

**Übertragung von Si=Si-Doppelbindungen
auf organische Substrate:
Stabile konjugierte Systeme vs. Umlagerungsreaktionen**



**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

vorgelegt von

Iulia Cornelia Bejan

aus Medias

Würzburg 2010

Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Gutachter: Dr. David Scheschkewitz
- der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Prüfer: Dr. David Scheschkewitz
 3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
- des öffentlichen Promotionskolloquium.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquium:

Doktorurkunde augehändigt am:

Meinen Eltern und Bruno

Felix qui potuit rerum cognoscere causas.

Vergil

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2006 bis April 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg und von Mai 2008 bis Mai 2009 am Imperial College London unter Anleitung von Herrn Dr. David Scheschkewitz durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- a) I. Bejan, D. Gueclue, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349.
- b) I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783 (VIP).
- c) I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7119.

Mein besonderer Dank gilt:

Dr. David Scheschkewitz für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen sowie für die interessante Themenstellung, seinen stets vorhandenen Enthusiasmus, seine kreativen und oft realisierbaren Anregungen und für die Gelegenheit am Imperial College London ein lehrreiches Jahr zu verbringen.

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Bereitstellung des Labors sowie die Erlaubnis zur Benutzung sämtlicher Geräte im Arbeitskreis.

Dr. Melanie Forster (Meli) und *Dr. Thomas Herbst* für die gute und lustige Nachbarschaft und stets vorhandene Hilfsbereitschaft in schwierigen Situationen.

Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer, Peter Haycock, Richard Sheppard für den NMR-Service, *Liselotte Michels* für die Durchführung der Elementaranalysen.

Dr. David Scheschkewitz, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Andrew White für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Dr. David Scheschkewitz für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig für das stets angenehme Arbeitsklima.

Den Praktikanten des Fortgeschrittenen-Praktikums für die Darstellung von Vorstufen.

Allen Mitgliedern des Harwood Lab's für die freundliche Unterstützung am Anfang meines Aufenthalts in London, besonders *Dr. Paola Zanetti, Ian German, James Nobbs, Dr. Christopher Whiteoak, Dr. Andrew Cox*.

Kai Abersfelder für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur im Harwood Lab.

Michaela Grau für die zuverlässige und akkurate Korrektur des Manuskripts und für die großartige Ermutigung in schwierigen Tagen. Danke *Ela*!

Ein besonderer Dank gilt *meinen Eltern* die mir das Studium nicht nur ermöglicht haben, sondern mich auch während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit, auch in schwierigen Momenten immer liebevoll unterstützt und ermutigt haben.

Abschließend möchte ich meinem Mann *Bruno* von ganzem Herzen danken, der mich immer unterstützt und mir das Leben neben der Doktorarbeit wunderschön gestaltet hat.

Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
br	Breit
d	Dublett
Dip	2,6-Dimethylphenyl
dme	Dimethoxyethan
Et	Ethyl
HV	Hochvakuum
ⁱ Pr	Isopropyl
m	Multipllett(s)
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
mp	Schmelzpunkt
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
q	Quartett(s)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett(s)
t	Triplett(s)
^t Bu	Tertiärbutyl
thf	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Historischer Überblick.....	1
1.2	Eigenschaften und Struktur der Si-Si-Doppelbindung	5
1.3	Siliciumverbindungen mit zwei Si-Si- π -Bindungen	7
1.4	Anionische Disilaanaloga zu Vinylanionen.....	9
1.5	Disilenide als ungesättigte nukleophile Reagenzien	11
1.6	Zielsetzung	14
2	ALLGEMEINER TEIL	15
2.1	Reaktionen eines Disilenids mit Arylhalogeniden.....	15
2.1.1	Zur nukleophilen aromatischen Substitution	15
2.1.2	Darstellung eines phenylsubstituierten Disilens	17
2.1.3	Umsetzung von Disilenid 16 mit den Arylhalogeniden C ₆ H ₅ -Br, C ₆ H ₅ -Cl, C ₆ H ₅ -F	21
2.1.4	Umsetzung des Disilenids 16 mit einem Überschuß an <i>para</i> -Diiodobenzol	23
2.1.5	Darstellung eines <i>para</i> -phenylenverbrückten Tetrasiladiens.....	23
2.1.6	Darstellung eines <i>meta</i> -phenylenverbrückten Tetrasiladien	29
2.1.7	Synthese eines <i>para</i> -Dimethylaminophenyl-substituierten Disilens	33
2.1.8	Synthese eines Siliciumanalogon von TDATA	37
2.1.9	Umsetzung von Disilenid 16 mit 4,4'-Diiodobiphenyl.....	40
2.1.10	Umsetzung des Disilenids 16 mit einem 2,5-Diiodothiophen	41
2.1.11	Spekulationen zum Mechanismus der Reaktion von Disilenid 16 mit Arylhalogeniden.....	42
2.1.12	Fazit des Kapitels 2.1	44
2.2	Reaktivität des phenylenverbrückten Tetrasiladiens 45	48
2.2.1	Versuche zur Reduktion des Tetrasiladiens 45	48
2.2.2	Versuch zur Hydrierung des Tetrasiladiens 45	50
2.2.3	Hydroaminierung des Tetrasiladiens 45	51
2.2.3.1	Synthese des Diaminotetrasilans 66	54
2.2.4	Additionsreaktionen an das Tetrasiladien 45	57
2.2.4.1	Zweifache Addition von Phenylacetylen an Tetrasiladien 45	57
2.2.4.2	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit 1,4-Diethynylbenzol.....	60
2.2.4.3	Umsetzung des Tetrasiladiens 45 mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid	62

2.2.5	Fazit des Kapitels 2.2	63
2.3	Reaktivität des Disilenids gegenüber Carbonsäurechloriden	67
2.3.1	Donorhaltige cyclische Silene	69
2.3.1.1	Darstellung der neutralen cyclischen Silene 87a,b mit pyramidalisiertem Si-Atom	69
2.3.1.1.1	Reaktivität des cyclischen Silens 87b gegenüber Methanol	76
2.3.1.1.2	Cycloaddition von Phenylacetylen an das cyclische Silen 87b	79
2.3.1.1.3	Oxidation des cyclischen Silens 87b	81
2.3.1.1.4	Versuche zur Reduktion des cyclischen Silens 87b	85
2.3.1.2	Umsetzung des Disilenids 16 mit Acetylchlorid	86
2.3.1.3	Umsetzung des Disilenids 16 mit Mesitylensäurechlorid	86
2.3.1.4	Umsetzung des Disilenids 16 mit einem Glutarsäurechlorid	88
2.3.1.5	Umsetzung des Disilenids 16 mit Terephthaloylchlorid	88
2.3.1.6	Umsetzung des Disilenids 16 mit Fumarsäuredichlorid	90
2.3.2	Darstellungen der Disilabicyclopentanone 124a,b	91
2.3.3	Donorfreie cyclische Silene	96
2.3.3.1	Darstellung der cyclischen Silene 129a,b ohne endocyclisches Sauerstoff-Atom	96
2.3.3.2	Umsetzung des Disilenids 16 mit Vinylbromid	103
2.3.4	Fazit des Kapitels 2.3	104
3	ZUSAMMENFASSUNG	109
4	SUMMARY	115
5	EXPERIMENTELLER TEIL	119
5.1	Arbeitstechnik und Analytik	119
5.2	Darstellung neuer Disilene und Tetrasiladiene	120
5.2.1	Darstellung von 1-Phenyl-1,2,2-[2',4',6'-triisopropylphenyl]disilen 41	120
5.2.2	Umsetzung des Disilenids 16 mit der homologen Reihe der Arylhalogeniden des Typs C ₆ H ₅ -X	120
5.2.2.1	Umsetzung des Disilenids 16 mit Brombenzol	120
5.2.2.2	Versuchte Umsetzung des Disilenids 16 mit Chlorbenzol	121
5.2.2.3	Versuchte Umsetzung des Disilenids 16 mit Fluorbenzol	121
5.2.3	Umsetzung des Disilenids 16 mit einem Überschuß an <i>para</i> -Diiodobenzol	121
5.2.4	Darstellung von 1,4-Bis{1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]disilanylbenzol} 45	122

5.2.5	Darstellung von 1,3-Bis{1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]disilanylbenzol} 46	122
5.2.6	Darstellung von 1-para-Dimethylaminophenyl-1,2,2-tris(2',4',6'-triisopropyl phenyl)disilen 49	123
5.2.7	Darstellung von Tris-4{1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]disilanyl}phenyl- amin 54	124
5.2.8	Umsetzung des Disilenids 16 mit 4,4'-Diiodobiphenyl 55	125
5.2.9	Umsetzung des Disilenids 16 mit 2,5-Diiodothiophen 57	125
5.2.10	Umsetzung des Disilenids 16 mit 1,2-Diiodobenzol und Anthracen	125
5.3	Reaktivität des Tetrasiladiens 45	126
5.3.1	Versuche zur Reduktion des Tetrasiladiens 45	126
5.3.1.1	Umsetzung von 45 mit 10 Äquivalenten Lithium-Pulver	126
5.3.1.2	Umsetzung von 45 mit 40 Äquivalente Lithium-Pulver	126
5.3.1.3	Umsetzung von 45 mit Lithium-Naphthalenid	126
5.3.2	Versuchte Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Wasserstoff	127
5.3.3	Hydroamminierung des Tetrasiladiens 45	127
5.3.3.1	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Ammoniak	127
5.3.3.2	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Diisopropylamin	127
5.3.3.3	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Diethylamin	127
5.3.3.4	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit tert-Butylamin	128
5.3.3.5	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Propylamin	128
5.3.3.6	Synthese von <i>meso</i> -1,4-Bis{1'-isopropylamino-1',2',2'-[tris(2'',4'',6''- triisopropyl phenyl)]disilanyl}benzol 64	128
5.3.4	Additionsreaktionen an Tetrasiladien 45	129
5.3.4.1	Darstellung von 1,4-Bis{1,2-disilacyclobut-3-ene,1',2',2'-[tris(2',4',6'- triisopropyl-phenyl)]-3'-phenyl}benzol 71	129
5.3.4.2	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit 1,4-Diethynylbenzol	130
5.3.4.3	Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid	130
5.4	Reaktivität des Disilenids gegenüber Carbonsäurechloriden	131
5.4.1	Donorhaltige cyclische Silene	131
5.4.1.1	Synthese von 4-(1-tert.-Butyl)-2,2,3-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-2H- [1,2,3]oxadisilole 87a	131
5.4.1.2	Synthese von 4-(1-Adamantyl)-2,2,3-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-2H- [1,2,3] oxadisilole 87b	131
5.4.1.2.1	Darstellung von [E]-4-(1-Adamantyl)-2,2,3-[tris(2,4,6- triisopropylphenyl)]-3-methoxy-[1,2,3]oxadisiletan 91	132

5.4.1.2.2	Synthese von 1,6-Disila,5-oxabicyclo[2,2,0]-4-(1-adamantyl)-3-phenyl-1,6,6-[tris(triisopropylphenyl)]-2-hexen 95	133
5.4.1.2.3	Darstellung von 1-Adamantylsäure-1,2-disila-2,2-dihydroxy-1,2,2-[tris(triisopropylphenyl)]-ester 102	134
5.4.1.2.4	Umsetzung von 87b mit molekularem Sauerstoff	134
5.4.1.2.5	Umsetzung von 87b mit entgastem Wasser	135
5.4.1.2.6	Umsetzung von 87b mit einem Gemisch Methanol/Toluol (50/50)	135
5.4.1.2.7	Umsetzung von 87b mit aktivem Magnesium	135
5.4.1.2.8	Umsetzung von 87b mit Lithium-Pulver	136
5.4.1.3	Umsetzung von Disilenid 16 mit Acetylchlorid (1:2)	136
5.4.1.4	Umsetzung von Disilenid 16 mit Acetylchlorid (1:1.5)	136
5.4.1.5	Umsetzung von Disilenid 16 mit Mesitylsäurechlorid (1:1.05) in thf bei -80°C	136
5.4.1.6	Umsetzung von Disilenid 16 mit Mesitylsäurechlorid (1:2) in Toluol bei -80°C	137
5.4.1.7	Umsetzung von Disilenid 16 mit Mesitylsäurechlorid (1:2) in thf bei -80°C	137
5.4.1.8	Umsetzung von Disilenid 16 mit 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäurechlorid 109	137
5.4.1.9	Umsetzung von Disilenid 16 mit Terephtaloylchlorid	138
5.4.1.10	Umsetzung von Disilenid 16 mit Fumarsäuredichlorid	138
5.4.2	Darstellungen der Disilabicyclopentanone 124a,b	139
5.4.2.1	Synthese von rac -(1,1)-1,2,2-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-5-methyl-1,2-disilabicyclo[1.1.1]pentan-4-one 124a	139
5.4.2.1.1	Thermolyse von 124a	139
5.4.2.2	Umsetzung von Disilenid 16 mit Zimtsäurechlorid (1:1.2) bei RT	140
5.4.2.3	Umsetzung von Disilenid 16 mit Zimtsäurechlorid (1:1.05) bei -80°C	140
5.4.3	Donorfreie cyclische Silene	140
5.4.3.1	Darstellung von 1,1,2,-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)-3-phenyl-1,2-disilacyclobut-2-ene 129a	140
5.4.3.2	Darstellung von 1,1,2,-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)-3-trimethylsilyl-1,2-disilacyclobut-2-ene 129b	141
5.4.3.3	Umsetzung von Disilenid 16 mit Vinylbromid (1:4)	142
5.4.3.4	Umsetzung von Disilenid 16 mit Vinylbromid(1:1.3)	142
5.4.3.5	Umsetzung von Disilenid 16 mit Vinylbromid(1:1)	143
5.4.3.6	Umsetzung von Disilenid 16 mit thf-freien Vinylbromid(1:1)	143

6	ANHANG.....	145
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	149

1 EINLEITUNG

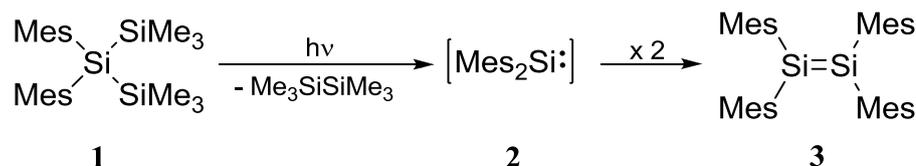
Die ausgeprägte Fähigkeit des Kohlenstoffs, stabile Doppel- und Dreifachbindungen auszubilden, ist die Grundlage der praktisch unendlichen Vielfalt der Organischen Chemie. Seit Anfang des 20. Jahrhunderts gab es folgerichtig Bemühungen, Verbindungen zu synthetisieren, die Mehrfachbindungen mit Silicium, dem schwereren Homologen des Kohlenstoffs, enthalten.

Die ersten Versuche von *Kipping et al.* Anfang des 20. Jahrhunderts, Verbindungen mit Si-Si- und Si-O-Doppelbindungen zu synthetisieren, schlugen -rückblickend nicht überraschend fehl. Anfänglich wurde zwar angenommen, dass bei der Reduktion von Et(Ph)SiCl_2 mit Natrium das stabile Disilen Et(Ph)Si=Si(Ph)Et entstanden sei,^[1] später stellte sich jedoch heraus, dass es sich bei dem isolierten Produkt um ein Gemisch cyclischer Oligosilane handelte.^[2] Versuche, Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen anderen schwereren Elementen, wie Phosphor, Arsen, Antimon und Germanium zu synthetisieren, führten ebenfalls nicht zum Erfolg.^[3] Theoretische Studien von *Pitzer*^[4] und *Mulliken*^[5] lieferten erste Erklärungsversuche für diese experimentellen Fehlschläge. Die Summe dieser Befunde führte zu der sogenannten „Doppelbindungsregel“, die oft als eine Aussage über die Nichtexistenz der Doppelbindung zwischen schwereren Elementen interpretiert wurde.^[6]

Seit der grundlegenden Synthese des ersten stabilen Disilens durch *West et al.* Anfang der 1980er Jahre,^[7] werden Verbindungen mit siliciumhaltigen Doppelbindungen intensiv untersucht; ihre Darstellung benötigt allerdings oft extreme Bedingungen wie Photolyse oder starke Reduktionsmittel.^[8,9] Die Einführung von funktionellen Gruppen in Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindung wird durch diesen Umstand außerordentlich erschwert. Daher sind auch Disilene mit unsymmetrischen Substitutionsmustern in der Regel schwer zugänglich.^[6]

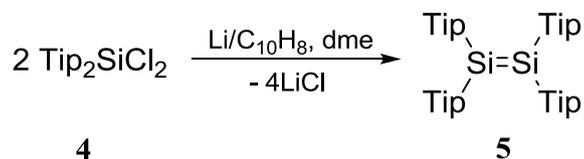
1.1 Historischer Überblick

Die erste stabile Verbindung mit einer Si-Si-Doppelbindung wurde von *West, Michl* und *Fink* unter Ausnutzung des Prinzips der kinetischen Stabilisierung durch sterische Abschirmung synthetisiert.^[7] Bei der Photolyse des Trisilans **1** in einer Kohlenwasserstoff-Matrix entsteht das entsprechende intermediäre Silylen **2**, welches beim Auftauen der Matrix zum Tetramesityldisilen **3** dimerisiert (Schema 1). Im Gegensatz zu planaren, farblosen Olefinen, zeigt das gelbe Disilen **3** im Festkörper eine *trans*-abgewinkelte Struktur und im UV/Vis-Spektrum eine langwelligste Absorptionsbande bei 420 nm.^[7]



Schema 1: Darstellung von Tetramesityldisilen **3** durch Photolyse.

