)
Si(1) – C(13)	1,803(4)	N(1) – C(1) – Si(1)	111,6(2)
Si(1) – C(14)	1,887(3)	N(1) – C(1) – N(2)	115,4(3)
N(1) – C(1)	1,492(4)	$\chi$ [C(4) <sub>ax</sub> ]	95,0
N(1) – C(4)	1,477(4)	$\chi$ [C(5) <sub>ax</sub> ]	108,0
Li(1) ... Li(1')	2,542(13)	$\chi$ [C(6) <sub>eq</sub> ]	-20,4

Bei näherer Betrachtung von Verbindung **25** bezüglich der Bindungslängen werden am Siliciumatom verhältnismäßig ähnliche Werte zum Edukt **12** gefunden. So beträgt der Atomabstand zwischen Si(1) und C(14) 1,887(3) Å [**12**: 1,882(2) Å]. Dagegen sind die Abstände der Methinkohlenstoffatome C(1) und C(7) zum Silicium 1,956(3) und 1,930(4) Å lang, was eine leichte Streckung im Vergleich zum Edukt bedeutet [**12**: 1,923(2) Å]. Die Bindungslänge von Si(1) zum carbanionischen

Kohlenstoffatom C(13) ist dagegen kürzer [1,803(4) Å], was durch strukturchemische Analyse die besondere Stabilisierung silylierter Carbanionen ausdrückt.

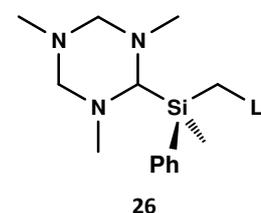
In Verbindung **25** koordiniert jeder Ring mit einem freien Elektronenpaar an ein Lithiumkation. Die Bindungslängen ändern sich dabei innerhalb des Ringes höchstens um 0,02 Å im Vergleich zum Edukt **12**. Als Beispiel sei die C(1)–N(1)-Bindung aufgeführt, die auf 1,492(4) Å gestreckt wird [**12**: 1,473(4) Å].

Der Atomabstand im [Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>]-Viereck von Li(1) zu C(13) beträgt 2,210(7) Å, was einen relativ langen Wert darstellt und als ionische Bindung verstanden werden kann, wie sie auch in quantenchemischen Rechnungen von Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan nachgewiesen werden konnte.<sup>26</sup> So sind die Lithium...Stickstoff-Abstände von N(1) zu Li(1) mit 2,168(7) Å und von N(4) zu Li(1') mit 2,181(8) Å (**2**: 2,174 Å<sup>28</sup>) sogar kürzer als die oben aufgeführte Li(1)...C(13)-Bindung. Der Abstand der Lithiumatome zueinander beträgt 2,542(13) Å, was deutlich kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 3,64 Å und sogar kürzer als die Summe der kovalenten Radien mit 2,68 Å.<sup>112</sup> Dies sollte aber nicht als bindende Wechselwirkung der stark elektropositiv polarisierten Lithiumatome interpretiert werden. Im Gegenteil resultieren die interatomaren Wechselwirkungen in einer Winkelspreizung an den Kohlenstoffatomen mit einem Wert von 109,6(3)°. Dagegen sind die Winkel an den Lithiumatomen im planaren [Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>]-Vierring mit 70,4(3)° deutlich kleiner.

Die substituierten Ringe zeigen in **25** ein ungewöhnliches Verhalten bezüglich ihrer Konformationen. In der lithiierten Verbindung liegen erstmals zwei unterschiedliche Konformationen der Heterocyklen vor. Weist der eine Ring die bekannte *ae*-Konformation auf, wie sie auch im ungebundenen TMTAC **1** und im Edukt **12** zu beobachten ist, sind die *N*-Methylgruppen des anderen Ringes *aae* angeordnet. Vermutlich wird eine äquatorial-positionierte Methylgruppe der Verbindung **12** bei Annäherung des Lithiumorganyls in die axiale Position gedrängt, wodurch die zusätzlich donierende, äquatoriale Bindung des Stickstoffatoms zum Lithium gebildet werden kann. Die  $\chi$ -Winkel der axial ausgerichteten Methylgruppen nehmen mit Werten von 95,0 bis 108,0° einen großen Bereich ein, wobei der Winkel der C(4)<sub>ax</sub>-Gruppe den kleinsten und der C(5)<sub>ax</sub>-Gruppe den größten hier gefundenen Wert aufweist. Die dative Bindung des N(1)-Stickstoffatoms zum Li(1) drückt vermutlich die C(4)-Methylgruppe in das Ringinnere, wodurch der kleine  $\chi$ -Winkel zustande kommt. Wegen der sterischen Abstoßung der C(4)-Methylgruppe zur C(5)-Gruppe wird der  $\chi$ -Winkel für letzteren stark geweitet. Eine Ringinversion am N(2), die die sterischen Spannungen aufheben würde, ist durch den räumlichen Anspruch der C(14)-Methylgruppe sterisch gehindert.

### 3.2 Lithiierung von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylphenylsilan – [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiMePh(CH<sub>2</sub>Li) (**26**)

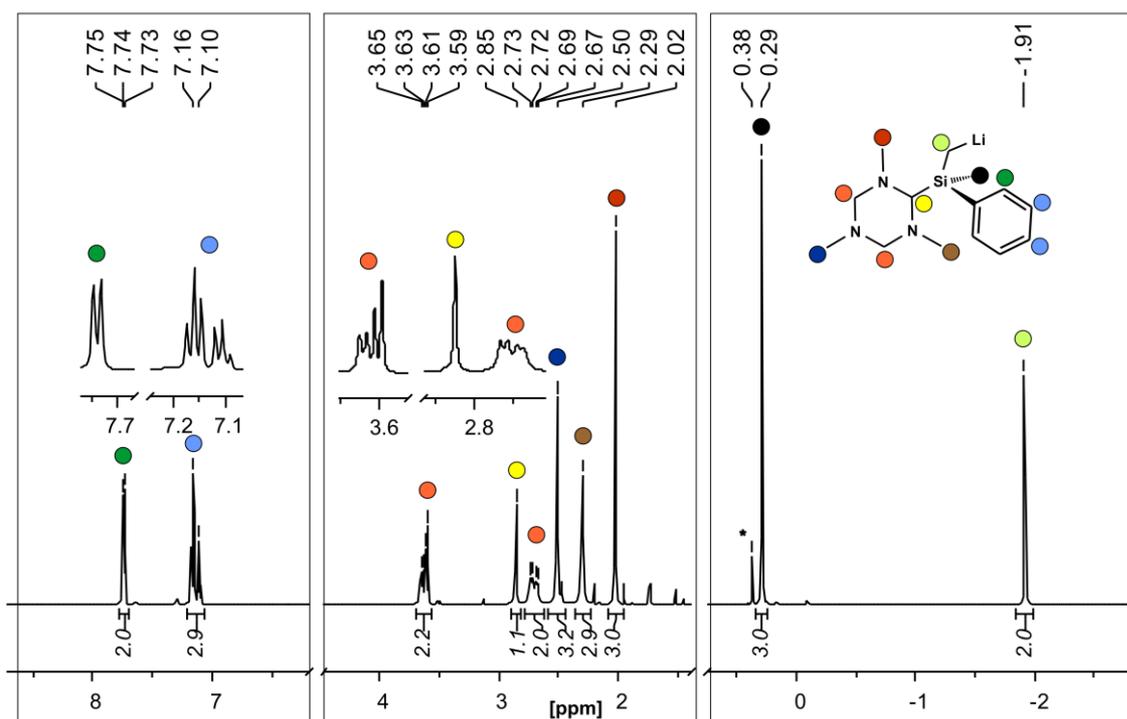
Da eine zweite Lithiierung des substituierten Ringes in Verbindung **12** nicht geglückt ist, sondern ausschließlich eine *Si*-gebundene Methylgruppe metalliert wurde (**25**), sollte getestet werden, ob eine Einführung eines anderen Si-Restes Einfluss auf eine erneute Metallierung am Triazacyclohexyl-



Substituenten hat. Hierzu wurden im Vergleich zur Verbindung **12** ein substituierter TMTAC-Ring gegen eine Phenylgruppe ausgetauscht, was in der Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\text{Ph}$  (**16**) resultiert. Die Beobachtung während der Durchführung und die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung sprechen jedoch ausschließlich für eine Metallierung der *Si*-Methylgruppe und der Umsetzung zu Verbindung **26**.

### Spektroskopische Charakterisierung:

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches in deuteriertem THF aufgenommen wurde, sind neben den Multipletts der Phenylprotonen (7.77 und 7.16 ppm) auch die Signale für den Triazacyclohexan-Ring zu beobachten. Allerdings werden für die Signale der verbrückenden Methylenprotonen nicht jeweils ein Dublett durch Aufspaltung äquatorialer und axialer Wasserstoffatome erhalten, sondern ein Dublett von Dublett wegen der diastereotopen  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Einheiten bei 3.62 bzw. 2.70 ppm detektiert (**Abb. C.24**). Erstmals können bei Raumtemperatur auch die *N*-Methylgruppen in 2-Position unterschieden werden. So werden nicht wie bisher zwei Signale für die *N*-Methylgruppen gefunden, sondern drei Singulets bei 2.51, 2.29 und 2.02 ppm mit jeweils einem Integral von drei beobachtet [**16**: 2.48 (6H), 1.79 ppm (3H)]. Im Hochfeldbereich werden zwei Signale bei 0.30 und  $-1.91$  ppm erhalten, die in einem Integralverhältnis von drei zu zwei stehen und der *Si*-Methyl- und der carbanionischen Methyleninheit zuzuordnen sind (**16**: 0.43 ppm).



**Abb. C.24:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **26** in  $d_8$ -THF (\* Schliff fett).

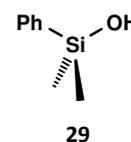
Wurden die diastereotopen  $\text{NCH}_2\text{N}$ -Einheiten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bisher als verbreitertes Signal beobachtet, sind in diesem Spektrum zwei ineinander verlaufene, breite Peaks erkennbar (**26**: 80.7, 80.5 ppm; **16**: 80.2 ppm). Genauso verhält es sich mit den Resonanzen der in 2-Position befindlichen *N*-Methylgruppen, die nun als zwei breite Singulets bei 41.2 und 40.5 ppm detektiert werden.

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist im Vergleich zum Edukt **16** (-6.8 ppm) das Signal wenig stark verschoben und wird bei -2.3 ppm erhalten.

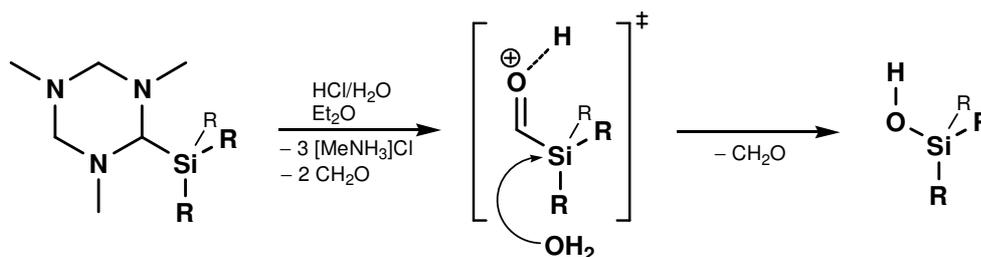
Im Rahmen der Dissertation wurden zudem Untersuchungen zur Lithiierung an den Triazacyclohexyl-substituierten Phenylsilanen **14** und **15** durchgeführt und NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen wurden allerdings keine Umsetzungen festgestellt sondern lediglich die Edukte isoliert. Sowohl die Lithiierung des Heterocyclus als auch die Metallierung des aromatischen Systems war unter den gewählten Bedingungen gehemmt.

### 3.3 Saure Hydrolyse von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)silanen

Der (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Substituent kann formell als ein cyclisches Aminal betrachtet werden. Unter sauren Bedingungen wird der Heterocyclus zu einem Aldehyd hydrolysiert. Dieses Reaktionsverhalten ist in der Schutzgruppenchemie der Acetale bekannt und wird regelmäßig genutzt. Ist die Zersetzung der Triazacyclohexyl-Gruppen vergleichbar mit denen von Acetalen, wäre eine Bildung der schwer zugänglichen Formylsilane möglich.



Bei der Hydrolyse mit einem Überschuss von zwei molarer Salzsäure von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triethylsilan (**13**), (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)triphenylsilan (**14**) und (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylphenylsilan (**16**) wird der Heterocyclus abgebaut, wobei nach dem bekannten Reaktionsmechanismus der Schutzgruppenchemie für Acetale ein Formylsilan entstehen sollte. Da  $\text{SiCHO}$ -Verbindungen allerdings äußerst instabil sind, kann das Formylsilan lediglich als Intermediat postuliert werden, welches mit einem Äquivalent Wasser unter Formaldehyd-Abspaltung direkt weiter zu einem Silanol, in diesen Fällen dem Triethylsilanol (**27**), Triphenylsilanol (**28**) und Dimethylphenylsilanol (**29**), reagiert (vgl. **Abb. C.25**).



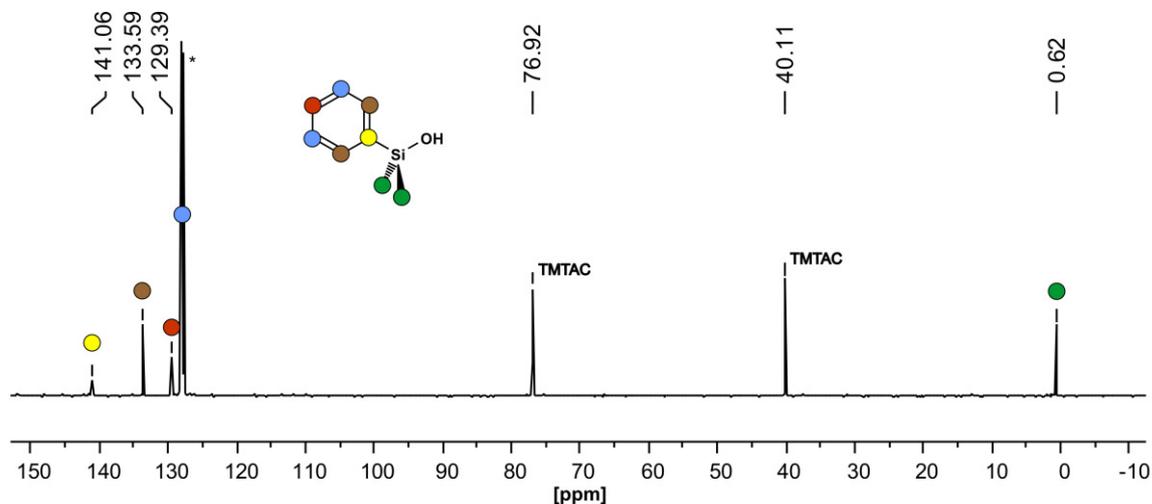
**Abb. C.25:** Reaktionsschema für die Zersetzung des Heterocyclus als formelles, cyclisches Aminal zu einem Formylsilan als Übergangszustand, welches zu einem Silanol weiterreagiert (R = Me, Et, Ph).

Als Beispiel für die Charakterisierung der Silanole sollen die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Verbindung **29**, welche als farblose Flüssigkeit isoliert werden konnte, diskutiert werden.

#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **29** werden in deuteriertem Benzol die Signale der Phenylgruppe bei 7.68 und 7.22 ppm detektiert und zeigen keine signifikanten Unterschiede zum Edukt **16**. Das Proton der OH-Gruppe wird als sehr breites Signal bei 5.73 ppm mit einem Integral von eins gefunden. Die Methylgruppen haben eine chemische Verschiebung von 0.40 ppm und ein Integ-

ral von sechs. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich bei 141.0 bis 129.4 ppm die Signale für die Kohlenstoffatome des Phenylringes wieder und die Resonanzen der siliciumgebundenen Methylgruppen zeigen eine chemische Verschiebung von 0.6 ppm. Keine weiteren Signale, die eine Bildung eines Formylsilans vermuten lassen könnten, wurden gemessen (**Abb. C.26**).



**Abb. C.26:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **29**, in dem neben den Produkt-Peaks und ungebundenen TMTAC-Signalen keine weiteren Resonanzen detektiert werden konnten (\* Restsignal  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Für Verbindung **29** wird im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein Singulett bei 2.0 ppm erhalten. Auch die chemischen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **27** und **28** stimmen mit den literaturbekannten Daten der Silanole überein.<sup>106</sup>

Zur Ergänzung soll aufgeführt werden, dass im Gegensatz zu den derivatisierten Alkylsilanen die Zersetzungsversuche der substituierten Alkoxysilane sowohl unter sauren, als auch unter alkalischen und neutralen Bedingungen zu unkontrollierten Kondensationsreaktionen und der Bildung eines undefinierbaren Polymers geführt haben. In diesem Zusammenhang waren auch die Versuche zur Darstellung von  $\text{T}_8$ -Silsesquioxane aus  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_3$  (**9**) erfolglos.

## 4 Reaktivität von TMTAC gegenüber den Siliciumtetrahalogeniden $\text{SiF}_4$ , $\text{SiCl}_4$ und $\text{SiBr}_4$

Im Zuge der Umsetzung von den metallierten (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Derivaten trat die Fragestellung auf, ob auch neutrale, nicht carbanionische Triazacyclohexane mit Siliciumhalogeniden Reaktionen eingehen können. Versuche mit Tetrafluor-, Tetrachlor- und Tetra-bromsilan zeigten zwei prinzipielle Reaktionswege auf. Einerseits eine Hydridabstraktion am Ring unter Bildung von Formamidiniumsystemen, andererseits die Bildung von  $\eta^3$ -koordinierten TMTAC-Komplexen mit  $[\text{SiX}_3]^+$ -Kationen.

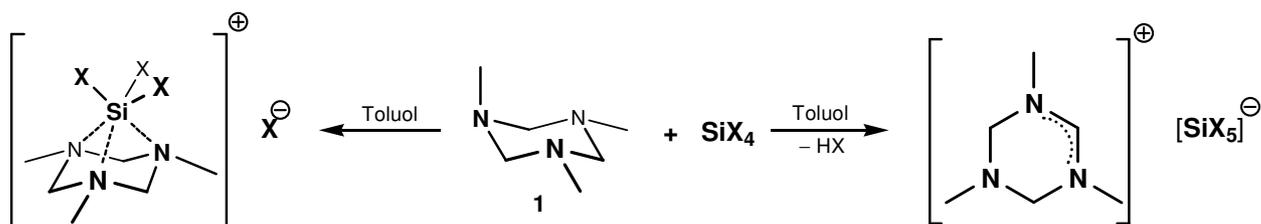


Abb. C.27: Reaktionsschema der Umsetzung von TMTAC (**1**) mit Tetrahalosilanen ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

### 4.1 $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$ (**30**)

Die Umsetzung von TMTAC (**1**) mit dem hochflüchtigen  $\text{SiF}_4$  wurde an einer Stockschen Hochvakuumanlage durchgeführt. Dabei wurde das Tetrafluorsilan im Überschuss aus einer Stahlampulle bei  $-196^\circ\text{C}$  zu einem Gemisch aus TMTAC und Toluol in einem Reaktionsgefäß ausreichenden Volumens kondensiert. Daraufhin wurde langsam unter Rühren von  $-100^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser, teils kristalliner Feststoff ausfiel, der als  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$  (**30**) identifiziert werden konnte.

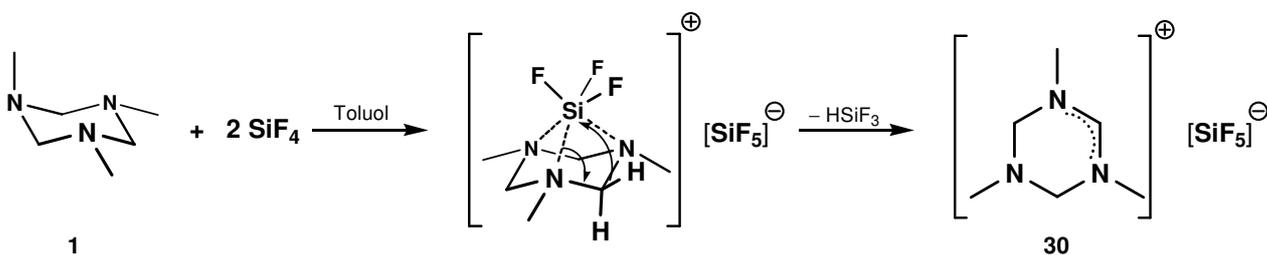
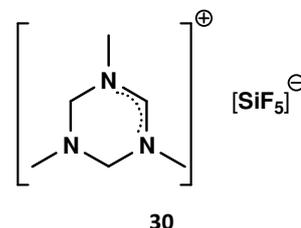
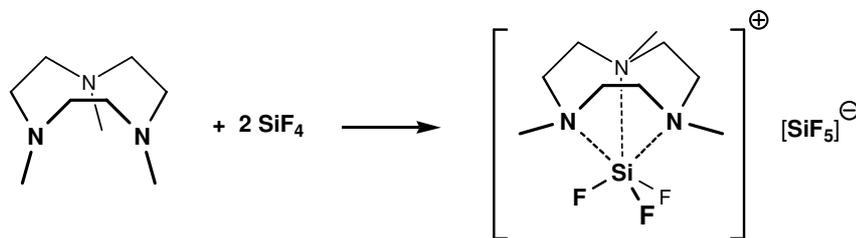


Abb. C.28: Postuliertes Reaktionsschema für die Bildung von Verbindung **30**. Als Intermediat wird ein kationischer  $\eta^3$ -koordinierter Komplex angenommen, der anschließend unter  $\text{HSiF}_3$ -Abspaltung zum Formamidinium-Ion reagiert.

Vergleicht man diese Reaktivität mit der des verwandten 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononans (TMTACN), so zeigen sich deutliche Unterschiede. Bei der Umsetzung des Triazacyclononans mit Siliciumtetrafluorid entsteht ein At/Onium-Komplex der Zusammensetzung  $[(\text{TMTACN})-$

$\text{SiF}_3]^+ [\text{SiF}_5]^-$  mit einem  $\eta^3$ -koordinierten TMTACN-Liganden an einem hexakoordinierten Siliciumatom (**Abb. C.29**).<sup>113</sup> Eine ähnliche Koordination des kleineren TMTAC wurde auch in Kupfer- oder Titanverbindungen gefunden.<sup>21,30,31</sup>



**Abb. C.29:** Die Umsetzung von 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) mit Tetrafluorsilan führt zu einem stabilen  $\eta^3$ -koordinierenden Komplex und einem  $[\text{SiF}_5]^-$ -Gegenion.<sup>113</sup>

Reaktionsmechanistische Überlegungen lassen deshalb bei der Reaktion von TMTAC mit  $\text{SiF}_4$  die intermediäre Bildung eines  $\eta^3$ -koordinierenden Komplexes  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiF}_3]^+$  vermuten (**Abb. C.28**). Die bekannte Labilität von Aminoal-Systemen gegenüber einer Hydridabstraktion führt entweder intra- (wie in **Abb. C.28** gezeigt) oder intermolekular (mit weiterem  $\text{SiF}_4$ ) zu dem gefundenen cyclischen Formamidinium-Ion. Der Verbleib des Hydrids blieb aber unklar, da in den flüchtigen Komponenten, die vom gebildeten Feststoff an der Stockschen Hochvakuumanlage separiert wurden, per IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie keine Hydridosilan-Verbindung nachgewiesen werden konnte. Auch im gelösten Feststoff konnte IR-spektroskopisch keine Verbindung mit einer Silicium-Wasserstoff-Bindung detektiert werden. Der Mechanismus zur Darstellung des gefundenen Produktes ist somit nicht endgültig entschlüsselt. Eine Zersetzung des Lösungsmittels, wie sie in der Literatur auch beschrieben wird, ist in diesem Fall nicht zu vermuten, da das reaktionsträge Toluol verwendet wurde (vgl. Absatz A 1.3.1, S. 8).<sup>42</sup>

Die Kristalle, die direkt in der Reaktionslösung entstanden sind, konnten per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Das Produkt wurde zudem NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.

#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Die NMR-Spektren von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$  (**30**) wurden in deuteriertem Methanol aufgenommen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das auffälligste und für das Produkt charakteristischste Signal ein Singulett bei 8.33 ppm, welches dem Proton am Carbokation zugeordnet werden kann. Die Resonanzen der Methylenprotonen fallen in Form eines Singulett bei 4.33 ppm zusammen. S.-M. PENG *et al.* haben für solche cyclischen Formamidinium-Ionen durch dynamische NMR-Spektroskopie belegen können, dass sich das Methylenprotonen-Signal unterhalb von 233 K wieder in zwei Dubletts für die jeweils äquatorialen und axialen Protonen aufspaltet.<sup>43</sup> Dem zufolge ist die Halbeselkonformation in Verbindung **30** derart flexibel, dass oberhalb von 233 K die Unterscheidung der Protonen nicht möglich ist. Weiter sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **30** die Signale für die Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppen mit 3.21 und 2.62 ppm zu erkennen.

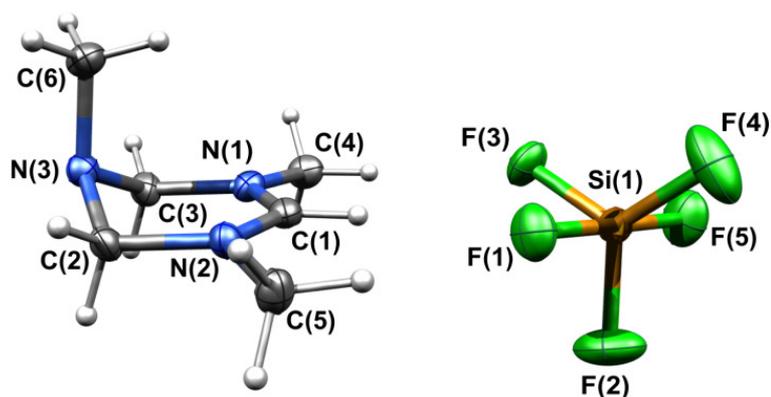
Das Signal des Carbokations bei 152.7 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist stark tieffeldverschoben. Die Resonanz für die Methylenkohlenstoffatome liegt bei 66.3 ppm, die der ringgebundenen exocyclischen Stickstoffmethylgruppen bei 38.6 und 38.5 ppm.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum lässt sich für das Anion  $[\text{SiF}_5]^-$  bei  $-133.6$  ppm ein breites Singulett beobachten, was eine schnelle Fluktuation der trigonal-bipyramidalen Struktur von  $[\text{SiF}_5]^-$  in Lösung vermuten lässt.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ermöglicht aufgrund schlechter Auflösung nur das Beobachten eines Singuletts bei  $-139.1$  ppm, wobei durch die Kopplung zu den  $^{19}\text{F}$ -Atomen eine Aufspaltung in ein Triplett eines Quartetts erwartet worden wäre.

#### Kristallstrukturanalyse:

Von Verbindung **30** konnten direkt aus der Reaktionslösung Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$  (**30**) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  in Form eines racemischen Zwillings. In der Elementarzelle befinden sich vier Ionenpaare, wovon eine Salz-Einheit die asymmetrische Einheit bildet.



**Abb. C.30:** Kristallstruktur von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$  (**30**). Die Methylgruppe am N(3) ist in axialer Position angeordnet.

Durch die Hydridabstraktion kommt es im Formamidinium-Ion in **30** im Vergleich zu TMTAC zu einem Wechsel der strukturellen Umgebung von zwei Stickstoffatomen. Sind in der ungebundenen TMTAC-Einheit alle drei Stickstoffatome pseudo-tetraedrisch koordiniert, sind durch die Abstraktion des Hydridions an einem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die zwei benachbarten Stickstoffatome nun trigonal-planar angeordnet. Es bildet sich eine delokalisierte Doppelbindung zwischen N(1), C(1) und N(2) aus. Die Bindungslängen von N(2)–C(1) und N(1)–C(1) liegen mit 1,304(3) bzw. 1,318(3) Å in der typischen Größenordnung für eine N–C-Doppelbindung  $\{[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+$ : 1,349(5) Å<sup>47</sup>. Einhergehend mit dem Strukturwechsel am N(1) und N(2) ändert sich auch die räumliche Struktur der Stickstoffverbindung von der Sessel- zu der Halbbootkonformation. Sind die Winkel am N(3) noch geringfügig größer als 109,5°, wie zum Beispiel für den C(3)–N(3)–C(2)-Winkel mit 110,0(2)° gemessen wird, liegen sie an N(1) und N(2) bei ca. 120°. Die Einfachbindungen von N(3) zu den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3) sind mit 1,442(3) Å gleich lang und vergleichbar mit den Bindungslängen im ungebundenen

TMTAC (**1**: 1,454 Å). Auch die Bindungslängen von N(1)–C(3) und N(2)–C(2) sind mit den Werten der Festkörperstruktur von **1** vergleichbar. So ist es nicht verwunderlich, dass die Winkel, ausgenommen die der trigonal-planaren Stickstoffatome und des C(1)-Kohlenstoffatoms, ebenfalls ähnlich mit den Winkeln im TMTAC sind. Als Beispiel sei der C(2)–N(3)–C(3)-Winkel gewählt, der im Kation von Verbindung **30** 110,0(2)° einnimmt und im TMTAC (**1**) mit 109,0(1)° nur unwesentlich kleiner ist.

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> [SiF<sub>5</sub>]<sup>−</sup> (**30**).

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
N(1) – C(1)	1,318(3)	N(1) – C(1) – N(2)	123,5(2)
N(1) – C(3)	1,480(3)	C(1) – N(1) – C(4)	122,4(2)
N(1) – C(4)	1,455(3)	C(3) – N(3) – C(2)	110,0(2)
N(2) – C(1)	1,304(3)	F(1) – Si(1) – F(4)	88,7(2)
N(2) – C(2)	1,483(3)	F(2) – Si(1) – F(3)	116,5(2)
N(3) – C(3)	1,442(3)	χ[C(6) <sub>ax</sub> ]	99,6
N(3) – C(6)	1,483(3)	χ[C(5) <sub>eq</sub> ]	1,9
Si(1) – F(1)	1,658(2)		
Si(1) – F(2)	1,589(2)		

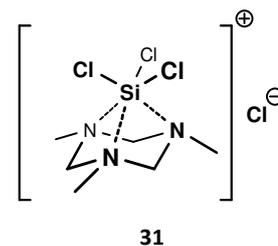
Das Gegenion Pentafluorosilikat ist trigonal-bipyramidal aufgebaut. Die F–Si–F-Winkel der äquatorialen Ebene betragen zwischen 116,5(2) und 123,1(2)°. Dagegen liegen die Winkel zwischen den äquatorialen und axialen Fluoratomen mit Werten zwischen 88,7(2) und 91,1(2)° annähernd bei 90°. Die Bindungslängen von Si(1) zu den axial-orientierten F(1) und F(5) sind wie zu erwarten um ca. 0,05 Å länger als die Bindungslänge zu den Fluoratomen F(2), F(3) und F(4), die in der äquatorialen Ebene liegen.

#### 4.2 Umsetzung von TMTAC mit SiCl<sub>4</sub>

Beim Zutropfen von Tetrachlorsilan bei −78 °C zu einer Lösung aus TMTAC (**1**) in Toluol und anschließendem Erwärmen unter Rühren bildete sich nach Erreichen der Raumtemperatur ein farblos-er Feststoff. Dieses Präzipitat wurde durch Filtration isoliert, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Erste NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten das Vorliegen eines Produktgemisches. Als Hauptprodukt konnte [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Cl<sup>−</sup> (**31**) und als Nebenprodukt die siliciumfreie Verbindung [Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sup>2+</sup> (Cl<sup>−</sup>)<sub>2</sub> (**32**) identifiziert werden. In den zwei folgenden Absätzen sollen die spektroskopischen und strukturchemischen Feinheiten der beiden genannten Verbindungen beschrieben werden. Eine Trennung der beiden Verbindungen konnte durch Kristallisation erreicht werden, wobei Verbindung **31** am Kolbenboden auskristallisierte und Verbindung **32** in Form von schwimmenden Kristallen.

