

Neue donorstabilisierte Organosilicium-Kationen

Synthese, Struktur und Reaktivität

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Andreas Bockholt
aus
Harsewinkel

Bielefeld 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi
2. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1999 bis September 2002 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi möchte ich herzlich für das interessante Thema, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie für die vorbehaltlos gewährte ideelle und finanzielle Unterstützung danken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Ich bedanke mich bei Herrn Dipl. Ing. K. P. Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren und bei Frau B. Neumann, Frau A. Stammler und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. H.-F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay für die Messung der Massenspektren. Frau H. Niermann danke ich für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten. Meinem Blockpraktikanten Herrn M. Harms danke ich für die im Rahmen seines sechswöchigen Praktikums erbrachten Leistungen. Besonders möchte ich Herrn Dr. T. Braun für die Aufnahme der NOESY- und EXSY-Spektren sowie für die hilfreichen Diskussionen darüber danken.

Ferner bin ich Frau B. Michel für die Durchführung der Elementaranalysen und den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken an der Technischen Universität München für die Durchführung der Polymerisationsexperimente zu Dank verpflichtet. Auch den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. L. Weber sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets ermutigt haben und ohne deren Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Akronyme:

Abb.	Abbildung
Ber.	Berechnet
br	breit
bzw.	beziehungsweise
CI	Chemische Ionisation (MS)
d	Tag(e), Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
d.h.	das heißt
EI	Elektronenstoß-Ionisation (MS)
Et	Ethyl
Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
IR	Infrarot
nJ	Kopplungskonstante (NMR)
κ	Leitfähigkeit
Kap.	Kapitel
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R, R'	beliebiger organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
shift	Verschiebung
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TPFPB	Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat
Triflat	Trifluormethylsulfonat
z.B.	zum Beispiel

Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Neuartige donorstabilisierte Organosilicium-Kationen – Synthese und Struktur	7
2.1 Kenntnisstand	7
2.2 Ergebnisse und Diskussion	14
2.2.1 Sauerstoffstabilisierte Silylkationen	14
2.2.2 Schwefelstabilisierte Silylkationen	19
2.3 Fazit	35
2.4 Experimentelles	39
2.5 Literatur und Anmerkungen	48
3. Reaktivität von hyperkoordinierten Silylkationen	50
3.1 Kenntnisstand	50
3.2 Ergebnisse und Diskussion	53
3.2.1 Umsetzungen mit Nucleophilen	54
3.2.2 Umsetzungen mit Ketonen	61
3.2.3 Umsetzungen mit Alkenen	62
3.2.4 Deprotonierungsversuche	67
3.2.5 Versuche zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen	68
3.3 Fazit	68
3.4 Experimentelles	69
3.5 Literatur und Anmerkungen	81
4. Kationische Polymerisation von Vinylethern	82
4.1 Kenntnisstand	82
4.2 Ergebnisse und Diskussion	89
4.3 Fazit	95
4.4 Experimentelles	96
4.5 Literatur und Anmerkungen	100

5. Zusammenfassung und Ausblick	101
5.1 Zusammenfassung	101
5.2 Ausblick	108
6. Anhang	110
Kristallstrukturdaten	110

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Gegensatz zu den Carbokationen CR_3^+ , welche schon seit einiger Zeit synthetisch zugänglich und in kondensierter Phase stabil sind¹, war die Existenz von entsprechenden Silylkationen SiR_3^+ lange umstritten². Die geringere Elektronegativität und der größere Atomradius des Siliciums im Vergleich zum Kohlenstoff lassen eine erhöhte thermodynamische Stabilität von Silylkationen erwarten. So sind in der Gasphase SiR_3^+ -Spezies schon lange als stabile Moleküle bekannt. Doch erst in jüngerer Zeit waren Versuche erfolgreich, ein in kondensierter Phase stabiles Silylkation zu synthetisieren.

Was sind die Gründe für die Schwierigkeiten bei der Synthese freier, das heißt nicht durch Koordination des Anions oder eines Lösungsmittelmoleküls stabilisierter Silylkationen? Theoretische Betrachtungen sagen für Triorganosilyl-Kationen eine trigonal-planare Struktur voraus, wobei das Siliciumatom sp^2 -hybridisiert vorliegt. Zur Stabilisierung der positiven Ladung wäre nun eine π -Konjugation von π -Donor-Substituenten mit dem freien 3p -Orbital möglich. Eine solche wird jedoch nicht beobachtet, da die notwendige 3p_π - 2p_π -Überlappung ungünstig ist³. Des weiteren sind auf Grund der Größe des Siliciumatoms die Bindungen zu sterisch anspruchsvollen Substituenten so lang, dass auch eine kinetische Stabilisierung oder eine Hyperkonjugation des Siliciumzentrums nur unzureichend gelingt⁴. Aus diesen Gründen ist ein Triorganosilyl-Kation ein starkes Elektrophil, und sogar sterisch anspruchsvolle Silylkationen gehen Wechselwirkungen zu Lösungsmittelmolekülen und selbst zu wenig nukleophilen Anionen wie ClO_4^- oder BPh_4^- ein. Erschwerend kommt hinzu, dass Silicium eine hohe Oxo- und Fluorophilie aufweist. Dies macht zum Beispiel die Verwendung von nicht nukleophilen Anionen wie BF_4^- , SbF_6^- oder PF_6^- unmöglich, da dabei immer kovalente Fluorsilane erhalten werden. Beispielhaft belegt werden die angeführten Eigenschaften von Silylkationen durch den Versuch von Lambert et al., Triethylsilyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **1** durch Hydridabstraktion aus Triethylsilan darzustellen (Abb. 1.1). Das erhaltene Produkt konnte strukturell charakterisiert werden und zeigt eine Koordination von Toluol an das Siliciumzentrum⁵.

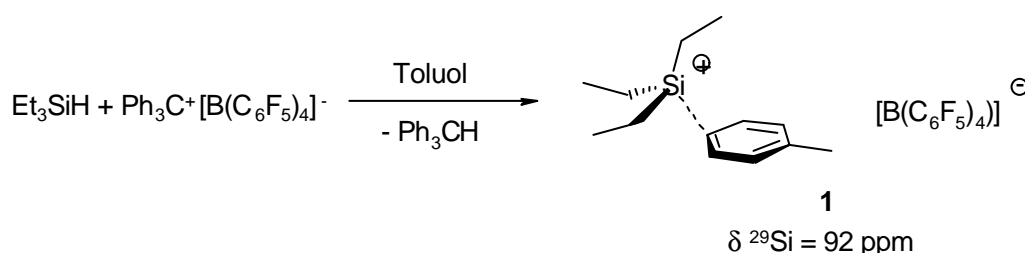


Abb. 1.1: Darstellung von Triethylsilyl-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat **1** · Toluol.

Durch die Koordination des Toluolmoleküls ist das Siliciumzentrum nicht ideal trigonal-planar umgeben sondern leicht tetraedrisch verzerrt. Es handelt sich daher bei **1** um einen π -Komplex eines Silylkations mit einem Aren. Auch die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von $\delta = 92$ ppm entspricht nicht den erwarteten $\delta = 350\text{-}380$ ppm, welche quantenchemische Berechnungen von Reed et al. vorhersagen⁶.

Erst die Kombination aus der Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Silicium und dem Einsatz sehr schwach nukleophiler Anionen führte 1997 zu der erfolgreichen Synthese von Trimesitylsilyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **2** aus Trimesitylallylsilan durch Abstraktion eines Allylanions (Abb. 1.2)⁷. Das dazu eingesetzte Diethylmethylsilyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist wie **1** durch das Lösungsmittel koordiniert.

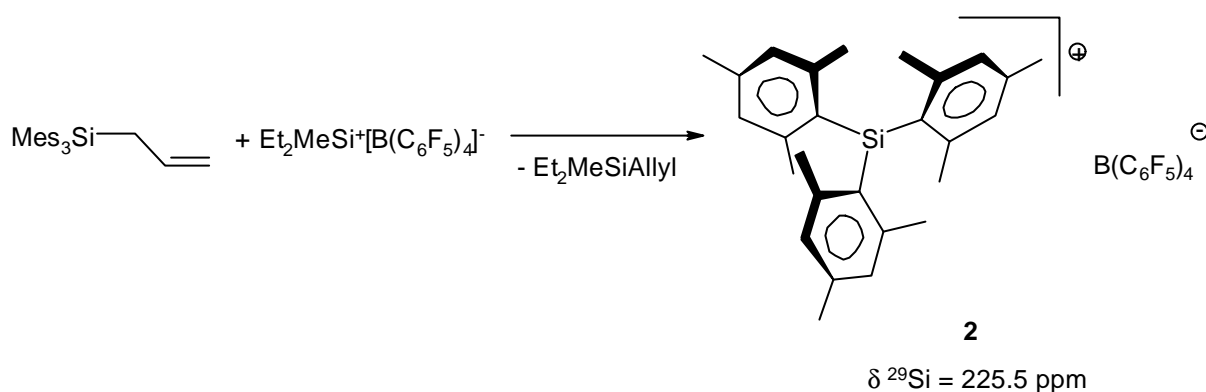


Abb. 1.2: Darstellung von Trimesitylsilyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **2**.

Für **2** wird eine ^{29}Si -NMR-Verschiebung von $\delta = 225.5$ ppm gemessen. Diese ist gegenüber dem von Olah et al. für das Triphenylsilylkation abgeschätzten Wert um $\Delta\delta \approx 100$ ppm zu tiefem Feld verschoben⁸. Die trigonal-planare Struktur des Trimesitylsilyl-kations konnte kürzlich von Reed et al. durch die Synthese und röntgenkristallographische Untersuchung eines zu **2** analogen Salzes mit einem Carboran-anion bestätigt werden⁹. Damit ist **2** die erste Verbindung mit einem freien, in Lösung stabilen Silylkation.

Eine andere Strategie wurde von Sekiguchi et al. zur Darstellung von 1,2,3-Tris[di-*tert*-butyl(methyl)silyl]-4,4-di-*tert*-butylcyclo-tetrasilenyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **4** verfolgt¹⁰. Durch die Abstraktion einer Methylgruppe aus Tetrakis[di-*tert*-butyl(methyl)silyl]cyclo-trisilen **3** mit dem durch Koordination von Benzol stabilisierten Triethylsilyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat erhält man einen Cyclo-trisilenyl-Kation, welches wie das Cyclobutenyl-Kation ein Homocyclopropenyl-Kation ist und in dem die positive Ladung über drei Siliciumatome delokalisiert ist (Abb. 1.3). Diese Delokalisierung und die beobachtete Verkürzung der Si-Si Abstände zwischen den positiv geladenen Siliciumatomen wird von den Autoren auf den aromatischen Charakter des Kations zurückgeführt.

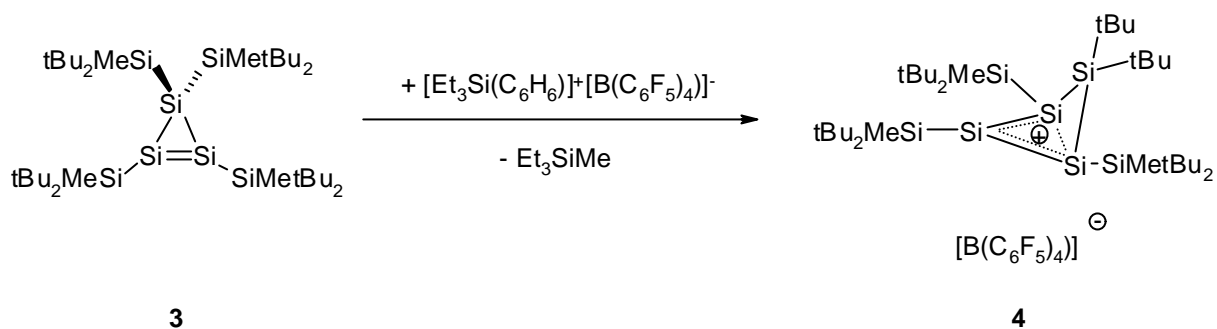


Abb. 1.3: Darstellung von **4**.

Für das dem gesättigten Siliciumzentrum gegenüberstehende Siliciumatom wird eine chemische Verschiebung von $\delta = 315$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum erhalten, während für die beiden anderen im Ring vorhandenen Siliciumatome ein Signal bei $\delta = 77.3$ ppm beobachtet wird. Weiterhin ist im Festkörper der kürzeste Si-Anion-Abstand zu 486 pm bestimmt worden. Es handelt sich also zweifelsfrei um ein freies Silylkation.

Eine weitere Verbindung mit einem dreifach koordinierten Silylkation wurde 2000 von Komatsu et al. vorgestellt¹¹. Es handelt sich um das erste durch π -Konjugation und sterische Abschirmung stabilisierte Silatropylium-Ion **5**, welches durch Hydridabstraktion aus einem Silepin erhalten wird (Abb. 1.4). Auch in diesem Fall konnte keine Festkörperstruktur bestimmt werden, so dass lediglich die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum als Hinweis auf die Natur des Silylkations dienen kann. Die gemessene Verschiebung von $\delta = 142.9$ ppm liegt nahe an dem für das entsprechende unsubstituierte Silatropylium-Ion berechneten Wert von $\delta = 158.1$ ppm und wird von den Autoren als Nachweis für die Existenz eines freien Silylkations gewertet.

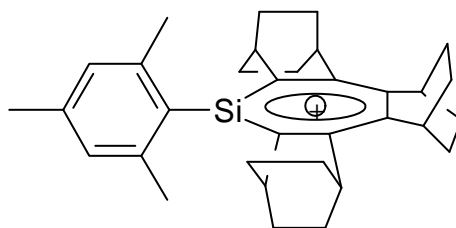


Abb. 1.4: Silatropylium-Ion **5** nach Komatsu et al.

Vor diesen erst in jüngster Zeit erfolgreichen Versuchen, ein freies Silylkation zu synthetisieren, war es schon gelungen, eine positive Ladung am Silicium durch inter- oder intramolekulare Donoren zu stabilisieren. Sowohl σ - als auch π -Donoren sind in der Lage, mit

dem unbesetzten p -Orbital am Silicium in Wechselwirkung zu treten und so ein Silylkation zu stabilisieren. Die ersten dargestellten donorstabilisierten Silylkationen wurden ausnahmslos mit intermolekularen σ -Donoren erhalten.

Durch die Umsetzung von Triphenyliodsilan mit 2,2'-Bipyridyl gelang West et al. 1963 die Synthese des ersten strukturell charakterisierten Silylkations (Abb. 1.5)¹².

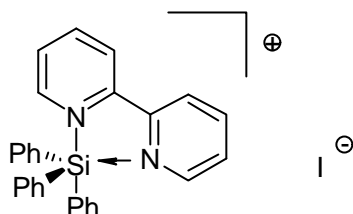


Abb. 1.5: Triphenyl(2,2'-bipyridyl)silyliodid.

Auch andere Lösungsmittel wie Pyridin, Acetonitril, Dimethylformamid und Diethylether wurden zur Synthese donorstabilisierter Triorganosilyl-Kationen eingesetzt¹³, und so sind Basenaddukte des Trimethylsilyl-Kations schon seit 1983 bekannt¹⁴.

Weitaus umfangreicher sind jedoch Arbeiten zur Darstellung von Silylkationen, welche durch intramolekulare Donoren stabilisiert werden. Diese Untersuchungen gehen vor allem auf Corriu und Belzner zurück, die durch die Verwendung von Stickstoff-Chelatliganden Silylkationen mit einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie erhielten (Abb. 1.6)¹⁵.

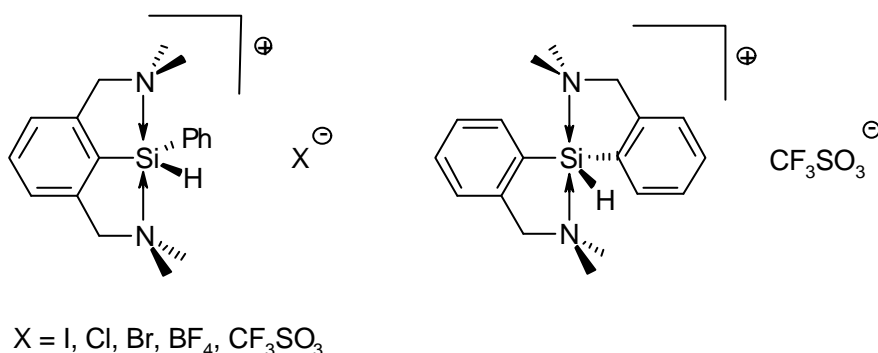


Abb. 1.6: Stickstoffstabilisierte Silylkationen nach Corriu und Belzner.

Aufbauend auf diese Arbeiten wurde dann durch Variation der Donoren die Donor-Silicium-Wechselwirkung untersucht, um zu klären, wie die positive Ladung über die Donoren delocalisiert wird. Dazu wurden von Berlekamp Strukturanaloga der Belzner'schen Salze mit Sauerstoff-, Schwefel- und Phosphordonoren dargestellt (Abb. 1.7)¹⁶. Es wurden auch erstmals Reaktivitätsuntersuchungen an den dargestellten Verbindungen durchgeführt.

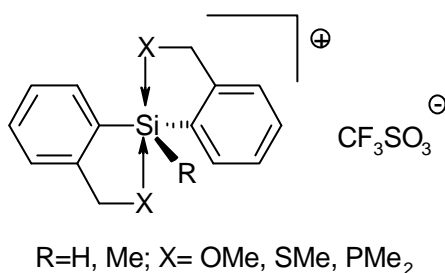


Abb. 1.7: Sauerstoff-, schwefel- und phosphorstabilisierte Silylkationen nach Berlekamp.

Gegenstand dieser Arbeit ist nun die Darstellung und Charakterisierung von Strukturanaloga der Corriu'schen Salze mit Sauerstoff- und Schwefeldonoren, um den Einfluss der Ligandengeometrie auf die Donor-Silicium-Wechselwirkung zu untersuchen. Außerdem sollen die dargestellten Verbindungen in vergleichenden Reaktivitätsstudien den Corriu'schen Salzen gegenübergestellt werden. Das Augenmerk liegt dabei vor allem auf dem Lewis-Säure-Charakter, und es ist das Ziel, erstmals Anwendungsmöglichkeiten der dargestellten Salze zu erschließen.

Literatur

- ¹ G.A. Olah, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*,19.
- ² Der Begriff Silylkationen wird im Folgenden immer für Organosilylkationen des Typs SiR₃⁺ verwendet.
- ³ G.A. Olah, R.J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989.
- ⁴ H. Basch, T. Hoz, S. Hoz, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 6458.
- ⁵ J.B. Lambert, S. Zhang, C.L. Stern, J.C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917.
- ⁶ Z. Xie, J. Manning, R.W. Reed, R. Mathur, P.D.W. Boyd, A. Benesi, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922-2928.
- ⁷ J.B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389.
- ⁸ G.A. Olah, L. Field, *Organometallics* **1992**, *1*, 1485-1487.
- ⁹ K. Kim, C.A. Reed, D.W. Elliot, L.J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J.B. Lambert, *Science*, zur Publikation eingereicht.
- ¹⁰ A. Sekiguchi, T. Matsuno, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11250.
- ¹¹ T. Nishinaga, Y. Izukawa, K. Komatsu, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3645.
- ¹² J.Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034.

¹³ A.R. Bassindale, T. Stout, *Chem. Commun.* **1984**, 1387; A.R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3403; S.R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4515; M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153.

¹⁴ a) K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 739. b) A.R. Bassindale, T. Stout, *Tetrah. Lett.* **1985**, 26, 3403. c) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6697.

¹⁵ z.B.: C. Chiut, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1372; J. Belzner, V. Ronneberger, D. Schär, C. Brönnecke, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 330.

¹⁶ U. Berlekamp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.

2. Neuartige donorstabilisierte Organosilicium-Kationen – Synthese und Struktur

2.1 Kenntnisstand

Donorstabilisierte Silylkationen sind seit den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt. Die Stabilisierung erfolgt durch die intermolekulare Koordination von σ -Donoren an das Siliciumzentrum. So wurde von West et al. durch Umsetzung von Triphenyliodsilan mit 2,2'-Bipyridin das Triphenyl(2,2'-bipyridyl)silyliodid dargestellt und strukturell charakterisiert (Abb. 2.1)¹.

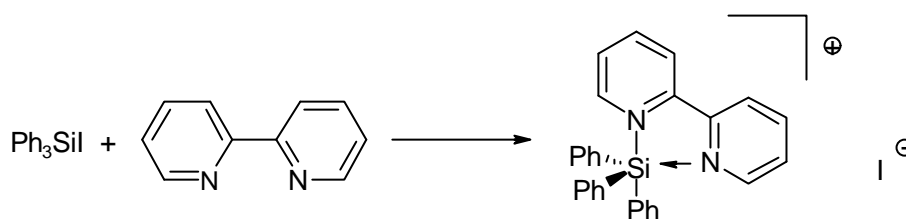


Abb. 2.1: Darstellung von Triphenyl(2,2'-bipyridyl)silyliodid nach West.

In den achtziger Jahren wurden von Bassindale und Sakurai durch die Umsetzung von Triorganosilylhalogeniden oder -triflaten mit Nucleophilen weitere donorstabilisierte Silylkationen dargestellt. Das Nucleophil verdrängt dabei das Halogenid oder das Triflat vom Siliciumzentrum und führt so zur Bildung von Silylkationen, welche durch die Koordination des Nucleophils stabilisiert werden (Abb. 2.2)².

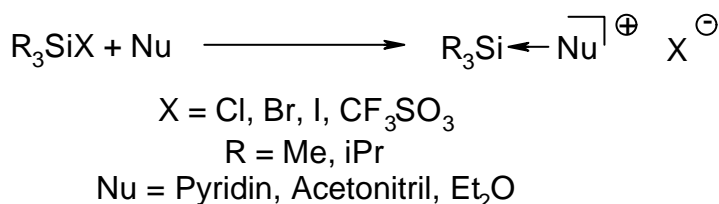


Abb 2.2: Darstellung von donorstabilisierten Silylkationen nach Bassindale und Sakurai.

Das erste durch π -Donoren stabilisierte Silylkation wurde 1992 durch die Protonierung von Decamethylsilicocen erhalten. E.A. Bunte konnte durch die Reaktion von Brenzkatechin mit Decamethylsilicocen in einer komplexen Reaktionsfolge eine ionische Verbindung **6** darstellen, die ein Silylkation enthält (Abb. 2.3)³.

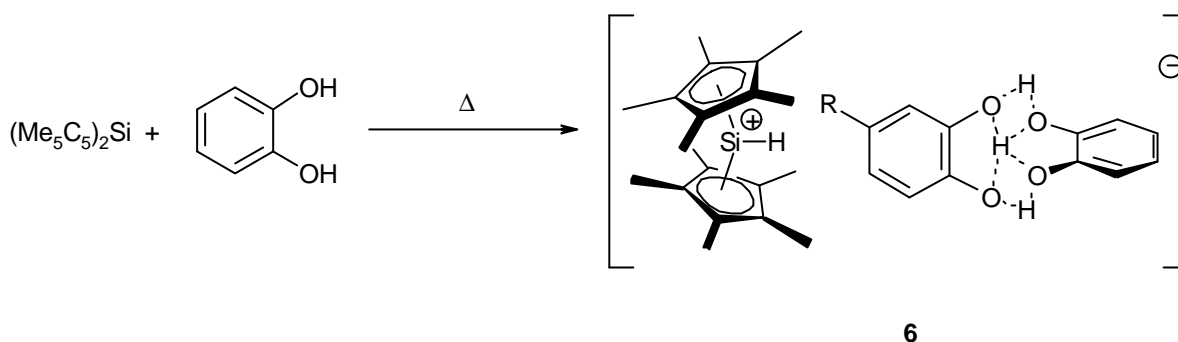


Abb. 2.3: Darstellung von **6**.

Die gemessene chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\delta = -12.1$ ppm ist gegenüber Silicocen um $\Delta\delta = 386$ ppm zu tiefem Feld verschoben und belegt so den kationischen Charakter des Siliciumatoms. Die im Vergleich zu den freien Silylkationen um bis zu $\Delta\delta = 300$ ppm zu hohem Feld verschobene Resonanz weist aber auch die abschirmende Wirkung der π -Liganden nach, welche das Siliciumzentrum stabilisieren.

Auner et al. gelang 1997 die Synthese eines ebenfalls durch π -Koordination stabilisierten Silanorbonylkations **8**⁺ durch Hydridabstraktion aus **7** (Abb. 2.4)⁴.

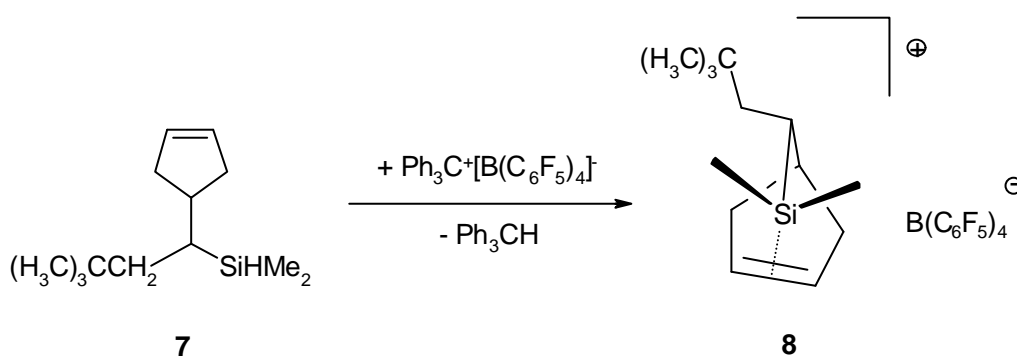


Abb. 2.4: Darstellung des Silanorbonylkations **8**⁺.

Die Verbindung koordiniert kein Gegenion oder Solvensmolekül. Die gemessene ^{29}Si -NMR-Verschiebung von $\delta = 87.9$ ppm liegt nahe bei dem für **1** beobachteten Wert.

In weitaus größerer Zahl bekannt sind Verbindungen, in denen das Silylkation durch intramolekulare σ -Donoren stabilisiert wird. Zunächst fanden Arylliganden Verwendung, die zum Beispiel eine (**9**) oder zwei (**10**) N-Donorseitenketten tragen. **10** wird auf Grund seiner Geometrie und der daraus folgenden möglichen chelatisierenden Koordination der zwei Donorseitenketten als Pinzettenligand bezeichnet. In Verbindungen dieser Liganden weist

das Siliciumzentrum eine Koordinationszahl von fünf bis acht auf. Daraus resultiert eine Schwächung der kovalenten Bindungen zum Siliciumzentrum, so dass sich durch einen elektrophilen Angriff siliciumständige Halogenido- oder Hydridosubstituenten entfernen lassen und Verbindungen erhalten werden, in denen das Silicium positiv geladen ist.

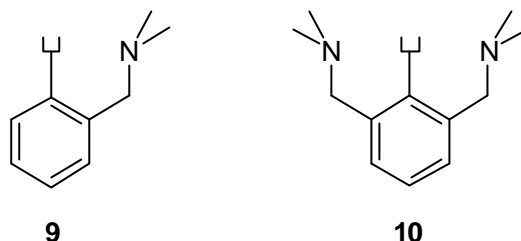


Abb. 2.5: Der 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl- (**9**) und der 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl-Ligand (**10**).

Belzner et al. gelang es 1993, durch Chloridabstraktion aus dem Chlorsilan **11** die ionische Verbindung **12** zu erhalten, in der das Silylkation von zwei Stickstoffatomen elektronisch abgesättigt ist (Abb. 2.6)⁵.

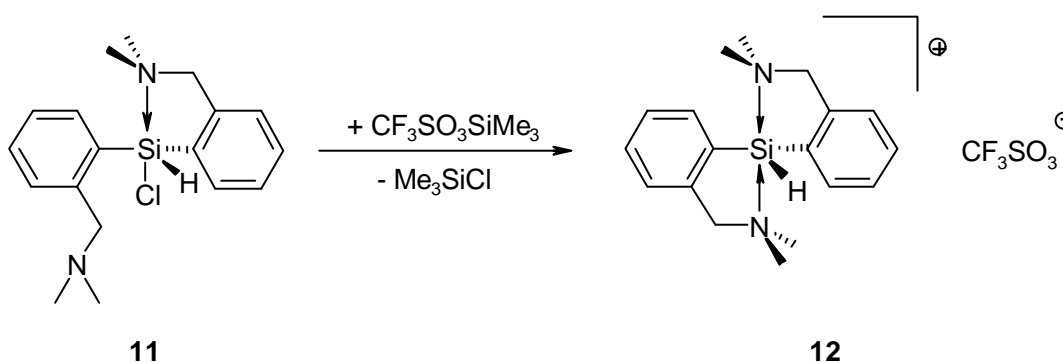


Abb. 2.6: Darstellung von **12**.

Das Siliciumzentrum ist trigonal-bipyramidal umgeben, und es liegt keine Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen oder dem Anion vor. Die gemessene ²⁹Si-NMR-Verschiebung von $\delta = -51.6$ ppm zeigt deutlich die starke Koordination der N-Donoren an das Siliciumatom. Die umfangreichsten Untersuchungen mit dem Liganden **10** sind von Corriu et al. durchgeführt worden. Dabei wurden donorstabilisierte Silylkationen sowohl über Reaktionen an hyperkoordinierten Silanen als auch direkt durch Reaktion des lithiierten Liganden mit Dichlorsilanen erhalten. Setzt man den lithiierten Liganden **10'** mit Chlorsilanen um, so erhält man hyperkoordinierte Silane, aus denen durch verschiedene Elektrophile a)-e) ein Silicium-

ständiges Hydridion entfernt werden kann (Abb 2.7)⁶. Die so erhaltenen Verbindungen **13a-e** zeigen alle identische ¹H-NMR-Spektren und die gleiche Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = -29.7$ ppm, so dass ein eindeutiger Nachweis vorliegt, dass keine Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Anion vorhanden ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **13a-e** findet man für die benzylicchen Protonen ein AB-Spinsystem. Dies weist die Koordination beider Donoren nach, so dass eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Silicium vorliegt. Die Struktur der Salze **13a-e** im Festkörper ist nicht aufgeklärt worden.

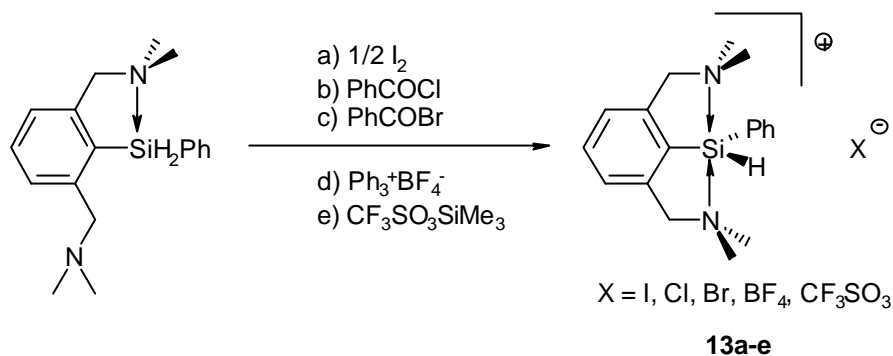


Abb. 2.7: Darstellung von donorstabilisierten Silylkationen **13a-e** nach Corriu.

Ionische Siliciumverbindungen können auch direkt durch die Umsetzung des lithiierten Liganden **10'** mit einem Äquivalent eines Dichlorsilans erhalten werden. In den so dargestellten hyperkoordinierten Chlorsilanen führt die Wechselwirkung des Siliciumzentrums mit den N-Donoren zu einer Eigendissoziation und somit zur Bildung ionischer Verbindungen **14a,b**, welche eine zu den in Abb. 2.7 vorgestellten Salzen vergleichbare Struktur aufweisen (Abb. 2.8)¹².



Abb. 2.8: Direkte Synthese.

Auch die Synthese von Silylkationen **15**, in denen ausschließlich organische Liganden am Silicium gebunden sind, ist auf den beiden in Abb. 2.7 und Abb. 2.8 vorgestellten Wegen möglich. In Lösung ist in diesen Verbindungen die Koordination der Ligandenseitenketten dynamisch, wobei die Aminomethylgruppen und die benzylicchen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum äquivalent erscheinen und für diese bei Raumtemperatur Singulets erhalten

werden. Bei tiefer Temperatur werden die beiden Seitenketten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbar. $^1\text{H-NMR}$ -Studien bei variabler Temperatur zeigen, dass die freie Seitenkette die koordinierte in einem schnellen Prozess verdrängt („Flip-Flop“) (Abb. 2.9), so dass immer nur ein Donor mit dem Siliciumatom wechselwirkt⁷.

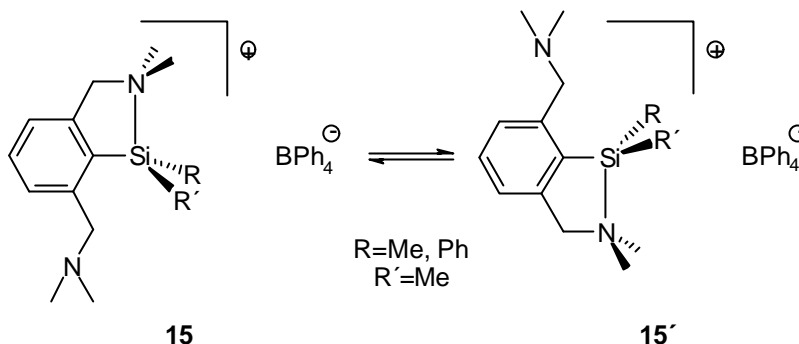


Abb. 2.9: Silylammonium-Kationen mit dynamischer Koordination des Siliciumzentrums.

Nach NMR-Untersuchungen von Willcott et al. an diesen Systemen einigte man sich auf die Bezeichnung Silylammonium-Ionen für die in Abbildung 2.9 dargestellten Verbindungen, in denen das Siliciumzentrum dynamisch tetraedrisch koordiniert ist⁸ und bei denen in Lösung ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren **15** und **15'** vorliegt. Die Verhältnisse im Festkörper konnten bisher nicht aufgeklärt werden.

Donorstabilisierte Silylkationen mit dem Liganden **10** weisen also eine Fünffachkoordination am Silicium auf, sobald noch ein Wasserstoffatom am Silicium gebunden ist. Ist das Siliciumatom wie in **15** aber nicht funktionalisiert, so ist die Koordination der Donoren in Lösung dynamisch und es liegen Silylammoniumionen vor. Dabei reicht die Koordination einer Aminoseitenkette zur Stabilisierung des Silylkations aus. Dies verdeutlicht den Einfluß der Substituenten R und R' auf die Art der Koordination am Siliciumzentrum.

Es wurde nach Liganden gesucht, die eine schwächere Wechselwirkung mit dem Siliciumatom eingehen. U.H. Berlekamp konnte die Verbindungen **16a-f** darstellen, in denen die positive Ladung durch O-, S- und P-Donoren stabilisiert wird⁹. Die schwächeren Donor-Silicium Wechselwirkungen aktivieren eine Si-H Bindung nicht ausreichend, so dass die Synthese durch Chloridabstraktion aus hyperkoordinierten Chlorsilanen mit Trimethylsilyltriflat erfolgt (Abb. 2.10).

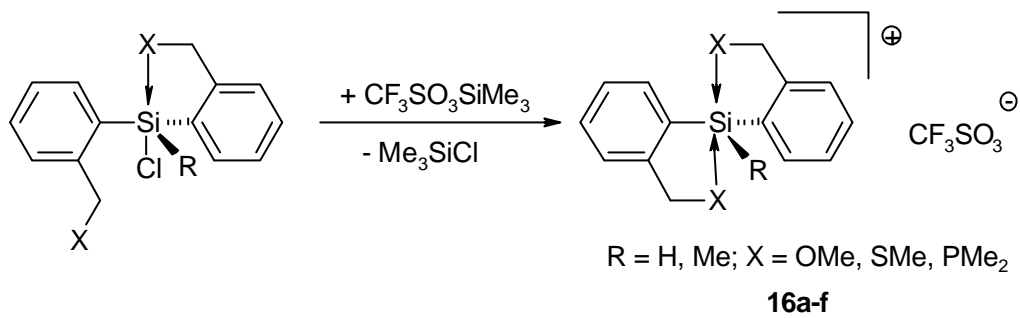


Abb. 2.10: Darstellung von Silylkationen mit O-, S- und P-Donoren.

Die ²⁹Si-NMR-Verschiebungen der dargestellten Verbindungen sind für R = H bei allen dargestellten Substanzen ähnlich und liegen um $\delta = -50$ ppm. Bei R = Me werden ²⁹Si-NMR-Verschiebungen von $\delta = -25.0$ ppm für X = OMe bis zu $\delta = 2.5$ für X = PMe₂ gemessen. Im Festkörper ist bei allen dargestellten Verbindungen das Siliciumzentrum trigonal-bipyramidal koordiniert, aber in Lösung wird bei Raumtemperatur für X = SMe, PMe₂ ein dynamischer Koordinations-Dekoordinations-Prozess beobachtet. NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur zeigen, dass wie in **15** ein schnelles Gleichgewicht zwischen zwei vierfach koordinierten Spezies vorliegt.

Erst kürzlich sind weitere sauerstoffstabilisierte Silylkationen **17** von Kost und von Tanaka vorgestellt worden. Kost et al. erhielten bei der Umsetzung von Organotrichlorsilanen mit zwei Äquivalenten N,N-Dimethyl-N-(trimethylsilyl)benzhydrazid quantitativ ionische Silylchloride, in denen das Siliciumzentrum trigonal-bipyramidal koordiniert ist (Abb. 2.11)¹⁰.

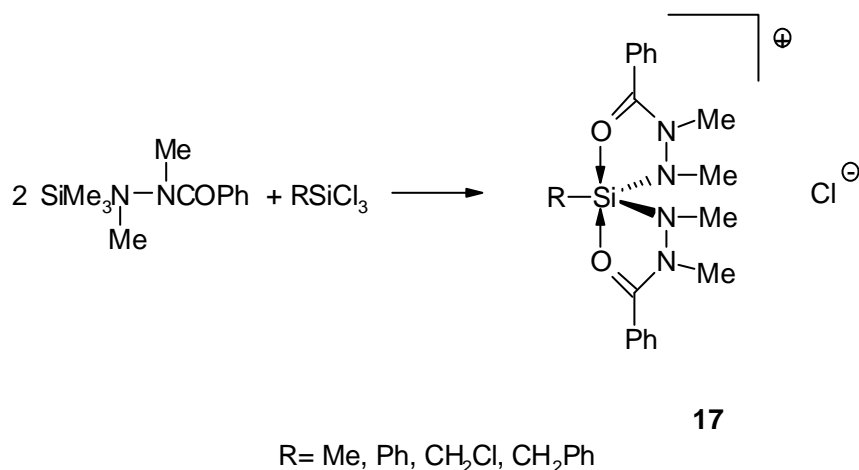


Abb. 2.11: Sauerstoffstabilisierte Silylkationen nach Kost et al.

Die Koordination der Sauerstoffdonoren ist stark, so dass eine Eigendissoziation beobachtet wird. Eine so starke Wechselwirkung ist möglich, da die positive Ladung über die Sauerstoffatome auf die Stickstoffatome der Hydrazid-Einheit delokalisiert wird, so dass für **17** eine Resonanzstruktur mit kovalenten Si-O-Bindungen formuliert werden kann (Abb. 2.12). Diese starke Wechselwirkung wird auch in der Festkörperstruktur und den ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der dargestellten Salze deutlich. Die Si-O-Bindungen sind mit 180 pm sehr kurz und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von $\delta = -79.0$ ppm bis $\delta = -94.8$ ppm zeigen, dass am Silicium keine positive Ladung lokalisiert ist und es sich nur formal um Silylkationen handelt.

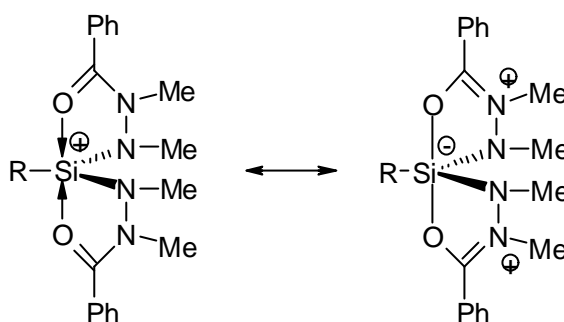


Abb. 2.12: Resonanzstrukturen von **17**.

Tanaka et al. gelang die Synthese eines vierfachkoordinierten Silylkations durch die Chloridabstraktion aus dem fünffachkoordinierten Chlorsilan **18**¹¹. Das so erhaltene Salz **19** enthält ein vierfachkoordiniertes Silylkation mit einer nahezu trigonal planaren Umgebung des Siliciumatoms. Das ^{29}Si -NMR-Signal von **19** wird bei $\delta = 46.1$ ppm gefunden (Abb. 2.13).

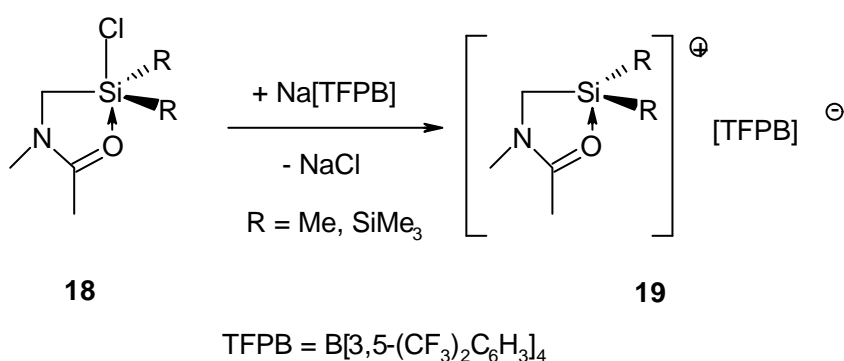


Abb. 2.13: Vierfachkoordinierte Silylkationen nach Tanaka et al.

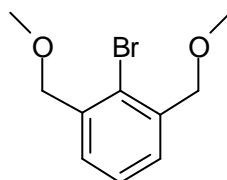
2.2 Ergebnisse und Diskussion

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, zu **10** analoge Sauerstoff- und Schwefel-Pinzettenliganden zur Synthese donorstabilisierter Silylkationen zu verwenden. Das Ziel war, Verbindungen zu erhalten, deren Silylkationen durch die Sauerstoff- und Schwefelseitenketten der Liganden koordiniert werden. Im Folgenden wird daher von sauerstoff- oder schwefelstabilisierten Silylkationen gesprochen. Der Sauerstoff-Pinzettenligand ist in den achtziger Jahren von Bickelhaupt et al. vorgestellt worden, der entsprechende Schwefel-Pinzettenligand war bisher unbekannt und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig vorgestellt.

