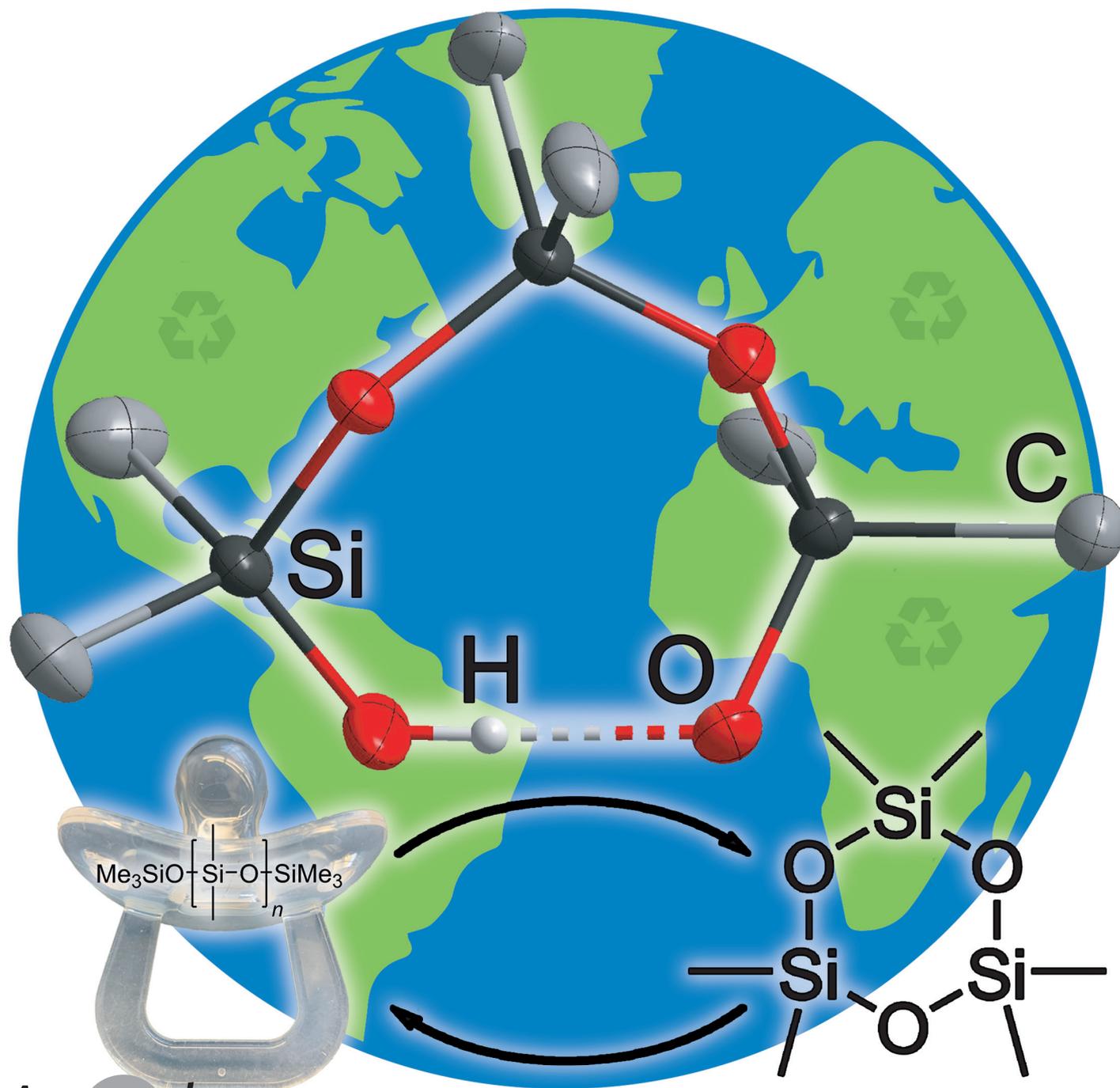


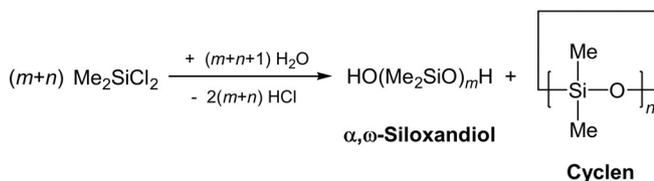
Siliciumverbindungen

 Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201914339
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201914339