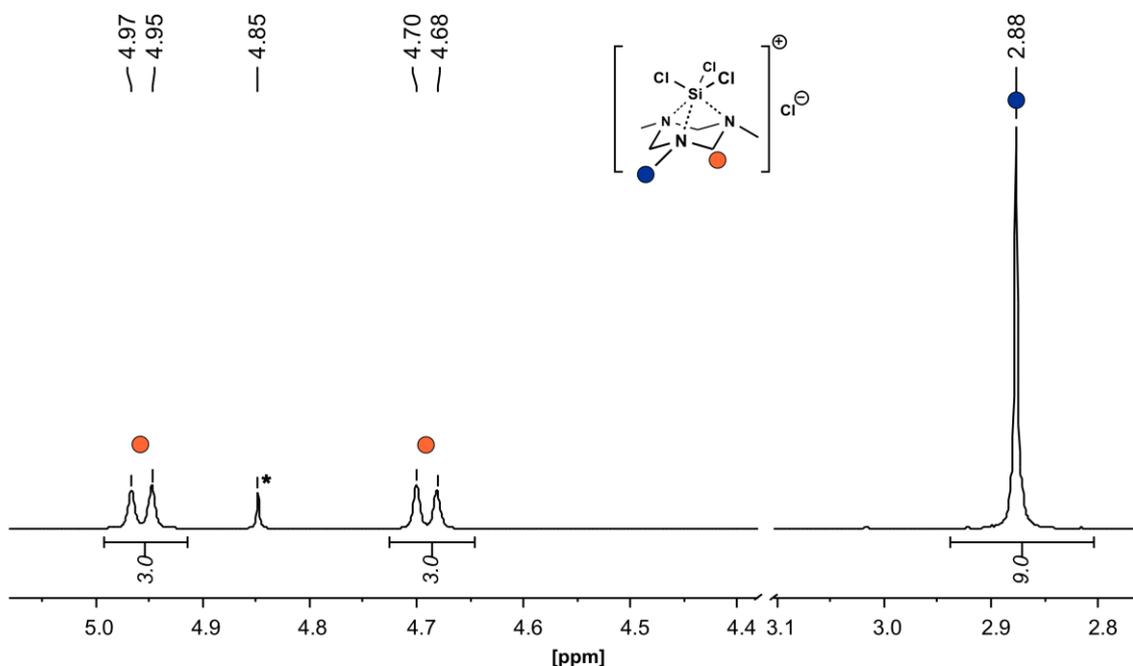
### 4.2.1 $\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-\}$ (**31**)

Die Bildung von Verbindung **31** bei der Umsetzung von TMTAC (**1**) mit zwei Äquivalenten Tetrachlorsilan resultiert nicht, wie bei Verwendung von Tetrafluorsilan beobachtet, aus einer Hydridabspaltung am TMTAC-Ring, sondern aus der hypothetischen Spaltung von  $\text{SiCl}_4$  in ein  $[\text{SiCl}_3]^+$ -Kation, welches als  $\eta^3$ -koordinierender TMTAC-Komplex stabilisiert wird, und einem Chloridanion, welches als Gegenion fungiert. Das Produkt konnte aus Dichlormethan kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Zusätzlich konnte die Verbindung per NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert werden.



#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von Verbindung **31** in deuteriertem Methanol finden sich für den Ring zwei Signale in Form von Dubletts bei 4.97 und 4.69 ppm. Die Resonanz der symmetrischen *N*-Methylgruppen liegt bei 2.88 ppm (**Abb. C.31**).



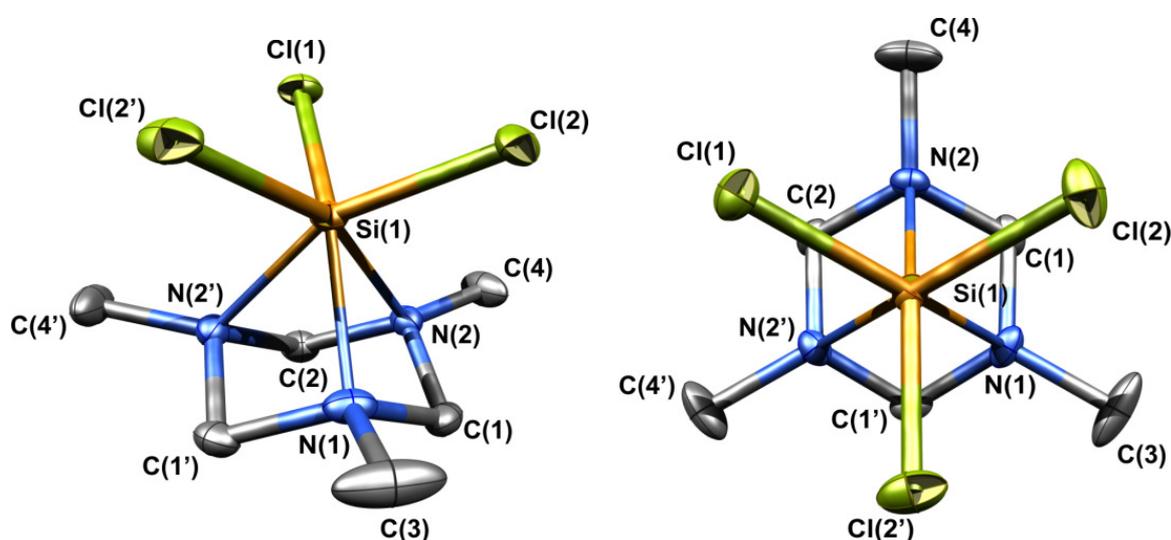
**Abb. C.31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-\}$  (**31**) mit zwei Dubletts für die äquatorial und axial ausgerichteten, endocyclischen Methylenprotonen und einem Singulett für die exocyclischen Methylgruppen (\* Restsignal  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die Ringkohlenstoffatome und die Methylenkohlenstoffbrücken (74.3 bzw. 39.4 ppm), das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eine stark hochfeldverschobene Resonanz bei  $-134.9$  ppm, was mit der Koordinationszahl von sechs zu erklären ist.

#### **Kristallstrukturanalyse:**

$\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-\}$  (**31**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein halbes Kation-Molekül, d. h. dieses besitzt kristallographisch eine Spiegel-Symmetrie. Daneben finden sich ein Chlorid-Gegenion und ein Lösungsmittelmolekül.

In Verbindung **31** ist das Siliciumatom als  $[\text{SiCl}_3]^+$ -Fragment von einem TMTAC-Ring  $\eta^3$ -koordiniert, wodurch Si(1) die Koordinationszahl sechs erreicht. Die räumliche Anordnung der siliciumgebundenen Komponenten lässt sich nach der VSEPR-Theorie (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungstheorie) am besten als verzerrt trigonal-antiprismatisch beschreiben. Die dativen  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Bindungen sind mit 2,007(2) bzw. 2,009(2) Å ungefähr gleich lang und für  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vergleichsweise kurz. Im intermolekularen Addukt  $\text{F}_4\text{Si}\cdots\text{NH}_3$  beträgt dieser Abstand beispielsweise 2,09 Å<sup>73</sup> oder im 8-Dimethylaminonaphtyltrifluorsilan 2,303 Å<sup>74</sup>. Die Einfachbindungen des Siliciumatoms zu den Chloratomen sind dagegen mit 2,101(1) bzw. 2,087(1) Å etwas länger als im Edukt  $\text{SiCl}_4$  [Gasphase: 2,019(3) Å<sup>114</sup>]. Die N–C-Bindungslängen innerhalb des Ringsystems sind nahezu identisch und liegen zwischen 1,477(2) und 1,480(2) Å (**Tabelle 14**).



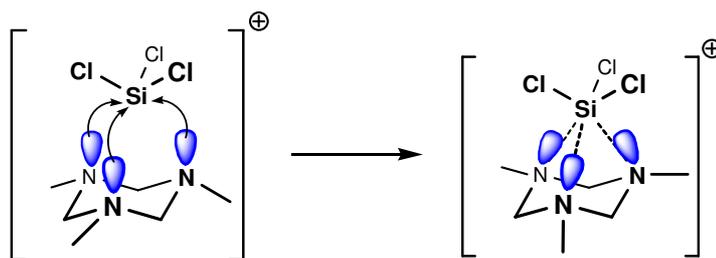
**Abb. C.32:** Links: Darstellung des Kations der Kristallstruktur von  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3\}^+ \text{Cl}^-$  (**31**). Rechts: Ansicht entlang der dreizähligen Symmetrieachse des Kations von Verbindung **31**. In dem Molekül nehmen die Chloratome eine gestaffelte Position zu den Methylgruppen des Ringes ein. Die Wasserstoffatome, das Chlorid-Gegenion und ein Lösungsmittelmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Ring des  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3\}^+]$ -Kations sind alle drei Methylgruppen in äquatorialer Position ausgerichtet und weisen somit im Gegensatz zum ungebundenen TMTAC (**1**) mit *ae*e eine geänderte Konformation auf. Nur in der *eee*-Konformation können die freien Elektronenpaare der endocyclischen Stickstoffatome mit dem Siliciumatom im Sinne einer  $\eta^3$ -Koordination wechselwirken. Die siliciumgebundenen Chloratome sind im Kation in gestaffelter Position zu den Stickstoffatomen angeordnet, wodurch die sterischen Wechselwirkungen der *N*-Methylgruppen mit den Chlorsubstituenten minimiert werden (**Abb. C.32**).

**Tabelle 14:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^- \text{ (31)}\}$ .

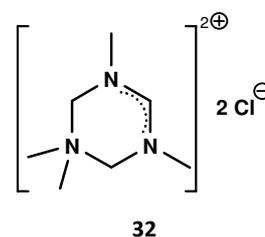
Abstände [Å]		Winkel [°]	
<b>N(1) – C(1)</b>	1,477(2)	<b>C(1) – N(1) – C(1')</b>	110,4(2)
<b>N(2) – C(1)</b>	1,480(2)	<b>C(1) – N(1) – C(3)</b>	115,0(1)
<b>Si(1) – Cl(1)</b>	2,087(1)	<b>Cl(1) – Si(1) – Cl(2)</b>	100,0(2)
<b>Si(1) ... N(1)</b>	2,009(2)	<b>N(2) ... Si(1) ... N(1)</b>	68,1(1)
<b>Si(1) ... N-Ebene</b>	1,53	<b>N(2) ... Si(1) – Cl(1)</b>	94,0(1)
		<b><math>\chi[\text{C(4)}_{\text{eq}}]</math></b>	2,86

Der  $\chi$ -Winkel in Verbindung **31** ist für die drei äquatorial positionierten Methylgruppen mit einem Wert von  $2,9^\circ$  über  $20^\circ$  größer als er in 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan beobachtet wurde (**1**:  $-19,4^\circ$ ). Da sich durch die Koordination zum Siliciumatom die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome stärker ins Ringinnere ausrichten, müssen unter Einhaltung der Sesselkonformation und der pseudo-tetraedrischen Struktur am Stickstoffatom die äquatorialen N-Methylgruppen einen vergrößerten  $\chi$ -Winkel einnehmen. (**Abb. C.33**).

**Abb. C.33:** Durch die Koordination des TMTAC an das  $[\text{SiCl}_3]^+$ -Fragment richten sich die freien Elektronenpaare stärker in die Ringmitte, wodurch der  $\chi$ -Winkel von üblichen  $-19$  auf  $2,9^\circ$  vergrößert wird.

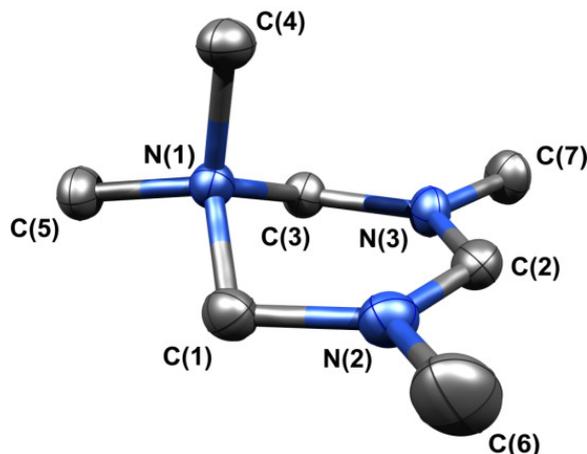
#### 4.2.2 $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$ (**32**)

Bei der Darstellung von  $\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^- \text{ (31)}\}$  konnte das unerwartete Nebenprodukt  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$  (**32**) erhalten werden. Dieses Dikation-Salz wurde in Spuren aus einer Dichlormethanolösung als auf der Lösung schwimmende Kristalle gefunden. Die Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und auch die Ergebnisse der Massenspektrometrie bestätigen die Bildung der Substanz. So konnte bei  $m/z = 212$  mit 4 %iger Intensität (im Vergleich zum Basissignal bei  $m/z = 42$ ) der Peak des Mutterions gefunden werden. Die NMR-Spektren dagegen waren nicht eindeutig interpretierbar und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Der Mechanismus für die Bildung des Nebenproduktes ist nicht trivial und Bedarf der Annahme, dass sich weitere Reaktanden in der Reaktionslösung befinden, konnte aber nicht aufgeklärt werden.



**Kristallstrukturanalyse:**

Die Kristalle des Nebenprodukts **32** konnten in einem Inertgashandschuhkasten für die Röntgenstrukturanalyse präpariert werden. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit acht Einheiten pro Elementarzelle. Neben dem Dikation befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Chlorid-Ionen und ein Molekül fehlgeordnetes Dichlormethan.



**Abb. C.34:** Kristallstruktur des Dikations aus Verbindung **32**. Die Wasserstoffatome, die Chlorid-Anionen und ein fehlgeordnetes Dichlormethan-Molekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch die Übertragung einer Methylgruppe und der Abstraktion eines Hydrids wird im Vergleich zum Edukt TMTAC (**1**) die räumliche Struktur des Dikations völlig verändert. Nicht nur die Bindungslängen nehmen andere Werte an, wie bereits in  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_6]^-$  (**30**) durch die Bildung der delokalisierten C–N-Doppelbindungen zu beobachten war, sondern auch die  $\chi$ -Winkel sind stark verschieden. Besonders die planar ausgerichtete C(6)-Methylgruppe ragt mit über  $17^\circ$  aus der N-Ebene hinaus und stellt hier eine Sonderstellung dar. Üblicherweise liegt der  $\chi$ -Winkel für äquatoriale Methylgruppen bei etwa  $-20^\circ$  und für planar angeordnete Methylgruppen, wie in Verbindung **30** gefunden, bei ca.  $2^\circ$  (**30**:  $1,9^\circ$ ). Die Winkel des vierbindigen Stickstoffatoms N(1) mit Werten zwischen  $107,7$  und  $111,6^\circ$  stimmen mit denen eines Tetraeders grob überein und auch die  $\chi$ -Winkel von  $96,8^\circ$  für die axiale und  $-25,9^\circ$  für die äquatoriale Methylgruppe zeigen ähnliche Zahlen, wie sie in Verbindung **1** gefunden wurden (**1**:  $98,1$  bzw.  $-19,4^\circ$ ).

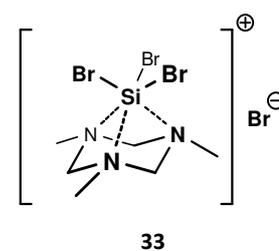
**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von [Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sup>2+</sup> (Cl<sup>-</sup>)<sub>2</sub> (**32**).

Bindungslängen [Å]		Winkel [°]	
N(1) – C(1)	1,508(3)	C(1) – N(1) – C(3)	108,2(2)
N(1) – C(4)	1,502(3)	C(4) – N(1) – C(5)	110,0(2)
N(1) – C(5)	1,506(3)	N(2) – C(2) – N(3)	122,4(2)
N(2) – C(1)	1,454(3)	χ[C(4) <sub>ax</sub> ]	96,8
N(2) – C(2)	1,310(3)	χ[C(5) <sub>eq</sub> ]	-25,9
N(3) – C(2)	1,312(4)	χ[C(6) <sub>eq</sub> ]	17,1
		χ[C(7) <sub>eq</sub> ]	6,5

Neben den Winkeln sind auch die Bindungslängen im Dikation gut vergleichbar mit den Atomabständen im Formamidinium-Kation von Verbindung **30**. Die trigonal-planaren Stickstoffatome N(2) und N(3) haben zum Carbokation C(2) eine Bindungslänge von 1,310(3) bzw. 1,312(4) Å, was im üblichen Rahmen für eine delokalisierte C–N-Doppelbindung liegt (**30**: 1,318 Å). Wegen der veränderten Koordinationszahl am Stickstoffatom N(1) von drei auf vier ändern sich die Bindungslängen an diesem Atom. So ist der Abstand von N(1) zu den Kohlenstoffatomen C(4) und C(5) mit 1,502(3) bzw. 1,506(3) Å und zu den Methylenkohlenstoffatomen C(1) und C(3) mit 1,508(3) bzw. 1,506(3) Å um ca. 0,01 bis 0,02 Å länger als in anderen TMTAC-Derivaten, was durch die zusätzliche positive Polarisierung erklärbar wird (**Tabelle 15**).

### 4.3 [ {(MeNCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Br<sup>-</sup> (**33**)

Die Reaktion des Tetrabromsilans mit 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**1**) wurde bei -78 °C sowohl in Diethylether als auch in Toluol durchgeführt. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit SiF<sub>4</sub> und SiCl<sub>4</sub> konnte kein dominierendes Produkt erhalten werden. Den NMR-spektroskopischen Daten zufolge liegt ein komplexes Produktgemisch aus mindestens drei Substanzen in ungefähr gleichen Anteilen nebeneinander vor. Es kann auf die Präsenz eines Formamidinium-Ions analog zu **31** und einer weiteren kationischen Spezies analog zu Verbindung **32** geschlossen werden. In geringen Spuren konnte aber aus einer Diethyletherlösung bei Raumtemperatur [ {(MeNCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Br<sup>-</sup> (**33**) kristallisiert werden.



#### **Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Die NMR-Spektren einer Lösung der Verbindung **33** in CD<sub>3</sub>OD zeigen die Signale eines Produktgemisches. Durch die Aufnahme von H,H-COSY-, HMBC- und HMQC-Spektren und Zuhilfenahme von NMR-Spektren der Verbindungen **31** und **32** konnten die Signale dem kristallinen Produkt aber eindeutig zugeordnet werden. So werden zwei Signale in Form von Dubletts für die Methylenprotonen bei 5.04 und 4.81 ppm mit dem Integralverhältnis von jeweils drei erhalten. Die Methyl-

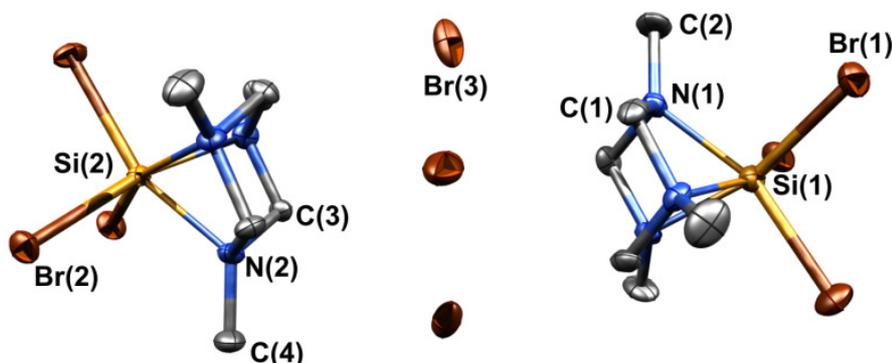
gruppen der Stickstoffatome sind in einem Singulett mit einem Integral von neun bei 2.88 ppm zu finden.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden wie in Verbindung **31** die zwei vorliegenden Kohlenstoffsignale bei 72.5 ppm für die Methylenkohlenstoffatome und bei 38.9 ppm für die Stickstoffmethylgruppen erhalten.

In deuteriertem Methanol wird im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-78.3$  ppm detektiert.

#### Kristallstrukturanalyse:

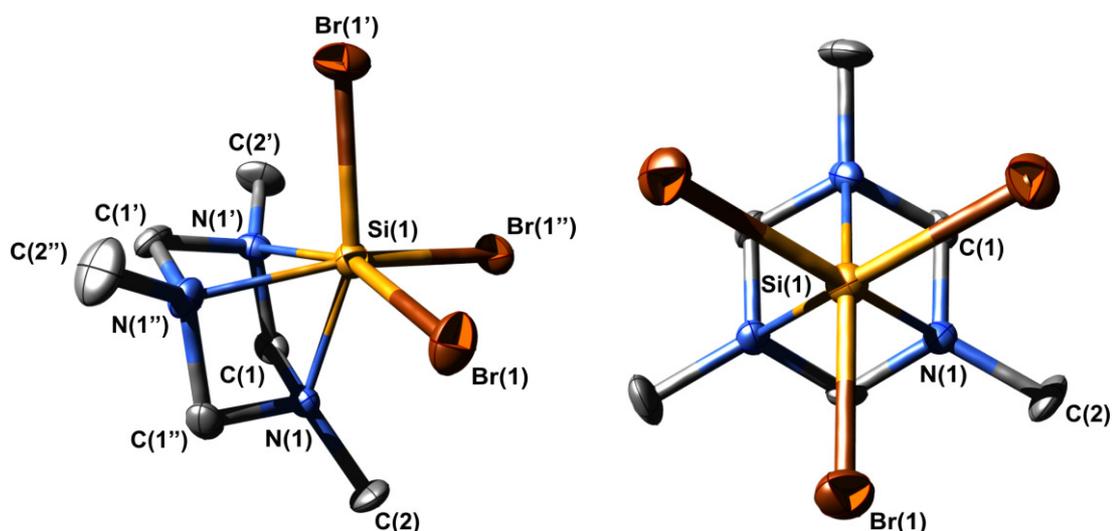
Verbindung **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Das Volumen einer Zelle beträgt  $10181(2) \text{ \AA}^3$ , da sich insgesamt 12 asymmetrische Einheiten in der Elementarzelle befinden. Eine asymmetrische Einheit besteht jeweils aus zwei  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+$ -Kationen, zwei Bromid-Gegenionen und einem Molekül HBr. Das Wasserstoffatom des letzteren konnte allerdings nicht lokalisiert werden, weswegen unklar bleibt, an welches der drei Atome Br(3)-, Br(3')- und Br(3'') dieses gebunden ist.



**Abb. C.35:** Kristallstruktur von Verbindung **33** mit zwei  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+$ -Kationen in der asymmetrischen Einheit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome und fehlgeordnete Atome nicht abgebildet.

Wie in Verbindung **31** koordiniert ein TMTAC-Ring mit seinen drei Stickstoffatomen an ein  $[\text{SiBr}_3]^+$ -Fragment, wodurch ein positiv geladener Komplex entsteht. Als Gegenion wird ein Bromid in der Röntgenstrukturanalyse gefunden.

Die C–N-Bindungslängen im  $C_{3v}$ -symmetrischen  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+$ -Kation von **33** sind wenig länger als im Kation  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiCl}_3]^+$  von Verbindung **31**. Sie betragen für die endocyclische N(1)–C(1)-Bindung  $1,487(8) \text{ \AA}$  [**31**:  $1,477(2) \text{ \AA}$ ] und für die exocyclische Bindung N(1)–C(2)  $1,484(8) \text{ \AA}$  [**31**:  $1,477(2) \text{ \AA}$ ]. Die Si $\cdots$ N-Bindungslängen ändern sich im Vergleich zu Verbindung **31** nur marginal, obwohl andere Substituenten mit geringerer Elektronegativität am Siliciumatom gebunden sind. Der Si(1) $\cdots$ N(1)-Abstand beträgt  $2,001(6) \text{ \AA}$ , was im Rahmen des Fehlers identisch zu dem Abstand in Verbindung **31** mit  $2,009(2) \text{ \AA}$  ist.



**Abb. C.36:** Detaillierte Darstellung des Kations  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+$  aus Verbindung **33**. *Links:* Die Koordination geometrie des Siliciumatoms kann als verzerrt trigonal-antiprismatisch beschrieben werden. *Rechts:* Ansicht entlang der dreizähligen Symmetrieachse, in der die gestaffelte Formation des Kations veranschaulicht werden kann.

Die Koordinationsgeometrie des Siliciumatoms kann als verzerrt trigonal-antiprismatisch beschrieben werden (**Abb. C.36**). Aufgrund der methylenverbrückenden Stickstoffatome sind die  $\text{N}\cdots\text{Si}\cdots\text{N}$ -Winkel mit  $68,5(2)^\circ$  stark gestaucht, wodurch die  $\text{Br}-\text{Si}-\text{Br}$ -Winkel mit  $98,1(8)^\circ$  aufgeweitet werden und ähnlich den kleinsten  $\text{N}\cdots\text{Si}-\text{Br}$ -Winkeln werden [ $\text{N}(1)\cdots\text{Si}(1)-\text{Br}(1)$ :  $94,5(2)^\circ$ ]. Durch eine gestaffelte Ausrichtung der *N*-Methylgruppen und der Bromsubstituenten entlang der  $C_3$ -Achse, wie sie analog bereits im Kation der Verbindung **31** beobachtet wurde, werden repulsive Kräfte minimiert.

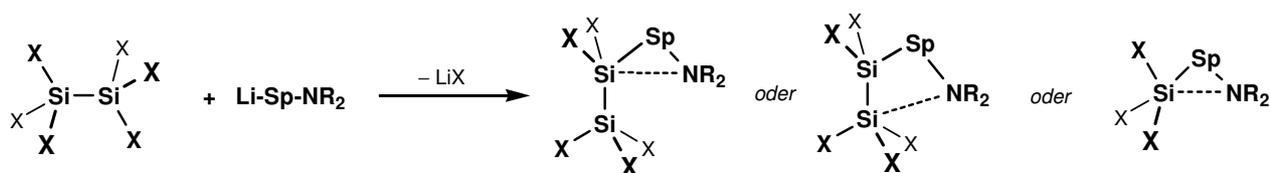
**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+ \text{Br}^-$  (**33**).

Abstände [Å]		Winkel [°]	
$\text{N}(1) - \text{C}(1)$	1,487(8)	$\text{C}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(1')$	110,2(6)
$\text{N}(1) - \text{C}(2)$	1,484(8)	$\text{C}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(2)$	114,4(5)
$\text{Si}(1) \cdots \text{N}(1)$	2,001(6)	$\text{Br}(1) - \text{Si}(1) - \text{Br}(1')$	98,1(1)
$\text{Si}(1) - \text{Br}(1)$	2,286(2)	$\text{N}(1) \cdots \text{Si}(1) \cdots \text{N}(1')$	68,5(2)
$\text{Si}(1) \cdots \text{N-Ebene}$	1,521	$\text{N}(1) \cdots \text{Si}(1) - \text{Br}(1)$	94,5(2)
		$\chi[\text{C}(2)_{\text{eq}}]$	1,7

Die äquatorial-ausgerichteten *N*-Methylgruppen liegen durch die dativen Bindungen zum Siliciumatom oberhalb der von den Stickstoffatomen aufgespannten Ebene, wodurch sich für Verbindung **33** ein  $\chi$ -Winkel von  $1,7^\circ$  ergibt (**31**:  $2,9^\circ$ ).

## 5 Zersetzungsschemie von homologen Disilanen

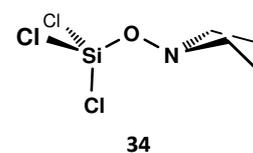
Ein Ziel dieser Arbeit war die Bildung eines Disilans mit intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, die zu einem intramolekularen Ringschluss führen sollten. Im Vergleich zu vorherigen Arbeiten, in denen geschlossene Drei-, Vier- und Fünfring-Strukturen mit der Zusammensetzung  $X_3SiO(CH_2)_nNMe_2$  (mit  $n = 0, 1, 2$ ) dargestellt werden konnten, sollten diese Systeme um ein weiteres Kettenglied an der Akzeptorseite ( $X_3Si$ ) durch den Einsatz von perhalogenierten Disilanen  $Si_2X_6$  verlängert werden (A 2.1, S. 15). Eine erfolgreiche Umsetzung von homologen Disilanen würde die Frage aufwerfen, ob intramolekulare Wechselwirkungen gefunden werden können und falls dem so ist, zu welchem der Siliciumatome eine dative Bindung ausgebildet werden würde. So könnte die Untersuchung dieser Verbindungsklasse zur Aufklärung von Bindungsverhältnissen in Ringsystemen mit dativen Bindungen beitragen.<sup>115,116</sup> Zudem können bewiesenermaßen Moleküle mit interatomaren  $N \cdots Si$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen die Grundlage für die Darstellung von Silikonen bilden, welche in Form von Elastomeren in der Industrie und im alltäglichen Gebrauch Anwendung finden.<sup>117,118,119</sup> Allerdings weisen Disilane teils eine schwache Silicium-Silicium-Einfachbindung auf, die durch homologe Substitution mit elektronenziehenden Resten weiter geschwächt wird. So werden in aktuellen Forschungsarbeiten von symmetrisch substituierten Disilanen häufig thermische Zersetzungsreaktionen unter heterolytischer und homolytischer Bindungsspaltung beschrieben (vgl. Abschnitt A 2.2, S. 17).<sup>120</sup> Durch die Koordination von Elektronenpaardonoren in hypervalenten Disilan-Verbindungen kann die Silicium-Silicium-Einfachbindung ebenfalls so sehr geschwächt werden, dass es zu einem Bindungsbruch kommen kann.<sup>92</sup> Neben der Untersuchung über die Art und dem Vorhandensein von intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sollte überprüft werden, in wie fern perhalogenierte Disilane nach Umsetzung mit Stickstoffverbindungen stabil sind.



**Abb. C.37:** Reaktionsschema zur Umsetzung von homologen Disilanen ( $X = OMe, F, Cl$ ) mit einer lithiierten Stickstoffdonorverbindung, wobei es entweder zur Substitution am Disilan oder zur Zersetzung des Disilans zu einem Monosilan kommen kann. Die Verbindungen sollen auf intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen getestet werden ( $\{Sp = \text{Spacer } [O, OCH_2CH_2, (C_6H_4)CH_2]\}$ ;  $R = Me, Et$ ).

### 5.1 Umsetzung von $Si_2Cl_6$ mit $LiONeEt_2 - Cl_3SiONeEt_2$ (**34**)

Das lithiierte Diethylhydroxylamin (**3**) wurde bei  $-78^\circ C$  langsam mit einer Lösung aus Hexachlordisilan in Hexan versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde der Feststoff per Filtration von der Lösung separiert und die flüchtigen Teile des Filtrats mittels fraktionierender Kondensation aufgetrennt. Das Produkt **34** wurde als farblose Flüssigkeit



in der Kühlfalle bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Gemisch erhalten. Eine Auftrennung des Produktes durch Destillation, fraktionierender Kondensation oder GC-MS ist nur unzureichend erfolgreich verlaufen. Zwar konnte Verbindung **34** destillativ isoliert und aufgereinigt werden, was aber einen hohen Ausbeuteverlust zur Folge hatte.

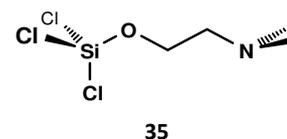
**Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes wird für die Ethylsubstituenten ein Quartett und ein Triplett bei 2.73 und 0.81 ppm erhalten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich die Signale der Ethylgruppen bei 39.9 und 15.0 ppm. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $-45.6$  ppm detektiert.

Die chemischen Verschiebungen von Verbindung **34** stimmen mit verwandten Verbindungen, wie dem (*N,N*-Dimethylhydroxylamino)trichlorsilan<sup>121</sup> gut überein. Es muss also von einer Spaltung der Silicium-Silicium-Einfachbindung ausgegangen werden. Bei der Aufarbeitung via fraktionierender Kondensation konnte darüber hinaus Hexachlordisiloxan isoliert und nachgewiesen werden, was auf eine sauerstoffinduzierte Bindungsspaltung schließen lässt.

## 5.2 Umsetzung von $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ mit $\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ – $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**35**)

$\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**4**) und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam vereint und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Am nächsten Tag wurde der Feststoff per Filtration abgetrennt und das Filtrat in einem Kühlschrank bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**) als Hauptprodukt auskristallisiert ist. Verbindung **35** konnte NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Kristalle wiesen eine so hohe Streuintensität auf, dass eine experimentell bestimmbare Elektronendichtemessung durchgeführt werden konnte.



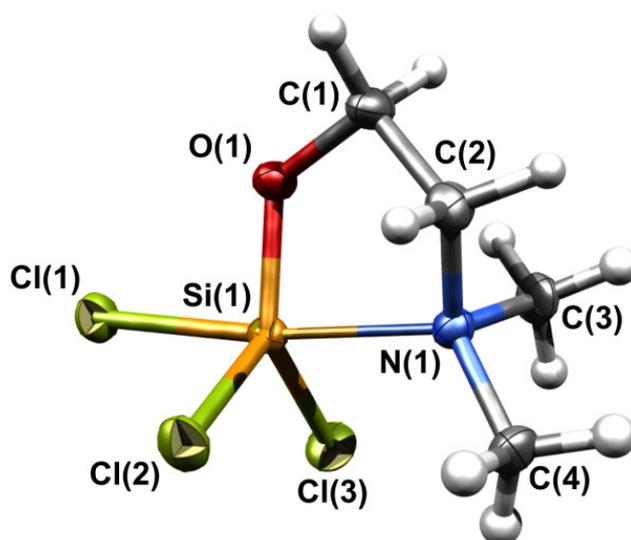
**Spektroskopische Charakterisierung:**

**NMR:** Per NMR-Spektroskopie konnte Verbindung **35** eindeutig charakterisiert werden. Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>122</sup> Die Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich für die Ethanolatbrücke bei 3.50 und 2.03 ppm in Form von zwei Triplets wieder. Die *N*-Methylgruppen haben eine chemische Verschiebung von 1.89 ppm und werden als Singulett detektiert.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale bei 61.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 57.4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ) und 44.8 ppm ( $\text{NCH}_3$ ) erhalten. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $-63.9$  ppm beobachtet.