2.2.1 Sauerstoffstabilisierte Silylkationen

Synthese

Der zu **10** analoge 2,6-Bis(methoxymethyl)phenyl-Ligand wurde zuerst von Bickelhaupt et al. in der Chemie des hyperkoordinierten Magnesiums eingesetzt¹². Als Ligandenvorstufe dient dabei das 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol **20** (Abb. 2.14)



20

Abb. 2.14: 2,6-Bis(dimethoxymethyl)brombenzol **20** nach Bickelhaupt et al.

Durch Metall-Halogen-Austausch von **20** mit Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Dichlorsilanen können hyperkoordinierte Chlorsilane **21-23** erhalten werden, welche als Edukte zur Synthese sauerstoffstabilisierter Silylkationen dienen (Abb. 2.15). Eine Eigendissoziation der Chlorsilane wird nicht beobachtet. Die Synthese der entsprechenden Silyltriflate **24-26** erfolgt durch die Umsetzung von **21-23** mit Trimethylsilyltriflat.

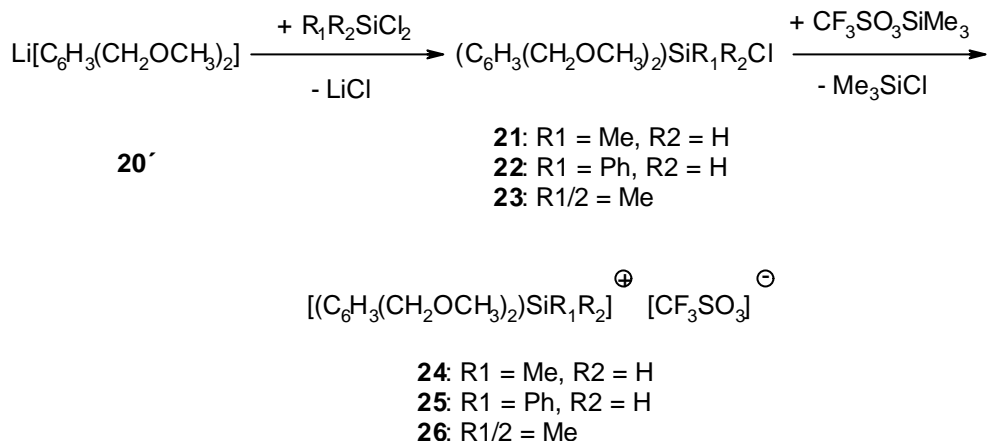


Abb. 2.15: Allgemeine Synthese der Silyltriflate **24-26**.

Die Lithiierung von **20** mit Butyllithium zu **20'** und die anschließende Umsetzung mit Dichlorsilanen erfolgt in einer Eintopf-Synthese. Die Chlorsilane **21** und **22** sind chiral und werden als racemische Mischungen erhalten. Alle Chlorsilane fallen als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Öle an und sind thermolabil, so dass sie nicht destillativ gereinigt werden können.

21, **22** und **23** werden als Rohprodukte in der folgenden Metathesereaktion mit Trimethylsilyltriflat umgesetzt. Aus einer Hexanlösung fallen die gewünschten Salze **24-26** als farblose, amorphe Feststoffe aus und müssen nicht weiter gereinigt werden. Es konnten auf diesem Weg Methyl[2,6-bis(methoxymethyl)-phenyl]silyltriflat **24**, Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl) phenyl]silyltriflat **25** und Dimethyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **26** dargestellt werden. Die Verbindungen sind nur in Dichlormethan gut löslich. Lösungen von **24** und **25** in diesem Lösungsmittel leiten den elektrischen Strom, so dass für die Silyltriflate eine ionische Struktur bestätigt wird. Die Verbindungen sind empfindlich gegenüber Atmosphärien und zerlaufen an Luft. Durch Überschichten von gesättigten Dichlormethan-Lösungen mit Hexan können die Verbindungen **25** und **26** kristallin erhalten werden.

Strukturdaten

Silyltriflat **25** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Siliciumzentrum ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Zusätzlich zu den drei kovalent gebundenen Substituenten, welche die äquatoriale Ebene aufspannen, sind die Sauerstoffdonoren der verwendeten Liganden in den axialen Positionen zu finden. Die Struktur von **25** ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

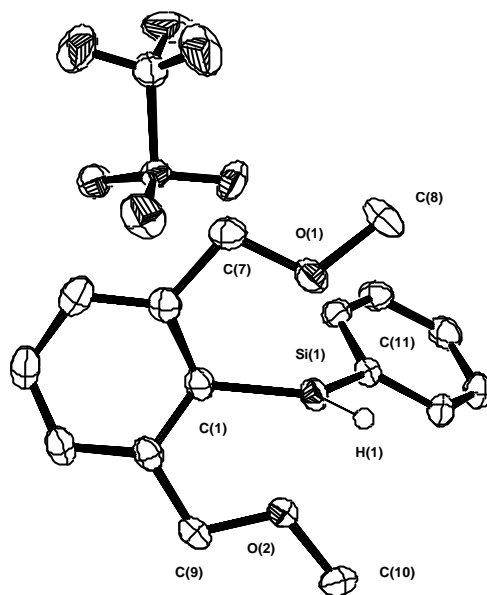


Abb. 2.16: Struktur von **25** im Kristall, C-ständige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der O(1)-Si(1)-O(2)-Winkel von 161.9° belegt eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination am zentralen Siliciumatom. Diese wird durch die Geometrie des Liganden bestimmt, welche keine ideale trigonale Bipyramide zulässt, da die beiden Donorseitenketten etwas zu kurz sind. Die Winkelsumme in der Ebene am Silicium beträgt jedoch 360° und zeigt so eine sp^2 -Hybridisierung an. Der Diederwinkels zwischen der Ebene des Phenylrings und der Äquatorialebene am Silicium beträgt 30.9° , so dass ein möglicher Beitrag durch π -Konjugation ausgeschlossen werden kann. An der Stabilisierung der positiven Ladung sind also nur die Sauerstoffatome des Liganden beteiligt. Die Si-O Abstände sind mit 195 pm [Si(1)-O(1)] und 197 pm [Si(1)-O(2)] annähernd gleich lang und sind deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 362 pm. Diese gegenüber kovalenten Si-O-Bindungen (161-175pm) nur um etwa 12% aufgeweiteten Abstände sind den von Berlekamp beobachteten Si-O-Abständen vergleichbar, sie sind aber deutlich größer als die von Kost et al. für **17** publizierte Abstände. Der kürzeste Si-O(Triflat) Abstand beträgt 472 pm, so dass wie erwähnt eine Silicium-Anion-Wechselwirkung im Festkörper ausgeschlossen werden kann.

Die Festkörperstruktur von **26** ist in Abbildung 2.15 dargestellt. **26** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 6 Molekülen in der Elementarzelle und zeigt ähnliche geometrische Parameter wie **25** (Abb. 2.17).

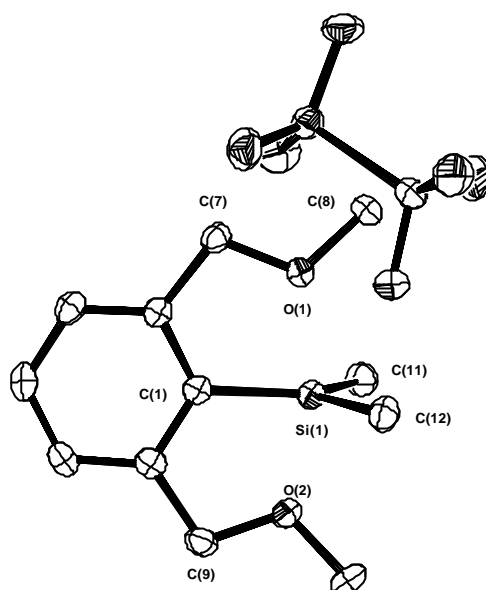


Abb. 2.17: Festkörperstruktur von **26**, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Auch in **26** beträgt die Winkelsumme am Silicium in der Äquatorialebene 360° , und der O(1)-Si(1)-O(2) Winkel ist mit 163.0° annähernd gleich groß wie in **25**. Der kürzeste Si(1)-O(Triflat)-Abstand beträgt 494 pm, so dass auch hier eine Silicium-Anion-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Die Art der Substituenten am Silicium hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Si-O-Abstände. Ähnlich wie in **25** betragen sie hier 198 pm [Si(1)-O(1)] und 197 pm [Si(1)-O(2)].

NMR-Daten

Die für **21-26** erhaltenen ^{29}Si -NMR-Daten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Ein Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebung von **21** mit Diphenylchlorsilan ($\delta = 20.3 \text{ ppm}^{13}$) zeigt eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 30.2 \text{ ppm}$ und weist somit eine Donor-Silicium-Wechselwirkung in dieser Verbindung nach¹⁴. Für die Chlorsilane **21** und **22** und für die Silyltriflate **24** und **25** werden auf Grund der Si-H-Kopplung Dubletts im ^{29}Si -NMR-Spektrum gefunden. Vergleicht man die Chlorsilane **21** und **22** mit den Triflaten **24** und **25**, so zeigt sich in letzteren trotz der positiven Ladung eine Verschiebung von $\Delta\delta \approx 10 \text{ ppm}$ zu höherem Feld. Beim Übergang von **23** zu **26** ist diese mit $\Delta\delta \approx 20 \text{ ppm}$ noch deutlich größer. Sie zeigt, dass durch die Wechselwirkung der Sauerstoffdonoren mit dem Siliciumatom in den Triflaten die durch die positive Ladung verursachte Entschirmung überkompensiert wird. So ist das

fünffachkoordinierte Siliciumatom in den kationischen Komplexen stärker abgeschirmt als in den entsprechenden Neutralverbindungen. Die größeren 1J -Kopplungskonstanten der Silyltriflate verglichen mit den Chlorsilanen zeigen den Übergang zu einer sp^2 -Hybridisierung am Silicium an¹⁵. Dies deutet auf eine Fünffachkoordination des Siliciumatoms auch in Lösung hin.

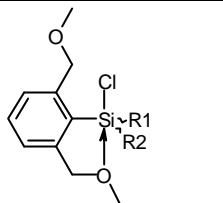
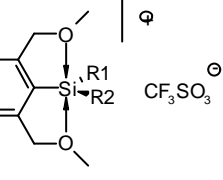
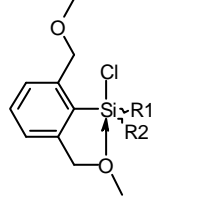
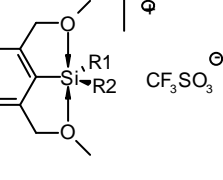
	21	22	23	24	25	26
						
21: R1 = Me, R2 = H 22: R1 = Ph, R2 = H 23: R1/2 = Me						
						
24: R1 = Me, R2 = H 25: R1 = Ph, R2 = H 26: R1/2 = Me						
δ [ppm]	-10.5	-19.9	26.1	-20.6	-29.1	6.9
1J (Si-H) [Hz]	257	250	-	276	280	-

Tabelle 2.1: ^{29}Si -NMR-Daten von 21-26.

Ausgewählte ^1H -NMR-Daten von 21-26 sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

	21	22	23	24	25	26
						
21: R1 = Me, R2 = H 22: R1 = Ph, R2 = H 23: R1/2 = Me						
						
24: R1 = Me, R2 = H 25: R1 = Ph, R2 = H 26: R1/2 = Me						
Si-H δ [ppm]	5.37	5.79	-	5.02	5.35	-
-CH ₂ - δ [ppm]	4.28, 4.41 AB-System $^2J = 11$ Hz	4.35, 4.42 AB-System $^2J = 12$ Hz	4.36	5.20, 5.35 AB-System $^2J = 12$ Hz	5.15, 5.29 AB-System $^2J = 13$ Hz	5.22
O-CH ₃ δ [ppm]	3.00	2.81	3.29	4.06	3.73	3.99

Tab. 2.2: ^1H -NMR-Daten von 21-26.

In den Spektren der Chlorsilane erscheinen die Donorseitenketten äquivalent, so dass die aus den ^{29}Si -NMR-Spektren erkennbare Wechselwirkung eines Donors mit dem Siliciumatom hochdynamisch sein muss und ein schneller Wechsel der Koordination erfolgt. Der Einfachheit halber ist in der Darstellung von **21-23** nur die statische Wechselwirkung mit einem Donor gezeigt.

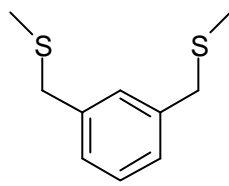
In den Chlorsilanen **21** und **22** sind die benzyllischen Protonen der Donorseitenketten aufgrund des chiralen Siliciumzentrums diastereotop, so dass man für diese AB-Spinsysteme beobachtet. Die Silyltriflate **24** und **25** enthalten ein prochirales Siliciumatom, daher sind auch in diesen die benzyllischen Protonen diastereotop, und man beobachtet AB-Spinsysteme. Die Signale der benzyllischen Protonen zeigen eine Verschiebung zu tiefem Feld beim Übergang von den Chlorsilanen zu den Silyltriflaten. Eine Tieffeldverschiebung wird auch für die Methoxy-Protonen beobachtet. Die Signale der Methoxy-Gruppe werden in **24-26** bei deutlich tieferem Feld als in **21-23** beobachtet. Die Si-H-Signale zeigen einen umgekehrten Trend. Die Si-H-Signale in **24** und **25** sind im Vergleich zu den entsprechenden Chlorsilanen **21** und **22** zu hohem Feld verschoben.

Die NMR-Untersuchungen zeigen, dass in den Silyltriflaten die Sauerstoffatome durch die Koordination an das Siliciumzentrum eine positive Partialladung tragen und so die Entschirmung der benachbarten Protonen bewirken. Die von den Sauerstoffdonoren übertragene Elektronendichte führt zu einer Kompensation der positiven Ladung am Siliciumzentrum, so dass das am Silicium gebundene elektronegativere Wasserstoffatom sogar eine stärkere Abschirmung erfährt als in den Chlorsilanen. Zusammen mit den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR-Untersuchungen lässt dies den Schluss zu, dass die positive Ladung in **24**, **25** und **26** in nicht unerheblichem Maße an den Sauerstoffatomen lokalisiert ist.

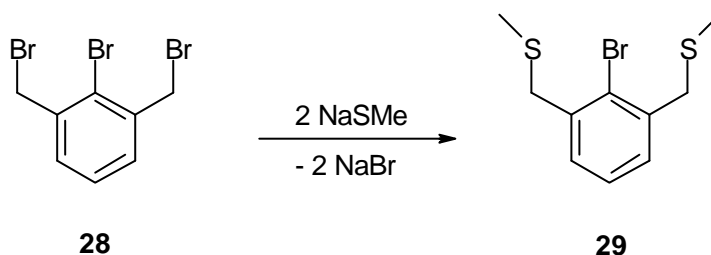
2.2.2 Schwefelstabilisierte Silylkationen

Synthese

Das 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol **27** ist als Strukturanalogon zum protonierten **10** seit geraumer Zeit bekannt (Abb. 2.18)¹⁶ und wurde als Neutralligand in der Komplexchemie eingesetzt. Die Verwendung von 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol als Edukt zur Synthese von Chlorsilanen über die in Abbildung 2.14 vorgestellte Route ist allerdings nicht möglich, da es nicht in die zu **10** analoge Lithiumverbindung überführt werden kann. Setzt man **27** mit Lithium um, so beobachtet man neben einer Lithiierung in 2-Stellung auch die Lithiierung der 4- und 6-Positionen sowie der benzyllischen Positionen.

**27****Abb. 2.18:** 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol **27**.

Eine selektive Metallierung in 2-Stellung ist allerdings möglich, wenn ein Metall-Halogen-Austausch unter kinetischer Kontrolle durchgeführt wird. Es war daher erforderlich, ein in 2-Stellung halogeniertes 1,3-(Bismethylthiomethyl)benzol darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig das 2,6-Bis(methylthiomethyl)-1-brombenzol **29** dargestellt (Abb. 2.19). Dazu wird 2,6-Bis(brommethyl)-1-brombenzol **28** mit Natriumthiomethanolat in THF zur Reaktion gebracht, wobei das gewünschte Produkt **29** nach wässriger Aufarbeitung, Extraktion und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels als schwach gelber Feststoff zurückbleibt. Dieser wird durch Kristallisation aus Diethylether gereinigt. Das so erhaltene **29** ist ein farbloser Feststoff, welcher mit Butyllithium in einem Metall-Halogen-Austausch zu **29'** umgesetzt werden kann.

**28****29****Abb. 2.19:** Darstellung von **29**.

Es ist zu beachten, dass unter kinetischer Kontrolle bei tiefen Temperaturen ($\sim -55^\circ\text{C}$) in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan gearbeitet werden muss, um die thermodynamisch favorisierte Deprotonierung der benzyllischen Positionen zu verhindern.

Mit Methylchlorosilan, Phenylchlorosilan und Dimethylchlorosilan wird **29'** dann zu den entsprechenden Chlorosilanen **30-32** umgesetzt (Abb. 2.20). Die Chlorosilane **30** und **31** sind chiral und werden als racemische Mischungen erhalten.

als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten isoliert werden (Abb. 2.22). Auch **36** ist nur in Dichlormethan gut löslich.

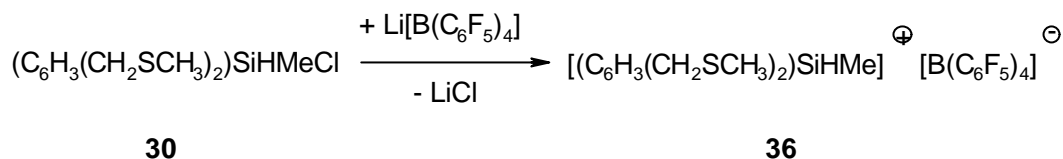


Abb. 2.22: Darstellung von **36**.

Verbindung **36** konnte auch durch Anion-Austausch erhalten werden. Dazu wird **33** in Dichlormethan mit LiTPFPB zur Reaktion gebracht. Nachdem das ausfallende Lithiumtriflat abfiltriert worden ist, erhält man das gewünschte Produkt, allerdings nur in mäßigen Ausbeuten (Abb. 2.23).

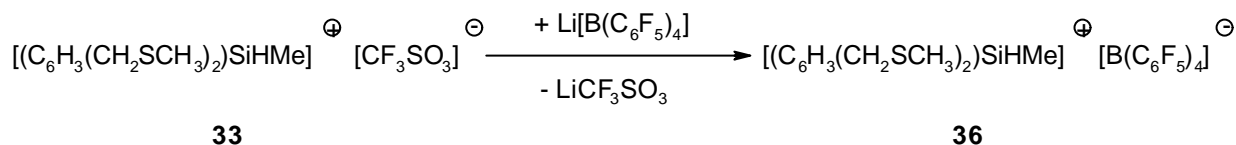


Abb. 2.23: Darstellung von **36** durch Anionen-Austausch

Die Lösungen aller dargestellten Silyltriflate und Silyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borate leiten den elektrischen Strom. Dies bestätigt die ionische Struktur von **33-36**. Die Leitfähigkeitswerte 0.1 molarer Lösungen von **33**, **34** und **36** liegen mit Werten von $\kappa = 1.62\text{-}1.37 \text{ mS cm}^{-1}$ in einem ähnlichen Bereich.

Strukturdaten

Es gelang, die Feststoffe **33-36** aus gesättigten Dichlormethan-Lösungen durch Überschichten mit Hexan zu kristallisieren. So konnte von allen Verbindungen die Festkörperstruktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Wie im Falle der sauerstoffstabilisierten Silylkationen ist das Siliciumzentrum in **33-36** trigonal-bipyramidal koordiniert. Zudem zeigen die Festkörperstrukturen, dass die Schwefelatome in **33-36** durch die Koordination an das Siliciumatom Stereozentren sind. Die stereochemischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Da in **33-36** zwei stereogene Schwefelatome vorhanden sind, können je vier Stereoisomere für diese Verbindungen erhalten werden (Abb. 2.24). Diese unterscheiden sich in der

Anordnung der am Schwefel gebundenen Methylgruppen. In **A** und **A'** sind die Methylgruppen anti-ständig und **A** und **A'** bilden ein Enantiomerenpaar. In **B** und **C** sind die Methylgruppen syn-ständig. Weiterhin ist zu erkennen, dass **B** und **C** eine intramolekulare Spiegelebene aufweisen, welche durch das Siliciumatom und die daran gebundenen Reste R_1 und R_2 aufgespannt wird. Damit sind **B** und **C** meso-Formen und damit achiral. Wenn R_1 und R_2 identisch sind wie in **35**, dann sind auch **B** und **C** identisch. Für $R_1 \neq R_2$ wie in **33**, **34** und **36** sind **B** und **C** Diastereomere. In **A** und **A'** hat die Anordnung von R_1 und R_2 keinen Einfluss auf die stereochemischen Eigenschaften. Ein Tausch von R_1 und R_2 in diesen Stereoisomeren bildet eine Form wieder in sich selbst ab (Abb. 2.24). Im folgenden wird daher in den Abbildungen die Chiralität der Verbindungen durch die variable Stellung der Thiomethylgruppen dargestellt.

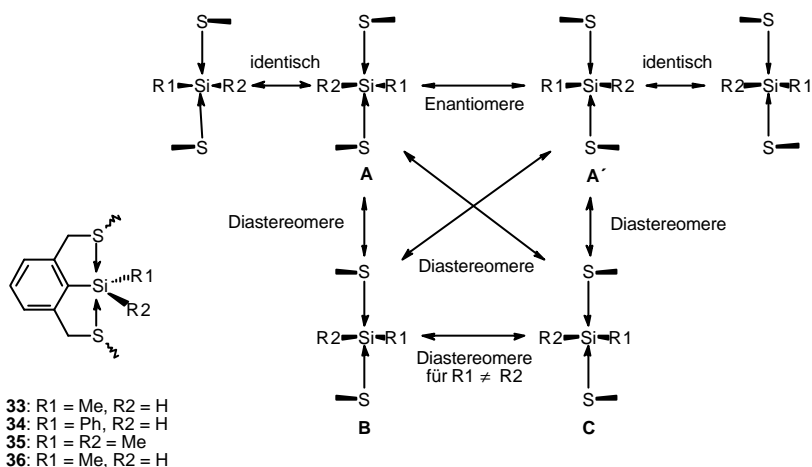


Abb. 2.24: Fischer-Projektionen von **33-36**.

33-35 kristallisieren als Racemate der Enantiomere **A** und **B**, in den Abbildungen der Festkörperstrukturen von **33-35** wird nur ein Enantiomer gezeigt. **36** kristallisiert in der achiralen meso-Form **B**, in der die Thiomethylgruppen über der Si-H-Funktion angeordnet sind. Die meso-Form **C** ist offensichtlich energetisch ungünstig und wird in keiner der Festkörperstrukturen beobachtet.

Die Festkörperstruktur von **33** ist in Abbildung 2.25 dargestellt. **33** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle und zeigt Si-S-Abstände von 244pm [Si(1)-S(1)] und 247pm [Si(1)-S(2)], welche deutlich kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von 390pm.

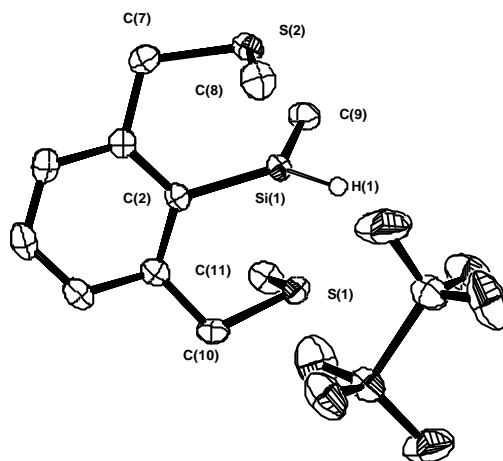


Abb. 2.25: Festkörperstruktur von **33**, C-ständige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Winkelsumme in der Äquatorialebene am Silicium beträgt 360° . Auf Grund des größeren Atomradius des Schwefels im Vergleich zum Sauerstoff ist der S(1)-Si(1)-S(2)-Winkel mit 170.2° gegenüber dem O-Si-O-Winkel in **25** oder **26** etwas aufgeweitet. Der kürzeste Si-O(Triflat)-Abstand beträgt 411pm und zeigt, dass auch hier kein Anion-Kation-Kontakt vorliegt. Der deutlichste Unterschied zu den sauerstoffstabilisierten Silylkationen zeigt sich in der Koordination der Donoren. Während bei **25** und **26** eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff-"lone pair" in einem sp^2 -Hybridorbital und dem unbesetzten pOrbital am sp^2 -hybridisierten Siliciumatom vorliegt, ist in **33** der Schwefel unhybridisiert und das freie Elektronenpaar in einem pOrbital am Schwefel lokalisiert. Dies wird zum einen dadurch deutlich, dass die C(7)-S(2)-C(8)- und C(10)-S(1)-C(11)-Winkel mit 101.4° und 100.8° gegenüber den für eine sp^2 -Hybridisierung charakteristischen 120° deutlich gestaucht sind. Weiterhin betragen die C(7)-S(2)-Si(1)- und C(10)-S(1)-Si(1)-Winkel 93.2° und 94.5° und sind gegenüber dem für ein unhybridisiertes p-Orbital erwarteten Winkel von 90° nur wenig aufgeweitet. Der Raumbedarf der am Silicium gebundenen Methylgruppe lässt sich an der Aufweitung des Si(1)-S(1)-C(11)-Winkels erkennen. Er ist mit 105.3° deutlich größer als der Si(1)-S(2)-C(8)-Winkel mit 99.3° .

Die Festkörperstruktur von **34** ist in Abbildung 2.26 dargestellt. **34** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und zeigt ähnliche geometrische Parameter wie **33**.

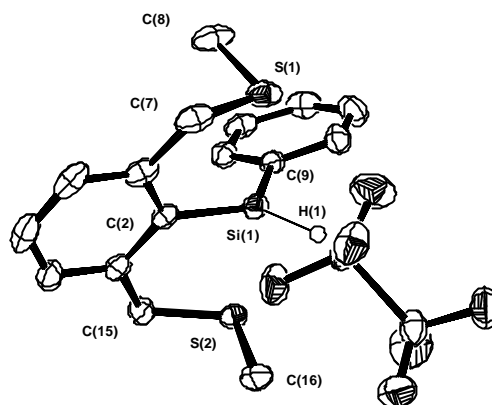


Abb. 2.26: Festkörperstruktur von **34**, C-ständige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Si-S-Abstände sind mit 244pm und 247pm gleich lang wie in **33**, und die Winkelsumme in der Ebene am Silicium beträgt auch hier 360° . Lediglich der S(1)-Si(1)-S(2)-Winkel ist mit 172.2° gegenüber **33** etwas aufgeweitet. Der kürzeste Si-O(Triflat)-Abstand ist mit 377pm zwar deutlich kürzer als in **33**, aber immer noch größer als die Summe der van-der-Waals-Radien, so dass auch hier keine Triflat-Silicium-Wechselwirkung vorliegt. Der Raumbedarf der Phenylgruppe ist gering und führt nicht zu einer signifikanten Vergrößerung des Si(1)-S(2)-C(16)-Winkels. Dieser ist mit 100.4° annähernd ebenso groß wie der Si(1)-S(1)-C(8)-Winkel mit 99.1° . Der Phenylring ist lediglich um 20.9° aus der Äquatorialebene am Silicium herausgedreht, und eine Konjugation zwischen dem π -System des Ringes und dem Siliciumzentrum ist damit nicht auszuschließen. Es wird jedoch keine signifikante Verkürzung der Si(1)-C(9)-Bindung beobachtet. Diese ist mit 187 pm ähnlich lang wie die Si(1)-C(2)-Bindung mit 188 pm.

Die Festkörperstruktur von **35** ist in Abbildung 2.27 dargestellt. **35** kristallisiert in der Raumgruppe P 21/n mit acht Molekülen in der Elementarzelle. In **35** sind die Si-S-Abstände mit 246pm und 249pm etwas größer als in **33** oder **34**. Die Aufweitung der Si(1)-S(1)-C(10)- und Si(1)-S(2)-C(8)-Winkel zeigt den Raumbedarf der am Silicium gebundenen Methylgruppen an. Die Winkelsumme in der Ebene am Silicium beträgt wiederum 360° , wobei auch der S(1)-Si(1)-S(2)-Winkel mit 169.1° in Übereinstimmung mit den Werten in **33** und **34** steht. Der kürzeste Si-O(Triflat)-Abstand beträgt 501pm, so dass auch hier keine Anion-Silicium-Wechselwirkung vorliegt.

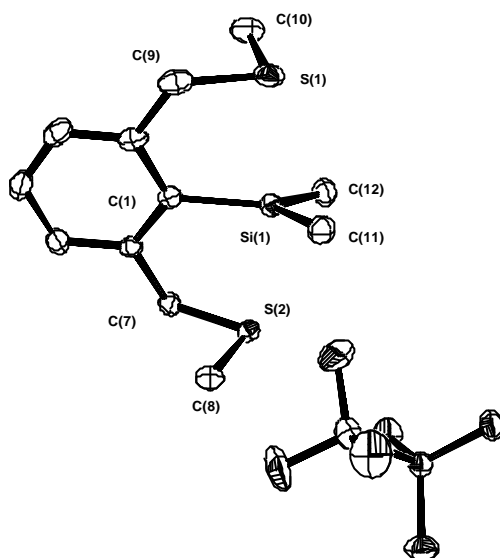


Abb. 2.27: Festkörperstruktur von **35**, Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Festkörperstruktur von **36** ist in Abbildung 2.28 wiedergegeben. **36** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Aufgrund der syn-Anordnung der Methylgruppen sind die Si-S-Abstände mit 243pm und 244pm annähernd gleich lang und die C(10)-S(1)-Si(1)- und C(11)-S(2)-Si(1)-Winkel mit 97.9° und 98.7° annähernd gleich groß (Abb. 2.26). Die Winkelsumme in der Ebene am Silicium beträgt 360° und der S(1)-Si(1)-S(2)-Winkel liegt mit 167.0° im selben Bereich wie auch in **33-35**. Der kürzeste Silicium-Fluor(TPFPB)-Abstand beträgt 388pm, so dass kein Anion-Silicium-Kontakt vorliegt.

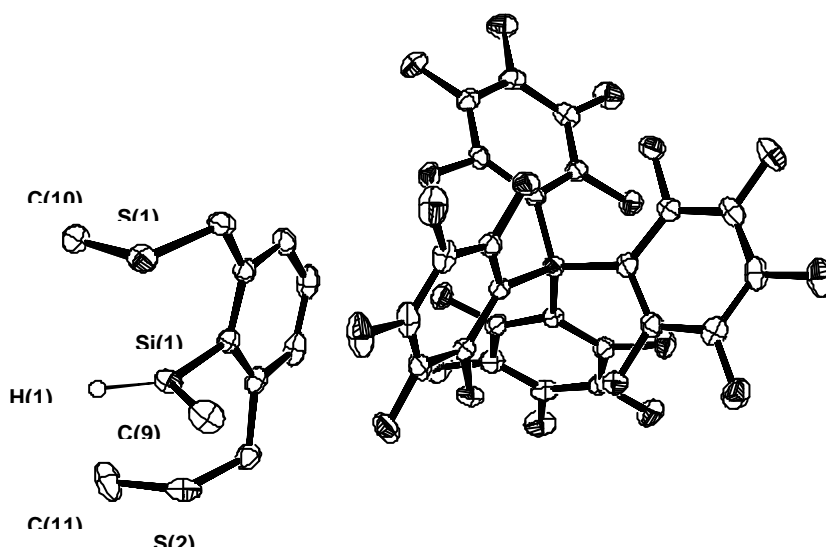


Abb. 2.28: Festkörperstruktur von **36**, C-ständige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

NMR-Daten

Die Raumtemperatur-²⁹Si-NMR-Daten von **30-36** sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

	30	31	32	33	34	35	36
δ [ppm]	-7.4	-17.3	25.6	-33.0	-40.0	-6.5	-19.9
$^1J(\text{Si-H})$ [Hz]	240	245	-	-	-	-	280

30: R1= Me, R2= H
31: R1= Ph, R2= H
32: R1/2= Me

33: R1= Me, R2= H, A= CF₃SO₃⁻
34: R1= Ph, R2= H, A= CF₃SO₃⁻
35: R1/2= Me, A= CF₃SO₃⁻
36: R1= Me, R2= H, A=[B(C₆F₅)₄]⁻

Tabelle 2.3: Raumtemperatur-²⁹Si-NMR-Daten von **30-36**.

Ein Vergleich der ²⁹Si-NMR-Verschiebungen von **31** und Diphenylchlorsilan ($\delta = 20.3$ ppm) zeigt, dass in **31** eine Donor-Silicium-Wechselwirkung besteht¹⁷. Des weiteren ist eine Hochfeldverschiebung beim Übergang von den Chlorsilanen zu den Salzen **33-36** zu erkennen. Sie beträgt für die Triflate **33-35** jeweils $\Delta\delta \approx 20$ ppm, während beim Übergang von **30** zu **36** lediglich eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 12.5$ ppm beobachtet wird. Die Hochfeldverschiebung beim Übergang von den Chlorsilanen zu den entsprechenden ionischen Komplexen **33-36** ist wie in **24-26** auf die Kompensation der positiven Ladung durch die Donoratome zurückzuführen.

Trotz des identisch aufgebauten Kations sind die Spektren von **33** und **36** bei Raumtemperatur unterscheidbar. Das ²⁹Si-NMR-Signal ist für **33** um $\Delta\delta = 13.1$ ppm zu höherem Feld verschoben als das Signal für **36**. Der Einfluss des Anions auf die Verschiebung wird auf die unterschiedlich starke Nukleophilie des Triflat- und des Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anions zurückgeführt. Das Triflat-Ion kann noch an ein donorstabilisiertes Silylkation koordinieren¹⁸, während dies für das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Ion ausgeschlossen wird. Welcher Art die Wechselwirkung des Triflat-Ions mit dem Siliciumzentrum ist, kann allerdings nicht genau bestimmt werden.

Für **33**, **34** und **36** werden bei Raumtemperatur breite Signale erhalten, was auf dynamische Prozesse in der Koordinationssphäre des Siliciums hinweist. Um diese Dynamik näher zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-²⁹Si-NMR-Spektren von Lösungen von **33** und **36**

aufgenommen. Bei -80°C zeigen beide Substanzen ein identisches ^{29}Si -NMR-Spektrum. Man beobachtet jeweils zwei Sätze Dubletts von Quartetts bei $\delta = -27.9$ ppm und $\delta = -40.9$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1\text{J}(\text{Si-H}) = 280$ Hz, $^2\text{J}(\text{Si-CH}_3) = 8$ Hz bzw. $^1\text{J}(\text{Si-H}) = 277$ Hz, $^2\text{J}(\text{Si-CH}_3) = 8$ Hz (Abb. 2.29).

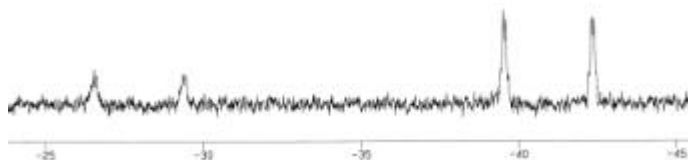


Abb 2.29: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **33** und **36** (-80°C).

Es sind also bei -80°C zwei unterschiedliche Siliciumspezies vorhanden. Da die Spektren für **33** und **36** identisch sind, können die Gegenionen nicht an der Bildung der zwei Spezies beteiligt sein. Eine Koordination der Anionen an das Siliciumzentrum kann daher für tiefe Temperaturen ausgeschlossen werden.

Einige ^1H -NMR-Daten von **30-36** sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

	30	31	32	33	34	35	36	
<p>30: R1= Me, R2= H 31: R1= Ph, R2= H 32: R1/2= Me</p> <p>33: R1= Me, R2= H, A= CF_3SO_3 34: R1= Ph, R2= H, A= CF_3SO_3 35: R1/2= Me, A= CF_3SO_3 36: R1= Me, R2= H, A= $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$</p>	Si-H δ [ppm]	5.58	6.10	-	5.45	6.13	-	5.44
-CH ₂ - δ [ppm]	3.83, 3.99 AB- System $^2\text{J} = 14$ Hz	3.67, 3.97 AB- System $^2\text{J} = 14$ Hz	3.84	4.29	4.32 AB- System breit	4.19	4.15, 4.25 AB- System breit	
S-CH ₃ δ [ppm]	1.98	1.85	2.05	2.24	2.02	2.09	2.22	

Tab. 2.4: ^1H -NMR-Daten von **30-36** bei Raumtemperatur.

Wie auch in **21-23** muss die in den ^{29}Si -NMR-Spektren nachgewiesene Donor-Silicium-Wechselwirkung hochdynamisch sein, da in den Spektren von **30-32** die beiden Donorseitenketten nicht unterschieden werden können. Wie in **21** und **22** sind auch die benzyliischen Protonen in **30** und **31** diastereotop, und man beobachtet für diese AB-Spinsysteme. Die Diastereotopie der benzyliischen Protonen wird durch die Dynamik nicht aufgehoben, da das Siliciumzentrums auch bei einer dynamischen Koordination chiral ist. In

den Darstellungen von **30-32** wird der Einfachheit halber nur eine statische Koordination eines Donors gezeigt.

Die Signale der benzylichen Protonen werden in **33-36** bei deutlich tieferem Feld beobachtet als in **30-32**. Auch für die Thiomethylgruppen wird eine Entschirmung beim Übergang von den Chlorsilanen zu den Salzen gefunden. Vergleicht man die Entschirmung der Protonen der Donorseitenketten in **33-36** mit der in den sauerstoffstabilisierten Silyltriflaten **24-26**, so zeigt sich, dass sie in den schwefelstabilisierten Salzen viel schwächer ausgeprägt ist. Ein Hochfeldshift der Si-H-Signale wie in **24** und **25** ist in **33**, **34** und **36** nicht mehr zu beobachten.

Die in den ^{29}Si -NMR-Spektren beobachtete Dynamik ist auch in den ^1H -NMR-Spektren von **33**, **34** und **36** zu erkennen. Die benzylichen Protonen der Ligandseitenketten sind diastereotop. Allerdings wird nur für **36** ein (wenn auch verbreitertes) AB-Spinsystem gefunden; für **33** und **34** ist dagegen lediglich ein breites Signal zu erkennen. Zur näheren Untersuchung der Dynamik wurden Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von **33** und **36** aufgenommen. Wie die ^{29}Si -NMR-Spektren sind auch die ^1H -NMR-Spektren von **33** und **36** bei -80°C identisch. Daher gelten alle Aussagen für beide Verbindungen, im Folgenden wird jedoch nur auf **33** Bezug genommen. Das ^1H -NMR-Tieftemperaturspektrum von **33** ist in Abbildung 2.30 wiedergegeben.

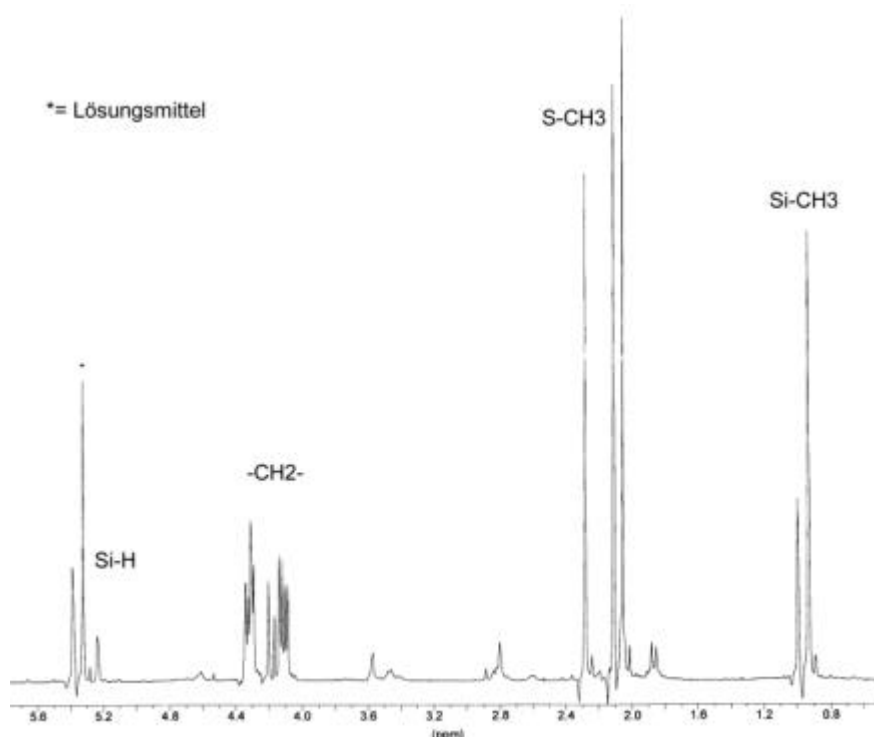


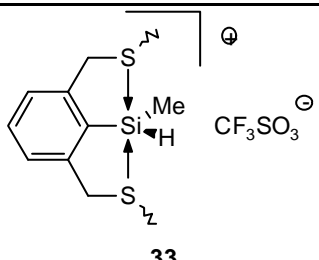
Abb. 2.30: ^1H -NMR-Spektrum von **33** (-80°C).

Das Spektrum zeigt, dass zwei unterschiedliche Spezies bei -80°C in Lösung vorliegen. Es werden zwei Signalsätze mit jeweils einem Signal für die Si-H-Funktion und einem Signal für

die Si-CH₃-Gruppe beobachtet; in der Region der S-CH₃-Signale findet man drei Resonanzen, so dass festgestellt werden kann, dass sich die beiden Spezies durch die Anordnung der S-CH₃-Gruppen unterscheiden: Während für eine Spezies zwei Signale für die S-CH₃-Gruppen erhalten werden, findet man für die andere nur ein Signal. Für die benzylichen Protonen erhält man ein Multiplett, das aus zumindest zwei übereinanderliegenden AB-Signalmustern besteht, aber nicht aufgelöst werden kann. Das Integralverhältnis der beiden Signalsätze beträgt 1:2.