Synthese und Reaktivität der ersten isolierten wasserstoffverbrückten Silanol-Silanolat-Anionen
*Robin F. Weitkamp, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler und Berthold Hoge**
Professor Reinhold Tacke zum 70. Geburtstag gewidmet

 Angewandte
Chemie

Abstract: Wir berichten über die ersten Beispiele isolierter Silanol-Silanolat-Anionen unter Verwendung schwach koordinierender Phosphazenum-Gegenionen. Die Silanolat-Anionen wurden durch die Reaktion des kürzlich veröffentlichten Phosphazenum-Hydroxid-Hydrat-Salzes mit Siloxanen synthetisiert. Die Silanol-Silanolat-Anionen sind postulierte Zwischenprodukte bei der Hydroxid-vermittelten Polymerisation von Aryl- und Alkylsiloxanen. Die Silanolat-Anionen sind wegen des schwach koordinierenden Charakters des Phosphazenum-Kations starke Nucleophile. Diese Eigenschaft macht sich in ihrer Aktivität bei der Depolymerisation von Polysiloxanen bemerkbar.

Silicone stellen den Übergang zwischen organischen und anorganischen Polymeren mit hervorragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften dar und sind von breitem wissenschaftlichem und industriellem Interesse.^[1,2] Hauptsächlich werden lineare Polydimethylsiloxane mit sich wiederholenden difunktionellen (D) Einheiten als Werkstoffe in der modernen Siliconindustrie eingesetzt. Diese werden größtenteils durch Hydrolyse von Dimethylchlorosilanen nach dem Müller-Rochow-Verfahren synthetisiert (Schema 1).^[2–5]

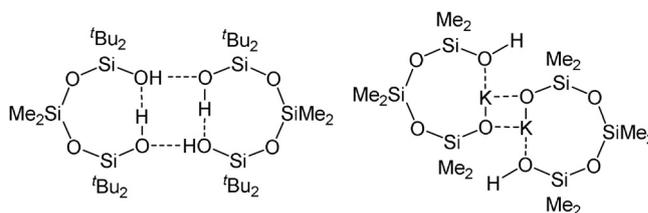


Schema 1. Industrielle Silicon-Synthese.^[4]

Die intermediär gebildeten α,ω -Siloxandiole eliminieren Wasser unter Bildung der finalen Silicone oder cyclischen Siloxane, beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4). Letztere können über eine ionische Ringöffnungspolymerisation in lineare Polysiloxane umgewandelt werden.^[2–6]

Sowohl Silanole als auch Silandiole sind wertvolle Bausteine in der Synthesechemie und zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückennetzwerken.^[7–15] Die Bildung von Koordinationsaddukten von Silanolen mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Basen, die sich leichter bilden als die entsprechenden Alkohol-Addukte,^[8,11] und die Verwendung zur selektiven Wirt-Gast-Komplexierung von

Alkoholen und Aminen unterstreichen dieses Verhalten.^[9,12,16] Ebenso bilden die verwandten α,ω -Siloxandiole, $\text{HO}[\text{SiR}_2\text{O}]_n\text{H}$, inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, die häufig zur Bildung von Ringstrukturen führen (Schema 2).^[13–15]



Schema 2. Beispiele für achtegliedrige Siloxanringe.^[10,14,17]

Im Falle des Monokaliumsilanolat-Salzes (Schema 2, rechts) ist bemerkenswert, dass die Wechselwirkung von Kalium-Kationen mit dem Silanolat sowie dem Silanol-Sauerstoff im Hinblick auf die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke begünstigt wird, was dementsprechend zu einem Ring führt, der das Kalium-Ion enthält.

Die Synthese anionischer Silanolate kann durch Spaltung von Siloxanen mit starken Basen erreicht werden.^[18] Eine anschließende Umsetzung von α,ω -Siloxandiolen mit Metallhalogeniden oder -alkoxiden führt zu einer breiten Klasse cyclischer Metallacyclosiloxane, bei denen üblicherweise eine Ringexpansion beobachtet wird.^[19] Sullivan et al. untersuchten diese Ringerweiterung genauer und behandelten Salze des Tetraphenyldisiloxandiolen-Anions, $[\text{O}(\text{SiPh}_2\text{O})_2]^{2-}$, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Metallhalogeniden, wobei sich sechs- und achtegliedrige Metallacyclosiloxane bildeten.^[20] Zwar ist der Reaktionsmechanismus nicht vollständig aufgeklärt, jedoch scheint die Bildung von achtegliedrigen Siloxanringen durch wiederholte Umlagerungen von Si-O-Bindungen thermodynamisch günstig.