**Kristallstrukturanalyse:**

Die Festkörperstruktur von Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit einem Volumen von  $890,6(3)\text{ \AA}^3$  und zeigt gute Übereinstimmung zu der literaturbekannten Struktur von  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ .<sup>122</sup>



**Abb. C.38:** Kristallstruktur von  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**) mit dativer  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Bindung. Der sich gebildete Fünfring ist in die Twistform verdreht. Die Methylgruppen sind in gestaffelter Formation zu den Chloratomen angeordnet, was insgesamt eine trigonal-bipyramidale Anordnung am Siliciumatom zulässt.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Atomabstände und Winkel von Verbindung **35**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Si(1) – O(1)	1,641(1)	O(1) – Si(1) $\cdots$ N(1)	84,4(2)
Si(1) – Cl(1)	2,161(2)	O(1) – Si(1) – Cl(1)	89,0(2)
Si(1) – Cl(3)	2,077(2)	N(1) $\cdots$ Si(1) – Cl(1)	172,2(2)
C(1) – O(1)	1,424(2)	C(1) – O(1) – Si(1)	121,8(2)
C(1) – C(2)	1,515(2)	O(1) – C(1) – C(2)	107,8(2)
C(2) – N(1)	1,487(1)	N(1) – C(2) – C(1)	105,4(2)
N(1) – C(3)	1,484(1)		
Si(1) $\cdots$ N(1)	2,065(1)		
Cl(2) $\cdots$ H(42)	2,685		
Cl(3) $\cdots$ H(33)	2,689		

Im Festkörper kann eine dative Bindung des Stickstoffatoms zum chloresubstituierten Siliciumatom festgestellt werden. Die intramolekulare Interaktion ist so groß, dass eine Ringbildung gegenüber der offenen Kettenstruktur energetisch begünstigt ist. Durch die Wechselwirkungen nähern sich Si(1) und N(1) auf 2,060(2) Å an. Dieser kurze  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand ist auf starke dipolare Wechselwirkungen der Moleküle im Festkörper zurückzuführen, da quantenchemische Rechnungen (MP2/TZVPP) für die freien Moleküle  $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstände von 3,072 Å Länge ergeben.<sup>123</sup> Das heißt, dass sich diese Bindung durch das Einbringen in die polare Umgebung des Festkörpers um mehr als 1 Å verkürzt. Auf eine ausführliche Diskussion der Strukturverhältnisse wird hier nicht näher eingegangen, sondern auf **Tabelle 17** und die Arbeiten von N. W. MITZEL *et al.* verwiesen.<sup>122,123</sup>

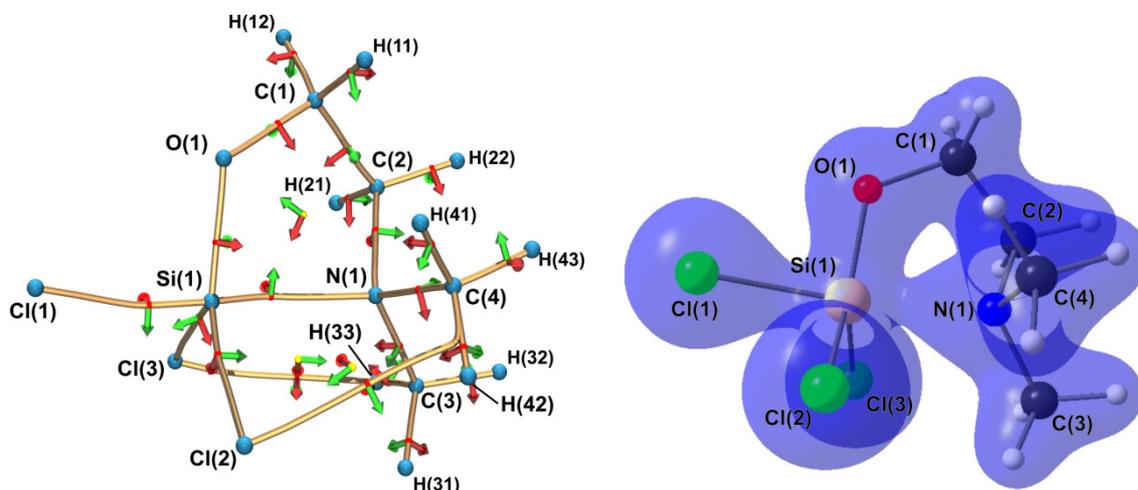
**Elektronendichtetopologie:**

Die gewonnenen Kristalle von Verbindung **35** waren für eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichtetopologie geeignet, auf deren Basis die Bindungsverhältnisse nach der *Atome in Moleküle-Quantentheorie* (QTAIM, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) bestimmt werden sollen.<sup>124</sup> Nach der QTAIM werden die zwischenatomaren Wechselwirkungen – auf Basis von Verarmung oder Akkumulation der Elektronendichte  $\rho(r_{\text{BCP}})$  – über Bindungswege und bindungskritische Punkte (*Bond-Critical Point*, BCP) beschrieben.<sup>125</sup> Nach der Theorie lässt sich an einem Maximum, von dem in alle Richtungen die Elektronendichte abfällt, der räumliche Fixpunkt der Atomkerne bestimmen. Zwischen zwei Atomkernen können bei interatomaren Wechselwirkungen Bindungspfade definiert werden, in denen die Elektronendichte in zwei Richtungen, sprich zu den Atomkernen hin zunimmt und in alle weiteren Richtungen abfällt. Das Elektronendichteminimum eines Bindungspfades wird als bindungskritischer Punkt (BCP) bezeichnet. Im engeren Sinne von QTAIM wurde dies als Kriterium für das Vorhandensein einer chemischen Bindung postuliert. Neuere Arbeiten zeigen aber, dass dieses ursprünglich aufgestellte Postulat nicht generell haltbar ist und eine Betrachtung von chemischen Bindungen in der Beschreibung der QTAIM mit mehr als nur diesem Kriterium zu erfolgen hat.<sup>126</sup> Mit diesen Einschränkungen können aber über die Lage des BCP und der Größe der Elektronendichte am BCP Rückschlüsse über die Art der Bindung gemacht werden. Ist der BCP in naher Umgebung eines Atoms und der Wert der Elektronendichte klein, kann von einer ionisch dominierten Wechselwirkung geschlossener Atomkernschalen (*closed shell*) ausgegangen werden. Liegt der BCP ungefähr auf halbem Wege des Bindungspfades und ist die Elektronendichte größer  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , kann von kovalenten oder offenschaligen Bindungen (*open shell*) gesprochen werden. An ringkritischen Punkten (*Ring-Critical Point*, RCP), die ein geschlossenes Ringsystem definieren, nimmt die Elektronendichte in allen Raumrichtungen zu, das heißt, der RCP ist von einem System aus zusammenhängenden, geschlossenen Bindungspfaden umgeben.

Wird von der Elektronendichte die zweite Ableitung nach den Ortskoordinaten gebildet, wird diese Funktion als Laplacian  $\nabla^2\rho(r)$  bezeichnet, deren Wert am BCP als weiteres Maß zur Charakterisierung der Bindungssituation herangezogen werden kann. Der Laplacian kann auftretende Akkumulation bzw. Verarmung von Elektronendichte definieren. Ist der Laplacian am bindungskritischen Punkt positiv, [ $\nabla^2\rho(r) > 0$ ], kann eine offenschalige Bindung angenommen werden. Nehmen die  $\nabla^2\rho(r)$ -Zahlenwerte am BCP negative Werte an, wird von geschlossenschaligen Wechselwirkungen gesprochen [ $\nabla^2\rho(r) < 0$ ].

In vergangenen Arbeiten konnten N. W. MITZEL *et al.* zeigen, dass in pentakoordinierten Silicium-Verbindungen mit Stickstoffdonorgruppen, welche über dreigliedrige Brücken mit Siliciumatomen verbunden sind, eine dative Verknüpfung zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom sowohl in der Gasphase (GED) als auch im Festkörper (XRD) vorhanden ist.<sup>122,123,127</sup> Bekräftigt wurden die Ergebnisse über quantenchemische Berechnungen, die für die Bindungssituation von  $\text{Cl}_2\text{HSiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  innerhalb des Moleküls bindungs- und ringkritische Punkte finden konnten, die nicht nur die dative Bindung zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom bestätigt, sondern auch schwache Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den Wasserstoffatomen der Stickstoffmethylgruppen vermu-

ten ließen. Erstaunlicherweise und im Gegensatz dazu konnten in den Dreiringstrukturen von (*N,N*-Dimethylhydroxylamino)trifluorsilan  $F_3SiONMe_2$  und (*N,N*-Dimethylhydroxylamino)-(trifluormethyl)-difluorsilan  $(F_3C)F_2SiONMe_2$ <sup>128</sup> nach der QTAIM keine bindungskritischen Punkte zwischen den Sili- cium- und Stickstoffatom gefundenen werden, obwohl die Abstände zwischen diesen in beiden Ver- bindungen kürzer als 2 Å sind und die Winkel am Sauerstoffatom in den dreigliedrigen SiON-Ringen kleiner als 80° sind.

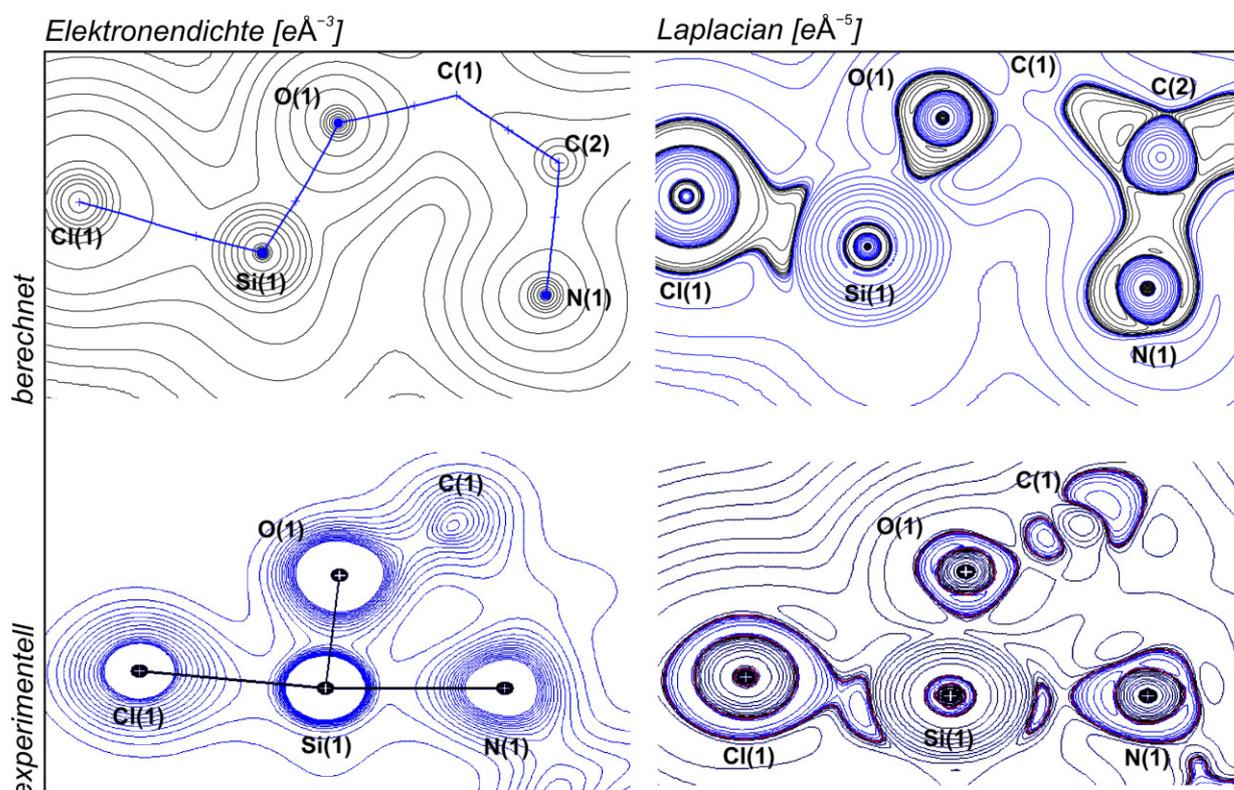


**Abb. C.39:** Experimentell bestimmte Elektronendichtetopologie von  $Cl_3SiOCH_2CH_2NMe_2$  (**35**). Links: Darstellung von Bindungspfaden (gelb), bindungskritischen Punkten (rot) und ringkritischen Punkten (gelb). Bemerkenswert sind die BCPs sowohl zwischen Si(1) und N(1) als auch zwischen Cl(3) und H(33) und Cl(2) und H(42). Rechts:<sup>129</sup> Isosfläche der Elektronendichte bei einem Wert von  $0,4 e\text{\AA}^{-3}$ .

Im Gegensatz zu der theoretisch bestimmten Elektronendichte von  $Cl_3SiOCH_2CH_2NMe_2$  (**35**) auf MP2/TZVPP-Niveau, die auf einer offenen Struktur mit einem  $Si\cdots N$ -Abstand von über  $3,072 \text{\AA}$ <sup>123</sup> basierte, konnte von Verbindung **35** in der experimentellen Bestimmung eine Wechselwirkung zwischen Si(1) und N(1) in Form eines bindungskritischen Punktes festgestellt werden, was ebenso einen ringkritischen Punkt in dem sich gebildeten Fünfring zur Folge hat. Wie bereits oben erwähnt beträgt der Atomabstand im Kristall  $2,065(1) \text{\AA}$  und ist damit um über  $1 \text{\AA}$  kürzer als in der auf MP2/TZVPP-Niveau berechneten Geometrie. Diese Diskrepanz zwischen der berechneten und der Festkörperstruktur basiert einerseits auf abstoßenden Kräften zwischen den Cl-Atomen und den C- und H-Atomen der Methylgruppen, die in den Berechnungen für Repulsionen sorgen, und andererseits auf intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die im Festkörper zum beobachteten Ringschluss führen. Wird bei Berechnungen auf MP2/COSMO-Niveau für die Verbindung **35** ein polares Umfeld berücksichtigt, verkleinert sich der  $N\cdots Si$ -Abstand deutlich auf  $2,032 \text{\AA}$ <sup>123</sup> und stimmt mit dem Wert aus dem Festkörper gut überein [ $2,065(1) \text{\AA}$ ].

Die nun experimentell bestimmte Elektronendichte im kristallinen Zustand beträgt am BCP der dativen  $Si\cdots N$ -Bindung  $0,442(18) e\text{\AA}^{-3}$ . Die BCPs der Si–Cl-Bindungen zeigen ähnliche Größen im Bereich zwischen  $0,512(19)$  bis  $0,609(27) e\text{\AA}^{-3}$ , die der kovalenten Bindungen nehmen dagegen größere Werte zwischen  $1,654(27)$  für N(1)–C(2) und  $1,808(32) e\text{\AA}^{-3}$  für O(1)–C(1) an.

Darüber hinaus werden bindungskritische Punkte zwischen Cl(2) und H(42) bzw. Cl(3) und H(33) festgestellt – trotz langer Cl...H-Distanzen, z. B. eines Cl(3)...H(33)-Atomabstands von über 2,689 Å. Einhergehend werden zwei weitere Fünfringe gebildet, die durch jeweils einen ringkritischen Punkt nach der QTAIM charakterisiert sind. Beide Cl...H-Bindungspfade zielen dabei direkt auf die bindungskritischen Punkte der Methylgruppen-C-H-Bindungen, die aber kurz zuvor in extremen Kurven zu dem Kohlenstoffatom abdriften (**Abb. C.39**). Die Elektronendichten an den BCPs sind mit 0,093(4) und 0,095(4)  $e\text{Å}^{-3}$  in diesen Fällen sehr niedrig. Über die Art solcher Wechselwirkungen wird aktuell eine rege Debatte geführt, ob es sich nämlich dabei um attraktive Wechselwirkungen oder repulsive Kräfte handelt.<sup>130</sup> Im vorliegenden Fall wird die Staffelung der Substituenten durch repulsive Effekte vermutet, die in der QTAIM wegen der räumlichen Annäherung und damit Überlappung der Elektronendichte der beteiligten Atome topologisch als Wechselwirkungen ausgewiesen werden, obwohl die Kräfte die zwischen diesen Partnern wirken sehr schwach sind.<sup>123</sup>



**Abb. C.40:** Querschnitt durch die Elektronendichte der Cl-Si...N-Ebene und des Laplacians von Cl<sub>3</sub>Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**35**). *Oben:* Quantenchemisch berechnete Elektronendichte auf MP2/TZVPP-Niveau<sup>123</sup>, in der kein bindungskritischer Punkt gefunden wird (*links*). Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zeigt keine Affinität zum Siliciumatom (*rechts*). *Unten:* Experimentell bestimmte Elektronendichte des Festkörpers, in der ein Bindungspfad zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom gefunden werden konnte (*links*). Die Elektronendichte des freien N-Elektronenpaares ist zwischen Si(1) und N(1) akkumuliert (*rechts*). Ausgewählte Bindungspfade sind als Projektionen auf die Ebene gezeigt. Schwarze Linien bezeichnen positive Werte, blaue Linien negative Werte und rote Linien bezeichnen die Nulllinie.

Neben den BCPs zwischen Si(1)...N(1), Cl(3)...H(33) und Cl(2)...H(42) werden insgesamt 19 bindungskritische Punkte gefunden, die auf die postulierten chemischen Bindungen fallen. Die Bindungen des Siliciumatoms zählen den Elektronendichte- und Laplacian-Daten zu Folge eher zu den io-

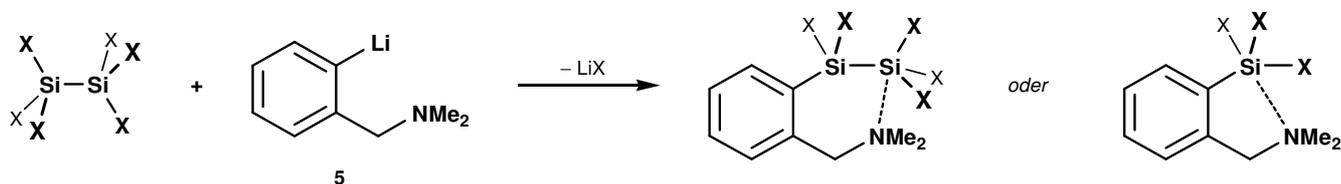
nisch dominierten Bindungen, während die Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Sauerstoff-, dem Stickstoffatom und den Wasserstoffatomen eher als kovalent beschrieben werden.

**Tabelle 18:** Parameter der Elektronendichtotopologie für Verbindung **35**. Wiedergegeben sind die Werte für den Abstand des bindungskritischen Punktes (BCP) zu den nuklearen Positionen entlang des Bindungspfades (in Å), die Elektronendichte  $\rho(r_{\text{BCP}})$  (in  $e\text{Å}^{-3}$ ) und die Werte des Laplacians  $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$  (in  $e\text{Å}^{-5}$ ) an den BCPs.

A – B	$d(\text{A} - \text{BCP})$	$d(\text{B} - \text{BCP})$	$\rho(r_{\text{BCP}})$	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$
Si(1) ... N(1)	0,777	1,305	0,442(18)	4,522(33)
Cl(3) ... H(33)	1,595	1,332	0,093(4)	1,107(2)
Cl(2) ... H(42)	1,559	3,080	0,095(4)	1,222(2)
Si(1) – Cl(1)	0,771	1,405	0,512(19)	4,355(35)
Si(1) – Cl(2)	0,731	1,360	0,586(27)	6,955(36)
Si(1) – Cl(3)	0,746	1,339	0,609(27)	6,443(38)
Si(1) – O(1)	0,683	0,959	0,950(30)	18,783(46)
O(1) – C(1)	0,838	0,587	1,808(32)	-18,045(145)
C(1) – C(2)	0,820	0,696	1,737(22)	-16,298(72)
N(1) – C(2)	0,881	0,607	1,654(27)	-12,687(109)
N(1) – C(3)	0,836	0,649	1,759(23)	-14,023(85)
N(1) – C(4)	0,851	0,644	1,674(24)	-11,488(90)

### 5.3 Umsetzungen von homologen Disilanen mit $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$

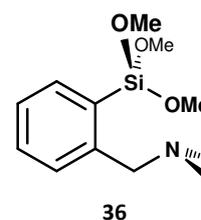
Um Verbindungen zu synthetisieren, welche die Möglichkeit zur Bildung verschieden großer Ringe durch die Ausbildung von dativen Si...N-Wechselwirkungen haben, wurde 2-[(Dimethylamino-*N*-)methyl]phenyl-lithium (**5**) mit Disilanen umgesetzt. **Abb. C.41** zeigt die beabsichtigten Reaktionen.



**Abb. C.41:** Reaktionsschema zur Umsetzung von homologen halogen- oder alkoxy-substituierten Disilanen mit 2-[(Dimethylamino-*N*-)methyl]phenyl-lithium (**5**). Die Reaktion kann zu Di- oder Monosilanen mit dativer N...Si-Bindung (X = OMe, Cl, F) führen.

### 5.3.1 Umsetzung mit $\text{Si}_2(\text{OMe})_6 - (\text{MeO})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**36**)

Das in *ortho*-Position lithiierte Benzoldimethylamin (**5**) wurde als Hexansuspension langsam bei Trockeneistemperatur zu Hexamethoxydisilan  $\text{Si}_2(\text{OMe})_6$  getropft. Nachdem über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde vom ausgefallenen Feststoff filtriert. Vom Filtrat wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck verdampft, wobei ein farbloser amorpher Feststoff zurückblieb, der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.



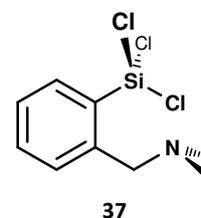
#### Spektroskopische Charakterisierung:

**NMR:** Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die Signale bei 7.98 bis 7.17 ppm bzw. 3.62 ppm dem aromatischen Substituenten und der Methylenbrücke zugewiesen werden. Die stickstoffgebundenen Methylgruppen ergeben bei 2.17 ppm und die Methoxygruppen bei 3.51 ppm jeweils ein Singulett. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für die Phenylgruppen zwischen 147.4 und 126.5 ppm erhalten. Die *N*-Methylgruppen weisen eine chemische Verschiebung von 64.2 ppm auf, die Methylenbrücke ergibt ein Singulett bei 45.4 ppm und die Methoxygruppen eines bei  $-54.4$  ppm. Ein einziges Signal bei  $-54.4$  ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum lässt eindeutig auf ein Monosilan als Produkt schließen und bestätigt so den Si-Si-Bindungsbruch.

Eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für Verbindung **36** wurde von J. C. YOUNG *et al.* schon im Jahre 1990  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen,<sup>131</sup> eine entsprechende für  $\text{Cl}_2\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$  im Festkörper 1998 von M. WEINMANN *et al.* gefunden.<sup>132</sup>

### 5.3.2 Umsetzung mit $\text{Si}_2\text{Cl}_6 - \text{Cl}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**37**)

Die Umsetzung von Hexachlordisilan  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit der lithiierten Verbindung **5** wurde in einer Pentanlösung bei  $-78$  °C durchgeführt. Nachdem die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde vom ausgefallenen Feststoff filtriert und das Lösungsmittel entfernt, um das Produkt als farblosen Feststoff zu erhalten, der im Hochvakuum getrocknet und daraufhin NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

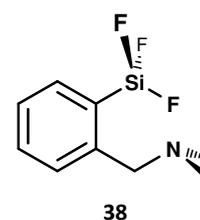


#### Spektroskopische Charakterisierung:

**NMR:** Die Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen eindeutig die Signale für das Kohlenwasserstoffgrundgerüst mit drei Multipletts zwischen 8.58 und 6.60 ppm für die aromatischen Protonen, einem Singulett bei 2.99 ppm für die Methylenbrücke und ein Singulett bei 1.77 ppm für die *N*-Methylgruppen. Die chemischen Verschiebungen für die aromatischen Kohlenstoffatome liegen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Bereich von 142.8 bis 125.7 ppm. Die Methylgruppen werden bei 61.7 ppm detektiert und das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke bei 45.6 ppm. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei  $-58.9$  ppm gemessen werden. Aus den NMR-Spektren von Verbindung **37** kann der Schluss gezogen werden, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um ein Monosilan handelt und nicht um das gewünschte Disilan, da die Werte gut mit den literaturbekannten Daten übereinstimmen.<sup>131</sup>

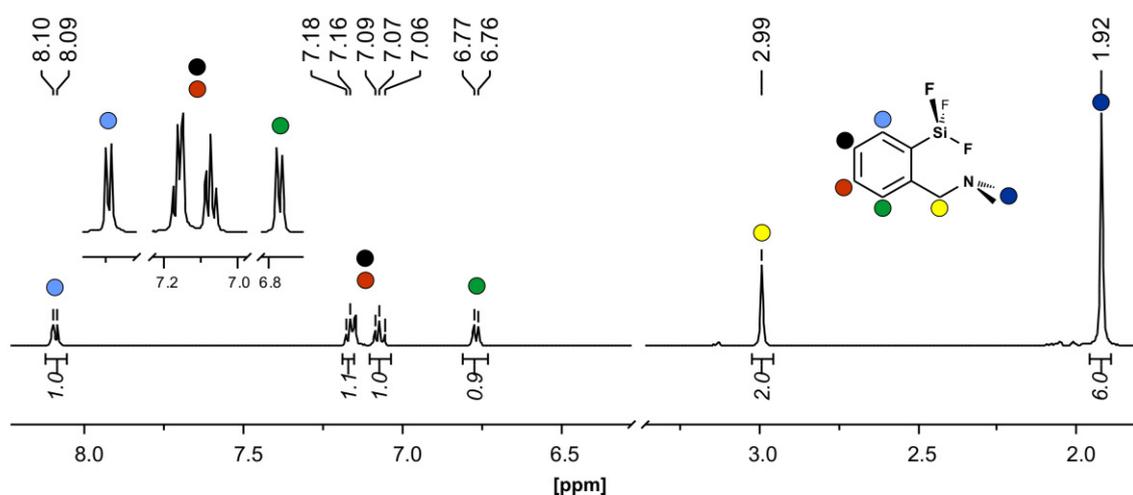
### 5.3.3 Umsetzung mit $\text{Si}_2\text{F}_6 - \text{F}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**38**)

Die Arbeiten mit Hexafluoridisilan (**6**), welches unter Normalbedingungen gasförmig vorliegt, wurden allesamt an der Stockschen Hochvakuumanlage durchgeführt. So wurde bei der Umsetzung das lithiierte Edukt **5** vorgelegt und das Lösungsmittel Hexan und Hexafluoridisilan (**6**) dazu kondensiert. Über Nacht wurde unter Rühren langsam von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Lithiumfluorid als farbloser Feststoff ausfiel. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile an der Stockschen Hochvakuumanlage im Vakuum entfernt wurden, wurde der ausgefallene Feststoff durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Das Filtrat wurde destilliert ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ , 250 mbar) und dabei Verbindung **38** als eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, die NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.



#### Spektroskopische Charakterisierung:

**NMR:** Die Daten der Kernresonanzspektroskopie belegen die Bildung eines Zersetzungsproduktes des Disilans, wie sie schon in Verbindungen **36** und **37** gefunden wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für den Phenylring im Bereich von 8.10 bis 6.77 ppm erhalten, für die Methylenprotonen bei 2.99 ppm und für die Methylgruppen bei 1.92 ppm.

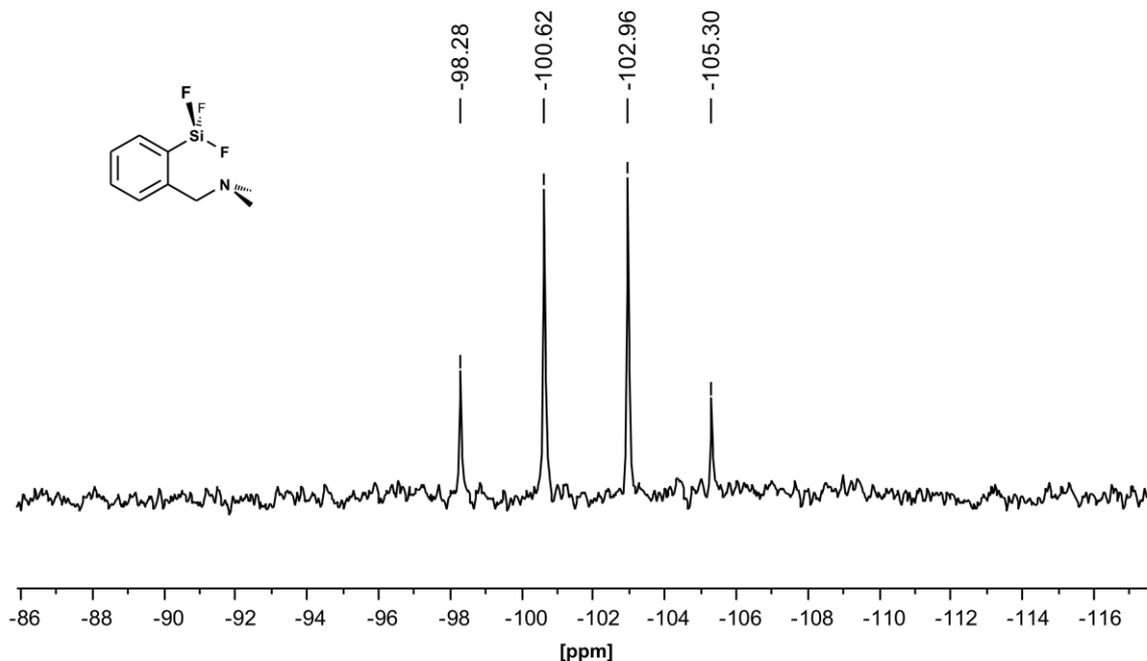


**Abb. C.42:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für Verbindung **38**, in der die Signale für den aromatischen Bereich (links) und der  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Gruppe (rechts) eindeutig zuzuordnen sind.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden im Bereich von 144.7 bis 125.3 ppm die Peaks des aromatischen Systems erhalten, wobei die Resonanz des aromatischen C(1)-Atoms bei 144.7 ppm als ein verbreitertes Signal eine Wechselwirkung zu den Fluoratomen erkennbar macht. Die Methylgruppen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe werden als Singulett bei 61.6 ppm und das Signal der Methylenbrücke als Singulett bei 45.2 ppm detektiert.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt die Zersetzung des Disilans und die Bildung von 2-[(Dimethylamino-*N*-methyl]phenyl-trifluorsilan (**38**) durch die Existenz von lediglich einem Signal bei  $-101.8\text{ ppm}$ . Dieses Signal ist zudem in ein Quartett aufgespalten, was durch eine  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung der drei  $^{19}\text{F}$ -Atome zu erklären ist. Nicht nur das Fehlen eines zweiten Signals bestätigt die Zersetzung,

sondern auch das Fehlen einer  $^2J_{\text{SiF}}$ -Kopplung, die zu einer Aufspaltung zu einem Triplet von einem Quartett führen würde.



**Abb. C.43:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **38**, in der die Kopplungen der Fluoratome zum Siliciumatom in der Aufspaltung zu einem Quartett resultieren.

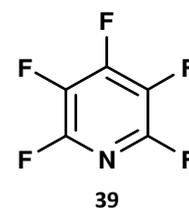
Anders als bei den Umsetzungen von lithiertem TMTAC mit Disilanen bzw. Disiloxanen (**20**, **21**, vgl. Abschnitt C 1.8.3, S. 41) kommt es in den hier aufgeführten Reaktionen zur Zersetzung der Si-Si-Einfachbindung. In  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\}_2$  (**20**) sind die Siliciumatome nicht mit elektronenziehenden sondern mit Alkylresten substituiert. Auch finden sich keine Donoraktivitäten der Stickstoffatome des TMTAC zu den Siliciumatomen, die eine Schwächung einer Si-Si-Einfachbindung zur Folge gehabt haben könnte. Zusammenfassend können zwei Effekte zur Instabilität der Si-Si-Einfachbindungen beitragen, erstens die stark elektronenziehenden Substituenten an den Siliciumatomen und zweitens die Donoraktivität eines Stickstoffatoms.

## 6 Exkurs: Strukturchemie von perfluorierten Pyridinen

Die Chemie von perfluorierten Verbindungen ist besonders in der pharmazeutischen Chemie von großer Bedeutung. Elektronegative Reste (Bsp.: F, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) können die Stoffeigenschaften bekannter Kohlenwasserstoffe so stark verändern, dass weitaus bessere Resultate bei der Verträglichkeit oder Wirkung von Medikamenten gefunden werden.<sup>133</sup> Trotzdem konnten die strukturspezifischen Verhältnisse für viele perfluorierte Verbindungen bis in das letzte Detail noch immer nicht gelöst werden. So soll hier die Lücke der Strukturchemie für das perfluorierte Pyridin und das 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin in fester Phase geschlossen werden.