Mit Hilfe eines ¹H-NOESY-NMR-Spektrums kann die räumliche Umgebung von Molekülgruppen aufgeklärt werden (NOESY = nuclear overhauser effect spectroscopy). Bei –80°C beobachtet man im ¹H-NOESY-NMR-Spektrum von **33** eine NOE-Wechselwirkung zwischen dem Si-H-Signal bei δ = 5.23 ppm und dem S-CH₃-Signal bei δ = 2.28 ppm. Auch findet man NOE-Wechselwirkungen zwischen dem Si-H-Signal bei δ = 5.38 ppm und dem S-CH₃-Signal bei 2.05 ppm sowie zwischen dem Si-CH₃-Signal bei δ = 0.93 ppm und dem S-CH₃-Signal bei δ = 2.10 ppm. Aufgrund dieser Beobachtungen liegt nahe, daß es sich bei den beiden im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum vorliegenden Spezies um die in Abbildung 2.24 dargestellten Stereoisomere **A**, **A'** und **B** handelt. Die Signale bei δ = 5.23 ppm (Si-H), 2.28 ppm (S-CH₃) und 0.98 ppm (Si-CH₃) werden dabei der meso-Form **B** zugeordnet. Dem Enantiomerenpaar **A**, **A'** sind die Signale bei δ = 5.38 ppm (Si-H), 2.10 ppm, 2.05 ppm (S-CH₃) und 0.93 ppm (Si-CH₃) zuzuordnen.

In Tabelle 2.5 sind ausgewählte Tieftemperatur-¹H-NMR-Daten für **33** aufgeführt.

 33		A, A'	B
	Si-H δ[ppm]	5.23 q, ³ J= 2.2 Hz	5.38 q, ³ J= 2.6 Hz
-CH ₂ - δ[ppm]	4.09-4.36	4.09-4.36	
S-CH ₃ δ[ppm]	2.05 2.10	2.28	
Si-CH ₃ δ[ppm]	0.93 d, ³ J= 2.2 Hz	0.98 d, ³ J= 2.6 Hz	

Tab. 2.5: ¹H-NMR-Daten von **33** bei –80°C.

Durch die in den Spektren von **33** und **36** beobachtete Dynamik werden die drei Stereoisomere **A**, **A'** und **B** ineinander überführt. Bei ausreichend tiefer Temperatur kann dieser Prozess im ¹H- und im ²⁹Si-NMR-Spektrum zeitlich aufgelöst werden. Dabei erhält

man drei unterschiedliche Signale für die S-CH₃-Gruppen, aber nur zwei unterschiedliche Signale für die Si-CH₃- und die Si-H-Gruppe, da **A** und **A'** chemisch äquivalent sind. Da DFT-Rechnungen zeigen, dass die anti-Form energetisch lediglich um 1.15 KJ/mol günstiger ist als die syn-Form¹⁹, liegen im Gleichgewicht **A**, **A'** und **B** in gleichen Anteilen in Lösung vor, und man findet dann die Signalsätze zweier Spezies **33** (entspricht **B** in Abb. 2.30) und **33'** (entspricht **A** und **A'** in Abb. 2.31) im Integralverhältnis 1:2.

Um den Mechanismus der Dynamik aufzuklären, wurden von **33** 2D-EXSY-Spektren bei variabler Temperatur aufgenommen (EXSY = exchange spectroscopy). Bei der EXSY-Spektroskopie erhält man für dynamische Systeme Kreuzsignale für diejenigen Resonanzen, die an einem Austauschprozess beteiligt sind²⁰. Ein Ausschnitt des 2D-EXSY-Spektrums von **33** bei –80°C ist in Abbildung 2.31 dargestellt. Er zeigt den Bereich der S-CH₃-Signale.

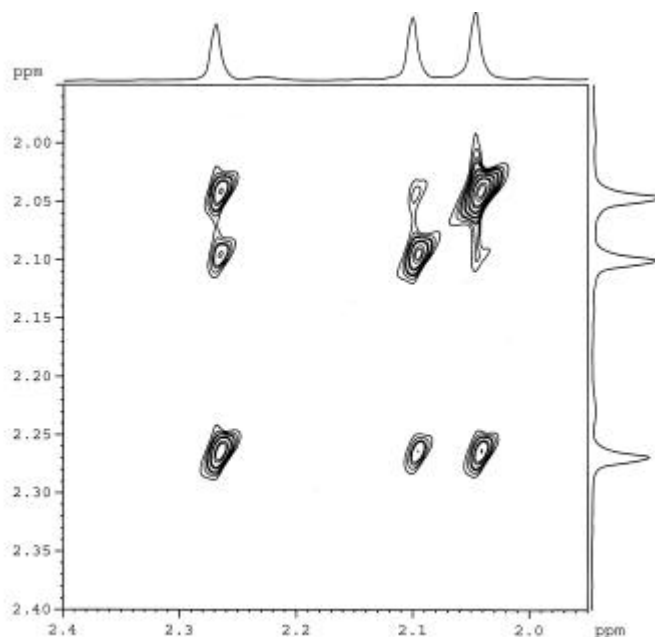


Abb. 2.31: 2D-EXSY-Spektrum von **33** bei –80°C (S-Me-Gruppen).

Man beobachtet einen Austausch für die der meso-Form **B** zugeordneten Signale bei $\delta = 2.28$ ppm und die **A/A'** zugeordneten Signale bei $\delta = 2.10$ ppm sowie $\delta = 2.05$ ppm. Es werden nur sehr schwache Austauschsignale zwischen den dem Enantiomerenpaar **A/A'** zugeordneten Signalen bei $\delta = 2.10$ ppm und $\delta = 2.05$ ppm gefunden. Es findet also eine Umwandlung **A** \leftrightarrow **B** \leftrightarrow **A'** statt. Dieser Prozess muss unabhängig vom verwendeten Anion sein, da die Spektren von **33** und **36** vergleichbar sind. Der dynamische Prozess ist in Abbildung 2.32 schematisch gezeigt.

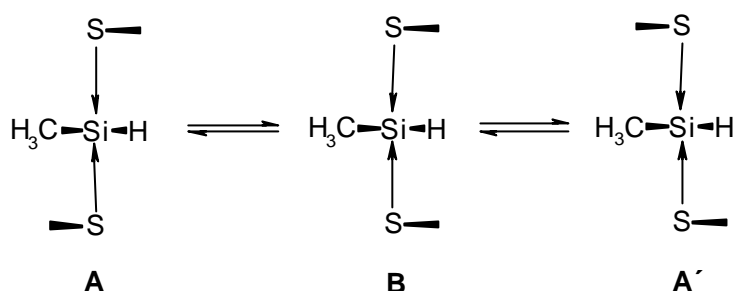


Abb. 2.32: Dynamik in **33** bei -80°C .

Erklärt werden kann die Umwandlung von **A** und **A'** in **B** durch eine Inversion der Konfiguration am Schwefel. Diese kann prinzipiell über zwei Mechanismen erfolgen: Es kann eine direkte Inversion der Konfiguration ohne Dissoziation der Schwefel-Silicium-Donorbindung erfolgen, wie sie auch in Koordinationsverbindungen von z.B. Tetrahydrothiophen (SC_4H_8) oder am SH_3^+ -Ion beobachtet wird²¹. Oder aber die Inversion verläuft über eine Dissoziation der Schwefel-Silicium-Donorbindung mit anschließender Rotation um die $-\text{CH}_2-\text{S}$ -Bindungsachse der freien Donorseitenkette. In diesem Fall würde die Inversion über einen Übergangszustand mit einem vierfach koordinierten Siliciumzentrum verlaufen (Abb. 2.33). Welcher dieser beiden Mechanismen greift, kann durch die Spektren nicht bestimmt werden. Die Dissoziationsenergie einer Schwefel-Silylkation-Donorwechselwirkung liegt nach ab initio Berechnungen an Modellsystemen mit 52 kJ/mol^{22} im Bereich der Aktivierungsenergien für eine Inversion am Schwefel ($20\text{-}80 \text{ kJ/mol}^{23}$). So kann auch keine Aussage darüber gemacht werden, welcher Prozess energetisch bevorzugt ist.

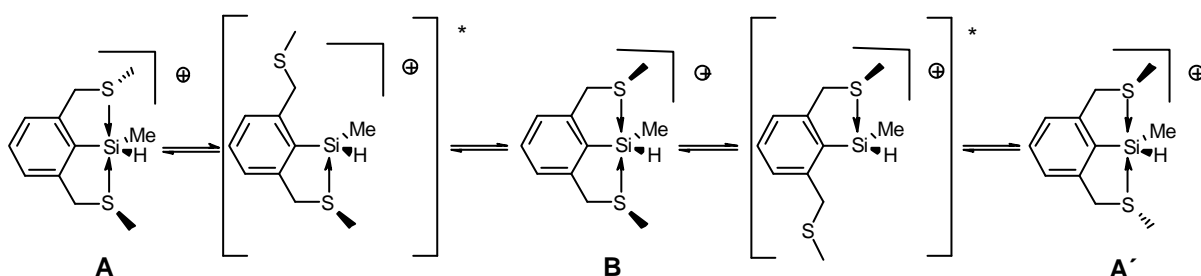


Abb. 2.33: Inversion am Schwefel über die Dissoziation der Schwefel-Silicium-Donorbindung.

Bei -60°C sind die 2D-EXSY-Spektren von **33** und **36** nicht mehr identisch. Während man im Spektrum von **33** bei dieser Temperatur zusätzlich zu den schon bei -80°C beobachteten Austauschsignalen auch Austauschsignale für die Signale bei $\delta = 2.05 \text{ ppm}$ und

$\delta = 2.10$ ppm beobachtet, ist das 2D-EXSY-Spektrum von **36** gegenüber dem Spektrum bei -80°C nur geringfügig verändert (Abb. 2.34).

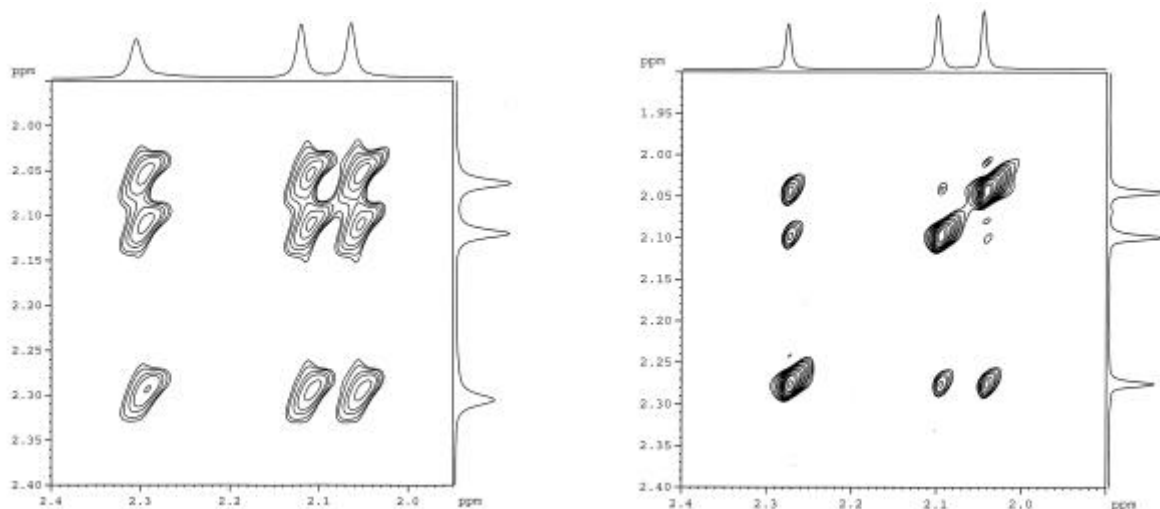


Abb. 2.34: 2D-EXSY-Spektren von **33** (links) und **36** (rechts) bei -60°C .

Die Anwesenheit der Austauschsignale bei $\delta = 2.05$ ppm und $\delta = 2.10$ ppm in Abhängigkeit von den verwendeten Anionen belegt, dass der Austausch dieser Methylgruppen nicht nur auf einen Austausch $\mathbf{A} \leftrightarrow \mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{A}'$ zurückzuführen sein kann. Bei -60°C wird in Lösungen von **33** vielmehr ein zweiter dynamischer Prozess mit einer direkten Überführung $\mathbf{A} \leftrightarrow \mathbf{A}'$ über eine gleichzeitige Inversion an beiden Schwefelatomen beobachtet, an dem das Triflat-Anion beteiligt sein muss.

Die Inversion an den Schwefelatomen kann unter Erhaltung der Koordination beider Schwefelatome an das Silicium erfolgen. Das Triflat-Anion könnte dabei zunächst an das Siliciumzentrum koordinieren, was zu einer Schwächung der Schwefel-Silicium-Wechselwirkungen führt und somit die Aktivierungsenergie für die doppelte Inversion am Schwefel herabsetzt (Abb. 2.35). Dass das Triflat-Ion durchaus nukleophil genug ist, um an ein donorstabilisiertes Silylkation zu koordinieren, hat Berlekamp gezeigt, und auch Corriu et al. erklären dynamische Phänomene in Tieftemperatur-NMR-Experimenten durch die Koordination des Anions an das Siliciumzentrum²⁴ unter Erhöhung der Koordinationszahl auf 6.

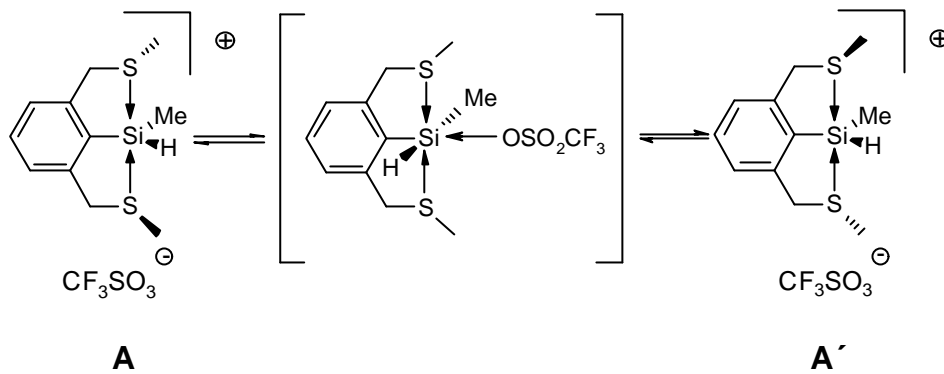


Abb. 2.35: Inversion an den Schwefeldonoren unter Beibehaltung der Koordination.

Denkbar ist weiterhin, dass die gleichzeitige Inversion der Schwefelatome durch die Dissoziation beider Schwefel-Silicium-Donorbindungen unter Rotation um die $-\text{CH}_2\text{-S}$ -Bindungsachsen der dann freien Donorseitenketten verläuft. Das Triflat-Anion würde dabei an das Silicium gebunden sein und so die Dissoziation der zweiten Donor-Silicium-Donorbindung ermöglichen (Abb. 2.36). Die Dissoziation zweier Schwefel-Silylkation – Donorbindungen erfordert nach ab-initio Berechnungen an Modellsystemen (s.o.) 246 KJ/mol²⁵. Die Dissoziationsenergie in einem neutralen Silyltriflat wäre erheblich kleiner. Es wird aber in Silyltriflaten, welche einen Liganden mit nur einer Schwefel-Donorseitenkette tragen, keine Dissoziation der Silicium-Schwefelbindung, wohl aber eine Inversion am Schwefel beobachtet²⁶. Daher erscheint ein Mechanismus mit einer gleichzeitigen Dissoziation beider Silicium-Donorbindungen unwahrscheinlich.

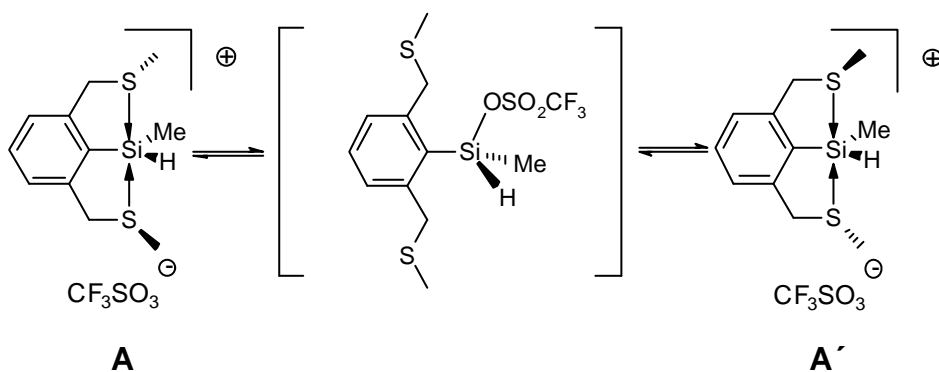


Abb. 2.36: Inversion an den Schwefeldonoren unter Dissoziation der koordinativen Bindungen.

Als dritte Möglichkeit kann man eine Mischform der beiden zuvor beschriebenen Mechanismen formulieren. Dabei würde das Triflat-Anion an das Siliciumzentrum binden und eine Silicium-Donorbindung dissoziieren, während gleichzeitig eine Inversion am noch koordinierten Schwefeldonor erfolgt (Abb. 2.37).

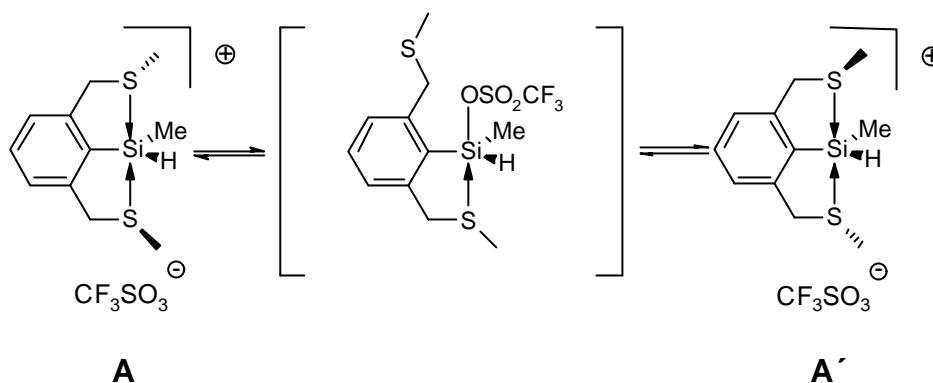


Abb. 2.37: Inversion an den Schwefeldonoren unter Dissoziation einer koordinativen Bindung.

Alle drei vorgestellten Mechanismen erklären außerdem die Überführung $A \leftrightarrow B \leftrightarrow A'$. Welcher dieser Mechanismen zur Inversion an beiden Schwefeldonoren führt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Es konnte aber gezeigt werden, dass der anionenabhängige Prozess bei tiefer Temperatur vernachlässigbar wird und so bei -80°C identische NMR-Spektren für **33** und **36** erhalten werden.

2.3 Fazit

Es konnten erstmals die Sauerstoff- und Schwefelanaloga der Corriu'schen Verbindungen synthetisiert werden. Die Silyltriflate **24**, **25**, **26**, **33**, **34** und **35** sind über die entsprechenden Chlorsilane durch Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat in guten Ausbeuten zugänglich (Abb. 2.38).

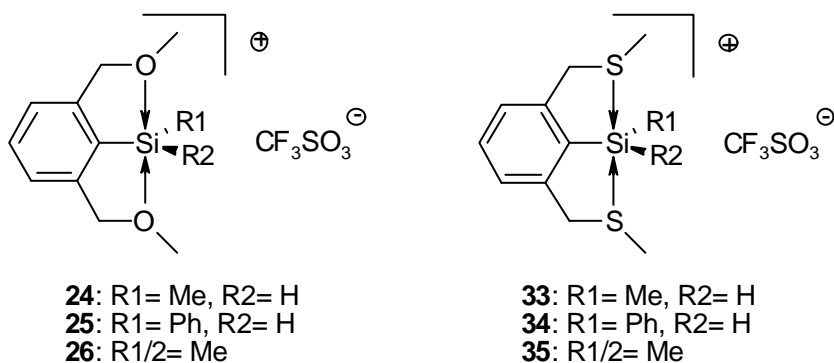
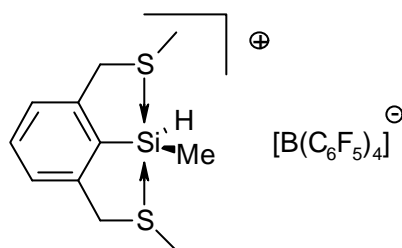


Abb. 2.38: Dargestellte Silyltriflate.

Weiterhin wurde erstmals durch Lithiumchlorid-Eliminierung aus dem entsprechenden Chlorsilan und durch Anionen-Austausch aus **33** das Silyl-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** (Abb. 2.39) dargestellt.



36

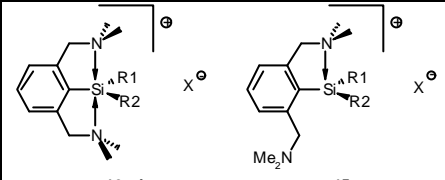
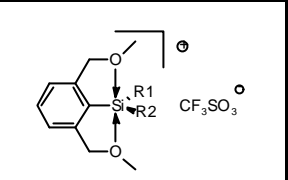
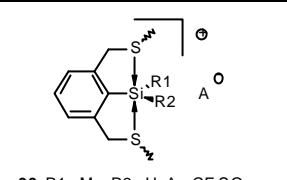
Abb. 2.39: Methyl-[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-terakis(pentafluorophenyl)borat **36**.

Von den Silyltriflaten **25**, **26**, **33**, **34** und **35** sowie von dem Silyl-tetrakis(pentafluorophenyl)borat **36** konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Festkörperstrukturen zeigen eine trigonal-bipyramidale Koordination des Siliciumzentrums in den dargestellten Verbindungen. Die Donoren besetzen dabei die axialen Positionen. Die Donor-Silicium-Abstände sind in allen Fällen gegenüber den entsprechenden kovalenten Bindungen deutlich aufgeweitet. Eine Koordination des Anions wird im Festkörper nicht beobachtet. In Lösung wird in den schwefelstabilisierten Silylkationen **33**, **34** und **35** bei Raumtemperatur eine Inversion an den Schwefelatomen beobachtet.

Im folgenden werden die Verbindungen **24-26** und **33-36** vergleichbaren Systemen mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoren gegenübergestellt. Zunächst werden die dargestellten Verbindungen mit den Silylkationen **13a-j** und **15** verglichen, welche den 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl-liganden **10** enthalten.

In **24-26** und **33-36** findet man unabhängig vom Substitutionsmuster eine trigonal-bipyramidale Koordination des Siliciumzentrums. In Silylkationen mit dem 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl-liganden **10** beobachtet man jedoch eine Abhängigkeit der Koordinationsgeometrie vom Substitutionsmuster am Silicium. Wird in **13a-j** noch eine trigonal-bipyramidale Koordination gefunden, so weist **15** im Gegensatz dazu eine dynamische Vierfachkoordination des Siliciumatoms auf. Das Vorhandensein einer Si-H-Funktion ist also in Silylkationen mit dem Liganden **10** die Voraussetzung für eine Fünffachkoordination des Siliciumatoms.

In Tabelle 2.6 sind ausgewählte spektroskopische Daten von **13a-j**²⁷, **15**²⁸ und **24-36** zusammengefasst.

	 <p>13a-j 13a-e: R1 = Ph, R2 = H, X = I, Cl, Br, BF₄, CF₃SO₃ 13f-j: R1 = Me, R2 = H, X = I, Cl, Br, BF₄, CF₃SO₃ 15: R1, R2 = Me, X = Cl, CF₃SO₃, BPh₄</p>	 <p>24: R1 = Me, R2 = H 25: R1 = Ph, R2 = H 26: R1/2 = Me</p>	 <p>33: R1= Me, R2= H, A= CF₃SO₃ 34: R1= Ph, R2= H, A= CF₃SO₃ 35: R1/2= Me, A= CF₃SO₃ 36: R1= Me, R2= H, A=[B(C₆F₅)₄]</p>
²⁹ Si δ [ppm]	<p>13a-e: -29.7 13f-j: -27.7 15: -4.1</p>	<p>24: -20.6 25: -29.1 26: 6.9</p>	<p>33: -33.1 34: -40.0 35: -6.5 36: -19.9</p>
¹ H, Si-H δ [ppm]	<p>13a-e: 5.15 13f-j: 4.55</p>	<p>24: 5.02 25: 5.35</p>	<p>33: 5.45 34: 6.13 36: 5.44</p>
IR Si-H, [cm ⁻¹]	<p>13a-e: 2215 13f-j: 2342</p>	<p>24: 2192 25: 2212</p>	<p>33: 2190 34: 2168 36: 2156</p>

Tab. 2.6: Vergleich von **24-36** mit **13a-j** und **15**.

Trotz des Unterschieds in der Koordinationssphäre der Verbindungen **26**, **35** und **15** werden in den ²⁹Si-NMR-Spektren ähnliche Verschiebungen erhalten. Auch die ²⁹Si-NMR-Resonanzen von **13a-j**, **24** und **25** sowie von **33**, **34** und **36** werden in einem ähnlichen Bereich gefunden. Es zeigt sich weiterhin, dass die ²⁹Si-NMR-Signale von **15**, **26** und **35**, in denen kein Wasserstoff am Siliciumatom gebunden ist, bei deutlich tieferem Feld gefunden werden als die Signale von **13a-j**, **24**, **25**, **33**, **34** und **36**. Es kann also kein direkter Einfluss der Donoren auf die Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum beobachtet werden. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Signale der strukturanalogen Verbindungen **13a-e**, **25** und **34** zeigt für die Signale der Si-H-Funktion eine zunehmende Entschirmung beim Übergang vom stickstoffstabilisierten **13** über das sauerstoffstabilisierte **25** zum schwefelstabilisierten **34**. Die gleiche Tendenz ist beim Vergleich von **13f-j**, **24** und **33** erkennen. Die Art der Donoren bestimmt also die Lage der ¹H-NMR-Signale der Si-H-Funktion. So ist die Verschiebung der Si-H-Signale eine Sonde für die Bestimmung der Stärke der Donor-Silicium-Wechselwirkung. Eine starke Entschirmung der Si-H-Signale wird für den Fall erwartet, dass die positive Ladung weitgehend am Silicium lokalisiert ist. Dies wird in **33** und **34** gefunden und zeigt eine schwache Donor-Silicium-Wechselwirkung an. Bei einer weitgehenden Lokalisierung der positiven Ladung an den Donoren und somit einer starken Donor-Silicium-Wechselwirkung wird eine wesentlich schwächere Entschirmung erwartet. Dies beobachtet

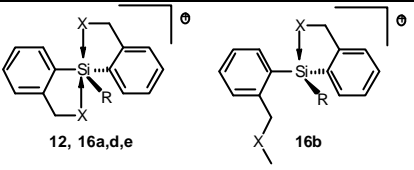
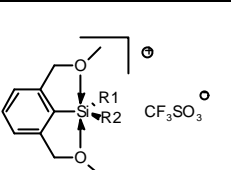
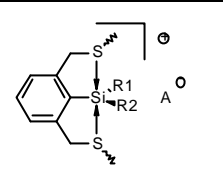
man in **13a-j**. Also nimmt die Stärke der Donor-Silicium-Wechselwirkung von **13a-j** über **24** und **25** nach **33** und **34** ab.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den stickstoffstabilisierten und den schwefelstabilisierten Silylkationen ist, dass **33** und **36** im $^1\text{H-NMR}$ - und im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum unterschieden werden können, während man für die vergleichbaren Salze **13f-j** trotz unterschiedlicher Anionen identische Spektren beobachtet. Bedingt durch die schwächere Donor-Silicium-Wechselwirkung sind **33** und **36** stärkere Elektrophile als **13a-j**. Dies führt in **33** in Lösung zu einer Wechselwirkung des Triflat-Ions mit dem Siliciumzentrum, während in **36** eine Wechselwirkung des Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Ions mit dem Siliciumatom ausgeschlossen werden kann. Dies führt zu unterscheidbaren NMR-Spektren der beiden Verbindungen.

In Tabelle 2.7 erfolgt eine vergleichende Betrachtung der von Belzner und Berlekamp dargestellten Silyltriflate **12** bzw. **16a**, **16b**, **16d** und **16e** mit Liganden mit nur einer Donorseitenkette und den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Salzen. In **16a-d** zeigt sich eine Abhängigkeit der Koordinationsgeometrie von der Art der Donoren. In **12**, **16a** und **16e** beobachtet man eine Fünffachkoordination des Siliciumatoms, während das schwefelstabilisierte **16b** bei Raumtemperatur in Lösung dynamisch vierfach koordiniert vorliegt.

Von **16a** und **16d** konnten die Festkörperstrukturen bestimmt werden. Die Siliciumatome sind trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Sauerstoffdonoren die axialen Positionen besetzen. Ein Vergleich der Strukturdaten von **16a** und **16d** mit **24** und **25** zeigt, dass die Si-O-Abstände in **16a** (192 pm) kürzer sind als in **25** oder **26** (195-198 pm). Die Geometrie des Liganden erlaubt also einen kürzeren Si-O-Kontakt. In **16d** (196-197 pm) finden sich dagegen zu **25** und **26** vergleichbare Abstände. Der sterische Anspruch der am Silicium gebundene Methylgruppe verhindert in **16d** offensichtlich einen kürzeren Si-O-Abstand. Aus der Geometrie der Liganden ergeben sich auch Unterschiede in den O-Si-O-Winkeln. So ist in **16a** und **16d** mit 178.6° bzw. 174.3° eine nahezu lineare Anordnung der Atome zu finden, während diese in **25** (161.9°) und **26** (163.0°) deutlich von der Linearität abweicht.

Einige spektroskopische Daten von **12**²⁹, **16a,b,d,e**³⁰ und **24-36** sind in Tabelle 2.7 dargestellt.

	 <p>12, 16a,d,e</p> <p>16b</p> <p>12: R = H, X = NMe₂ 16a: R = H, X = OMe 16b: R = H, X = SMe 16d: R = Me, X = OMe 16e: R = Me, X = SMe</p>	 <p>24: R1 = Me, R2 = H 25: R1 = Ph, R2 = H 26: R1/2 = Me</p>	 <p>33: R1 = Me, R2 = H, A = CF₃SO₃ 34: R1 = Ph, R2 = H, A = CF₃SO₃ 35: R1/2 = Me, A = CF₃SO₃ 36: R1 = Me, R2 = H, A = [B(C₆F₅)₄]</p>
²⁹ Si, δ[ppm]	12: -51.6 16a: -47.2 16b: -47.9 16d: -25.0 16e: 2.5	24: -20.6 25: -29.1 26: 6.9	33: -33.1 34: -40.0 35: -6.5 36: -19.9
¹ H, Si-H δ[ppm]	12: 4.60 16a: 5.18 16b: 6.10	24: 5.02 25: 5.35	33: 5.45 34: 6.13 35: 5.44

Tab. 2.7: Spektroskopische Daten von **12**, **16a,b,d,e** und **24-36**.

Für **12**, **16a** und **16b** werden stark abgeschirmte Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum beobachtet, während für **16d** eine zu **24**, **25** und **33** vergleichbare ²⁹Si-NMR-Verschiebung erhalten wird. Die Ligandengeometrie bedingt in **12**, **16a** und **16b** auch in Lösung eine stärkere Annäherung der Donoren an das Siliciumzentrum und damit eine stärkere Abschirmung des ²⁹Si-NMR-Signals verglichen mit **25** und **34**. Die anderen NMR-Daten von **16a,b,d,e** und **22-34** zeigen große Übereinstimmungen. Eine Entschirmung wird auch hier für die Salze gefunden, in denen kein Wasserstoff am Silicium gebunden ist. Weiterhin wird in der Reihe **12**<**16a**<**16b** wie in **13a-j**<**25**<**34** eine Zunahme der Entschirmung der Si-H-Signale beobachtet. So zeigt sich auch in den von Belzner und Berlekamp dargestellten Verbindungen die Zunahme der Stärke der Donor-Silicium-Wechselwirkung vom Schwefel über Sauerstoff nach Stickstoff.

2.4 Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt, die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. 2,6-Bis(brommethyl)brombenzol und 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol wurden nach [18] dargestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteil, $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS. Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm. Massenspektren VG Autospec (EI+, 70 eV, 200 μA Emission), es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Infrarot-Spektren: Bruker Vector 22 FTIR, es sind nur die Lagen der Si-H-Banden angegeben. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Darstellung von 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol 29

Eine Lösung von 20.3 g (58.3 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)brombenzol in 100 mL THF wird bei 0°C langsam zu einer Suspension von 10.2 g (145 mmol) Natriumthiomethanolat in 50 mL THF getropft. Die Suspension wird über Nacht gerührt und dann mit 400 mL Wasser versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird dreimal mit 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 13.1 g (47.2 mmol, 81 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.67 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.58 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 6.82 (t, $^3\text{J}=7.0$ Hz, 1H, Ph), 6.90 (d, $^3\text{J}=7.0$ Hz, 2H, Ph).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ 14.9 ($-\text{CH}_3$), 39.4 ($-\text{CH}_2-$), 126.7, 127.3, 129.4, 139.1.

MS (EI): 278 (92) M^+ , 276 (86) M^+ , 231 (96) M^+-SCH_3 , 229 (93) M^+-SCH_3 , 197 (87) M^+-Br , 185 (97), 183 (100), 149 (55), 135 (63), 103 (71), 77 (62).

IR (KBr, cm^{-1}): 2964, 2907, 1454, 1472, 1236, 1154, 1022, 976, 954, 800, 737, 551.

CH: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrS}_2$ (277.25), Ber.: 43.32 %C, 4.73 %H

Gef.: 43.36 %C, 4.71 %H.

Darstellung der Chlorsilane 21-23

Ein Äquivalent einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan) wird bei 0°C langsam zu einer Lösung von 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol in 50 mL *n*-Hexan getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 Stunden gerührt. Die erhaltene Suspension wird dann zu einer Lösung von einem Äquivalent Dichlorsilan in 30 mL Hexan getropft. Man rührt

über Nacht und filtriert die unlöslichen Feststoffe ab. Von der erhaltenen Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält gelbe Öle.

Methyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan 21:

10.0 g (40.0 mmol) 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol und 4,6 g (40.0 mmol) Methyl-dichlorsilan ergeben 5.3 g (21 mmol, 53 %) **21**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.96 (d, $^3\text{J}=4$ Hz, 3H, Si-CH₃), 3.00 (s, 6H, -CH₃), 4.28-4.41 (AB System, $^2\text{J}=11$ Hz, 4H, -CH₂-), 5.37 (q, $^3\text{J}=4$ Hz, 1H, Si-H), 7.20-7.33 (m, 3H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 5.0 (Si-CH₃), 30.9 (-CH₃), 57.6 (-CH₂-), 128.2, 129.3, 143.6, 144.5 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ -10.5 (dq, $^1\text{J}=257$ Hz, $^2\text{J}=8$ Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2163

MS (EI): 209 (34) M⁺-Cl, 193 (60) [M⁺-H]-CH₃Cl, 179 (47), 163 (100), 149 (64), 105 (59).

Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan 22:

5.2 g (21.0 mmol) 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol und 3.7 g (21.0 mmol) Phenyl-dichlorsilan ergeben 4.51 g (14.7 mmol, 70 %) **22**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 2.81 (s, 6H, -CH₃), 4.33-4.44 (AB System, $^2\text{J}=12$ Hz, 4H, -CH₂-), 5.79 (s, 1H, Si-H), 7.13-7.19 (m, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 57.2 (-CH₃), 74.5 (-CH₂-), 120.5, 123.1, 127.1, 127.6, 129.8, 130.4, 134.0, 134.4 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ -19.9 (d, $^1\text{J}=250$ Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2162 (Si-H)

MS (EI): 271 (7) M⁺-Cl, 255 (16) [M⁺-H]-CH₃Cl, 224 (92), 195 (42), 178 (100), 148 (34).

Dimethyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan 23:

3.1 g (12.7 mmol) 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol und 1.6 g (12.7 mmol) Dimethyl-dichlorsilan ergeben 0.6 g (2.2 mmol, 17%) **23**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.26 (s, 6H, Si-CH₃), 3.29 (s, 6H, -CH₃), 4.36 (s, 4H, -CH₂-), 6.95-7.23 (m, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.5 (Si-CH₃), 57.8 (O-CH₃), 73.3 (-CH₂-), 125.3, 128.5, 135.6, 150.8 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 26.1

Darstellung der Chlorsilane 30-32

Ein Äquivalent einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan wird bei -55°C langsam zu einer Lösung von 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol in 50 mL n-Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 0°C erwärmt und dann zu einer Lösung von einem Äquivalent Dichlorsilan in 30 mL Hexan getropft. Man lässt über Nacht rühren und filtriert den unlöslichen Feststoff ab. Von der erhaltenen gelben Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält gelbe Öle.

Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan 30

3.4 g (12.4 mmol) 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol und 1.4 g (12.4 mmol) Methylchlorsilan ergeben 3.2 g (11.5 mmol, 93 %) **30**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.92 (d, $^3\text{J}=3.2$ Hz, 3H, Si-CH₃), 1.98 (s, 6H, -CH₃), 3.82-4.00 (AB System, $^2\text{J}=14$ Hz, 4H, -CH₂-), 5.58 (q, $^3\text{J}=3.2$ Hz, 1H, Si-H), 7.18-7.30 (m, 3H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 2.9 (Si-CH₃), 14.9 (-CH₃), 38.9 (-CH₂-), 127.4, 129.2, 130.2, 145.3 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ -7.4 (dq, $^1\text{J}=240$ Hz, $^2\text{J}=8$ Hz).

IR (KBr, cm^{-1}): 2199 (Si-H)

MS (EI): 276 (30) M⁺-H, 231 (32), 229 (32), 198 (100), 185 (36), 183 (36), 151 (92).

Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan 31

7.1 g (25.6 mmol) 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol und 4.5 g (25.6 mmol) Phenylchlorsilan ergeben 8.0 g (23.6 mmol, 92 %) **31**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.85 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.66-3.98 (AB System, $^2\text{J}=14$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 6.10 (s, 1H, Si-H), 7.34-7.46 (m, 8H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 14.8 ($-\text{CH}_3$), 38.8 ($-\text{CH}_2-$), 127.2, 128.0, 128.5, 130.0, 130.4, 130.7, 134.2, 145.9 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ -17.3 (d, $^1\text{J}=245$ Hz).

IR (KBr, cm^{-1}): 2195 (Si-H)

MS (EI): 337 (1) M-H, 287 (57) $[\text{M}^+-\text{H}]-\text{OCH}_3$, 239 (38), 198 (47), 179 (37), 151 (42), 105 (100).

Dimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **32**

3.1 g (11.1 mmol) 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol und 1.6 g (12.8 mmol) Dimethyldichlorsilan ergeben 0.9 g (3.0 mmol, 30 %) **32**.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.14 (s, 6H, Si- CH_3), 2.06 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.73 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 7.25 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Phenyl), 7.32 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Phenyl).

$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.0 (Si- CH_3), 14.9 ($-\text{CH}_3$), 38.2 ($-\text{CH}_2-$), 127.5, 128.5, 129.3, 138.5 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 25.6

Darstellung der Triflate **24-26** und **33-35**

Bei 0°C wird zu einer Lösung des Chlorsilans in 50 mL Hexan langsam ein 10-prozentiger Überschuss an Trimethylsilyltriflat getropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über Nacht gerührt. Der ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Anschließendes Trocknen im Vakuum ergibt die Silyltriflate als farblose Pulver, welche aus gesättigten Dichlormethanolösungen durch Überschichten mit Hexan kristallisiert werden können.

Methyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **24**

5.3 g (21.0 mmol) Methyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan **21** und 5.1 g (23.1 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 1,85 g (5 mmol, 24%) **24**.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.64 (d, ³J=2 Hz, 3H, Si-CH₃), 4.06 (s, 6H, -CH₃), 5.02 (1H, Si-H), 5.19-5.37 (AB System, ²J=12 Hz), 7.31 (d, ³J=8 Hz, 2H, Ph), 7.62 (t, ³J=8 Hz, 1H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ -2.6 (Si-CH₃), 59.9 (-CH₃), 78.0 (-CH₂-), 121.9 (q, ¹J=321Hz, -CF₃), 122.7, 132.3, 133.6, 141.3 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -20.6 (dq, ¹J=276Hz, ²J=7 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2192 (Si-H)

Leitfähigkeit (0.1 M Lösung): 1.25 mS cm⁻¹

CH: C₁₂H₁₇F₃O₅SSi (358.42), Ber.: 40.21%C, 4.78%H

Gef.: 42.30%C, 4.49%H

Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25**

4.5 g (14.7 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan **22** und 3.6 g (16.2 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 4.8 g (11.3 mmol, 77%) **25**.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 3.73 (s, 6H, -CH₃), 5.14-5.30 (AB System, ²J=13 Hz, 4H, -CH₂-), 5.35 (s, 1H, Si-H), 7.32-7.60 (m, 8H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 60.1 (-CH₃), 77.3 (-CH₂-), 117.5, 120.5 (q, ¹J=320 Hz, -CF₃), 122.3, 128.5, 129.1, 131.9, 132.6, 133.3, 141.5 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -29.1 (d, ¹J=280 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2212 (Si-H)

Leitfähigkeit (0.1 M Lösung): 1.86 mS cm⁻¹

CH: C₁₇H₁₉F₃O₅SSi (420.48), Ber.: 48.56%C, 4.55%H

Gef.: 48.41%C, 4.78%H

Dimethyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **26**

0.6 g (2.2 mmol) Dimethyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]chlorsilan **23** und 0.5 g (2.2 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 0.1 g (0.3 mmol, 14%) **26**.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.63 (s, 6H, Si-CH₃), 3.99 (s, 6H, -CH₃), 5.22 (s, 4H, -CH₂-), 7.21-7.59 (m, 3H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 0.2 (Si-CH₃), 59.9 (-CH₃), 77.5 (-CH₂-), 122.2, 128.6, 132.1, 140.9 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ 6.9

Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat 33

1.4 g (4.4 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **30** und 1.1 g (4.8 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 1.0 g (2.6 mmol, 58%) **33**.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 1.02 (d, ³J=3 Hz, 3H, Si-CH₃), 2.24 (s, 6H, -CH₃), 4.29 (s, 4H, -CH₂-), 5.45 (q, ³J=3 Hz, 1H, Si-H), 7.40 (d, ³J=8 Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, ³J=8 Hz, 1H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ -0.1 (Si-CH₃), 18.2 (-CH₃), 41.2 (-CH₂-), 123.4 (q, ¹J=320 Hz, -CF₃), 126.5, 128.3, 133.7, 143.7 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -33.1.

¹H NMR (-80°C) (CD₂Cl₂): δ 0.95, 1.00 (s, 3H, Si-CH₃), 2.07, 2.12, 2.31 (s, -CH₃), 4.11-4.36 (m, -CH₂-), 5.28, 5.41 (s, 1H, Si-H), 7.37 (d, ³J=7 Hz, 2H, Ph), 7.53 (m, 1H, Ph).