In Bezug auf die chemische Robustheit von Siliconen in der Natur verursacht ihre Multitonnenproduktion ernsthafte Entsorgungsprobleme. Der Abbau von Siloxanen unter Bildung cyclischer Derivate ist von allgemeinem Interesse, da diese die Grundlage für ein mögliches Recycling weit verbreiteter Siliconkunststoffe bildet.

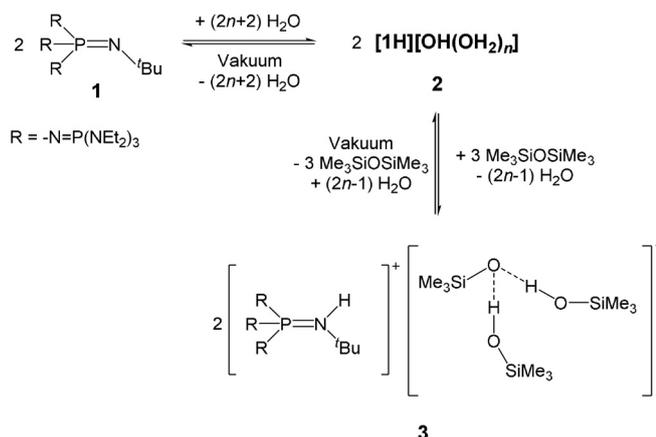
Die Depolymerisation von Siliconen kann unter sauren, basischen und fluorierenden Bedingungen erreicht werden, was zu niedermolekularen cyclischen Siloxanen oder Organosilylfluoriden führt, die anschließend in neue Siliconkunststoffe umgewandelt werden können.^[21,22] Bekannte Verfahren zur Depolymerisation von Siliconen verwenden Metallhydroxide wie KOH, erfordern jedoch erhöhte Temperaturen. Die niedrige Umsatzrate ist möglicherweise auf eine verminderte Nucleophilie zurückzuführen, die aus der ausgeprägten Wechselwirkung des Kalium-Kations mit dem Silanolat-Anion resultiert.

Kürzlich haben wir die Synthese des Phosphazenum-Hydroxid-Salzes $[\text{1H}][\text{OH}(\text{OH}_2)_n]$ (2) veröffentlicht (Schema 3), das infolge des schwach koordinierenden Charakters des Phosphazenum-Kations eine ausgeprägte Reaktivität aufweist.^[23]

[*] M. Sc. R. F. Weitkamp, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammeler, Prof. Dr. B. Hoge
Centrum für Molekulare Materialien
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: b.hoge@uni-bielefeld.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201914339> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Schema 3. Gleichgewichtsreaktion von Phosphazen 1, Hydroxid-Salz 2 und Silanol-Silanolat-Salz 3.

Im Folgenden stand die Umsetzung des Hydroxid-Salzes 2 mit Siloxanen und Polysiloxanen im Fokus unserer Arbeit, um die Natur von Silanolat-Anionen ohne direkten Kontakt zum Gegenion und ihre Anwendung als Depolymerisationskatalysator für Polysiloxane zu untersuchen.

Aufgrund der schnellen Zersetzung von 1 und 2 in Säuren, sogar C-H-aciden Lösungsmitteln und der vorteilhaften Ausfällung ionischer Produkte wurden die Reaktionen von 2 mit Siloxan-Spezies in *n*-Hexan als unpolarem Lösungsmittel durchgeführt.^[24]

Ein Gemisch aus äquimolaren Mengen Phosphazen 1 und Hexamethyldisiloxan zeigt keine Reaktion. Das Hydroxidsalz 2 wurde durch Versetzen der Mischung mit einem Äquivalent Wasser generiert. Das Hydroxidsalz 2 fällt als amorpher farbloser Feststoff aus und wird unter Bildung einer zweiten gelblichen Phase schnell verbraucht. Das erhaltene kristalline Produkt 3, das aus dem gekühlten Reaktionsgemisch isoliert und durch Einkristall-Röntgenbeugung analysiert wurde (Abbildung 1), zeigt ein Silanolat-Anion, das an zwei Silanolmoleküle gebunden ist.^[25] Zur Erhöhung der Ausbeute von 3 wurde die Reaktion erneut mit der entsprechenden Stöchiometrie durchgeführt (Schema 3).^[24]

Verbindung 3 ist das erste Beispiel für ein isoliertes Silanol-Silanolat-Anion, das nicht in direktem Kontakt mit Gegenionen steht. O3 ist an zwei Positionen mit einem Verhältnis von 79:21 fehlgeordnet und zeigt die kleinsten Abstände zu C37 mit 331.5(4) und 329.0(1) ppm; beide sind länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Das Donor-Wasserstoffatom ist ebenfalls fehlgeordnet und an O1 oder O3 gebunden. Beide Positionen wurden isotrop verfeinert, jedoch auf die gleichen O-H-Abstände beschränkt.