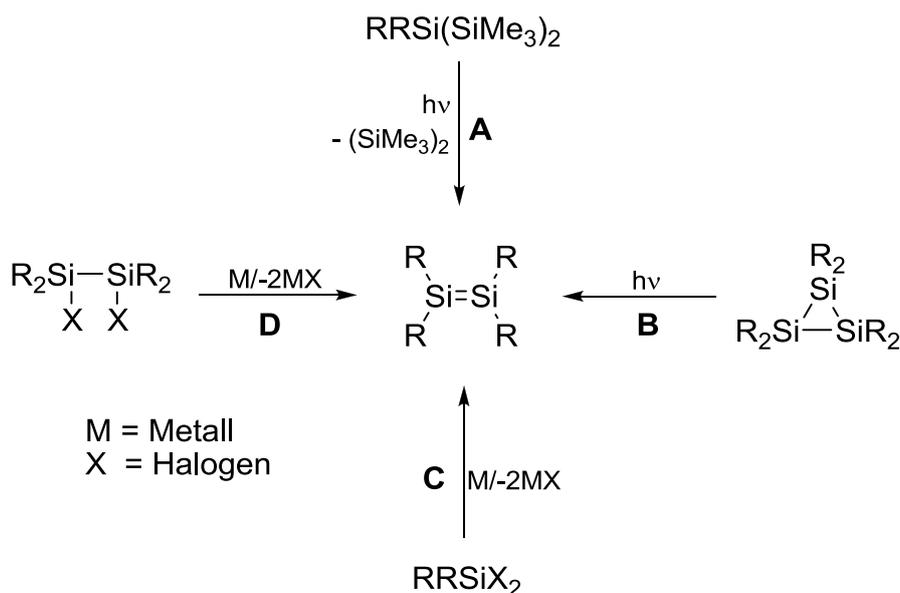
Später wurde von *Watanabe et al.* über die Synthese des ungewöhnlich stabilen Disilens **5** berichtet.^[10] Die reduktive Dimerisierung des Dichlorsilans **4** mittels Lithiumnaphthalenid ermöglicht die Synthese von **5**, das für ein paar Stunden an der Luft stabil ist (Schema 2).^[10] Im Festkörper zeigt Disilen **5** im Gegensatz zu Disilen **3** eine annähernd planare Si-Si-Doppelbindung, die auf die durch die räumlich anspruchsvollen Tip-Substituenten induzierten sterischen Wechselwirkungen zurückzuführen ist.^[10]



Schema 2: Darstellung von Disilen **5** durch reduktive Dimerisierung.

Neben den erwähnten Synthesemöglichkeiten wurden Disilene auch durch die Photolyse von Cyclotrisilanen sowie durch Reduktion von Dihalogendisilanen erzeugt.

Nach Methode **A** (Schema 3) wurden hauptsächlich symmetrisch substituierte Disilene des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiA}_2$ synthetisiert, wobei A z.B. ein aromatischer Rest wie Mesityl (Mes)^[7] oder Tip^[11] sein kann. Bei der Photolyse von Trisilanen mit verschiedenen Substituenten (A, B) entsteht ein Gemisch aus E- und Z-Isomeren der Disilene des Typs $\text{ABSi}=\text{SiAB}$.^[12,13] Die Photolyse von äquimolaren Mengen an Trisilanen des Typs $\text{A}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)$ und $\text{B}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)$ liefert ein Produktgemisch bestehend aus Disilenen mit den Substitutionsmustern $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$, $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiA}_2$ und $\text{B}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$, das zwar spektroskopisch untersucht wurde, aber nicht getrennt werden konnte.^[14,15]



Schema 3: Überblick der synthetischen Methoden zur Herstellung von Disilenen.

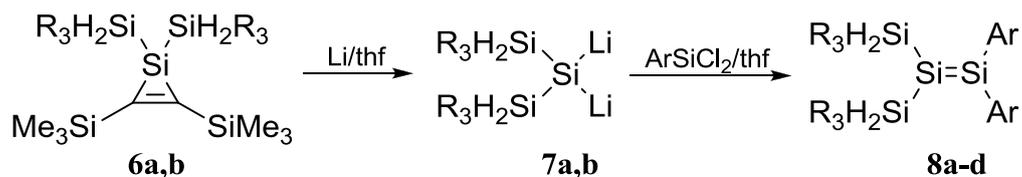
Die Synthese eines Tetraaryldisilens nach Methode **B** (Schema 3) wurde von *Masamune et al.*^[16] im Jahre 1982 beschrieben. Später berichteten *Kira et al.*^[17] über die Darstellung des ersten stabilen Tetrasilyl-substituierten Disilens nach dieser Methode.

Bei der Reduktion der Dihalogensilane mit Litiumnaphthalid oder Natrium (Methode **C**), (Schema 3) entstehen Disilene des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiA}_2$, wie Disilen **4** in Schema 2 oder Disilene des Typs $\text{ABSi}=\text{SiAB}$, wobei A und B verschiedene aromatische Reste sein können.^[18,19]

Durch Synthesemethode **D** (Schema 3) konnten bisher Tetraaryldisilene des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$ synthetisiert werden.^[20]

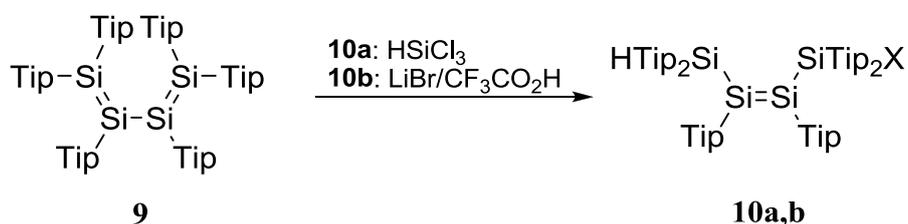
In den letzten Jahren wurden neue synthetische Methoden zur Herstellung von acyclischen Disilenen des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$ beschrieben. Es wurden aber bis vor kurzem keine unsymmetrisch substituierten Disilene des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiBC}$ und $\text{ABSi}=\text{SiCD}$ synthetisiert.^[9]

Sekiguchi et al.^[21] entwickelten eine neue Methode zur Synthese von Disilenen des Typs $\text{A}_2\text{Si}=\text{SiB}_2$ nach der, ausgehend von den Silacyclopropenen **6a,b** durch die Umsetzung mit Lithium in thf, Dilithiosilane **7a,b** synthetisiert werden können. Diese reagieren mit Dichlorsilanen zu den Disilenen **8a-d** (Schema 4).



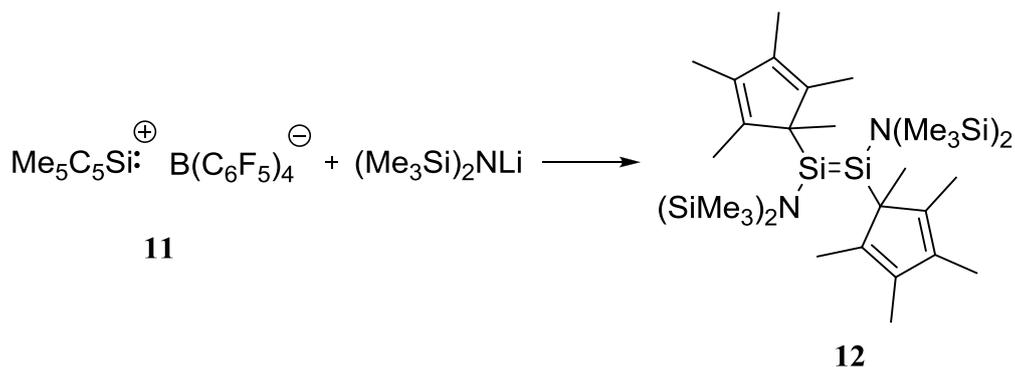
Schema 4: Synthese von Disilenen **8a-d** ausgehend von den Silacyclopropanen **6a,b**; (**a**: $R_3Si = {}^iPr_3Si$, $Ar = Mes$, **b**: $R_3Si = {}^iPr_3Si$, $Ar = Tip$, **c**: $R_3Si = {}^tBu_2MeSi$, $Ar = Mes$, **d**: $R_3Si = {}^tBu_2MeSi$, $Ar = Tip$).

Bei der formalen 1,4-Addition der Halogenwasserstoffe an das von *Weidenbruch et al.* synthetisierte Tetrasiladien **9**^[22] entstehen Disilene des Typs $ABSi=SiAC$ (**10a,b**) (Schema 5).^[23]



Schema 5: Darstellung von Disilenen **10a** ($X = Cl$) und **10b** ($X = Br$) ausgehend von Tetrasilabutadien **9**.

Jutzi et al. synthetisierten ein aminosubstituiertes Disilen des Typs (E)- $ABSi=SiAB$ durch die Reaktion des stabilen Silyliumylidenkations **11** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, wobei das entstandene reaktive Silylen $(Me_5C_5)SiN(SiMe_3)_2$ zum Disilen **12** dimerisiert (Schema 6). Verbindung **11** wurde bei der Umsetzung von Decamethylsilicocen $(Me_5C_5)_2Si$ mit $Me_5C_5H_2^+ B(C_6F_5)_4^-$ synthetisiert.^[24]



Schema 6: Darstellung von Disilen **12** ausgehend von Silyliumylidenkation **11**.

1.2 Eigenschaften und Struktur der Si-Si-Doppelbindung

Verglichen mit ihren Kohlenstoffanaloga sind Disilene durch einen kleineren HOMO-LUMO Abstand (Abb. 1) und daher im Gegensatz zu den oft farblosen Olefinen in der Regel durch intensive Farben gekennzeichnet, welche auf π - π^* -Übergänge zurückzuführen sind.^[9] Die geringen Anregungsenergien sind im Prinzip eine direkte Konsequenz der vergleichsweise geringen Stabilität der Doppelbindung. Während die π -Bindungsdissoziationsenergie (BDE) einer C-C-Doppelbindung fast genauso groß wie die BDE einer C-C-Einfachbindung ist, findet man im Fall von H_2SiSiH_2 eine π -BDE ($24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), die nur etwa 34% der BDE einer Si-Si-Einfachbindung beträgt ($70.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[25]

Im Gegensatz zu den Alkenen, die üblicherweise planare Strukturen aufweisen, zeigen Disilene eine nicht-planare Struktur mit unterschiedlich ausgeprägten *trans*-Abwinkelungen. Allein Disilen **3** (Schema 1) zeigt im Festkörper drei verschiedene Konformere, die mehr oder weniger von der Planarität abweichen.^[26-28]

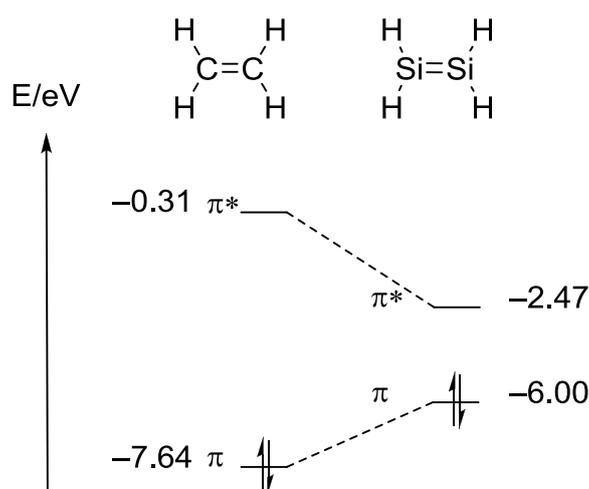


Abb. 1: Vergleich der Grenzorbitale und ihrer Energien (eV) für Ethen und Disilen.^[9]

Eine zu den Alkenen analoge Erklärung der Bindungssituation anhand der Valenzbindungstheorie (Hybridisierungsmodell) kann für Disilene nicht angewendet werden. Die Valenzbindungstheorie sagt im Fall von Alkenen mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen eine planare Struktur voraus.

Das allgemein anerkannte Model zur Erklärung der Si-Si-Doppelbindung in Disilenen wurde von *Carter, Goddard, Malrieu* und *Trinquier* (CGMT) vorgeschlagen.^[29-31] Doppelbindungen können demnach als Wechselwirkung zweier carbenähnlicher Silylenfragmente aufgefasst werden. Jegliche Abweichung von der Planarität kann als Funktion der Energiedifferenz

zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand ($\Delta E_{S \rightarrow T}$) der beiden carbenartigen Fragmente beschrieben werden. Niedrige Anregungsenergien oder gar ein Triplett-Grundzustand wie im Fall von Methylen ($:\text{CH}_2$) führen zur Bevorzugung einer planaren Struktur der Alkene oder Homologa (Abb. 2). Demgegenüber wirken in Fragmenten mit energetisch niedrig liegenden Singulett-Zuständen, wie im Fall der meisten Silylene, starke Pauli Abstoßungskräfte zwischen den freien Elektronenpaaren. Die *trans*-gewinkelte Struktur der Si-Si-Doppelbindung vermeidet diese ungünstigen Wechselwirkungen, indem die Bindungsebenen der zwei an der Doppelbindung beteiligten Si-Atome in entgegengesetzten Richtungen abgekippt werden.^[6] *Trinquier* und *Malrieu* erklären die Wechselwirkung der zwei carbenähnlichen Fragmente im Sinne von zwei dativen Bindungen zwischen den Singulett-Fragmenten, wobei die n_σ -Elektronen aus den vollständig gefüllten sp^2 -Orbitalen als Donor und die leeren p_π -Orbitale des jeweils anderen Fragments als Akzeptor fungieren.^[30,31] Die Abwinkelung der Si-Si-Doppelbindung wird durch den *trans*-bent Winkel θ beschrieben. Die etwas umständliche Definition von θ erfordert die Subtraktion der Winkel zwischen dem Si=Si-Bindungsvektor und der Flächennormale der durch ein Si-Atom und die daran gebundenen *ipso*-C-Atome aufgespannten Ebene von 90° . In Abb. 2 ist θ daher der Anschauung halber auf die übliche, aber trigonometrisch inkorrekte Weise als Winkel zwischen der erwähnten Fläche und der Si=Si-Bindung dargestellt.^[32]

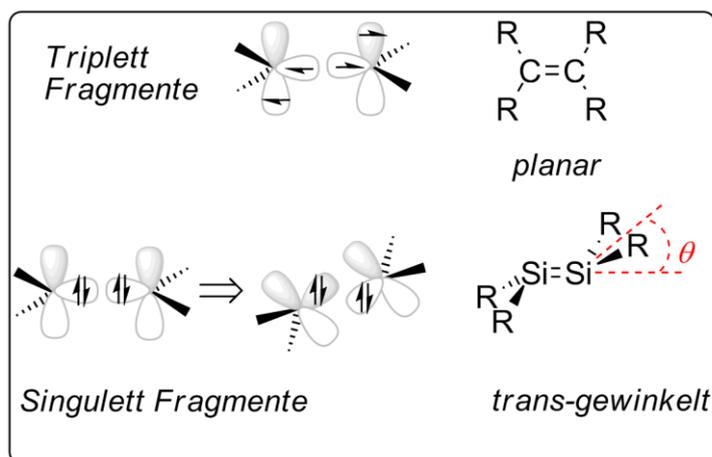


Abb. 2: Dimerisierung der carbenähnlichen Fragmente nach dem CGMT Modell.^[6]

Disilene zeichnen sich durch eine beträchtliche konformative Flexibilität aus, die einen großen Einfluss auf den HOMO-LUMO Abstand ausübt. So zeigen die isomeren Disilene *cis*-**13** (gelb) und *trans*-**13** (rot) (Abb. 3) sowohl stark unterschiedliche *trans*-Abwinkelungen, als auch unterschiedliche Si-Si-Bindungslängen. Die θ -Winkel von *cis*-**13** betragen 3.9° und

12.4° und der Torsionswinkel 3.9°. *Trans*-**13** weist θ -Winkel von 32.9° und 30.9° und einen Torsionswinkel von 42.5° auf. Folgerichtig zeigt *trans*-**13** im UV/Vis-Spektrum ein im Vergleich zu *cis*-**13** ($\lambda_{\max} = 433$ nm) rotverschobenes langwelligstes Absorptionsmaximum bei 517 nm.^[33]

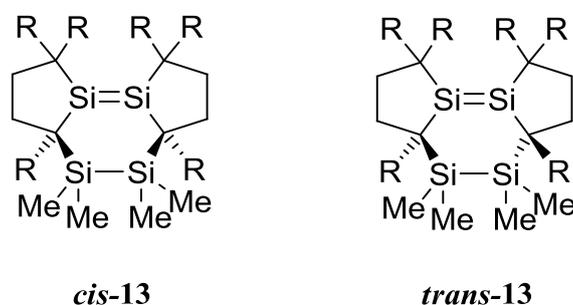


Abb. 3: Disilene *cis*- und *trans*-**13**, R=SiMe₃.

Die konformative Flexibilität von Disilenen ist keineswegs auf bestimmte Werte der *trans*-Abwinkelung beschränkt.^[6] Während das silylsubstituierte gelbe Disilen **14** eine zu den Alkenen ähnliche planare Struktur zeigt^[17], findet man im Falle des blauen Disilens **15** einen Torsionswinkel von 54.5° (Abb. 4).^[34] Als Folge ist das langwelligste Absorptionsmaximum des blauen Disilens **15** ($\lambda_{\max} = 612$ nm) im Vergleich zu dem des gelben Disilens **14** ($\lambda_{\max} = 424$ nm) stark rotverschoben.