²⁹Si NMR (-80°C) (CD₂Cl₂): δ -27.9 (dq, ¹J=280 Hz, ²J=8 Hz), -40.9 (dq, ¹J=277 Hz, ²J=8 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2190 (Si-H).

Leitfähigkeit (0.1 M Lösung): 1.62 mS cm⁻¹

CH: C₁₂H₁₇F₃O₃S₃Si (390.54), Ber.: 36.91%C, 4.39%H

Gef.: 36.90%C, 4.36%H

Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat 34

2.2 g (6.5 mmol) Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **31** und 1.6 g (7.2 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 1.5 g (3.4 mmol, 52%) **34**.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 2.02 (6H, -CH₃), 4.32 (AB-System, breit, 4H, -CH₂-), 6.13 (s, 1H, Si-H), 7.39-7.58 (m, 8H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 18.1 (-CH₃), 40.2 (-CH₂-), 120.3 (q, ¹J=320 Hz, -CF₃), 121.6, 128.5, 129.4, 131.8, 132.5, 133.1, 134.0, 144.2 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -40.0.

IR (KBr, cm⁻¹): 2168 (Si-H).

Leitfähigkeit (0.1 M Lösung): 1.48 mS cm⁻¹

CH: C₁₇H₁₉F₃O₃S₃Si (452.62), Ber.: 45.11%C, 4.23%H

Gef.: 44.84%C, 4.26%H

Dimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat 35

0.9 g (3.3 mmol) Dimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **32** und 2.9 g (13.0 mmol) Trimethylsilyltriflat ergeben 0.1 g (0.3 mmol, 10%) **35** als hellbraunen Feststoff.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.95 (s, 6H, Si-CH₃), 2.09 (s, 6H, -CH₃), 4.19 (s, 6H, -CH₂-), 7.35-7.50 (m, 3H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 0.8 (Si-CH₃), 16.7 (-CH₃), 40.5 (-CH₂-), 120.3 (q, ¹J=320 Hz, -CF₃), 129.6, 133.3, 140.9, 144.1 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -6.5.

Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltetrakis(pentafluorphenyl)borat 36

0.9 g (3.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **30** und 2.3 g (3.3 mmol) Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat werden in 40 mL Dichlormethan gelöst. Man rührt über Nacht und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Die erhaltene Lösung wird in 100 mL Hexan getropft. Von der erhaltenen Suspension wird der Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.73 g (1.9 mmol, 58 %) **36** als farblosen Feststoff.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 1.02 (d, ³J=3 Hz, 3H, Si-CH₃), 2.22 (s, 6H, -CH₃), 4.14-4.27 (AB-System breit, 4H, -CH₂-), 5.44 (q, ³J=3 Hz, 1H, Si-H), 7.38 (d, ³J=8 Hz, 2H, meta-Ph), 7.57 (t, ³J=8 Hz, 1H, para-Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 0.9 (Si-CH₃), 18.3 (-CH₃), 41.4 (-CH₂-), 124.5 (B-C), 126.0, 128.6, 134.2, 136.6 (d, ¹J=243 Hz, C-F), 138.6 (d, ¹J=243 Hz, C-F), 143.4, 148.5 (d, ¹J=241 Hz, C-F).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -19.9 (d, ¹J=280 Hz).

¹¹B NMR (CD₂Cl₂): δ -17.3.

¹H NMR (-80°C) (CD₂Cl₂): δ 0.95, 1.00 (s, 3H, Si-CH₃), 2.07, 2.12, 2.31 (s, -CH₃), 4.11-4.36 (m, -CH₂-), 5.28, 5.41 (s, 1H, Si-H), 7.37 (d, ³J=7 Hz, 2H, Ph), 7.53 (m, 1H, Ph).

²⁹Si NMR (-80°C) (CD₂Cl₂): δ -27.9 (dq, ¹J=280 Hz, ²J=8 Hz), -40.9 (dq, ¹J=277 Hz, ²J=8 Hz).

IR (KBr, cm⁻¹): 2156 (Si-H).

Leitfähigkeit (0.1 M Lösung): 1.37 mS cm⁻¹

CH: C₃₅H₁₇BF₂₀S₂Si (920.51), Ber.: 45.67%C, 1.86%H

Gef.: 45.78%C, 2.10%H

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **30 mit Trifluormethansulfonsäure**

Zu einer Lösung von 1.2 g (4.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]chlorsilan **30** 20 mL Hexan werden 0.6 g (4.3 mmol) Trifluormethansulfonsäure getropft. Man beobachtet eine Gasentwicklung. Man rührt eine Stunde und gibt dann 10 mL Diethylether zu der Reaktionsmischung. Man rührt weitere 4 Stunden und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält 1.3 g (3.3 mmol, 77%) **33** als farblosen Feststoff.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **33** überein.

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33 mit Lithium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat**

Man löst 0.4 g (1.0 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** und 0.7 g (1.0 mmol) Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat in 20 mL Dichlormethan. Nach 4 Stunden wird der Rührer entfernt und man lässt den ausgefallenen Feststoff über Nacht absitzen. Die klare überstehende Lösung wird abdekantiert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält 0.6 g (0.6 mmol, 63 %) **36** als farblosen Feststoff.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **36** überein.

2.5 Literatur und Anmerkungen

- ¹ J.Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034.
- ² a) K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739. b) A.R. Bassindale, T. Stout, *Tetrah. Lett.* **1985**, *26*, 3403. c) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697.
- ³ P. Jutzi, E.A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1636.
- ⁴ H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667.
- ⁵ D. Schär, J. Belzner, *Organosilicon Chemistry*, Hrsg.: N. Auner, J. Weis, VCH Weinheim, **1997**, Vol. III, 429.
- ⁶ C. Chiut, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372.
- ⁷ M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1996**, *15*, 4326.
- ⁸ siehe 13; V.A. Benin, J.C. Martin, M.R. Willcott, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2133.
- ⁹ U.H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammeler, W.W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 2071.
- ¹⁰ I. Kalikhman, S. Krivonos, L. Lameyer, D. Stalke, D. Kost, *Organometallics* **2000**, *20*, 1053.
- ¹¹ Y. Hatanaka, A.C.S. Reddy, S. Onozawa, M. Goto, M. Tanaka, *International Conference on Organometallic Chemistry Book of Abstracts*, **2002**, O66, 111.
- ¹² P.R. Markies, R.M. Altink, A. Villena, O.S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 289.
- ¹³ U. Herzog, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 379.
- ¹⁴ Für Methylphenylchlorsilan und Dimethylphenylchlorsilan konnte keine Referenz gefunden werden, aber auf Grund der beobachteten Reaktivität wird auch für **20** und **21** eine Sauerstoff-Silicium-Wechselwirkung angenommen.
- ¹⁵ R.J.P. Corriu, C. Guerin, B. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 2297.
- ¹⁶ J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *9*, 1715-1720.
- ¹⁷ J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *9*, 1715-1720.
- ¹⁸ F. Carre, M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 175.
- ¹⁹ TURBOMOLE, Version 5, BP86-Level. Für die Durchführung der Rechnung möchte ich Dr. I. Krossing, Universität Karlsruhe AK Schnöckel, sehr herzlich danken.
- ²⁰ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, New York **1992**, 314.
- ²¹ D.A. Dixon, D.S. Marynick, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2860; E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, *J.C.S. Dalton* **1979**, 1994.
- ²² U.H. Berlekamp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- ²³ D.A. Dixon, D.S. Marynick, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2860; E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, *J.C.S. Dalton* **1979**, 1994.

- ²⁴ A. Mix, U.H. Berlekamp, H.-G. Stammler, B. Neumann, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 177; F. Carre, M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 175.
- ²⁵ U.H. Berlekamp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- ²⁶ U.H. Berlekamp, A.Mix, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- ²⁷ M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1996**, *15*, 4326.
- ²⁸ C. Chiut, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372.
- ²⁹ J. Belzner, D. Schär, B.O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- ³⁰ U.H. Berlekamp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.

3. Reaktivität von donorstabilisierten Organosilicium-Kationen

Die Reaktivität von Organosilicium-Kationen ist wenig untersucht. Der Schwerpunkt der Forschung lag bisher auf der Darstellung und der strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen, um die theoretischen Vorhersagen zu den spektroskopischen Eigenschaften und den Bindungsverhältnissen zu überprüfen. Da nun verschiedenste Methoden zur Darstellung sowohl donorstabilisierter als auch freier Silylkationen erprobt sind, ist es möglich, an den so erhaltenen Verbindungen auch Reaktivitätsstudien durchzuführen. Dabei ist vor allem die Umsetzung mit Nucleophilen von Interesse. Da es sich bei Silylkationen um Lewis-Säuren handelt, sind Anwendungen wie zum Beispiel die kationische Polymerisation und die Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen denkbar.

3.1 Kenntnisstand

Die ersten gezielten Untersuchungen zur Reaktivität von Silylkationen wurden von Boudjouik et al. durchgeführt¹. Dabei wurde ein Silylnitrilium-Ion **37** mit Nucleophilen umgesetzt (Abb. 3.1). Es wird eine Addition von Fluorid, Wasser und Methanol unter Bildung neutraler Silane beobachtet.

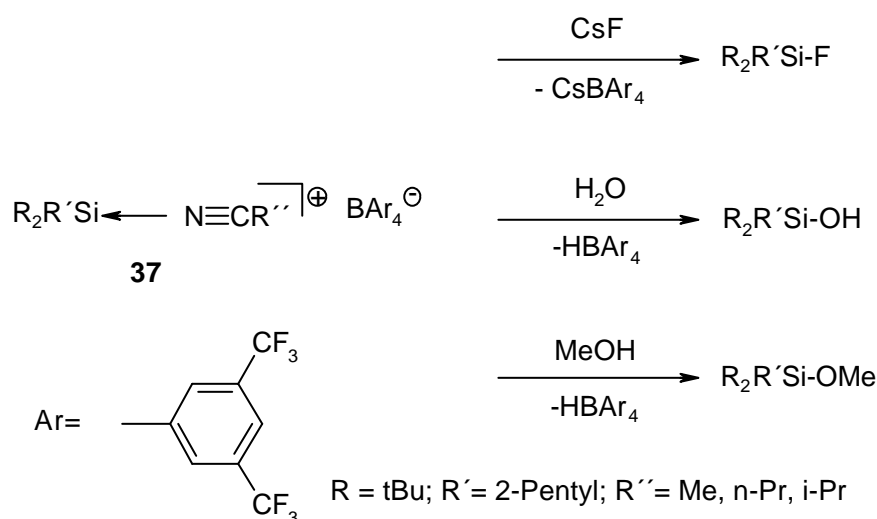


Abb. 3.1: Umsetzungen eines Silylnitrilium-Ions mit Nucleophilen.

Erst vor wenigen Jahren sind weitere Reaktivitätsstudien unternommen worden, die vor allem der Anwendung von Silylkationen als Initiatoren in der kationischen Polymerisation und als Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen zum Ziel hatten.

Jorgensen und Helmchen konnten erfolgreich ein chirales Binaphthylmethylsilyl-Kation **38** als Katalysator für Diels-Alder-Reaktionen einsetzen (Abb. 3.2)². Der Katalysator wurde dabei in Acetonitril aus dem entsprechenden Silan durch Umsetzung mit Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat in situ dargestellt. In ihm liegt das Silylkation vermutlich stabilisiert durch zwei Solvensmoleküle vor. Die katalytische Wirkung von **38** beruht auf der Verstärkung des Elektronenmangels im Dienophil **39** durch Koordination des Acryloyl-Sauerstoffs an das Siliciumzentrum. Dies gelingt so effizient, dass die Diels-Alder-Reaktion auch bei -40°C schon nach einer Stunde abgeschlossen ist.

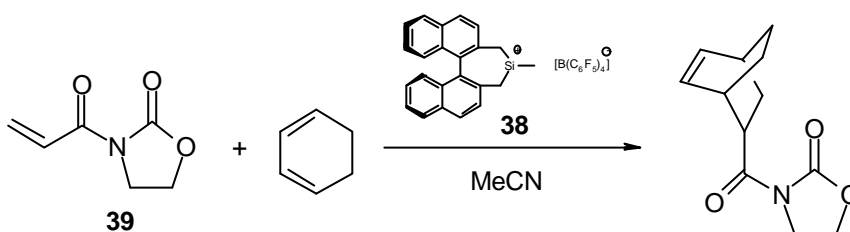


Abb. 3.2: Lewis-Säure-katalysierte Diels-Alder-Reaktion nach Jorgensen und Helmchen.

Des weiteren gelang es Auner et al. in Zusammenarbeit mit Dow Corning, das durch π -Koordination stabilisierte Silylkation **8**⁺ (Abb. 2.4) als Initiator für die kationische Polymerisation von acyclischen Alkenen einzusetzen. Welche Alkene mit diesem Kation polymerisiert werden können, wird aus der Patentschrift allerdings nicht deutlich.

U.H. Berlekamp hat an den von ihm dargestellten sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen (**16**) Untersuchungen zur Reaktivität durchgeführt³. Dabei wurden die Verbindungen mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt. Bei der Umsetzung mit Acetonitril zeigt sich, dass mit den sauerstoffstabilisierten Silylkationen **16a,d** keine Umsetzung erfolgt, während bei den schwefelstabilisierten Silylkationen **16b,e** einer der Donoren durch Acetonitril verdrängt wird. Bei der Umsetzung mit Pyridin beobachtet man im Fall der schwefelstabilisierten Silylkationen wiederum die Verdrängung eines Donors, für die sauerstoffstabilisierten Silylkationen wird allerdings die Übertragung einer Methylgruppe von einer Sauerstoffdonorseitenkette auf das Pyridin beobachtet. Somit besitzen die Sauerstoffdonoratome Oxoniumcharakter, welcher in dieser Reaktion zur Bildung von cyclischen Silylethern führt (Abb. 3.3).

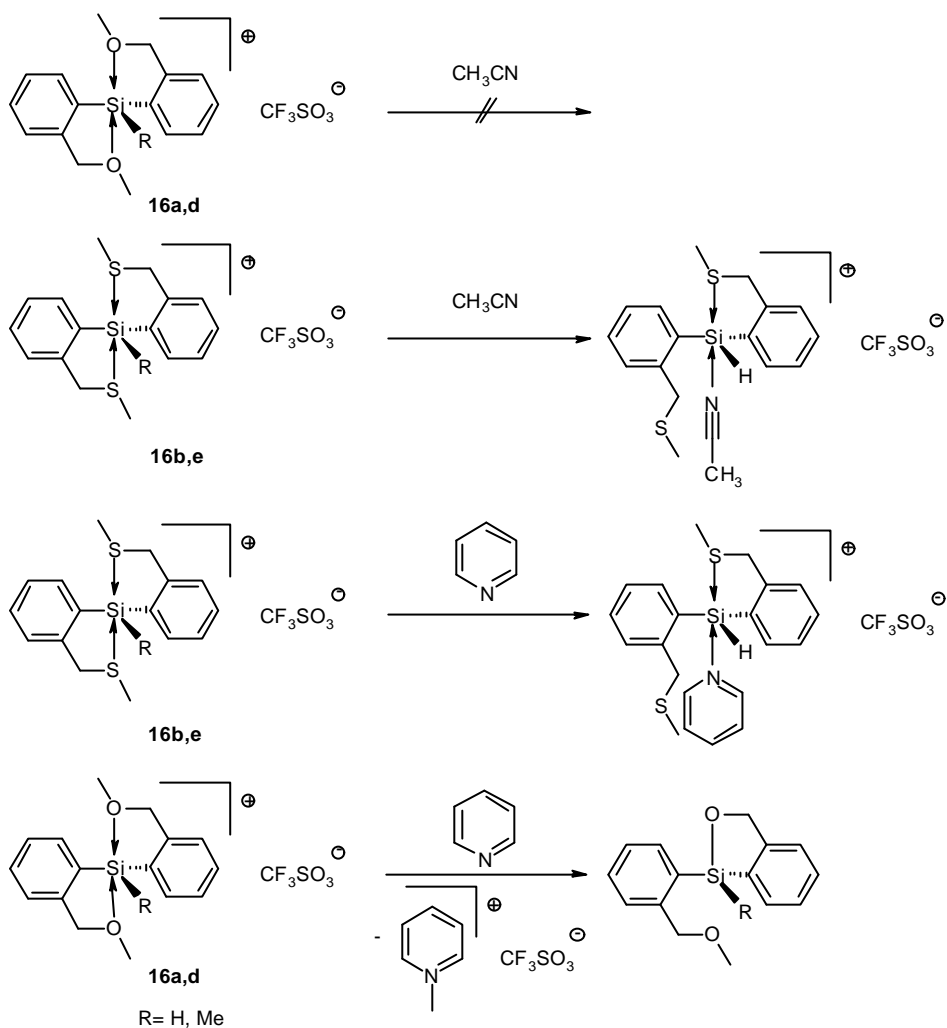


Abb. 3.3: Umsetzung von sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen mit Nucleophilen.

Bei allen von Berlekamp vorgestellten Verbindungen (**16a-f**) wird bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumchlorid die Addition der Methylgruppe an das Silicium beobachtet (Abb. 3.4).

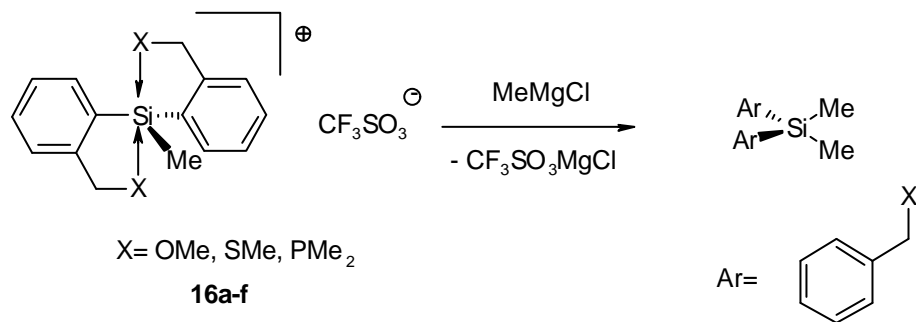


Abb. 3.4: Umsetzung von donorstabilisierten Silylkationen mit einem Grignardreagenz.

Die Hydrolyse der sauerstoff- oder schwefelstabilisierten Silylkationen (**16d,e**), welche keine Si-H-Funktion tragen, führt zur Bildung von Disiloxanen (Abb. 3.5).

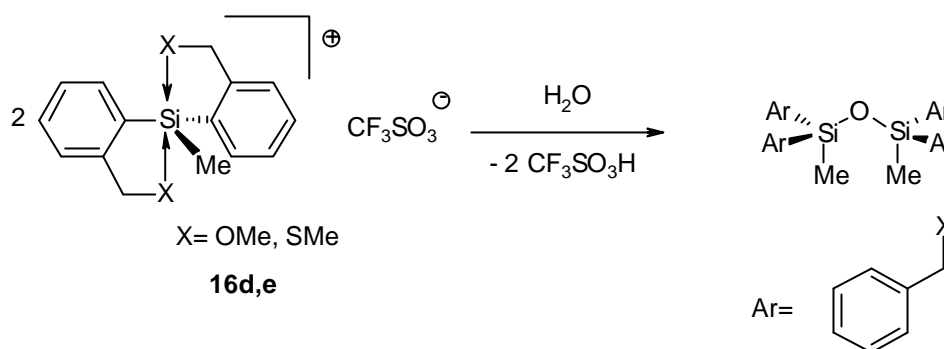


Abb. 3.5: Hydrolyse von sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen.

Für die von Corriu et al. dargestellten Verbindungen ist die Hydrolyse in nicht getrockneten Lösungsmitteln bekannt. Das Salz **15**, in dem keine Si-H-Funktion vorhanden ist, reagiert mit Wasser zum Hydroxysilan **40**⁴. Das dabei freiwerdende Proton wird von einer Stickstoffseitenkette abgefangen (Abb. 3.6). Das Produkt konnte lediglich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es sind keine NMR-Daten der Verbindung bekannt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die von Corriu dargestellten Salze, welche keine Si-H-Funktion aufweisen, inert gegenüber Alkoholen sind. Sie sind in Alkoholen löslich und können in diesen NMR-spektroskopisch untersucht werden⁵.

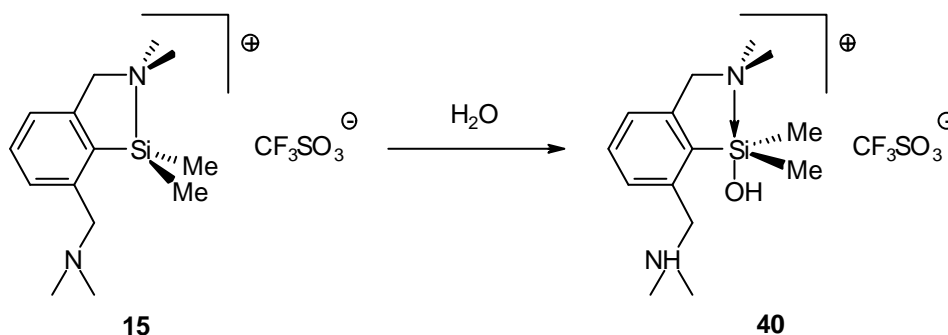


Abb. 3.6: Hydrolyse von stickstoffstabilisierten Silylammonium-Ionen nach Corriu.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war der Vergleich der Reaktivität der dargestellten Verbindungen und der Corriu'schen Verbindungen, um so die

Auswirkungen der unterschiedlich ausgeprägten Donor-Silicium-Wechselwirkungen zu studieren. Dazu sind zunächst stickstoff-, sauerstoff- und schwefelstabilisierte Silylkationen mit Nucleophilen unterschiedlicher Stärke umgesetzt worden.

Des Weiteren wurde **33** mit Ketonen umgesetzt, um zu untersuchen, ob eine Addition unter Bildung eines Carbokations nachgewiesen werden kann. Eine derartige Reaktion dient der Darstellung von Initiatoren für die kationische Polymerisation. Weiterhin sind Versuche zur kationischen Polymerisation von Alkenen und zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt worden. Schließlich wurde noch versucht, durch Deprotonierung des sauerstoffstabilisierten Silylkations in **25** mit starken, nichtnucleophilen Basen Silylene zu erhalten.

3.2.1 Umsetzungen mit Nucleophilen

Umsetzung mit Grignardreagenzien

Bei der Umsetzung von Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41**⁶, Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** und Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **34** mit Methylmagnesiumchlorid wird die Methylgruppe an das Siliciumzentrum addiert (Abb. 3.7).

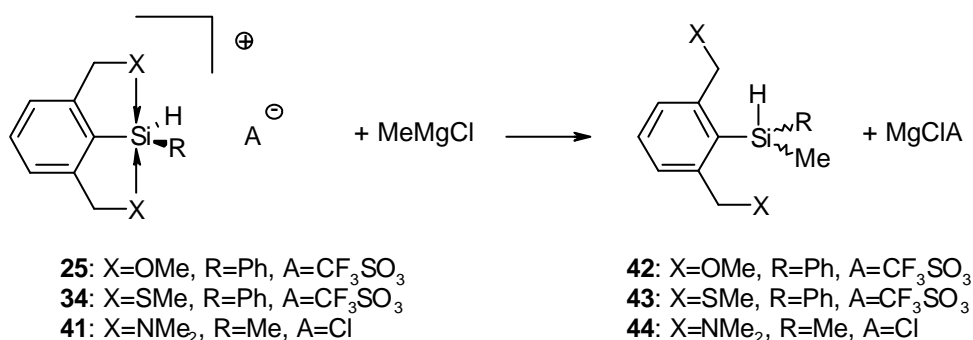


Abb. 3.7: Umsetzungen von **23**, **32** und **37** mit Methylmagnesiumchlorid.

Die Produkte **42**, **43** und **44** sind farblose Öle, wobei **42** und **43** chiral sind und als racemische Mischungen erhalten werden. Einige NMR-Daten von **42-44** sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Alle Verbindungen zeigen im ²⁹Si-NMR-Spektrum eine ähnliche chemische Verschiebung. Auch die Si-H-Signale von **42** und **43** sind in einem ähnlichen Bereich zu finden. Das Si-H-Signal von **44** ist dagegen deutlich zu höherem Feld

verschoben. Eine Donor-Silicium-Wechselwirkung kann in den Produkten nicht nachgewiesen werden.

	42	43	44
²⁹ Si-NMR δ [ppm]	-28.0 (d, ¹ J=195 Hz)	-29.6 (d, ¹ J=195 Hz)	-27.3 (d, ¹ J=186 Hz)
¹ H-NMR δ [ppm] Si-H	5.22 (q, ³ J=3.8 Hz)	5.25 (q, ³ J=4.1 Hz)	4.24 (q, ³ J=3.7 Hz)

Tab. 3.1: NMR-Daten von **42**, **43** und **44**.

Umsetzung mit Aminen

Bei der Umsetzung von Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41** und von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit Pyridin beobachtet man keine Reaktion (Abb. 3.8). Auch nach einer Reaktionszeit von einer Woche sind lediglich die Signale der Edukte im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Für **41** wird keine Übertragung einer Methylgruppe aus der Dimethylamino-Einheit auf das Pyridin unter Ausbildung einer Si-N-Bindung beobachtet. Auch ist es nicht möglich, in **33** den weichen Donor Schwefel durch den harten Donor Stickstoff zu ersetzen. Dies steht im Gegensatz zu der von Berlekamp beobachteten Verdrängung einer Donorseitenkette in den von ihm dargestellten schwefelstabilisierten Systemen und verdeutlicht den Einfluss der Ligandengeometrie auf die Stärke der Donor-Silicium-Wechselwirkung, wie er auch von Belzner et al. und Corriu et al. (siehe Kapitel 2, Abb. 2.6 und Abb. 2.8) festgestellt wurde. Der durch den Liganden bedingte Chelateffekt verhindert hier die Ausbildung einer günstigen hart-hart-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Pyridins und dem Siliciumzentrum.

Die Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** mit Aminen führt zur Bildung des cyclischen Silylethers **45** (Abb. 3.8). Verbindung **45** ist chiral und wird als racemische Mischung erhalten.

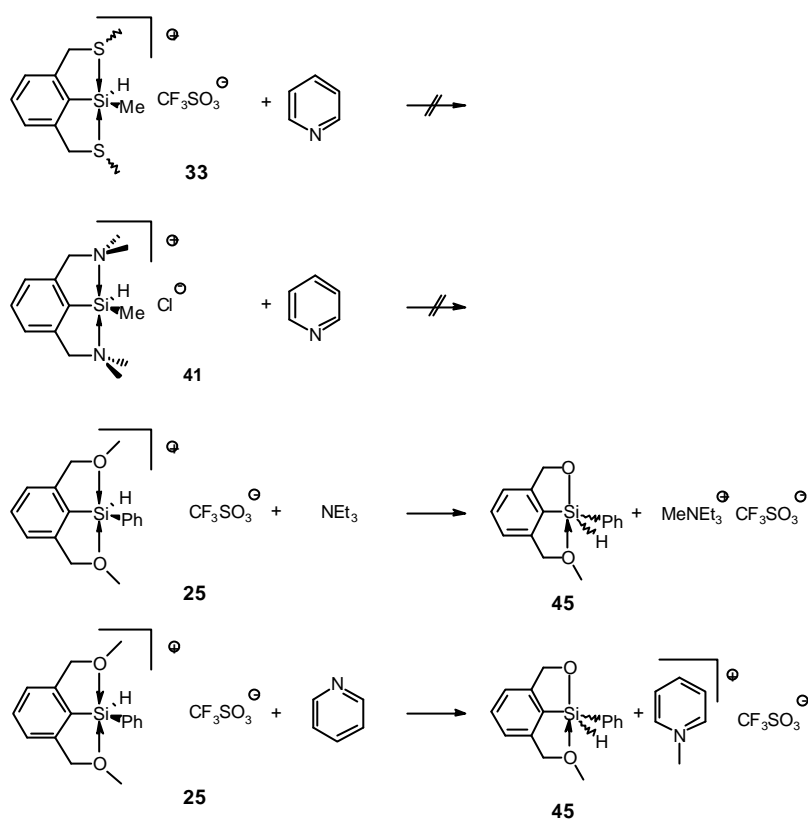


Abb. 3.8: Umsetzung von **25**, **33** und **41** mit Aminen.

Es entsteht ein farbloses Öl, welches aus Hexan langsam kristallisiert. Die Festkörperstruktur konnte röntgenkristallographisch aufgeklärt werden. Die Struktur von **45** ist in Abbildung 3.9 dargestellt. **45** kristallisiert als Racemat in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, in Abbildung 3.9 ist nur ein Enantiomer dargestellt.

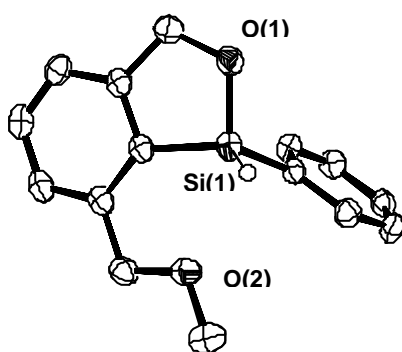


Abb. 3.9: Festkörperstruktur von **45**, C-ständige Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Bemerkenswert ist, dass die zweite vorhandene Donorseitenkette im Festkörper noch eine Wechselwirkung mit dem Siliciumzentrum zeigt. Der Si-O(2)-Abstand ist mit 265 pm deutlich

kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 362 pm. Das Siliciumatom ist also verzerrt trigonal bipyramidal in einer 4+1-Koordination umgeben. Diese Donorwechselwirkung beeinträchtigt allerdings die Si-O(1)-Bindungslänge nicht. Diese ist mit 167 pm gegenüber einer durchschnittlichen Si-O-Bindung mit 161-175 pm nicht aufgeweitet (Abb. 3.9).

Trotz der beobachteten 4+1-Koordination ist die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum gegenüber **25** um $\Delta\delta = 29.3$ ppm zu tieferem Feld verschoben und liegt bei 0.2 ppm. Auch ist im ^1H -NMR-Spektrum die Si-H-Resonanz im Vergleich zu **25** um $\Delta\delta = 0.69$ ppm zu tieferem Feld verschoben und liegt bei $\delta = 6.04$ ppm. Diese Abschirmung deutet darauf hin, dass in **45** die Wechselwirkung mit der freien Donorseitenkette in Lösung sehr schwach ist. Dies erklärt sich durch die Ausbildung des fünfgliedrigen Ringes und die daraus resultierende Verzerrung der Ligandengeometrie. Dabei bekommt die freie Donorseitenkette eine größere Distanz zum Siliciumzentrum, so dass in Lösung keine oder nur eine sehr schwache Wechselwirkung vorliegt.

Umsetzung mit Wasser

Bei der Reaktion von **46**⁷ mit einem Äquivalent Wasser erhält man das Hydroxysilan **47** (Abb. 3.10). Nach der Addition des Wassers an das Siliciumzentrum wird das freiwerdende Proton von einem Stickstoffdonor abgefangen. Die Reaktion erfolgt sehr langsam. Verfolgt man die Reaktion NMR-spektroskopisch, so sind auch drei Stunden nach der Zugabe des Wassers nur die Eduktsignale im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Erst nach drei Tagen ist die Reaktion abgeschlossen.

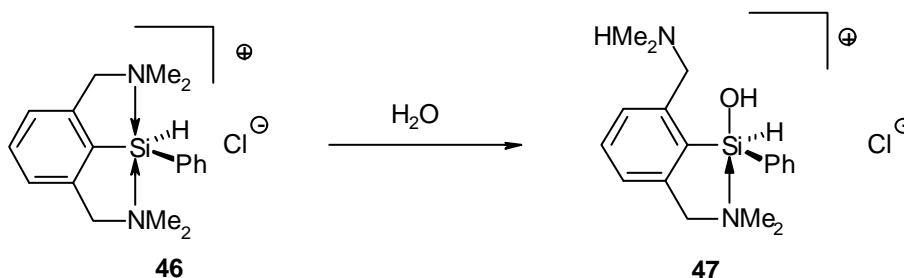


Abb. 3.10: Umsetzung von **46** mit Wasser.

In Tabelle 3.2 sind einige ausgewählte NMR-Daten von **47** zusammengefasst.

$^{29}\text{Si } \delta$ [ppm]	$^1\text{H } \delta$ [ppm]
-38.5	(N-CH ₃) 2.31 (s, br)
	(-CH ₂ -) 3.98 (s, br)
	(Si-H) 4.00 (s, br)
	(OH) 7.73 (s, br)
	(NH ⁺) 11.51 (s, br)

Tab. 3.2: Ausgewählte NMR-Daten von **47**.

Es wird angenommen, dass in **47** eine Silicium-Stickstoff-Wechselwirkung vorliegt, wie sie auch im Hydroxysilan **40** nachgewiesen wurde (Abb. 3.5). Das ^1H -NMR-Spektrum von **47** zeigt aber nur breite Singulets für die benzylicischen Protonen und die Aminomethyl-Protonen. Die Donorseitenketten sind in **47** also nicht unterscheidbar, in Abbildung 3.10 ist vereinfachend nur eine mögliche Anordnung des Moleküls gezeigt. Da die Donorseitenketten nicht unterscheidbar sind, muss eine schneller Austausch des Protons zwischen den beiden Stickstoffatomen vorliegen. Durch diesen raschen Wechsel des Protons wird ein schneller Austausch der Stickstoff-Donoren am Silicium erzwungen, welcher die Aminomethyl- und die Benzylprotonen bei Raumtemperatur äquivalent erscheinen lässt.

Bei der Umsetzung von **25** mit Wasser beobachtet man eine Gasentwicklung und erhält das Salz **48** mit einem sauerstoffverbrückten Dikation (Abb. 3.11). Das Produkt ist chiral und wird als racemisches Gemisch erhalten.

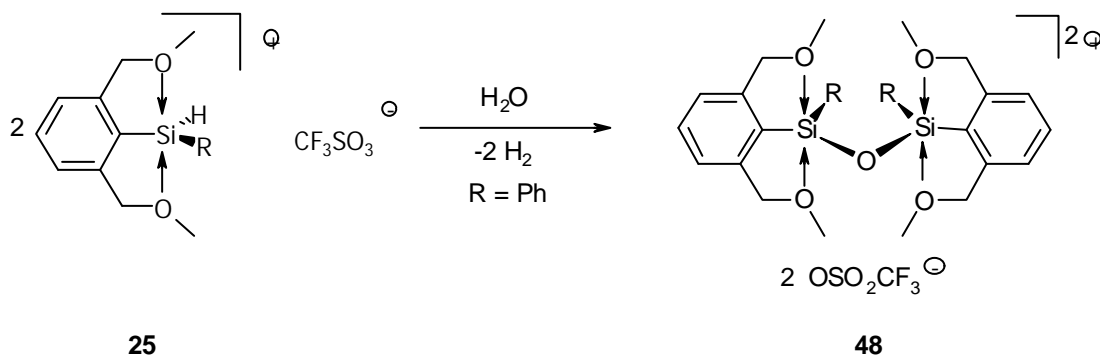


Abb. 3.11: Umsetzung von **25** mit Wasser.

Von **48** konnten Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren. **48** kristallisiert als Racemat in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Festkörperstruktur von **48** ist in Abbildung 3.12 wiedergegeben, es ist nur ein Enantiomer gezeigt. Beide Siliciumzentren sind trigonal-bipyramidal umgeben. Die Donor-Silicium Si-O-Abstände sind mit 193-200 pm ähnlich groß wie in **25** oder **26**. Die Si-O-Si-Bindungen liegen auf Grund der sp^2 -Hybridisierung der Siliciumatome mit 162 pm im Bereich der kürzesten bisher beobachteten Si-O-Bindungslängen (s.o.). Der Si(1)-O(3)-Si(2)-Winkel beträgt 142° . Die in Abbildung 3.12 nicht dargestellten Triflat-Anionen befinden sich oberhalb und unterhalb der Si-O-Si-Bindungsachse und sind mindestens 576 pm von den Siliciumzentren entfernt, so dass keine Wechselwirkung vorliegt.

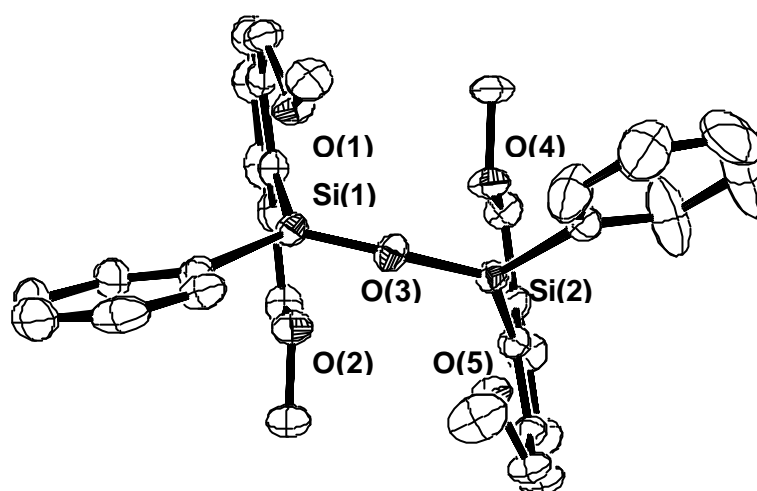


Abb 3.12: Struktur von **48**, Wassertoffatome und die Anionen sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

48 zeigt ein einfaches ^1H -NMR-Spektrum mit einem Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 3.76$ ppm sowie einem AB-System für die benzylichen Protonen bei $\delta = 5.11$ ppm. Die Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum wird bei $\delta = -43.2$ ppm beobachtet.

Aufgrund der von Berlekamp beobachteten Bildung von Disiloxanen (Abb. 3.5) ist davon auszugehen, dass **25** zunächst mit einem halben Äquivalent Wasser reagiert und das Disiloxan **49** gebildet wird, in dem durch die Donor-Silicium-Wechselwirkung die Si-H-Funktionen einen stark hydridischen Charakter haben (Abb. 3.13). Diese werden dann von der bei der Reaktion freiwerdenden Trifluormethansulfonsäure protoniert, so dass Wasserstoffgas freigesetzt wird.

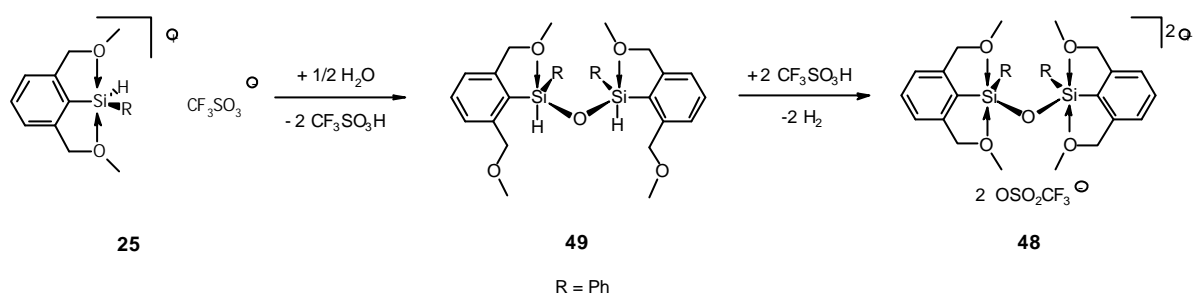


Abb. 3.13: Reaktionsweg zur Bildung von **48**.

Eine Verbindung ähnlicher Struktur (**51**) konnten Baukov et al. durch die Umsetzung des Dichlorsilans **50** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyltriflat und einem Äquivalent Wasser erhalten (Abb. 3.14)⁸.

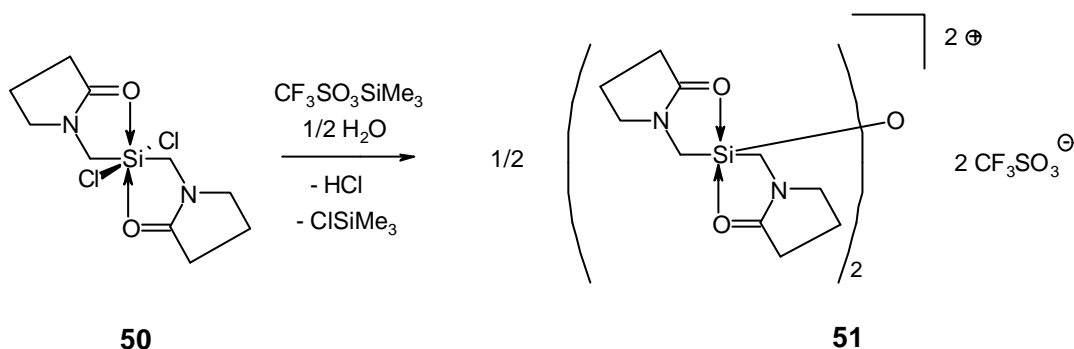


Abb. 3.14: Darstellung eines Disilylkations nach Baukov.

Die beobachteten Si-O-Donorabstände in **51** sind sehr kurz und liegen zwischen 183 pm und 193 pm, so dass es nahe liegt, Resonanzstrukturen mit kovalenten Si-O-Bindungen und an den N-Atomen lokalisierten positiven Ladungen zu formulieren. Wie in **48** sind auch in **51** die Si-O-Si-Bindungen mit 160 pm und 164 pm sehr kurz. Der Si-O-Si-Winkel ist mit 144° ähnlich groß wie in **48**. Die ²⁹Si-NMR-Resonanz von **51** ist mit $\delta = -41.5$ ppm in einem ähnlichen Bereich zu finden wie für **48** ($\delta = -43.2$ ppm).

Bei der Umsetzung von **34** mit Wasser wird 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol **27** und ein Polysiloxan erhalten (Abb. 3.15). Die Reaktion verläuft schnell und nach Zugabe von einem Äquivalent Wasser beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum eine vollständige Umsetzung zu 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol und Polysiloxan. Geht man davon aus, dass zunächst, wie von Berlekamp beobachtet (Abb. 3.5), ein Disiloxan gebildet wird, so zeigen die Si-H-Funktionen in diesem keinen hydridischen Charakter. Die Schwefel-Silicium-Wechselwirkung bewirkt keine ausreichende Aktivierung der Si-H-Funktion. Daher ist der elektrophile Angriff des freierwerdenden Protons auf den Phenylring des Liganden der bevorzugte Reaktionsweg

und es kommt zur Si-Phenyl-Bindungsspaltung unter Freisetzung von **27** und der Polymerisation des Siloxangerüsts.