Im Vergleich mit den O-O-Abständen der Wasserstoffbrücken im Triphenylsilanol-Pyrrolidin-Komplex von Strohm et al. (249.1, 270.1, 283.3 pm)^[12] weisen die Wasserstoffbrücken im Anion von Salz 3 einen O1-O2-Abstand von 258.2(1) pm und einen O1-O3-Abstand von 252.4(5) pm auf.

Wie bereits für die stark basischen Verbindungen 1 und 2 angegeben, zersetzt sich das Silanolat-Salz 3 schnell in H- und C-H-aciden Lösungsmitteln und erfordert eine Handhabung in Chlorbenzollösung. Eine ³¹P- und ²⁹Si{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung des gelösten Produkts 3 zeigt das

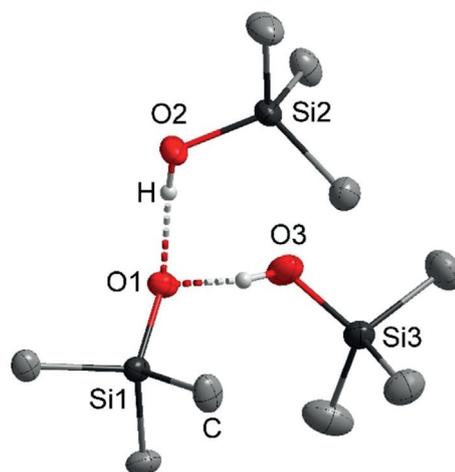
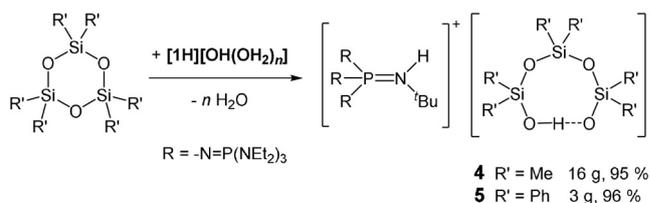


Abbildung 1. Molekülstruktur des Silanolat-Anions in 3. Das Phosphazanium-Kation, gering besetzte fehlgeordnete Atome und die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: O1-O2 258.2(1), O1-O3 252.4(5), O1-Si1 159.9(1), O2-Si2 162.4(1), O3-Si3 161.8(3); Si1-O1-O2 118.0(1), Si1-O1-O3 124.6(1), O2-O1-O3 102.7(2).^[25]

protonierte Phosphazen $[1H]^+$ und auch eine Rückbildung von $Me_3SiOSiMe_3$, was auf die Gleichgewichtsreaktion in Schema 3 schließen lässt. Das Signal im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 8.6$ ppm wird den Siliciumatomen des Silanolat-Anions in 3 zugeordnet. Wie für das Hydroxid-Hydrat-Salz 2 beobachtet, zersetzt sich das Silanolat-Salz 3 im Vakuum durch Deprotonierung seines Kations $[1H]^+$ und Freisetzung von Silanol und Disiloxan.^[23] Diese Beobachtung ist ein weiterer Beleg für die Gleichgewichtsreaktion zwischen Hydroxid 2 und dem Silanolat-Anion in 3 (Schema 3). Diese Situation erschwert eine zuverlässige Elementaranalyse von Salz 3. Auf diesem Weg ist die Synthese eines „nackten“ Trimethylsilanolat-Anions in Gegenwart des Phosphazanium-Ions $[1H]^+$ nicht realisierbar.

Im Folgenden wurde Phosphazen 1 mit einem geringen Überschuss Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) versetzt. Nach Zugabe von Wasser ergab die Reaktion mit dem in situ erzeugten Hydroxid eine zweite Phase. In der oberen Phase wird durch ¹H²⁹Si-HMBC-NMR-Spektroskopie eine Mischung von Cyclen, hauptsächlich D_4 und D_5 und Spuren von D_3 , nachgewiesen. Dieser Befund unterstreicht deutlich die Existenz eines schnellen Gleichgewichts zwischen cyclischen Spezies, das durch 2 katalysiert wird. Die anfängliche Ringöffnungsreaktion ist in Schema 4 dargestellt. In der oberen



Schema 4. Reaktion von Cyclosiloxanen mit in situ generiertem Phosphazanium-Hydroxid-Hydrat.