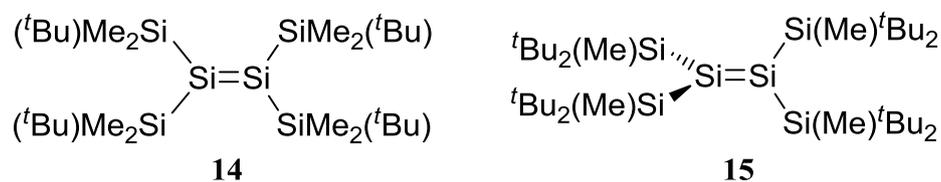
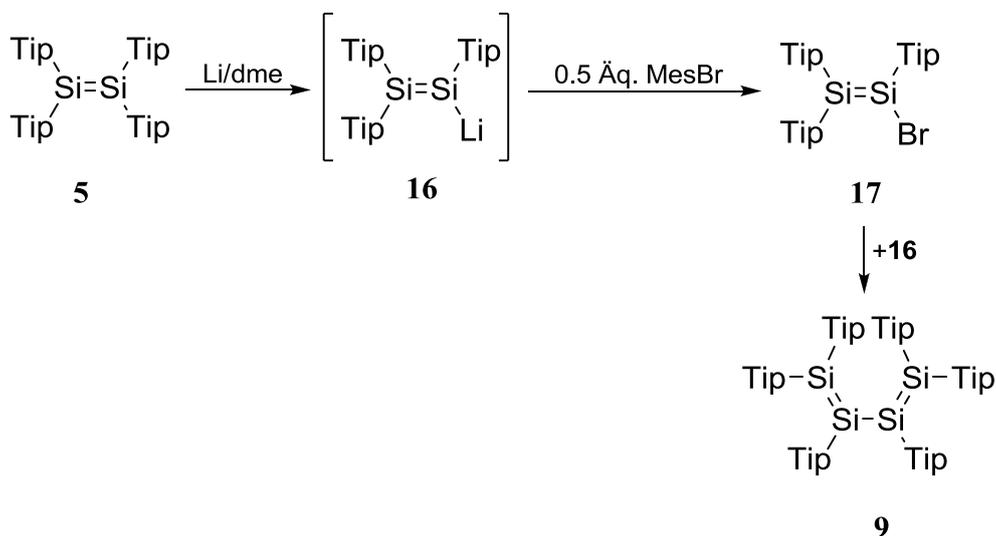


Abb. 4: Disilene **14** und **15**

1.3 Siliciumverbindungen mit zwei Si-Si- π -Bindungen

Im Jahre 1997 berichteten *Weidenbruch et al.* über die erste Siliciumverbindung mit zwei konjugierten Si-Si-Doppelbindungen, das Hexaaryltetrasilol-1,3-dien **9**, wobei die Autoren auch einen Reaktionsmechanismus vorschlugen (Schema 7).^[22] Demnach liefert die Umsetzung des Disilens **5** mit Lithium in dme durch die reduktive Abspaltung einer Tip-Gruppe das Disilenid **16**, das allerdings nicht isoliert werden konnte. Die anschließende Zugabe von 0.5 Äquivalenten Mesitylbromid bei -30°C würde durch Halogen-

Metallaustausch ein Bromosiliden **17** ergeben, das mit den verbleibenden 0.5 Äquivalenten an Disilenid **16** unter Salzmetathese zu Tetrasilabutadien **9** reagieren würde.^[22] Im UV/Vis-Spektrum zeigt **9** aufgrund der Konjugation zweier Si-Si-Doppelbindungen eine starke Rotverschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums ($\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}^{[22]}$) im Vergleich zum Disilen **5** ($\lambda_{\max} = 432 \text{ nm}^{[10]}$).



Schema 7: Darstellung von Tetrasilabutadien **9** durch Reduktion von Disilen **5**.

Weitere Beispiele von Verbindungen mit zwei Si-Si-Doppelbindungen sind das Trisila-Allen **18** mit zwei kumulierten Si-Si-Doppelbindungen und das *spiro*-konjugierte Pentasiladien **19** (Abb. 5), welche beide von *Kira et al.* beschrieben wurden.^[35,36]

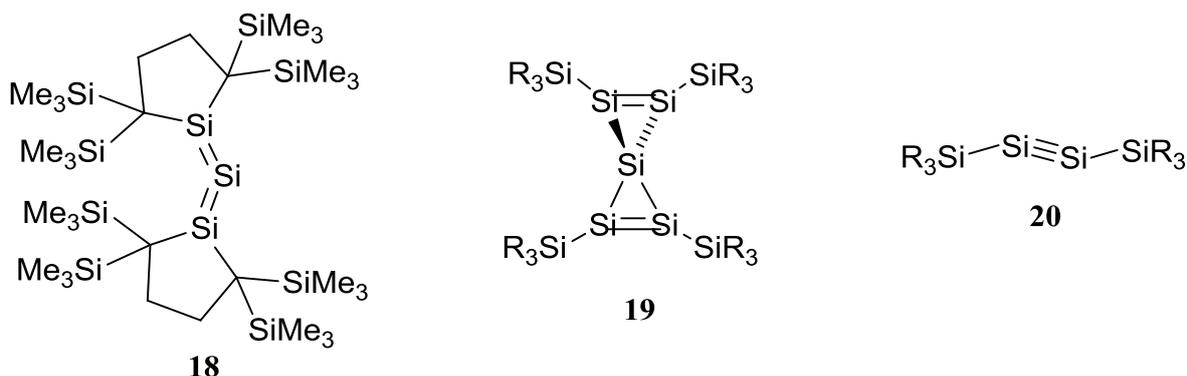


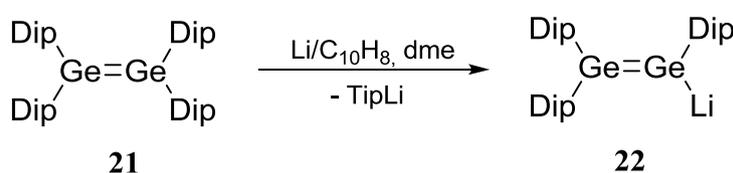
Abb. 5: Trisila-Allen **18**, *spiro*-Pentasiladien **19** und Disilin **20**.

Relevant ist auch die von *Sekiguchi et al.* beschriebene erste vollständig charakterisierte Verbindung mit einer Si-Si-Dreifachbindung **20**, die laut experimentellen und theoretischen Befunden zwei Si-Si- π -Bindungen enthält (Abb. 5).^[37]

1.4 Anionische Disilaanaloga zu Vinylanionen

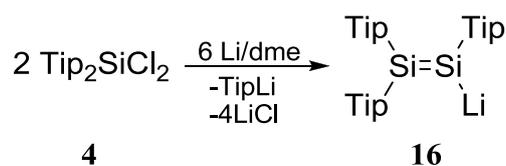
Eine große Bedeutung in der Chemie der Disilene, vor allem für die Synthese von unsymmetrisch substituierten Disilenen und für die Übertragung der Si-Si-Doppelbindung auf verschiedenen organischen Substraten, haben inzwischen Disilenide, die ungesättigten Disila-Analoga der Vinylanionen. Die Ursache für die erstaunliche Vielfalt der Disilenid-Chemie liegt in der Kombination der Reaktivität der Si-Si-Doppelbindung mit der Nukleophilie von Silylanionen.

Die erste zu Vinylanionen analoge Verbindung eines schwereren Homologen des Kohlenstoffs wurde 1989 von *Masamune et al.* durch die Umsetzung des Digermens **21** mit einem Überschuß an Lithiumnaphthalenid in dme unter reduktiver Abspaltung einer Dip-Gruppe synthetisiert (Schema 8).^[38]



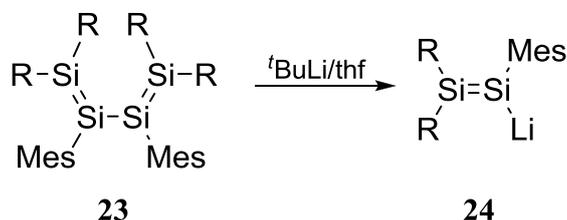
Schema 8: Synthese des ersten Digermenid **22** ausgehend von Digermen **21**.

Wie bereits erwähnt postulierten *Weidenbruch et al.* im Jahre 1997, dass bei der Reduktion des Disilens **5** mit metallischem Lithium das Disilenid **16** als Intermediat entsteht (Schema 8).^[22] Die Ähnlichkeit der experimentellen Bedingungen der Synthese des Disilens **5**^[10] und dessen Umsetzung mit Lithium zum postulierten Disilenid **16**^[22] veranlaßte *Scheschkewitz*^[39], die direkte Synthese von **16** aus dem entsprechenden Dichlorsilan zu untersuchen. Tatsächlich entsteht durch die Umsetzung von $\text{Tip}_2\text{SiCl}_2$ mit einem 1.2-fachen Überschuss an fein verteiltem Lithiumpulver in dme, ohne dass das wahrscheinlich intermediär auftretende Disilen **5** isoliert werden müsste, das gewünschte Disilenid **16**, das durch Kristallisation aus Hexan in 51% Ausbeute isoliert und als erstes Disilenid überhaupt vollständig charakterisiert wurde (Schema 9). Bemerkenswert an dieser Verbindung ist ihre relativ hohe thermische Stabilität; der Schmelzpunkt beträgt 121°C .^[39]



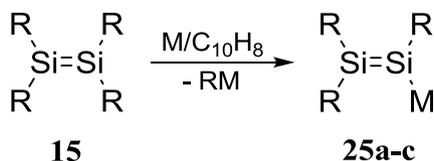
Schema 9: Erstmalige Synthese und Isolierung des Disilenids **16** über eine Direktsynthese.

Ein weiteres Disilenid wurde wenig später von *Sekiguchi et al.* beschrieben.^[40] Dessen Darstellung basiert auf der reduktiven Spaltung der zentralen Si-Si-Einfachbindung des Tetrasilabutadiens **23** mit ^tBuLi, wobei Disilenid **24** entsteht (Schema 10).^[40]



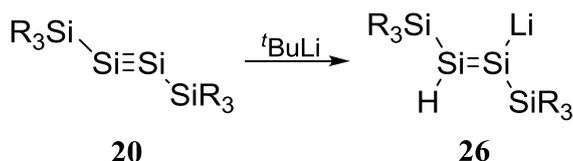
Schema 10: Darstellung von Disilenid **24** ausgehend von Tetrasilabutadien **23**, R = Si(^tBu)₂Me.

Später berichtete die gleiche Forschungsgruppe über die Synthese der Disilenide **25a-c**, die durch die Reduktion des Disilens **15** mit Li-, Na- oder K-Naphthalenid entstehen (Schema 11).^[41]



Schema 11: Synthese von Disileniden **25a-c** durch Reduktion des Disilens **15**: R = Si(^tBu)₂Me, (a: M = Li, b: M = Na, c: M = K).

Die Umsetzung von *Sekiguchi's* Disilin **20** mit ^tBuLi, welches als Hydridquelle fungiert, liefert das Disilenid **26** (Schema 12).^[42] Beachtlich ist, dass Verbindung **26** das erste vollständig charakterisierte Disilenderivat mit einem Wasserstoff-Substituenten überhaupt darstellt.



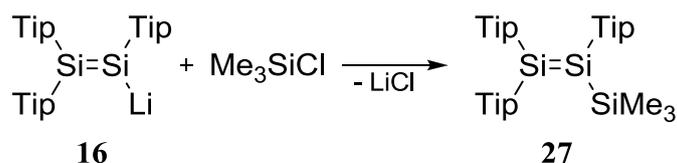
Schema 12: Synthese von Disilenid **26** ausgehend von Disilin **20**, R₃Si = [(Me₃Si)₂CH]₂(^tPr)Si.

Alle Disilenide zeigen im Vergleich zu den neutralen Disilenen eine leicht längere Si-Si-Doppelbindung (219 bis 220 pm) und eine planare Si-Si-Doppelbindung mit einer nur geringfügigen *trans*-Abwinkelung der Substituenten. Im ²⁹Si-NMR Spektrum zeigen Disilenide eine charakteristische Tieffeldverschiebung für das alkalimetallsubstituierte Si-Atom bei 100 bis 328 ppm.

1.5 Disilene als ungesättigte nukleophile Reagenzien

Die erstmalige Synthese von Disilenid **16** eröffnete eine ganze Reihe an Möglichkeiten für die Herstellung neuer Disilene des Typs $A_2Si=SiAB$, die bisher unter reduktiven oder photolytischen Bedingungen nur begrenzt zugänglich waren.

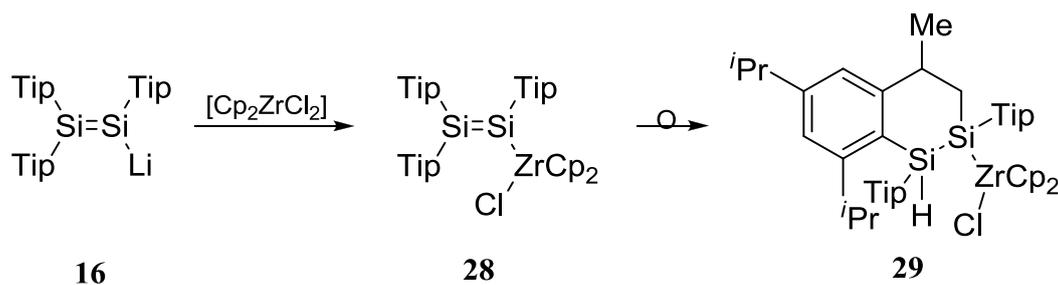
Zusammen mit der Synthese von **16** berichtete *Scheschkewitz* auch über die erste Reaktion des Disilenids **16** mit Me_3SiCl , die unter Salzeliminierung zu dem entsprechenden unsymmetrisch substituierten Disilen **27** führt (Schema 13).^[39]



Schema 13: Reaktivität von Disilenid **16** gegenüber Me_3SiCl .

Weiterhin wurde von *Scheschkewitz et al.* durch die Umsetzung von Disilenid **16** mit Cp_2ZrCl_2 das erste, durch ein Übergangsmetall-Fragment substituiertes Disilen **28** erhalten.^[43]

Der intensiv grüne Komplex zeigt im UV/Vis-Spektrum eine ungewöhnlich stark ausgeprägte Rotverschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums, welches auf einen Ligand-Metall ($\pi \rightarrow d$) charge transfer zurückzuführen sein dürfte.^[43] Einem offenbar radikalischen Reaktionsmechanismus folgend lagert sich der Zirconocen Komplex **28** im Sinne einer formalen Insertion der Si-Si-Doppelbindung in eine C-H-Bindung einer *ortho*-*i*Pr-Gruppe zu Komplex **29** um (Schema 14).^[43]

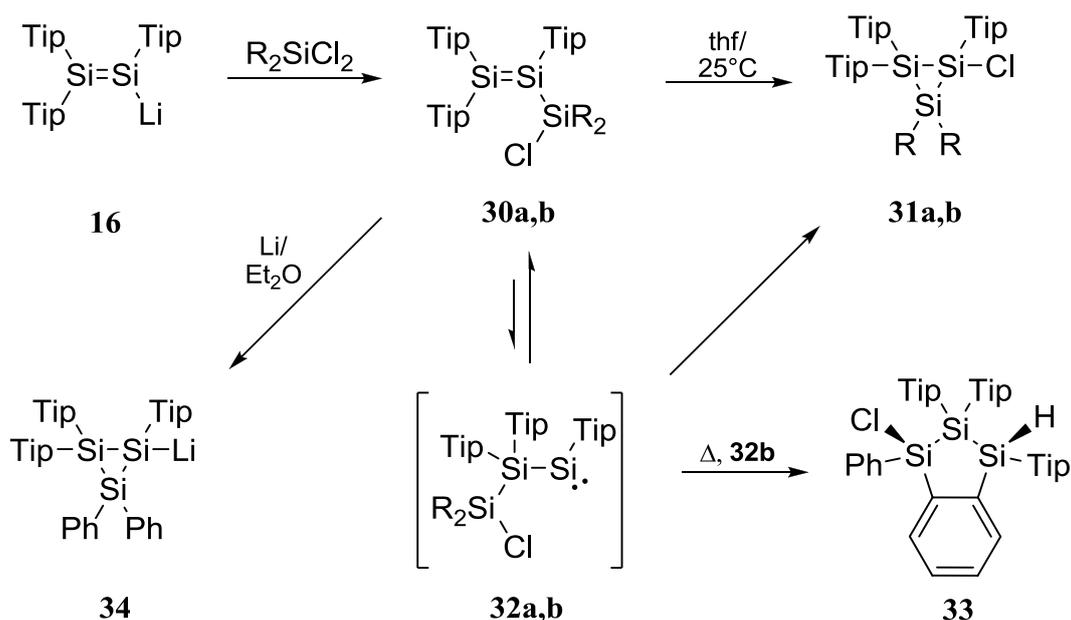


Schema 14: Umsetzung von Disilenid **16** mit Cp_2ZrCl_2 und Umlagerung des gebildeten Zirconocen Komplexes **28** zu Komplex **29**.

Nach dem gleichen Reaktionsprinzip wurden von *Sekiguchi et al.* bei der Umsetzung des Disilenids **25a** mit Pinacolchloroboran und Catecholchloroboran die ersten borylsubstituierten Disilene synthetisiert.^[44] Anhand des UV/Vis-Absorptionsmaximums wurde keine nennenswerte Konjugation der Si-Si-Doppelbindung mit dem leeren p-Orbital des Boratoms festgestellt.