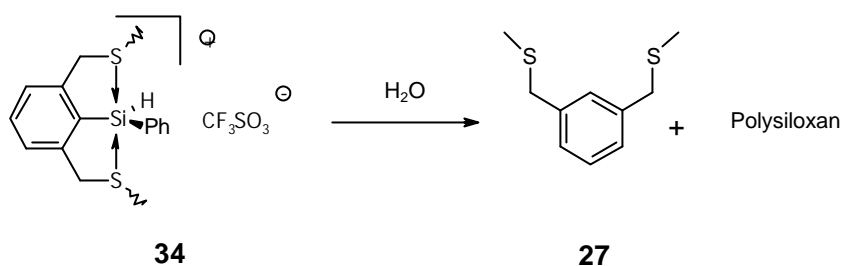


Abb. 3.15: Umsetzung von **34** mit Wasser

Resümee

Die Addition von Wasser und Grignard-Reagenzien erfolgt bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Salzen wie auch bei den Corriu'schen Salzen an das Siliciumzentrum. Die Donor-Silicium-Wechselwirkungen in **24**, **33** und **41** reduzieren den elektrophilen Charakter der Silylkationen jedoch so stark, keine Amine addiert werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Berlekamp (Abb. 3.3) sind die Schwefeldonoren in **33** durch Amine nicht vom Siliciumatom zu verdrängen. Bei der Umsetzung von **24** mit Aminen zeigt sich der durch die Koordination an das Siliciumzentrum bewirkte Oxoniumcharakter der Sauerstoffdonoren. Durch die Übertragung einer am Sauerstoff gebundene Methylgruppe auf das Amin wird ein cyclischer Silylether gebildet.

3.2.2 Umsetzung von **33** mit Ketonen

Bei der Umsetzung von **33** mit Aceton und Benzophenon wird keine Reaktion beobachtet (Abb. 3.16). Es gelingt nicht, eine Addition des Carbonylsauerstoffs an das Siliciumzentrum zu erreichen, obwohl für das hypothetische Produkt **52** eine Resonanzstruktur **52'** mit einer kovalenten Si-O-Bindung formuliert werden kann. In allen Fällen werden auch nach dreitägiger Reaktionszeit lediglich die Eduktssignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet.

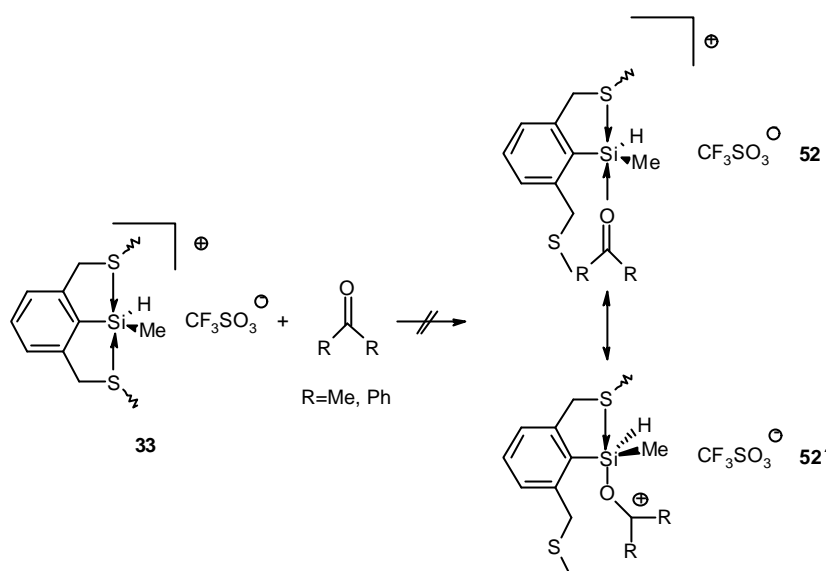


Abb. 3.16: Umsetzungen von **33** mit Ketonen.

Dies ist zusammen mit den Befunden aus Abschnitt 3.2.2 ein weiterer Nachweis für den nur schwach ausgeprägten elektrophilen Charakter der dargestellten Salze.

3.2.3 Umsetzungen von **33** und **36** mit Alkenen

Die Ergebnisse der Umsetzungen mit Nucleophilen zeigen, dass es sich bei den Kationen in den dargestellten Salzen um schwache Lewis-Säuren handelt. Da Lewis-Säuren in der Lage sind, eine kationische Polymerisation von Alkenen zu initiieren, sind auch **33** und **36** als Initiatoren zur Polymerisation von Alkenen eingesetzt worden. Die schwefelstabilisierten Silylkationen wurden gewählt, da in ihnen die Donor-Silicium-Wechselwirkung am schwächsten ausgeprägt ist und sie daher die stärkeren Elektrophile sind. Bei den Polymerisationsversuchen ist der rigorose Ausschluss von Feuchtigkeit wichtig, da einige Alkene auch durch eventuell bei der Hydrolyse des Initiators durch Restfeuchtigkeit gebildete Protonen polymerisiert werden.

Einfache Alkene reagieren nicht mit **33** (Abb. 3.17). Sowohl bei Umsetzungen mit Cyclohexen als auch mit 2,3-Dimethyl-2-buten mit katalytischen Mengen **33** erkennt man nach 48-stündiger Reaktionszeit ausschließlich die Edukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Beide Alkene sind mit Aluminiumtrichlorid polymerisierbar⁹.

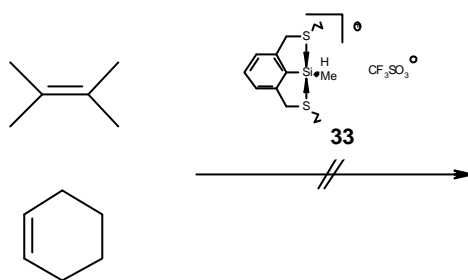


Abb. 3.17: Umsetzung von **33** mit einfachen Alkenen.

Setzt man **33** oder **36** mit elektronenreichen Alkenen um, werden Oligomerprodukte gebildet. Bei der Umsetzung von Styrol mit katalytischen Mengen **33** erhält man ein öliges Polymer, welches ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte (Abb. 3.18)¹⁰. Es handelt sich um niedermolekulares Polystyrol.

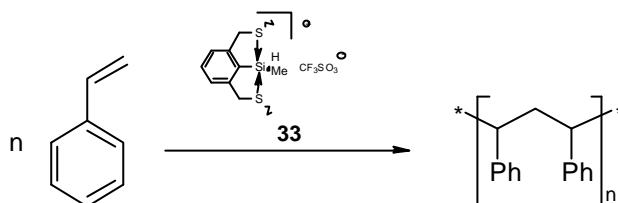


Abb. 3.18: Polymerisation von Styrol.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers können keine Signale einer Kopfgruppe zugeordnet werden. Dies kann bedeuten, dass der Initiator nicht ins Polymer eingebaut wird; andererseits wird für die Kopfgruppe ein sehr schwaches Signal erwartet. So kann nicht festgestellt werden, ob das als Polymerisationsinitiator eingesetzte Silylkation als Kopfgruppe an das Polymer gebunden bleibt oder aber ein Initiatorfreies Polymer erhalten wird.

Isobutylvinylether sind mit Lewis-Säuren und mit Brønsted-Säuren polymerisierbar. Es muss daher bei den Polymerisationsversuchen peinlich auf den Ausschluss von Wasser geachtet werden (s.o.). Die verwendeten Lösungsmittel wurden daher so lange getrocknet, bis bei Versuchen mit Trimethylsilyltriflat als Initiator keine Polymerisation mehr beobachtet wurde. Bei der Umsetzung von Isobutylvinylether mit katalytischen Mengen **33** wird eine heftige Reaktion beobachtet. Man erhält ein intensiv schwarz-grün gefärbtes Polymer (Abb. 3.19), welches ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch als Polyisobutylvinylether identifiziert wurde. Auch hier kann in den NMR-Spektren des Produktes kein Signal einer Kopfgruppe zugeordnet werden.

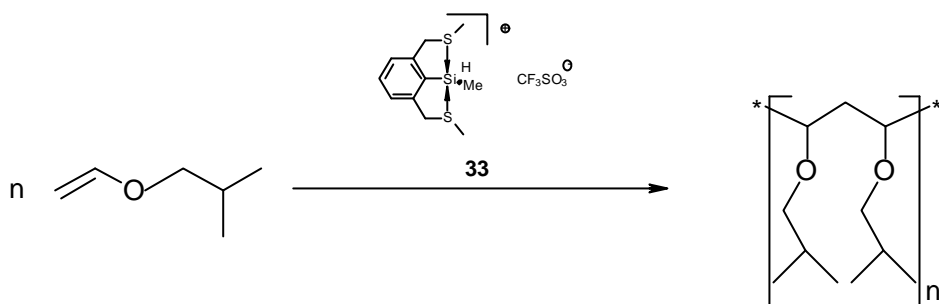


Abb. 3.19: Polymerisation von Isobutylvinylether.

Auch die Umsetzung von äquimolaren Mengen **33** und Isobutylvinylether ergibt ein schwarz-grünes Polymer. Die einfache Addition des Isobutylvinylethers an das Silylkation wird nicht beobachtet (Abb. 3.20). Führt man die Umsetzung bei -80°C durch, beobachtet man zunächst keine Reaktion. Erst wenn das Reaktionsgemisch auf über -50°C erwärmt wird, setzt eine Reaktion ein. Auch dabei wird ausschließlich eine Polymerisation des Isobutylvinylethers beobachtet. Neben dem Polymerprodukt kann nur unumgesetztes **33** isoliert werden. Daraus folgt, dass bei der Polymerisation von Isobutylvinylether die Addition des Monomers an das Silylkation der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Ist die Addition des Isobutylvinylethers an das Siliciumzentrum unter Bildung eines sekundären Carbeniumions erfolgt, so polymerisiert dieses alles vorhandene Monomer sehr schnell. Das primäre Additionsprodukt kann daher nicht isoliert werden.

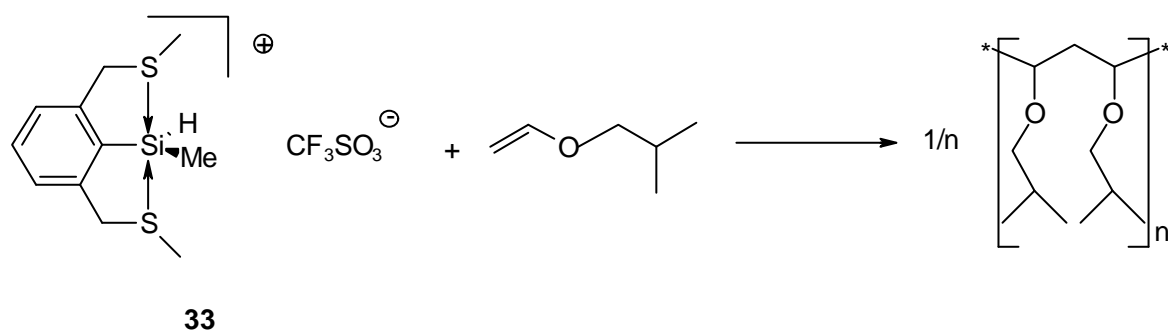


Abb. 3.20: 1:1 Umsetzung von **33** mit Isobutylvinylether

Da Isobutylvinylether-Polymere farblose Substanzen sind, ist die Färbung des Polymers überraschend. Die intensive Farbe rührt vermutlich von Spuren eines im Polymer gelösten Nebenprodukts her, dessen Identität nicht aufgeklärt werden konnte. Es wird vermutet, dass es sich um eine kationische Spezies handelt, da durch Zugabe von Nucleophilen wie zum Beispiel Wasser Entfärbung beobachtet wird. Die NMR-Spektren des schwarz-grünen und des farblosen Polymers sind identisch. Auf die Polymerisation von Vinylethern wird in Kapitel 4 ausführlich eingegangen.

1,1-Diphenylethen und 1,1-Methylphenylethen können mit Lewis-Säuren und Brønsted-Säuren dimerisiert werden. Auch hier wurde daher auf den rigorosen Ausschluss von Wasser geachtet (s.o.). Durch die starke sterische Abschirmung der gebildeten Carbeniumionen wird keine Polymerisation sondern ausschließlich eine Dimerisierung beobachtet¹¹. Setzt man **36** mit 1,1-Diphenylethen um, so erhält man nach einiger Zeit eine intensiv grün gefärbte Reaktionslösung, in der die Dimere **A** und **B** durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen identifiziert werden können¹². (Abb. 3.21). Bei Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung wird wiederum eine rasche Entfärbung beobachtet. Die Produkte werden sowohl mit stöchiometrischen Mengen **36** als auch bei Zugabe von wenigen Molprozent **36** erhalten. Weitere Spezies können in den NMR-Spektren nicht nachgewiesen werden. Auch im Massenspektrum sind ausschließlich **A** und **B** nachzuweisen. Die Dimere sind farblose Feststoffe, so dass noch zumindest eine farbige Spezies in Spuren in der Reaktionslösung vorhanden sein muss. Pitchumani und Ramamurthy konnten zeigen, dass es sich bei der grünen Spezies um das Ph₂C⁺Me-Carbeniumion handelt¹³. Dieses wird nur in geringsten Mengen gebildet und ist in wasserfreien Medien über mehrere Tage stabil.

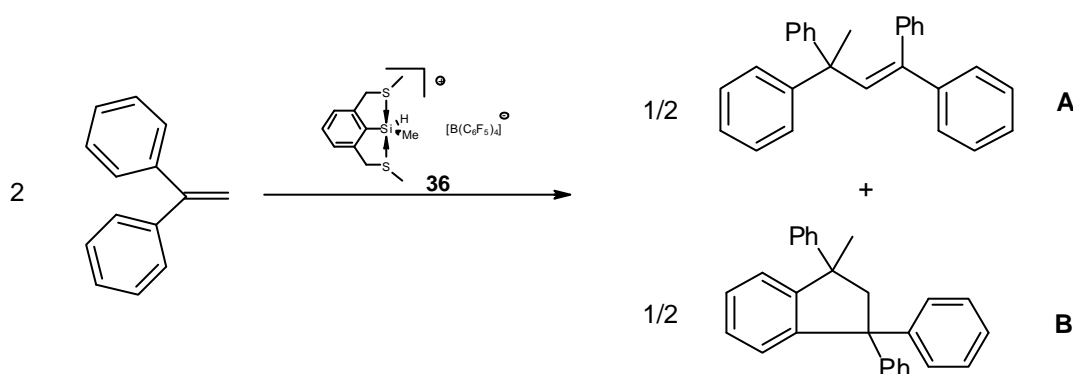


Abb. 3.21: Dimerisierung von 1,1-Diphenylethen mit **36**.

Auch 1,1-Methylphenylethen dimerisiert mit **36** als Katalysator (Abb. 3.22). Hierbei wird ein Gemisch aus drei Dimeren erhalten. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch die massenspektrometrische Untersuchung des Produktgemisches¹⁴.

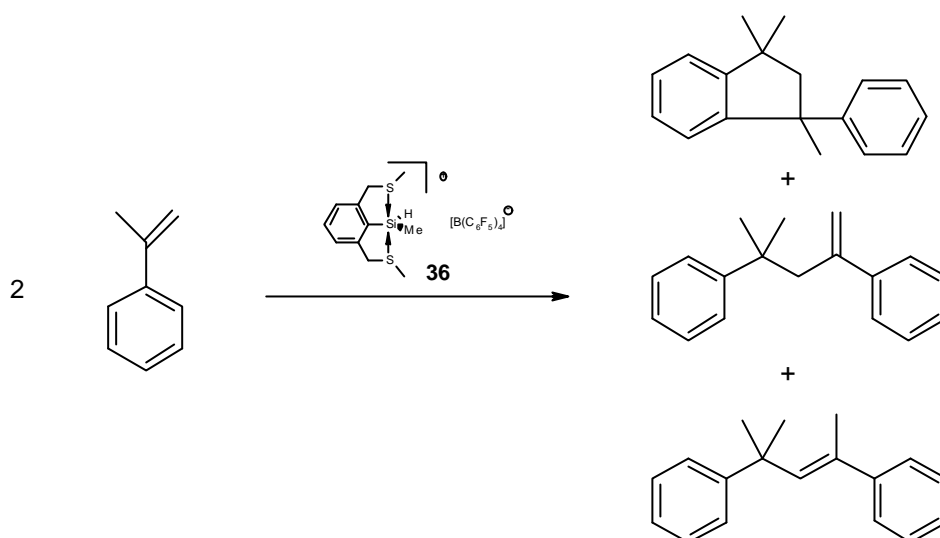


Abb. 3.22: Dimerisierung von Methylphenylethen mit **36**.

Um die Reaktivität von **33** und **36** mit der der von Corriu et al. dargestellten Salze vergleichen zu können, wurden einige der oben beschriebenen Reaktionen auch mit **46** durchgeführt (Abb. 3.23). Es wurde jedoch in keinem Fall eine Umsetzung beobachtet, und man kann auch nach mehrtägiger Reaktionsdauer nur die Edukte isolieren. Die Corriu'schen Salze besitzen also nur einen sehr schwachen Lewis-Säure-Charakter. Die Koordination der Ligandseitenketten scheint zu einer weitgehenden Delokalisierung der positiven Ladung hin zu den Stickstoffatomen zu führen.

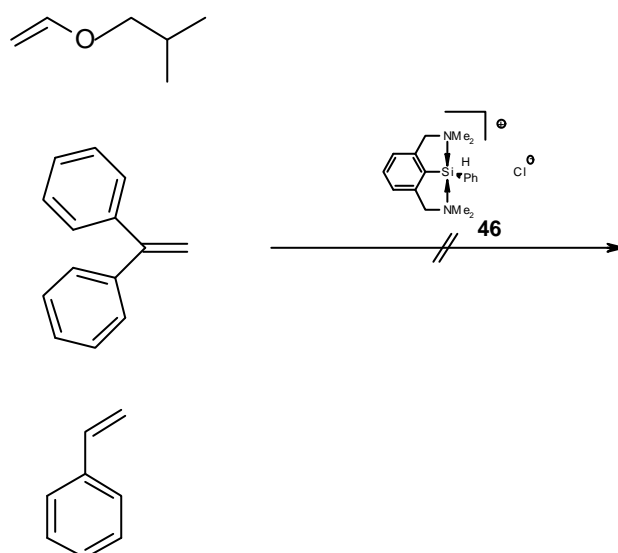


Abb. 3.23: Umsetzung von **46** mit Alkenen.

3.2.4 Deprotonierungsversuche

Es ist versucht worden, die dargestellten Silylkationen zu deprotonieren, um so zu den entsprechenden Silylenen zu gelangen. Dazu wurde **25** mit unterschiedlichen nicht nukleophilen Basen umgesetzt.

Zunächst wurde **25** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (sog. Protonenschwamm) umgesetzt. Dabei wurde nicht die gewünschte Reaktion beobachtet (Abb. 3.24). Nach längerer Reaktionszeit bilden sich schließlich Zersetzungsprodukte.

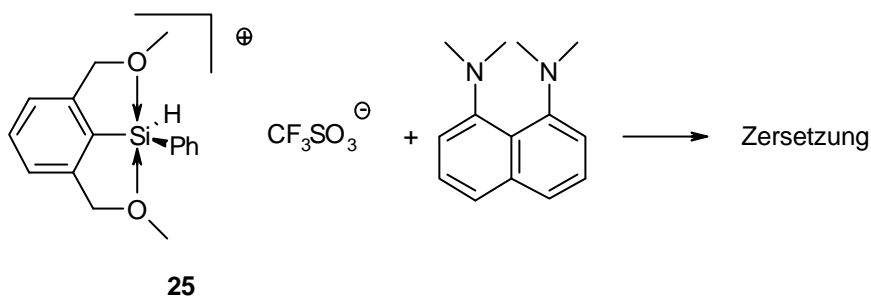


Abb. 3.24: Umsetzung von **25** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin.

Auch die stärkere nicht nucleophile Base Kalium-bis(trimethylsilyl)amid wurde in Gegenwart von Dimethyl-1,3-butadien als Abfangreagenz für das entstehende Silylen eingesetzt. Dabei konnten lediglich eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten gefunden werden, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte (Abb. 3.25).

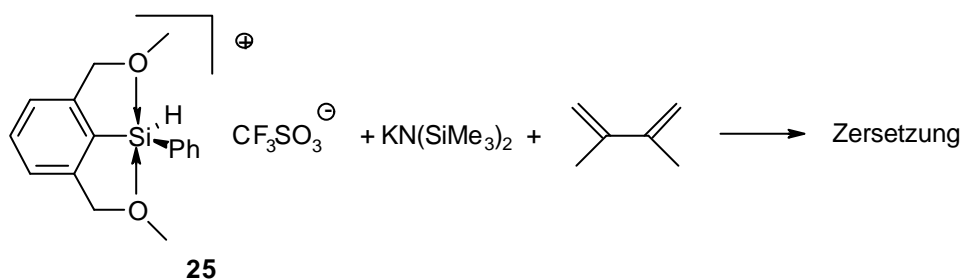


Abb. 3.25: Deprotonierungsversuch von **25**.

Trotz der in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachteten Entschirmung der Si-H-Funktion ist es auch mit starken Basen nicht möglich, eine Deprotonierung zu erreichen. Auch die benzyllischen Positionen der Donorseitenketten sind schwach acid und werden wahrscheinlich durch die eingesetzten Basen deprotoniert. Dies mag als Erklärung für die beobachtete Zersetzung der eingesetzten Salze dienen.

3.2.5 Versuche zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen

Analog zu den von Helmchen et al. durchgeführten Versuchen zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen (s.o.) wurden auch das Silyltriflat **33** und das von Corriu et al. vorgestellte **41** mit Cyclohexadien und Acryloyloxazolidinon **39** umgesetzt (Abb. 3.26). Dazu wurden das Dien und das Dienophil **39** mit 10 mol% des als Katalysator eingesetzte Salzes in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Weder mit dem Triflat **33** noch mit dem Chlorid **41** konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Auch nach einem Tag fanden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich die Signale der Edukte.

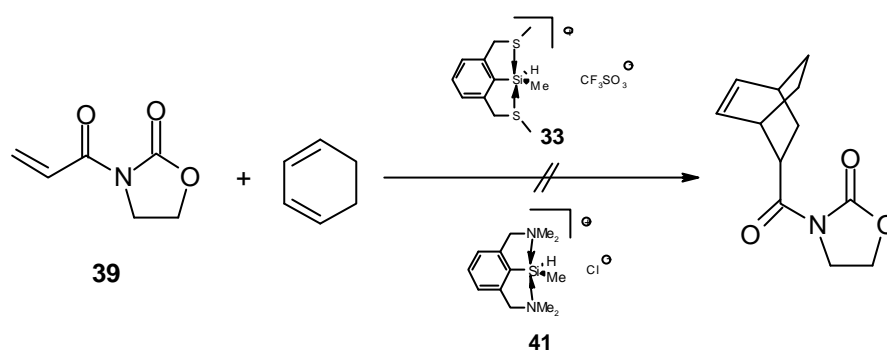


Abb. 3.26: Versuche zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen.

Da **39** nur mit Dienen reagiert, wenn durch Koordination von Lewis-Säuren an das Acryloyl-Sauerstoffatom die Elektrophilie der Doppelbindung verstärkt wird, zeigen die Versuche, dass auch nucleophile Sauerstoffatome wie im Oxazolidinon **39** nicht in der Lage sind, an das Siliciumzentrum zu koordinieren. Zusammen mit den Ergebnissen der Umsetzungen mit Ketonen in Abschnitt 3.2.2 ist dies ein weiterer Nachweis dafür, dass die dargestellten Salze nur einen schwachen Lewis-sauren Charakter besitzen. Das von Helmchen et al. vorgestellte Binaphthylsystem **38** ist zwar auch durch die Koordination von zwei Acetonitril-Liganden stabilisiert, diese binden jedoch nicht annähernd so stark an das Siliciumzentrum wie die in **25** und **41** eingesetzten Liganden. So ist **38** zum Beispiel nur in Benzol und Toluol stabil. In halogenierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan erfolgt rasch eine Chloridübertragung vom Lösungsmittel auf das Silicium.

3.3 Fazit

Die durchgeführten Versuche zur Reaktivität der dargestellten Salze konnten zeigen, dass bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ein Lewis-saurer Charakter die

Chemie der dargestellten Silylkationen bestimmt. Eine Verwendung der dargestellten Salze als Polymerisationsinitiatoren in der kationischen Polymerisation von Alkenen ist möglich. Der Vergleich mit den von Corriu et al. dargestellten Salzen zeigt, dass Wasser und Grignardreagenzien in allen untersuchten Fällen an das Siliciumzentrum addiert werden. Die Corriu'schen Salze sind gegenüber schwachen Nucleophilen wie Aminen jedoch völlig inert, während. Weiterhin sind die von Corriu et al. dargestellten Salze nicht als Initiatoren für die kationische Polymerisation von Alkenen geeignet. Auch mit elektronenreichen Alkenen wird keine Umsetzung beobachtet. Dies zeigt, dass die von Corriu et al. in die Chemie des hyperkoordinierten Siliciums und der donorstabilisierten Silylkationen eingeführten N,N-Donorliganden eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung bewirken und somit die mit diesem Liganden dargestellten Silylkationen eher den Charakter von Silylammoniumionen besitzen.

3.4 Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt, die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41** und Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** wurden nach [6], Acryloyloxazolidinon **39** wurde nach [2] dargestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteil, $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS. Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm. Massenspektren VG Autospec (EI+, 70 eV, 200 μA Emission), es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Infrarot-Spektren: Bruker Vector 22 FTIR. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

Darstellung von Methylphenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silan **42**

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** in 10 ml Dichlormethan werden 0.4 mL einer 3 molaren Methylmagnesiumchloridlösung in THF getropft. Man rührt 12 h und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, und man filtriert vom ungelöste Feststoff ab. Von

der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.3 g (0.9 mmol, 75%) **42** als farbloses Öl.

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.74 (d, ³J=3.8 Hz, 3H, Si-CH₃), 2.95 (s, 6H, -CH₃), 4.29, 4.31 (AB-System, ²J=12 Hz, 4H, -CH₂-), 5.22 (q, ³J=3.8 Hz, 1H, Si-H), 7.15-7.23 (m, 6H, Ph), 7.56-7.58 (m, 2H, Ph).

¹³C NMR (CDCl₃): δ -4.2 (Si-CH₃), 57.1 (-CH₃), 75.4 (-CH₂-), 129.1, 129.5, 134.1, 134.9, 137.4, 146.3 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ -28.0 (d, ¹J=195 Hz).

Darstellung von Methylphenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **43**

In einem NMR-Rohr werden zu einer Lösung von 0.2 g (0.4 mmol) Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **34** in 1 mL THF-d₈ werden 0.2 mL einer 3-molaren Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF gegeben. Man beobachtet eine Gelbfärbung. Nach 5 h wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind nur Signale für **43** zu beobachten.

¹H NMR (THF-d₈): δ 0.80 (d, ³J=4.1 Hz, 3H, Si-CH₃), 1.90 (s, 6H, -CH₃), 3.75, 3.83 (AB-System, ²J=14 Hz, 4H, -CH₂-), 5.25 (q, ³J=4.1 Hz, 1H, Si-H), 7.26-7.37 (m, 6H, Ph), 7.55-7.57 (m, 2H, Ph).

¹³C NMR (THF-d₈): δ -3.9 (Si-CH₃), 15.2 (-CH₃), 39.7 (-CH₂-), 128.2, 128.9, 129.5, 129.6, 133.9, 134.7, 136.5, 145.9.

²⁹Si NMR (THF-d₈): δ -29.6 (d, ¹J=195 Hz).

Darstellung von Dimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **44**

Zu einer Lösung von 1.4 g (5.0 mmol) Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41** in 15 mL Dichlormethan werden 1.7 mL einer 3 molaren Methylmagnesiumchloridlösung in THF getropft. Man rührt 2 h und filtriert die ausgefallenen Feststoffe ab. Von der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 1.0 g (4.5 mmol, 83 %) **44** als farbloses Öl.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.21 (d, ³J=3.7 Hz, 6H, Si-CH₃), 1.98 (s, 12H, -CH₃), 3.37 (s, 4H, -CH₂-), 4.24 (s, ³J=3.7 Hz, 1H, Si-H), 7.01 (d, ³J=7.5 Hz, 2H, Ph), 7.06 (t, ³J=7.5 Hz, 1H, Ph).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ -1.2 (Si- CH_3), 44.3 (- CH_3), 65.0 (- CH_2 -), 128.2, 128.4, 137.6, 147.2 (C-Phenyl).

^{29}Si NMR (CD_2Cl_2): δ -27.3 (dh, $^1\text{J}=186$ Hz, $^2\text{J}=6.9$ Hz).

Darstellung von Phenyl[2-(methoxymethyl)-6-(siloxymethyl)phenyl]silan **45**

a) Zu einer Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** in 10 mL Dichlormethan werden 0.1 g (1.2 mmol) Triethylamin getropft. Man rührt 12 h und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und anschließend filtriert man vom Ungelösten ab. Von der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.1 g (0.5 mmol, 41 %) **45** als farbloses Öl.

b) In einem NMR-Rohr werden 0.1 g (0.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** und 0.02 mL Pyridin in 0.8 mL Deuteriochloroform gelöst. Von der Probe werden nach 2 h ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen. Man beobachtet ausschließlich Produktsignale.

^1H NMR (C_6D_6): δ 2.81 (s, 3H, - CH_3), 4.00, 4.03 (AB-System, $^2\text{J}=13.2$ Hz, 2H, - CH_2 -), 5.12-5.17 (AB-System, $^2\text{J}=14.4$ Hz, 2H, - CH_2 -), 6.04 (d, $^4\text{J}=2.1$ Hz, 1H, Si-H), 6.76 (d, $^3\text{J}=7.5$ Hz, 1H, Ph), 6.86 (d, $^3\text{J}=7.5$ Hz, 1H, Ph), 7.62-7.64 (m, 1H, Ph).

^{13}C NMR (C_6D_6): δ 57.6 (- CH_3), 69.8 (- CH_2 -), 73.4 (- CH_2 -), 120.7, 123.1, 130.0, 130.4, 134.5, 134.9, 136.8, 144.5, 152.3 (C-Phenyl).

^{29}Si NMR (C_6D_6): δ 0.2 (d, $^1\text{J}=237$ Hz).

MS (EI): 255 (14) M^+ -H, 224 (100) M^+ -OMe, 195 (47), 178 (89), 165 (24), 148 (39), 134 (9), 119 (19), 105 (34), 91 (18), 77 (24), 59 (19).

IR (KBr, cm^{-1}): 2153

CH: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrS}_2$ (256.37), Ber.: 70.27 %C, 6.29 %H

Gef.: 70.11 %C, 6.26 %H.

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltrifalt **33 mit Pyridin**

In einem NMR-Rohr werden 0.1 g (0.2 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltrifalt **31** und 0.02 mL Pyridin in 0.8 mL Deuterodichlormethan gelöst. Nach 24 h wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt ausschließlich Signale von **33**.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 1.02 (d, $^3\text{J}=3$ Hz, 3H, Si-CH₃), 2.24 (s, 6H, -CH₃), 4.29 (s, 4H, -CH₂-), 5.45 (1H, Si-H), 7.40 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Ph).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41** mit Pyridin

In einem NMR-Rohr werden 0.1 g (0.4 mmol) Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41** und 0.04 mL Pyridin in 0.8 mL Deuterodichlormethan gelöst. Nach 24 h wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Es zeigt ausschließlich Signale von **41**.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 0.67 (d, $^3\text{J}=2.6$ Hz, 3H, Si-CH₃), 2.67 (s, 6H, -CH₃), 2.81 (s, 6H, -CH₃), 4.09, 4.22 (AB-System, $^2\text{J}= 15.1\text{Hz}$, 4H, -CH₂-), 4.51 (q, $^3\text{J}= 2.5$ Hz, 1H, Si-H), 7.20 (d, $^3\text{J}=8.0$ Hz, 2H, Ph), 7.47 (t, $^3\text{J}=8.0$ Hz, 1H, Ph).

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** mit Wasser

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** in 10 mL Dichlormethan werden 0.02 mL (1.2 mmol) Wasser gegeben. Man beobachtet eine Gasentwicklung. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und man erhält einen leicht gelben Feststoff, der aus einer gesättigten Dichlormethanlösung in Form farbloser Kuben auskristallisiert. Ausbeute 0.9 g (1.0 mmol, 79%).

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 3.76 (s, 12H, -CH₃), 5.05, 5.27 (AB-System, $^2\text{J}= 12.2$ Hz, 8H, -CH₂-), 7.34-7.58 (m, 6H, Ph).

$^{13}\text{C NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 58.0 (-CH₃), 73.4 (-CH₂-), 120.4, 121.0, 127.7, 129.9, 133.6, 135.6, 144.5, 151.4 (C-Phenyl).

$^{29}\text{Si NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ -43.2.

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **34** mit Wasser

In einem NMR-Rohr werden 0.12 g (0.30 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **34** in 1 mL Deuterodichlormethan gelöst und mit 2.7 mg (0.15 mmol) Wasser versetzt. Nach 3 h wird die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind Signale des Edukts und von 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol zu erkennen. Dann wird die Reaktionsmischung mit weiteren

2.7 mg (0.15 mmol) Wasser versetzt und nach 3 h NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind Signale für **27** und für ein Polysiloxan zu erkennen.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 1.99 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.67 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.65 (br, Si-H), 7.20 (d, $^3\text{J}=7$ Hz, 2H, Phenyl), 7.25 (s, 1H, Phenyl), 7.29 (t, $^3\text{J}=7$ Hz, 1H, Phenyl), 7.00-7.75 (br, Si-Ph).

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol 27¹⁵: δ 1.99 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.67 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 7.20 (d, $^3\text{J}=7$ Hz, 2H, Phenyl), 7.25 (s, 1H, Phenyl), 7.29 (t, $^3\text{J}=7$ Hz, 1H, Phenyl).

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** mit Wasser

In einem NMR-Rohr werden 0.11g (0.33 mmol) [2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** in 1 mL Deuterodichlormethan gelöst und mit 3.00 mg (0.16 mmol) Wasser versetzt. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind ausschließlich Eduktsignale zu erkennen. Dann werden weitere 3.00 mg (0.16 mmol) Wasser zur Reaktionsmischung gegeben und die Reaktionsmischung wird anschließend alle 24 h NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 3 d sind ausschließlich Signale für **47** zu beobachten.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 2.31 (s, br, 12 H, N- CH_3), 3.98 (s, br, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.00 (s, br, 1H, Si-H), 7.28 (d, $^3\text{J}=7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.39 (d, $^3\text{J}=7.4$ Hz, 2H, Ph), 7.46 (t, $^3\text{J}=7.5$ Hz, 1H, Ph), 7.52 (t, $^3\text{J}=7.6$ Hz, 2H, Ph), 7.62 (t, $^3\text{J}=7.4$ Hz, 1H, Ph), 7.73 (s, br, 1H, OH), 11.51 (s, br, 1H, NH^+).

$^{13}\text{C NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 42.8 (br, N- CH_3), 62.3 (br, $-\text{CH}_2-$), 127.9, 128.0, 128.5, 128.6, 129.9, 130.7, 130.8, 131.2, 132.4, 132.5 (Ph).

$^{29}\text{Si NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ -38.4.

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit Diphenylketon

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.7 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 30 mL Dichlormethan werden 0.5 g (2.7 mmol) Diphenylketon gegeben. Man rührt 48 h und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält einen leicht gelben Feststoff. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich Eduktsignale neben sehr wenig Zersetzungsprodukt.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: 33 δ 1.02 (d, $^3\text{J}=3$ Hz, 3H, Si- CH_3), 2.24 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.29 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5.45 (1H, Si-H), 7.40 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Ph).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit Aceton

Zu einer Lösung von 0.6 g (1.5 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 10 mL Dichlormethan werden 0.1 g (1.5 mmol) Aceton gegeben. Man rührt über Nacht. Von der orangen Reaktionslösung werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Man erhält einen orangen Feststoff. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben wenig Zersetzungsprodukt (freier Ligand) ausschließlich Eduktsignale.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: **33** δ 1.02 (d, $^3\text{J}=3$ Hz, 3H, Si-CH₃), 2.24 (s, 6H, -CH₃), 4.29 (s, 4H, -CH₂-), 5.45 (1H, Si-H), 7.40 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Ph).

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ **1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol 27**¹⁶ : δ 1.99 (s, 6H, -CH₃), 3.67 (s, 4H, -CH₂-), 7.20 (d, $^3\text{J}=7$ Hz, 2H, Phenyl), 7.25 (s, 1H, Phenyl), 7.29 (t, $^3\text{J}=7$ Hz, 1H, Phenyl).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit 2,3-Dimethyl-2,3-buten

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 10 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 0.1 g (1.3 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-buten gegeben. Es wird über Nacht gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch als Edukt **33** identifiziert wurde.

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit Cyclohexen

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 10 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 0.1 g (1.3 mmol) Cyclohexen gegeben. Es wird über Nacht gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch als Edukt **33** identifiziert wurde.

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **31** mit Styrol

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 20 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 9.1 g (87.3 mmol) Styrol gegeben. Man

beobachtet eine Erwärmung der Reaktionslösung. Nach 4.5 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man nimmt in Toluol auf und dekantiert vom Ungelösten ab. Von der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 8.9 g eines farbloses Gels. Das Gel konnte durch ^{13}C -NMR-Spektren als Polystyrol identifiziert werden¹⁷.

^{13}C NMR (C_6D_6): δ 40.9-47.1 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 126.2-145.8 (C-Phenyl).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** mit Isobutylvinylether

a) Zu einer Lösung von 0.3 g (0.6 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 30 mL Dichlormethan werden bei -50°C 7.6 g (75.9 mmol) Isobutylvinylether gegeben. Man beobachtet eine sofortige Schwarzfärbung der Reaktionslösung. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält 7.3 g eines schwarzen Feststoffs. Dieser wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigen ausschließlich Signale, welche Polyisobutylvinylether zugeordnet werden können¹⁸.

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.85 (d, $^3\text{J}=6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.55 (br, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.77 (m, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 3.21 (t, br, 2H, $-\text{CH}=\text{}$), 3.45 (d, $^3\text{J}=6.7$ Hz, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 19.5 ($-\text{CH}_3$), 28.8 ($-\text{CH}=\text{}$), 41.2 ($-\text{CH}_2-$), 73.5 ($-\text{CH}=\text{}$), 77.0 ($-\text{CH}_2-$).

Der Feststoff wird in Toluol aufgenommen, und man dekantiert vom Ungelösten ab. Der Rückstand (0.1 g) wird NMR-spektroskopisch untersucht. Man beobachtet eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden können. Von der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene schwarze Feststoff wird in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung wird mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei Entfärbung eintritt. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und erhält 7.2 g eines farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Die Spektren sind mit denen des schwarzen Feststoffs identisch.

b) Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 10 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 0.1 g (1.3 mmol) Isobutylvinylether gegeben. Man beobachtet eine Erwärmung und eine sofortige Schwarzfärbung der Reaktionslösung. Nach 15 min werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene schwarze Feststoff wird in Toluol aufgenommen und anschließend wird vom

Ungelösten abdekantiert. Von der erhaltenen schwarzen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.1 g eines schwarzen zähen Öls. Die Signale können Polyisobutylvinylether zugeordnet werden.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.85 (d, $^3\text{J}=6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.55 (br, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.77 (m, 1H, $-\text{CH=}$), 3.21 (t, br, 2H, $-\text{CH=}$), 3.45 (d, $^3\text{J}=6.7$ Hz, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 19.5 ($-\text{CH}_3$), 28.8 ($-\text{CH=}$), 41.2 ($-\text{CH}_2-$), 73.5 ($-\text{CH=}$), 77.0 ($-\text{CH}_2-$).

Der in Toluol unlösliche Feststoff (0.4 g, 1.1 mmol) wird in Deuterodichlormethan aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten Signale können **33** zugeordnet werden.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{)}$: δ 1.02 (d, $^3\text{J}=3$ Hz, 3H, Si-CH_3), 2.24 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.29 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5.45 (1H, Si-H), 7.40 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Ph).

c) Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** in 10 mL Dichlormethan werden bei -80°C 0.1 g (1.3 mmol) Isobutylvinylether gegeben. Die Reaktionslösung bleibt farblos. Man lässt langsam auftauen. Ab -50°C wird eine Braunfärbung beobachtet. Bei Raumtemperatur ist die Reaktionslösung schwarz. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und nimmt den erhaltenen schwarzen Feststoff in Toluol auf und dekantiert vom Ungelösten ab. Man erhält eine tiefblaue Lösung. Von dieser wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 0.1 g eines schwarzen Öls. Die Signale können Polyisobutylvinylether zugeordnet werden.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.85 (d, $^3\text{J}=6.8$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.55 (br, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.77 (m, 1H, $-\text{CH=}$), 3.21 (t, br, 2H, $-\text{CH=}$), 3.45 (d, $^3\text{J}=6.7$ Hz, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 19.5 ($-\text{CH}_3$), 28.8 ($-\text{CH=}$), 41.2 ($-\text{CH}_2-$), 73.5 ($-\text{CH=}$), 77.0 ($-\text{CH}_2-$).

Der in Toluol unlösliche Feststoff (0.3 g, 1.0 mmol) wird in Deuterodichlormethan aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale können **33** zugeordnet werden.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2\text{)}$: δ 1.02 (d, $^3\text{J}=3$ Hz, 3H, Si-CH_3), 2.24 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.29 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 5.45 (1H, Si-H), 7.40 (d, $^3\text{J}=8$ Hz, 2H, Ph), 7.57 (t, $^3\text{J}=8$ Hz, 1H, Ph).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-tetrakis-pentafluorphenylborat **36 mit 1,1-Diphenylethen**

a) Zu einer Lösung von 0.5 g (0.5 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-tetrakis-pentafluorphenylborat **36** in 20 mL Dichlormethan werden 0.1 g (0.5 mmol) 1,1-Diphenylethen gegeben. Man beobachtet eine sofortige Einfärbung der Reaktionslösung, welche langsam von gelb nach grün umschlägt. Nach 24 h werden von der dunkelgrünen Reaktionslösung alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das erhaltene grünschwärze Öl wird in Toluol aufgenommen. Man dekantiert vom Ungelösten ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 0.1 g eines dunkelgrünen Öls. Der unlösliche Rückstand (0.5 g, 0.5 mmol) wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die beobachteten Signale können **36** zugeordnet werden.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 1.02 (d, ³J=3 Hz, 3H, Si-CH₃), 2.22 (s, 6H, -CH₃), 4.14-4.27 (AB-System breit, 4H, -CH₂-), 5.44 (q, ³J=3 Hz, 1H, Si-H), 7.38 (d, ³J=8 Hz, 2H, meta-Ph), 7.57 (t, ³J=8 Hz, 1H, para-Ph).