### 6.1 Pentafluorpyridin (**39**)

Bisher liegen zum Pentafluorpyridin (PFP, **39**) in fester Phase nur Strukturbestimmungen in Donor-Akzeptor-Verbindungen vor.<sup>134</sup> Über die genauen Strukturparameter in fester Phase ist nur sehr wenig bekannt. Erst im Jahr 2008 haben A. VU *et al.* eine Kristallstruktur des PFP im Überdruck bei 0,3 und 1,1 GPa untersuchen können.<sup>135</sup> Des Weiteren liegen Daten über die Bindungslängen und -winkel in der Gasphase vor, die von S. DORAISWAMY *et al.* 1974 durch Mikrowellen-Spektroskopie bestimmt wurden (**Tabelle 19**).<sup>136</sup> Durch die Methode des Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahrens<sup>101,102</sup> konnte im Rahmen dieser Arbeit PFP (**39**) bei Normaldruck wenige Grad unterhalb des eigenen Schmelzpunktes kristallisiert werden. Hierfür wurde das käuflich erworbene Pentafluorpyridin (**39**) destillativ aufgereinigt, in eine dünne Glaskapillare überführt und direkt am Diffraktometer nur einige Grad unterhalb des Schmelzpunktes eingefroren. Ein für die Röntgenstruktur geeigneter Einkristall konnte mittels Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup> durch einen CO<sub>2</sub>-Laser erhalten werden. Darüber hinaus konnte PFP (**39**) durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die Daten stimmen gut mit den literaturbekannten Werten überein und sollen hier nicht näher diskutiert werden.<sup>135</sup>

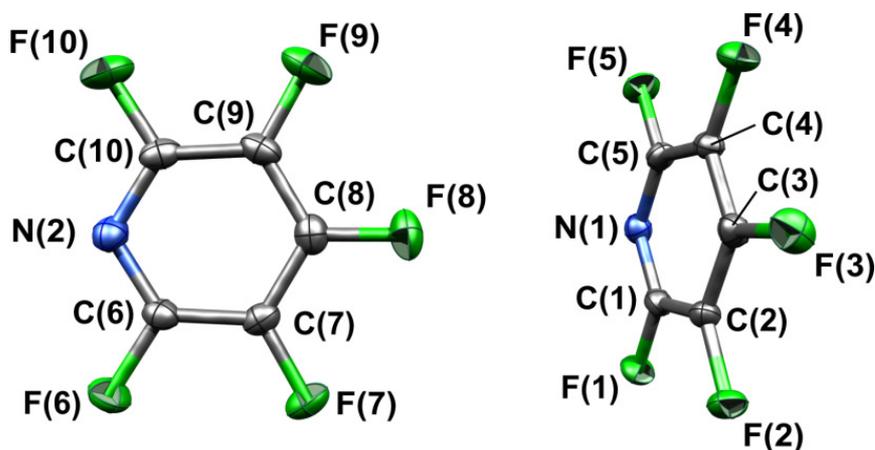


#### **Kristallstrukturanalyse:**

Pentafluorpyridin (PFP, **39**) kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die räumliche Dimension der Elementarzelle beläuft sich wegen der vier asymmetrischen Einheiten auf 1109,9(2) Å<sup>3</sup>.

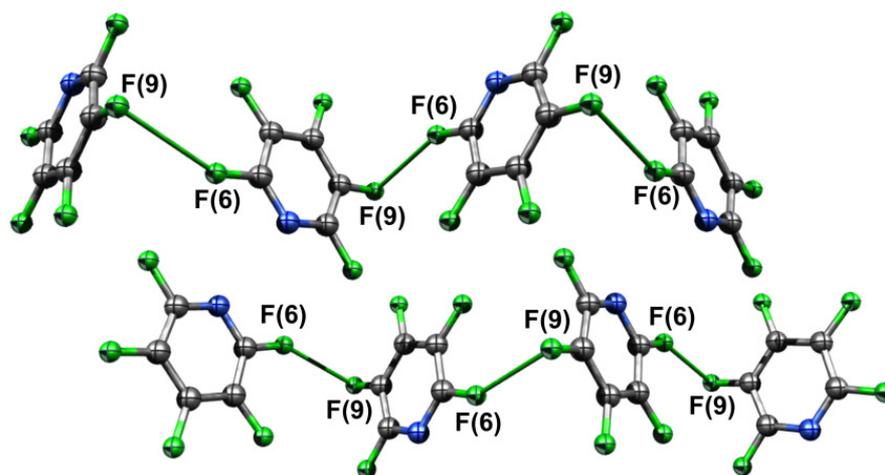
Jede asymmetrische Einheit besteht aus zwei PFP-Molekülen, die sich untereinander in den Bindungslängen und -winkeln nur minimal unterscheiden, weswegen ausschließlich die Strukturparameter eines Ringes diskutiert werden sollen. Die Bindungslängen zwischen N(1) und C(1) mit 1,309(2) Å bzw. zwischen N(1) und C(5) mit 1,313(2) Å liegen im Bereich einer delokalisierten Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, wie sie in dieser Größenordnung auch im Kation [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup> (**30**) gefunden wurde. Die C-C-Bindungen C(1)-C(2) und C(5)-C(4) sind im Gegensatz zu den C-N-Bindungen naturgemäß mit jeweils 1,380(2) Å etwas länger. Die C-F-Abstände

sind mit 1,325(2) bis 1,339(2) Å ähnlich lang wie in Hexafluorbenzol, in dem Bindungslängen von 1,330(9) Å gemessen wurden.<sup>137</sup>



**Abb. C.44:** Kristallstruktur von Pentafluorpyridin (PFP, **39**), in der zwei Moleküle die asymmetrische Einheit in der Elementarzelle bilden.

In der Kristallstruktur werden intermolekulare F...F-Abstände von weniger als 2,877(12) Å für den F(6)···F(9)-Abstand gefunden, die geringfügig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien für zwei Fluoratome (2,94 Å<sup>112</sup>) sind. Weitere intermolekulare F...F-Abstände nehmen größere Werte zum Beispiel für den F(2)···F(6)-Abstand von 2,960(12) Å oder zwischen F(1) und F(7) von 3,195(12) Å an. Wird eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen F(6) und F(9) angenommen, kann die räumliche Anordnung der Pyridin-Ringe als fluorgeknüpfte Kette beschrieben werden (**Abb. C.45**). Die Winkel in der intermolekular angeordneten Kette betragen für C(9)–F(9)···F(6) 80,7° und für C(6)–F(6)···F(9) 152,8°.



**Abb. C.45:** Festkörperstruktur von Verbindung **39**, in der die perfluorierten Pyridinringe bei Annahme schwacher F...F-Wechselwirkungen kettenartig miteinander verbrückt sind. Der F(6)···F(9)-Abstand beträgt 2,887(12) Å.

Durch die endocyclische Eingliederung eines Stickstoffatoms im Vergleich zum perfluorierten Benzol werden Bindungsverkürzungen verursacht, die zu einer Verzerrung eines idealen, planaren Sechsrings führen. Der C(1)–N(1)–C(5)-Winkel ist mit 117,5(2)° dadurch etwas verkleinert. Die Ring-

innenwinkel am C(1) und C(5) werden durch diesen Umstand auf 124,4(2) bzw. 124,3(2)° geweitet. Eine Torsion eines Ringatoms aus der Ebene konnte nicht festgestellt werden, so dass noch immer von einem planaren aromatischen System gesprochen werden kann.

**Tabelle 19:** Bindungslängen von Pentafluorpyridin (PFP) in gasförmiger und fester Phase. Alle Bindungslängen sind in Å angegeben.

	Gasphase (MW) <sup>136</sup>	XRD (0,3 GPa) <sup>135</sup>	XRD (1,1 GPa) <sup>135</sup>	XRD (Donor) <sup>a</sup>
<b>N(1) – C(1) / N(1) – C(5)</b>	1,311	1,234 / 1,358	1,209 / 1,335	1,328 / 1,332
<b>C(1) – C(2) / C(5) – C(4)</b>	1,366	1,319 / 1,249	1,373 / 1,74	1,377 / 1,382
<b>C(2) – C(3) / C(4) – C(3)</b>	1,365	1,530 / 1,400	1,495 / 1,328	1,370 / 1,366
<b>C(1) – F(1) / C(5) – F(5)</b>	1,350	1,353 / 1,336	1,451 / 1,302	1,300 / 1,316
<b>C(2) – F(2) / C(4) – F(4)</b>	1,354	1,331 / 1,345	1,320 / 1,358	1,333 / 1,319
<b>C(3) – F(3)</b>	1,350	1,257	1,256	1,315

<sup>a</sup> Daten aus dem Kation  $[(i\text{-Pr})_3\text{P}](\text{CO})_4\text{Re}\cdots\text{NC}_5\text{F}_5]^+$ , siehe Literatur [134].

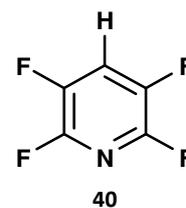
**Tabelle 20:** Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel aus der festen Phase von Pentafluorpyridin (**39**), die per Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren erhalten wurden.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
<b>N(1) – C(1)</b>	1,309(2)	<b>C(1) – N(1) – C(5)</b>	117,5(1)
<b>C(1) – C(2)</b>	1,380(2)	<b>N(1) – C(1) – C(2)</b>	124,4(1)
<b>C(2) – C(3)</b>	1,385(2)	<b>C(1) – C(2) – C(3)</b>	117,2(2)
<b>C(1) – F(1)</b>	1,339(2)		
<b>C(3) – F(3)</b>	1,325(2)		
<b>F(6) ... F(9)</b>	2,887(2)		

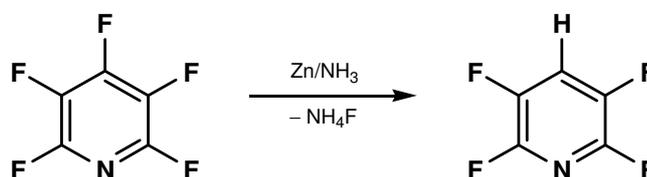
Die Längen für die N–C-Bindungen der Hochdruckmodifikation nehmen teils große unterschiedliche Werte z. B. für N(1)–C(1) und N(1)–C(5) mit 1,209 bzw. 1,335 Å an.<sup>135</sup> Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Kristalldaten, die mittels Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahrens<sup>101,102</sup> erhalten wurden, weisen keine großen Unterschiede in den C–C-Bindungslängen auf. Das Pentafluorpyridin (**39**) nimmt unter Normaldruck eine fast symmetrische Struktur ein, in der das aromatische  $\pi$ -System nicht aufgehoben wurde.<sup>136</sup> Die Werte von S. D. SHARMA aus dem Jahre 1974, die per Mikrowellenspektroskopie erhalten wurden, stimmen mit denen hier im Festkörper vermessenen Daten dagegen gut überein (vgl. **Tabelle 27**, S. 135).

6.2 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (**40**)

Lagen für das Pentafluorpyridin (PFP, **39**) noch Vergleichsdaten aus Kristallstrukturen vor, gibt es bis zum aktuellen Zeitpunkt keine experimentell bestimmten Strukturdaten zu 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (TFP, **40**). Einzig quantenchemische Berechnungen oder Kristallstrukturen von Derivaten die nach Umsetzung mit Übergangsmetallen entstanden, sind bekannt.<sup>138,139,140</sup> Da bei der strukturchemischen Untersuchung von PFP-Hochdruckmodifikationen nur verzerrte Molekülgeometrien ermittelt wurden (Verbindung **39**), sollte auch TFP (**40**) per Zonenschmelzkristallisation<sup>101,102</sup> wenig unterhalb des Verbindungsschmelzpunktes kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden.



Synthetisiert wurde TFP (**40**) nach literaturbekannter Vorschrift durch die Umsetzung von Pentafluorpyridin (**39**) mit wässriger Ammoniaklösung in Anwesenheit von Zinkpulver, welches zur Reduktion benötigt wurde.<sup>141</sup>

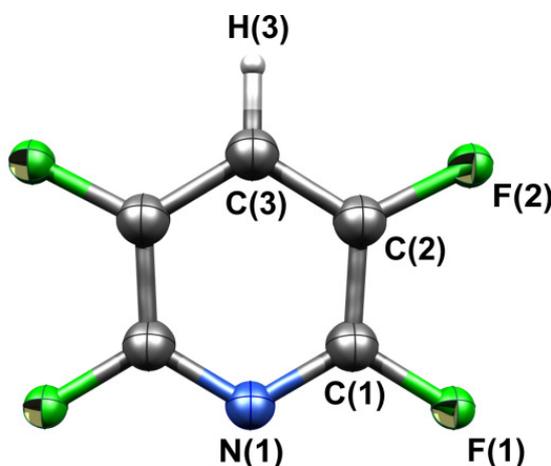


**Abb. C.46:** Reaktionsschema zur Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin aus der Umsetzung von Pentafluorpyridin mit dem Reduktionsgemisch Zink und Ammoniak.<sup>141</sup>

Verbindung **40** konnte per NMR-, IR-Spektroskopie und mittels Massenspektrometrie untersucht werden, deren Werte mit den literaturbekannten Daten sehr gut übereinstimmen und daher hier nicht diskutiert werden sollen.<sup>141</sup> Zusätzlich konnte die Flüssigkeit in einer Glaskapillare wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes in einen Einkristall überführt werden, der für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet war.

**Kristallstrukturanalyse:**

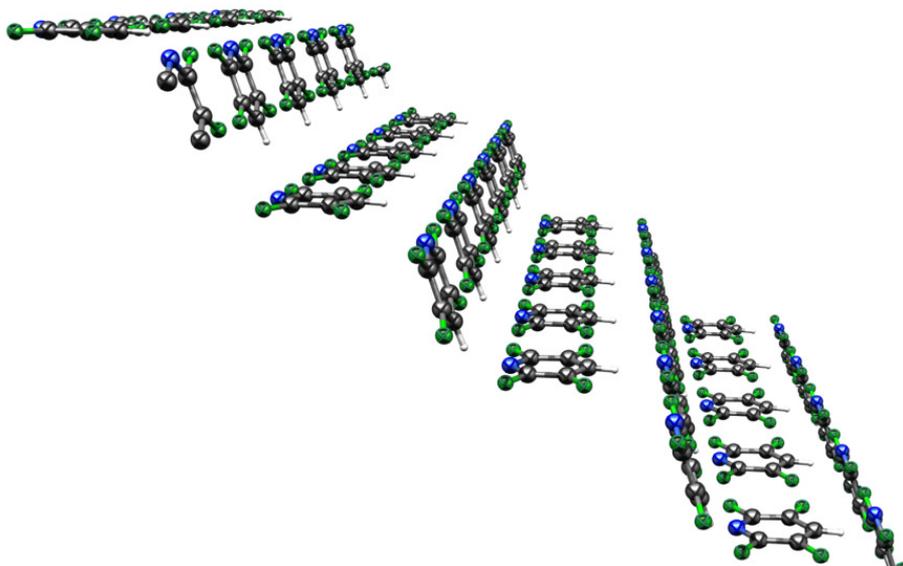
2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (TFP, **40**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*, wobei sich vier Moleküle in jeder Elementarzelle befinden.



**Abb. C.47:** Kristallstruktur von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (TFP, **40**) mit  $C_5$ -Symmetrie. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich im Vergleich zum Pentafluorpyridin (PFP, **39**) nur minimal.

Die Bindungslängen im symmetrischen Molekül sind denen im Pentafluorpyridin (PFT, **39**) sehr ähnlich. So ist die N–C-Bindung im  $C_5$ -symmetrischen Molekül 1,306(2) Å lang, was einen marginal kürzeren Wert als im PFP bedeutet [**39**: 1,313(2) Å]. Auch die Bindungslängen der C–C-Bindungen liegen mit 1,377(2) und 1,387(2) Å in der Größenordnung, wie sie für Verbindung **39** gefunden wurden [**39**: 1,380(2) bis 1,388(2) Å]. Die Änderung der C–F-Bindungslänge ist demnach ebenfalls nicht groß. Im TFP (**40**) sind die Werte mit 1,339(2) bzw. 1,340(2) Å gemessen worden [**39**: 1,325(2) bis 1,339(2) Å; vgl. auch **Tabelle 26**, S. 135]

Der Ringinnenwinkel am N(1) nimmt einen Wert von 117,5(2)° ein. Nach der VSEPR-Theorie ist der Raumspruch des freien Elektronenpaares im Gegensatz zu den C-gebundenen Fluoratomen als größer anzusehen, was zu einem verkleinerten Winkel von 117,5(2)° führt. Die weiteren Bindungswinkel nehmen am benachbarten Kohlenstoffatom C(1) 123,7(2)° ein, am C(2) beträgt der Winkel 119,1(1)°. Der Ringinnenwinkel am C(3) mit 117,0(2)° ist wiederum leicht gestaucht.



**Abb. C.48:** Kristallstruktur von Tetrafluorpyridin (TFP, **40**). Die Moleküle sind nebeneinander in Bändern aufgereiht, die zueinander einen Winkel von 70,8° einnehmen. Die Wasserstoffatome zeigen innerhalb der Bänder in dieselbe Richtung und zwar in die Lücke zweier Moleküle des nächsten Bandes.

TFP (**40**) bildet in der Festkörperstruktur Bänder, in denen die Moleküle planar nebeneinander angeordnet sind. Die Bandbreite beträgt ein Molekül, die seitlich über zwei Fluoratome aneinander gereiht sind. Der intermolekulare Fluor...Fluor-Abstand beträgt in den Bändern zwischen zwei F(2)-Atomen 2,916(3) Å. Das Wasserstoffatom jeden Moleküls zeigt dabei immer in dieselbe Richtung zum nächsten Band. Dadurch bilden die Bänder eine Treppenstruktur, in denen die TFP-Moleküle untereinander versetzt angeordnet sind und die Ebenen einen Winkel von 70,8° zueinander einnehmen (**Abb. C.48**). Das Wasserstoffatom zeigt genau auf die Lücke zwischen zwei Molekülen des nächsten Bandes. Der Abstand zwischen einem Wasserstoffatom und einem Fluoratom aus dem nächsten Band beträgt 2,608(15) Å und liegt knapp unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (2,62 Å<sup>112</sup>). Weswegen neben Packungseffekten auch schwache intermolekulare Anziehungskräfte für die dreidimensionale Kristallstruktur vermutet werden können.

**Tabelle 21:** Ausgesuchte Atomabstände und Bindungswinkel von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (**40**).

Abstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
<b>N(1) – C(1)</b>	1,306(2)	<b>C(1) – N(1) – C(1')</b>	117,5(2)
<b>C(1) – C(2)</b>	1,387(2)	<b>N(1) – C(1) – C(2)</b>	123,7(2)
<b>C(2) – C(3)</b>	1,377(2)	<b>C(1) – C(2) – C(3)</b>	119,1(1)
<b>C(3) – H(3)</b>	0,956(19)	<b>C(2) – C(3) – C(2')</b>	117,0(2)
<b>C(1) – F(1)</b>	1,339(2)		
<b>C(2) – F(2)</b>	1,340(2)		
<b>F(2) ... H(3)</b>	2,608(15)		
<b>F(2) ... F(2')</b>	2,916(3)		

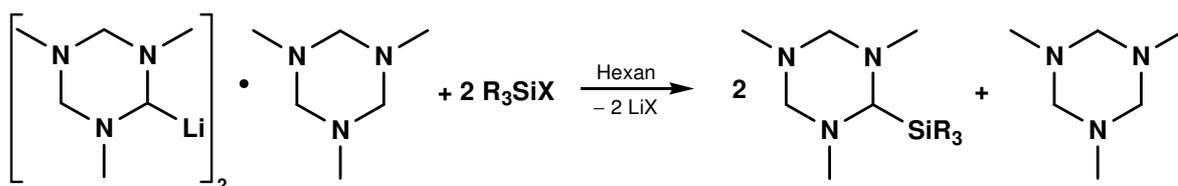


# D ZUSAMMENFASSUNG

## 1 Zusammenfassung

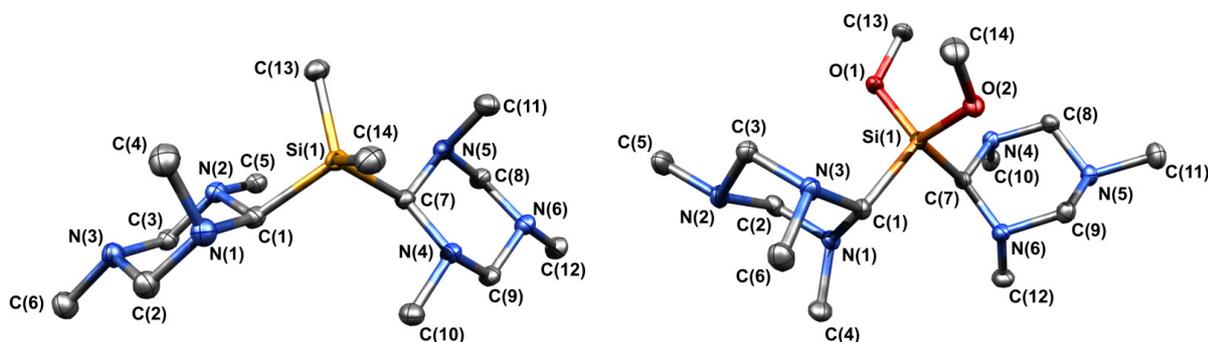
Die Arbeiten in dieser Dissertation führten zu einer Vielzahl Silicium-basierter Verbindungen, welche die strukturchemischen Kenntnisse auf diesem Gebiet erweiterten. Ein Schwerpunkt lag hierbei auf der Umsetzung von Chlor- und Alkoxysilanen mit lithiiertem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (**2**) zu den entsprechenden Silanen. Neben Variationen an den Si-gebundenen Alkoxy- und Alkylresten konnte eine zweifache Addition des (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-Substituenten am Siliciumatom erreicht werden. In Gänze konnten dreizehn Silane, Disilane und Disiloxane isoliert und spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (**Abb. D.1**).

Die Verbindungen  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  (**7**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$  (**12**) konnten kristallisiert und röntgenographisch vermessen werden (**Abb. D.2**). Ebenfalls gelang die Kristallisation von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_3$  (**9**) und dem Basis-Heterocyclus 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC, **1**) per Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup>. Durch die Festkörperstruktur von Verbindung **1** konnten die Ergebnisse aus Dipolmessungen<sup>12,13</sup>, aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>14</sup> und aus quantenchemischen Berechnungen<sup>14</sup> bestätigt werden, nach denen für die exocyclischen Methylgruppen eine *ae*-Konformation vorliegt. Die Verbindung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  (**7**) zeigt dagegen wegen sterischer Wechselwirkungen für beide Ringe die alternative *aae*-Konformation.



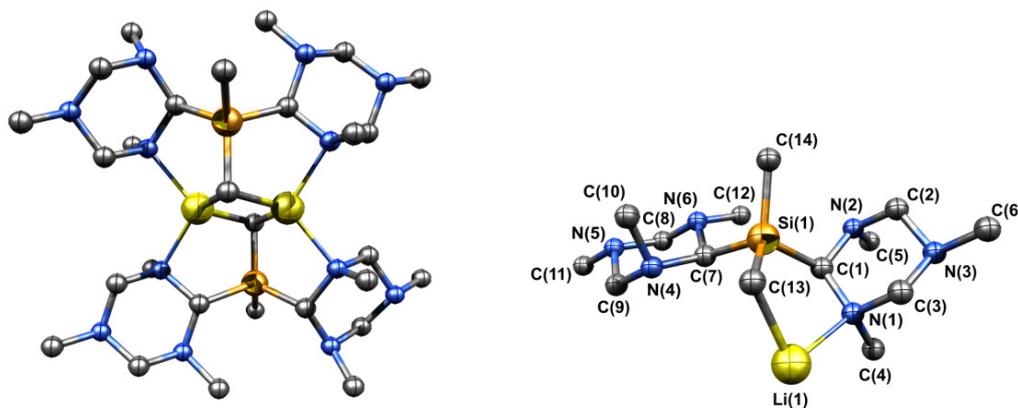
**Abb. D.1:** Reaktionsschema zur Umsetzung von lithiiertem TMTAC (**2**) mit Chlor-, Alkoxysilanen, -disilanen und -disiloxanen (u. a. mit  $\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{Cl}$ ).

Eine dreifache Substitution mit TMTAC-Einheiten am Siliciumatom konnte nicht erreicht werden. Ergänzende quantenchemische Berechnungen zeigten, dass  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiMe}$  (**23**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiH}$  (**24**) sterisch zu stark überfrachtet sind.



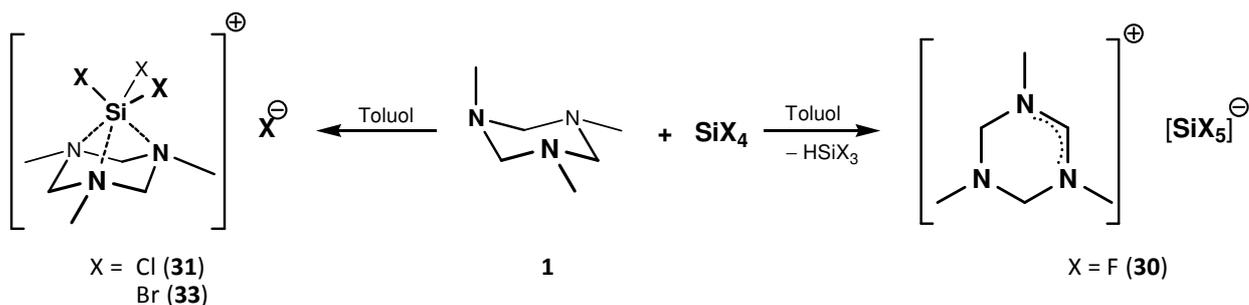
**Abb. D.2:** Kristallstrukturen der Verbindungen **12** (*links*) und **7** (*rechts*), wonach die Ringsubstituenten von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$  (**12**) eine *ae*-Konformation und von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OMe}_2)$  (**7**) eine *ae*-Konformation aufweisen.

Reaktivitätsstudien bezüglich der Lithierung wiesen für  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$  (**12**) und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$  (**16**) nach, dass die Deprotonierung der siliciumgebundenen Methylgruppen bevorzugt gegenüber einer endocyclischen Deprotonierung ist. Diesen Studien entsprechend konnte die Verbindung  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{Li})\}_2$  (**25**) erhalten werden, dessen Kristallstruktur zwei über ein  $[\text{Li}_2\text{C}_2]$ -Viereck miteinander verbrückte Moleküle aufweist (**Abb. D.3**). Die Salzsäure-Hydrolyse der Silane  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) führte zur direkten Bildung der Silanole  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  (**27**),  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (**28**) und  $\text{Me}_2\text{PhSiOH}$  (**29**) und nicht zu den erwarteten Formylsilanen.



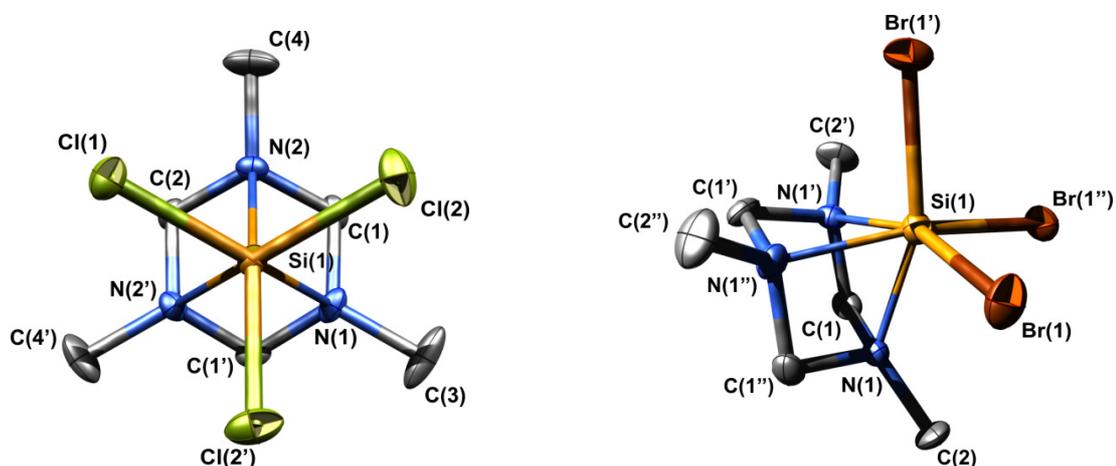
**Abb. D.3:** Kristallstruktur von Verbindung **25**, in der die Ringsubstituenten in einem Molekül entweder in einer *ae*- oder *ae*-Konformation vorliegen.

Des Weiteren wurden Reaktionen von neutralem TMTAC (**1**) mit den Halogensilanen  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  untersucht, die einerseits zu einer Hydridabstraktion und andererseits zu  $\eta^3$ -koordinierten Siliconium-Komplexen führten. Im Detail betrachtet, reagiert TMTAC (**1**) mit Tetrafluorsilan zum  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+$ -Kation, welches mit dem Gegenion  $[\text{SiF}_5]^-$  kristallisiert (Verbindung **30**). Dagegen reagieren sowohl Tetrachlorsilan als auch Tetrabromsilan mit TMTAC (**1**) zu den dreizählig koordinierten Komplexen  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-$  (**31**) und  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2)_3\text{SiBr}_3]^+ \text{Br}^-$  (**33**).



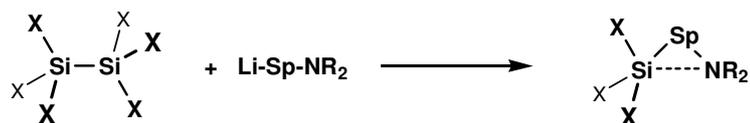
**Abb. D.4:** Reaktionsschema zur Umsetzung von TMTAC mit Siliciumtetrahalogeniden. Bei der Umsetzung mit  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  kommt es zur Bildung eines  $\eta^3$ -koordinierten Komplexes (*links*), bei der Umsetzung mit  $\text{SiF}_4$  zu einer Hydridabstraktion (*rechts*).

Die Röntgenstrukturanalysen dieser Komplexe zeigen, dass das Siliciumatom sechsfach koordiniert und von seinen Substituenten verzerrt trigonal-antiprismatisch umgeben ist (**Abb. D.5**).



**Abb. D.5:** Kristallstrukturen der Kationen in Verbindung **31** und **33**, in denen die Halogensubstituenten jeweils in gestaffelter Formation zu den *N*-Methylgruppen des Ringes stehen.

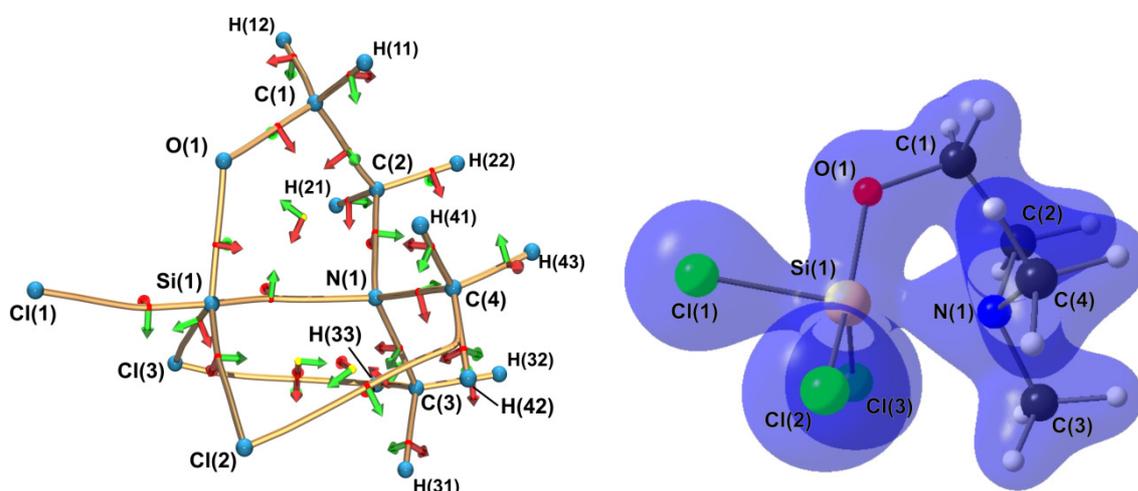
Die Umsetzungen von lithiiertem *N,N*-Diethylhydroxylamin (**3**), lithiiertem *N,N*-Dimethylaminoethanol (**4**), 2-[(Dimethylamino-*N*-methyl]phenyl-lithium (**5**) und dem lithiierten *N,N*-Dimethylaminobenzyl-Derivat **6** mit Disilanen führte nicht zur Bildung der erwarteten Disilan-Derivate, sondern zu einer Si-Si-Bindungsspaltung. Dabei wurden als Produkte  $\text{Cl}_3\text{SiONeEt}_2$  (**34**) und  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**) sowie Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$  [ $\text{X} = \text{OMe}$  (**36**),  $\text{Cl}$  (**37**),  $\text{F}$  (**38**)] erhalten.



**Abb. D.6:** Reaktionsschema zur Umsetzung von Disilanen mit lithiierten Edukten [ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OMe}$ ;  $\text{Sp} = \text{O}, \text{OCH}_2\text{CH}_2, (\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ].

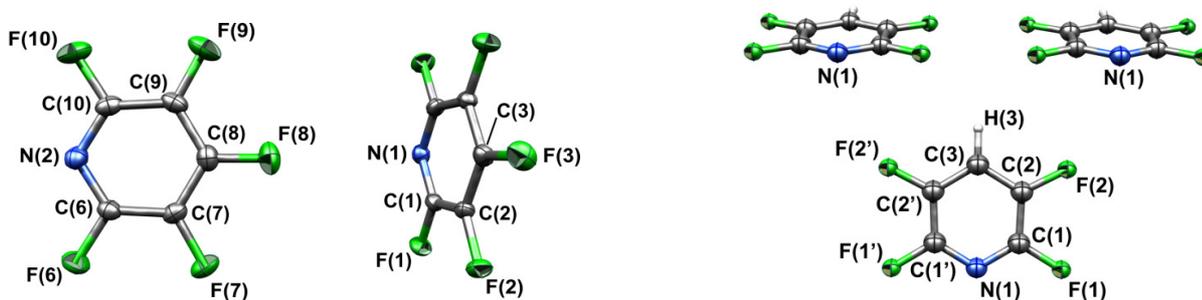
Aus diesen Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass die Si-Si-Einfachbindung elektronegativ-substituierter Disilane instabil gegenüber dem Angriff starker Basen ist, wie sie hier Verwendung finden. Von dem unerwarteten aber bereits bekannten Produkt  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**)

konnte weiterhin eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichtetopologie durchgeführt und nach der *Atome in Molekülen-Quantentheorie* (QTAIM) diskutiert werden. In der Ringstruktur im Festkörper wurde ein bindungskritischer Punkt zwischen den Atomen Si(1) und N(1) erhalten, der das Vorhandensein einer dativen Bindung bestätigt [Si...N: 2,065(1) Å]. Die Elektronendichte des bindungskritischen Punktes liegt bei  $0,442(18) e\text{Å}^{-3}$ , was zusammen mit anderen Topologie-Indikatoren für eine *closed shell*-Wechselwirkung, also für eine Wechselwirkung ionischer Natur spricht (**Abb. D.7**).