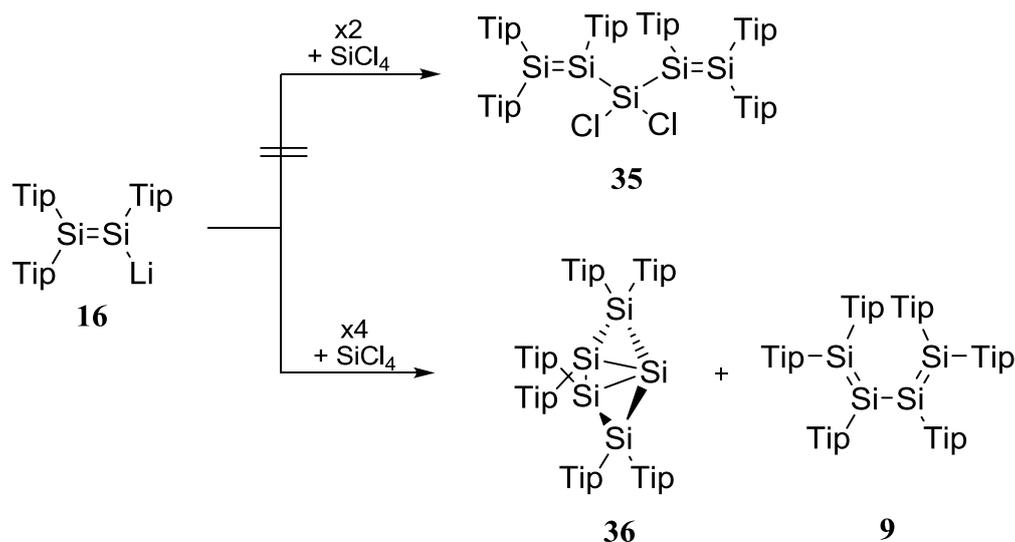
Die Reaktionen des Disilenids **16** mit den entsprechenden Dichlorsilanen liefern die Chlorosilyldisilene **30a,b**, die zu den gesättigten Chlorocyclotrisilanen **31a,b** umlagern (Schema 15).^[45] Sowohl diese vermutlich thf-katalysierten Isomerisierungen, als auch die thermische Umlagerung von **30b** zum Trisilaindan **33** wurden mit der Bildung der intermediären Silylene **32a,b** erklärt.^[45]

Die Reduktion von **30b** mit Lithium lieferte die erste anionisch funktionalisierte Cyclotrisilanspezies **34**.^[45]



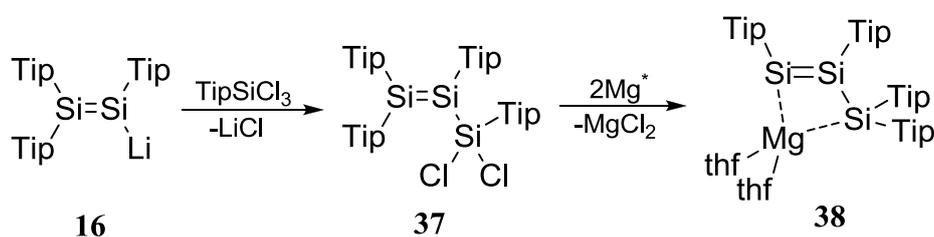
Schema 15: Umsetzung von Disilenid **16** mit Dichlorsilanen R_2SiCl_2 , a: R=Me, b: R=Ph.

2005 berichtete *Scheschkewitz* über einen ersten Versuch, Disilenid **16** als Ausgangsverbindung zur Herstellung von mehrfach ungesättigten π -Systemen mit Silicium einzusetzen.^[46] Zunächst wurde das Silapentadien **35** als Zielmolekül gewählt, zu dessen Synthese $SiCl_4$ mit zwei Äquivalenten Disilenid **16** umgesetzt wurde. Die Reaktion lieferte aber ein Gemisch aus mehreren unidentifizierbaren Verbindungen. Eine weitere Umsetzung von vier Äquivalenten Disilenid **16** mit $SiCl_4$ lieferte ein 1:1 Gemisch aus der unerwarteten tricyclischen Siliciumverbindung **36** und Tetrasilabutadien **9**, dem formalen Oxidationsprodukt von **16**. Verbindung **36** stellt den ersten stabilen Siliciumcluster mit einem „nackten“ Gerüstatom dar (Schema 16).^[46]



Schema 16: Umsetzung von Disilenid **16** mit SiCl_4 .

Disilenid **16** wurde auch als Ausgangsmaterial der Herstellung des ersten α,ω -dianionischen ungesättigten Oligosilans eingesetzt.^[47] Die Umsetzung von Disilenid **16** mit TipSiCl_3 in thf führte quantitativ zum mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen (Dichlorosilyl)disilen **37**, das im Gegenteil zu **30a,b** keine Umlagerung zum entsprechenden Cyclotrisilan zeigte (Schema 17). Die Reduktion von **37** mit einem Überschuss an aktiviertem Magnesium in thf ergab das Magnesiumsalz **38** des Trisilen-1,3-diids als stark luftempfindliche, aber thermisch sehr stabile orangefarbene Quader (Schema 17). Die Abwesenheit jeder Rotverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von **38** ($\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$), die fast identisch ist mit der entsprechenden Absorption des Disilenids **16** ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$), zeigt dass sowohl die vinyliche, als auch die allyliche Ladung hauptsächlich auf den terminalen Siliciumatomen lokalisiert sind.^[47]



Schema 17: Darstellung von Dichlorosilyl(disilen) **37** und seine Umsetzung mit aktiviertem Magnesium.

Seit der Synthese des ersten stabilen Disilens im Jahre 1981 hat sich die Chemie der Si-Si-Doppelbindungen rasch entwickelt. Außer einfachen acyclischen Disilenen sind heutzutage auch oligocyclische Disilene, spirocyclische Disilene, Tetrasiladiene und sogar Trisilaallene und Disilene mit formal sp -hybridisierten Si-Atomen bekannt. Zahlreiche

Studien über die Struktur und Bindungssituation in Disilenen haben im Vergleich zu organischen Verbindungen ungewöhnliche Charakteristika gezeigt. Die Synthese der anionischen Disila-Analoga von Vinylianionen, d.h. Disilenide, haben neue Synthesemöglichkeiten zur Übertragung der Si-Si-Doppelbindung auf verschiedenen Reaktionspartner eröffnet.

Mit der Isolierung und strukturellen Charakterisierung des von *Weidenbruch* postulierten Disila-Analogons der Vinylianionen, dem Disilenid **16**, wurde in unserer Arbeitsgruppe ein in Multigrammmengen erhältliches Reagenz beschrieben, dessen Difunktionalität die Übertragung einer intakten Si=Si-Bindung ermöglicht.

1.6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Systemen mit mehreren phenylen- oder vinylen-konjugierten Si=Si- bzw. C=Si-Doppelbindungen. An diesen Verbindungen soll die Art der Wechselwirkung sowie der Grad einer eventuellen Konjugation zwischen siliciumhaltigen Doppelbindungen und aromatischen bzw. ungesättigten organischen Verknüpfungseinheiten untersucht werden. Auf diese Weise soll die Grundlage für die Darstellung von Polymeren auf Basis dieser Bauelemente bereitet werden, um die aktuellen Entwicklungen von P=C- und P=P-Doppelbindungssystemen^[48,49] hin zu schwereren Analoga von Polyphenylenvinyl-Copolymeren nachvollziehen zu können.

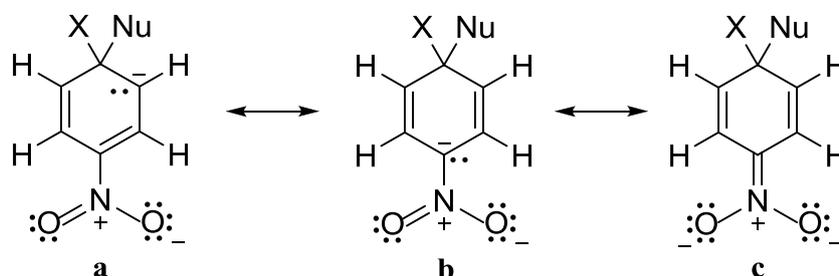
2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Reaktionen eines Disilenids mit Arylhalogeniden

Bisherige Arbeiten im AK *Scheschkewitz* haben gezeigt, dass das Disilenid **16** ein hervorragendes nukleophiles Reagenz zur Übertragung einer intakten Si-Si-Doppelbindung auf verschiedene elektrophile Substrate darstellt. Im Falle von Kohlenstoff ist bekannt, dass aromatische Verbindungseinheiten eine gute elektronische Kommunikation zwischen C-C-Doppelbindungen erlauben. Ein Beispiel dafür sind π -konjugierte Poly(phenylenvinylene) (PPV), die aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften zahlreiche Anwendungen in der organischen Elektronik gefunden haben. Um festzustellen, ob solche aromatischen Brücken auch die elektronische Kommunikation zwischen zwei Si-Si-Doppelbindungen ermöglichen, sollte versucht werden, phenylsubstituierte und phenylenverbrückte Disilene durch Umsetzung von Disilenid **16** mit Arylhalogeniden durch nukleophile aromatische Substitution darzustellen.

2.1.1 Zur nukleophilen aromatischen Substitution

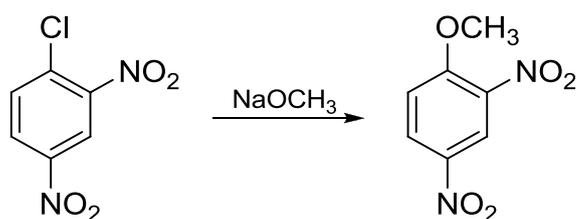
Obwohl der vorherrschende Mechanismus der aromatischen Substitution elektrophiler Art ist, sind doch zahlreiche nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen bekannt.^[50] Der bekannteste Mechanismus dieses Reaktionstyps, S_NAr , erfolgt nach einem Additions-Eliminierungsmuster, wobei sich als reaktive Zwischenstufen Cyclohexadienyl-Anionen bilden, auch als Meisenheimer-Komplexe (Schema 18) bekannt.^[51] Befinden sich an dem Aromat elektronenziehende Gruppen wie NO_2 in *ortho*- oder *para*- Stellung, so wird dieser im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete anionische Komplex stabilisiert und damit die Reaktion erleichtert.



Schema 18: Die drei Resonanzgrenzstrukturen eines Meisenheimerkomplexes wobei die Resonanzstruktur **c** am stabilsten ist.

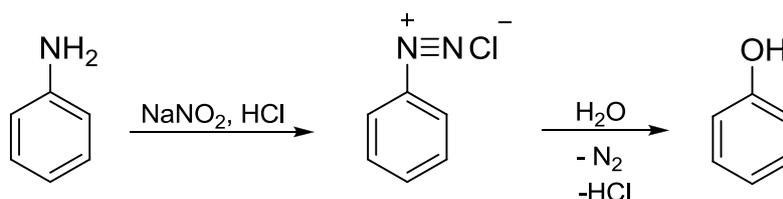
Generell ist daher bei S_NAr -Reaktionen, anders als bei der S_N2 -Reaktion, die Stabilität der Abgangsgruppe weniger entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit als die Stabilität des Meisenheimer-Komplexes: die Reaktivität der Arylhalogenide $Ar-X$ ist für $X = F$ größer als für $X = Cl$, während sie im Fall der ebenfalls vorkommenden S_N2 -artigen Reaktion für $X = I$ am höchsten ist.

Bei der Reaktion von Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Natriummethoxid wird beispielsweise das Chloridion durch das nukleophile Methoxid in einer S_NAr -Reaktion substituiert (Schema 19).^[52]



Schema 19: S_NAr -Reaktion an Chlor-2,4-dinitrobenzol.

Ein weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps ist die Substitution einer Diazoniumgruppe durch verschiedene Nucleophile. So wird bei der Diazotierung die Aminogruppe des Anilins zunächst in das entsprechende Diazonium-Salz überführt, welches leicht N_2 abspaltet und somit als kationisches und damit sehr starkes Elektrophil selbst mit extrem schwachen Nucleophilen wie Wasser unter einer nukleophilen aromatischen Substitution reagiert. Auf diese Weise lassen sich z.B. Phenole durch einfaches Erwärmen der entsprechenden Diazonium-Salze in wässriger Lösung herstellen (Schema 20).^[52]

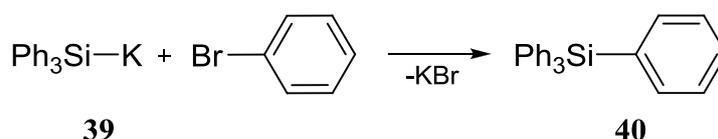


Schema 20: Darstellung von Phenol aus Anilin durch Diazotierung und nukleophiler aromatischer Substitution.

Wie im einleitenden Kapitel dargestellt, wurden Disilene bereits gegenüber einer Reihe von Elektrophilen erfolgreich als Transferreagenzien für $Si=Si$ -Bindungen eingesetzt.^[32,43,46,47,53]

Generell fanden aber selbst gesättigte Silylanionen bisher nur sporadisch Anwendung als Nucleophile gegenüber Aromaten.^[54-56] Ein frühes Beispiel ist die Übertragung einer Phenylgruppe aus Brombenzol auf das Triphenylsilylanion.^[57] Bei der Umsetzung von

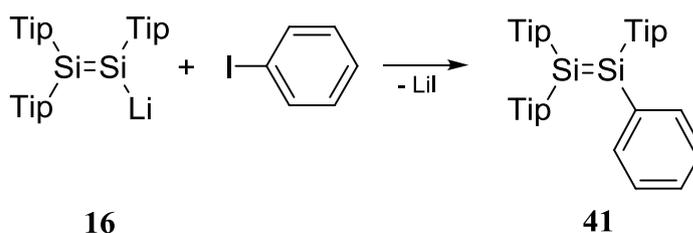
Triphenylsilylkalium **39** mit Brombenzol entsteht unter Abspaltung von KBr Tetrphenylsilan (**40**) (Schema 21).^[57]



Schema 21: Darstellung von Tetrphenylsilan (**40**).

2.1.2 Darstellung eines phenylsubstituierten Disilens

Um zunächst das Konzept auf seine Tauglichkeit zu prüfen, sollte ein einfaches, kommerziell erhältliches Aromat mit einer möglichst potenten Abgangsgruppe als Elektrophil gegenüber dem Disilenid **16** getestet werden. Iodbenzol erschien als brauchbarer Kompromiss bezüglich dieser Anforderungen. Bei der Umsetzung von **16** mit einem Äquivalent Iodbenzol bei Raumtemperatur in Benzol entsteht das phenylsubstituierte Disilen **41** in einer überraschend einheitlichen Reaktion in NMR-spektroskopisch quantitativer Ausbeute. Obwohl während der Reaktion keine sichtbare Farbänderung beobachtet wurde, zeigen bereits die ²⁹Si-NMR-Signale bei $\delta = 71.8$ und 55.2 ppm die Bildung von **41** an, deren Konstitution aus Multikern NMR und UV/Vis-spektroskopischen Daten abgeleitet wurde. Disilen **41** wurde in Form gelber Kristalle aus Hexan in 58% Ausbeute isoliert (Schema 22).^[58]



Schema 22: Darstellung des phenylsubstituierten Disilens **41** unter Abspaltung von LiI.

Die NMR-Verschiebungen der beiden Si-Atome des Produkts **41** liegen im erwarteten Bereich für Disilene mit aromatischen Substituenten.^[59] Im ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigen Disilene eine charakteristische Tieffeldverschiebung zwischen 49 und 155 ppm ähnlich jener von Alken-C-Atomen im ¹³C-NMR-Spektrum.^[59] Ihre Zuordnung ist aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum (Abb. 6) ableitbar: das Signal bei 71.8 ppm koppelt mit den *ortho*-H-Atomen der Phenylgruppe und mit den aromatischen H-Atomen der Tip-Gruppen und wird daher dem SiTipPh-Fragment zugeordnet. Das Signal bei 55.2 ppm koppelt nur mit

den aromatischen H-Atomen der Tip-Gruppen und ist daher dem Si-Atom des SiTip₂-Fragments zuzuordnen.

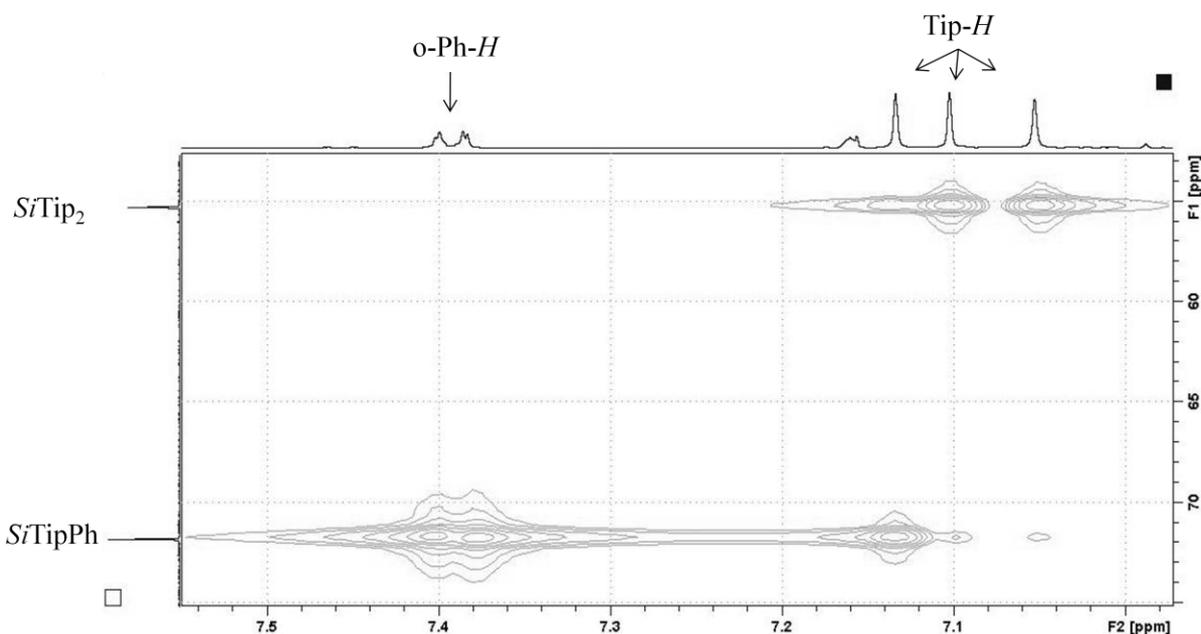


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **41**.