Das Öl konnte durch NMR-Spektren- und Massenspektrenvergleich als 1:1-Gemisch der Dimere **A** und **B** identifiziert werden¹⁹. Man löst das erhaltene grüne Öl in Dichlormethan und gibt einige Tropfen Wasser zu. Es tritt sofortige Entfärbung ein. Von der erhaltene Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält 0.1g eines farblosen Öls, welches NMR-spektroskopisch untersucht wird. Die erhaltenen Spektren sind mit denen des dunkelgrünen Öls identisch.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.70 (s, 3H, -CH₃, **A**), 1.78 (s, 3H, -CH₃, **B**), 3.34-3.65 (AB-System, ²J=13.6 Hz, 2H, -CH₂-, **B**), 5.67 (s, 1H, -CH=, **A**), 7.08-7.50 (m, 39 H, Ph, **A+B**).

¹³H NMR (CDCl₃): δ 29.4, 29.5 (-CH₃, **A+B**), 50.4 (-CH₂-, **B**), 51.6 (-CMePh-, **B**), 61.4 (-CPh₂-, **A**), 61.6 (-CPh₂-, **B**), 126.0-150.9 (C-Phenyl, **A+B**).

MS (EI): 360 (70) M⁺, 345 (100) M⁺-CH₃, 283 (36), 269 (69), 267 (54), 180 (58), 165 (50).

b) Zu einer Lösung von 0.1 g (0.1 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-tetrakis-pentafluorphenylborat **36** in 10 mL Dichlormethan werden 2.0 g (11.0 mmol) 1,1-Diphenylethen gegeben. Man beobachtet eine Verfärbung der Reaktionslösung von gelb nach grün. Nach 24 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält 1.8 g (5.0 mmol, 91%) Dimere **A+B** (1:1) als dunkelgrünes Öl.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.70 (s, 3H, -CH₃, **A**), 1.78 (s, 3H, -CH₃, **B**), 3.34-3.65 (AB-System, ²J=13.6 Hz, 2H, -CH₂-, **B**), 5.67 (s, 1H, -CH=, **A**), 7.08-7.50 (m, 39 H, Ph, **A+B**).

$^{13}\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 29.4, 29.5 (-CH₃, **A+B**), 50.4 (-CH₂-, **B**), 51.6 (-CMePh-, **B**), 61.4 (-CPh₂-, **A**), 61.6 (-CPh₂-, **B**), 126.0-150.9 (C-Phenyl, **A+B**).

MS (EI): 360 (70) M⁺, 345 (100) M⁺-CH₃, 283 (36), 269 (69), 267 (54), 180 (58), 165 (50).

Umsetzung von Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** mit 1,1-Methylphenylethen

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.1 mmol) Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** in 10 mL Dichlormethan werden 1.3 g (11.0 mmol) 1,1-Methylphenylethen gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt von der erhaltenen farblosen Lösung alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält 1.2 g (5.1 mmol, 93%) Dimerengemisch als gelbes Öl. Die Identifizierung der Produkte erfolgt durch Vergleich der spektroskopischen Daten²⁰.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 1.22 (s, 3H, -CH₃), 1.28 (s, 3H, -CH₃), 1.40 (s, 3H, -CH₃), 1.53 (s, 3H, -CH₃), 1.59 (s, 3H, -CH₃), 1.85 (s, 3H, -CH₃), 1.92 (s, 3H, -CH₃), 2.43 (s, 3H, -CH₃), 2.46 (s, 2H, -CH₂-), 2.66-2.88 (AB-System, ²J=13.5 Hz, 2H, -CH₂-), 7.27-7.50 (m, 32H, =CH, Ph).

MS (EI): 235 (11) M⁺-H, 221 (100) M⁺-CH₃, 143 (26), 119 (40), 105 (23), 91 (41).

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** mit Isobutylvinylether

Zu einer Lösung von 0.4 g (1.1 mmol) Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** in 30 mL Dichlormethan werden 0.1 g (1.1 mmol) Isobutylvinylether gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält einen farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ausschließlich Eduktsignale.

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** mit Styrol

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** in 20 mL Dichlormethan werden 5.2 g (50.0 mmol) Styrol gegeben. Man rührt 15 h bei Raumtemperatur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man

erhält einen farblosen Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ausschließlich Eduktsignale.

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid 46 mit 1,1-Diphenylethen

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.3 mmol) Phenyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **46** in 20 mL Dichlormethan werden 2.0 g (11.0 mmol) 1,1-Diphenylethen gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Den erhaltenen Feststoff untersucht man NMR-spektroskopisch. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ausschließlich Eduktsignale.

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat 25 mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** in 10 mL Dichlormethan wird langsam eine Lösung von 0.3 g (1.2 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in 5 mL Dichlormethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 12 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in Hexan aufgenommen. Man filtriert vom Ungelösten ab und entfernt von der erhaltenen farblosen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält ein farbloses Öl, welches NMR-spektroskopisch untersucht wird. Es sind ausschließlich Zersetzungsprodukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu identifizieren.

Umsetzung von Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat 25 mit Kalium-Bis(trimethylsilyl)amid

Zu einer Suspension von 0.5 g (1.2 mmol) Phenyl[2,6-bis(methoxymethyl)phenyl]silyltriflat **25** und 0.1 g (1.2 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 30 mL Toluol wird bei -50°C langsam eine Lösung von 0.3 g (1.2 mmol) Kalium-Bis(trimethylsilyl)amid in 20 mL Toluol getropft. Man rührt 48 h und lässt anschließend den ausgefallenen gelben Feststoff absitzen. Man dekantiert vom Feststoff ab und entfernt von der erhaltenen farblosen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält ein farbloses Öl, welches NMR-spektroskopisch

untersucht wird. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt nur Zersetzungsprodukte, welche nicht identifiziert werden konnten.

Untersuchungen zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyltriflat **33** und Methyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silylchlorid **41**

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 0.4 g (5.0 mmol) Cyclohexadien und 0.7g (5.0 mmol) 3-Acryloyl-1,3-oxazolidin-2-on in 30 mL Dichlormethan wird bei -40°C eine Lösung von 0.5 mmol **33** oder **46** in 10 mL Dichlormethan getropft. Der ausfallende farblose Feststoff wird abfiltriert und von der erhaltenen Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wird.

In den untersuchten Umsetzungen konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich die Signale des 3-Acryloyl-1,3-oxazolidin-2-on identifiziert werden.

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 4.07 (t, $^3\text{J}=7.9$ Hz, 2H, N-CH₂), 4.42 (t, $^3\text{J}=8.0$ Hz, 2H, O-CH₂), 5.88 (dd, $^2\text{J}=10.5$ Hz, $^3\text{J}=1.6$ Hz, 1H, =CH₂), 6.56 (dd, $^2\text{J}=16.9$ Hz, $^3\text{J}=1.6$ Hz, 1H, =CH₂), 7.48 (dd, 1H, =CH-).

3.5 Literatur und Anmerkungen

- ¹ S.R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4515.
- ² M. Johannsen, K.A. Jorgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7637.
- ³ U.H. Berlekamp, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- ⁴ F. Carre, M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 175.
- ⁵ F. Carre, M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 175.
- ⁶ M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1996**, *15*, 4326.
- ⁷ M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1996**, *15*, 4326.
- ⁸ Y.E. Ovchinnikov, S.A. Pogozhikh, I.V. Razumovskaya, A.G. Shipov, E.P. Kramarova, S.Y. Bylikin, V.V. Negrebetsky, Y.I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 967.
- ⁹ J.P. Kennedy, E. Marechal, Carbocationic Polymerization **1991**, Krieger Publishing Company, Malabar, USA.
- ¹⁰ H. Meng, T. Saito, P.L. Rinaldi, F. Wyzgoski, C.A. Helfer, W.L. Mattice, H.J. Harwood, *Macromolecules* **2001**, *34*, 801.
- ¹¹ F. Ciminale, L. Lopez, V. Paradiso, A. Nacci, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13971-13980.
- ¹² F. Ciminale, L. Lopez, V. Paradiso, A. Nacci, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13971-13980.
- ¹³ K. Pitchumani, P.H. Lakshminarasimhan, N. Prevost, D.R. Corbin, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* **1997**, 181-182.
- ¹⁴ M. Fujiwara, K. Kuraoka, T. Yazawa, Q. Xu, M. Tanaka, Y. Souma, *Chem. Commun.*, **2000**, 1523.
- ¹⁵ J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *9*, 1715-1720.
- ¹⁶ J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *9*, 1715-1720.
- ¹⁷ siehe 8.
- ¹⁸ T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1714.
- ¹⁹ F. Ciminale, L. Lopez, V. Paradiso, A. Nacci, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13971-13980.
- ²⁰ M. Fujiwara, K. Kuraoka, T. Yazawa, Q. Xu, M. Tanaka, Y. Souma, *Chem. Commun.*, **2000**, 1523.

4. Kationische Polymerisation von Vinylethern

Obwohl die kationische Polymerisation von Alkenen nur einen geringen Anteil an der Gesamtproduktion von Polymeren hat, so werden doch wichtige technische Produkte, vor allem technisch bedeutende Copolymere, auf diese Art hergestellt. Die bekanntesten Produkte sind Butylkautschuk, welcher durch Copolymerisation von Isobuten mit 1-4% Isopren gewonnen wird und Verwendung bei der Herstellung von Autoreifen findet, und Vinyletherpolymere, welche als Klebstoffe und Polymeradditive dienen¹. Die eingesetzten Monomere können auch radikalisch oder durch Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert werden, doch bestimmte Strukturelemente in Polymeren lassen sich nur durch kationische Polymerisation erreichen. So kann der erwähnte Butylkautschuk ausschließlich durch kationische Polymerisation dargestellt werden, da andere Verfahren alle vorhandenen C=C-Doppelbindungen angreifen. Für eine anschließende Vulkanisierung des Polymers müssen aber die in der Seitenkette des Polymers befindlichen Doppelbindungen erhalten bleiben.

4.1 Kenntnisstand²

Die kationische Polymerisation ist eine Polyaddition, bei der die wachsende Polymerkette ein Elektrophil ist. Im Falle der kationischen Polymerisation von Alkenen ein ist dieses ein Carbeniumion. Das erste Carbenium-Ion in der Polymerkette wird durch die Wechselwirkung des Monomers mit einer Lewis- oder Brønsted-Säure gebildet. An dieses primär gebildete Carbeniumion addieren sich dann weitere Monomere. Da die eingesetzten Polymerisationsstarter meist in das Polymer eingebaut werden und sich so während des Prozesses verbrauchen, spricht man in der kationischen Polymerisation nicht von Katalysatoren sondern von Initiatoren. Als Initiatoren bezeichnet man definitionsgemäß Kationenquellen wie Brønsted-Säuren oder aber Carbeniumionenquellen wie zum Beispiel Halogenorganyle. Oft sind Coinitiatoren für eine erfolgreiche Polymerisation erforderlich. Diese werden eingesetzt, um zum Beispiel Carbeniumionen durch eine Halogenidabstraktion aus einem entsprechenden Organyl zu bilden. Als Coinitiatoren werden daher Verbindungen bezeichnet, die die Bildung der Kationen unterstützen. Dies können Lewis-Säuren wie BF_3 oder AlCl_3 sein, welche Halogenidionen aus Halogenorganylen abstrahieren können. Beide Komponenten, Initiator und Coinitiator, werden zusammen Initiatorsystem genannt. Geht man von den im Vorangegangenen vorgestellten Initiatorsystemen aus, so kommen für die Bildung der für den Start der Polymerisation erforderlichen Carbeniumionen zwei Wege in Betracht.

1.) Die heterolytische Bindungsspaltung von σ -Bindungen. Beispiel hierfür ist das vielfach verwendete Initiatorsystem $t\text{BuCl}/\text{Et}_2\text{AlCl} \rightarrow t\text{Bu}^+\text{Et}_2\text{AlCl}_2^-$. Ausserdem ist noch die Zersetzung von Diazoniumionen eine wichtige Quelle für Carbeniumionen ($\text{R-N}_2^+ \rightarrow \text{R}^+ + \text{N}_2$).

2.) Die elektrophile Addition eines Kations an ein neutrales Molekül. Ein Proton oder ein anderes Kation können an ein Alken oder eine Keton addiert werden und so ein Carbokation bilden, welches die Polymerisation startet.

In den meisten Fällen ist die initiiierende Spezies der Polymerisation unbekannt, da die Konzentration des Initiatorsystems im Reaktionsgemisch zu gering ist, um dessen Struktur aufzuklären. So ist nicht klar, ob bei der Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch immer das freie Proton die Polymerisation startet oder ob das Monomer direkt mit der Lewis-Säure ein Carbeniumion bildet. Auch die Rolle der im Reaktionsgemisch befindlichen Anionen ist bisher wenig untersucht. Dies ist der Grund, warum seit langem versucht wird, die bekannten Initiatorsysteme durch stabile Salze von Carbeniumionen zu ersetzen. Trityl- oder Tropylium-Salze mit schwach nucleophilen Anionen wie SbF_6^- oder BF_4^- sind erfolgreich in der Polymerisation von Styrol und Alkylvinylethern eingesetzt worden. Da das Carbeniumion als Initiatorspezies schon vorliegt, entfallen die komplexen Schritte der Ionenbildung, und man erlangt eine bessere Kontrolle über den Polymerisationsprozess. Weiterhin ist es möglich, Carbeniumionen direkt in der Reaktionslösung zu generieren und so die Polymerisation zu starten. So ist Trimethylsilyltriflat nicht in der Lage, Vinylether zu polymerisieren. Es kann aber durch Zugabe von Aceton ein Siloxycarbeniumion gebildet werden, welches dann als Initiator fungiert (Abb 4.1).

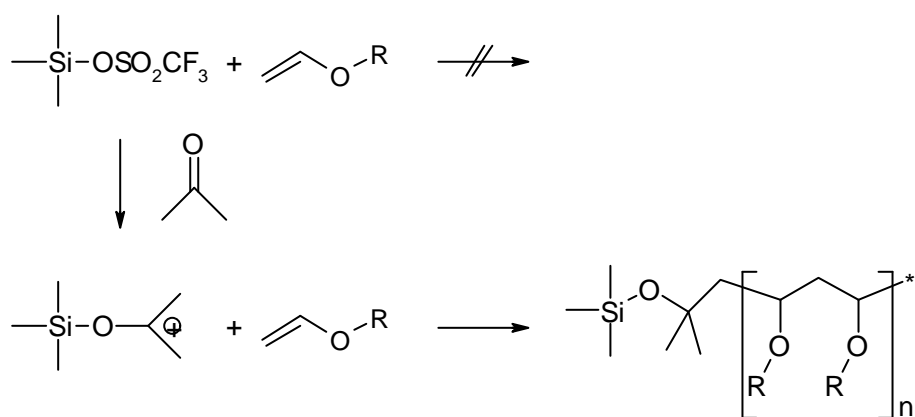


Abb. 4.1: Generierung eines Initiators durch Aceton-Addition an Trimethylsilyltriflat

Von Interesse für die kationische Polymerisation sind nur Carbeniumionen mittlerer Stabilität wie das *t*Butyl- oder das Trityl-Kation. Stabile Ionen wie zum Beispiel das Pyrenium-Kation sind nur für die Polymerisation von sehr reaktiven Monomeren geeignet. Andererseits sind

sehr reaktive Carbeniumionen wie CH_3^+ oder CH_3CH_2^+ schwer zu generieren. Ausserdem sind diese einfachen Alkylkationen zu reaktiv für die Polymerisation, da sie sowohl σ - als auch π -Bindungen angreifen und so zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Dies gilt ebenso für die von Olah erstmals beschriebenen Carbonium-Ionen (z.B. CH_5^+). Versuche zur kationischen Polymerisation in supersauren Systemen blieben daher bislang erfolglos. Wichtig für die Synthese technisch bedeutender Polymere sind auch Makroinitiatoren, das heißt Carbeniumionen, die in der Seitenkette von Polymeren gebildet werden. Dabei ist dann jede Seitenkette ein neuer Initiator für eine kationische Polymerisation. Auf diese Weise können sogenannte Propfpolymerische und Kammpolymerische hergestellt werden. Das sind Copolymerische, in denen in einem Polymer an den vorhandenen Seitenketten eine neue Polymerisation mit einem anderen Monomer gestartet wird. Als geschützte Initiatoren sind Acetatgruppen in der Seitenkette geeignet. Die Esterfunktionen werden dann durch Zugabe von Lewis-Säure gespalten, so dass sich in der Seitenkette Carbeniumionen bilden (Abb. 4.2)³.

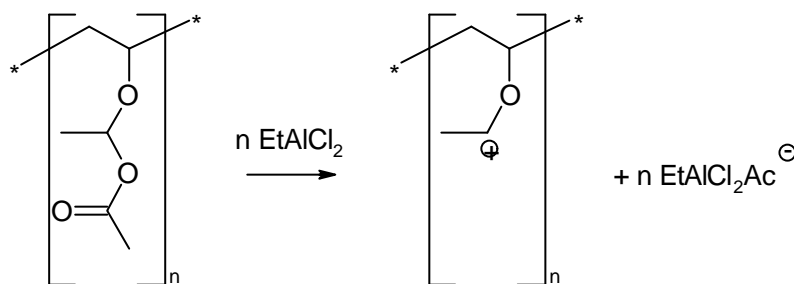


Abb 4.2: Bildung eines Makroinitiators

Als Monomere in der kationischen Polymerisation eignen sich alle Alkene, die über eine nucleophile (elektronenreiche) Doppelbindung verfügen und relativ stabile Carbeniumionen bilden können. Ausserdem muss das Doppelbindungssystem im Monomer der nucleophilste Teil des Moleküls sein. Ist dies nicht der Fall, dann reagieren die eingesetzten elektrophilen Initiatorsysteme mit anderen nucleophilen Gruppen im Monomer. Dies ist der Grund, warum Acrylate und Vinylacetat nicht kationisch polymerisiert werden können. Andererseits muss das Monomer auch Carbeniumionen bilden, die sterisch nicht zu stark abgeschirmt sind. So ist die Reaktivität von 1,1-Diphenylethen gegenüber Elektrophilen zwar hoch, aber durch die sperrigen Phenylgruppen ist das gebildete Carbeniumion so stark abgeschirmt, dass lediglich eine Dimerisierung erreicht wird (siehe Kapitel 3). Ideal für die kationische Polymerisation sind somit elektronenreiche Monomere wie zum Beispiel alle Vinylether (cyclisch und aliphatisch) und Monomere, die tertiäre Carbeniumionen bilden können wie etwa Isopren oder Isobuten.

Die Struktur der dargestellten Polymere hängen von der Selektivität der Propagationsschritte des Kettenwachstums und damit von der Struktur der Monomere ab. Sind die durch die Propagation gebildeten Carbeniumionen relativ stabil, so erfolgt keine Umlagerung in der Polymerkette während der Polymerisationsreaktion, und man erhält ein strukturell homogenes Polymer. Sind allerdings Umlagerungen thermodynamisch bevorzugt, so erhält man kein einheitliches Polymer. Der Unterschied soll an der Polymerisation von Isobuten und 3-Methyl-1-buten verdeutlicht werden. Wird Isobuten kationisch polymerisiert, so werden während des Wachstums der Polymerkette ausschließlich tertiäre Carbeniumionen gebildet. Man erhält ein einheitliches Polymer, dessen Eigenschaften durch die Kettenlänge, also die mittlere Molmasse der Polymerstränge, bestimmt werden. Im Fall von 3-Methyl-1-buten erhält man durch kationische Polymerisation ein Copolymer, in dem die gezeigten Strukturelemente zufällig verteilt vorliegen. Das Copolymer wird durch 1,2- und 1,3-Propagationsschritte gebildet, da durch Umlagerung des zunächst gebildeten sekundären Carbeniumions ein stabileres tertiäres Carbeniumion entstehen kann. Dieses führt dann zu einer 1,3-Fortpflanzung und zu einem neuen Strukturelement in der Polymerkette (Abb. 4.3).

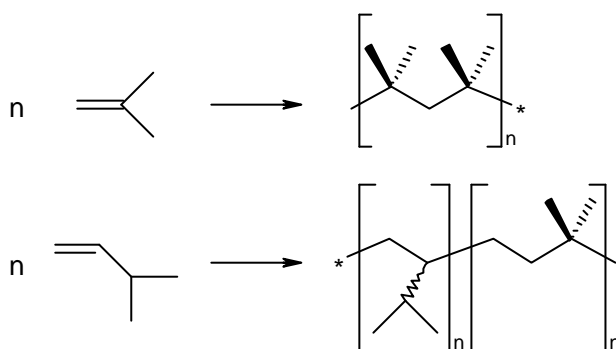


Abb. 4.3: Kationische Polymerisation von Isobuten und 3-Methyl-1-buten

Da die physikalischen Eigenschaften eines Polymers neben der Molmasse wesentlich auch von dessen Struktur bestimmt werden, ist es wichtig, diese steuern zu können. Da aber 3-Methyl-1-buten kein einheitliches Polymer bildet und sich die Eigenschaften des Polymers sich daher nicht zuverlässig einstellen lassen, wird 3-Methyl-1-buten industriell bevorzugt mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert, die auch eine stereoselektive Polymerisation gestatten. Das heißt allerdings nicht, dass nicht auch durch kationische Polymerisation eine stereoselektive Polymersynthese erreicht werden kann. Dies ist sehr wohl möglich, die stereoselektive Addition der Monomere an die Polymerkette wird dabei allerdings nicht durch den Initiator gesteuert, sondern durch die Struktur des Carbeniumions in der wachsenden Polymerkette.

Damit ist ein wichtiger Unterschied der kationischen Polymerisation zur Ziegler-Natta-Polymerisation von Alkenen aufgezeigt. Da die Polymerkette in der kationischen Polymerisation selbst der Initiator weiterer Additionsschritte von Monomeren ist, bestimmt das eigentliche Initiatorsystem die Struktur des Polymers nicht. Während die Ziegler-Natta-Katalysatoren die Art des Einbaus der Monomere in die wachsende Kette steuern, ist in der kationischen Polymerisation der Initiator ausschließlich für den Start der Kettenwachstumsreaktion verantwortlich. Die Struktur des entstehenden Polymers wird dann nur noch von der Struktur der sich bildenden Carbeniumionen und damit von der Struktur des Monomers bestimmt. Dies macht deutlich, warum in der kationischen Polymerisation häufig so einfache Initiatoren wie zum Beispiel Brønsted-Säuren verwendet werden. Bedarf nach komplexeren oder anspruchsvolleren Initiatorsystemen besteht nur, wenn man funktionalisierte Polymere dargestellt will, in denen der am Anfang der Polymerkette eingebaute Initiator in einer zweiten Reaktion noch verändert werden soll.

Die Kettenlänge und damit die Molmasse von Polymeren und die Ausbeute an Polymer hängt zunächst von dem Verhältnis Initiator/Monomer in der Reaktionslösung ab. Ist die Initiatorkonzentration hoch, so wird ein Polymer mit niedriger Molmasse erhalten, da an vielen Stellen in der Reaktionslösung die Polymerisation gestartet wird und das vorhandene Monomer sich auf viele wachsende Ketten verteilt. Stellt man eine niedrige Initiatorkonzentration ein, so erhält man ein Polymer mit hoher mittlerer Molmasse, da weniger Polymerketten gebildet werden. Dabei hängt die Molmasse des Polymers dann noch von der Konkurrenz zweier Prozesse während der Polymerisation ab. Zum Einen kann während der kationischen Polymerisation ein Kettentransfer stattfinden, in dem die positive Ladung der wachsenden Polymerkette auf ein Monomer übertragen wird. Dieses wird dann zum Initiator eines neuen Kettenwachstums. Zum Anderen gibt es Abbruchreaktionen, bei denen die Produkte nicht weiterreagieren können und die Polymerisation so beenden.

Der erstgenannte Prozess ist bei weitem der häufigere und bestimmt die Kettenlänge der gebildeten Polymere. Es gibt eine große Anzahl von möglichen Kettentransfer-Mechanismen, alle erzeugen eine „tote“ Polymerkette, die nicht weiter wächst, und ein neues propagierendes Carbeniumion. Dies wird entweder durch β -Eliminierung eines Protons aus der Polymerkette oder durch Hydridtransfer von einem Monomer auf die Polymerkette erreicht (Abb. 4.4).

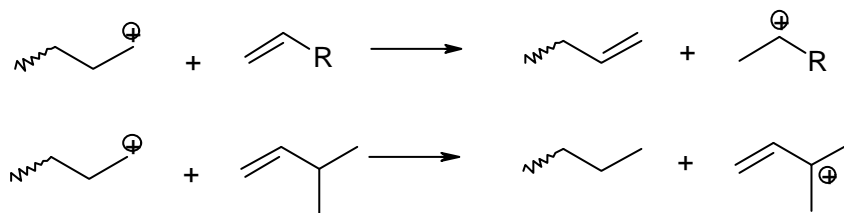


Abb. 4.4: Kettenübertragungsreaktionen

Man erhält so in beiden Fällen ein Carbeniumion, das ein weiteres Kettenwachstum initiieren kann, und ein gesättigtes oder ein ungesättigtes Polymer. Ob und wie häufig ein Kettentransfer stattfindet, wird dann durch die Stabilitäten der in diesem Prozess gebildeten Carbeniumionen bestimmt. Werden bei der Polymerisation reaktive (sekundäre) Carbeniumionen gebildet, dann findet neben Umlagerungen (s.o.) bevorzugt Kettenübertragung statt, wenn dadurch stabilere (tertiäre) Carbeniumionen gebildet werden können. Auch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen kann zu einer Bevorzugung von Kettenübertragungsreaktionen führen. Sind die Kettenübertragungsreaktionen endotherme Prozesse, so führt eine höhere Reaktionstemperatur zu einer erhöhten Übertragungsrates und damit zu niedrigeren Molmassen der Polymere.

Wenn ein Protonentransfer die Kettenübertragung auslöst, kann durch die Zugabe von nichtnukleophilen Basen zur Polymerisationsmischung dieser Prozess verhindert werden. Dies führt nicht zu höheren mittleren Molmassen, sondern zu niedrigeren Ausbeuten, da ausschließlich Produkte gebildet werden, die keine Polymerisation initiieren können. Definitionsgemäß (s.o.) handelt es sich also um eine Abbruchreaktion. Dieser Befund zeigt, dass Abbruchreaktionen weniger die mittlere Molmasse als vielmehr die Ausbeute an Polymer bestimmen. Interessanterweise ist aber über die Natur der Abbruchreaktionen in der kationischen Polymerisation noch weniger bekannt als über die Initiationsprozesse. Dies rührt daher, dass die Begriffe Kettenübertragung und Abbruchreaktion in vielen Publikationen nicht sauber getrennt gebraucht und vielfach verwechselt werden. So sind nur die Abbruchreaktionen genauer bekannt, die, wie die Zugabe von Basen, absichtlich herbeigeführt werden. Dieses sogenannte Quenchen kann auch mit Nucleophilen wie zum Beispiel Wasser oder in Alkoholen gelösten Alkalihydroxiden erfolgen. Das Ziel dieser Zugabe ist die Bildung eines stabilen Kations oder einer neutralen Spezies, so dass die Polymerisation nicht fortschreiten kann. So kann durch Zugabe von Aminen das Carbeniumion am Ende der Polymerkette in ein stabiles Ammoniumion überführt werden, und die Zugabe von Alkalihydroxid/Alkohol-Lösungen neutralisiert die Carbeniumionen durch Etherbildung (Abb. 4.5).

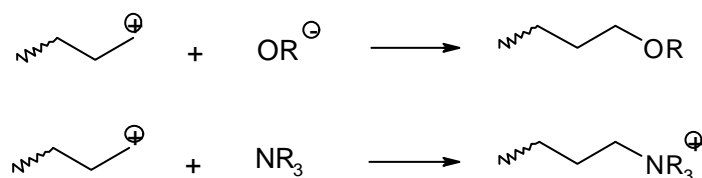


Abb. 4.5: Mögliche Quenching-Reaktionen

Meist erfolgt das Quenchen jedoch erst, nachdem alles Monomer schon verbraucht ist. Dann wird durch die Zugabe der Nucleophile nicht die Polymerisation gestoppt, sondern es

dient dazu, die im Reaktionsgemisch vorhandenen Lewis-Säuren wie AlCl_3 in eine stabilere (d.h. besser handzuhabende) Form zu überführen. Als Abbruchreaktionen werden außer der in Abbildung 4.5 vorgestellten Prozesse noch zwei weitere prinzipielle Reaktionen vermutet. Zum Einen kann das am Ende der Polymerkette befindliche Carbeniumion mit einem in der Reaktionsmischung vorhandenen Anion reagieren. War der Initiator eine Brønsted-Säure, so wird dabei ein Makroester gebildet. Diese Abbruchreaktion wird für die konjugierten Basen starker organischer Säuren wie zum Beispiel Trifluoracetat angenommen. Bei wenig nucleophilen Anionen wie Triflat oder Perchlorat spielt sie aber keine Rolle. Wird AlCl_3 als Coinitiator verwendet, so können im Reaktionsgemisch Organoaluminat entstehen, die eine Alkylgruppe auf des kationische Kettenende übertragen und so die Polymerisation stoppen. Ausserdem können Organoaluminat auch unter Alkeneliminierung ein Hydridion auf das Kettenende übertragen. Diese Abbruchreaktionen sind in Abbildung 4.6 gezeigt.

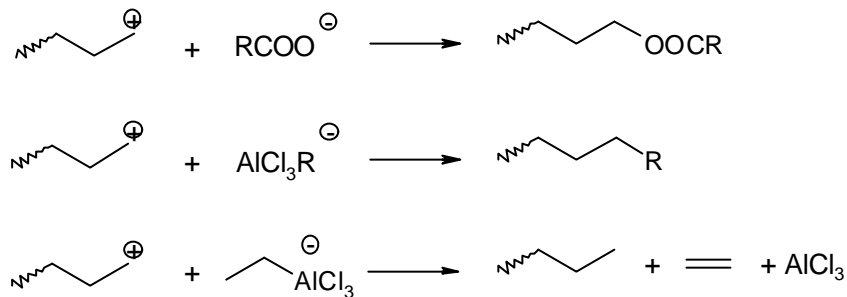


Abb. 4.6: Abbruch durch Reaktion mit einem Anion

Zum Anderen können durch Hydridübertragung stabile Carbeniumionen gebildet werden, die keine Polymerisation mehr initiieren. Einzig erforscht ist dabei die Bildung von Allylkationen aus einem Alken und einem wenig stabilen Carbeniumion (Abb. 4.7).

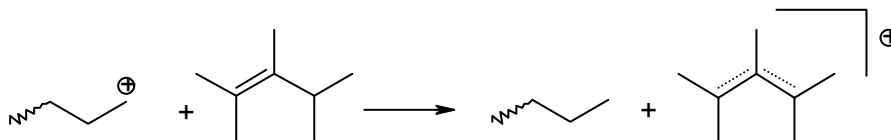


Abb. 4.7: Allylischer Abbruch

Das gebildete Allylkation ist so stabil, dass es nur mit starken Nucleophilen reagiert. Die als Abbruchreaktionen diskutierten Prozesse zeigen, dass die Wahl der Initiatorsysteme zwar für die Struktur des Polymers nicht entscheidend ist, dass aber die Polymerausbeute doch entscheidend durch die Initiatoren beeinflusst wird.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 3 gezeigt werden konnte, handelt es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Silylkationen um schwach Lewis-saure Verbindungen, die in der Lage sind, elektronenreiche Alkene zu polymerisieren. Aufbauend auf dieses Ergebnis sind Polymerisationen von 2,3-Dihydrofuran, einem cyclischen Vinylether, mit **36** als Initiator durchgeführt worden (Abb 4.8). Das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** wurde gewählt, da in Lösung eine Wechselwirkung des Anions mit dem Siliciumzentrum ausgeschlossen werden kann (Kapitel 2).

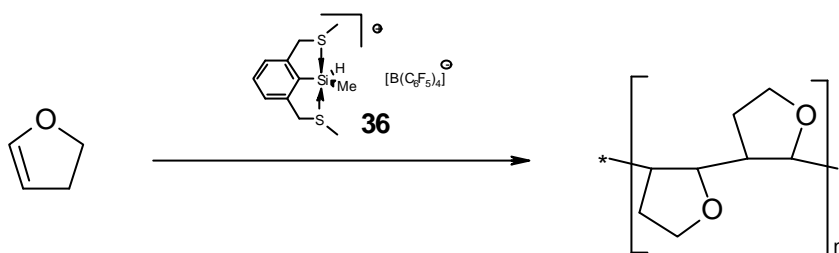


Abb. 4.8: Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran.

Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und die Klärung der Frage, ob **36** die Polymerisation von Vinylethern direkt initiiert oder ob mit Restwasser gebildete Hydrolyseprodukte der Initiator für die Polymerisation sind. Außerdem sollte geklärt werden, ob das Silylkation in **36** als Kopfgruppe in das Polymer eingebaut wird.

Zur Untersuchung der Molmassenverteilung wurden Initiator und Monomer in vier Experimenten in verschiedenen Verhältnissen in Dichlormethan zur Reaktion gebracht⁴. Die auf diese Weise erhaltenen Polymere sind im Gegensatz zu den Isobutylvinylether-Polymeren, welche in Kapitel 3 beschrieben wurden, farblose Feststoffe. Es wird auch während der Polymerisation keine Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Die Reaktionen wurden nach 30 Minuten durch Zugabe von Methanol gequencht. Anschließend fällt man das erhaltene Polymer in Hexan aus. Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere wird dann durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Wie erwartet ist die mittlere Molmasse abhängig vom molaren Verhältnis Initiator/Monomer, wobei bei der niedrigsten Initiatorkonzentration die höchsten Molmassen für das Polymer erhalten werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. In Abbildung 4.8 ist außerdem das Ergebnis der Gelpermeationschromatographie für die Experimente 1, 3 und 4 dargestellt. Man erkennt eine relativ breite Molmassenverteilung der Polymere. Für diese breite Verteilung werden Kettenübertragungsreaktionen verantwortlich gemacht, welche durch den exothermen Verlauf der Polymerisation begünstigt werden. Es sollte daher

möglich sein, eine engere Molmassenverteilung zu erreichen, wenn bei deutlich niedrigeren Temperaturen gearbeitet wird.

	Einwaage 36 mg	Einwaage Monomer mg	mittlere Molmasse M_n	theoretische Molmasse M_{theo}
1	92.0	135	5818	1400
2	94.0	144	7177	1410
3	9.9	150	15207	13900
4	3.3	194	22000	52500

Tab 4.1: Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran.

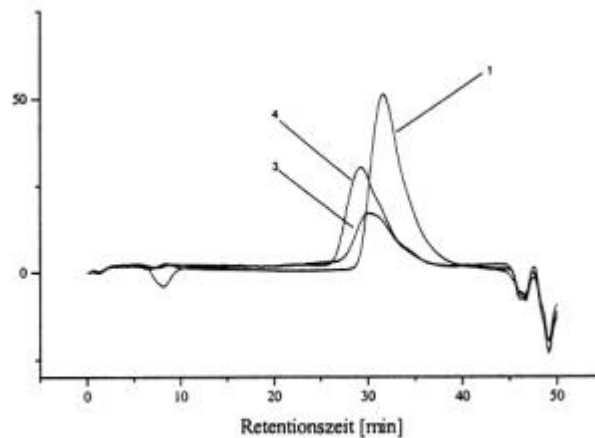


Abb. 4.8: Gelpermeations-Chromatogramme der Experimente 1,3,4.

Die theoretischen Molmassen ergeben sich aus dem Verhältnis Monomer/Initiator. Geht man von einer quantitativen Initiierung der Polymerisation aus, dann errechnet sich die theoretische Molmasse nach:

$$M_{theo} = (n_{\text{Monomer}}/n_{\text{Initiator}}) * M_{\text{Monomer}}$$

Wie in Tabelle 4.1 zu sehen ist, sind die theoretischen und die tatsächlichen Molmassen sehr unterschiedlich. In den Experimenten 1 und 2 liegen die gemessenen Molmassen deutlich über den theoretischen. Dies liegt in der Reaktionsführung begründet. Der in Dichlormethan gelöste Initiator wird zu der Monomerlösung gegeben. Sobald Initiatorlösung in die Monomerlösung gelangt, beginnt die Polymerisation. Da es sich bei der Polymerisation um eine sehr schnelle Reaktion handelt, ist diese schon beendet, wenn die Zugabe der Initiatorlösung abgeschlossen ist. Die reale Initiatorkonzentration in der Reaktionsmischung ist also am Reaktionsstart sehr viel niedriger und erklärt so die höheren gemessenen

Molmassen des erhaltenen Polymers. Bei einem größeren Verhältnis Monomer/Initiator wie in Experiment 4 sind dagegen Übertragungsreaktionen für die niedrige gemessene Molmasse verantwortlich. Die stark exotherme Polymerisationsreaktion begünstigt Kettenübertragungsreaktionen und führt neben der breiten Molmassenverteilung zu einer geringeren mittleren Molmasse. Insgesamt bestätigen die Versuche jedoch, dass **36** die Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran direkt initiiert, da eine Abhängigkeit der Polymer-Molmassen von der Initiatorkonzentration festgestellt werden konnte, welche bei der Initiierung durch Hydrolyseprodukte nicht zu erwarten ist. Dabei würde die Restfeuchtekonzentration im Lösungsmittel die erreichbare Polymer-Molmasse bestimmen. Um festzustellen, ob der Initiator als Kopfgruppe in das Polymer eingebaut wird, wurden die dargestellten Polymere NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Da die Signale der Si-H und der Si-Methyl-Funktion wie auch die Signale der Donorseitenketten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unter den Signalen des Polymers verborgen liegen, kann nur die Detektion von Signalen des Phenylrings als Nachweis für einen Einbau des Initiators dienen. In den Protonen-NMR-Spektren der Polymere wird aber kein Signal im Bereich zwischen 7.00 ppm und 8.00 ppm gefunden. Auch in den IR-Spektren finden sich keine Banden, die dem Initiator zugeordnet werden können. Dies kann zum einen als Nachweis gewertet werden, dass der Initiator nicht in das Polymer eingebaut wird. Daraus folgt direkt, dass der Initiierungsmechanismus der Polymerisation nicht geklärt werden kann. Andererseits ist aber auch eine Eliminierung der Initiatorkopfgruppe durch einen nucleophilen Angriff des Methanols während des Quenchens denkbar. Eine andere Möglichkeit ist ein elektrophiler Angriff der bei der Quenchingreaktion freiwerdenden Säure auf die Si-Phenyl-Bindung unter Abspaltung des protonierten Arylliganden. Dabei würde das Siliciumatom im Polymer verbleiben (Abb. 4.9).

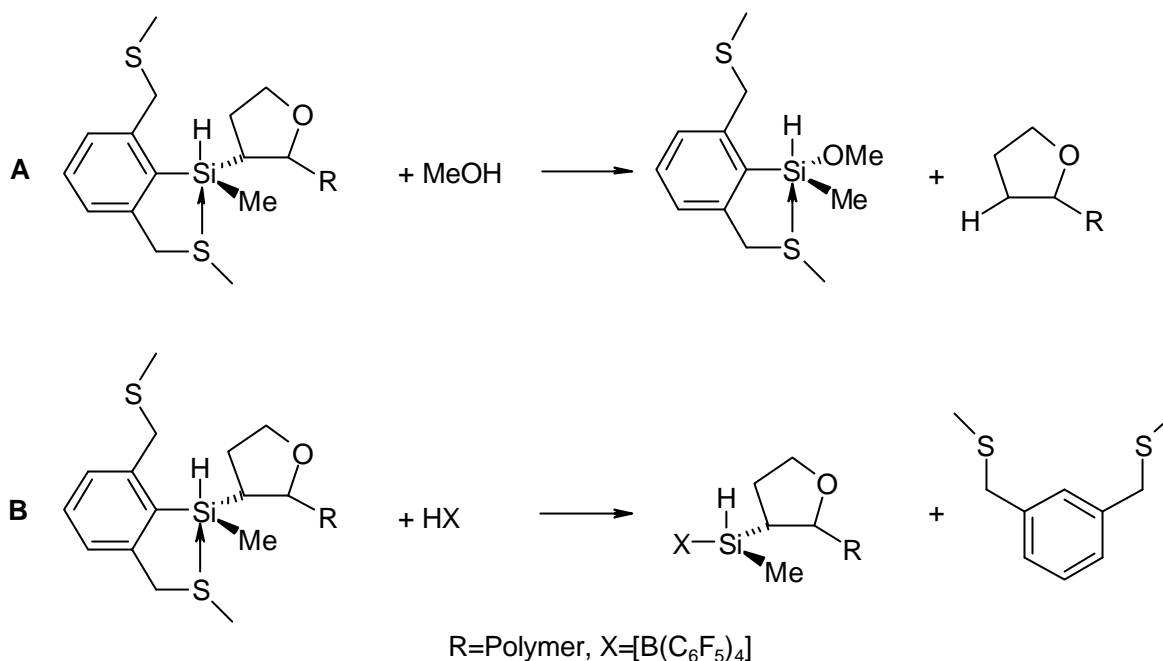


Abb. 4.9: Nucleophiler (A) und elektrophiler (B) Angriff auf die Initiatorkopfgruppe.

Das dabei gebildete 2,6-Bis(methylthiomethyl)benzol ist in dem zum Umfällen verwendeten Lösungsmittel Hexan gut löslich und würde daher bei der Aufarbeitung entfernt, so dass es im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden kann.

Um zu klären, welche der oben genannten Reaktionen für das Fehlen der Kopfgruppensignale im ¹H-NMR-Spektrum verantwortlich ist, sind die Silane **53** und **54** (Abb. 4.10) als Modellsubstanzen dargestellt und mit Nucleophilen und Elektrophilen umgesetzt worden.

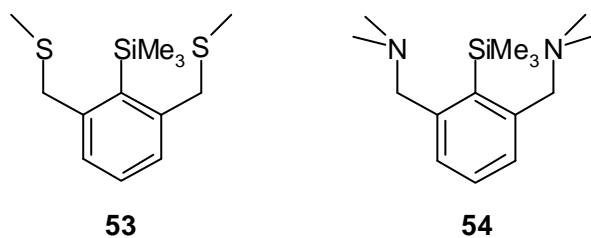


Abb. 4.10: Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** und Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54**.

Dabei war vor allem auch die Frage des Einflusses der Donoren auf die Reaktivität der Silane von großem Interesse. Das Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** ist literaturbekannt⁵, und die Autoren weisen in **54** im Festkörper eine N→Si-Wechselwirkung nach. Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** ist ein farbloses Öl und wird durch

Reaktion von 2,6-Bis(methylthiomethyl)phenyl-Lithium **29'** mit Trimethylsilyltriflat erhalten. Eine Darstellung durch Metathese des lithiierten Liganden mit Trimethylchlorsilan gelingt nicht. Auch nach 24 Stunden ist bei der Umsetzung von **29'** mit Trimethylchlorsilan keine Reaktion zu beobachten. Trimethylsilyltriflat reagiert allerdings in einer schnellen Reaktion quantitativ mit **29'** (Abb. 4.11).