**Abb. D.7:** Experimentell bestimmte Elektronendichte von  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**). *Links:* Darstellung der Bindungspfade nach der QTAIM inklusive bindungs- und ringkritischer Punkte. *Rechts:* Dreidimensionale Ansicht der Elektronendichteisofläche auf  $0,4 e\text{Å}^{-3}$ -Niveau. Eine Wechselwirkung zwischen Si(1) und N(1) ist eindeutig feststellbar.

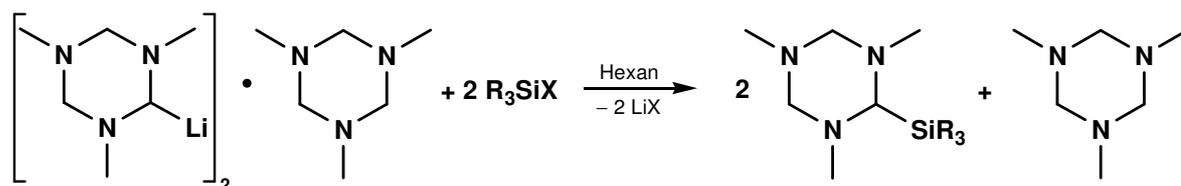
Die Kristallstrukturen von Pentafluorpyridin (**39**, PFP) und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (**40**) konnten in einem Exkurs bestimmt werden. Die erhaltenen Daten konnten früheren Strukturbestimmungen von Hochdruckphasen und Gasphasenmessungen (Mikrowellen-Spektroskopie) gegenübergestellt werden.<sup>135,136</sup> Für das Tetrafluorpyridin (**40**) ergibt sich eine interessante dreidimensionale Struktur aus TFP-Ketten (**Abb. D.8**).



**Abb. D.8:** Kristallstrukturen von Pentafluorpyridin (**39**, *links*) und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (**40**, *rechts*).

## 2 Summary

Within this dissertation various compounds with interesting properties regarding chemical structure have been synthesised and characterised. The conversion of chloro and alkoxy substituted silanes in the presence of lithiated 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane (**2**) to corresponding silane derivatives could be achieved. Besides the usage of various alkoxy and alkyl substituents compounds with double substitution of the silicon atom with TMTAC units have been synthesised, which facilitates access to crystalline products. In sum thirteen silane derivatives could be isolated and spectroscopically characterised.



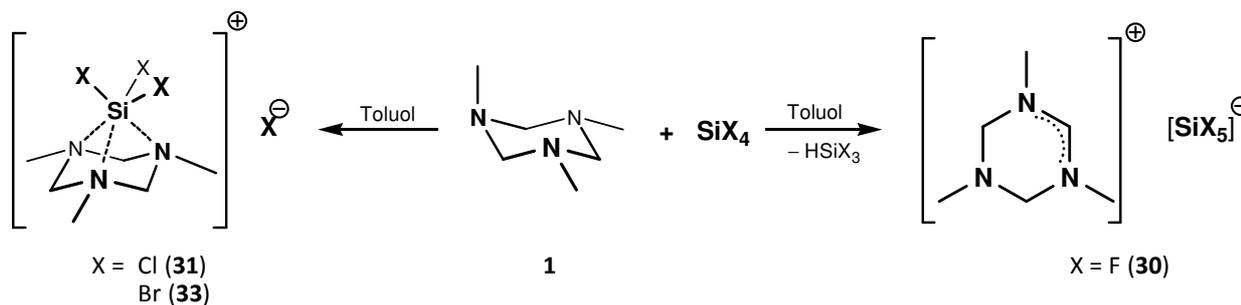
**Abb. D.9:** Reaction scheme of lithiated TMTAC with alkoxy and chloro silanes, disilanes and disiloxanes. (R = OMe, OEt, H, Me, Et, Ph; X = OMe, OEt, Cl).

These include the compounds  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2Si(OMe)_2$  (**7**) and  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe_2$  (**12**), which were further analysed by X-ray diffraction of the crystalline state (**Abb. D.2**, p. 84). The crystal structure of  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]Si(OEt)_3$  (**9**) and the parent heterocycle 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane (**1**) could also be determined by means of X-ray diffraction of crystals obtained via low temperature zone melting<sup>101,102</sup>. On the basis of the solid state structure of compound **1** it was feasible to confirm results from dipole measurements<sup>12,13</sup>, NMR experiments<sup>14</sup> in the liquid state and of quantum chemical calculations.<sup>14</sup> These earlier contributions postulated that the exocyclic methyl groups in **1** adopt an *ae*e conformation. In contrast  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2Si(OMe)_2$  (**7**) prefers the seemingly energetic unfavourable *aae* conformation.

In spite of the large number of successfully synthesised mono- and di-substituted silanes, a threefold substitution at silicon could not be achieved. Quantum chemical calculations could illuminate the reasons for the failure to prepare of those silanes. For the compounds  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_3SiMe$  (**23**) and  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_3SiH$  (**24**) it is the overload with bulky substituents, which inhibits the formation of a such silanes substituted with three TMTAC units.

The reactivity of above compounds was explored with respect to metallation and hydrolysis. The reaction of  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe_2$  (**12**) and  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiMe_2Ph$  (**16**) with *n*-butyllithium resulted selectively in the deprotonation of the silicon bound methyl group. The lithiation product  $\{[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe(CH_2Li)\}_2$  (**25**) as was shown by determination of its crystal structure contains two monomers bridged by a  $[Li_2C_2]$ -square in the centre of the molecule (**Abb. D.3**, p. 84). Hydrolysis of  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiR_3$  (R = Me, Et, Ph) with hydrochloric acid resulted in the formation of the silanols  $Et_3SiOH$  (**27**),  $Ph_3SiOH$  (**28**) and  $Me_2PhSiOH$  (**29**), rather than yielding the expected formylsilanes.

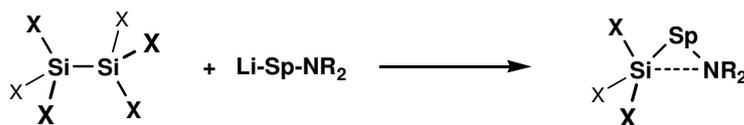
Furthermore the reactions of neutral TMTAC (**1**) with the halosilanes  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{SiBr}_4$  have been investigated.



**Abb. D.10:** Reaction scheme of TMTAC (**1**) with  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$ .

These resulted on the one hand a hydride abstraction of TMTAC and on the other hand  $\eta^3$ -coordinated siliconium complexes. In detail TMTAC (**1**) and tetrafluorosilane react to give the cation  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+$ , which crystallises with the counterion  $[\text{SiF}_5]^-$  (compound **30**). In contrast, tetrachlorosilane as well as tetrabromosilane react with TMTAC (**1**) preferably to afford the tridentate complexes  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-$  (**31**) and  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\}\text{SiBr}_3]^+ \text{Br}^-$  (**33**). The silicon atom in these compounds shows a coordination number of six and is surrounded by its substituents in a distorted trigonal-antiprismatic manner.

The reaction of lithiated *N,N*-diethylhydroxylamine (**3**), lithiated *N,N*-dimethylaminoethanol (**4**) and 2-[(dimethylamino-*N*-)benzyl-lithium (**5**) with disilane derivatives did not lead to the expected formation of substituted disilanes. Instead cleavage of the Si–Si bonds was observed resulting in the formation of  $\text{Cl}_3\text{SiONeEt}_2$  (**34**),  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**) and products with the composition  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$  [X = OMe (**36**), Cl (**37**), F (**38**)].



**Abb. D.11:** Reaction scheme of disilanes with lithiated precursors [X = F, Cl, OMe; Sp = O,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2$ ; R = Me, Et].

This leads to the conclusion that Si–Si bond in a disilane with electronegative substituents is unstable by presence of strong bases, which were employed in the above reactions. Besides the information of the decomposition of hexachlorodisilanes obtained by these reactions, experiments for the determination of the electron density of the unexpected but literature-known product  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  (**35**) have been performed and could be analysed on the basis of the *quantum theory of atoms in molecule* (QTAIM). According to that a bond-critical point (BCP) between the atoms Si(1) and N(1) was found in the solid structure indicating a dative bond  $[\text{Si}\cdots\text{N}: 2.065(1) \text{ \AA}]$ . The electron density at the BCP is  $0.442(18) e\text{\AA}^{-3}$ . This and other topology indicators describe the Si $\cdots$ N bond as *closed shell*-interaction, that means a predominantly ionic interaction (**Abb. D.7**, p. 86).

In an excursion project the crystal structures of pentafluoropyridine (**39**, PFP) and 2,3,5,6-tetrafluoropyridine (**40**) could be determined. The structural results could be compared to literature data obtained for high-pressure phases and the gasphase (microwave spectroscopy). Tetrafluoropyridine (**40**) shows an interesting three dimensional structure with TFP-chains (**Abb. D.8**, p. 86).



# E EXPERIMENTELLER TEIL

## 1 Material und Methoden

### 1.1 *Allgemeine Arbeitstechniken*

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nach HOLTZ und SCHLENK in einer gereinigten und getrockneten Inertgasatmosphäre getätigt.<sup>142</sup> Das als Schutzgas verwendete Argon wurde über BTS-Katalysator (BASF AG) und Molekularsieb mit der Porengröße 4 Å geleitet. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden in einem Trockenschrank bei 150 °C ausgeheizt, heiß zusammengebaut und mehrmals evakuiert und mit Schutzgas geflutet. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden (CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Na/K-Legierung, KOH) getrocknet, destilliert und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Reaktionen, die flüchtige Reaktionspartner beinhalteten, wurden an einer modifizierten Hochvakuumanlage nach STOCK gehandhabt, an der auch die anschließende Analytik per Gasphasen-IR und -Massenspektrometrie durchgeführt wurde.

Darüber hinaus stand für die Handhabung von extrem luftempfindlichen Flüssigkeiten und Feststoffen ein Handschuhkasten MB 150 B der Firma MBraun GmbH unter Argonatmosphäre zur Verfügung.

### 1.2 *Chemikalien*

Alle Chemikalien und Ausgangsverbindungen, deren Synthese nicht im nachfolgenden Experimententeil aufgeführt wird, wurden im Handel (Acros, Sigma-Aldrich, Merck) käuflich erworben und nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.<sup>143</sup>

### 1.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Gewichtsprozente an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatomen wurden an dem Gerät *Leco CHNS 932* in der Universität Bielefeld durchgeführt, welches von *Brigitte Michel* betreut wurde. Die dazu notwendige Präparation von hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurde in einem Handschuhkasten vorbereitet und die Verbindungen in speziellen Zinnkapseln versiegelt. Bei der Verbrennung von Silicium-Verbindungen kann unter anderem Siliciumcarbid entstehen, wodurch die gemessenen Kohlenstoffwerte deutlich niedriger ausfallen können.<sup>144,145,146</sup>

### 1.4 Schmelz- und Siedepunktsbestimmung

Die Siedepunktsbestimmung erfolgte über die Destillation der vorliegenden Verbindung, wobei die Kopftemperatur der Destillationsapparatur verwendet wurde. Die Schmelzpunkte von niedrig schmelzenden Verbindungen wurden in einer abgeschmolzenen Glaskapillare im Kryo-Kältestrom bestimmt.

### 1.5 Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahmen von Kernresonanzspektren erfolgten an einem Gerät mit der Bezeichnung *Bruker DRX 500* oder einem *Bruker Avance 600*. Betreut wurden diese Geräte von *Peter Mester, Dr. Andreas Mix* und *Lilly Nagel*.

Die dabei verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden mit Ausnahme von D<sub>2</sub>O nach literaturbekannten Vorschriften getrocknet, destilliert und anschließend unter Inertgas gelagert.<sup>143</sup> Die deuterierten Lösungsmittelpeaks dienten im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren als Referenz als auch zur Optimierung des Locksignals. Die <sup>7</sup>Li-, <sup>19</sup>F- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden auf externe Standards geeicht. Alle aufgeführten Heterokern-NMR-Spektren sind <sup>1</sup>H-entkoppelt.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben. Für die Multiplizität wurden die gängigen Abkürzungen verwendet (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett). Die Kopplungskonstanten  $J$  sind als Beträge in Hertz (Hz) angegeben. Die Anzahl der von der Kopplung überschrittenen Bindungen ist vor der Konstante  $J$  hochgestellt, die miteinander koppelnden Atome sind dahinter tiefgestellt.

### 1.6 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme von Infrarotspektren erfolgte am Gerät *Bruker Alpha*. Flüchtige Substanzen wurden dabei an einer Hochvakuumanlage nach STOCK in eine 5 cm-Gasküvette mit KBr-Fenstern eingeleitet und vermessen. Feste hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Substanzen wurden in einem Handschuhkasten als KBr-Pressling präpariert und direkt im Anschluss vermessen. Die Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>) angegeben.

## 1.7 Massenspektrometrie

Flüchtige Verbindungen konnten an der Stockschen Hochvakuumanlage in der Gasphase an dem Gerät *Pfeiffer QMG 422* mit Sekundär-Elektronenvervielfacher per Massenspektrometrie auf Basis der Elektronenstoßionisation (70 eV) analysiert werden.

Die Messungen von festen und flüssigen Substanzen wurden an einem Massenspektrometer des Typs *VG Autospec X* der Firma *Micromass Co. UK Ltd.* von *Dr. Matthias Letzel* durchgeführt. Die Spektren wurden dabei mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) erhalten.

## 1.8 Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Schutzgas – nach Überprüfung auf Eignung unter dem Polarisationsmikroskop – in einen Tropfen inerten, viskosen Perfluoropolyether überführt und an einer dünnen Glaskapillare oder einer Nylonfadenschlaufe auf dem Goniometerkopf aufgesetzt. Im Kühlstrom des Diffraktometers erstarrte das Öl glasartig, wodurch der Kristall fixiert werden konnte.<sup>147</sup> Für die Messung der Kristalle stand ein Vierkreisdiffraktometer *Nonius Kappa CCD* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung zur Verfügung. Die Bedienung des Gerätes und die geübte Präparation der Proben erfolgten von *Beate Neumann* und *Dr. Hans-Georg Stammler*.

Die Strukturlösungen wurden mit dem Programmen *ShelXS-97*<sup>148</sup> und der Verfeinerungssoftware *ShelXL-97*<sup>149</sup> für alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Verschiebungsparametern durchgeführt. Wasserstoffatome mit isotropen, thermischen Schwingungsparametern wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet. In der Moleküldarstellung geben die thermischen Ellipsoiden eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wieder. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien abgebildet.

## 1.9 Quantenchemische Berechnungen

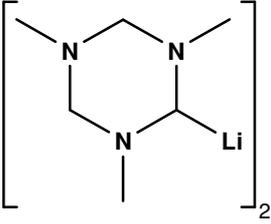
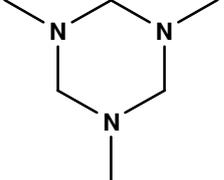
Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe des Programm-Pakets *Gaussian 03* durchgeführt. Durch Frequenzanalysen wurden Geometrien als Minima auf einer Energiehyperfläche der entsprechenden Moleküle bestätigt. Die Rechnungen wurden mit dem Dichtefunktional M05-2X/g-311G(d,p) mit 6-311(2df) für Siliciumatome durchgeführt.<sup>109</sup>

Die Analyse der Elektronendichtetopologie nach der *Atoms in Molecules*-Theorie wurde mit dem Programm *XD2006* durchgeführt.<sup>150</sup> Zur Kontrolle der berechneten Partialladungen der Atome wurde die Summe der Partialladungen eines Moleküls gebildet, deren Betrag 0,015 e nicht übersteigen durfte.

## 2 Synthese der Ausgangsverbindungen

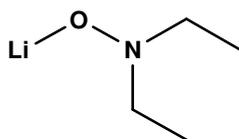
### 2.1 $[MeN(CH_2NMe)_2CHLi]_2 \cdot TMTAC$ (**2**)<sup>28</sup>

Die Lithiierung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC, **1**) erfolgte über tropfenweise Zugabe von 19 mL (30 mmol, 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zu einer Lösung aus 3,8 mL (3,5 g, 27 mmol) TMTAC und 20 mL Hexan bei  $-78$  °C. Über Nacht wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei lithiiertes TMTAC als weißer Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel und sämtliche Nebenprodukte wurden per Filtration abgetrennt, das Produkt je drei Mal mit 10 mL Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

		<b>Name</b>	Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]·(1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt
		<b>Formel</b>	$C_{18}H_{43}Li_2N_3$
		<b>Molmasse</b>	$399,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
		<b>Ausbeute</b>	2,6 g (6,5 mmol, 71 %; Lit.: 89 % <sup>28</sup> )
<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	3.79 (d, 4H, LiCNCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz), 3.08 (s, br, 6H, NCH <sub>2</sub> N Donor), 2.20 (s, 9H, NCH <sub>3</sub> Donor), 2.19 (s, 2H, LiCH), 2.06 (s, 12H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 2.04 (s, 6H, 4-NCH <sub>3</sub> ), 1.34 (d, 2H, LiNCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz)		
<sup>7</sup> Li-NMR (194 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	0.67 (s)		
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, d <sub>8</sub> -THF)	82.0 (br, NCH <sub>2</sub> N), 77.3 (NCH <sub>2</sub> N Donor), 76.8 (LiCH), 41.7 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.6 (4-NCH <sub>3</sub> ), 34.9 (NCH <sub>3</sub> Donor)		

### 2.2 $LiONeEt_2$ (**3**)<sup>151</sup>

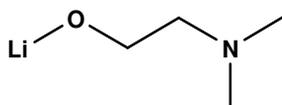
10,0 mL (8,67 g, 97,4 mmol) *N,N*-Diethylhydroxylamin wurden bei  $-78$  °C mit 68,8 mL (110 mmol, 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Die überstehende Lösung wurde filtriert. Der sich gebildete farblose Feststoff wurde dreimal mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Analyse eingesetzt.



<b>Name</b>	O-Lithium-N,N-diethylhydroxylamin
<b>Formel</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> LiNO
<b>Molmasse</b>	95,07 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	7,36 g (77,4 mmol, 79 %)

### 2.3 LiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**4**)<sup>122</sup>

Von der Verbindung 2-(Dimethylamino)ethanol wurden 3,02 mL (2,67 g, 30,0 mmol) gelöst in 20 mL Pentan bei -78 °C langsam mit 21 mL (33 mmol, 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nachdem die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, wurde das Produkt, welches als farbloser Feststoff ausgefallen ist, filtriert, dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde im Inertgas-Handschuhkasten bei Raumtemperatur gelagert und ohne weitere Analytik eingesetzt.

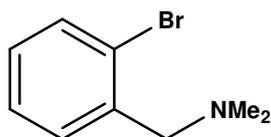


<b>Name</b>	Lithium-2-(dimethylamino)ethanolat
<b>Formel</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> LiNO
<b>Molmasse</b>	95,07 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	2,61 g (27,4 mmol, 90 %; Lit.: 92 % <sup>122</sup> )

### 2.4 Li(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (**5**)<sup>131</sup>

#### 2.4.1 Br(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>131</sup>

Zu einer Lösung aus 9,3 mL (15 g, 60 mmol) 1-Brom-2-brommethylbenzol und 220 mL Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C 20 mL (4,5 g, 0,16 mol) einer wässrigen 40 %igen Dimethylamin-Lösung langsam zugetropft. Anschließend wurde die Emulsion auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Zur Extraktion wurde das Gemisch in 150 mL Wasser aufgenommen und anschließend dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückgebliebene Lösung wurde destilliert, wobei das Produkt bei ungefähr 105 °C (20 mbar) erhalten wurde.



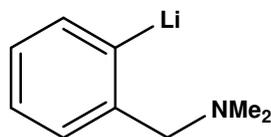
<b>Name</b>	2-Brom-1-(dimethylaminomethyl)benzol
<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> BrN
<b>Molmasse</b>	214,10 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	10,8 g (50,6 mmol, 84 %)

**Siedepunkt** 105 °C (20 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7.39 (d, 1H, Ph-H6, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.39 (d, 1H, Ph-H3, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz), 6.98 (t, 1H, Ph-H4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.72 (t, 1H, Ph-H5, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 3.42 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.08 (s, 6H, $\text{NCH}_3$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	138.9 (Ph-C1), 132.9 (Ph-C2), 131.0 (Ph-C6), 128.5 (Ph-C5), 127.4 (Ph-C3), 124.8 (Ph-C4), 63.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 45.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ )

## 2.4.2 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**5**)<sup>131</sup>

5,40 g (25,2 mmol) von 2-Brom-1-(dimethylaminomethyl)benzol wurden gelöst in 50 mL Pentan bei  $-78$  °C mit 16 mL (26 mmol, 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium-Lösung langsam versetzt. Nachdem die Reaktionslösung unter Rühren langsam aufgewärmt wurde, wurde der gebildete, farblose Feststoff per Filtration von der Lösung befreit, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

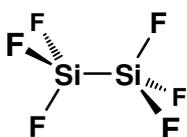


<b>Name</b>	2-[(Dimethylamino- <i>N</i> -)methyl]phenyllithium
<b>Formel</b>	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{LiN}$
<b>Molmasse</b>	$141,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	3,59 g (25,4 mmol, 99 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7.34–7.01 (m, 6H, Ph-H), 3.32 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{NCH}_3$ ), 2.11 (s, 6H, $\text{NCH}_3$ )
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	138.0 (Ph-C1), 129.7 (Ph-C2), 129.0 (Ph-C6), 128.8 (Ph-C5), 127.7 (Ph-C3), 126.0 (Ph-C4), 65.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 45.9 ( $\text{CH}_2$ )

## 2.5 Hexafluordisilan – $\text{Si}_2\text{F}_6$ (**6**)<sup>152</sup>

Hexafluordisilan wurde durch das Fluorieren von Hexachlordisilan mit Hilfe von Antimontrifluorid lösungsmittelfrei dargestellt. Hierzu wurden 4,80 g (26,9 mmol) Antimontrifluorid und 0,20 mL (0,47 g, 1,5 mmol) Antimonpentachlorid in eine großvolumige Young-Hahn-Glasampulle in einem Inertgashandschuhkasten eingewogen. An der STOCKSchen Hochvakuumanlage wurden 0,77 mL (1,2 g, 4,5 mmol) an Hexachlordisilan hinzukondensiert. Über Nacht wurde das Reaktionsgemisch von  $-196$  °C auf Raumtemperatur gebracht (**Vorsicht!** Reaktionsprodukt und Nebenprodukt  $\text{SiF}_4$  haben sehr niedrige Siedepunkte! Bildung hoher Drücke in der Glasampulle möglich!). Per fraktionierender Kondensation wurden an der Hochvakuumanlage die flüchtigen Bestandteile aufgetrennt. Das Produkt kristallisierte in einer  $-130$  °C-Kühlfalle in reiner Form aus und konnte per Massenspektrometrie charakterisiert werden; NMR-Spektren wurden als  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr aufgenommen.



<b>Name</b>	Hexafluordisilan
<b>Formel</b>	$\text{Si}_2\text{F}_6$
<b>Molmasse</b>	$169,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,73 g (4,3 mmol, 95 %; Lit.: 98 % <sup>152</sup> )

**Schmelzpunkt**  $-16$  bis  $-20$  °C

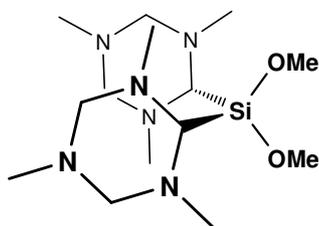
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (470 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-120 (s)
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b> (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-77.5 (qq, <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 92.2 Hz, <sup>2</sup> J <sub>SiF</sub> = 329.1 Hz)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, gasförmig)	169 (M <sup>+</sup> , 14 %), 150 (M <sup>+</sup> -F, 67 %), 132 (M <sup>+</sup> -(F) <sub>2</sub> , 42 %), 85 (SiF <sub>3</sub> , 100 %), 66 (SiF <sub>2</sub> , 77 %), 46 (SiF, 97 %), 28 (Si, 48 %), 18 (F, 27 %)

---

### 3 Synthese von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-silanen

#### 3.1 $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2Si(OMe)_2$ (**7**)

Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zu einer Lösung aus 2,20 mL (2,28 g, 15,0 mmol) Tetramethoxysilan und 20 mL Pentan eine Suspension aus 3,0 g (7,5 mmol) lithiertem TMTAC (**2**) und 40 mL Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei weitere Stunden gerührt. Der gebildete Feststoff Lithiummethoxid wurde mittels Filtration von der Lösung getrennt und zwei Mal mit je 5 mL Pentan gewaschen. Die Lösung wurde über Nacht bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  im Kühlschrank gelagert, wobei farblose Kristalle wuchsen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



<b>Name</b>	Bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethoxysilan
<b>Formel</b>	$C_{14}H_{34}N_6O_2Si$
<b>Molmasse</b>	$346,25\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	1,56 g (4,51 mmol, 30 %)

<b>Schmelzpunkt</b>	11 bis $14\text{ }^\circ\text{C}$
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $C_6D_6$ )	3.72 (s, 6H, $OCH_3$ ), 3.71 (d, 4H, $NCH_2N$ , $^2J_{HH} = 10.5\text{ Hz}$ ), 3.54 (s, 2H, $SiCH$ ), 3.29 (d, br, 4H, $NCH_2N$ , $^2J_{HH} = 10.5\text{ Hz}$ ), 2.92 (s, 12H, 2- $NCH_3$ ), 1.86 (s, 6H, 4- $NCH_3$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	77.5 (br, $NCH_2N$ ), 72.8 ( $SiCH$ ), 51.1 ( $OCH_3$ ), 46.0 (br, 2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $C_6D_6$ )	$-28.8$ (s)

#### 3.2 $[MeN(CH_2NMe)_2CH]Si(OMe)_3$ (**8**)

In einen Rundkolben wurde ein großer Überschuss an Tetramethoxysilan (1,48 mL, 1,50 g, 9,86 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Suspension aus 1,0 g (2,5 mmol)  $[MeN(CH_2NMe)_2CHLi]_2$ -TMTAC (**2**) in 20 mL Diethylether langsam versetzt. Über Nacht wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und anschließend der gebildete Feststoff Lithiummethanolat von der Lösung abgetrennt. Das Lösungsmittel der vereinigten flüssigen Phasen wurde anschließend im Vakuum abkondensiert, wobei eine klare, farblose Flüssigkeit zurückblieb, die NMR-spektroskopisch als Produkt identifiziert werden konnte.

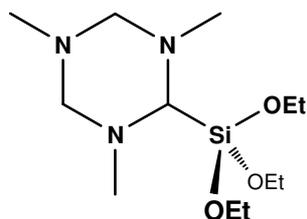


<b>Name</b>	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-trimethoxysilan
<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	249,15 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	1,19 g (4,77 mmol, 95 %)

<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.55 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10 Hz), 3.51 (s, 9H, OCH <sub>3</sub> ), 3.17 (s, 1H, SiCH), 2.89 (d, br, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10 Hz), 2.68 (s, 6H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 1.83 (s, 3H, 4-NCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	79.4 (br, NCH <sub>2</sub> N), 73.5 (SiCH), 50.6 (OCH <sub>3</sub> ), 42.8 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.9 (4-NCH <sub>3</sub> )
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-55.5 (s)

### 3.3 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]Si(OEt)<sub>3</sub> (**9**)

2,4 g (6,0 mmol) lithiiertes TMTAC (**2**) wurden in einen speziellen Tropftrichter im Handschuhkasten eingewogen, an einer SCHLENK-Vorrichtung mit 30 mL Hexan versetzt und bei -78 °C zu 4,5 mL (4,1 g, 20 mmol) Tetraethoxysilan in 20 mL Hexan getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend für zwei weitere Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde mit einer Filterkanüle von der Lösung abgetrennt und dreimal mit Hexan gewaschen. Die Lösungsmittel und Verunreinigungen wurden anschließend vom schwerflüchtigen Produkt abkondensiert. Das Produkt blieb als zähflüssige, farblose Flüssigkeit zurück. Das Produkt konnte in einer abgeschmolzenen Glaskapillare mittels Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup> kristallisiert werden.



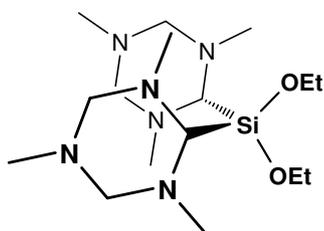
<b>Name</b>	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-triethoxysilan
<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	291,46 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	3,48 g (11,9 mmol, 99 %)

<b>Schmelzpunkt</b>	-44 °C
<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.89 (q, 6H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1 Hz), 3.61 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 9.9 Hz), 3.22 (s, 1H, SiCH), 2.92 (s, br, 2H, NCH <sub>2</sub> N), 2.74 (s, 6H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 1.84 (s, 3H, 4-NCH <sub>3</sub> ), 1.18 (t, 9H, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1 Hz)
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	79.6 (br, NCH <sub>2</sub> N), 73.9 (SiCH), 58.9 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 42.8 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39,9 (4-NCH <sub>3</sub> ), 18.5 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-58.8 (s)

### 3.4 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub> (**10**)

Zur Darstellung von Bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohexyl)diethoxysilan (**10**) wurden 3,0 g (7,5 mmol) lithiiertes TMTAC (**2**) in 30 mL Hexan zu einer Lösung aus 1,67 mL (1,56 g, 7,96 mmol)

Tetraethoxysilan in 15 mL Hexan langsam bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Über Nacht wurde die Suspension unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das Lösungsmittel verdampft. Zurück blieb eine klare, leicht orangefarbene Lösung, die NMR-spektroskopisch als Gemisch aus einfach und zweifach substituiertem Ethoxysilan identifiziert werden konnte. Eine weitere destillative Auftrennung scheiterte anhand zu hoher Siedepunkte und einhergehender Zersetzung des Ethoxysilans.

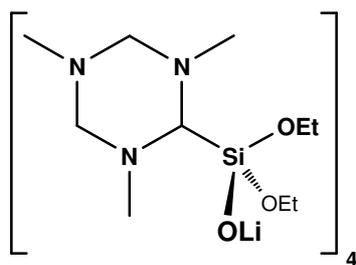


<b>Name</b>	Bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethoxysilan
<b>Formel</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	$374,28\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	4.03 (q, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ), 3.74 (d, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$ ), 3.48 (s, 2H, $\text{SiCH}$ ), 3.28 (d, br, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.5\text{ Hz}$ ), 2.91 (s, 12H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 1.86 (s, 6H, 4- $\text{NCH}_3$ ), 1.23 (t, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	77.6 (br, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 72.6 ( $\text{SiCH}$ ), 59.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 46.5 (br, 2- $\text{NCH}_3$ ), 39.9 (4- $\text{NCH}_3$ ), 18.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	-31.9 (s)

### 3.5 $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})\}_4$ (**11**)

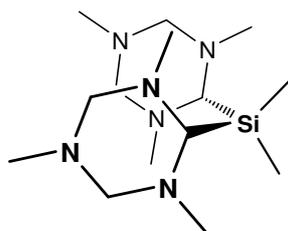
Zu einer Lösung aus 0,55 mL (0,52 g, 2,5 mmol) Tetraethoxysilan gelöst in 20 mL Hexan wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Suspension aus 1,0 g (2,5 mmol) lithiiertem TMTAC (**2**) in 30 mL Hexan langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Feststoff filtriert. Aus der Lösung wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft, wobei eine zähe, leicht orange Flüssigkeit zurückblieb. Diese konnte per NMR-Spektroskopie als Gemisch aus  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_3$  und  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OEt})_2$  charakterisiert werden. Aus einer Lösung in Hexan konnten nach mehreren Tagen Lagerung bei  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es bildete sich dabei nicht wie erwartet die Verbindung  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OEt})_2$  in kristalliner Form, sondern es wurde ein Hydrolyseprodukt mit der Zusammensetzung  $\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})\}_4$  identifiziert.