Die anhand der ²⁹Si-Satelliten in ²⁹Si-NMR-Spektrum ermittelte Kopplungskonstante zwischen den beiden Si-Atomen ¹J(Si-Si) beträgt 151.4 Hz und ist typisch für Si=Si-Bindungen. In Verbindung **42** (Abb. 7) beträgt die ¹J(Si-Si) 155-158 Hz und in Disilen **43** (Abb. 7) koppeln die beide Si-Atome mit 160 Hz.^[60]



Abbildung 7: Disilene **42** und **43**.

In Aryldisilanen beträgt die Kopplungskonstante ungefähr 85 Hz. Die Größe der Kopplungskonstante in Aryldisilanen ist auf den höheren s-Charakter der $\sigma_{\text{Si-Si}}$ Bindung in Disilanen gegenüber jener von Disilanen zurückzuführen.

Die Kristallstrukturanalyse an Einkristallen von **41** bestätigt die aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur (Abb. 8).

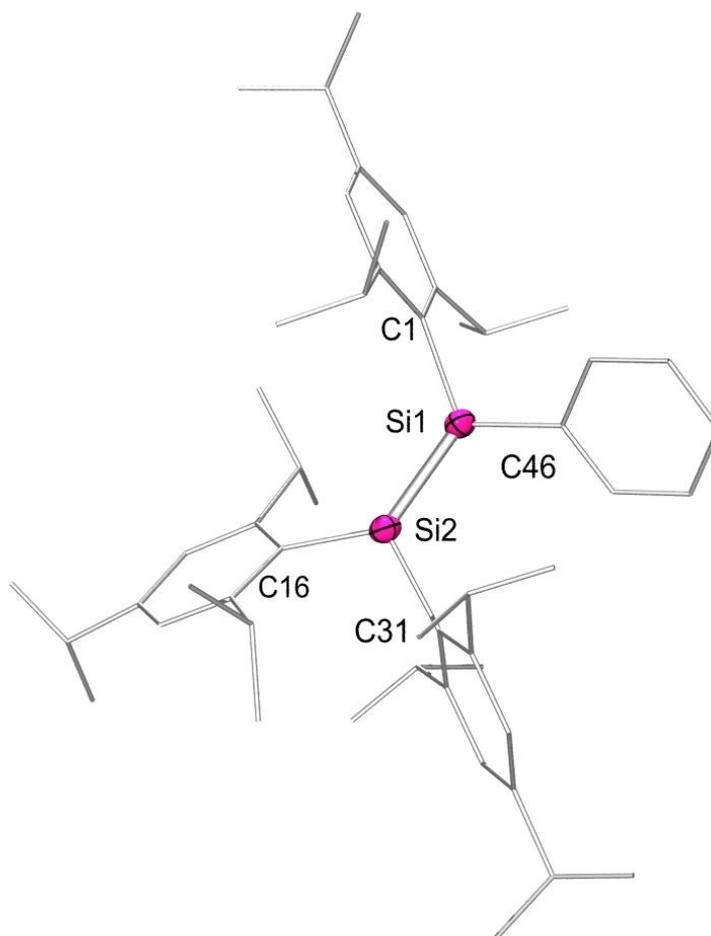


Abbildung 8: Struktur von **41** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Zweites Molekül in asymmetrischer Einheit und Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 217.54(11), Si1-C46 187.3(3), Si1-C1 188.4(2), Si2-C16 189.5(3), Si2-C31 189.8(2).

Die Si=Si-Bindungslänge von **41** beträgt 217.54(11) ppm. In Tetramesityldisilen **3** (Abb. 9) beträgt diese 216.0 ppm^[26] und in Tetrakis(2,4,6-triisopropyl-phenyl)disilen **5** (Abb. 9) 214.4 ppm.^[10] Demnach führt eine Verringerung des sterischen Anspruchs der Substituenten zu einer Verlängerung der Si=Si-Bindung.



Abbildung 9: Tetramesityldisilen **3** und Tetrakis(2,4,6-triisopropyl-phenyl)disilen **5**.

Dieser der Intuition widersprechende Befund kann mit Hilfe des CGMT-Modells befriedigend erklärt werden. Wie bereits im einleitenden Kapitel diskutiert, sind die geometrischen

Parameter um die Si=Si-Bindung stark von den sterischen Effekten der Substituenten abhängig, was sich durch die Verdrillung der Bindungsebenen um die Si=Si-Bindung sowie die Deformation des Bindungswinkels um die ungesättigten Si-Atome äußert.^[9] Das Ausmaß der *trans*-Abwinkelung steht nach dem CGMT-Modell in direktem Zusammenhang mit der Si=Si-Bindungslänge.

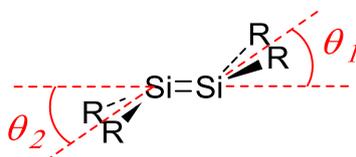


Abbildung 10: Der *trans*-bent Winkel θ .

Die Sperrigkeit der Substituenten der an der Doppelbindung beteiligten Si-Atome hat in diesem Sinne einen starken Einfluß auf den Betrag des *trans*-bent Winkels θ (Abb. 10). Große Substituenten wie z.B. die Tip-Gruppe, bewirken einen kleinen θ -Winkel, wodurch die gegenseitigen sterischen Wechselwirkungen minimiert werden. Je größer aber der θ -Winkel ist, desto schlechter überlappen die p-Orbitale, was zur Verlängerung der Si-Si-Doppelbindung führt. Dieser Effekt ist umso stärker einzuschätzen, bedenkt man, dass sperrige Substituenten naturgemäß einen *verlängernden* Effekt auf Bindungen haben, der der über die *trans*-Abwinkelung vermittelten Wirkung entgegen gerichtet ist.

Die relative lange Si=Si-Bindung in **41** wird also verständlich, wenn man die *trans*-Abwinkelung dieser Verbindung betrachtet. Der θ -Winkel in **41** beträgt $23.6(3)^\circ$ am Si1 und $22.3(3)^\circ$ am Si2. In Verbindung **3** beträgt der gleiche Winkel 18° , deswegen weist Disilen **3** eine kürzere Si=Si-Bindung auf.^[26] Das Disilen **5** mit dem sterisch anspruchsvollsten Substitutionsmuster zeigt eine annähernd planare Struktur und folglich eine noch kürzere Si=Si-Bindung.^[10]

Das UV/Vis-Spektrum von **41** (Abb. 11) in Hexan zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 439 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $19000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der Wert von λ_{max} liegt in dem charakteristischen Bereich für Tetraaryldisilene von 400 bis 460 nm.^[9] Im Vergleich dazu besitzt die literaturbekannte Verbindung **8** ein Extinktionskoeffizient von $17500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und ein λ_{max} bei 432 nm.^[10]

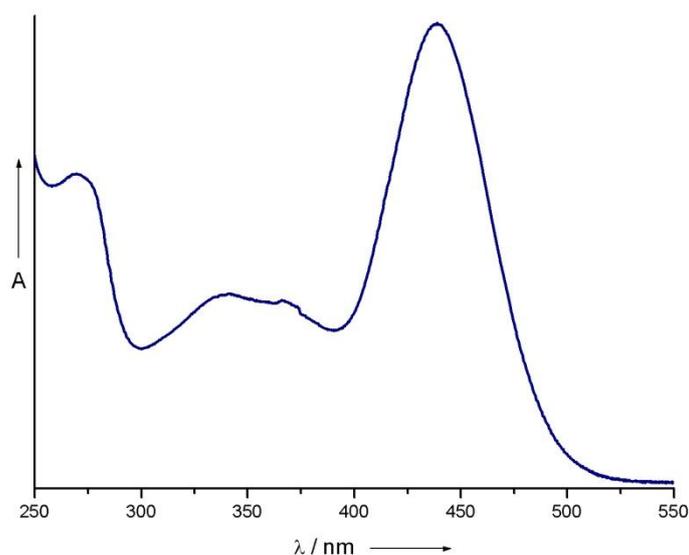


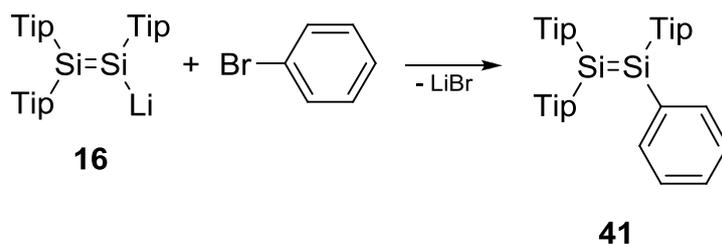
Abbildung 11: UV/Vis-Spektrum von **41**.

Ähnlich wie **3** und **5**^[10,26] zeigt **41** die für Disilene charakteristische Thermochromie. Die beim Erwärmen rot gewordene Probe aus Disilen **41** wird beim Abkühlen wieder gelb. Die Reversibilität dieses Prozesses wurde durch NMR-Spektren an der wieder abgekühlten Probe bestätigt.^[58]

2.1.3 Umsetzung von Disilenid **16** mit den Arylhalogeniden C_6H_5-Br , C_6H_5-Cl , C_6H_5-F

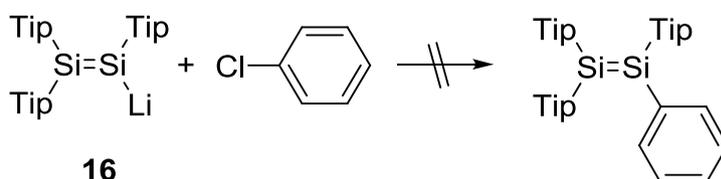
Um das potentielle Anwendungsgebiet der im vorigen Abschnitt beschriebenen formalen nukleophilen Substitution an Aromaten durch Disilenid **16** abzugrenzen, sollten die Studien zur Reaktivität von Disilenid **16** auf die vollständige homologe Reihe der Arylhalogenide des Typs C_6H_5-X ($X = F, Cl, Br, I$) ausgedehnt werden. Damit war weiterhin die Erwartung verknüpft, dass ein möglicherweise unterschiedliches Verhalten der Phenylhalogenide Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlauben würde.

Die Umsetzung von **16** mit Brombenzol wurde im NMR-Maßstab durchgeführt (Schema 23). Nach Abzentrifugieren des gebildeten LiBr wurden im ²⁹Si-NMR-Spektrum zwei Signale bei 71.7 und bei 55.2 ppm beobachtet, die mit den ²⁹Si-NMR-Signalen von **41** übereinstimmen. Auch das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen von überschüssigem Brombenzol identische Signale zu denen von **41**. Bei der Umsetzung von Disilenid mit Brombenzol wird also das phenylsubstituierte Disilen **41** ebenfalls quantitativ gebildet.



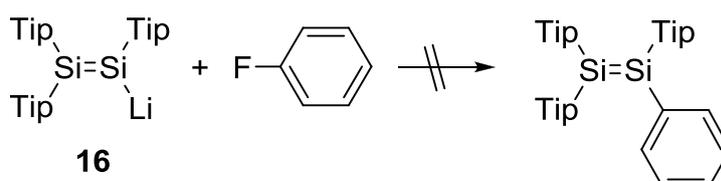
Schema 23: Umsetzung von Disilenid **16** mit Brombenzol.

Nach der Zugabe von äquivalenten Mengen Chlorbenzol zu einer Lösung aus Disilenid **16** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ konnte anhand von $^1\text{H-NMR}$ - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren keine Umsetzung beobachtet werden (Schema 24). Auch nach der Zugabe von weiteren sechs Äquivalenten Chlorbenzol und einer Reaktionszeit von einer Woche zeigten die NMR-Spektren ausschließlich Eduktsignale.



Schema 24: Umsetzung von Disilenid **16** mit Chlorbenzol.

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit äquivalenten Mengen Fluorbenzol führte ebenfalls zu keiner Reaktion (Schema 25). Auch nach der Zugabe von weiteren acht Äquivalenten Fluorbenzol und einer Reaktionszeit von einer Woche zeigten die NMR-Spektren keine Veränderung.

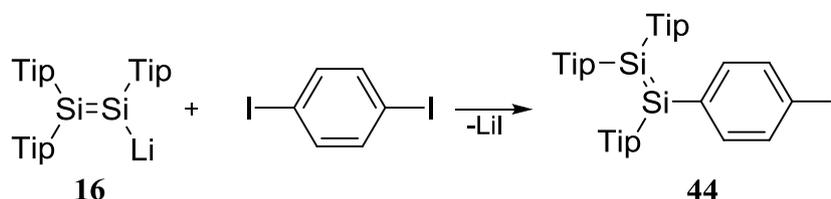


Schema 25: Umsetzung von Disilenid **16** mit Fluorbenzol.

Die Beobachtung, dass Disilenid **16** offenbar weder mit Chlor- noch mit Fluorbenzol reagiert, läßt einen $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Mechanismus unwahrscheinlich erscheinen. Demgegenüber ist neben $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Mechanismen ein vorgelagerter Metall-Halogen-Austausch, wie von Weidenbruch als Initialschritt der Bildung des Tetrasilabutadiens **9** vorgeschlagen (siehe auch Abschnitt 2.2.11), ebensowenig auszuschliessen wie Elektrontransferprozesse radikalischer Art.

2.1.4 Umsetzung des Disilenids **16** mit einem Überschuß an *para*-Diiodobenzol

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit einem Überschuß an *para*-Diiodobenzol führt zu einem Gemisch von verschiedenen Produkten, wobei das dominierende Produkt die gewünschte Verbindung **44** sein dürfte (Schema 26).



Schema 26: Umsetzung von Disilenid **16** mit einem Überschuß an *para*-Diiodobenzol.

Eine ^{29}Si -NMR-Probe aus dem Reaktionsrückstand zeigt die folgenden Signale: 70.7, 69.7, 57.9, 56.7, -17.3 , -34.3 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:7:7:1:1:1.

Die ^{29}Si -Resonanzen bei 69.7 ppm und bei 57.9 ppm sind ähnlich zu denen des phenylsubstituierten Disilen **41** ($\delta = 71.8, 55.2$ ppm) und dürften dem *para*-Iodophenyldisilen **44** zuzuordnen sein.

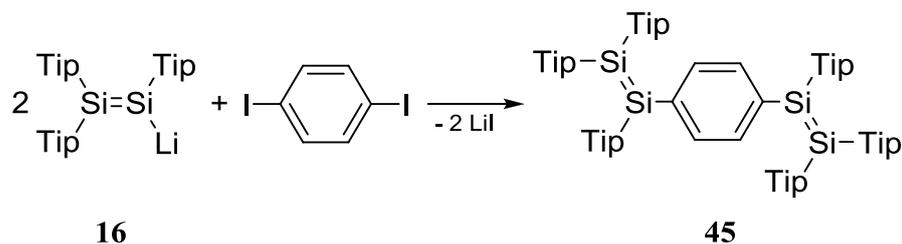
Die Signale bei höherem Feld bei -17.3 und -34.3 ppm sind charakteristisch für gesättigte Si-Verbindungen und sind wahrscheinlich auf ein Dimerisierungsprodukt zurückzuführen. Im Einklang mit dieser Hypothese wurde nach 24 Stunden eine Vergrößerung der Intensität dieser zwei Signale beobachtet und somit eine Anreicherung des Dimerisierungsproduktes.

2.1.5 Darstellung eines *para*-phenylenverbrückten Tetrasiladiens

In den letzten zehn Jahren haben Poly(phenylenvinylene) (PPVs) aufgrund ihrer Elektrolumineszenz und der daraus resultierenden Anwendungen in organischen, lichtemittierenden Bauelementen großes Interesse erfahren.^[61] Kürzlich wurden im Rahmen grundlegender Arbeiten der Gruppen von Protasiewicz und Gates PPV-Analoga auf der Basis von P=P- und P=C-Fragmenten synthetisiert.^[48,49] Demgegenüber wurde über Phenylen-verbrückte Si-Si-Doppelbindungen bisher nicht berichtet. Daher stellte sich die Frage nach der Möglichkeit einer zweifachen Übertragung der Disilenyleinheit auf konjugierte aromatische Systeme. Insbesondere die Einheitlichkeit der Reaktion von Disilenid **16** mit Iodobenzol ermutigte uns zur Umsetzung zweier Äquivalente von **16** mit *para*-Diiodobenzol.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Disilenid **16** mit einem Äquivalent *para*-Diiodobenzol trat ein rascher Farbumschlag von Orange nach Dunkelrot ein. Das

Produkt **45** (Schema 27) wurde in Form großer, dunkelroter Kristalle aus Pentan in 72% Ausbeute isoliert.



Schema 27: Synthese des phenylenverbrückten Tetrasiladien **45** ausgehend von Disilenid **16** und *para*-Diiodobenzol.

Das Produkt **45** zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum ähnliche chemische Verschiebungen (70.7 und 56.8 ppm) wie das phenylsubstituierte Disilen **41** (71.8 und 55.2 ppm).

Das Singulett bei 6.84 ppm im ^1H -NMR-Spektrum belegt die Anwesenheit von vier äquivalenten aromatischen Wasserstoff-Atomen und dementsprechend einer symmetrisch substituierten *para*-Phenylengruppe.

Die Zuordnung der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum basiert auf dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum (Abb. 12). Das ^{29}Si -NMR-Signal bei 70.7 ppm koppelt mit dem ^1H -NMR-Signal der Phenylengruppe sowie denen nur einer Tip-Gruppe und wird daher den Si-Atomen zugeordnet, die direkt an die Phenylengruppe gebunden sind. Das Signal bei 56.8 ppm wird aufgrund der Kreuzkopplung mit den Signalen der aromatischen Wasserstoff-Atome zweier Tip-Gruppen den β -ständigen Si-Atomen zugeordnet.