4 R' = Me 16 g, 95 %
5 R' = Ph 3 g, 96 %

Phase konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie keine Phosphorspezies nachgewiesen werden.

Durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -28°C wurden farblose Kristalle des Silanolat-Salzes **4** in einer hervorragenden Ausbeute von 95% erhalten. Die röntgenkristallographische Analyse^[25] ergab ein cyclisches Silanol-Silanolat-Anion vom Typ $[\text{D}_3\text{OH}]^-$ in **4**, das im festen Zustand eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bildet (Abbildung 2). Eine Elementaranalyse unterstreicht die selektive Bildung von **4** in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von in situ generiertem Phosphazenum-Hydroxid mit Hexamethylcyclotrisiloxan (Schema 4, ber.: C 49.04, H 10.65, N 16.16, P 11.00, Si 7.48; gef.: C 48.61, H 10.64, N 15.89, P 10.98, Si 7.59).

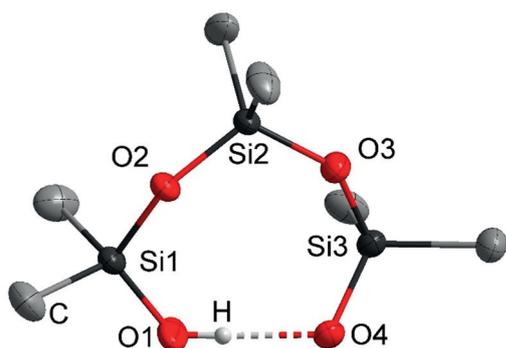


Abbildung 2. Molekülstruktur des $[\text{D}_3\text{OH}]^-$ -Anions in **4**. Das Phosphazenum-Kation und die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind nicht abgebildet. Das Donor-Wasserstoffatom ist mit einem Verhältnis von 1:1 an O1 und O4 gebunden, nur eine Bindung ist abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: O1-O4 242.8(2), O1-Si1 157.9(2), O4-Si3 158.9(1), O2-Si2 161.8(1), O2-Si1 165.8(1); O4-O1-Si1 124.4(1), O1-O4-Si3 113.2(1), O2-Si2-O3 112.7(1).^[25]

Die Sauerstoffatome sind vom Phosphazenum-Kation gut getrennt. Der kleinste Abstand von 304.4(2) pm liegt zwischen O1 und C31 vor. Das ungeordnete Donor-Wasserstoffatom wurde an zwei Positionen mit einem Verhältnis von 1:1 isotrop verfeinert; beide wurden auf die gleichen Abstände zu den Sauerstoffatomen O1 bzw. O4 beschränkt.

Basierend auf potentiometrischen Titrations von Siloxanen wurde die thermodynamisch bevorzugte achtgliedrige Ringstruktur bereits 1967 von Baney und Atkari vorgeschlagen.^[26] Der O1-O4-Abstand wurde zu 242.8(2) pm bestimmt und lässt auf eine starke Wasserstoffbrücke schließen.^[27] Die Bindungen O4-Si3 und O1-Si1 reichen von 157.8(2) bis 158.9(1) pm und sind gegenüber denen im achtgliedrigen Siloxanring D_4 leicht verkürzt (Si-O-Abstände von 164 bis 166 pm).^[28]

Die O-H-O-Streckschwingung von **4** konnte in der IR-spektroskopischen Analyse nicht beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 wird ein breites Singulett bei $\delta = 14.0$ ppm detektiert, das dem an der Wasserstoffbrücke beteiligten Proton zugeordnet wird. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** wurde das Signal für die der Wasserstoffbrücke benachbarten Siliciumatome bei $\delta = 23.9$ ppm beobachtet.

Verbindung **4** ist auch durch Umsetzung von D_4 oder D_5 mit dem Phosphazenum-Hydroxid zugänglich, wie durch NMR-Analyse und Röntgenkristallographie nachgewiesen wurde. Die Reaktion von **2** mit äquimolaren Mengen von D_5 ergab **4** in 85% Ausbeute. Ein plausibler Reaktionsweg spiegelt eine Reihe von Gleichgewichten wider und bestätigt die hohe thermodynamische Stabilität des wasserstoffverbundenen Achtrings.

Das Silanolat-Salz **4** beginnt sich im Vakuum bei 90°C langsam zu zersetzen, mit einer schnellen Zersetzung oberhalb von 100°C . Die flüchtigen Produkte wurden durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie als Wasser und cyclische Siloxane, mit D_4 als Hauptkomponente, identifiziert. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands ergab das freie Phosphazenum **1**, ähnlich dem Zersetzungsweg von Hydroxid-Hydrat **2**.