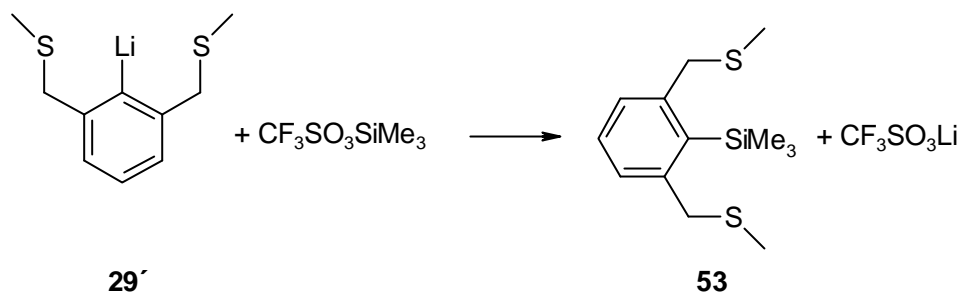


Abb. 4.11: Darstellung von **53**.

Die ¹H-NMR-Daten von **53** sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

	Si-CH ₃	S-CH ₃	-CH ₂ -	Phenyl
δ [ppm]	0.50	2.03	3.84	7.24

Tab. 4.2: ¹H-NMR-Daten von **53**.

Bemerkenswert ist, dass für die Protonen des Phenylringes nur ein Signal gefunden wird. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wird für **53** ein Signal bei δ = -6.4 ppm gefunden. Ein Vergleich mit Trimethylphenylsilan (δ = -4.1 ppm⁶) zeigt, dass in Lösung keine S→Si-Wechselwirkung vorliegt. Auch die ²⁹Si-NMR-Verschiebung von **54** (δ = -7.7 ppm) lässt eine N→Si-Wechselwirkung unwahrscheinlich erscheinen.

Die Silane **53** und **54** sind mit den üblichen Quenchingreagenzien Wasser und Methanol umgesetzt worden. Diese Reagenzien reagieren nicht mit **53** oder **54**, und auch nach 24 h sind in den Reaktionslösungen lediglich die Signale der Edukte zu erkennen (Abb. 4.13). Der Befund zeigt weiterhin, dass in **54** die Seitenketten wenig basisch sind, so dass sie durch Wasser nicht protoniert werden.

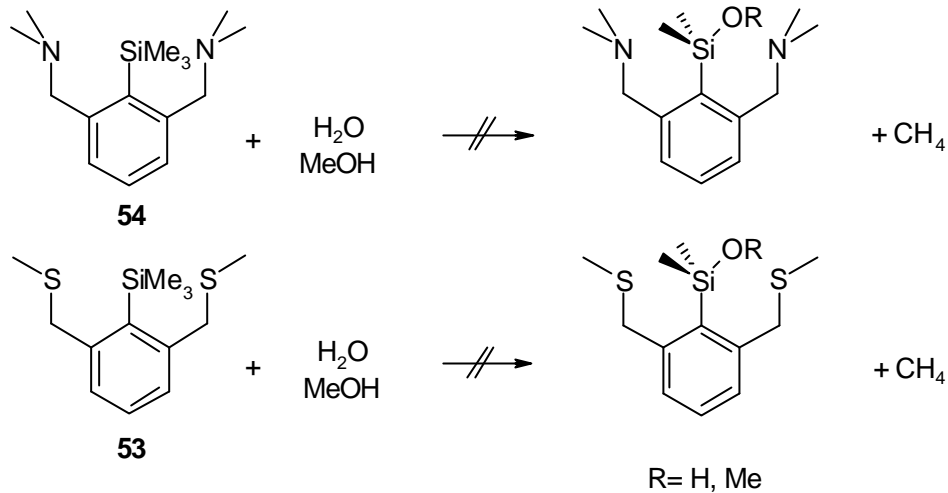


Abb. 4.12: Umsetzung von **53** und **54** mit Nucleophilen.

Auch die Umsetzung mit dem stärkeren Nucleophil Methanolat ist erfolglos. Weder mit **53** noch mit **54** wird eine Reaktion beobachtet (Abb. 4.13).

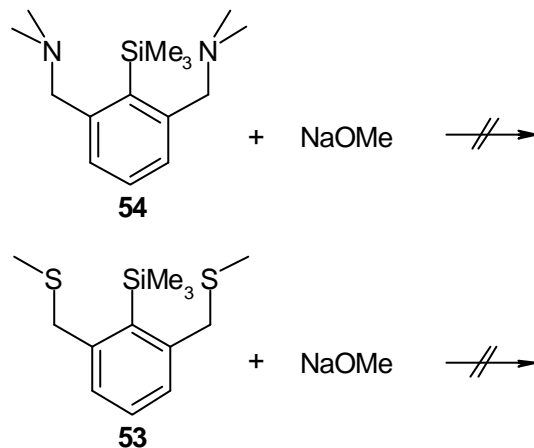


Abb. 4.13: Umsetzung von **53** und **54** mit Natriummethanolat.

Die $\text{Si-C}_{\text{Methyl}}$ und die $\text{Si-C}_{\text{Phenyl}}$ Bindungen sind gegenüber nucleophilen Angriffen inert, und die üblichen Quenching-Reagenzien sind nicht in der Lage, diese zu spalten. Die Donoren bewirken also keine Aktivierung der Si-C-Bindungen. Reaktionsweg **A** in Abbildung 4.9 kommt daher nicht für die Entfernung der Initiatorkopfgruppe aus dem Polymer in Frage.

Wird zum Quenchen Wasser oder ein Alkohol verwendet, so wird bei der Reaktion mit dem Carbeniumion am Kettenende des Polymers oder mit dem unverbrauchten Initiator ein Äquivalent Protonen gebildet. Daher wurden **53** und **54** auch mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt. Bei der Umsetzung von **53** mit Trifluormethansulfonsäure wird Zersetzung unter Abspaltung des Arylliganden beobachtet. Dies zeigt, dass die $\text{Si-C}_{\text{Phenyl}}$ -Bindung in **53** die reaktivste Bindung im Molekül ist und durch Elektrophile wie zum Beispiel durch Protonen

gespalten werden kann. Bei der Reaktion mit einer starken Säure führt das zur vollständigen Zersetzung des Moleküls. Im Gegensatz dazu reagiert **54** mit zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure quantitativ unter Protonierung der Seitenketten zu Verbindung **55** (Abb. 4.14). Eine Spaltung der Si-C_{Phenyl}-Bindung wird nicht beobachtet.

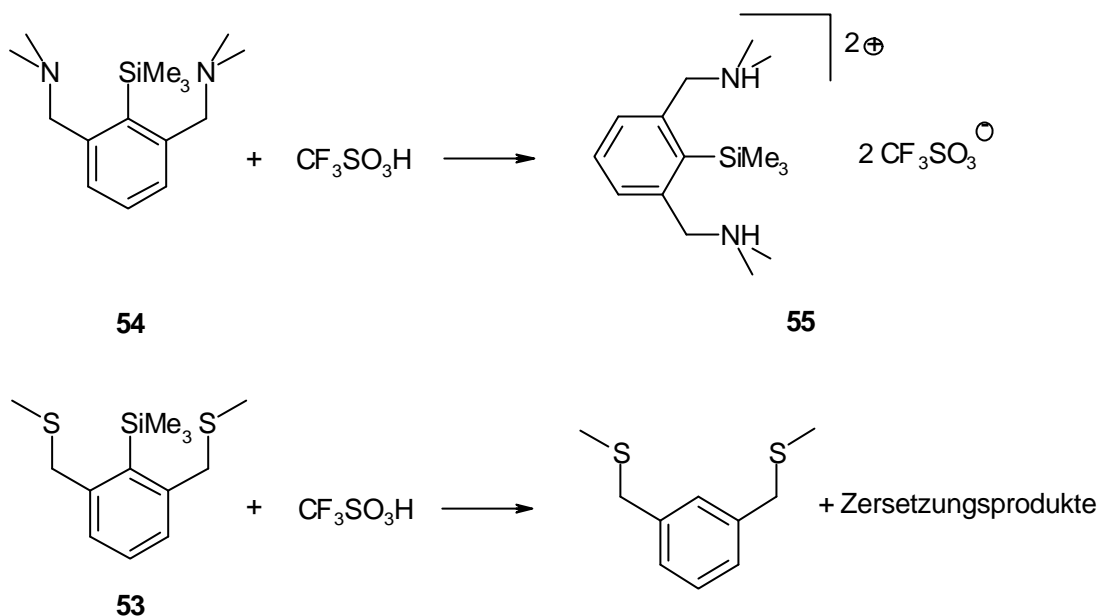


Abb. 4.14: Umsetzung von **53** und **54** mit Trifluormethansulfonsäure.

Diese Ergebnisse belegen, dass durch die Reaktionsbedingungen beim Quenchen der Polymerisation der Arylsubstituent mit dem Schwefel-Donorliganden vom Siliciumzentrum des Initiators durch einen elektrophilen Angriff entfernt werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass nicht die Initiatorkopfgruppe, sondern der Arylligand durch die Quenchingreaktion aus dem Polymer entfernt wird und daher nicht detektierbar ist. Leider sind die Konzentrationen von Siliciumatomen im Polymer zu gering, um erfolgreich ein ²⁹Si-NMR-Spektrum aufnehmen zu können. Der Nachweis, dass nach der Entfernung des Arylliganden das Siliciumatom der Kopfgruppe im Polymer verbleibt, kann so nicht abschließend erbracht werden. Das Fehlen der Signale des Arylliganden im ¹H-NMR-Spektrum der Polymere ist durch die beobachtete Reaktivität gegenüber starken Säuren jedoch befriedigend geklärt.

4.3 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die dargestellten Salze als Initiatoren in der Vinyletherpolymerisation einsetzbar sind. Es gelingt auch eingeschränkt, über die Einstellung

der Reaktionsbedingungen die Molmassen der erhaltenen Polymere zu steuern. Dies spricht für eine direkte Initiierung der Polymerisation durch die eingesetzten Salze. Es ist jedoch nicht gelungen, den Einbau des Initiators als Kopfgruppe in das Polymer nachzuweisen. Wenn man davon ausgeht, dass der Initiator als Kopfgruppe eingebaut wird, so legt die Umsetzung des als Modellsubstanz dargestellten Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]-silans **53** mit Trifluormethansulfonsäure nahe, dass der Arylligand beim Abbruch der Polymerisation mit Methanol durch die dabei freiwerdende Säure aus dem Polymer entfernt wird, so dass keine Sonde mehr vorhanden ist, die den Einbau des Silylkations als Kopfgruppe belegen kann.

4.4 Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt, die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** wurde nach [5] dargestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich.

Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteil, $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS. Angaben erfolgen als δ -Werte in ppm. Massenspektren VG Autospec (EI+, 70 eV, 200 μA Emission), es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben.

Umsetzung von [2,6-Bis(methylthiomethyl)phenyl]phenyllithium mit Trimethylchlorsilan

Zu einer Lösung von 4.6 g (15.8 mmol) 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol **29** in 70 mL Hexan werden bei -55°C 10 mL einer 1.6 molaren n-Buthyllithium-Lösung in Hexan getropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2.5 h. Dann tropft man die erhaltene farblose Suspension langsam zu einer Lösung von 1.7 g (15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 mL Hexan. Es wird über Nacht gerührt und anschließend filtriert man von der erhaltenen gelben Suspension den Feststoff ab. Von der erhaltenen Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen öligen gelben Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können lediglich Signale für 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol gefunden werden.

¹H NMR (CD₂Cl₂) 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol⁷ : δ 1.99 (s, 6H, -CH₃), 3.67 (s, 4H, -CH₂-), 7.20 (d, ³J=7 Hz, 2H, Phenyl), 7.25 (s, 1H, Phenyl), 7.29 (t, ³J=7 Hz, 1H, Phenyl).

Darstellung von Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53**

Zu einer Lösung von 2.7 g (9.2 mmol) 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol **29** in 80 mL Hexan werden bei -55°C 6 mL einer 1.6 molaren n-Buthyllithium-Lösung in Hexan getropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und tropft dann 2.0 g (9.2 mmol) Trimethylsilyltriflat zu der erhaltenen farblosen Suspension. Man beobachtet eine Gelbfärbung, welche über Nacht verschwindet. Von der so erhaltenen farblosen Suspension lässt man den Feststoff absitzen und dekantiert die überstehende Lösung ab. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält 2.4 g (8.8 mmol, 95%) **53** als farbloses Öl.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.50 (s, 9H, Si-CH₃), 2.03 (s, 6H, -CH₃), 3.84 (s, 4H, -CH₂-), 7.24 (s, 3H, Ph).

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 3.7 (Si-CH₃), 15.2 (-CH₃), 39.3 (-CH₂-), 128.6, 129.2, 137.6, 144.5 (C-Phenyl).

²⁹Si NMR (CD₂Cl₂): δ -6.4

MS (EI): 270 (1) M⁺, 255 (100) M⁺-CH₃, 223 (11), 193 (16), 159 (7), 135 (6), 105 (12), 73 (16).

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** mit Wasser

Zu einer Lösung von 0.3 g (1.0 mmol) Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** in 15 mL Dichlormethan werden 0.2 mL (10.0 mmol) Wasser gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **53** identifiziert.

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** mit Methanol

Zu einer Lösung von 0.3 g (1.0 mmol) Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** in 15 mL Dichlormethan werden 0.3 g (10.4 mmol) Methanol gegeben. Man rührt über Nacht

und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **53** identifiziert.

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** mit Wasser

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.9 mmol) Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** in 25 mL Dichlormethan werden 0.04 g (1.9 mmol) Wasser gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **54** identifiziert.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 0.35 (s, 9H, Si-CH₃), 2.10 (s, 12H, -CH₃), 3.50 (s, 4H, -CH₂-), 7.21 (t, $^3\text{J}=6.6$ Hz, 1H, Ph), 7.26 (d, $^3\text{J}=7.1$ Hz, 2H, Ph).

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** mit Methanol

Zu einer Lösung von 0.6 g (2.1 mmol) Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** in 25 mL Dichlormethan werden 0.07 g (2.1 mmol) Methanol gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **54** identifiziert.

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **54** mit Natriummethanolat

0.5 g (1.8 mmol) Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **54** und 0.1g (1.9 mmol) Natriummethanolat werden in 20 mL THF gelöst. Man rührt über Nacht und versetzt die Reaktionslösung mit 20 mL Wasser. Die erhaltene Mischung wird eingeeengt und anschließend mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Von der erhaltenen organischen Phase wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **54** identifiziert.

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan 54 mit Natriummethanolat

0.5 g (1.9 mmol) Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** und 0.1 g (1.9 mmol) Natriummethanolat werden in 20 mL THF gelöst. Man rührt über Nacht und versetzt die Reaktionslösung mit 20 mL Wasser. Die erhaltene Mischung wird eingeeengt und anschließend mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Von der erhaltenen organischen Phase wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene farblose Öl wird NMR-spektroskopisch als Edukt **54** identifiziert.

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan 53 mit Trifluormethansulfonsäure

Zu einer Lösung von 0.2 g (0.7 mmol) Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silan **53** in 15 mL Dichlormethan werden 0.1 g (0.7 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält ein gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch untersucht wird. Neben nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten kann 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol **27** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 0.06 (s), 0.08 (s), 0.09 (s), 0.10 (s), 0.49 (s), 1.99 (s), 2.03 (s), 2.10 (s, br) 2.67 (s, br), 3.67 (s), 7.20 (d, $^3\text{J}=7$ Hz), 7.25 (s), 7.29 (t, $^3\text{J}=7$ Hz), 7.44 (s, br), 10.28 (s, br).

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$ 1,3-Bis(methylthiomethyl)benzol **27**⁸ : δ 1.99 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 3.67 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 7.20 (d, $^3\text{J}=7$ Hz, 2H, Phenyl), 7.25 (s, 1H, Phenyl), 7.29 (t, $^3\text{J}=7$ Hz, 1H, Phenyl).

Umsetzung von Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan 54 mit Trifluormethansulfonsäure

Zu einer Lösung von 0.3 g (1.2 mmol) Trimethyl[2,6-bis(dimethylaminomethyl)phenyl]silan **54** in 20 mL Dichlormethan werden 0.2 g (1.2 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben. Man rührt über Nacht und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der erhaltene ölige Feststoff wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden ausschließlich Signale beobachtet, die **55** zugeordnet werden können.

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 0.44 (s, 9H, Si-CH₃), 2.52 (s, 12H, -CH₃), 4.06 (s, 4H, -CH₂-), 7.42 (t, ³J=7.8 Hz, 1H, Ph), 7.50 (d, ³J=7.8 Hz, 2H, Ph), 8.17 (s, br, 2H, NR₃H⁺).

4.5 Literatur und Anmerkungen

¹ a) Brockhaus Enzyklopädie, 19. Auflage **1986**, F.A. Brockhaus, Mannheim. b) Römpp Chemie Lexikon **1995**, Thieme, Stuttgart.

² J.P. Kennedy, E. Marechal, Carbocationic Polymerization **1991**, Krieger Publishing Company, Malabar, USA.

³ E. Ruckenstein, H. Zhang, *Macromolecules* **1998**, *31*,2977-2982.

⁴ Für die Durchführung der Polymerisationsexperimente und der Molmassenbestimmung möchte ich mich sehr herzlich bei Prof. O. Nuyken und Mitarbeitern (TU München) bedanken.

⁵ P. Steenwinkel, J.T.B.H. Jastrzebski, B. Deelman, D.M. Grove, H. Kooijman, N. Veldman, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 5486-5498.

⁶ Siehe 5.

⁷ J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *9*, 1715-1720.

⁸ siehe 9.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen sowie Untersuchungen zu deren Struktur und Reaktivität. Darüber hinaus werden die dargestellten Verbindungen auf ihre Eigenschaften als Initiatoren in der kationischen Polymerisation von Vinylethern hin untersucht.

Kapitel 2 beschreibt die Synthese von Verbindungen mit sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen unter Verwendung von sogenannten Pinzettenliganden. Das 2,6-Bis(methylthiomethyl)brombenzol **29** wird durch Umsetzung von 2,6-Bis(brommethyl)-1-brombenzol mit Natriummethanthiolat erhalten und kann wie das schon bekannte 2,6-Bis(methoxymethyl)brombenzol **20** mit Dichlorsilanen zu den entsprechenden Chlorsilanen **21**, **22**, **23**, **30**, **31** und **32** umgesetzt werden. Diese werden durch Trimethylsilyltriflat in die Silyltriflate **24**, **25**, **26**, **33**, **34** und **35** überführt (Abb. 5.1).

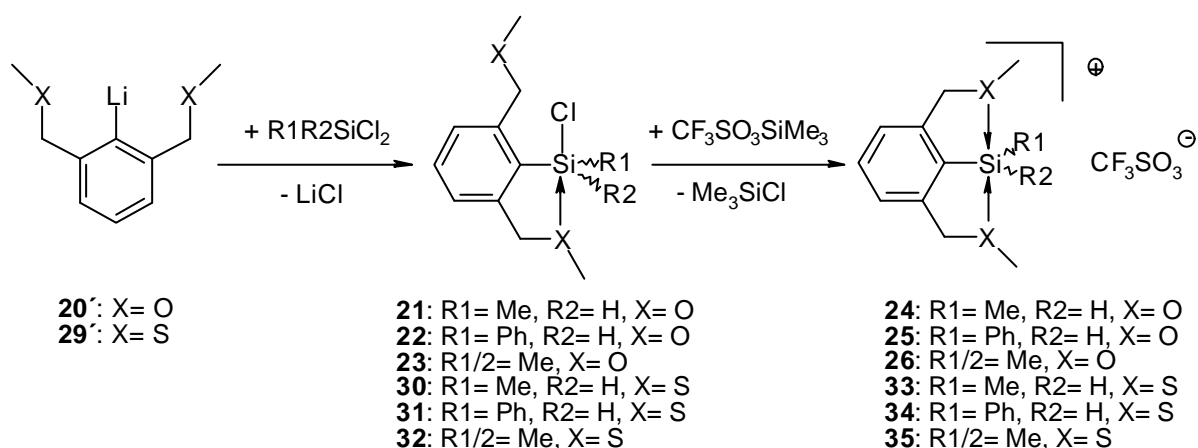


Abb. 5.1: Synthese der Silyltriflate.

Das Silyltriflat **33** kann auch durch Umsetzung von Chlorsilan **30** mit Trifluormethansulfonsäure unter HCl-Eliminierung dargestellt werden (Abb. 5.2).

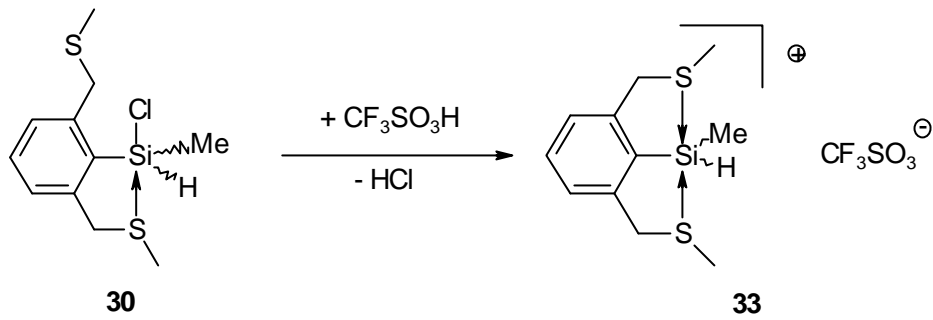


Abb. 5.2: Darstellung von **33** durch HCl-Eliminierung.

Das Silyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** wird aus **30** durch Umsetzung mit Lithium-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder aus **36** durch Anionenaustausch erhalten (Abb. 5.3).

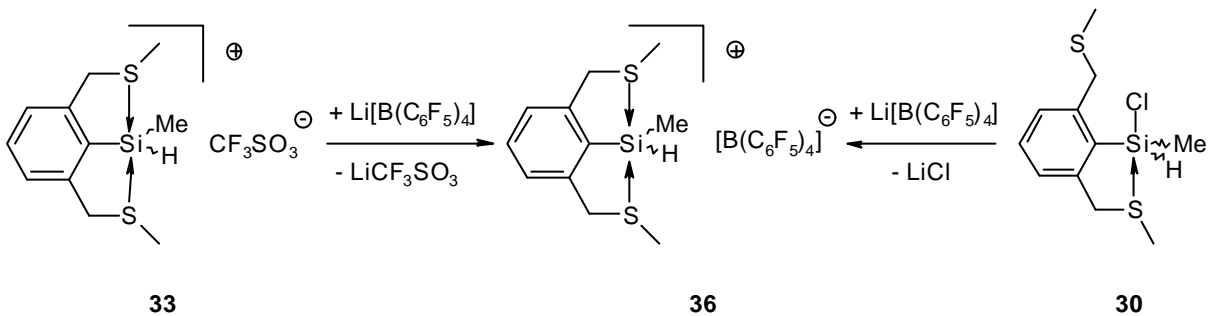


Abb. 5.3: Darstellung von **36**.

Alle dargestellten Silylkationen liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung ionisch vor und zeigen eine trigonal-bipyramidale Koordination des Siliciumzentrums, in der die Donoratome die axialen Positionen besetzen. In Abbildung 5.4 sind exemplarisch die Festkörperstrukturen von **25** und **34** dargestellt. Die Donor-Silicium-Abstände sind in allen untersuchten Verbindungen gegenüber entsprechenden kovalenten Bindungen deutlich aufgeweitet, und durch die $^1\text{J}(\text{Si-H})$ -Kopplungskonstanten in den ^{29}Si -NMR-Spektren kann eine sp^2 -Hybridisierung des Siliciumatoms nachgewiesen werden.

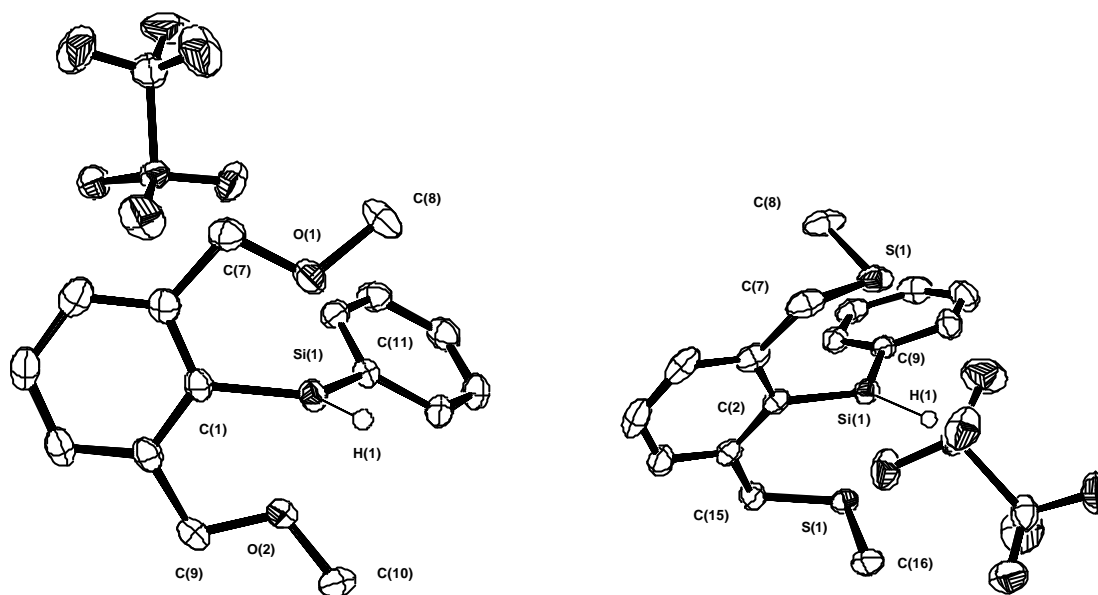


Abb 5.4: Festkörperstrukturen von **25** (links) und **34**.

In **33**, **34** und **36** wird bei Raumtemperatur in Lösung eine Inversion an den Schwefeldonoratomen beobachtet (Abb 5.5).

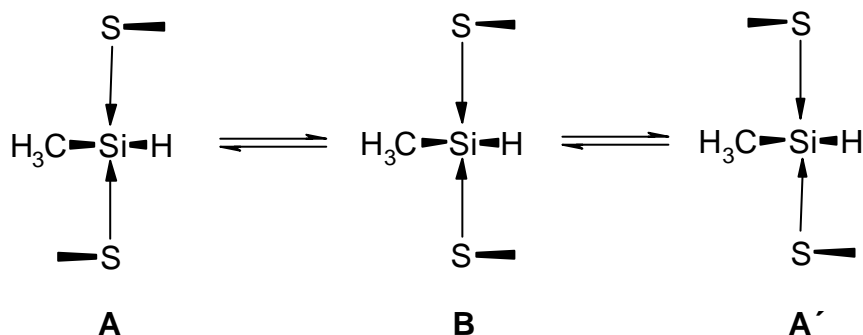


Abb. 5.5: Dynamik in **33**, **34** und **36**.

In Kapitel 3 wird die Reaktivität der hier beschriebenen und der von Corriu dargestellten Verbindungen vergleichend untersucht. Dabei führt die unterschiedliche Ausprägung der Donor-Silicium-Wechselwirkungen in vielen Fällen zu einem unterschiedlichen chemischen Verhalten:

- Die Addition von Grignard-Reagenzien erfolgt bei allen Verbindungen am Siliciumzentrum (Abb. 5.6).

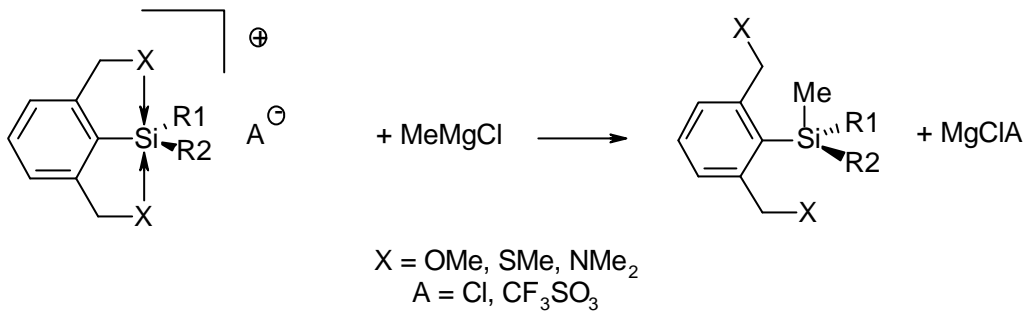


Abb. 5.6: Addition von Methylmagnesiumchlorid.

- Bei der Umsetzung mit Aminen wird nur im Fall des sauerstoffstabilisierten Silylkations in **25** eine Reaktion beobachtet. Der Oxonium-Charakter der Sauerstoff-Donoren führt zu einer Methylgruppenübertragung auf das Amin unter Ausbildung einer Si-O-Bindung in einem cyclischen Silylether **45** (Abb. 5.7).

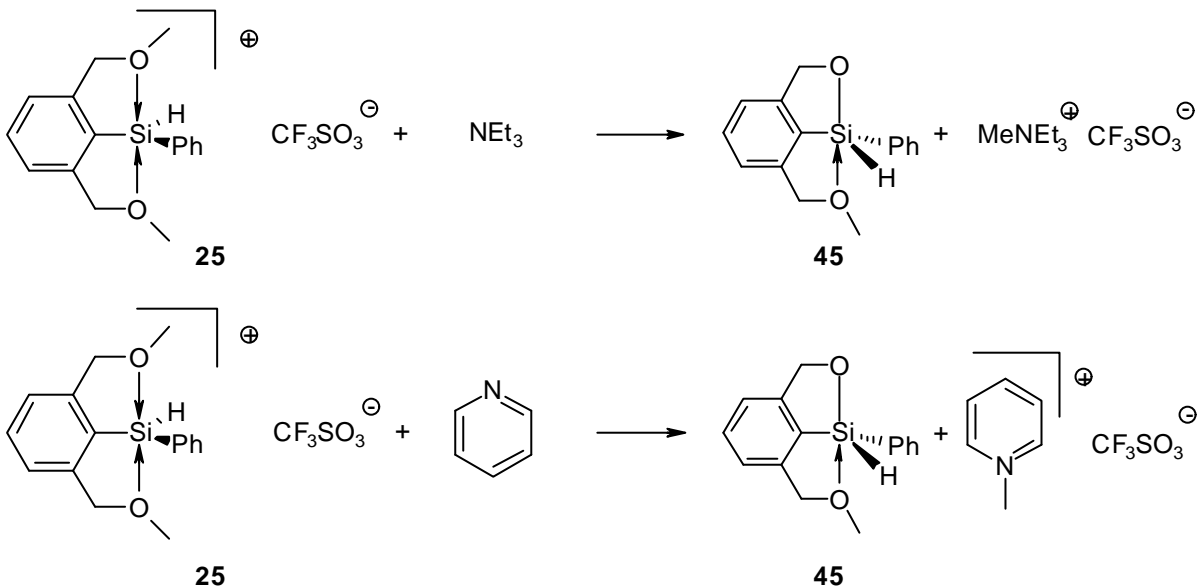


Abb. 5.7: Umsetzung von **25** mit Triethylamin und Pyridin.

Das Produkt zeigt im Festkörper noch eine Wechselwirkung der Donorseitenkette mit dem Siliciumzentrum (Abb. 5.8), diese ist jedoch auf Grund der Geometrie des Moleküls nur schwach und kann in Lösung nicht mehr nachgewiesen werden.

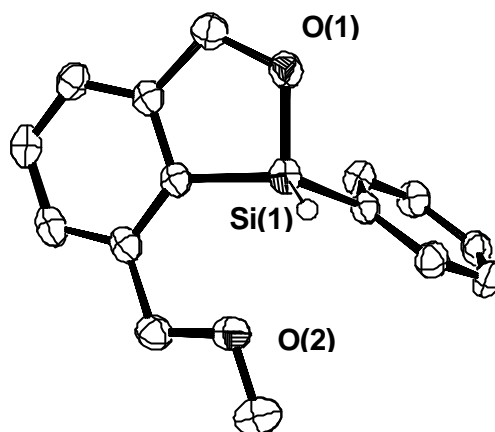


Abb. 5.8: Festkörperstruktur von **45**.

- Bei der Umsetzung des stickstoffstabilisierten **46** mit Wasser wird ein Hydroxysilan **47** gebildet. Die freiwerdende Säure protoniert eine Aminogruppe der Donorseitenkette (Abb. 5.11).

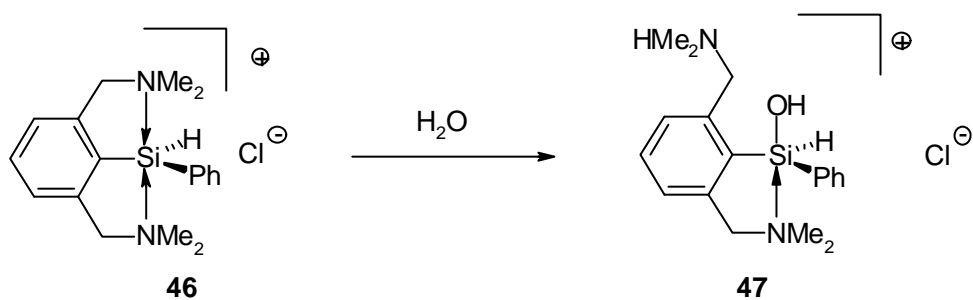


Abb. 5.11: Umsetzung von **46** mit Wasser.

- Bei der Umsetzung von **25** mit Wasser wird Verbindung **48** mit einem sauerstoffverbrückten Dikation erhalten (Abb. 5.9).

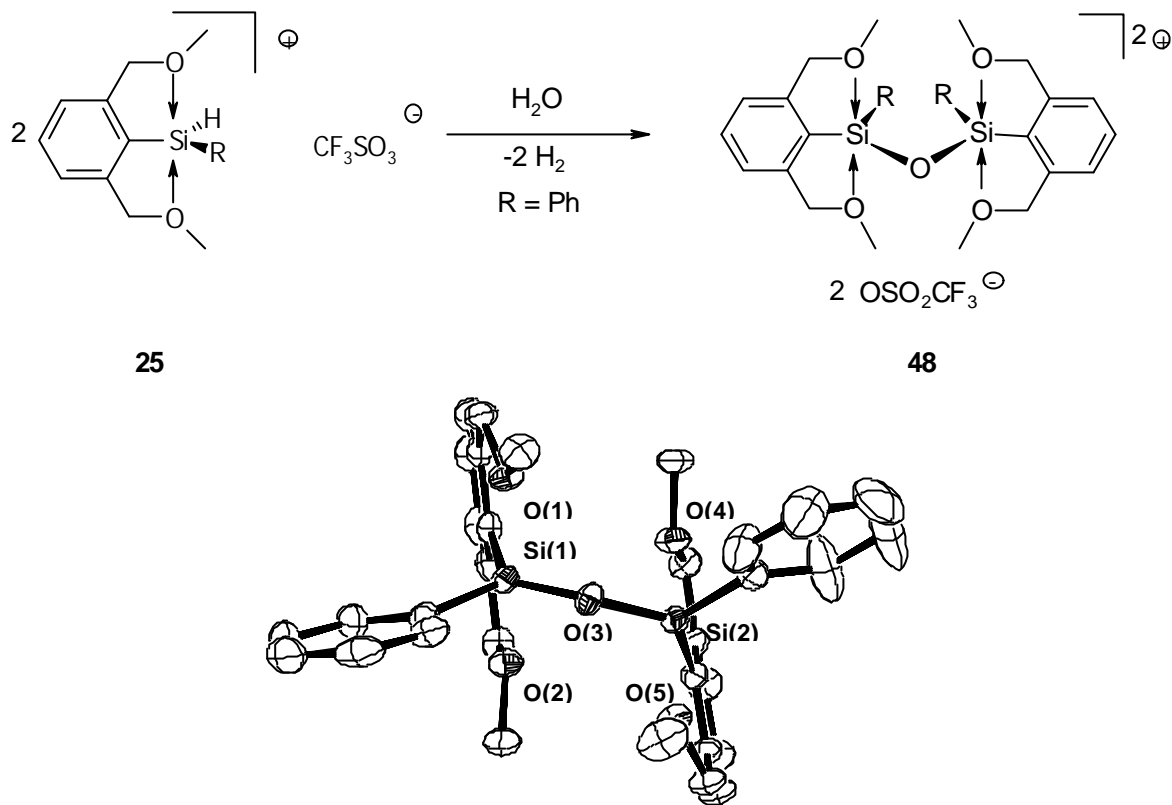


Abb. 5.9: Umsetzung von **25** mit Wasser und Festkörperstruktur von **48**.

- Das schwefelstabilisierte Silylkation in **34** reagiert mit Wasser unter Eliminierung des Arylliganden (Abb. 5.10).

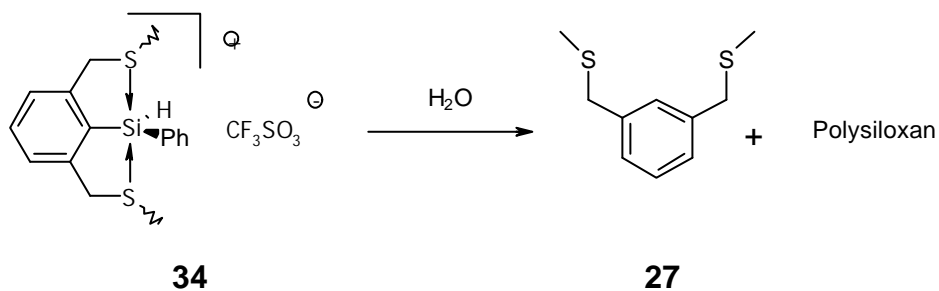


Abb. 5.10: Umsetzung von **34** mit Wasser.

Weiterhin wird in Kapitel 3 auch die Reaktivität der hier beschriebenen mit der der von Berlekamp dargestellten Verbindungen verglichen:

- Bei der Umsetzung mit Pyridin zeigen sich Gemeinsamkeiten in der Reaktivität der sauerstoffstabilisierten Silylkationen. Sowohl **25** als auch **16a** und **16d** reagieren mit Pyridin unter Methylgruppenübertragung (Abb. 5.12).

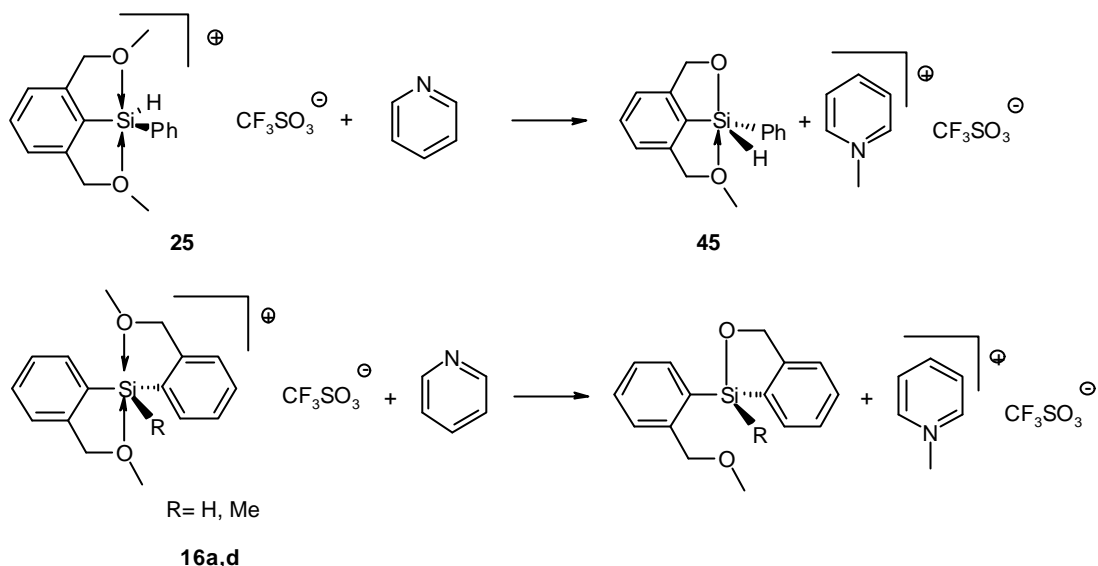


Abb. 5.12: Umsetzung von **25** und **16a,d** mit Pyridin.

- Dagegen wird bei der Umsetzung der schwefelstabilisierten Silylkationen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten beobachtet. Bei der Umsetzung von **33** mit Pyridin wird keine Reaktion beobachtet. **16b** und **16e** reagieren mit Pyridin hingegen unter Verdrängung eines Schwefel-Donors und der Addition des Pyridins an das Siliciumatom (Abb. 5.13).

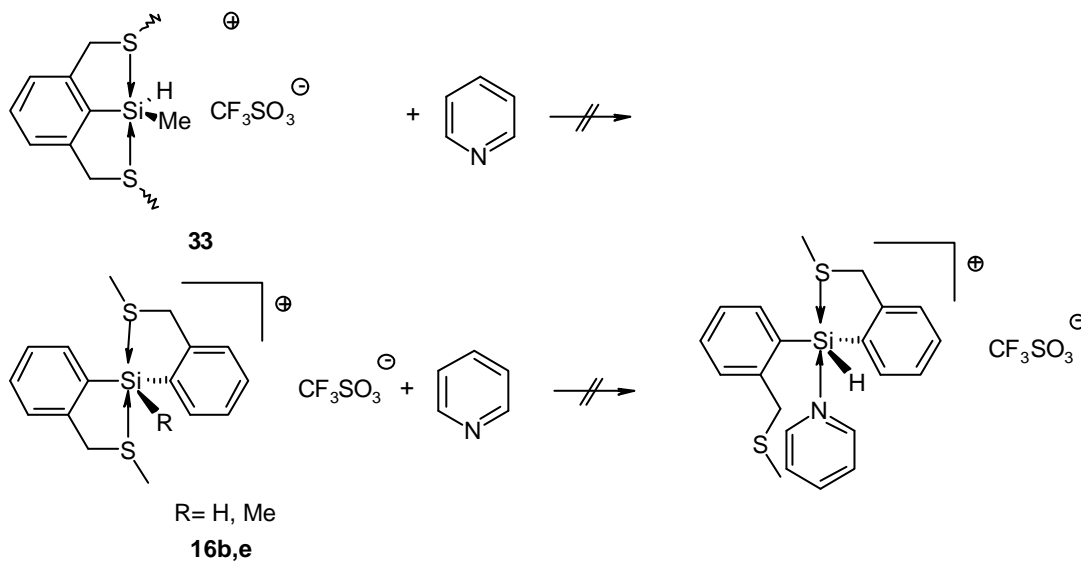


Abb. 5.13: Umsetzung von **33** und **16b,e** mit Pyridin.