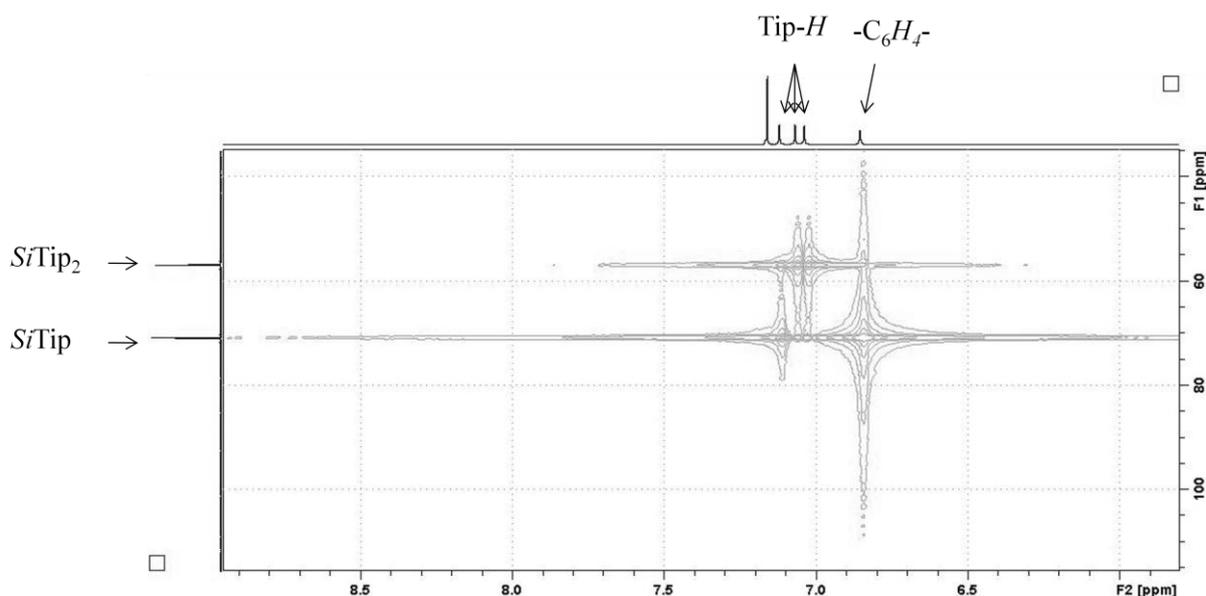


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **45**.

Die Kopplungskonstante zwischen den benachbarten Si-Atomen beträgt 150 Hz und ist charakteristisch für Disilene.

Die aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete Struktur wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen von **45** bestätigt (Abb. 13).

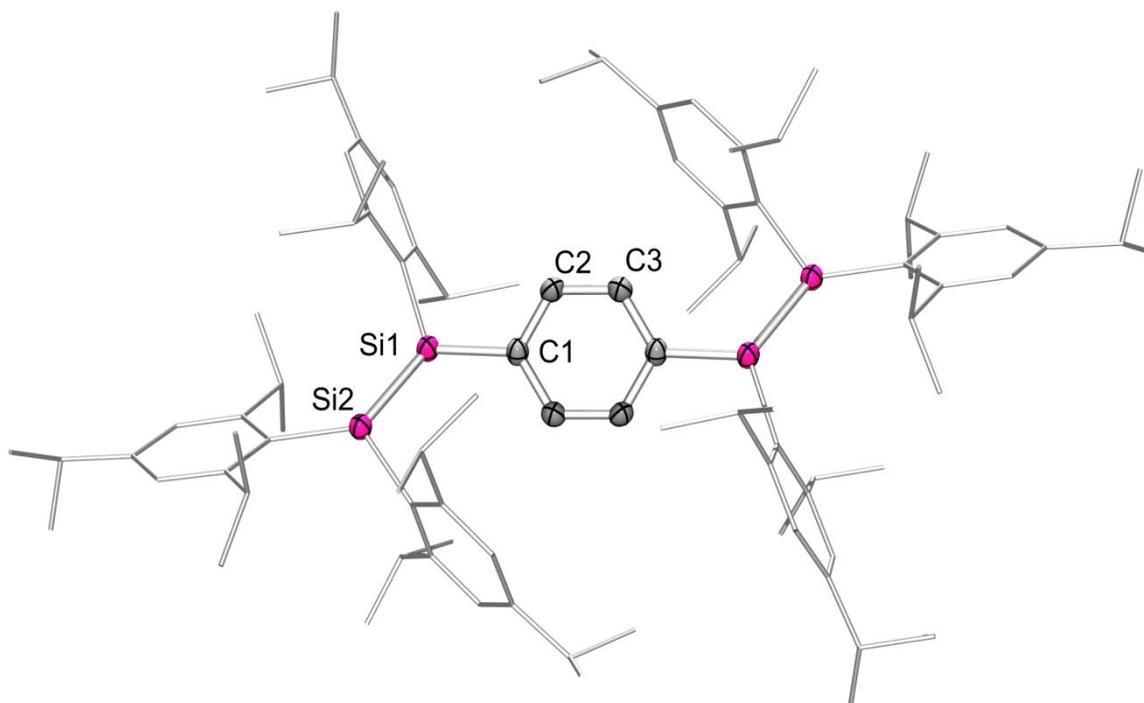


Abbildung 13: Struktur von **45** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Fehlgeordnete ^tPr-Gruppen, co-kristallisiertes Benzol, Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 216.74(8), Si1-C1 187.00(19), Si1-C16 188.36(19), Si2-C46 188.73(19), Si2-C31 189.1(2), C1-C2 139.7(3), C2-C3 138.6(3), C1-C3' 140.0(3).

Die Si=Si-Bindungslänge in Verbindung **45** beträgt 216.74(8) pm und ist damit etwas kürzer als die des Disilens **41** (217.54(11) pm), was auf den ersten Blick der Erwartung für konjugierte Systeme widerspricht. Diese Beobachtung ist auf die stärkere *trans*-Abwinkelung von **41** aufgrund geringerer sterischer Belastung zurückzuführen, wie bereits in Kapitel 2.1.2 ausführlich diskutiert wurde. Die *trans*-bent-Winkel in **45** betragen 16.5(2)° am Si1-Atom und 19.3(2)° am Si2-Atom. Rechnungen an der vereinfachten Modellverbindung **45Ph**, in der alle Tip-Gruppen durch erheblich kleinere Phenylgruppen ersetzt sind, zeigen folgerichtig stärkere *trans*-Abwinkelungen, die sich in einer deutlich längeren Si=Si-Bindung widerspiegeln (siehe unten, sowie Tab. 1).

Es handelt sich bei **41** und **45** um die am deutlichsten *trans*-abgewinkelten stabilen offenkettigen Disilene ohne stark Elektronen-donierenden Substituenten.^[9] Disilene mit Aminogruppen (Elektronen-donierende Substituenten) am Silicium zeigen erheblich größere *trans*-Abwinkelungen wie z.B. das von *West et al.* synthetisierte *Z*-Diaminodisilyldisilen, dessen *trans*-bent-Winkel 32.3° und 33.8° beträgt.^[62]

Die Disilanylgruppen in **45** sind deutlich aus der Ebene der verbrückenden Phenylengruppe rotiert, wodurch ungünstige Kontakte zu den *ortho*-H-Atomen vermieden werden. Der Diederwinkel zwischen der *para*-Phenylengruppe und der Si1-Si2-Bindung beträgt 38.9(1)°.

Die C-C Abstände in der Phenyleinheit zeigen einen leichten chinoiden Charakter an, wie man es für ein konjugiertes System erwarten würde: C1-C2 Bindungslänge beträgt 139.7(3), C2-C3 138.6(3), C1-C3^c 140.0(3) pm. Diese Befunde stehen im Einklang mit Ergebnissen bezüglich des Kohlenstoffsystems *p*-[Ph(C=CH₂)]₂C₆H₄, für das ein Torsionswinkel der Doppelbindung zur Phenylengruppe von 39.5° gefunden wurde.^[63]

Im Absorptionsspektrum (Abb. 14) lässt sich eine starke Rotverschiebung von $\Delta\lambda = 69$ nm des langwelligsten Absorptionsmaximums von **45** ($\lambda_{\text{max}} = 508$ nm), verglichen mit dem von **42** ($\lambda_{\text{max}} = 439$ nm), erkennen. Die langwelligste Absorption ist jener des Hexaaryltetrasilabuta-1,3-diens **9** ($\lambda_{\text{max}} = 518$ nm)^[22] ähnlich, das keine Phenylenbrücke zwischen den Si=Si-Bindungen aufweist.

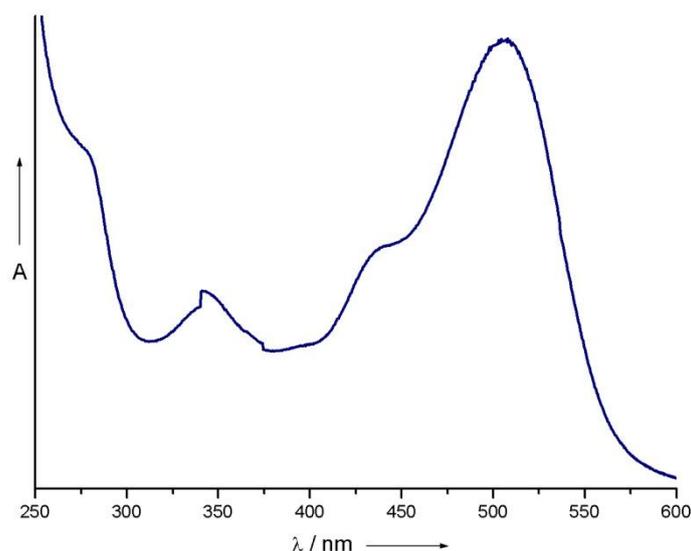


Abbildung 14: UV/Vis-Spektrum von **21** in Hexan.

Die Verringerung des HOMO-LUMO Abstands, die mit einer solchen Rotverschiebung assoziiert ist, wird allgemein als Beweis für Konjugation gewertet.^[9,61] Im Fall des Kohlenstoffs gilt als Lehrbuchwissen, dass der HOMO-LUMO-Abstand durch Konjugation der Doppelbindungen verringert wird, was das grundlegende Prinzip der Farbigkeit vieler organischer Farbstoffe sowie des Ladungstransports in (halb)leitenden organischen Polymeren darstellt.

Der große Extinktionskoeffizient ($\epsilon = 28000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der langwelligsten Absorption von **46** ist denen von Phenylen-verbrückten P=P-Systemen sowie Kohlenstoff-basierten Derivaten von 1,4-Divinylbenzol ähnlich.^[64]

Nachdem die Anwesenheit eines konjugierten Systems in **45** experimentell nachgewiesen wurde, wurden auch DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G(d,p)) am vereinfachten Modell **45Ph** durchgeführt, um die Art der Wechselwirkung näher zu beleuchten.

Die DFT-Rechnungen am vereinfachten Modell **45Ph** reproduzieren die Struktur von **45** im Festkörper gut (Tab. 1). Nur die Si=Si-Bindungslängen werden leicht überschätzt, was allerdings eine bekannte Tendenz von DFT-Rechnungen an Verbindungen, die schwerere Hauptgruppenelemente enthalten, darstellt. Zudem erlaubt – wie bereits erwähnt – der geringere sterische Anspruch der Phenyl-Substituenten der Modellverbindung **45Ph** eine stärkere *trans*-Abwinkelung, was ebenfalls zu längeren Si=Si-Abständen beiträgt.

	45	45Ph
Si1=Si2	216.74(8)	219.3
θ (Si1)	16.5(2)	22.1
θ (Si2)	19.3(2)	22.5
Si2-Si1-C1-C2	38.9(1)	48.9
Si1-C1	187.00(19)	187.5
C1-C2	139.7(3)	141.0
C2-C3	138.6(3)	139.2

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G(d,p)) Abstände [pm] und Winkel [°] von **45** und **45Ph**.

TD-DFT-Rechnungen an **45Ph** ergeben einen Wert von 564 als langwelligste Absorption das in Anbetracht des vereinfachten Modells und der daraus folgenden Abweichungen im

trans-bent Winkel und der Si=Si-Bindungslänge recht nah am experimentellen Wert für **45** von 508 nm liegt.

Die beinahe entarteten HOMO und HOMO-1 von **45Ph** sind wie erwartet im wesentlichen π -symmetrisch (Abb. 15). Sie sind hauptsächlich auf den Si-Atomen lokalisiert, zeigen also relativ geringe Beteiligung der p_z -AOs der Phenylenbrücke. Das LUMO zeigt einen deutlich stärkeren Beitrag der Phenyeneinheit mit einem ausgeprägt chinoiden Erscheinungsbild. Das HOMO-35 erweist sich als das niedrigst liegende π -symmetrische Orbital. Neben der Beteiligung der terminalen Phenylgruppen ist es auf nur-bindende Weise über alle sechs Phenylen-C-Atome delokalisiert und zeigt nur sehr geringe Beimischung Si-zentrierter AOs. Die unterschiedlichen Energien der 2p-Orbitale des Kohlenstoffs und der 3p-Orbitale des Siliciums beeinflussen offensichtlich ihre jeweiligen Beiträge. Es ist bekannt, dass sekundäre Wechselwirkungen zwischen π - und σ^* -MO einerseits und σ - und π^* -MO andererseits für die *trans*-Abwinkelung von Si-Si-Doppelbindungen verantwortlich sind.^[9] Unter diesen Umständen ist es nicht überraschend, dass die störungstheoretische Analyse 2. Ordnung eine ähnliche Situation für **45Ph** ergibt. Die Stabilisierungsenergie für $\pi_{\text{Si=Si}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-Si}}$ beträgt 2.72 kcal mol⁻¹ und die für $\sigma_{\text{Si-Si}} \rightarrow \pi^*_{\text{Si=Si}}$ 3.47 kcal mol⁻¹.^[65] Dessen ungeachtet werden energetisch noch günstigere Wechselwirkungen zwischen den C=C π -Bindung der Phenylenbrücke und Si=Si π^* -Orbitalen gefunden ($\pi_{\text{C=C}} \rightarrow \pi^*_{\text{Si=Si}}$ 4.91 kcal mol⁻¹), wodurch die Beschreibung von **45Ph** als konjugiertes System weitere substanzielle Stützung erfährt.

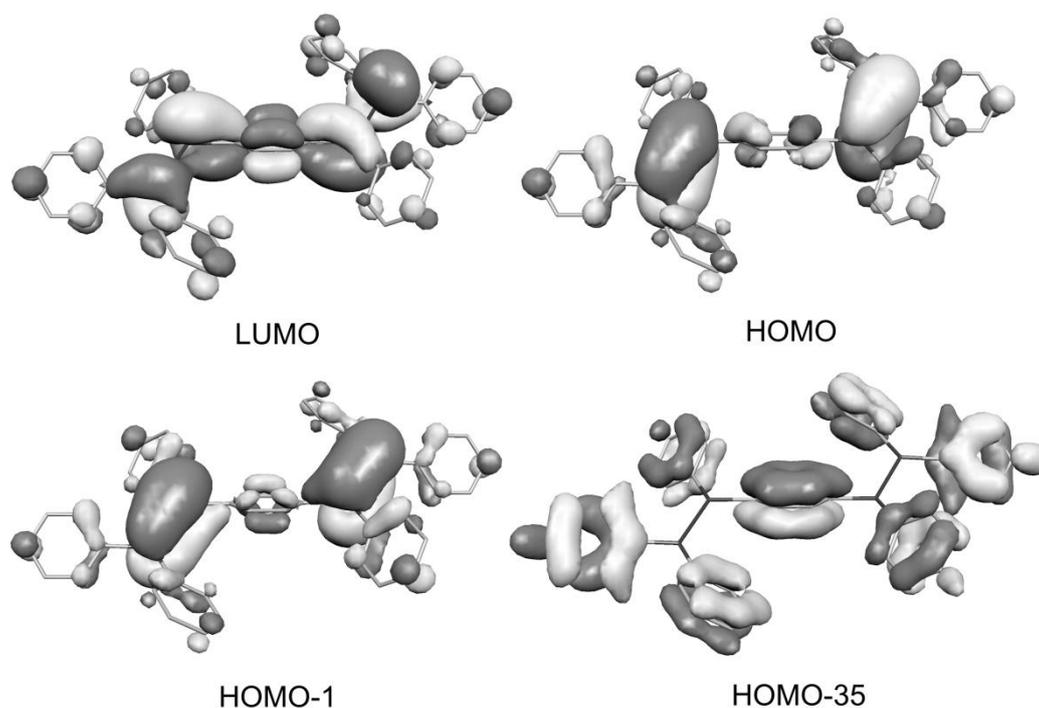


Abbildung 15: Ausgewählte MOs von **45Ph** (Isofläche bei ± 0.02 a.u.).

Es gibt in der Literatur eine ganze Reihe von Disilenen, die mittels cyclischer Voltammetrie untersucht wurden. Tetraaryldisilene^[66], Tetrasyldisilene^[67], Cyclotrisilene^[68], Cyclotetrasilene^[67] und Spiropentasiladiene^[68] zeigen jeweils einen irreversiblen Oxidations- und Reduktionsprozess. Im Gegensatz dazu zeigt Verbindung **45**, wie aus dem in Abbildung 16 gezeigten Cyclovoltammogramm ersichtlich ist (aufgenommen im Arbeitskreis Prof. Frank Breher, Karlsruhe), zwar ebenfalls eine irreversible Oxidationswelle bei -0.19 V (vs. Fc/Fc^+), dafür aber zwei deutlich separierte Reduktionswellen bei -2.65 V und -2.95 V (vs. Fc/Fc^+). Während die erste Reduktionsstufe eindeutig reversibel ist, kommt der zweiten allenfalls (quasi-)reversibler Charakter zu. Somit erscheint die stöchiometrische Reduktion von **45** vielversprechend.