<b>Name</b>	Tetrakis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)diethoxysiloxy-lithium]
<b>Formel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>96</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Si
<b>Molmasse</b>	1077,36 g·mol <sup>-1</sup>

### 3.6 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (**12**)

Die Suspension aus 3,0 g (7,5 mmol) lithiertem TMTAC-Addukt (**2**) und 20 mL Pentan wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus 0,90 mL (1,0 g, 7,5 mmol) Dichlordimethylsilan und 30 mL Pentan mittels Suspensionstropftrichter hinzugegeben. Nachdem unter Rühren die Suspension über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wurde, wurde die flüssige Phase vom Lithiumchlorid getrennt. Die Verbindung konnte aus einer stark gesättigten Pentanlösung durch Umkristallisation gereinigt werden. Die gebildeten Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

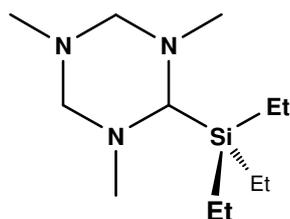


<b>Name</b>	Bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)dimethylsilan
<b>Formel</b>	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> Si
<b>Molmasse</b>	314,26 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,84 g (2,7 mmol, 35 %)

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.37 (d, br, 4H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 8.7 Hz), 3.26 (s, 2H, SiCH), 3.02 (s, br, 4H, NCH <sub>2</sub> N), 2.69 (s, 12H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 6H, 4-NCH <sub>3</sub> ), 0.43 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	79.4 (br, NCH <sub>2</sub> N), 75.2 (br, SiCH), 43.9 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.9 (4-NCH <sub>3</sub> ), -1.1 (SiCH <sub>3</sub> )
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b> (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.0 (s)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, fest)	128 (TMTAC, 100 %), 101 (TMTAC-(Me) <sub>2</sub> , 19 %), 85 (TMTAC-(Me) <sub>3</sub> , 51 %), 59 (SiMe <sub>2</sub> , 26 %), 44 (SiMe, 90 %)

### 3.7 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiEt<sub>3</sub> (**13**)<sup>26</sup>

2,0 g (5,0 mmol) lithiertes TMTAC (**2**) in 20 mL Diethylether wurden in einem Kolben vorgelegt und bei Trockeneistemperatur mit 1,7 mL (1,5 g, 10 mmol) Chlortriethylsilan in 10 mL Et<sub>2</sub>O versetzt. Über Nacht wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich Lithiumchlorid bildet. Die flüssigen Bestandteile wurden per Filtration abgetrennt und der Feststoff dreimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile als klare, leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.

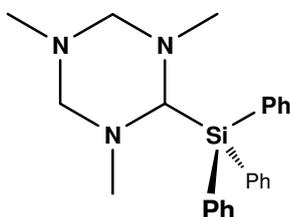


<b>Name</b>	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-triethylsilan
<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	243,21 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	1,79 g (7,36 mmol, 73 %; Lit.: 69 % <sup>26</sup> )

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.41 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10 Hz), 3.02 (s, 1H, SiCH), 2.92 (d br, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10 Hz), 2.59 (s, 6H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 1.80 (s, 3H, 4-NCH <sub>3</sub> ), 0.97 (t, 12H, SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 0.65 (q, 6H, SiCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz)
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	79.7 (br, NCH <sub>2</sub> N), 75.5 (SiCH), 43.9 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.8 (4-NCH <sub>3</sub> ), 7.5 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.9 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b> (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.5 (s)

### 3.8 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiPh<sub>3</sub> (**14**)<sup>26</sup>

In Anlehnung an die Vorschrift aus der Dissertation von I. KAMPS werden 1,5 g (5,0 mmol) an Chlortriphenylsilan bei -78 °C mit einer Suspension von 1,0 g (2,5 mmol) lithiiertem TMTAC (**2**) in 40 mL Diethylether versetzt.<sup>26</sup> Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und am nächsten Tag per Filtration vom Feststoff getrennt. Die Lösung wurde bei -80 °C zur Ausbildung von Kristallen in eine Tiefkühltruhe gelagert, wobei diese in farbloser und klarer Form erhalten wurden.



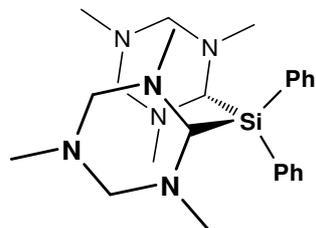
<b>Name</b>	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-triphenylsilan
<b>Formel</b>	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	387,21 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,13 g (0,31 mmol, 6,5 %; Lit.: 78 % <sup>26</sup> )

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	7.88 (m, 6H, SiPh), 7.19 (m, 9H, SiPh), 3.98 (s, 1H, SiCH), 3.42 (d, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.1 Hz), 2.90 (d, br, 2H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.0 Hz), 2.64 (s, 6H, o-NCH <sub>3</sub> ), 1.68 (s, 3H, 4-NCH <sub>3</sub> )
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	136.9 (SiPh), 136.0 (SiPh), 129.6 (SiPh), 128.0 (SiPh), 79.0 (br, NCH <sub>2</sub> N), 76.9 (SiCH), 44.9 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.7 (4-NCH <sub>3</sub> )
<b><sup>29</sup>Si-NMR</b> (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-20.7 (s)

### 3.9 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub> (**15**)

In einem Rundkolben wurden 1,03 mL (1,26 g, 5,00 mmol) Dichlordiphenylsilan als Hexanlösung präpariert und bei -78 °C mit einer Suspension aus 2,0 g (5,0 mmol) lithiiertem TMTAC (**2**) in 20 mL Hexan getropft. Nachdem über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, wurde vom ausgefallenen Lithiumchlorid filtriert und das Filtrat zum Kristallisieren in den Kühlschrank gegeben, wobei Verbindung **15** als amorpher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde per Filtration von der

überstehenden Lösung abgetrennt, im Hochvakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

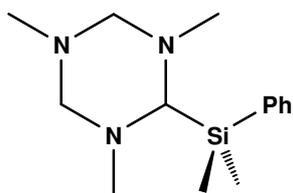


<b>Name</b>	Bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-diphenylsilan
<b>Formel</b>	$C_{24}H_{38}N_6Si$
<b>Molmasse</b>	$438,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,1 g (0,2 mmol, 4 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $C_6D_6$ )	7.83 (d, 2H, SiPh, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ ), 7.21 (m, 10H, SiPh), 3.77 (s, 2H, SiCH), 3.44 (d, 4H, $NCH_2N$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.3 \text{ Hz}$ ), 2.91 (d, 4H, $NCH_2N$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.3 \text{ Hz}$ ), 2.63 (s, 12H, 2- $NCH_3$ ), 1.72 (s, 6H, 4- $NCH_3$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	137.7 (SiPh), 137.6 (SiPh), 135.0 ((SiPh), 129.5 (SiPh), 78.9 (br, $NCH_2N$ ), 74.0 (SiCH), 44.7 (br, 2- $NCH_3$ ), 39.8 (4- $NCH_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $C_6D_6$ )	-23.3 (s)

### 3.10 [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiMe<sub>2</sub>Ph (16)

1,77 mL (1,71 g, 10,0 mmol) Chlordimethylphenylsilan wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei -78 °C zu einer Suspension aus 2,0 g (5,0 mmol) lithiiertem TMTAC (2) in 20 mL Hexan getropft. Nachdem über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, wurde vom ausgefallenen Lithiumchlorid filtriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum verdampft und so das Produkt als leicht verunreinigte, orange Flüssigkeit erhalten.

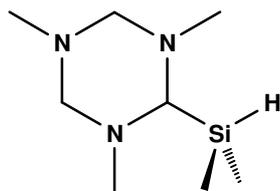


<b>Name</b>	(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-dimethylphenylsilan
<b>Formel</b>	$C_{14}H_{25}N_3Si$
<b>Molmasse</b>	$263,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	1,84 g (6,98 mmol, 69 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $C_6D_6$ )	7.67 (d, 2H, SiPh, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ), 7.20 (m, 3H, SiPh), 3.46 (d, 2H, $NCH_2N$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$ ), 3.14 (s, 1H, SiCH), 2.80 (d, 2H, $NCH_2N$ , $^2J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$ ), 2.48 (s, 6H, 2- $NCH_3$ ), 1.79 (s, 3H, 4- $NCH_3$ ), 0.43 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	139.7 (SiPh), 134.5 (SiPh), 129.1 (SiPh), 80.2 (br, $NCH_2N$ ), 77.8 (SiCH), 42.9 (2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ ), -1.8 (SiCH <sub>3</sub> )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $C_6D_6$ )	-6.8 (s)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, flüssig)	176 ( $M^+$ -Ph-Me, 66 %), 162 ( $M^+$ -PhMe <sub>2</sub> , 30 %), 135 (SiMe <sub>2</sub> Ph, 100 %), 128 (TMTAC, 100 %), 121 (SiMePh, 12 %), 105 (SiPh, 13 %), 85 (TMTAC-Me <sub>3</sub> , 19 %), 42 (SiMe, 49 %)

3.11  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiMe_2H$  (**17**)

2,0 g (5,0 mmol) des Adduktes des lithiierten TMTAC (**2**) aufgenommen in 20 mL Hexan wurden bei  $-78$  °C langsam zu einer Lösung aus 1,1 mL (0,95 g, 10 mmol) Chlordimethylsilan und 20 mL Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam über mehrere Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem der Feststoff per Filterkanüle abgetrennt wurde, wurde das Lösungsmittel verdampft. Zurück blieb in sehr geringer Ausbeute Verbindung **17**, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde.



**Name** (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-dimethylsilan

**Formel**  $C_8H_{21}N_3Si$

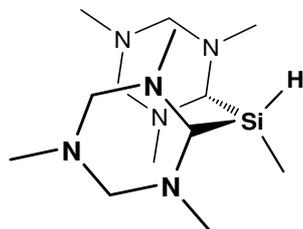
**Molmasse**  $187,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ) 3.99 (br, 1H, SiH), 3.50 (d, 2H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.8$  Hz), 2.87 (s, 1H, SiCH), 2.81 (d, 2H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.8$  Hz), 2.52 (s, 6H, 2- $NCH_3$ ), 1.82 (s, 3H, 4- $NCH_3$ ), 0.20 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $C_6D_6$ ) 80.5 (br,  $NCH_2N$ ), 77.2 (SiCH), 42.4 (br, 2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ ), -2.2 (SiCH<sub>3</sub>)

3.12  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMeH$  (**18**) und  $[MeSiO_3]_2[Li_3Cl_2]_6[TMTAC]_9$  (**19**)

Zu einer Lösung aus 0,24 mL (0,28 g, 2,4 mmol) Dichlormethylsilan und 20 mL Diethylether wurden bei  $-50$  °C 1,0 g (2,5 mmol) lithiiertes TMTAC (**2**) in 20 mL Diethylether getropft. Über Nacht wurde die leicht gelbe Suspension langsam erwärmt und am nächsten Tag für zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wurde filtriert und dreimal mit je 5 mL Diethylether nachgewaschen. Über Nacht fiel ein amorpher Feststoff aus, der durch Filtration von der Lösung befreit wurde. Das Produkt blieb als leicht gelber Feststoff zurück. Bei der weiteren Aufarbeitung der aufgefangenen Lösung führten Spuren von Feuchtigkeit zur Hydrolyse des Produktes und der Bildung von Verbindung **19**, die bei Raumtemperatur kristallisierte.



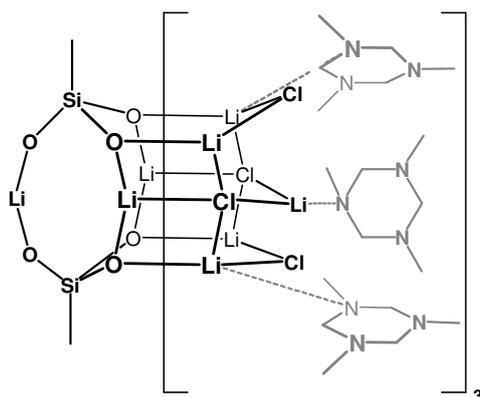
**Name** Bis(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)methylsilan

**Formel**  $C_{13}H_{32}N_6Si$

**Molmasse**  $300,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ) 4.56 (dq, 1H, SiH,  $^3J_{H(SiCH_3)} = 3.5$  Hz,  $^3J_{H(SiCH)} = 9.8$  Hz), 3.51 (d, 2H, SiCH,  $^3J_{H(SiCH)} = 9.8$  Hz), 3.42 (d, 4H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.9$  Hz), 3.06 (t, 4H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.9$  Hz), 2.72 (d, 12H, 2- $NCH_3$ ,  $^2J_{HH} = 11.4$  Hz), 1.81 (s, 6H, 4- $NCH_3$ ), 0.48 (d, 3H, SiCH<sub>3</sub>,  $^2J_{H(SiCH_3)} = 3.7$  Hz)

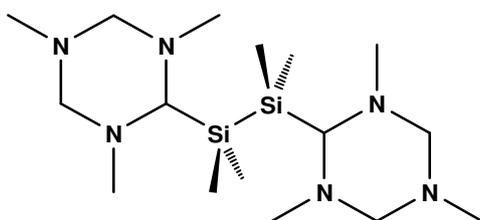
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $C_6D_6$ ) 78.9 ( $NCH_2N$ ), 77.7 (SiCH), 40.4 (2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ ), 5.6 (SiCH<sub>3</sub>)



<b>Name</b>	[MeSiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> [TMTAC] <sub>9</sub>
<b>Formel</b>	C <sub>56</sub> H <sub>141</sub> Cl <sub>12</sub> Li <sub>18</sub> N <sub>27</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	991,02 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,6 g (0,6 mmol, 7 %)

### 3.13 {[MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiMe<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (20)

Zu einer Lösung aus 1,10 mL (1,43 g, 7,68 mmol) 1,1'-Dichlor-1,1,1',1'-Tetramethyldisilan in 20 mL Diethylether wurde eine Suspension aus 3,06 g (7,68 mmol) lithiiertem TMTAC (**2**) in 40 mL Et<sub>2</sub>O bei -78 °C getropft. Nachdem man über Nacht die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufwärmen ließ, wurde die Lösung vom Feststoff mittels Filterkanüle unter Anlegen eines leichten Überdrucks abgetrennt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde dreimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden bei 4 °C gelagert, was nicht in erhofftem Kristallwachstum resultierte. Das Produkt fiel als amorpher Feststoff aus, der NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte.



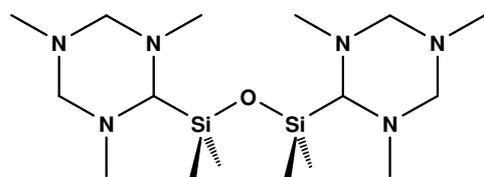
<b>Name</b>	1,1'-Bis-(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-1,1,1',1'-tetramethyldisilan
<b>Formel</b>	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>
<b>Molmasse</b>	372,29 g·mol <sup>-1</sup>

<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.54 (d, 4H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.2 Hz), 2.85 (s, 2H, SiCH), 2.84 (d, br, 4H, NCH <sub>2</sub> N, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 10.2 Hz), 2.62 (s, 12H, 2-NCH <sub>3</sub> ), 1.84 (s, 6H, 4-NCH <sub>3</sub> ), 0.36 (s, 12H, SiCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	80.4 (br, NCH <sub>2</sub> N), 78.3 (SiCH), 42.5 (br, 2-NCH <sub>3</sub> ), 39.9 (4-NCH <sub>3</sub> ), 1.3 (SiCH <sub>3</sub> )

### 3.14 {[MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]SiMe<sub>2</sub>}<sub>2</sub>O (21)

Zu einer Lösung aus 0,48 mL (0,51 g, 2,5 mmol) 1,1'-Dichlor-1,1,1',1'-tetramethyldisiloxan in 20 mL Diethylether wurde eine Suspension aus 1,0 g (2,5 mmol) lithiiertem TMTAC (**2**) in 20 mL Diethylether bei -78 °C getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei gleichbleibender Temperatur für zwei weitere Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Filtrerrückstand dreimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und vom

Filtrat das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das Produkt blieb als ein farblos-er Feststoff zurück.



**Name** 1,1'-Bis-(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-1,1,1',1'-tetramethyldisiloxan

**Formel**  $C_{16}H_{40}N_6OSi_2$

**Molmasse**  $388,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Ausbeute** 0,68 g (1,75 mmol, 70 %)

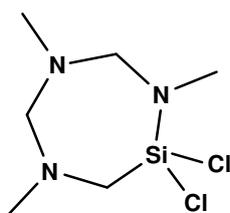
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ) 3.50 (d, 4H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.9 \text{ Hz}$ ), 2.86 (s, 2H,  $SiCH$ ), 2.81 (d, br, 4H,  $NCH_2N$ ,  $^2J_{HH} = 9.9 \text{ Hz}$ ), 2.53 (s, 12H, 2- $NCH_3$ ), 1.82 (s, 6H, 4- $NCH_3$ ), 0.19 (s, 12H,  $SiCH_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $C_6D_6$ ) 80.5 (br,  $NCH_2N$ ), 77.2 ( $SiCH$ ), 42.4 (br, 2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ ), -2.2 ( $SiCH_3$ )

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $C_6D_6$ ) 0.4 (s)

### 3.15 $C_6H_{15}N_3SiCl_2$ (**22**)

An der Stockschen Hochvakuumanlage werden zu 1,0 g (2,5 mmol) frisch dargestelltem lithiiertem TMTAC (**2**) 30 mL entgastes Pentan kondensiert. Im Anschluss werden 0,14 mL (0,20 g, 1,2 mmol) frisch destilliertes und zuvor entgastes Tetrachlorsilan zu der Suspension kondensiert und über Nacht unter Rühren von  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde unter Vakuum in einen Handschuhkasten eingeschleust und weiter unter Argon-Schutzgasatmosphäre vom ausgefallenen Lithiumchlorid per Umkehrfritte befreit. Die Lösung wurde in einen  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlschrank gelagert, wobei nach einer Woche klare, leicht gelbliche Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen wurden.



**Name** 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triaza-1,1-dichloro-1-silacycloheptan

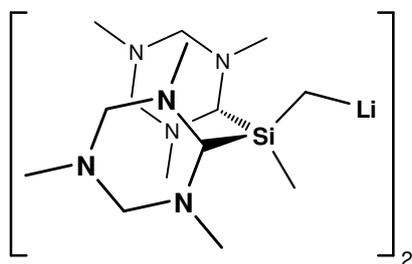
**Formel**  $C_6H_{15}Cl_2N_3Si$

**Molmasse**  $228,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 4 Reaktivität von (2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-silanen

### 4.1 $\{[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe(CH_2Li)\}_2$ (**25**)

Im leichten Überschuss wurde bei  $-78\text{ °C}$  1,0 mL (1,6 mmol, 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zu einer Lösung aus 0,43 g (1,4 mmol)  $[MeN(CH_2NMe)_2CH]_2SiMe_2$  (**12**) und 10 mL Hexan getropft. Beim Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fiel ein farbloser Feststoff aus, der per Filtration abgetrennt wurde. Der Feststoff wurde dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

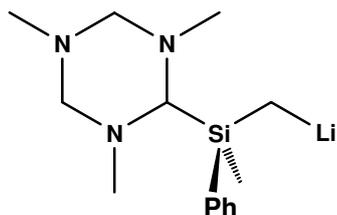


<b>Name</b>	Bis-[bis-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)methylsilyl-methylolithium]
<b>Formel</b>	$C_{28}H_{64}Li_2N_{12}Si_2$
<b>Molmasse</b>	$638,52\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,21 g (0,33 mmol, 46 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $C_6D_6$ )	3.52 (d, 8H, $NCH_2N$ , $^2J_{HH} = 9.9\text{ Hz}$ ), 3.04 (br, 4H, $SiCH$ ), 2.96 (d, 8H, $NCH_2N$ , $^2J_{HH} = 10.0\text{ Hz}$ ), 2.71 (s, 24H, 2- $NCH_3$ ), 2.21 (12H, 4- $NCH_3$ ), 0.46 (s, 6H, $SiCH_3$ ), 0.14 (s, 4H, $SiCH_2Li$ )
<b><math>^7\text{Li-NMR}</math></b> (194 MHz, $C_6D_6$ )	1.2 (s)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	79.3 ( $NCH_2N$ ), 77.5 ( $SiCH$ ), 40.5 (2- $NCH_3$ ), 39.9 (4- $NCH_3$ ), -1.1 ( $SiCH_3$ ), -2.8 ( $SiCH_2Li$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $C_6D_6$ )	0.0 (s)

### 4.2 $[MeN(CH_2NMe)_2CH]SiMePh(CH_2Li)$ (**26**)

Im leichten Überschuss wurden bei  $-78\text{ °C}$  2,2 mL (3,5 mmol, 1,6 M in Hexan) *n*-Butyllithium zu einer Lösung aus 0,94 g (3,3 mmol) Verbindung **16** und 10 mL Hexan getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei weitere Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Vom ausgefallenen farblosen Feststoff wurde filtriert und dreimal mit je 3 mL Hexan nachgewaschen. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

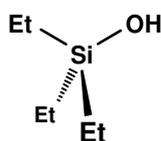


<b>Name</b>	(2,4,6-Trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)-(methylphenylsilyl)methyl lithium
<b>Formel</b>	$C_{14}H_{24}LiN_3Si$
<b>Molmasse</b>	$269,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,30 g (1,1 mmol, 33 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $d_8$ -THF)	7.77 (d, 2H, SiPh, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ), 7.16 (m, 3H, SiPh, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ), 3.65 (d, 1H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 9.2 \text{ Hz}$ ), 3.60 (d, 1H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$ ), 2.85 (s, 1H, SiCH), 2.72 (d, 1H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$ ), 2.68 (d, 1H, $\text{NCH}_2\text{N}$ , $^2J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ ), 2.51 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 2.29 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 2.02 (s, 3H, $\text{NCH}_3$ ), 0.30 (s, 3H, SiCH <sub>3</sub> ), -1.91 (s, 2H, CH <sub>2</sub> Li)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $d_8$ -THF)	148.2 (SiPh), 133.9 (SiPh), 126.5 (SiPh), 126.3 (SiPh), 80.7 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.5 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.3 (SiCH), 41.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 40.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 39.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 2.0 (SiCH <sub>3</sub> ), -12.1 (CH <sub>2</sub> Li)
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $d_8$ -THF)	-2.3 (s)

### 4.3 $\text{Et}_3\text{SiOH}$ (**27**)

Es wurden 0,99 g (4,0 mmol)  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiEt}_3$  (**13**) in 10 mL Diethylether mit 10,0 mL (20,0 mmol, 2 M) Salzsäure bei 0 °C versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend die wässrige Phase dreimal mit je 5 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsdampfer bis zur vollständigen Abtrennung des Lösungsmittels behandelt. Das Produkt bleibt als farblose Flüssigkeit zurück.



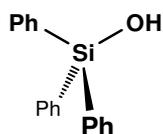
<b>Name</b>	Triethylsilanol
<b>Formel</b>	$C_6H_{16}\text{OSi}$
<b>Molmasse</b>	$132,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,36 g (2,7 mmol, 68 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	3.34 (s, br, 1H, SiOH), 1.00 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$ ), 0.58 (q, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	6.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	17.0 (s)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, flüssig)	133 ( $\text{M}^+$ , 9 %), 115 ( $\text{M}^+-\text{OH}$ , 19 %), 103 ( $\text{M}^+-\text{Et}$ , 96 %), 75 (EtSiOH, 100 %), 58 (EtSi, 31 %), 45 (SiOH, 26 %)

### 4.4 $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ (**28**)

Unter Inertgasatmosphäre wurden 0,20 g (0,58 mmol) Verbindung **14** in 10 mL Diethylether mit 1,0 mL (2,0 mmol, 2 M) Salzsäure bei 0 °C versetzt. Nachdem man über zwei Tage rühren ließ, wurde das Lösungsmittelgemisch per Extraktion getrennt. Dabei wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden an einem Rota-

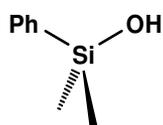
tionsverdampfer eingengt. Aus der Lösung konnten bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.



	<b>Name</b>	Triphenylsilanol
	<b>Formel</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OSi}$
	<b>Molmasse</b>	$276,10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	<b>Ausbeute</b>	1,38 g (0,500 mmol, 86 %)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		7.78 (m, 6H, SiPh), 7.19 (m, 9H, SiPh), 3.03 (br, 1H, SiOH)
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		137.5 (SiPh), 135.6 (SiPh), 129.8 (SiPh), 128.0 (SiPh)
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		-16.9 (s)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, fest)		276 ( $\text{M}^+$ , 49 %), 259 ( $\text{M}^+-\text{OH}$ , 9 %), 199 ( $\text{M}^+-\text{Ph}$ , 100 %), 181 (SiPh <sub>2</sub> , 10 %), 121 (PhSiOH, 22 %), 77 (Ph, 18 %), 45 (SiOH, 10 %)

#### 4.5 $\text{Me}_2\text{PhSiOH}$ (29)

Zu 1,0 g (3,8 mmol) von  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\text{Ph}$  (**15**) gelöst in 10 mL Diethylether wurden bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  0,75 mL (15 mmol, 2 M) Salzsäure getropft und die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Daraufhin wurde die Lösung dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert und anschließend das Lösungsmittel aus den vereinigten organischen Phasen am Rotationsdampfer abgetrennt. Das Produkt blieb als klare, farblose Flüssigkeit zurück.

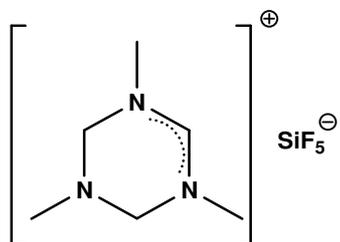


	<b>Name</b>	Dimethylphenylsilanol
	<b>Formel</b>	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OSi}$
	<b>Molmasse</b>	$152,27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
	<b>Ausbeute</b>	0,39 g (2,6 mmol, 68 %)
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		7.68 (m, 2H, SiPh), 7.22 (m, 3H, SiPh), 5.73 (br, 1H, SiOH), 0.40 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		141.0 (SiPh), 133.6 (SiPh), 129.4 (SiPh), 128.0 (SiPh), 0.6 (SiCH <sub>3</sub> )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		2.0 (s)

## 5 Umsetzungen von TMTAC mit den Siliciumtetrahalogeniden $\text{SiF}_4$ , $\text{SiCl}_4$ und $\text{SiBr}_4$

### 5.1 $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$ (**30**)

Zu 0,70 mL (0,64 g, 5,0 mmol) frisch destilliertem TMTAC wurde an der Stockschen Hochvakuumanlage 20 mL Pentan kondensiert. Anschließend wurde Tetrafluorsilan im Überschuss zu der bei  $-196^\circ\text{C}$  gefrorenen Suspension kondensiert. Die Reaktionslösung wurde für ca. zwei Stunden bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt, wobei ein farbloser, feinkristalliner Feststoff ausgefallen ist. In einem Inertgashandschuhkasten wurde mittels Umkehrfritte der Feststoff abgetrennt. Aus dem Rückstand konnten Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

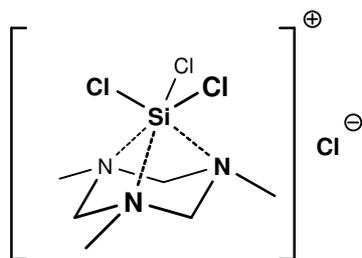


<b>Name</b>	[2,2,4,4-Tetrahydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinium]-pentafluorosilicat
<b>Formel</b>	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{F}_5\text{N}_3\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	$251,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	1,1 g (4,3 mmol, 87 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ )	8.33 (s, 1H, NCHN), 4.33 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 3.21 (s, 6H, 2- $\text{NCH}_3$ ), 2.62 (s, 3H, 4- $\text{NCH}_3$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ )	152.7 (NCHN), 66.3 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 38.6 (4- $\text{NCH}_3$ ), 38.5 (2- $\text{NCH}_3$ )
<b><math>^{19}\text{F-NMR}</math></b> (470 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ )	-133.6 (br)
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ )	-139.1 (s)
<b>MS</b> (EI, 70 eV, fest)	128 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3$ , 15 %), 104 ( $\text{SiF}_4$ , 3 %), 85 ( $\text{SiF}_3$ , 100 %), 57 ( $\text{MeNCH}_2\text{N}$ , 13 %), 47 ( $\text{SiF}$ , 3 %), 42 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ , 86 %)

### 5.2 $\{[(\text{MeNCH}_2)_3]\text{SiCl}_3\}^+ \text{Cl}^-$ (**31**) und $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$ (**32**)

Zu einer Lösung aus 4,20 mL (3,87 g, 30,0 mmol) frisch destilliertem TMTAC und 20 mL Toluol wurde langsam 6,66 mL (9,85 g, 57,9 mmol) Tetrachlorsilan in 20 mL Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Unmittelbar nach der Zusammengabe bildete sich ein farbloser Feststoff, der bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel mittels Filtration abgetrennt und in Dichlormethan aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung konnten die Produkte **31** und **32** in kristalliner Form gewonnen werden. Farblose Kristalle von  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$  schwammen an der Flüssigkeitsoberfläche, die Kristalle von  $\{[(\text{MeNCH}_2)_3]\text{SiCl}_3\}^+ \text{Cl}^-$  dagegen fanden sich am Boden des Rundkolbens als klare, farblose, quaderförmige Kristalle wieder.



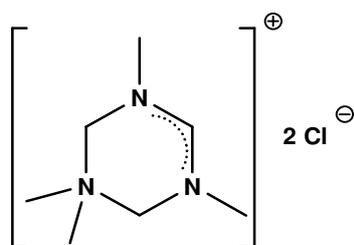
<b>Name</b>	[1,1,1-Trichlor- $\eta^3$ -N,N,N-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohexan)siliconium]chlorid
<b>Formel</b>	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{Si}$
<b>Molmasse</b>	$296,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	4,24 g (14,2 mmol, 47 %)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 4.97 (d, 3H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 9.7 \text{ Hz}$ ), 4.69 (d, 3H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 9.7 \text{ Hz}$ ), 2.88 (s, 9H,  $\text{NCH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 74.3 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 39.4 ( $\text{NCH}_3$ )

$^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) -134.9 (s)

<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet:	C 24.1	H 5.0	N 14.0
	Gefunden:	C 25.0	H 5.1	N 14.1

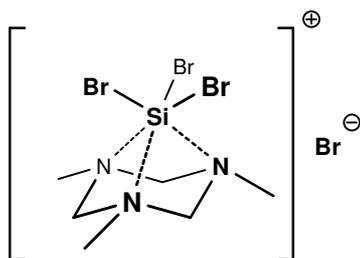


<b>Name</b>	[2,2,4,4-Tetrahydro-1,3,3,5-tetramethyl-1,3,5-triazinium]-dichlorid
<b>Formel</b>	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3$
<b>Molmasse</b>	$213,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,37 g (1,7 mmol, 6 %)

**MS** (EI, 70 eV, fest) 212 ( $\text{M}^+$ , 4 %), 176 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 5 %), 163 ( $[\text{MeNCH}_2]_3 + \text{Cl}$ , 13 %), 127 ( $[\text{MeNCH}_2]_3$ , 9 %), 58 ( $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{N}$ , 15 %), 42 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ , 100 %)

### 5.3 $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiBr}_3\}^+ \text{Br}^-]$ (**33**)

Bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden 4,9 mL (14 g, 40 mmol) Tetrabromsilan in 20 mL Diethylether zu einer Lösung aus 2,80 mL (2,58 g, 20,0 mmol) TMTAC (**1**) in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der voluminöse, farblose Feststoff wurde per Filtration von den flüssigen Bestandteilen getrennt, dreimal mit je 5 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer Dichlormethanolösung konnten Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung legt eine Bildung von  $[\{(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiBr}_3\}^+ \text{Br}^-]$  neben mindestens zwei weiteren Produkten nahe.



<b>Name</b>	[1,1,1-Tribrom- $\eta^3$ -N,N,N-(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohexan)siliconium]bromid
<b>Formel</b>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	476,9 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	2,41 g (5,05 mmol, 25 %)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 5.04 (d, 3H, NCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9.8 Hz), 4.81 (d, 3H, NCH<sub>2</sub>N, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9.8 Hz), 2.88 (s, 9H, NCH<sub>3</sub>)

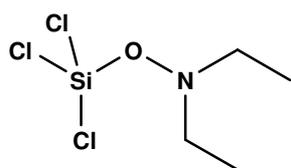
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 72.5 (NCH<sub>2</sub>N), 38.9 (NCH<sub>3</sub>)

<sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, CD<sub>3</sub>OD) -78.3 (s)

## 6 Zersetzungsreaktionen von Disilanen

### 6.1 $Cl_3SiONEt_2$ (**34**)

Zu einer Lösung aus 1,6 mL (2,4 g, 9,0 mmol) Hexachlordisilan gelöst in 10 mL Hexan wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  0,8 g (8,4 mmol)  $LiONe_2$  (**3**) als Suspension in 30 mL Hexan getropft. Nachdem man über Nacht das Reaktionsgemisch auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aufwärmen ließ, wurde der Feststoff im Kalten bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  abgefrittet. Die flüssigen Bestandteile wurden mittels fraktionierender Kondensation aufgetrennt ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ), wobei sich in der Kühlfalle bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  kristalline Nadeln bildeten. Die Flüssigkeit wurde in eine Glaskapillare überführt und röntgenstrukturanalytisch als Hexachlordisiloxan identifiziert. Die Flüssigkeit, die in der Kühlfalle bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  aufgefangen wurde, konnte NMR-spektroskopisch als Produktgemisch mit dem Hauptprodukt (*N,N*-Diethylhydroxylamin)trichlorsilan (**34**) identifiziert werden. Eine weitere Auftrennung durch Destillation führte unter hohen Ausbeuteverlusten zur Reinsubstanz. Als Bezugsquelle dienen die spektroskopischen Daten von  $Cl_3SiONMe_2$ <sup>121</sup>.