Die Reaktion von in situ generiertem Phosphazenum-Hydroxid mit Hexaphenylcyclotrisiloxan in Diethylether als Lösungsmittel führt zur selektiven Bildung des analogen $[\text{D}^{\text{Ph}_2}_3\text{OH}]^-$ -Anions in Salz **5**, das in hervorragender Ausbeute isoliert wurde ($> 96\%$; Schema 4). Einkristalle von **5** wurden aus einem gekühlten Reaktionsgemisch (-28°C) erhalten und röntgenkristallographisch untersucht (Abbildung 3).^[25]

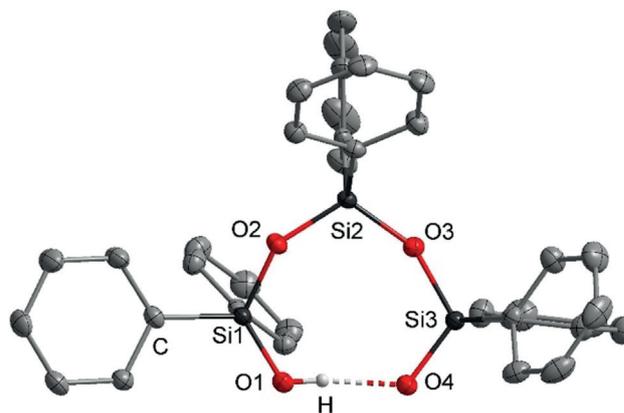
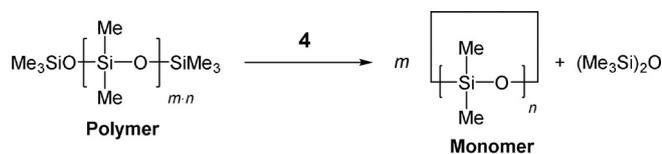


Abbildung 3. Molekülstruktur des $[\text{D}^{\text{Ph}_2}_3\text{OH}]^-$ -Anions in **5**. Das Phosphazenum-Kation und die Wasserstoffatome der Phenylgruppen sind nicht abgebildet. Das Donor-Wasserstoffatom ist mit einem Verhältnis von 1:1 an O1 und O4 gebunden, nur eine Bindung ist abgebildet. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: O1-O4 242.9(2), O1-Si1 158.4(1), O4-Si3 157.8(1), O2-Si1 164.9(1), O2-Si2 162.1(1); O1-O4-Si3 125.1(1), O4-O1-Si1 119.0(1), O2-Si2-O3 112.3(1).^[25]

Das fehlgeordnete Donor-Wasserstoffatom wurde an zwei Positionen mit einem Verhältnis von 1:1 isotrop verfeinert; beide wurden auf die gleichen Abstände zu den Sauerstoffatomen O1 bzw. O4 beschränkt. Mit einem O1-O4-Abstand von 242.9(2) ppm weist die Länge der Wasserstoffbrücke einen identischen Wert zu **4** auf. Analog zu **4** konnte die O-H-O-Streckschwingung von Salz **5** nicht durch IR-spektroskopische Analyse beobachtet werden.

Aufgrund des schwach koordinierenden Verhaltens des Phosphazenum-Gegenions weisen das Hydroxid-Hydrat-

Anion in **2** sowie die Silanolat-Anionen in **3**, **4** und **5** einen erhöhten nucleophilen Charakter auf. Dies wurde beispielhaft für das Silanolat-Salz **4** in der Depolymerisationsreaktion von Polydimethylsiloxan mit terminalen Trimethylsilyl-Gruppen gezeigt (Schema 5).



T / °C	p / mbar	Destillations- geschwindigkeit / mLh ⁻¹	Zusammensetzung des Destillats / %			
			(Me ₃ Si) ₂ O	D ₃	D ₄	D ₅
RT	0.001	3.1(2)	8	2	82	8
90	7	24.7(19)	6	6	79	9

Schema 5. Depolymerisation von Polydimethylsiloxan mit terminalen Trimethylsilyl-Gruppen unter Verwendung von Silanolat-Salz **4** (Tabelle 1–3, SI).^[24]

Eine erhöhte Nucleophilie des Silanolat-Sauerstoffatoms geht mit einer schnellen Gleichgewichtsreaktion einher, die sich durch back-biting- und end-biting-Prozesse auszeichnet.^[22]