Mit elektronenreichen Alkenen wie Vinylethern und Phenylethenen reagieren die Verbindungen mit sauerstoff- und schwefelstabilisierten Silylkationen unter Polymerisation bzw. Dimerisierung. Mit entsprechenden stickstoffstabilisierten Verbindungen wird keine Reaktion beobachtet. Die Untersuchungen zur Polymerisation von Vinylethern werden in

Kapitel 4 beschrieben. Es ist möglich, Methyl[2,6-bis(methylthiomethyl)phenyl]silyl-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat **36** als Initiator der kationischen Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran, einem cyclischen Vinylether, einzusetzen (Abb. 5.14). Dabei wird eine Abhängigkeit der Polymer-Molmassenverteilung von der eingesetzten Initiatormenge beobachtet. Dies belegt eine direkte Initiierung der Polymerisation durch **36**. Der Einbau des Silylkations in **36** als Kopfgruppe in das Polymer konnte jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Umsetzungen der Modellsubstanz Trimethyl[2,6-bis(methylthiomethyl)silan **53** mit Trifluormethansulfonsäure zeigen, dass die Si-Phenyl-Bindung durch die Säure gespalten wird und so der Arylligand eliminiert wird.

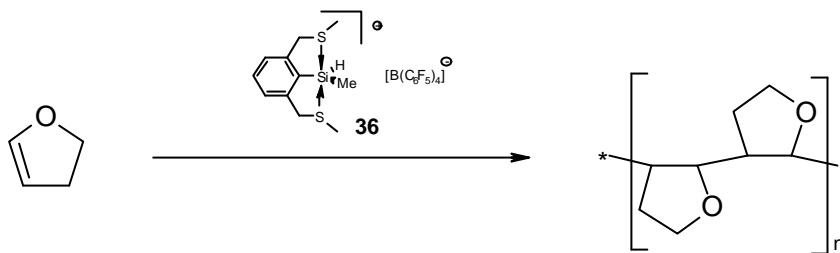


Abb. 5.14: Polymerisation von 2,3-Dihydrofuran mit **36**.

Damit kann der Einbau des Initiators als Kopfgruppe durch NMR-spektroskopische Methoden nicht belegt werden, da nur die Signale des Phenylringes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Sonde dienen können (Abb. 5.15).

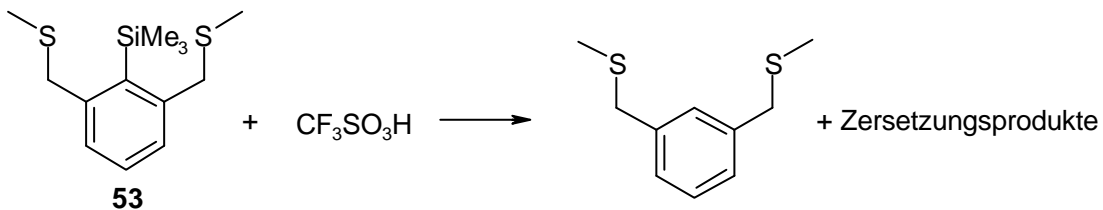


Abb. 5.15: Eliminierung des Donorliganden durch Protonierung.

5.2 Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die dargestellten Verbindungen durch ihre Eigenschaft als schwache Lewis-Säuren in der Lage sind, als Initiatoren für die Polymerisation von Alkenen zu dienen. Dies eröffnet eine Anwendung der donorstabilisierten Silylkationen, welche dadurch erleichtert wird, dass die hier vorgestellten Verbindungen

durch die intramolekulare Stabilisierung nicht zu empfindlich z.B. gegenüber Atmosphärien sind. Außerdem ist es möglich, die Lewis-Säure-Stärke durch Variation der Donoren sehr fein auf die Erfordernisse einer möglichen kommerziellen Anwendung einzustellen.

Eine besonders interessante Anwendung ist die mögliche Synthese von organisch-anorganischen Block-Copolymeren, die durch die Siliciumkopfgruppe im Vinylether-Polymer ermöglicht wird. Da die Si-Phenyl-Bindung zum Donorliganden elektrophil spaltbar ist, könnte das so im Polymer vorhandene Siliciumatom chemisch modifiziert werden und als Anknüpfungspunkt für ein Silicon-Polymer dienen.

Anhang

Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten der in dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Verbindungen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Weitere Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammer angefordert werden.

Dr. H.-G. Stammer
Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie, AC III
Universitätsstr. 25
33615 Bielefeld
e-mail: stammer@hec301.uni-bielefeld.de
Fax: 0251-106-6026

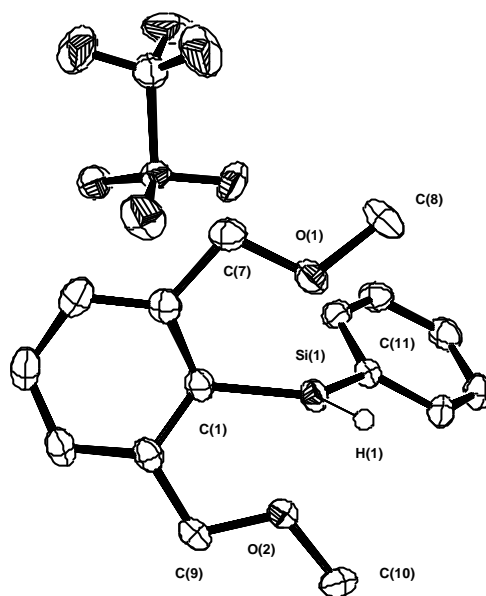
Kristallstrukturdaten von **25**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo5.

Identification code	abo5
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C17 H19 F3 O5 S Si
Formula weight	420.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 8.030(7) Å alpha = 74.54(3) deg. b = 10.099(3) Å beta = 81.95(5) deg. c = 12.776(4) Å gamma = 73.08(5) deg.
Volume	953.2(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.465 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.287 mm ⁻¹
F(000)	436
Crystal size, colour and habit	1.0 x 0.6 x 0.2 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	2.17 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	5892 / 5534 [R(int) = 0.0194]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5534 / 0 / 250
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1161 [4501]
R indices (all data)	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1252
Largest diff. peak and hole	0.505 and -0.342 e.Å ⁻³
remarks	H(1) was refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo5. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	3655(1)	7044(1)	2271(1)	27(1)
Si(1)	-2937(1)	11029(1)	3134(1)	24(1)
O(1)	-2990(2)	9911(1)	2111(1)	31(1)
O(2)	-3037(2)	11625(1)	4497(1)	35(1)
O(3)	5137(2)	6186(2)	2882(1)	35(1)
O(4)	1984(2)	7167(2)	2877(1)	55(1)
O(5)	3894(2)	8352(1)	1554(1)	43(1)
F(1)	3596(3)	4671(2)	1848(1)	71(1)
F(2)	2220(2)	6559(2)	744(1)	67(1)
F(3)	5036(2)	5916(2)	639(1)	69(1)
C(1)	-2400(2)	9264(2)	4059(1)	24(1)
C(2)	-2173(2)	8072(2)	3654(1)	26(1)
C(3)	-1845(2)	6726(2)	4357(2)	34(1)
C(4)	-1728(3)	6605(2)	5457(2)	37(1)
C(5)	-1917(2)	7791(2)	5866(2)	32(1)
C(6)	-2273(2)	9137(2)	5158(1)	26(1)
C(7)	-2286(2)	8369(2)	2451(2)	31(1)
C(8)	-3152(3)	10457(3)	950(2)	40(1)
C(9)	-2558(2)	10518(2)	5474(1)	30(1)
C(10)	-3416(3)	13060(2)	4640(2)	41(1)
C(11)	-1217(2)	11850(2)	2342(1)	23(1)
C(12)	-1502(2)	13336(2)	2018(1)	29(1)
C(13)	-219(3)	13932(2)	1390(2)	34(1)
C(14)	1341(3)	13066(2)	1054(2)	33(1)
C(15)	1648(2)	11598(2)	1367(2)	31(1)
C(16)	374(2)	10993(2)	2006(1)	25(1)
C(17)	3616(3)	5993(2)	1333(2)	41(1)

Kristallstrukturdaten von 26

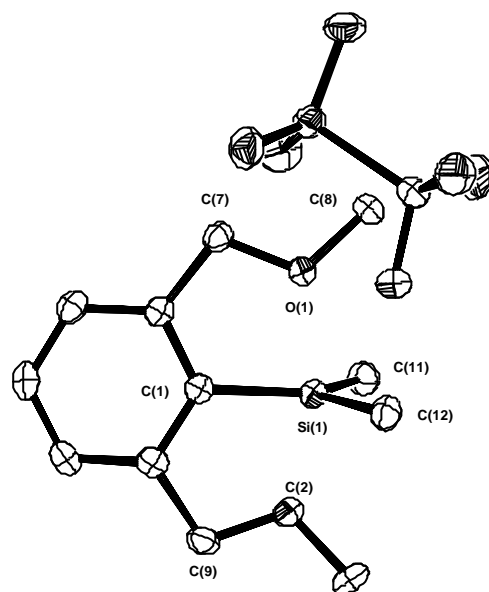


Table 1. Crystal data and structure refinement for abo7.

Identification code	abo7
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C13 H19 F3 O5 S Si
Formula weight	372.43
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 11.76600(10) Å alpha = 107.9920(4) deg. b = 13.62500(10) Å beta = 94.1870(4) deg. c = 18.5070(2) Å gamma = 114.2801(4) deg.
Volume	2502.81(4) Å ³
Z, Calculated density	6, 1.483 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.317 mm ⁻¹
F(000)	1164
Crystal size, colour and habit	0.16 x 0.11 x 0.09 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	2.04 to 25.00 deg.
Index ranges	-13<=h<=13, -16<=k<=16, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	17320 / 8773 [R(int) = 0.0316]
Completeness to theta = 25.00	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9721 and 0.9511
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8773 / 0 / 634
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0809 [6580]
R indices (all data)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.0884
Largest diff. peak and hole	0.317 and -0.512 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo7. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	10453(1)	3039(1)	1342(1)	21(1)
Si(2)	2688(1)	7297(1)	5040(1)	17(1)
Si(3)	6405(1)	7592(1)	1930(1)	19(1)
S(1)	5320(1)	3116(1)	1524(1)	23(1)
S(2)	1497(1)	2485(1)	4287(1)	26(1)
S(3)	1753(1)	7342(1)	2084(1)	26(1)
F(1)	7179(1)	3954(1)	2764(1)	32(1)
F(2)	7297(2)	5169(1)	2226(1)	46(1)
F(3)	5903(2)	4725(1)	2910(1)	40(1)
F(4)	3732(1)	3449(1)	5266(1)	38(1)
F(5)	3716(1)	4202(1)	4407(1)	31(1)
F(6)	2843(1)	4566(1)	5370(1)	39(1)
F(7)	2869(2)	9363(1)	1936(1)	45(1)
F(8)	831(2)	8476(2)	1513(1)	51(1)
F(9)	1656(2)	9298(1)	2752(1)	51(1)
O(1)	9049(2)	3039(1)	678(1)	30(1)
O(2)	11553(2)	2540(1)	1829(1)	25(1)
O(3)	6116(2)	2780(2)	1054(1)	36(1)
O(4)	4545(2)	2270(1)	1826(1)	32(1)
O(5)	4688(2)	3666(1)	1225(1)	31(1)
O(6)	1243(1)	7040(1)	4276(1)	21(1)
O(7)	4337(1)	8090(1)	5881(1)	22(1)
O(8)	1868(2)	1729(1)	3742(1)	32(1)
O(9)	957(2)	2072(2)	4870(1)	48(1)
O(10)	862(2)	2996(2)	3951(1)	41(1)
O(11)	5117(2)	7173(1)	999(1)	25(1)
O(12)	7800(2)	8520(1)	2917(1)	25(1)
O(13)	2798(2)	7750(2)	2725(1)	42(1)
O(14)	1933(2)	6825(2)	1322(1)	36(1)
O(15)	502(2)	6735(2)	2211(1)	36(1)
C(1)	9441(2)	1467(2)	875(1)	19(1)
C(2)	8337(2)	1031(2)	308(1)	20(1)
C(3)	7607(2)	-159(2)	-75(1)	25(1)
C(4)	7985(2)	-899(2)	128(1)	27(1)
C(5)	9077(2)	-470(2)	703(1)	27(1)
C(6)	9815(2)	725(2)	1081(1)	22(1)
C(7)	8023(2)	1930(2)	167(1)	23(1)
C(8)	8937(2)	4036(2)	630(1)	29(1)
C(9)	11011(2)	1317(2)	1717(1)	26(1)
C(10)	12613(2)	3303(2)	2510(1)	31(1)
C(11)	11685(2)	3848(2)	895(1)	28(1)
C(12)	10272(2)	3914(2)	2274(1)	28(1)
C(13)	6477(2)	4294(2)	2396(1)	25(1)
C(14)	3090(2)	8824(2)	5236(1)	16(1)
C(15)	2329(2)	9083(2)	4795(1)	18(1)
C(16)	2615(2)	10229(2)	4925(1)	23(1)
C(17)	3682(2)	11107(2)	5507(1)	26(1)
C(18)	4447(2)	10867(2)	5955(1)	23(1)

C(19)	4153(2)	9718(2)	5819(1)	18(1)
C(20)	1195(2)	8057(2)	4204(1)	20(1)
C(21)	78(2)	5982(2)	3857(1)	25(1)
C(22)	4901(2)	9344(2)	6262(1)	20(1)
C(23)	4914(2)	7579(2)	6271(1)	25(1)
C(24)	1673(2)	6454(2)	5566(1)	21(1)
C(25)	3248(2)	6461(2)	4290(1)	22(1)
C(26)	3013(2)	3732(2)	4859(1)	23(1)
C(27)	6649(2)	9057(2)	2040(1)	18(1)
C(28)	5868(2)	9193(2)	1520(1)	21(1)
C(29)	6070(2)	10298(2)	1578(1)	26(1)
C(30)	7075(2)	11256(2)	2158(1)	28(1)
C(31)	7870(2)	11134(2)	2676(1)	25(1)
C(32)	7642(2)	10025(2)	2622(1)	20(1)
C(33)	4855(2)	8092(2)	911(1)	24(1)
C(34)	4221(2)	6027(2)	457(1)	29(1)
C(35)	8424(2)	9773(2)	3149(1)	24(1)
C(36)	8480(3)	8102(2)	3323(1)	34(1)
C(37)	5236(2)	6674(2)	2355(1)	25(1)
C(38)	7316(2)	6938(2)	1355(1)	26(1)
C(39)	1775(3)	8676(2)	2068(2)	33(1)

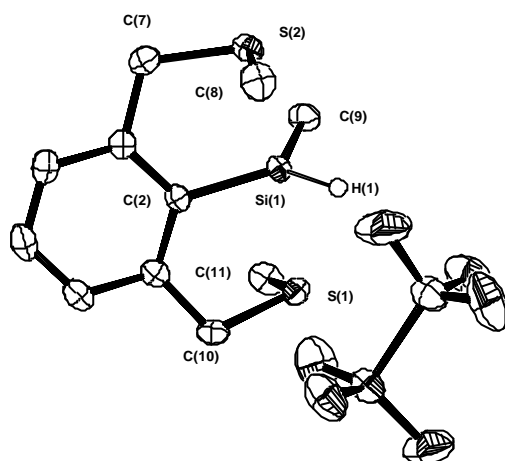
Kristallstrukturdaten von **33**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo3.

Identification code	abo3
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C12 H17 F3 O3 S3 Si
Formula weight	390.53
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.421(4) Å alpha = 90 deg. b = 12.571(5) Å beta = 90.39(3) deg. c = 15.996(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	1693.3(12) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.532 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.545 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size, colour and habit	0.9 x 0.8 x 0.8 mm ³ , colourless cubes
Theta range for data collection	2.06 to 30.05 deg.
Index ranges	0<=h<=11, 0<=k<=17, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	5253 / 4951 [R(int) = 0.0316]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4951 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0863 [4096]
R indices (all data)	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0922
Largest diff. peak and hole	0.361 and -0.340 e.Å ⁻³
Remarks	Alle H isotrop verfeinert

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo3. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	2110(1)	222(1)	1324(1)	25(1)
S(2)	6805(1)	-493(1)	3063(1)	26(1)
Si(1)	4413(1)	-297(1)	2167(1)	21(1)
C(1)	7089(2)	1060(1)	1856(1)	22(1)
C(2)	5454(2)	898(1)	1715(1)	21(1)
C(3)	4611(2)	1643(1)	1227(1)	23(1)
C(4)	5405(2)	2511(1)	876(1)	30(1)
C(5)	7016(2)	2662(2)	1024(1)	34(1)
C(6)	7857(2)	1945(1)	1521(1)	30(1)
C(7)	8042(2)	260(1)	2356(1)	26(1)
C(8)	6361(3)	493(2)	3847(1)	34(1)
C(9)	4617(2)	-1655(1)	1723(1)	31(1)
C(10)	2833(2)	1558(1)	1125(1)	26(1)
C(11)	2410(3)	-389(2)	315(1)	35(1)
S(4)	747(1)	2418(1)	3689(1)	29(1)
F(1)	711(2)	391(1)	4081(1)	56(1)
F(2)	686(2)	1456(1)	5141(1)	62(1)
F(3)	2829(2)	1212(1)	4465(1)	63(1)
O(1)	1455(2)	3323(1)	4105(1)	45(1)
O(2)	1462(2)	2120(2)	2913(1)	57(1)
O(3)	-956(2)	2393(1)	3693(1)	56(1)
C(12)	1264(2)	1318(2)	4375(1)	35(1)

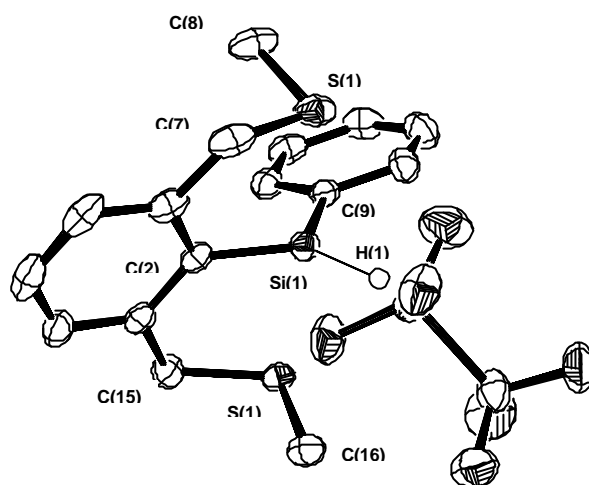
Kristallstrukturdaten von **34**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo4.

Identification code	abo4
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C17 H19 F3 O3 S3 Si
Formula weight	452.59
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 9.637(3) Å alpha = 93.52(2) deg. b = 10.331(3) Å beta = 110.50(2) deg. c = 12.397(2) Å gamma = 115.03(2) deg.
Volume	1015.1(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.481 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.466 mm ⁻¹
F(000)	468
Crystal size, colour and habit	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	2.25 to 28.42 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	5384 / 5088 [R(int) = 0.0468]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.863 and 0.796
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5088 / 0 / 250
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1053 [3270]
R indices (all data)	R1 = 0.1049, wR2 = 0.1210
Largest diff. peak and hole	0.460 and -0.363 e.Å ⁻³
remarks	H(1) an Si wurde isotrop verfeinert

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	13068(1)	8053(1)	15395(1)	25(1)
S(2)	16304(1)	7581(1)	19255(1)	34(1)
Si	14847(1)	7888(1)	17287(1)	24(1)
C(1)	11682(4)	7688(3)	17042(3)	26(1)
C(2)	13046(4)	7468(3)	17720(3)	24(1)
C(3)	12993(4)	6876(3)	18708(3)	29(1)
C(4)	11646(5)	6565(4)	19014(3)	37(1)
C(5)	10325(5)	6797(4)	18338(3)	41(1)
C(6)	10340(5)	7355(4)	17358(3)	33(1)
C(7)	11702(4)	8330(4)	15968(3)	30(1)
C(8)	11811(4)	6100(4)	14647(3)	32(1)
C(9)	16605(4)	9783(3)	17594(3)	24(1)
C(10)	16472(4)	11076(4)	17768(3)	28(1)
C(11)	17815(5)	12454(4)	17944(3)	34(1)
C(12)	19298(5)	12552(4)	17947(3)	38(1)
C(13)	19456(5)	11286(4)	17776(3)	40(1)
C(14)	18125(4)	9918(4)	17606(3)	34(1)
C(15)	14361(5)	6505(4)	19395(3)	37(1)
C(16)	17037(5)	9370(4)	20193(3)	43(1)
S(3)	13551(1)	3248(1)	17033(1)	32(1)
O(1)	13140(4)	1933(3)	17468(2)	42(1)
O(2)	15290(4)	4385(3)	17657(3)	55(1)
O(3)	12319(3)	3775(3)	16765(2)	43(1)
C(17)	13398(5)	2603(4)	15571(3)	34(1)
F(1)	11849(3)	1461(2)	14904(2)	48(1)
F(2)	14497(3)	2116(3)	15641(2)	52(1)
F(3)	13640(3)	3660(3)	14984(2)	56(1)

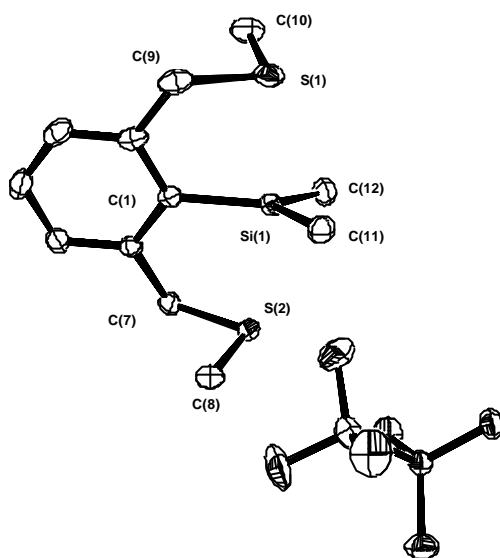
Kristallstrukturdaten von **35**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo9.

Identification code	abo9
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₉ F ₃ O ₃ S ₃ Si
Formula weight	404.55
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 8.69500(10) Å alpha = 90 deg. b = 29.9030(4) Å beta = 95.1740(4) deg. c = 13.8330(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	3582.02(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.500 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.518 mm ⁻¹
F(000)	1680
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.24 x 0.20 mm ³ , Colourless irregular
Theta range for data collection	2.45 to 30.00 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -37 ≤ k ≤ 41, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	18837 / 10369 [R(int) = 0.0411]
Completeness to theta = 30.00	99.3%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9035 and 0.8601
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10369 / 0 / 456
Goodness-of-fit on F ²	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.0882 [7047]
R indices (all data)	R ₁ = 0.0859, wR ₂ = 0.1018
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.789 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo9. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	11231(1)	319(1)	835(1)	28(1)
S(2)	13923(1)	1074(1)	3671(1)	23(1)
S(3)	6450(1)	1286(1)	502(1)	26(1)
S(3#)	6993(7)	1215(2)	620(4)	38(1)
S(4)	6790(1)	2294(1)	3833(1)	22(1)
S(5)	8683(1)	3442(1)	1677(1)	21(1)
S(6)	8997(1)	1195(1)	5810(1)	19(1)
Si(1)	12396(1)	755(1)	2223(1)	19(1)
Si(2)	7480(1)	2900(1)	2703(1)	17(1)
F(1)	8279(2)	1326(1)	-905(2)	41(1)
F(2)	8393(3)	1903(1)	17(2)	51(1)
F(3)	9444(2)	1287(1)	518(2)	73(1)
F(1#)	8403(14)	1553(4)	-803(9)	56(3)
F(2#)	6991(10)	2024(3)	-96(6)	44(2)
F(3#)	9157(11)	1808(3)	615(8)	51(3)
F(4)	8897(2)	415(1)	4935(1)	40(1)
F(5)	7815(2)	427(1)	6271(1)	43(1)
F(6)	10288(2)	427(1)	6301(1)	46(1)
O(1)	5296(3)	1452(1)	-205(2)	66(1)
O(2)	6506(6)	1498(1)	1434(3)	32(1)
O(3)	6566(4)	809(1)	510(2)	66(1)
O(1#)	5668(15)	1136(4)	-47(10)	52(3)
O(2#)	6670(2)	1391(6)	1530(16)	29(5)
O(3#)	8093(14)	875(4)	696(8)	53(3)
O(4)	10290(2)	1300(1)	5264(1)	28(1)
O(5)	7497(2)	1299(1)	5320(1)	24(1)
O(6)	9182(2)	1314(1)	6821(1)	33(1)
C(1)	13936(2)	310(1)	2309(2)	18(1)
C(2)	15366(2)	388(1)	2828(2)	18(1)
C(3)	16498(3)	58(1)	2893(2)	23(1)
C(4)	16225(3)	-349(1)	2427(2)	28(1)
C(5)	14822(3)	-425(1)	1892(2)	27(1)
C(6)	13671(3)	-103(1)	1842(2)	22(1)
C(7)	15688(2)	840(1)	3290(2)	22(1)
C(8)	13587(3)	702(1)	4657(2)	30(1)
C(9)	12113(3)	-194(1)	1300(2)	29(1)
C(10)	12440(3)	422(1)	-134(2)	34(1)
C(11)	12662(3)	1283(1)	1542(2)	27(1)
C(12)	10582(3)	694(1)	2841(2)	26(1)
C(13)	8225(4)	1460(1)	14(2)	29(1)
C(13#)	7913(17)	1688(6)	55(11)	26(3)
C(14)	9468(2)	2648(1)	2896(2)	15(1)
C(15)	9675(2)	2210(1)	3238(2)	16(1)
C(16)	11151(2)	2030(1)	3380(2)	21(1)
C(17)	12423(2)	2280(1)	3172(2)	24(1)
C(18)	12233(2)	2716(1)	2834(2)	21(1)
C(19)	10760(2)	2900(1)	2698(2)	17(1)

C(20)	8283(2)	1935(1)	3436(2)	20(1)
C(21)	7683(3)	2480(1)	4995(2)	26(1)
C(22)	10535(2)	3378(1)	2377(2)	21(1)
C(23)	9020(3)	3114(1)	625(2)	26(1)
C(24)	6111(2)	2669(1)	1714(2)	21(1)
C(25)	6878(3)	3357(1)	3501(2)	26(1)
C(26)	8996(3)	587(1)	5827(2)	26(1)

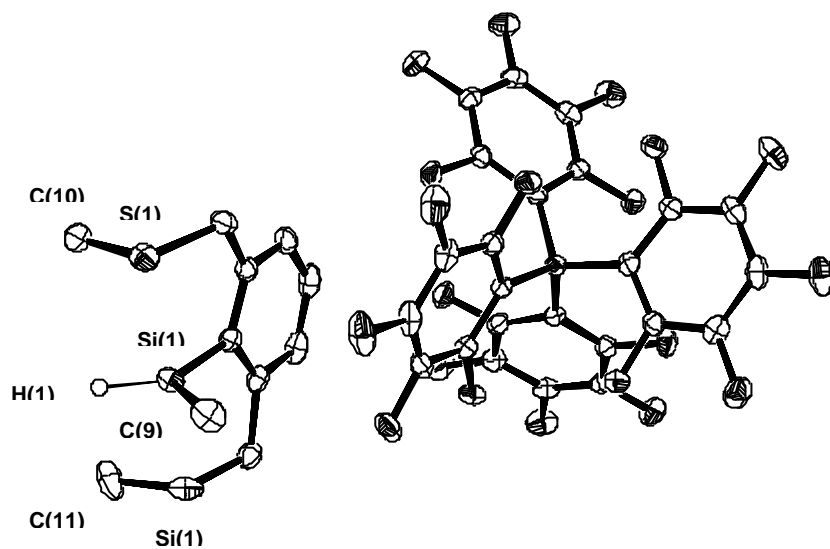
Kristallstrukturdaten von **36**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo6.

Identification code	abo6
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C35 H17 B F20 S2 Si
Formula weight	920.51
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 8.01700(10) Å alpha = 92.6450(7) deg. b = 14.7370(2) Å beta = 91.9500(6) deg. c = 15.4680(2) Å gamma = 102.8990(6) deg.
Volume	1777.63(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.720 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.318 mm ⁻¹
F(000)	916
Crystal size, colour and habit	0.32 x 0.19 x 0.12 mm ³ , Colourless needles
Theta range for data collection	2.61 to 30.00 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	18793 / 10313 [R(int) = 0.0182]
Completeness to theta = 30.00	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9629 and 0.9052
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10313 / 0 / 600
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0907 [8007]
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1000
Largest diff. peak and hole	0.623 and -0.901 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo6. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	-752(1)	7658(1)	7333(1)	22(1)
S(1)	-679(1)	7843(1)	8909(1)	27(1)
S(2)	-124(1)	7603(1)	5806(1)	31(1)
C(1)	667(2)	6815(1)	7474(1)	19(1)
C(2)	956(2)	6504(1)	8298(1)	22(1)
C(3)	2057(2)	5906(1)	8419(1)	28(1)
C(4)	2854(2)	5600(1)	7718(1)	32(1)
C(5)	2538(2)	5870(1)	6900(1)	29(1)
C(6)	1439(2)	6472(1)	6766(1)	22(1)
C(7)	5(2)	6773(1)	9058(1)	27(1)
C(8)	1007(2)	6681(1)	5851(1)	28(1)
C(9)	-3111(2)	7227(1)	7170(1)	33(1)
C(10)	1323(2)	8692(1)	9074(1)	31(1)
C(11)	1630(3)	8607(1)	5838(2)	43(1)
B(1)	574(2)	2160(1)	7555(1)	19(1)
F(1)	176(1)	3519(1)	6121(1)	29(1)
F(2)	-1562(1)	4837(1)	6248(1)	35(1)
F(3)	-3095(1)	5167(1)	7746(1)	41(1)
F(4)	-2883(1)	4085(1)	9111(1)	37(1)
F(5)	-1307(1)	2674(1)	8964(1)	25(1)
F(6)	1977(1)	3789(1)	8929(1)	25(1)
F(7)	4227(1)	3764(1)	10201(1)	28(1)
F(8)	5684(1)	2279(1)	10375(1)	33(1)
F(9)	4732(1)	765(1)	9230(1)	32(1)
F(10)	2411(1)	748(1)	7945(1)	26(1)
F(11)	-366(1)	732(1)	8984(1)	26(1)
F(12)	-3089(1)	-651(1)	8931(1)	35(1)
F(13)	-5423(1)	-947(1)	7566(1)	38(1)
F(14)	-4922(1)	222(1)	6230(1)	33(1)
F(15)	-2157(1)	1622(1)	6253(1)	27(1)
F(16)	395(1)	546(1)	6183(1)	27(1)
F(17)	2456(1)	561(1)	4884(1)	31(1)
F(18)	5006(1)	2077(1)	4645(1)	35(1)
F(19)	5408(1)	3616(1)	5746(1)	38(1)
F(20)	3350(1)	3627(1)	7068(1)	30(1)
C(12)	-395(2)	3042(1)	7556(1)	20(1)
C(13)	-552(2)	3617(1)	6884(1)	23(1)
C(14)	-1454(2)	4319(1)	6931(1)	26(1)
C(15)	-2242(2)	4478(1)	7680(1)	29(1)
C(16)	-2156(2)	3924(1)	8365(1)	27(1)
C(17)	-1293(2)	3216(1)	8276(1)	21(1)
C(18)	2002(2)	2250(1)	8371(1)	19(1)
C(19)	2583(2)	3002(1)	8965(1)	21(1)
C(20)	3787(2)	3021(1)	9634(1)	22(1)
C(21)	4519(2)	2269(1)	9725(1)	24(1)
C(22)	4041(2)	1512(1)	9144(1)	24(1)
C(23)	2833(2)	1521(1)	8490(1)	21(1)

C(24)	-1055(2)	1245(1)	7598(1)	20(1)
C(25)	-1414(2)	637(1)	8262(1)	22(1)
C(26)	-2837(2)	-96(1)	8258(1)	26(1)
C(27)	-4023(2)	-243(1)	7574(1)	27(1)
C(28)	-3773(2)	349(1)	6902(1)	25(1)
C(29)	-2328(2)	1068(1)	6936(1)	22(1)
C(30)	1726(2)	2098(1)	6694(1)	20(1)
C(31)	1610(2)	1341(1)	6114(1)	21(1)
C(32)	2679(2)	1317(1)	5433(1)	23(1)
C(33)	3968(2)	2081(1)	5311(1)	25(1)
C(34)	4167(2)	2857(1)	5870(1)	27(1)
C(35)	3072(2)	2845(1)	6541(1)	23(1)

Kristallstrukturdaten von 45

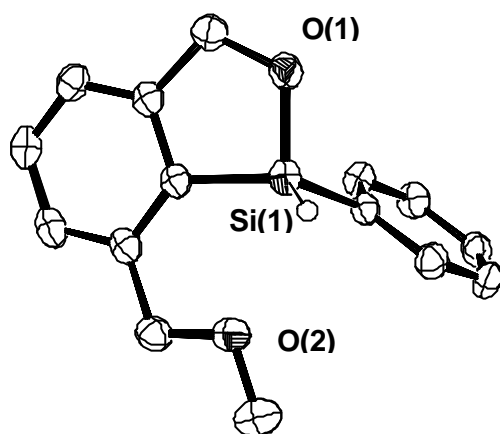


Table 1. Crystal data and structure refinement for abo1.

Identification code	abo1
Measurement device	Siemens R3mV diffractometer
Empirical formula	C15 H16 O2 Si
Formula weight	256.37
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 9.750(3) Å alpha = 90 deg. b = 11.137(3) Å beta = 79.71(2) deg. c = 12.801(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1367.6(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.245 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.163 mm ⁻¹
F(000)	544
Crystal size, colour and habit	.9 x .3 x .2 mm ³ , colourless needles
Theta range for data collection	2.12 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	4194 / 3984 [R(int) = 0.0486]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3984 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1087 [2826]
R indices (all data)	R1 = 0.0774, wR2 = 0.1218
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.283 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *abo1*. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3035(1)	300(1)	7429(1)	27(1)
O(1)	1770(2)	393(1)	6703(1)	36(1)
C(1)	2691(2)	1830(2)	7991(1)	26(1)
O(2)	4927(1)	903(1)	8585(1)	40(1)
C(2)	1546(2)	2297(2)	7607(1)	28(1)
C(3)	983(2)	3407(2)	7952(2)	33(1)
C(4)	1569(2)	4041(2)	8693(2)	37(1)
C(5)	2712(2)	3592(2)	9076(2)	35(1)
C(6)	3284(2)	2484(2)	8726(1)	30(1)
C(7)	4533(2)	1994(2)	9122(2)	36(1)
C(8)	6251(2)	479(2)	8722(2)	47(1)
C(9)	978(2)	1483(2)	6839(2)	36(1)
C(10)	2620(2)	-964(1)	8387(1)	26(1)
C(11)	3502(2)	-1948(2)	8410(2)	33(1)
C(12)	3146(2)	-2883(2)	9128(2)	37(1)
C(13)	1909(2)	-2851(2)	9849(2)	34(1)
C(14)	1016(2)	-1885(2)	9845(1)	33(1)
C(15)	1365(2)	-958(2)	9118(1)	31(1)

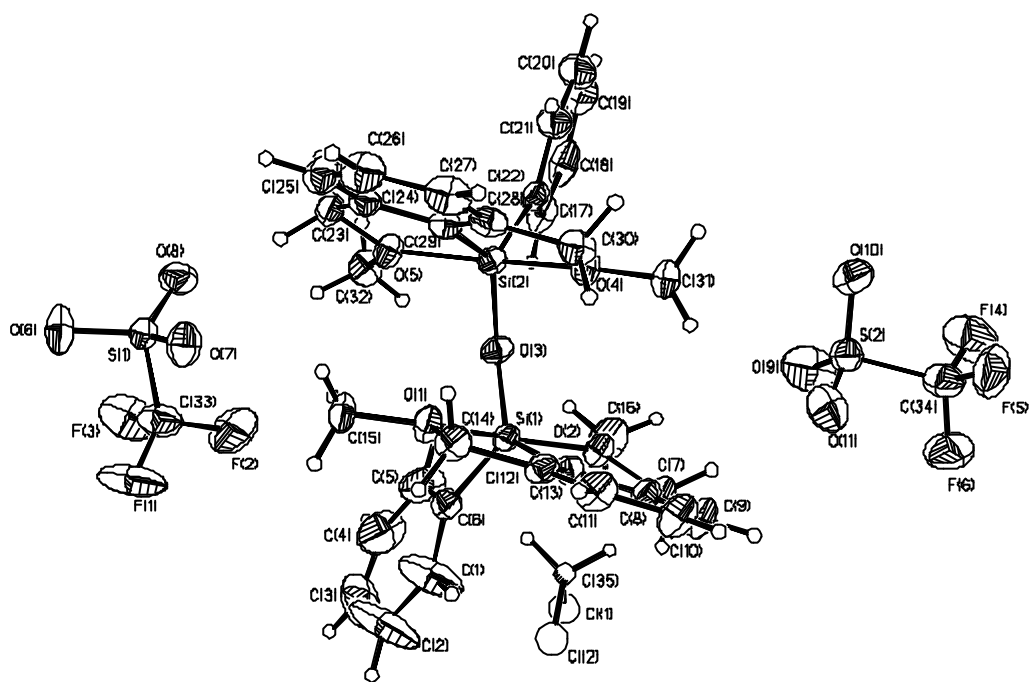
Kristallstrukturdaten von **48**

Table 1. Crystal data and structure refinement for abo2.

Identification code	abo2
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C35 H38 Cl2 F6 O11 S2 Si2
Formula weight	939.85
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 11.720(5) Å alpha = 90.18(4) deg. b = 11.996(5) Å beta = 109.68(4) deg. c = 15.833(8) Å gamma = 97.88(3) deg.
Volume	2073.3(16) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.505 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.399 mm ⁻¹
F(000)	968
Crystal size, colour and habit	1.2 x 1.0 x 1.0 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	1.87 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	7875 / 7246 [R(int) = 0.0236]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7246 / 4 / 536
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1398 [6347]
R indices (all data)	R1 = 0.0657, wR2 = 0.1456
Largest diff. peak and hole	1.498 and -0.847 e.Å ⁻³
remarks	nicht veröffentlicht, CH2Cl2 fehlgeordnet

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for abo2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	7515(1)	1512(1)	2847(1)	24(1)
Si(2)	8207(1)	3162(1)	1557(1)	23(1)
O(1)	8803(2)	2618(2)	3731(1)	32(1)
O(2)	6698(2)	217(2)	2043(1)	29(1)
O(3)	7394(2)	2337(2)	2019(1)	27(1)
O(4)	9313(2)	2059(2)	1562(1)	31(1)
O(5)	7549(2)	4480(2)	1812(1)	30(1)
C(1)	6499(4)	1223(5)	4203(3)	77(2)
C(2)	5639(6)	1314(7)	4626(3)	107(3)
C(3)	4596(6)	1750(5)	4180(5)	93(2)
C(4)	4357(5)	2062(4)	3296(5)	84(2)
C(5)	5221(4)	2003(4)	2892(4)	63(1)
C(6)	6337(3)	1607(3)	3367(2)	35(1)
C(7)	7185(3)	-839(2)	2283(2)	31(1)
C(8)	8457(3)	-492(2)	2927(2)	27(1)
C(9)	9357(3)	-1181(3)	3198(2)	37(1)
C(10)	10496(3)	-738(3)	3801(2)	41(1)
C(11)	10751(3)	363(3)	4160(2)	37(1)
C(12)	9840(3)	1045(2)	3892(2)	27(1)
C(13)	8708(3)	621(2)	3264(2)	25(1)
C(14)	9962(3)	2239(3)	4225(2)	33(1)
C(15)	8641(4)	3680(3)	4070(2)	42(1)
C(16)	5498(3)	68(3)	1366(3)	50(1)
C(17)	6265(3)	2882(3)	-137(2)	35(1)
C(18)	5781(4)	3041(3)	-1049(2)	48(1)
C(19)	6538(4)	3464(3)	-1508(2)	54(1)
C(20)	7779(4)	3724(3)	-1071(2)	51(1)
C(21)	8273(3)	3579(3)	-158(2)	37(1)
C(22)	7523(3)	3169(2)	328(2)	27(1)
C(23)	8415(3)	5509(2)	2165(2)	31(1)
C(24)	9652(3)	5136(3)	2446(2)	28(1)
C(25)	10743(3)	5797(3)	2947(2)	38(1)
C(26)	11820(3)	5336(3)	3179(2)	43(1)
C(27)	11840(3)	4243(3)	2911(2)	40(1)
C(28)	10750(3)	3586(3)	2402(2)	30(1)
C(29)	9662(3)	4029(2)	2185(2)	26(1)
C(30)	10614(3)	2386(3)	2055(2)	34(1)
C(31)	9005(3)	1003(3)	1037(2)	40(1)
C(32)	6267(3)	4620(3)	1558(2)	36(1)
S(1)	7094(1)	6712(1)	3936(1)	29(1)
S(2)	-2535(1)	8036(1)	-104(1)	44(1)
F(1)	6247(3)	5605(3)	5057(2)	87(1)
F(2)	5611(3)	4826(2)	3724(2)	90(1)
F(3)	4892(2)	6264(3)	4005(2)	76(1)
F(4)	-3202(3)	6487(3)	-1413(2)	86(1)
F(5)	-1550(2)	6317(2)	-369(2)	73(1)
F(6)	-3272(3)	5874(2)	-168(2)	74(1)

O(6)	7266(2)	7722(2)	4478(2)	49(1)
O(7)	8111(2)	6088(2)	4185(2)	44(1)
O(8)	6559(2)	6815(2)	2983(2)	42(1)
O(9)	-3780(3)	8209(4)	-332(3)	94(1)
O(10)	-1837(3)	8681(2)	-572(3)	74(1)
O(11)	-1898(3)	7959(3)	845(2)	65(1)
C(33)	5899(3)	5804(4)	4197(2)	49(1)
C(34)	-2645(4)	6610(3)	-531(3)	48(1)
C(35)	2466(5)	9145(4)	1758(4)	71(1)
Cl(1)	886(1)	8653(1)	1511(1)	64(1)
Cl(1A)	1570(2)	9168(19)	2299(15)	152(8)
Cl(2)	3379(2)	8855(2)	2864(1)	112(1)
Cl(2A)	3092(13)	9656(14)	2764(9)	99(5)