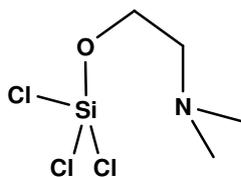


<b>Name</b>	( <i>N,N</i> -Diethylhydroxylamin)trichlorsilan
<b>Formel</b>	$C_4H_{10}Cl_3OSi$
<b>Molmasse</b>	$222,57\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	0,28 g (1,3 mmol, 6,7 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> (500 MHz, $C_6D_6$ )	2.73 (q, 4H, $NCH_2CH_3$ , $^3J_{HH} = 7.0\text{ Hz}$ ), 0.81 (t, 6H, $NCH_2CH_3$ , $^3J_{HH} = 7.0\text{ Hz}$ )
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	39.9 ( $NCH_2CH_3$ ), 15.0 ( $NCH_2CH_3$ )
<b><math>^{29}\text{Si-NMR}</math></b> (99 MHz, $C_6D_6$ )	-45.6 (s)

### 6.2 $Cl_3SiOCH_2CH_2NMe_2$ (**35**)

Zu einer Lösung aus 2,6 mL (4,0 g, 15 mmol) Hexachlordisilan in 20 mL Hexan wurde bei Trockeneis temperatur langsam eine Suspension aus 1,1 g (12 mmol) lithiiertem *N,N*-Dimethylethanolamin (**4**) in 20 mL Hexan getropft. Nachdem vom ausgefallenen Lithiumchlorid filtriert wurde, wurde die Verbindung aus der Lösung bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Kristalle konnten als literaturbekannte Verbindung (2-Dimethylaminoethoxy)trichlorsilan<sup>122</sup> identifiziert werden und waren für die experimentelle Bestimmung einer Elektronendichtetopologie durch Hochwinkelröntgenbeugung geeignet.



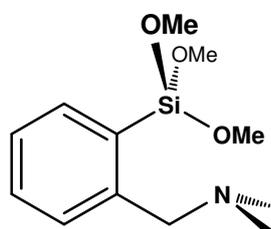
<b>Name</b>	(2-Dimethylaminoethoxy)trichlorsilan
<b>Formel</b>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> NOSi
<b>Molmasse</b>	220,96 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	1,55 g (7,01 mmol, 58 %; Lit.: 6 %)

<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	3.50 (t, 2H, OCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8 Hz), 2.03 (t, 2H, CH <sub>2</sub> N, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8), 1.89 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	61.8 (OCH <sub>2</sub> ), 57.4 (CH <sub>2</sub> N), 44.8 (NCH <sub>3</sub> )
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-63.9 (s)

### 6.3 R<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> mit R = OMe, Cl, F

#### 6.3.1 (MeO)<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (36)

Bei -78 °C wurden zu 2,6 mL (12 mmol) Hexamethoxydisilan in 25 mL Diethylether eine Suspension aus 1,5 g (11 mmol) 2-[(Dimethylamino-*N*-)methyl]phenyl-lithium (**5**) in 60 mL Hexan langsam getropft. Die Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Darauf wurde die Reaktionslösung für Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 30 mL Diethylether gewaschen. Die vereinten flüssigen Phasen wurden destillativ aufgetrennt, wobei als Produkt Verbindung **36** als farblose klare Flüssigkeit bei 92 °C (1 mbar) erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten des Triethoxysilan-Derivats überein.<sup>131</sup>



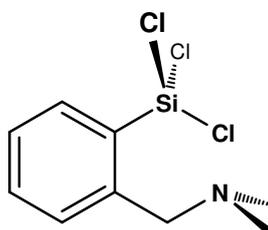
<b>Name</b>	2-[(Dimethylamino- <i>N</i> -)methyl]-phenyltrimethoxysilan
<b>Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> Si
<b>Molmasse</b>	255,39 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,97 g (3,8 mmol, 31 %)

<b>Siedepunkt</b>	92 °C (1 mbar)
<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	7.98 (m, 1H, Ph-H6), 7.55 (d, 1H, Ph-H3, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.27 (t, 1H, Ph-H4, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.17 (m, 1H, Ph-H5), 3.62 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.51 (s, 9H, SiOCH <sub>3</sub> ), 2.17 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	147.4 (Ph-C1), 137.2 (Ph-C2), 130.7 (Ph-C6), 129.1 (Ph-C), 126.5 (Ph-C), 64.2 (NCH <sub>3</sub> ), 50.5 (SiOCH <sub>3</sub> ), 45.4 (CH <sub>2</sub> N)
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-54.4 (s)

#### 6.3.2 Cl<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (37)

Bei -78 °C wurden 1,3 mL (7,5 mmol) Hexachlordisilan in 30 mL Pentan vorgekühlt. Die Lösung wurde unter Rühren mit einer Suspension von 0,8 g (6 mmol) 2-[(Dimethylamino-*N*-)methyl]phenyl-lithium (**5**) in 20 mL Pentan versetzt. Über Nacht wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 10 mL Pentan gewa-

schen. Daraufhin wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wonach das Produkt als Feststoff zurückblieb. Dabei bildete sich Verbindung **37**, deren NMR-spektroskopische Daten mit den Literaturwerten gut übereinstimmten.<sup>131</sup>

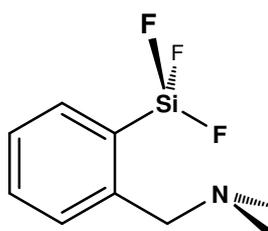


<b>Name</b>	2-[(Dimethylamino- <i>N</i> -)methyl]-phenyltrichlorosilan
<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> NSi
<b>Molmasse</b>	268,64 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,54 g (2,0 mmol, 26 %)

<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8.58 (t, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.3 Hz), 7.05 (t, 2H, Ph- <i>H</i> <sub>4</sub> + <i>H</i> <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.4 Hz), 6.60 (t, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.4 Hz), 2.99 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 1.77 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	142.8 (Ph-C <sub>1</sub> ), 140.3 (Ph-C <sub>2</sub> ), 133.8 (Ph-C <sub>6</sub> ), 132.3 (Ph-C <sub>4</sub> ), 128.0 (Ph-C <sub>3</sub> ), 125.7 (Ph-C <sub>5</sub> ), 61.7 (NCH <sub>3</sub> ), 45.6 (CH <sub>2</sub> N)
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-58.9 (s)

### 6.3.3 F<sub>3</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (38)

2,1 g (15 mmol) 2-[(Dimethylamino-*N*-)methyl]phenyl-lithium (**5**) in 30 mL Hexan wurden an der Stockschen Hochvakuumanlage vorgelegt. Zur Reaktionsmischung wurden 2,2 g (13 mmol) Hexafluordisilan (**6**) kondensiert. Die Suspension wurde langsam von -115 °C auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt (**Vorsicht!** Hexafluordisilan und das Nebenprodukt Tetrafluorsilan haben sehr niedrige Siedepunkte! Bildung hohen Drucks möglich!). Das Gemisch wurde destillativ aufgereinigt, wobei das Produkt bei ungefähr 55 °C (248 mbar) als farblose klare Flüssigkeit erhalten wurde. Das Produkt konnte NMR-spektroskopisch als Trifluorsilan-Derivat identifiziert werden.<sup>131</sup>



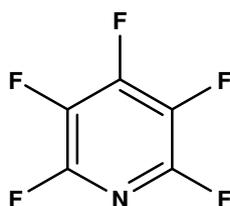
<b>Name</b>	2-[(Dimethylamino- <i>N</i> -)methyl]-phenyltrifluorosilan
<b>Formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NSi
<b>Molmasse</b>	219,28 g·mol <sup>-1</sup>
<b>Ausbeute</b>	0,80 g (3,6 mmol, 24 %)

<b>Siedepunkt</b>	55 – 60 °C (250 mbar)
<sup>1</sup> H-NMR (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	8.10 (d, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>6</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6 Hz), 7.17 (t, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6 Hz), 7.08 (t, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 6.77 (d, 1H, Ph- <i>H</i> <sub>5</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 2.99 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 1.92 (s, 6H, NCH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	144.7 (q, Ph-C <sub>1</sub> ), 138.7 (Ph-C <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> ), 132.2 (Ph-C <sub>4</sub> ), 128.3 (Ph-C <sub>3</sub> ), 125.4 (Ph-C <sub>5</sub> ), 61.6 (NCH <sub>3</sub> ), 45.2 (CH <sub>2</sub> N)
<sup>29</sup> Si-NMR (99 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-101.8 (q, <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 232 Hz)

## 7 Perfluorierte Pyridine

### 7.1 $C_5F_5N$ (**39**)

Das kommerziell erworbene Pentafluorpyridin wurde per Destillation gereinigt, die Flüssigkeit in eine Glaskapillare überführt und in dieser über das Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup> in eine kristalline Form überführt. Der erhaltene Einkristall war für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.

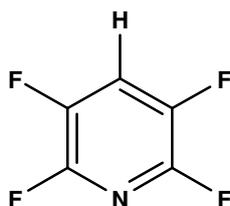


<b>Name</b>	Pentafluorpyridin
<b>Formel</b>	$C_5F_5N$
<b>Molmasse</b>	$169,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

<b>Siedepunkt</b>	86 °C
<b>Schmelzpunkt</b>	-44 °C
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b> (125 MHz, $C_6D_6$ )	148.7 (dtt, br, $C_p$ , $^1J_{CF} = 6.3 \text{ Hz}$ , $^2J_{CF} = 266.6 \text{ Hz}$ ), 143.6 (ddtd, br, $C_o$ , $^1J_{CF} = 13.0 \text{ Hz}$ , $^2J_{CF} = 244.2 \text{ Hz}$ ), 133.0 (m, $C_m$ , $^2J_{CF} = 263.8 \text{ Hz}$ ), 132.0 (dtdd, br, $C_m$ , $^2J_{CF} = 263.8 \text{ Hz}$ )
<b><math>^{19}\text{F-NMR}</math></b> (470 MHz, $C_6D_6$ )	-87.9 (dq, br, $F_o$ , $^3J_{FF} = 14.0 \text{ Hz}$ ), -133.8 (tt, $F_p$ , $^3J_{FF} = 13.9 \text{ Hz}$ , $^3J_{FF} = 18.8 \text{ Hz}$ ), -161.0 (dq, $F_m$ , $^3J_{FF} = 15.3 \text{ Hz}$ , $^3J_{FF} = 18.6 \text{ Hz}$ )
<b>MS</b> (EI, 70 eV, gasförmig)	169 ( $M^+$ , 100 %), 150 ( $M^+ - F$ , 15 %), 138 ( $M^+ - CF$ , 18 %), 124 ( $M^+ - CFN$ , 37 %), 100 ( $M^+ - C(F)_3$ , 54 %), 74 ( $C_5N$ , 16 %), 69 ( $CF_3$ , 20 %), 31 ( $CF$ , 100 %)

### 7.2 $C_5HF_5N$ (**40**)<sup>141</sup>

Bei 0 °C werden zu 30 mL einer 25 %igen Ammoniak-Lösung und 5,87 g (90,0 mmol) Zinkpulver 2,6 mL (4,2 g, 25 mmol) Pentafluorpyridin (**39**) zugetropft und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zweiphasige fluide Phase wurde vom Zink filtriert. Bei 35 °C (450 mbar) wird das Produkt durch Destillation der beiden Phasen erhalten. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall konnte per Zonenschmelzverfahren<sup>101,102</sup> in einer Glaskapillare gewonnen werden.



<b>Name</b>	2,3,5,6-Tetrafluorpyridin
<b>Formel</b>	$C_5HF_4N$
<b>Molmasse</b>	$151,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>Ausbeute</b>	2,3 g (15 mmol, 61 %)

<b>Siedepunkt</b>	35 bis 40 °C (450 mbar)
<b>Schmelzpunkt</b>	-20 °C

---

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	6.33 (qintett, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 7.3 Hz)
<b><sup>13</sup>C-NMR</b> (125 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	143.5 (dt, br, C <sub>o</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 14.4 Hz), 141.5 (m, C <sub>m</sub> ), 118.7 (tt, C <sub>p</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 20.8 Hz, <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 2.9 Hz)
<b><sup>19</sup>F-NMR</b> (470 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-92.0 (s, br, F <sub>o</sub> ), -140.3 (m, F <sub>m</sub> )
<b>MS</b> (EI, 70 eV, gasförmig)	151 (M <sup>+</sup> , 100 %), 132 (M <sup>+</sup> -F, 10 %), 131 (M <sup>+</sup> -CF, 18 %), 106 (M <sup>+</sup> -CFN, 24 %), 82 (M <sup>+</sup> -C(F) <sub>3</sub> , 29 %), 75 (C <sub>5</sub> HN, 22 %), 69 (CF <sub>3</sub> , 24 %), 31 (CF, 56 %)

---



# F ANHANG

## 1 Danksagung

In diesem Kapitel möchte ich den vielen Personen danken, die mir in der Zeit der Promotion auf vielfältige Art und Weise zur Seite gestanden haben.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, Angelika und Herbert, die während meiner gesamten Studienzzeit, der Diplomarbeit und der Dissertation immer zu mir gehalten und mir stets den Rücken gestärkt haben. Danke, dass ihr es mir ermöglicht habt, ohne große Sorgen durch das Chemiestudium zu gehen, wodurch erst diese Promotion möglich wurde. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt!

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert W. Mitzel, dass ich die Möglichkeit besaß, meine Dissertation in einer hochmodernen und spannenden Forschungsumgebung durchzuführen. Danke für die nicht endende Geduld in meine Arbeiten und die stete Unterstützung. Danke für die große Bandbreite an Tipps, Tricks und Ideen, ohne die ich meine Arbeiten nie so erfolgreich hätte abschließen können.

Ein Dankeschön möchte ich an meinen Zweitgutachter Prof. Dr. Berthold Hoge richten, der sich bereit erklärt und sich die Zeit genommen hat, die Dissertation und Disputation zu bewerten.

Ich danke dem alten Silicium-Labor für unvergessliche Augenblicke, die unerreicht bleiben werden. Danke Michi, Ingo und Ulfi für die geile Zeit! Allen Ehemaligen der glorreichen Münsteraner Tage und ihren Partnern möchte ich meinen Dank aussprechen für das mehr als freundschaftliche Miteinander. Danke Ajay, Alex (die), Alex (der), Angelika, Denise, Fabi, Ina, Manfred, Martina, Patrick, Surajit und Whisky-Woski. Auch allen ehemaligen und aktuellen Bielefelder Mitstreitern im Arbeitskreis Mitzel möchte ich für ein Arbeitsklima danken, welches man sich besser nicht vorstellen kann. Danke Adamski, Anja, Benni, Boja-Face, Britta, Drulle, Jasmin, Jay-Li, Lämmchen, Martin, Matze, Verena, Wiki-Andre und Winkelmaus. Auch ein Dank geht an die letzten Jutzis Joshi, Kinga und Meißneron, die ein Teil des Arbeitskreises geworden sind. Ich denke gerne an die vielen Erlebnisse und Tripps zurück, die wir alle gemeinsam verbracht haben: die ChemCups, Finnbahn-Meetings, Skiliziums, das Willingen-Wochenende, der Graz-Tripp, die unzähligen Pizzabiere, AK-Ausflüge, Weihnachtsfeiern, KWKS', Grillabende, Geburtstagsfrühstücke und Partys.

Darüber hinaus möchte ich der Röntgen-Mafia Beate und Georg für die Vermessung und Lösung der Kristallstrukturen, dem Einsatz bei der Kristallzucht via Tieftemperatur-Zonenschmelzverfahren und der Aufnahme und Visualisierung der Elektronendichtetopologie danken, Andreas für die Hilfe bei der Interpretation von komplizierten NMR-Spektren und Rebekka für die ausgezeichnete organisatorische Arbeit im Hintergrund des Arbeitskreises. Ich danke Rapha und Dr. Stefan Mayer für die theoretische Einführung und praktische Hilfe bezüglich der quantenchemischen Rechnungen sowie den ausführlichen Diskussionen, um die berechneten Ergebnisse in den richtigen Kontext stellen zu können.

Ein Dank an die Praktikanten und Auszubildenden für ihre tatkräftige, praktische Unterstützung. Danke Christian Rösener, Damaris Becker, Fatma Türkyilmaz, Irina Langlitz, Patrik Berg, Spart Verma und Sylvia Kirchberg.

Ein Dank geht an die analytischen Abteilungen der chemischen Fakultät der Universität Bielefeld für die Vermessung der unzähligen Proben. Danke Brigitte Michel, Eckhard Westermeier, Gerd Lipinski, Dr. Mathias Letzel und Sandra Heitkamp. Ein besonderer Dank soll an Peter Mester gehen, der unter den vielen Proben und besonders den häufigen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen leiden musste.

Danke an die Mädels aus der Glastechnischen Werkstatt, Annette und Steffi, für die Herstellung aller Sonderanfertigungen und besonders für die Geduld bei den Arbeiten an dem Problemkind Stocki. Ich möchte Heike und Steffi aus dem Lager für die freundliche Atmosphäre und die vielen Leckereien danken, die den tristen Chemiealltag aufgehellt haben.

Ich danke, Benni, Daniel B., Daniel W. und Dr. Ulle für das ausführliche Korrekturlesen meiner Arbeit, die mir viele interessante und wichtige Anregungen gegeben haben, ohne die diese Dissertation nie so vielfältig und in sich abgeschlossen geworden wäre.

Mein größter Dank gilt meiner liebsten Lilly, die mich in den zurückliegenden Jahren und besonders in den vergangenen Monaten auf unbeschreibliche Art und Weise unterstützt hat! Sie hat mich in schweren Zeiten stets aufgerichtet, mir Mut gespendet und mir selbstlos unter die Arme gegriffen. Auch wenn es in den vergangenen Wochen nicht einfach gewesen ist, bist du nie von mir abgerückt, sondern hast ohne Eigennutz zu mir gehalten. Wir sind noch enger zusammengewachsen, unsere Leben sind noch enger verwoben! Danke für deine uneingeschränkte Hilfe und deine aufrichtige, aufopferungsvolle Liebe!

## 2 Curriculum Vitae

### PERSÖNLICHE DATEN

Constantin Sicking  
Kurze Straße 27  
33613 Bielefeld  
0176 93 12 89 85  
constantin.sicking@web.de  
\* 04.12.1980, Ahaus

### BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

- 09.2006 – 03.2010 Wissenschaftlicher Angestellter, Universität Bielefeld  
Betreuung und Wahrnehmung von Lehraufgaben diverser  
Grund- und Fortgeschrittenenpraktika, Betreuung und Weiter-  
bildung von Auszubildenden  
09.2006 – 12.2007  
Universität Münster
- Seit 01.2008 Partner, Jamasi Floorball Equipment GbR, Bonn  
Schwerpunkte: Einkauf, Online-Shop-Konfigurationen
- 02.2006 – 07.2006 Studentische Hilfskraft, Universität Münster  
Praktikumsaufsicht

### AUSBILDUNG

- 09.2006 – 06.2010 Promotion Chemie, Universität Bielefeld  
Dissertationsthema: Reaktivität von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-tri-  
azacyclohexan und dessen metallierter Form gegenüber Halo-  
gen- und Alkoxysilanen  
09.2006 – 12.2007  
Beginn der Dissertation, Universität Münster
- 10.2001 – 06.2006 Diplomstudium Chemie, Universität Münster  
Vertiefungsfach: Betriebswirtschaftslehre für Chemiker  
Diplomarbeit: Strukturchemie der Akzeptor-Donor-Addukte der  
Element-Trimethyl-Verbindungen der Gruppe 13 und der  
Chalkogen-Dimethyl-Verbindungen, Note: 1.3  
Diplom-Chemiker, Note: 1.7
- 09.2000 – 06.2001 Grundwehrdienst, Fernmeldeaufklärungsbataillon 940, Daun  
Hauptgefreiter, Aufklärung durch Sprechhör- und Tastfunk
- 08.1991 – 06.2000 Bischöfliche Canisiusschule, Ahaus  
Abitur, Note: 2.3  
Preis Fonds der Chemischen Industrie

### KENNTNISSE & FÄHIGKEITEN

Englisch in Wort und Schrift  
Japanisch, Russisch Grundkenntnisse

### ENGAGEMENT

- Seit 09.2008 Abteilungsleiter Floorball, Kaptein Bielefelder Turngemeinde e. V.
- 02.2007 – 07.2009 Leiter Spielbetriebskommission Nordrheinwestfälischer Unihockey  
Verband e. V.  
Vize-Präsident, Ressort Spielbetrieb

### 3 Abkürzungsverzeichnis

**Tabelle 22:** Auflistung von Abkürzungen, die in dieser Arbeit benutzt wurden. Gängige deutsche, chemische Abkürzungen und SI-Einheiten werden nicht aufgeführt.

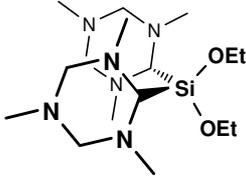
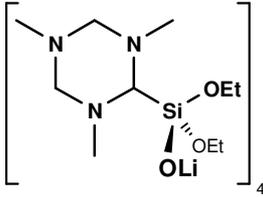
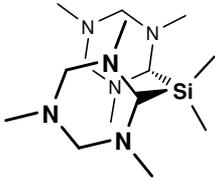
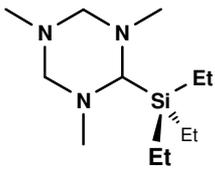
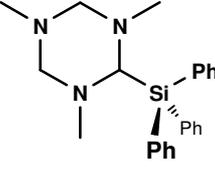
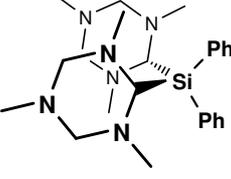
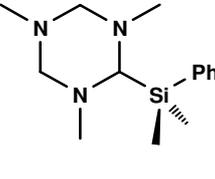
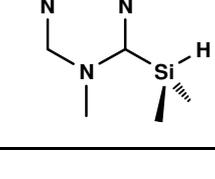
Abkürzung	Erläuterung
$\alpha$	Axial
Å	Ångström (Längeneinheit, 1 Å = 100 pm)
Abb.	Abbildung
ax	Axial ( <i>axial</i> )
BCP	Bindungskritischer Punkt ( <i>Bond-Critical Point</i> )
Bem.	Bemerkung
BMDCM	Bis(2-lithio-3-methyl-1,3-diazacyclohex-1-yl)methan
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl-
DMDAC	1,3-Dimethyl-1,3-diazacyclohexan
$e$	Äquatorial ( <i>equatorial</i> )
EN	Elektronegativität
eq	Äquatorial ( <i>equatorial</i> )
Et	Ethyl-Gruppe (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )
GED	Gasphasenelektronenbeugung ( <i>Gas Electron Diffraction</i> )
$i$	Iso
$J$	Kopplungskonstante
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl-Gruppe (CH <sub>3</sub> )
MOCVD	Metallorganische Gasphasenabscheidung ( <i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i> )
MW	Mikrowellenspektroskopie ( <i>Microwave Spectroscopy</i> )
MS	Massenspektrometrie
$n$	Normal
$n$ -BuLi	$n$ -Butyllithium
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
PFP	Pentafluorpyridin
Ph	Phenyl-Gruppe (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
PMDTA	$N,N,N',N',N''$ -Pentamethyldiethylentriamin

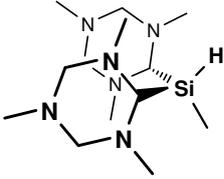
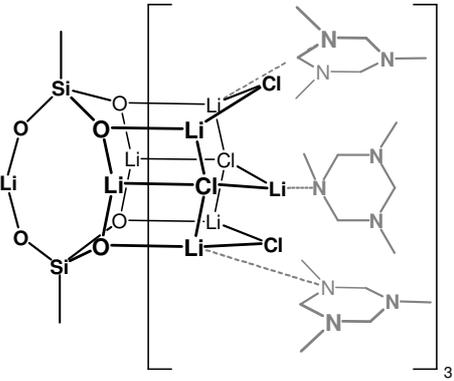
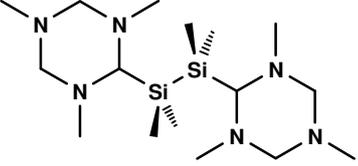
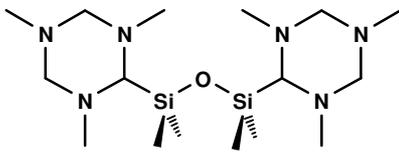
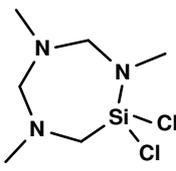
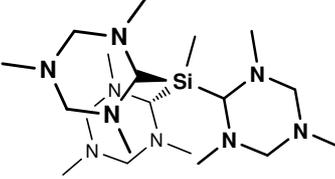
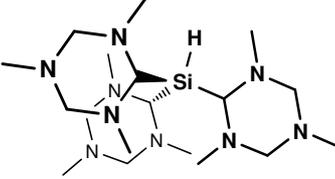
Abkürzung	Erläuterung
<b>Ppm</b>	Anteile pro Million ( <i>Parts per Million</i> )
<b>QTAIM</b>	Quantenchemische Theorie von Atomen in Molekülen ( <i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> )
<b>RCP</b>	Ringkritischer Punkt ( <i>Ring-Critical Point</i> )
<b>R<sub>N</sub></b>	Rest mit Stickstoffdonor
<b>Sp</b>	Spacer
<b>T</b>	Tertiär
<b>TCyTAC</b>	1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan
<b>Tert</b>	Tertiär
<b>TFP</b>	2,3,5,6-Tetrafluorpyridin
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TMEDA</b>	Tetramethylethyldiamin
<b>TMMDA</b>	Tetramethylmethyldiamin
<b>[MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CHLi]<sub>2</sub>·TMTAC</b>	Bis[(2,4,6-trimethyl-2,4,6-triazacyclohex-1-yl)lithium]-(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)-Addukt
<b>TMTAC</b>	1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan
<b>TMTACN</b>	1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
<b>VSEPR</b>	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungstheorie ( <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i> )
<b>XRD</b>	Röntgenstrukturanalyse ( <i>X-Ray Diffraction</i> )

## 4 Verbindungsverzeichnis

**Tabelle 23:** Verbindungsverzeichnis der während der Dissertation dargestellten Verbindungen  
(<sup>a</sup> Bem. = Bemerkung, Referenz; \* Kristallstruktur; # berechnete Struktur).

Verbindung	Bem. <sup>a</sup>	Nummer	Struktur	Seite
TMTAC	*,#	1		2, 22, 44
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CHLi] <sub>2</sub> ·TMTAC	28	2		8, 94
LiONe <sub>t</sub> <sub>2</sub>	151	3		66, 94
LiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	122	4		66, 95
Li(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	131	5		67, 95
Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	152	6		74, 95
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub>	*	7		25, 98
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]Si(OMe) <sub>3</sub>		8		27, 98
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]Si(OEt) <sub>3</sub>	*	9		29, 99

Verbindung	Bem. <sup>a</sup>	Nummer	Struktur	Seite
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{Si}(\text{OEt})_2$		10		31, 99
$[\{\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}\}\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OLi})]_4$	*	11		32, 100
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMe}_2$	*.#	12		34, 101
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiEt}_3$	26	13		53, 101
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiPh}_3$	26	14		53, 102
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiPh}_2$		15		36, 102
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\text{Ph}$		16		36, 103
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\text{H}$		17		36, 104

Verbindung	Bem. <sup>a</sup>	Nummer	Struktur	Seite
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{SiMeH}$		18		37, 104
$[\text{MeSiO}_3]_2[\text{Li}_3\text{Cl}_2]_6[\text{TMTAC}]_9$	*	19		38, 104
$\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\}_2$		20		41, 105
$\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]\text{SiMe}_2\}_2\text{O}$		21		36, 105
$[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SiCl}_2]$	*	22		42, 106
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiMe}$	#	23		44
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_3\text{SiH}$	#	24		44

Verbindung	Bem. <sup>a</sup>	Nummer	Struktur	Seite
$\{[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH}]_2\text{-SiMe}(\text{CH}_2\text{Li})_2\}$	*	25		48, 107
$[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{CH-SiMePh}(\text{CH}_2\text{Li})]$		26		51, 107
$\text{Et}_3\text{SiOH}$		27		53, 108
$\text{Ph}_3\text{SiOH}$		28		53, 108
$\text{Me}_2\text{PhSiOH}$		29		53, 109
$[\text{MeN}(\text{MeNCH}_2)_2\text{CH}]^+ [\text{SiF}_5]^-$	*	30		55, 110
$\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiCl}_3]^+ \text{Cl}^-\}$	*	31		58, 110
$[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{N})_2\text{CH}]^{2+} (\text{Cl}^-)_2$	*	32		61, 110
$\{[(\text{MeNCH}_2)_3\text{SiBr}_3]^+ \text{Br}^-\}$	*	33		63, 111

Verbindung	Bem. <sup>a</sup>	Nummer	Struktur	Seite
$\text{Cl}_3\text{SiONeEt}_2$		34		66, 113
$\text{Cl}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	*	35		67, 113
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$		36		73, 114
$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$		37		73, 114
$\text{F}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NMe}_2$		38		74, 115
Pentafluorpyridin (PFP)	*	39		76, 116
Tetrafluorpyridin (TFP)	*	40		79, 116

<sup>a</sup> Bem. = Bemerkung, Referenz; \* Kristallstruktur; # berechnete Struktur.

## 5 Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter Kristalldaten

Tabelle 24: Ausgewählte Kristalldaten für die in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstrukturen.

	1	7	9	11
	TMTAC	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> - Si(OMe) <sub>2</sub>	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]- Si(OEt) <sub>3</sub>	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH]- Si(OEt) <sub>2</sub> (OLi)} <sub>4</sub>
<b>Summenformel</b>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>40</sub> H <sub>96</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>
<b>M</b> [g/mol]	129,21	346,56	291,47	1077,41
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	Monoklin	Triklin	Monoklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>Diffraktometer</b>	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
<b>Wellenlänge</b> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<b>a</b> [Å]	11,5902(2)	11,7633(2)	7,9344(13)	12,0900(16)
<b>b</b> [Å]	18,9804(3)	13,2846(2)	9,0611(16)	24,078(4)
<b>c</b> [Å]	14,0480(2)	12,3106(2)	13,124(2)	20,991(3)
<b>α</b> [°]	90	90	105,626(4)	90
<b>β</b> [°]	95,5696(9)	95,3719(11)	94,742(7)	90,463(8)
<b>γ</b> [°]	90	90	110,666(6)	90
<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	3075,78(8)	1915,34(5)	833,5(2)	6110,3(16)
<b>ρ<sub>berechnet</sub></b> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,116	1,202	1,161	1,171
<b>Z</b>	16	4	2	4
<b>μ (Mo-K<sub>α</sub>)</b> [mm <sup>-1</sup> ]	0,071	0,141	0,149	0,157
<b>Messtemperatur</b> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<b>ϑ Bereich</b> [°]	3,06 bis 30,00	2,95 bis 27,47	2,95 bis 27,50	3,03 bis 19,98
<b>Refl. gemessen - unabhängig</b>	78902 - 8927	44766 - 4368	7319 - 3580	18224 - 5539
<b>R<sub>int</sub></b>	0,041	0,042	0,054	0,127
<b>Daten - Restraints - Parameter</b>	8927 - 0 - 565	4368 - 0 - 216	3580 - 0 - 198	5539 - 0 - 449
<b>R<sub>1</sub> - wR<sub>2</sub></b> (alle Daten)	0,0565 - 0,1158	0,0431 - 0,0926	0,0599 - 0,1574	0,1558 - 0,2393
<b>F(000)</b> [e]	1152	760	320	2336
<b>Vollständigkeit</b> [%]	99,4 %	99,8 %	93,4 %	97,4
<b>ρ<sub>fin</sub> (max - min)</b> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,251 - -0,202	0,293 - -0,289	0,302 - -0,346	0,875 - -0,360
<b>Bemerkungen</b>	<i>a</i>		<i>b</i>	

*a* Wasserstoffatome wurden isotropisch verfeinert; *b* Fehlordnung von C(11) und C(12) auf zwei Positionen.