Die Äquilibrierungsaktivität kann durch die zeitliche Menge an cyclischen Siloxan-Spezies bestimmt werden, die durch Destillation aus dem Siloxangemisch entfernt werden. Das Silanolat-Salz **4** wurde in einer Konzentration von 0.1 mol% verwendet. Das Salz **4** zeigte eine schlechte Löslichkeit bei Raumtemperatur und verblieb als feine farblose Partikel. Trotzdem wurden cyclische Siloxan-Spezies und Hexamethyldisiloxan gebildet und im Vakuum (0.001 mbar) mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 3.1(2) mLh⁻¹ vollständig entfernt.^[24] Anschließend wurde Katalysator **4** als farbloser Feststoff ohne Spuren von Zersetzung isoliert. Das erhaltene Destillat bestand hauptsächlich aus D₄ (82%) und D₅ (8%) sowie Spuren von D₃ (2%; Tabelle 2, SI).^[24] Außerdem wurden Trimethylsiloxan-Spezies isoliert (8%).

Da industrielle Prozesse vorzugsweise bei höheren Temperaturen und höheren Drücken durchgeführt werden, haben wir uns dazu entschlossen, diese Bedingungen durch Anlegen eines Membranpumpenvakuums (7 mbar) und einer Temperatur von 90°C nachzuahmen. Bei diesen Bedingungen bildete sich eine klare Lösung von **4** in Siliconöl, wobei die gemittelte Destillationsgeschwindigkeit der flüchtigen Bestandteile zu 24.7(19) mLh⁻¹ bestimmt wurde. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Destillats unterscheidet sich nicht signifikant von derjenigen der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (Schema 5). Gegenüber den Ergebnissen der Depolymerisation unter Verwendung von Natrium- (0 mLh⁻¹) oder Kaliumhydroxid (<1 mLh⁻¹) mit Konzentrationen von 11 mol%, die bei 90°C durchgeführt wurden, zeigte **4** eine signifikant erhöhte Äquilibrierungsaktivität (Tabelle 1, SI).^[24]

Wir haben hier über die ersten drei Silanol-Silanolat-Anionen in der kondensierten Phase berichtet, die durch Reaktion des in situ generierten Hydroxid-Hydrat-Anions [OH(OH₂)_n]⁻ in **2** in Gegenwart des schwach koordinierenden Phosphazenum-Kations [1H]⁺ synthetisiert wurden. Die Silanolat-Anionen haben keinen Kontakt zum Gegenion, und das [D₃OH]⁻-Salz **4** sowie das [D^{Ph₂}₃OH]⁻-Salz **5** zeigen nur intramolekulare Wasserstoffbrücken. Ähnlich wie das Hydroxid-Hydrat-Salz **2** zersetzt sich das Trimethylsilanolat-Salz **3** im Vakuum. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung wurde eine Gleichgewichtsreaktion von Hydroxid-Salz **2** und Silanolat-Salz **3** nachgewiesen. Die Salze [1H][D₃OH] (**4**) und [1H][D^{Ph₂}₃OH] (**5**) wurden in hervorragenden Ausbeuten von über 95% synthetisiert und strukturell charakterisiert. Der erhöhte nucleophile Charakter des Silanolat-Anions in Salz **4** wurde angewendet, um die schnelle lösungsmittelfreie Depolymerisation von Polydimethylsiloxanen zu cyclischen Siloxanen durchzuführen. Unter identischen Reaktionsbedingungen wurde eine signifikant erhöhte katalytische Aktivität von Silanolat **4** gegenüber jener von Natrium- und Kaliumhydroxid beobachtet.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Lothar Weber, Dr. Julia Bader und Dr. Markus Wiesemann für hilfreiche Diskussionen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Phosphazene · Schwach koordinierende Kationen · Silanolat · Silicon · Siloxan

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5494–5499
Angew. Chem. **2020**, *132*, 5536–5541

- [1] a) W. Noll, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 41; b) S. J. Clarson, *ACS Symp. Ser.* **2003**, 838, 1.
- [2] S. J. Clarson, J. A. Semlyen, *Siloxane polymers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1993**.
- [3] a) J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, *23*, 86; b) A. J. O'Lenick, Jr., *Silicone Spectator* **2009**, *1*; c) *ACS Symposium Series*, (Hrsg.: S. J. Clarson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, S. D. Smith, M. E. van Dyke), American Chemical Society, Washington, DC, **2003**; d) R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [4] *Silicon-Containing Polymers. The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* (Hrsg.: R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), Springer, Dordrecht, **2000**.
- [5] R. Corriu, P. Jutzi, *Tailor-made silicon-oxygen compounds. From molecules to materials*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1996**.
- [6] a) D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Corrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 249; b) A. Purkayastha, J. B. Baruah, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 166; c) A. Molenberg, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 449; d) P. C. Hupfield, R. G. Taylor, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1999**, *9*, 17–34; e) T. Pietzonka, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 716–717; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 741–742.

- [7] a) H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 6145; b) S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384; c) L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19; d) U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 678; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 696; e) A. Bleiber, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 243; f) V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847; g) C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, C. Voit, R. Herbst-Irmer, S. Schmatz, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 24; h) U. Klingebiel, P. Neugebauer, I. Müller, M. Noltemeyer, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 717; i) K. Durka, M. Urban, M. Czub, M. Dąbrowski, P. Tomaszewski, S. Luliński, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3705; j) J. Beckmann, A. Duthie, G. Reeske, M. Schürmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 4630.
- [8] R. West, R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6145.
- [9] W. Clegg, G. M. Sheldrick, U. Klingebiel, D. Bentmann, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 819.
- [10] P. Putzi, U. Schubert, *Silicon chemistry. From the atom to extended systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [11] H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 830.
- [12] J. O. Bauer, C. Strohmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *797*, 52.
- [13] H. Behbehani, B. J. Brisdon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, M. Mazhar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 41.
- [14] O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2988.
- [15] S. T. Malinovskii, A. Tesuro Vallina, H. Stoeckli-Evans, *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 1127.
- [16] a) S. A. Bourne, L. R. Nassimbeni, K. Skobridis, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 282; b) S. A. Bourne, L. Johnson, C. Marais, L. R. Nassimbeni, E. Weber, K. Skobridis, F. Toda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1707; c) A. E. Goeta, S. E. Lawrence, M. M. Meehan, A. O'Dowd, T. R. Spalding, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1689; d) E. Weber, W. Seichter, K. Skobridis, D. Alivertis, V. Theodorou, P. Bombicz, I. Csöreg, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2006**, *55*, 131; e) C. R. Hilliard, S. Kharel, K. J. Cluff, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blümel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17292; f) D. Marappan, M. Palanisamy, K. Velappan, N. Muthukumar, P. Ganesan, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *92*, 101.
- [17] B. Laermann, M. Lazell, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1263.
- [18] S. M. Sieburth, W. Mu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7584.
- [19] a) V. Lorenz, A. Fischer, K. Jacob, W. Brüser, T. Gelbrich, P. G. Jones, F. T. Edlmann, *Chem. Commun.* **1998**, 2217; b) D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 171; c) B. J. Brisdon, M. F. Mahon, C. C. Rainford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3295; d) R. Murugavel, V. S. Shete, K. Baheti, P. Davis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 195; e) Y. K. Gun'ko, R. Reilly, V. G. Kessler, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 528; f) R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, C. F. Campana, C. Haltiwanger, K. Abney, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2203; g) M. Veith, H. Vogelgesang, V. Huch, *Organometallics* **2002**, *21*, 380.
- [20] a) M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, A. Ibrahim, M. Mazid, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2347; b) I. Abrahams, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 99; c) M. Lazell, M. Motevalli, S. A. A. Shah, C. K. S. Simon, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1449; d) M. Motevalli, D. Shah, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2427.
- [21] a) T. W. Greenlee, US005110972A, **1991**; b) Y. Ikeda, W. Huang, A. Oku, *Green Chem.* **2003**, *5*, 508; c) M. R. Alexander, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 730; d) P. Döhlert, S. Enthaler, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 1–7; e) P. Döhlert, S. Enthaler, *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 345; f) O. Farooq, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 239; g) M. Okamoto, S. Suzuki, E. Suzuki, *Appl. Catal. A* **2004**, *261*, 239.
- [22] A. Oku, W. Huang, Y. Ikeda, *Polymer* **2002**, *43*, 7289.
- [23] R. F. Weitkamp, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14633; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14775.
- [24] Details siehe Hintergrundinformationen (SI).
- [25] Details der Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 4 der SI angegeben. CCDC 1952715, 1952716 und 1952717 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [26] R. H. Baney, F. S. Atkari, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 183.
- [27] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [28] H. Steinfink, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 420.

Manuskript erhalten: 10. November 2019

Veränderte Fassung erhalten: 29. November 2019

Akzeptierte Fassung online: 13. Dezember 2019

Endgültige Fassung online: 21. Januar 2020