	<b>12</b>	<b>19</b>	<b>22</b>	<b>25</b>
	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> - SiMe <sub>2</sub>	[MeSiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> [TMTAC] <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub>	{[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> - SiMe(CH <sub>2</sub> Li)} <sub>2</sub>
<b>Summenformel</b>	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> Si	C <sub>56</sub> H <sub>141</sub> Cl <sub>12</sub> Li <sub>18</sub> N <sub>27</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> , (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>1,5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si	C <sub>28</sub> H <sub>66</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>
<b>M</b> [g/mol]	314,56	2006,64	228,20	640,99
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<b>Diffraktometer</b>	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
<b>Wellenlänge</b> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<b>a</b> [Å]	8,2646(5)	15,5998(3)	6,7426(2)	7,0976(11)
<b>b</b> [Å]	13,3023(8)	24,1775(4)	15,1934(3)	12,225(2)
<b>c</b> [Å]	16,6558(7)	29,2680(4)	21,4697(5)	12,2926(17)
<b>α</b> [°]	90	90	90	61,357(6)
<b>β</b> [°]	96,950(4)	97,1657(9)	90	77,351(7)
<b>γ</b> [°]	90	90	90	86,350(6)
<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	1817,65(17)	10952,6(3)	2199,42(9)	912,3(2)
<b>ρ<sub>berechnet</sub></b> [g/cm]	1,149	1,217	1,378	1,167
<b>Z</b>	4	4	8	1
<b>μ (Mo-K<sub>α</sub>)</b> [mm <sup>-1</sup> ]	0,134	0,379	0,656	0,134
<b>Messtemperatur</b> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<b>θ Bereich</b> [°]	2,92 bis 27,48	2,93 bis 25,00	3,29 bis 27,47	2,94 bis 27,50
<b>Refl. gemessen - unabhängig</b>	17917 – 4048	70331 - 18921	20157 - 2505	10304 - 3755
<b>R<sub>int</sub></b>	0,039	0,042	0,031	0,146
<b>Daten - Restraints - Parameter</b>	4048 - 0 – 198	18921 - 21 - 1211	2505 - 0 - 169	3755 - 0 - 214
<b>R<sub>1</sub> - wR<sub>2</sub></b> (alle Daten)	0,0600 - 0,1150	0,0552 - 0,0919	0,0339 - 0,0714	0,0894 - 0,1512
<b>F(000)</b> [e]	696	4252	960	352
<b>Vollständigkeit</b> [%]	96,8 %	98,1	99,4	89,7 %
<b>ρ<sub>fin</sub> (max - min)</b> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,362 - -0,280	0,669 - -0,283	0,314 - -0,252	0,320 - -0,339
<b>Bemerkungen</b>		<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>

*c* Fehlordnung von Cl(10) auf zwei Positionen, ein Diethylethermolekül ist am Inversionszentrum fehlgeordnet; *d* Wasserstoffatome wurden isotropisch verfeinert; *e* Unvollständiger Datensatz.

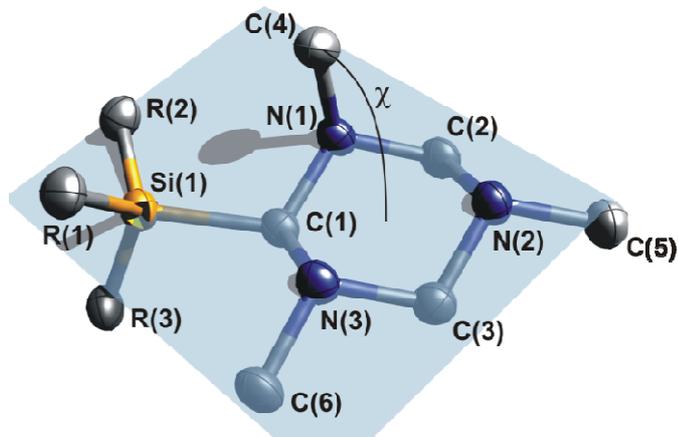
	30	31	32	33
	[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	{[(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	[Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>2+</sup> (Cl <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	{[(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>
<b>Summenformel</b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Si	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Si, Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> , (Cl) <sub>2</sub> , (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> , HBr
<b>M</b> [g/mol]	251,29	384,03	256,60	1034,80
<b>Kristallsystem</b>	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch	Trigonal
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>Pnma</i>	<i>R</i> $\bar{3}$ c
<b>Diffraktometer</b>	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
<b>Wellenlänge</b> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<b>a</b> [Å]	8,6640(4)	7,1050(2)	11,7815(7)	11,5170(10)
<b>b</b> [Å]	10,7275(6)	10,1889(3)	20,0296(12)	11,5170(10)
<b>c</b> [Å]	11,3628(4)	11,0725(3)	10,9092(6)	88,627(16)
<b>α</b> [°]	90	90	90	90
<b>β</b> [°]	90	97,2060(15)	90	90
<b>γ</b> [°]	90	90	90	120
<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	1056,09(9)	795,23(4)	2574,3(3)	10181(2)
<b>ρ<sub>berechnet</sub></b> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,580	1,604	1,324	2,025
<b>Z</b>	4	2	8	12
<b>μ (Mo-K<sub>α</sub>)</b> [mm <sup>-1</sup> ]	0,267	1,139	0,681	10,714
<b>Messtemperatur</b> [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<b>θ Bereich</b> [°]	2,96 bis 27,47	3,23 bis 30,00	3,26 bis 27,47	3,07 bis 27,48
<b>Refl. gemessen - unabhängig</b>	6875 - 2372	17549 - 2439	13286 - 2913	23372 - 2593
<b>R<sub>int</sub></b>	0,042	0,028	0,054	0,0664
<b>Daten - Restraints - Parameter</b>	2372 - 0 - 139	2439 - 0 - 128	2913 - 0 - 139	2593 - 0 - 95
<b>R<sub>1</sub> - wR<sub>2</sub></b> (alle Daten)	0,0576 - 0,1116	0,0264 - 0,0583	0,0732 - 0,1398	0,0664 - 0,1771
<b>F(000)</b> [e]	520	392	1080	5856
<b>Vollständigkeit</b> [%]	98,3 %	99,9 %	96,1 %	99,5
<b>ρ<sub>fin</sub> (max - min)</b> [e·Å <sup>-3</sup> ]	0,637 - -0,411	0,329 - -0,402	0,764 - -0,730	2,507 - -2,013
<b>Bemerkungen</b>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i, j</i>

*f* racemischer Zwilling; *g* Wasserstoffatome wurden isotropisch verfeinert; *h* Fehlordnung von Cl(3) und C(9) auf jeweils zwei Positionen; *i* Der Kristall enthält ein stark fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül. Da die so resultierende Restelektronendichte nicht sinnvoll verteilt werden konnte, wurde die *Squeeze*-Routine des Programms *Platon*<sup>153</sup> angewandt. Die angegebene Summenformel sowie die darauf basierenden Parameter berücksichtigen das fehlgeordnete Lösungsmittel nicht; *j* Fehlordnung des Br(1) auf zwei Positionen (97:3).

	35	39	40
	Cl <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	Pentafluorpyridin	Tetrafluorpyridin
<b>Summenformel</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>NOSi</b>	<b>C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N</b>	<b>C<sub>5</sub>HF<sub>4</sub>N</b>
<b>M</b> [g/mol]	222,57	169,06	151,07
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
<b>Raumgruppe</b>	<i>Cc</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pnma</i>
<b>Diffraktometer</b>	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
<b>Wellenlänge</b> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
<b>a</b> [Å]	6,3817(13)	10,8764(7)	6,6651(7)
<b>b</b> [Å]	13,190(3)	10,2849(10)	7,6446(9)
<b>c</b> [Å]	10,591(2)	11,1336(15)	10,1886(12)
<b>α</b> [°]	90	90	90
<b>β</b> [°]	92,56(3)	116,979(5)	90
<b>γ</b> [°]	90	90	90
<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	890,6(3)	1109,9(2)	519,13(10)
<b>ρ<sub>berechnet</sub></b> [g/cm <sup>3</sup> ]		2,023	1,933
<b>Z</b>	4	8	4
<b>μ (Mo-Kα)</b> [mm <sup>-1</sup> ]	1,10	0,241	0,219
<b>Messtemperatur</b> [K]	100(2)	100(2)	100(2)
<b>ϕ Bereich</b> [°]	3,00 bis 100,00	2,17 bis 30,00	3,65 bis 30,00
<b>Refl. gemessen - unabhängig</b>	82993 – 4651	69992 - 3236	4164 - 800
<b>R<sub>int</sub></b>	0,0217	0,0249	0,031
<b>Daten - Restraints - Parameter</b>	4358 - 0 – 371	3236 - 0 - 200	800 - 0 - 53
<b>R<sub>1</sub> - wR<sub>2</sub></b> (alle Daten)	0,0110 - 0,0130	0,0390 - 0,1046	0,0371 - 0,0951
<b>F(000)</b> [e]	456	656	296
<b>Vollständigkeit</b> [%]	99,5 %	99,8 %	99,0 %
<b>ρ<sub>fin</sub> (max - min)</b> [e·Å <sup>3</sup> ]	0,028 - -0,158	0,424 - -0,252	0,375 - -0,212
<b>Bemerkungen</b>	<i>k</i>		

*k* Isotope Extinktionskorrektur BECKER COPPENS Typ 1 Lorentzian.

## 6 Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter Bindungslängen



**Abb. F.1:** Schematische Darstellung eines Silans für die bessere Einordnung der tabellarisch aufgeführten Werte von **Tabelle 25** und **Tabelle 26**.

**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungslängen diverser Verbindungen, deren Kristallstruktur oder berechneten Geometrien in dieser Arbeit diskutiert wurden. Die Indizes beziehen sich in dieser Tabelle nicht auf die tatsächlichen Angaben der Kristallstrukturen, sondern zur besseren Vergleichbarkeit auf die Zahlen in der oben aufgeführten, schematischen Darstellung (**Abb. F.1**)! Alle Angaben sind in [Å] angegeben {R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]}.

	#	Si(1)–C(1)	C(1)–N(1)	N-C <sub>ax</sub>	N(1)–C(2)	N-C <sub>eq</sub>	Si(1)–R(1)
TMTAC <sup>a</sup>	1		1,454	1,465	1,452	1,475	
TMTAC (aee) <sup>#</sup>	1		1,444	1,461	1,444	1,450	
TMTAC (eee) <sup>#</sup>	1		1,448		1,448	1,450	
R' <sub>2</sub> -Si(OMe) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	7	1,893	1,476	1,468	1,450	1,460	1,641
R'-Si(OEt) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9	1,879	1,469	1,458	1,441	1,450	1,628
[R'-Si(OEt) <sub>2</sub> (OLi)] <sub>4</sub>	11	1,871	1,358	1,639	1,450	1,477	1,563
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub>	12	1,923	1,462	1,472	1,451	1,461	1,923
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> (aee) <sup>#</sup>	12	1,923	1,462	1,472	1,451	1,460	1,882
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> (eee) <sup>#</sup>	12	1,953	1,468		1,443	1,452	1,886
[MeSiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> ] <sub>9</sub>	19	1,873	1,458	1,473	1,464	1,464	1,637
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub>	22	1,876	1,444	1,476	1,506	1,464	2,102 <sup>b</sup>
R' <sub>3</sub> -SiMe (aee) <sup>#</sup>	23	1,946	1,469	1,465	1,447	1,449	1,850
R' <sub>3</sub> -SiMe (eee) <sup>#</sup>	23	1,977	1,475		1,451	1,450	1,914
R' <sub>3</sub> -SiH (aee) <sup>#</sup>	24	1,938	1,455	1,465	1,444	1,450	1,475
R' <sub>3</sub> -SiH (eee) <sup>#</sup>	24	1,942	1,475		1,453	1,451	1,478
[R' <sub>2</sub> -SiMe(CH <sub>2</sub> Li)] <sub>2</sub>	25	1,956	1,492	1,477	1,460	1,459	1,801

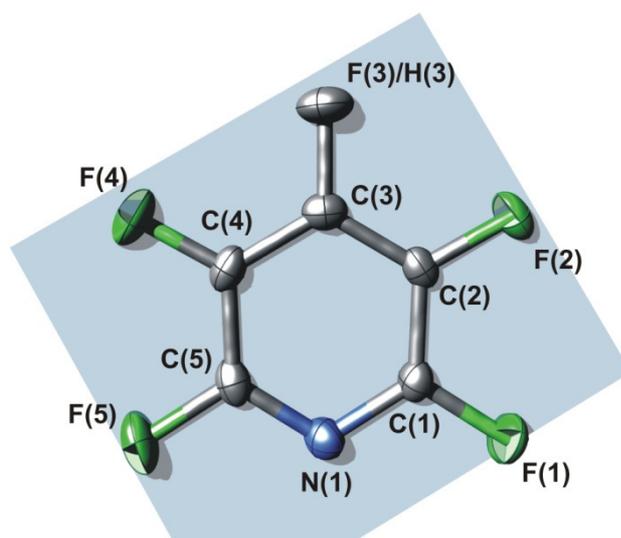
	#	Si(1)–C(1)	C(1)–N(1)	N–C <sub>ax</sub>	N(1)–C(2)	N–C <sub>eq</sub>	Si(1)–R(1)
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>–</sup>	30		1,318	1,483	1,480	1,455	1,658
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }SiCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>–</sup>	31		1,477			1,476	2,008
[Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>2+</sup> (Cl <sup>–</sup> ) <sub>2</sub>	32		1,310	1,502	1,454	1,508	
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	33		1,487			1,484	2,6863

<sup>a</sup> Per Zonenschmelzkristallisation erhaltene Daten; <sup>b</sup> Si...N(2)-Bindung; <sup>#</sup> berechnete Struktur; R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH].

**Tabelle 26:** Ausgewählte Winkel von Verbindungen, deren Kristallstruktur oder berechneten Geometrien in dieser Arbeit diskutiert wurden. Die Indizes beziehen sich in dieser Tabelle nicht auf die tatsächlichen Angaben der Kristallstrukturen, sondern zur besseren Vergleichbarkeit auf die Zahlen in der oben aufgeführten, schematischen Darstellung (**Abb. F.1**)! Alle Daten sind in [°] angegeben { R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]}.

	#	R(1)–Si(1)– C(1)	Si(1)–C(1)– N(1)	C(1)–N(1)– C(2)	C(1)–N(1)– C(4)	χ <sub>ax</sub>	χ <sub>eq</sub>
TMTAC <sup>a</sup>	1			109,0	112,5	98,1	–19,4
TMTAC ( <i>ae</i> ) <sup>#</sup>	1			108,7	112,0	97,2	–19,9
TMTAC ( <i>ee</i> ) <sup>#</sup>	1			109,5	110,4		–18,7
R' <sub>2</sub> -Si(OMe) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	7	110,5	110,8	110,4	115,7	104,8	–19,0
R'-Si(OEt) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9	114,7	113,3	109,6	113,4	97,7	–18,6
[R'-Si(OEt) <sub>2</sub> (OLi)] <sub>4</sub>	11	106,3	115,4	118,5	104,3	92,6	–12,2
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub>	12	109,0	114,6	108,7	113,4	97,0	–19,4
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> ( <i>ae</i> ) <sup>#</sup>	12	110,1	112,6	110,2	113,4	97,0	–20,7
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> ( <i>ee</i> ) <sup>#</sup>	12	104,9	107,1	111,7	110,0		–22,9
[MeSiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [Li <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> [C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> ] <sub>9</sub>	19	108,9		108,7	111,4	96,6	–19,4
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub>	22			108,2	111,2	96,8	17,1
R' <sub>3</sub> -SiMe ( <i>ae</i> ) <sup>#</sup>	23	106,2	105,5	108,9	114,2	95,1	–18,0
R' <sub>3</sub> -SiMe ( <i>ee</i> ) <sup>#</sup>	23	103,3	112,4	106,9	116,8	98,0	–19,6
R' <sub>3</sub> -SiH ( <i>ae</i> ) <sup>#</sup>	24	105,4	114,6	110,0	113,0	98,0	–18,8
R' <sub>3</sub> -SiH ( <i>ee</i> ) <sup>#</sup>	24	101,1	107,3	111,6	112,7		–18,2
[R' <sub>2</sub> -SiMe(CH <sub>2</sub> Li)] <sub>2</sub>	25	109,7	111,6	115,4	114,5	95,0	–20,4
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>–</sup>	30			123,5	122,4	99,6	1,7
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }SiCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>–</sup>	31			110,4	115,0		2,9
[Me <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>2+</sup> (Cl <sup>–</sup> ) <sub>2</sub>	32			108,2	110,0	96,8	17,1
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	33			110,2	114,4		1,7

<sup>a</sup> Per Zonenschmelzkristallisation erhaltene Daten; <sup>#</sup> berechnete Struktur; R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH].



**Abb. F.2:** Schematische Darstellung eines perfluorierten Pyridins zur besseren Einordnung der tabellarischen Werte von **Tabelle 27**.

**Tabelle 27:** Bindungslängen von Pentafluorpyridin (PFP, **39**) und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (TFP, **40**). Alle Angaben sind in [Å] angegeben. Die Bindungslängen wurden so angeordnet, dass die nach  $C_2$ -Symmetrie gegenüberstehenden Bindungen untereinander gefasst sind.

	PFP ( <b>39</b> ) <sup>a</sup>	TFP ( <b>40</b> ) <sup>a</sup>	PFP ( <b>39</b> ) <sup>b</sup>		PFP ( <b>39</b> ) <sup>c</sup>	PFP ( <b>39</b> ) <sup>d</sup>
	XRD	XRD	XRD (0,3 GPa)	XRD (1,3 GPa)	XRD (Donor)	MW
<b>N(1) – C(1)</b>	1,309(2)	1,306(2)	1,234	1,209	1,328	1,311
<b>N(1) – C(5)</b>	1,313(2)	1,306(2)	1,358	1,335	1,332	1,311
<b>C(1) – C(2)</b>	1,380(2)	1,387(2)	1,319	1,373	1,377	1,366
<b>C(5) – C(4)</b>	1,380(2)	1,387(2)	1,249	1,74	1,382	1,366
<b>C(2) – C(3)</b>	1,385(2)	1,377(2)	1,530	1,495	1,370	1,365
<b>C(4) – C(3)</b>	1,388(2)	1,377(2)	1,400	1,328	1,366	1,365
<b>C(1) – F(1)</b>	1,339(2)	1,339(2)	1,353	1,451	1,300	1,350
<b>C(5) – F(5)</b>	1,337(2)	1,339(2)	1,336	1,302	1,316	1,350
<b>C(2) – F(2)</b>	1,332(2)	1,340(2)	1,331	1,320	1,333	1,354
<b>C(4) – F(4)</b>	1,329(2)	1,340(2)	1,345	1,358	1,319	1,354
<b>C(3) – F(3)</b>	1,325(2)		1,257	1,256	1,315	1,350
<b>C(3) – H(3)</b>		0,956(19)				

<sup>a</sup> Per Zonenschmelzkristallisation, diese Arbeit; <sup>b</sup> siehe Literatur [135]; <sup>c</sup> Daten aus dem Kation  $\{[(i\text{-Pr})_3\text{P}\{\text{CO}\}_4\text{Re}\cdots\text{NC}_5\text{F}_5]^+\}$ , siehe Literatur [134]; <sup>d</sup> siehe Literatur [136].

## 7 Tabellarisches Verzeichnis ausgewählter chemischer Verschiebungen

**Tabelle 28:** Ausgewählte chemische Verschiebungen von ausgewählten Silanen. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben {R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH]}.

	#	<sup>1</sup> H					<sup>29</sup> Si
		NCH <sub>2</sub> N	SiCH	2-NCH <sub>3</sub>	4-NCH <sub>3</sub>	SiR <sup>d</sup>	
R' <sub>2</sub> -Si(OMe) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	7	3.71, 3.29	3.54	2.92	1.86	3.72	-28.8
R'-Si(OMe) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	8	3.55, 2.89	3.17	2.68	1.83	3.51	-55.5
R'-Si(OEt) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	9	3.61, 2.92	3.22	2.74	1.84	3,89, 1.18	-58.8
R' <sub>2</sub> -Si(OEt) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	10	3.74, 3.28	3.48	2.91	1.86	4.03, 1.23	-31.9
R' <sub>2</sub> -SiMe <sub>2</sub> <sup>a</sup>	12	3.37, 3.02	3.26	2.69	1.80	0.43	0.0
R'-SiEt <sub>3</sub> <sup>a</sup>	13	3.41, 2.92	3.02	2.59	1.80	0.97, 0.65	3.5
R'-SiPh <sub>3</sub> <sup>a</sup>	14	3.42, 2,90	3.98	2.4	1.68	7.88, 7.19	-20.7
R' <sub>2</sub> -SiPh <sub>2</sub> <sup>a</sup>	15	3.44, 2.91	3.77	2.63	1.72	7.83, 7.21	-23.3
R'-SiMe <sub>2</sub> Ph <sup>a</sup>	16	3.46, 2.80	3.14	2.48	1.79	7.67, 7.20, 0.43	-6.8
R'-SiMe <sub>2</sub> H <sup>a</sup>	17	3.50, 2.81	2.87	2.52	1.82	3.99, 0.20	
R' <sub>2</sub> -SiMeH <sup>a</sup>	18	3.42, 3.06	3.51	2.72	1.81	4.56, 0.48	
(R'-SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	20	3.54, 2.84	2.85	2.62	1.84	0.36	
(R'-SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	21	3.50, 2.81	2.86	2.53	1.82	0.19	0.4
(R'-Li) <sub>2</sub> ·TMTAC <sup>b</sup>	1	3.79, 1.34	2.19	2.06	2.04		
(R'-Li) <sub>2</sub> ·TMTAC <sup>b</sup>	1	3.08		2.20	2.20		
[R' <sub>2</sub> -SiMe(CH <sub>2</sub> Li)] <sub>2</sub> <sup>a</sup>	25	3.52, 2.96	3.04	2.71	2.21	0.46, 0.14	0.0
R'-SiMePh(CH <sub>2</sub> Li) <sup>b</sup>	26	3.65, 3.60, 2.72, 2.68	2.85	2.51, 2.29 <sup>e</sup>	2.02	7.77, 7.16, 0.30, -1.91	-2.3
Et <sub>3</sub> SiOH <sup>a</sup>	27					3.34, 1.00, 0.58	17.0
Ph <sub>3</sub> SiOH <sup>a</sup>	28					7.78, 7.19, 3.03	-16.9
Ph <sub>2</sub> MeSiOH <sup>a</sup>	29					7.68, 7.22, 5.73, 0.40	2.0

	#	<sup>1</sup> H					<sup>29</sup> Si
		NCH <sub>2</sub> N	SiCH	2-NCH <sub>3</sub>	4-NCH <sub>3</sub>	SiR <sup>d</sup>	
[MeN(CH <sub>2</sub> NMe) <sub>2</sub> CH] <sup>+</sup> [SiF <sub>5</sub> ] <sup>-c</sup>	30	4.33		3.21	2.62	8.33 <sup>f</sup>	-139.1
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-c</sup>	31	4.97, 4.69		2.88			-134.9
[{(MeNCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiBr <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-c</sup>	33	5.04, 4.81		2.88			-78.3
Si(OMe) <sub>4</sub>						3.43	-79.5 <sup>g</sup>
Si(OEt) <sub>4</sub>						3.86, 1.16	-81.8
ClSiMe <sub>3</sub>						0.14	30.2 <sup>g</sup>
Cl <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>							32 <sup>g</sup>
ClSiEt <sub>3</sub>						0,91, 0.61	35.8
ClSiPh <sub>3</sub>							1.5 <sup>g</sup>
Cl <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>							6.2 <sup>g</sup>
ClSiMe <sub>2</sub> Ph						7.49, 7.15, 0.43	20.0
(EtO)SiMe <sub>2</sub> H						4.77, 3.54, 1.08, 0.10	3.2
Cl <sub>2</sub> SiMeH						5.26, 0.29	10.9
(ClSiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>							17 <sup>g</sup>
(ClSiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O						0.29	7.3
SiF <sub>4</sub>							-112 <sup>g</sup>
SiCl <sub>4</sub>							-18 <sup>g</sup>
SiBr <sub>4</sub>							-92 <sup>g</sup>
Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub>							-77.6
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>							-6.2 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gemessen; <sup>b</sup> in d<sub>8</sub>-THF gemessen; <sup>c</sup> in CD<sub>3</sub>OD gemessen; <sup>d</sup> R = Silicium-gebundene Nicht-TMTAC-Reste; <sup>e</sup> in Verbindung **26** treten drei chemisch inäquivalente Stickstoffmethylgruppen auf; <sup>f</sup> R = NCHN, R ist hier nicht Silicium-gebunden; <sup>g</sup> siehe Literatur [106]; R' = [MeN(CH<sub>2</sub>NMe)<sub>2</sub>CH].

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [2] J. H. van't Hoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1875**, *23*, 295.
- [3] H. Z. Sachse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1363.
- [4] H. Z. Sachse, *Phys. Chem.* **1892**, *10*, 203.
- [5] D. H. R. Barton, *Experientia* **1950**, *6*, 316.
- [6] M. Davis, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1181.
- [7] F. R. Jensen, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4278.
- [8] H. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld in *Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum* (Hrsg.: K. Schwetlick), 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**.
- [9] C. B. LeMaster, C. L. LeMaster, M. Tafazoli, C. Suarez, N. S. True, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5933.
- [10] B. D. Ross, N. S. True, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4871.
- [11] P. S. Chu, N. S. True, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2625.
- [12] J.-L. Imbach, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, R. J. Wyatt, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 499.
- [13] R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, M. Snarey, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 135.
- [14] J. G. Jewett, J. J. Breeyear, J. H. Brown, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 308.
- [15] L. Carballeira, R. A. Mosquera, M. A. Rios, *J. Mol. Struct.* **1989**, *195*, 89.
- [16] Die freie Energie der Sessel-Sessel-Umwandlung von TMTAC in der wässrigen Phase liegt bei  $54,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei 280 K, die mit NMR-Bestimmungen aus der Gasphase gut übereinstimmt ( $53,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei 288 K). (Refs.: [9][17])
- [17] V. J. Baker, I. J. Ferguson, A. R. Katritzky, R. C. Patel, S. Rahimi-Rastgoo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, *11*, 377.
- [18] C. H. Bushweller, M. Z. Lourandos, J. A. Brunelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1591.
- [19] Die Energiebarriere für die Inversion am Stickstoffatom beträgt  $31,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , dagegen ist die Änderung der Sesselkonformation von der *ae-* zur *ae*-Konformation mit ca.  $58,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  deutlich größer.[18]
- [20] J. M. Lehn, F. G. Riddell, B. J. Price, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 387.
- [21] P. J. Wilson, P. A. Cooke, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *New J. Chem.* **1999**, 271.

- [22] N. Adams, H. J. Arts, P. D. Bolton, D. Cowell, S. R. Dubberley, N. Friedrichs, C. M. Grant, M. Kranenburg, A. J. Sealey, B. Wang, P. J. Wilson, M. Zuideveld, A. J. Blake, M. Schröder, P. Mountford, *Organometallics* **2006**, *25*, 3888.
- [23] A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R. J. F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5755.
- [24] D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611.
- [25] G. R. Willey, T. J. Woodman, U. Somasundaram, D. R. Aris, W. Errington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2573.
- [26] I. Kamps, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2010**.
- [27] H.-H. Giese, T. Habereeder, H. Nöth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4188.
- [28] D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176.
- [29] A. A. M. Belal, *Aswan Sci. Technol. Bull.* **1994**, *15*, 59.
- [30] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1327.
- [31] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haufe, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 303.
- [32] G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. Theopold, *Organometallics* **1995**, *14*, 738.
- [33] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1877.
- [34] W. F. Schwindinger, T. G. Fawcett, R. A. Lalancette, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1379.
- [35] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, A. J. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4918.
- [36] F.-J. Wu, G. P. Stahly, F. R. Fronczek, S. F. Watkins, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 18.
- [37] P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 71.
- [38] M. V. Baker, M. C. Palermo, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 179.
- [39] H. Stegemann, A. Oprea, K. Nagel, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 89.
- [40] J. Graymore, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1490.
- [41] H. Stegemann, A. Oprea, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 871.
- [42] G. R. Willey, D. R. Aris, W. Aemaeg, W. Errington, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 304.
- [43] Y.-C. Liu, W.-Y. Yeh, G.H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2003**, *22*, 4163.

- [44] R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 793.
- [45] R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6064.
- [46] R. D. Köhn, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Chem. Comm.* **2003**, 1272.
- [47] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279.
- [48] J. Arnold, V. Knapp, J. A.R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3273.
- [49] F. G. Bordwell, N. R. Vanler, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9856.
- [50] S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721.
- [51] T. Clark, P. v. R. Scheyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 579.
- [52] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, *29*, 483.
- [53] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081.
- [54] D. Bojer, *Staatsexamensarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [55] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *12*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1422.
- [56] D. Hoppe, G. Christoph in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2004**.
- [57] C. Strohmam, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929.
- [58] I. Kamps, *Staatsexamensarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [59] N. J. Ashweek, I. Coldham, T. F. N. Axell, S. Howard, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1532.
- [60] A. Sanchez-Méndez, G. F. Silvestri, E. de Jesús, F. J. d. I. Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3287.
- [61] R. G. Howe, C. S. Tredget, S. C. Lawrence, S. Subongkoj, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Comm.* **2006**, 223.
- [62] S.-B. Zhao, R.-Y. Wang, S. Wang, *Organometallics* **2009**, *28*, 2527.
- [63] E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *100*, 3245.
- [64] D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- [65] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231.
- [66] F. A. Davis, T. Ramachandar, J. Chai, E. Skucas, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2743.
- [67] V. K. Aggarwal, A. Thomas, R. J. Franklin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1653.
- [68] C. C. Bausch, J. S. Johnson, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1207.
- [69] K.-Y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1999**.

- [70] Elektronegativität nach ALLRED und ROCHOW.[71]
- [71] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.
- [72] M. Jakubith, *Chemie und Chemietechnik*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [73] C. Plitzko, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1646.
- [74] C. Bréliere, F. Carré, J. P. Corriu, M. Poirer, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1831.
- [75] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 743.
- [76] T. A. Keith, R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3447.
- [77] N. W. Mitzel, C. Kiener, D. W. H. Rankin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3437.
- [78] N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- [79] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7429.
- [80] R. G. Kostyanovskii, A. K. Prokofev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1965**, *164*, 1054.
- [81] J. E. Noll, B. F. Daubert, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3871.
- [82] J. Boyer, C. Breliere, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 3250.
- [83] C. Chuit, J. P. Curriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1311.
- [84] Y. H. Chang, F.-T. Chiu, G. Zon, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 342.
- [85] J. A. Deiters, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7197.
- [86] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454.
- [87] H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smitz, *Chem. Ind. (London)* **1965**, *15*, 848.
- [88] H. Gilman, R. L. Harrel, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 199.
- [89] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245.
- [90] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *9*, 67.
- [91] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91.
- [92] H. J. Emeléus, M. Tufail, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2081.
- [93] G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 409.
- [94] I. M. T. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 97.
- [95] I. M. T. Davidson, K. J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, *Organometallics* **1987**, *6*, 639.
- [96] H. W. Kohlschütter, H. Mattner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 169.
- [97] A. M. Doncaster, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 272.
- [98] G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225.
- [99] R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 275.

- [100] A. Klipp, S. H. A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 20.
- [101] M. Woski, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- [102] M. Nussbaumer, R. Boese, *Correlation, Transformation and Interactions in Organic Crystal Chemistry, IUCr Crystallographic Symposia*, Oxford University Press, **1994**, S. 20.
- [103] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4143.
- [104] P. Jutzi in *Silicon Chemistry, From the Atom to Extended Systems* (Hrsg.: U. Schubert), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [105] A. Karpipides, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2604.
- [106] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 193.
- [107] D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 3035.
- [108] N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 369.
- [109] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [110] Die Konvertierung von den berechneten Hartrees in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erfolgte über den Multiplikator 2625,5.
- [111] B. E. Lindfors, J. L. Male, T. J. R. Weakly, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 694.
- [112] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3006.
- [113] F. Cheng, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Chem. Comm.* **2009**, 1334.
- [114] V. M. Mastyukov in *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part B* (Hrsg.: I. Hargittai, M. Hargittai), VCH, Weinheim, **1988**, S. 18.
- [115] N. W. Mitzel, B. A. Smart, S. Parsons, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2727.

- [116] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2897; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2807.
- [117] UK Patent 1 118 016, **1966**.
- [118] Ger. Offen. 2 058 526, **1971**; *Chem. Abs.* **1971**, *75*, 142048.
- [119] H. Lücke, *Adhäsion* **1968**, *12*, 353.
- [120] K. Yoshida, K. Matsumoto, T. Oguchi, K. Tonokura, M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4726.
- [121] U. Losehand, *Dissertation*, Technische Universität München, **1999**.
- [122] M. Hagemann, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- [123] M. Hagemann, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10554.
- [124] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1990**.
- [125] C. M. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Wiley-VCH, New-York, **2007**.
- [126] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391.
- [127] M. Hagemann, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11027.
- [128] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4471.
- [129] C. B. Hübschle, P. Luger, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 901.
- [130] J. Poater, R. Visser, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1134.
- [131] R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, A. D. Saxcé, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 1.
- [132] M. Weinmann, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 61.
- [133] R. E. Banks in *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum Press, New York, **1994**.
- [134] J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 115.
- [135] A. Olejniczak, A. Katrusiak, A. Vij, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 173.
- [136] S. Doraiswamy, S. D. Sharma, *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 76.
- [137] T. Dahl, *Acta Cryst., Sect. B* **1977**, *33*, 3021.
- [138] J. M. V. Doren, D. M. Kerr, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114303.
- [139] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Dalton Trans.* **2004**, 4106.
- [140] R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Comm.* **2007**, 3664.

- [141] A. Abo-Amer, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, P. Fritzen, H.-J. Frohn, C. Steinberg, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1771.
- [142] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Ges.* **1917**, *50*, 262.
- [143] W. L. F. Armarengo, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [144] C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, *22*, 242.
- [145] N. W. Mitzel, C. Lustig, M. Woski, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 263.
- [146] C. Lustig, N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1393.
- [147] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [148] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [149] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [150] XD2006 – A computer program for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of interaction energies from experimental or theoretical structure factors, A. Volkov, P. Macci, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, **2006**.
- [151] N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- [152] S. Isomura, K. Takeuchi, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *83*, 89.
- [153] A. L. Spek, *Platon, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, Netherlands, **2008**.