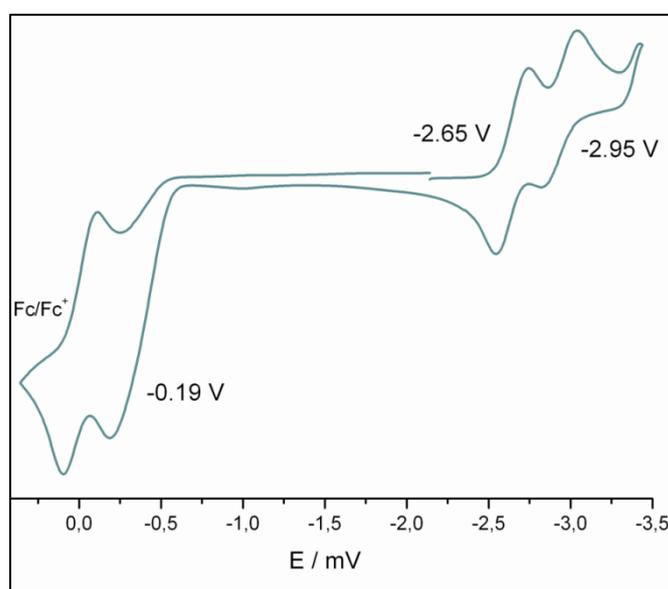


Abbildung 16: Cyclisches Voltammogramm von **45**.

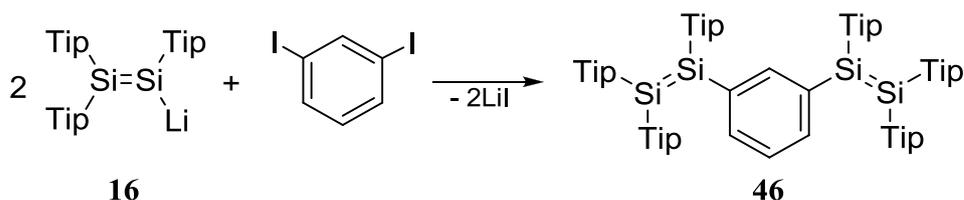
Ähnlich wie Verbindung **41** zeigt auch das phenylenverbrückte Disilen **45** ein reversibles thermochromes Verhalten. Die bei Raumtemperatur roten Kristalle werden bei 160°C nahezu schwarz. Ein nach dem Abkühlen der Kristalle aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung und bestätigte somit die Reversibilität der Thermochromie. Dynamische Differenz Kalorimetrie zeigte dementsprechend auch erst über 190°C die exotherme Zersetzung von **45** an.^[58]

2.1.6 Darstellung eines meta-phenylenverbrückten Tetrasiladien

Während *para*-Phenylenbrücken bekanntermaßen eine effiziente Konjugation erlauben, ist dies bei *meta*-Phenylen-Einheiten nur sehr eingeschränkt der Fall, wie sich zwanglos bereits

aus der Abwesenheit einer durch-konjugierten Lewis-Formel ergibt. Dementsprechend wurden *meta*-Phenyleneinheiten wiederholt zur gezielten Unterbrechung von Konjugationspfaden verwendet.^[69] Daher sollte der Effekt einer solchen Einheit auf die elektronische Kommunikation zwischen zwei Disilyl-Gruppen untersucht werden.

Beim Zutropfen einer Lösung von zwei Äquivalenten Disileneid **16** in Benzol zu einer Lösung von 1,3-Diodobenzol in Benzol, änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach orange. Das erwartete Tetrasiladien **46** (Schema 28) wurde als gelb bis orangefarbene Kristalle aus Hexan in 46% Ausbeuten isoliert.



Schema 28: Synthese des *meta*-phenylenverbrückten Tetrasiladien **46** ausgehend von Disileneid **16** und 1,3-Diodobenzol.

Die im ^{29}Si -NMR-Spektrum auftretenden Signale ($\delta = 72.9, 54.6$ ppm) zeigen eine sehr ähnliche Verschiebung zu denen des phenylsubstituierten Disilens **41**^[58] ($\delta = 71.8, 55.2$ ppm). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren [^1H NMR $\delta = 7.52$ (s, 1H, Ph- $H_{(2)}$), 7.09 (d, 2H, Ph- $H_{(4,6)}$), 6.49 (t, 1H, $^1J(\text{H,H}) = 7.50$ Hz, Ph- $H_{(5)}$) ppm; ^{13}C NMR $\delta = 142.00$ (Ph- $C_{(2)}$ H), 137.84 (Ph- C_i), 136.41 (Ph- $C_{(4,6)}$ H), 127.67 (Ph- $C_{(5)}$ H) ppm] belegen die Anwesenheit einer *meta*-substituierten Phenylengruppe. Die Zuordnung der Signale im ^{29}Si -NMR Spektrum erfolgt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationsspektrums (Abb. 17). Das ^{29}Si -NMR Signal bei 72.9 ppm koppelt mit dem Singulett bei 7.52 ppm, das dem aromatischen Proton (Ph- $H_{(2)}$) der Phenylengruppe zugeordnet werden kann, sowie mit den aromatischen H-Atomen der Tip-Gruppen.

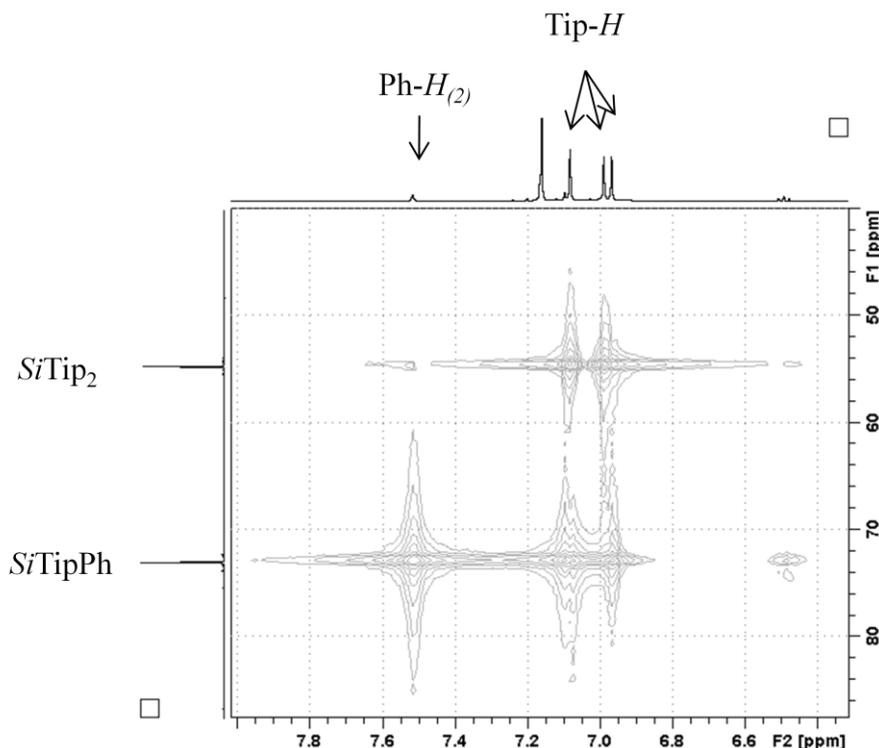


Abbildung 17: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **46**.

Das Signal bei 54.6 ppm koppelt demgegenüber im Wesentlichen mit den aromatischen H-Atomen zweier Tip-Gruppen und ist daher der SiTip₂-Einheit zuzuschreiben.

Die aus den Multikern-NMR-Spektren abgeleitete Konstitution konnte mittels Strukturanalyse durch Röntgenbeugung am Einkristall bestätigt werden (Abb. 18).

Das Molekül zeigt keine kristallographische Symmetrie; die beiden Si=Si-Einheiten weisen aber sehr ähnliche Geometrien auf. Der Doppelbindungsabstand zwischen Si1 und Si2 beträgt 219.14(9) ppm und ist etwas größer als der zwischen Si3 und Si4 (218.61(9) ppm). Die *trans*-bent-Winkel an Si1(20.2°) und Si2 (26.7°) sind fast identisch mit denen an Si3 (20.4°) und Si4 (26.7°).

Die Disilylgruppen sind zwar deutlich aus der Ebene der verbrückenden Phenylengruppe gedreht, was auf sterische Gründe zurückzuführen sein dürfte (Abb. 19), aber bemerkenswerterweise nur geringfügig stärker als im Fall des *para*-Derivats **45**. Die Torsionswinkel der Doppelbindungen zur Phenylengruppe betragen 44.0(2)° für die Si1=Si2-Bindung und 47.6(2)° für die Si3=Si4-Bindung (**45**: 38.9(1)°).

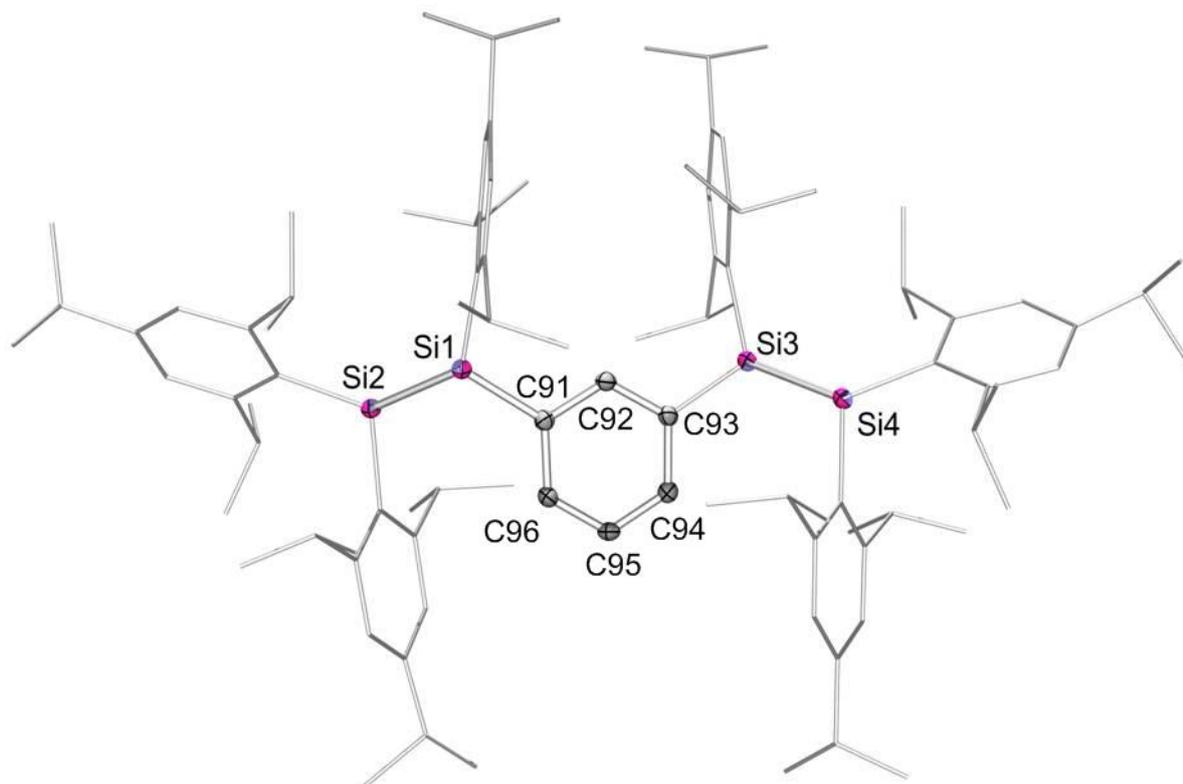


Abbildung 18: Struktur von **46** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Fehlgeordnete ^tPr-Gruppen, co-kristallisiertes Benzol, Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 219.14(9), Si3-Si4 218.61(9), Si1-C91 187.0(2) Si3-C93 186.9(2) C91-C92 140.4(3) C92-C93 139.9(3) C91-C96 140.1(3).

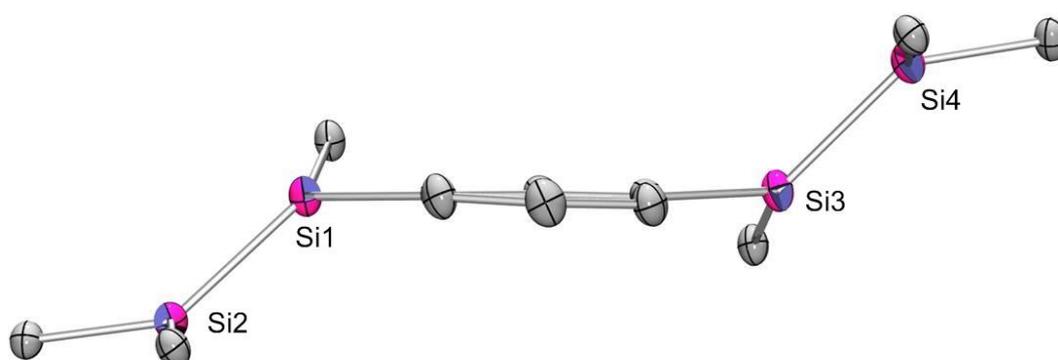


Abbildung 19: Räumliche Anordnung der Si=Si-Bindungen und -Substituenten in **46**.

Das langwelligste Absorptionsmaximum von Tetrasiladien **46** liegt bei 449 nm (Abb. 20) und ist dem von Disilen **41** ähnlich ($\lambda_{\max} = 439$ nm), welches nur eine Si-Si-Doppelbindung enthält. Im Fall von **45** wird eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten

Absorptionsmaximums um ca. 69 nm gegenüber jenem von **41** beobachtet. Eine Konjugation der beiden Si-Si-Doppelbindungen in **46** ist somit ausgeschlossen. Der Extinktionskoeffizient von **46** beträgt $39000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

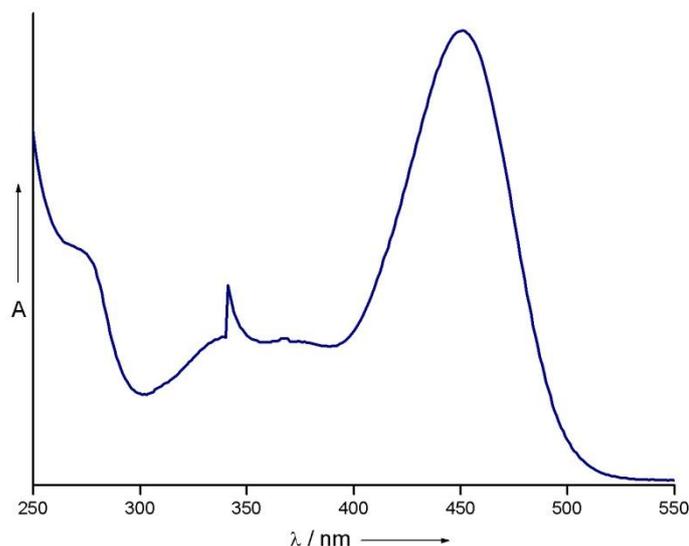


Abbildung 20: UV/Vis-Spektrum von **46** in Hexan.

2.1.7 Synthese eines *para*-Dimethylaminophenyl-substituierten Disilens

Die spektroskopischen Eigenschaften von *para*-Dimethylaminostyrol **47** (Abb. 21) wurden im Rahmen einer Studie über die Charge Transfer-Prozesse in 4-Donor-, 4'-Akzeptorsubstituierten 1,1-Diphenylethenen untersucht.^[70] Anhand der UV/Vis-Daten wurde ein Charge Transfer-Übergang zwischen der Dimethylamino-Donorgruppe und der C=C-Doppelbindung nachgewiesen.^[70] Um zu vergleichen, ob Disilene ähnliche Eigenschaften im Bezug auf den Charge Transfer-Übergang zwischen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und der Si=Si-Bindung besitzen, wurden solche Verbindungen im Folgenden hergestellt und untersucht.

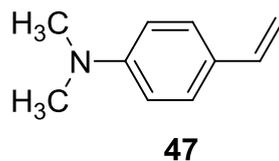
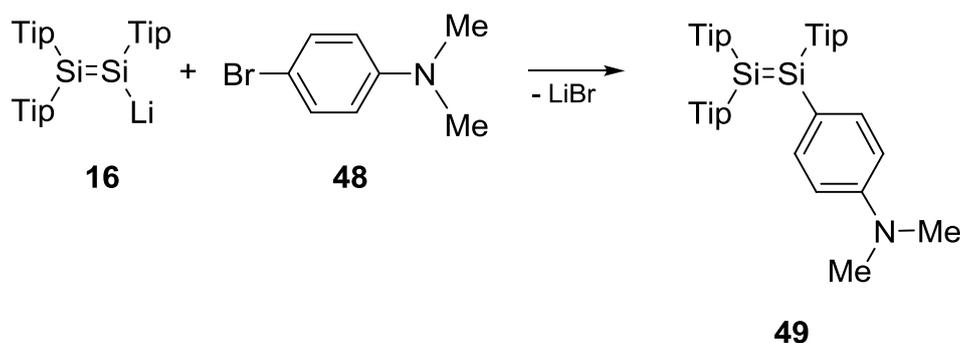


Abbildung 21: *para*-Dimethylamino-styrol **47**.

Bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit einer äquivalenten Menge an 4-Bromo-N,N-dimethylanilin **48** trat keine sichtbare Farbänderung auf (Schema 29). Die neuen ^{29}Si -NMR-Signale bei $\delta = 75.0$ und 48.9 ppm wiesen allerdings auf die quantitative Bildung des erwarteten *para*-Dimethylaminophenyl-substituierten Disilens **49** hin. Nach 24 Stunden wurden bei RT durch Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung gelb-orangefarbene Kristalle in 73% Ausbeute erhalten.



Schema 29: Darstellung des *para*-Dimethylaminophenyl-substituierten Disilens **49** ausgehend von Disilen **16** und 4-Bromo-N,N-dimethylanilin **48**

Die im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Signale zeigen die Anwesenheit eines *para*-substituierten Phenylsubstituenten. Die ^1H -NMR-Verschiebungen der aromatischen H-Atome sind denen des in der Literatur beschriebenen Trihydrosilans **50** ähnlich (Abb. 22).^[71]

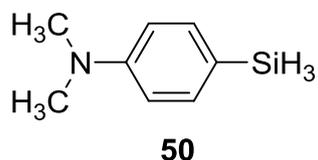


Abbildung 22: Trihydrosilan **50**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **49** kann das Dublett bei 7.31 ppm den beiden Phenylen-H-Atomen, die sich in der *ortho*-Position zum Si-Atom befinden, zugeordnet werden. Die *meta*-H-Atome werden bei $\delta = 6.23$ ppm als Dublett beobachtet.

Die ^{29}Si -Resonanzen liegen in dem erwarteten Bereich für Si=Si-Bindungen und zeigen eine ähnliche Verschiebung wie die ^{29}Si -Signale des Disilens **41**, die bei $\delta = 71.8$ und 48.9 ppm beobachtet werden. Ihre Zuordnung gelingt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationspektrums (Abb. 23): das Signal bei 75.0 ppm zeigt eine Kreuzkopplung sowohl mit den Signalen der Phenylen-H-Atome, die sich in *ortho*-Position zum Si-Atom befinden, als auch mit den Phenylen-H-Atomen in *ortho*-Stellung zum N-Atom.

Das zweite ^{29}Si -NMR-Signal bei 48.9 ppm koppelt im Wesentlichen mit den Signalen der aromatischen H-Atome zweier Tip-Gruppen.

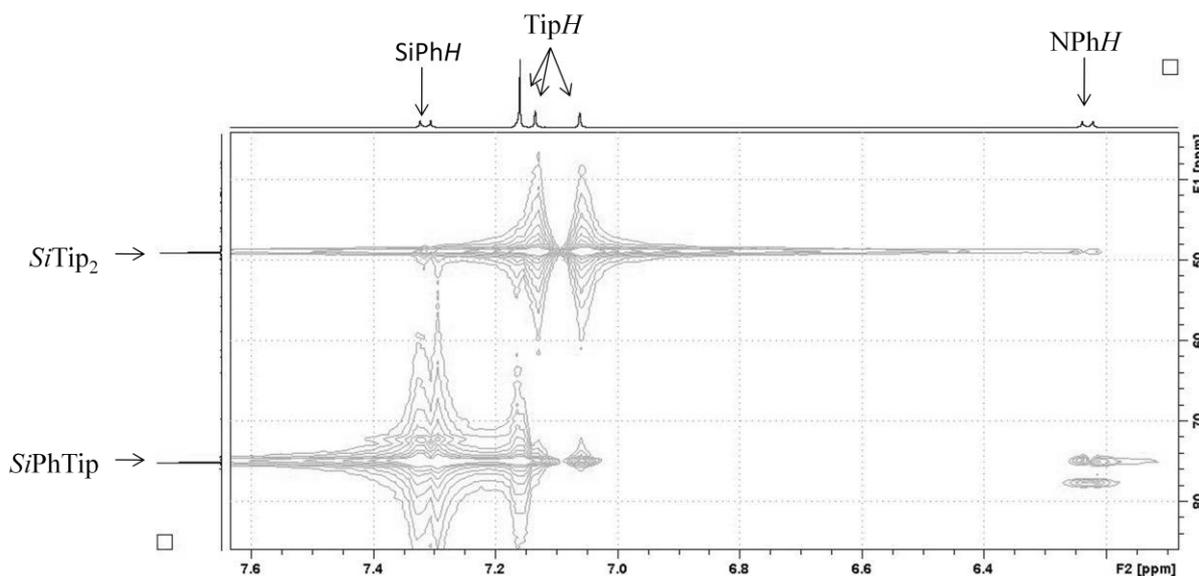


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **49**.

Die Kopplungskonstante der zwei Si-Atome beträgt 149 Hz. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist zudem eine kleinere Kopplung der Si-Atome zu beobachten. Diese beträgt 67.4 Hz und entspricht der ^1J -Kopplung der Si-Atome mit den *ipso*-C-Atomen der Tip-Gruppe.

Die aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete Struktur wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen von **49** bestätigt (Abb. 24). Die Si=Si-Bindungslänge des Disilens **49** beträgt 215.24(6) pm und ist damit signifikant kürzer als die des phenylsubstituierten Disilens **41**^[58] (217.54(11) pm). Diese Beobachtung wird verständlich, wenn man die räumliche Anordnung der Substituenten der Si=Si-Bindung betrachtet (Abb. 25). Wie in der Planarität der NMe_2 -Gruppe sowie der kurzen Bindung zum *ipso*-Atom der *para*- Me_2N -Phenylgruppe zum Ausdruck kommt, profitiert das σ^* -Orbital am Si1-Atom vom +M-Effekt dieses Substituenten. Es sein daran erinnert, dass das Mischen von σ^* -Orbitalen mit dem π -Orbital die treibende Kraft für die *trans*-Abwinkelung von Si=Si-Bindungen darstellt, so dass die *trans*-Abwinkelung an Si1 durch den beschriebenen Effekt verringert wird und damit der Si-Si-Abstand verkürzt.

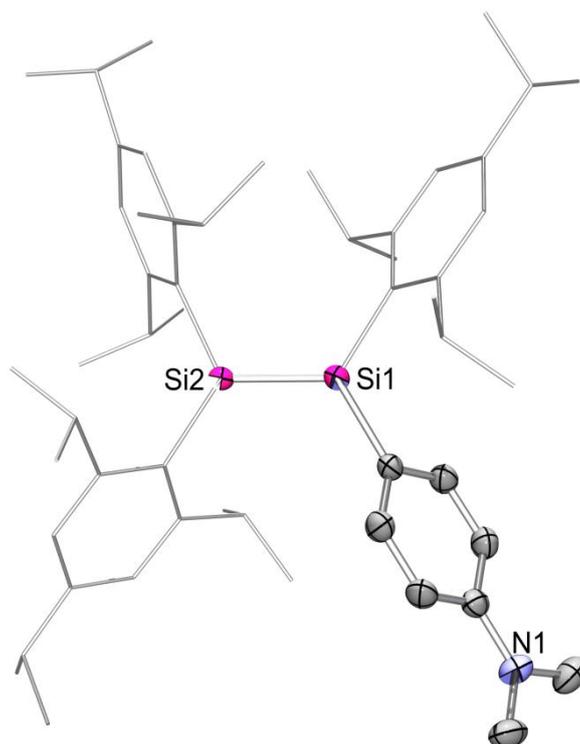


Abbildung 24: Struktur von **49** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Co-kristallisiertes Hexan, Wasserstoffatome und thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 215.24(6), Si1-C1 188.60(17), Si1-C46 185.74(17), Si2-C16 189.32(16), Si2-C31 189.50(15).

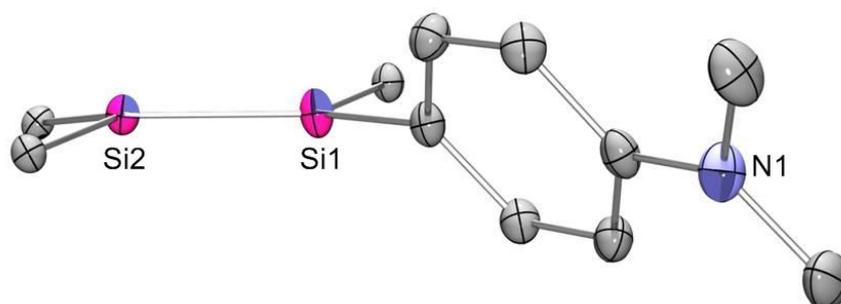


Abbildung 25: Räumliche Anordnung der Si-Si-Substituenten in Disilen **49**.

Der *trans*-bent Winkel θ beträgt 5.9° an Si1 und 13.5° an Si2. Das Si1-Atom ist annähernd planar, mit einer Winkelsumme von 359.6° . Es sei allerdings auf den leicht zigarrenartigen thermischen Ellipsoiden von Si1 hingewiesen, der auf eine Fehlordnung dynamischer oder statischer Art beruhen dürfte. Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands von Kristallstrukturanalysen bei verschiedenen Temperaturen, die zur Unterscheidung zwischen

einem dynamischen und einem statischen Effekt erforderlich wäre, wurde auf eine Klärung dieses Sachverhalts verzichtet.

Das Absorptionsmaximum des Disilens **49** liegt bei 442 nm (Abb. 26) und ist dem des Disilens **41** ($\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$) sehr ähnlich. Gleiches gilt für den molaren Extinktionskoeffizienten von **49** ($\epsilon = 22000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und **42** ($\epsilon = 19000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

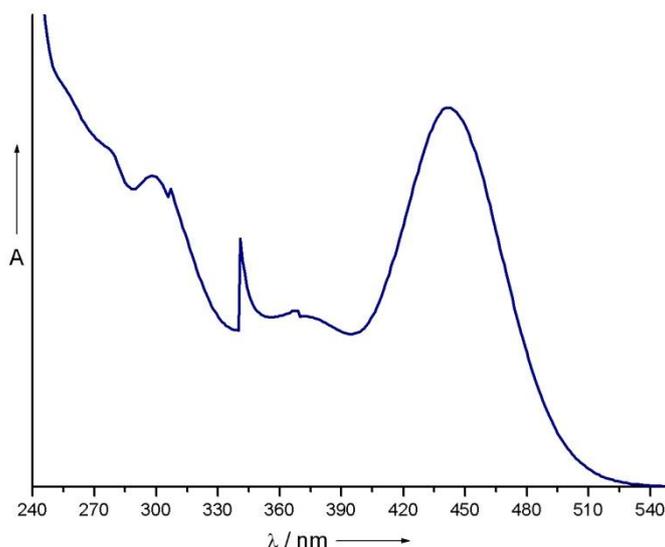
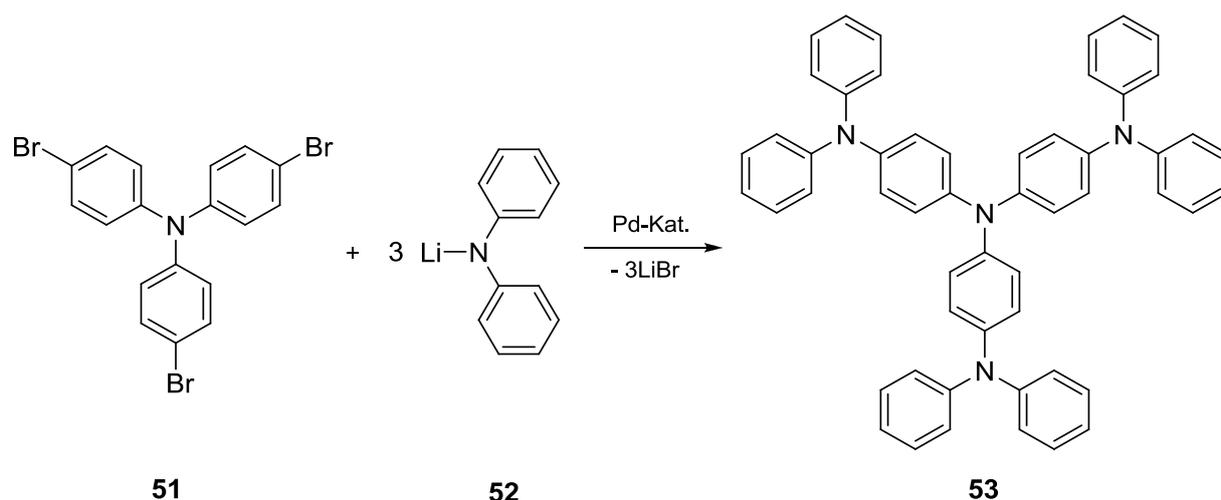


Abbildung 26: UV/Vis-Spektrum von **49** in Hexan.

2.1.8 Synthese eines Siliciumanalogon von TDATA

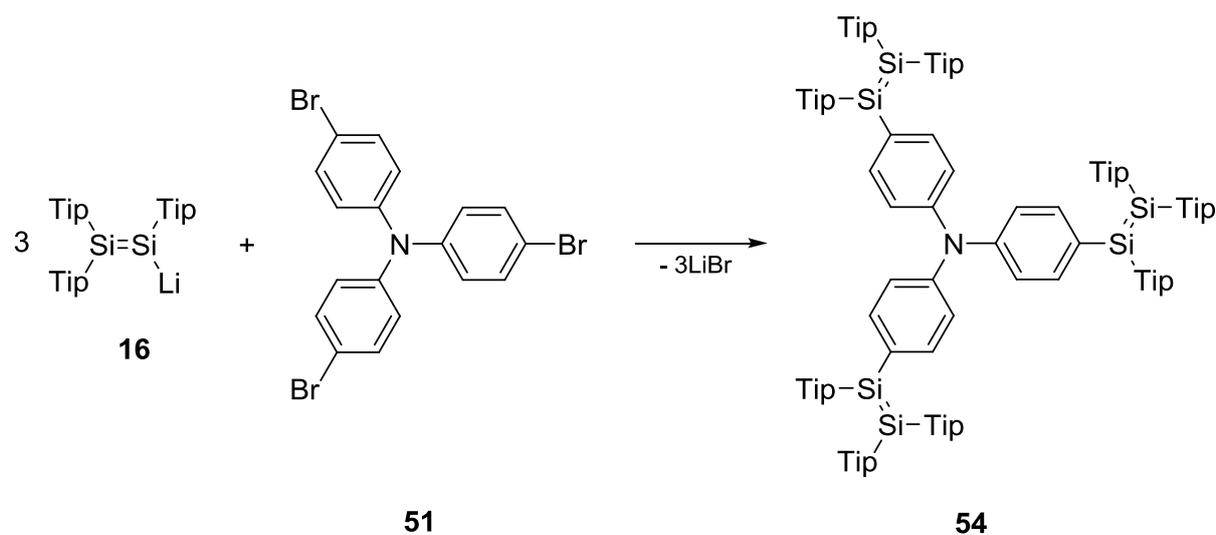
Aufgrund seiner guten lochleitenden Eigenschaften (Transport positiver Elementarladungen) eignet sich 4,4',4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamin (TDATA) **53** als Komponente für die Entwicklung elektrolumineszierender Bauelemente. Diese Verbindung stellt ein vollständig konjugiertes π -Elektronen System dar. Seine nichtplanare Struktur („starkburst“) favorisiert beim Abkühlen aus der Schmelze die Bildung der stabilen amorphen glasartigen Zustände und verhindert die Kristallisation. Außerdem zeichnet sich TDATA **53** durch seine guten filmbildenden Eigenschaften aus.^[72] Eine gute Methode zur Herstellung dieser Verbindung wurde 1997 beschrieben. Bei der Behandlung von Tris(4-bromophenyl)amin **51** mit drei Äquivalenten Lithiumdiphenylamid **52** in Anwesenheit eines Palladium-Katalysators entsteht TDATA **53** in quantitativer Ausbeute (Schema 30).^[73]



Schema 30: Darstellung von TDATA **53** ausgehend von Tris(4-bromophenyl)amin **51** unter katalytischen Bedingungen.

Die glatte Reaktion des Disilenids **16** mit Arylbromiden gab zu der Annahme Veranlassung, dass die Reaktion von Tris(4-bromophenyl)amin **51** mit drei Äquivalenten **16** auch ohne Katalysator ablaufen dürfte.

Tatsächlich liefert die Reaktion von drei Äquivalenten Disilenid **16** in Benzol mit Tris(4-bromophenyl)amin **51** bei RT Verbindung **54** in NMR-spektroskopisch quantitativer Ausbeute (Schema 31). Die Kristallisation aus Hexan liefert das Produkt in Form von gelben bis orangefarbenen Kristallen in 73% Ausbeute. Trotz dem Augenschein nach hervorragender Kristallqualität und Untersuchung mehrerer repräsentativer Kristalle auf dem Diffraktometer konnte aufgrund eines systematisch sehr mäßigen Beugungsbildes keine Kristallstruktur bestimmt werden.



Schema 31: Synthese von Hexasilatrien **54** ausgehend von Disilenid **16** und Tris(4-bromophenyl)amin **51** ohne Katalysator.

Die aus Multikern NMR-Spektren entnommenen Daten belegen die Bildung einer neuen Si-haltigen Verbindung. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale analog zu den Signalen von Verbindung **49** zugeordnet. Das bei $\delta = 7.24$ ppm auftretende Dublett kann den aromatischen H-Atomen in *ortho*-Position zum Si-Atom zugeordnet werden. Das Dublett bei $\delta = 6.74$ ppm wird den Phenylen-H-Atomen in *ortho*-Position zum N-Atom zugeordnet.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die eine ähnliche Verschiebung zu denen von **49** haben. Ihre Zuordnung erfolgt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationsspektrums (Abb. 27). Ähnlich wie im Fall des Dimethylaminophenylen-verbrückten Disilens **49**, zeigt das tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 71.9$ ppm zwei Kreuzkopplungen: eine mit den aromatischen H-Atomen der Tip-Gruppe und eine mit den Phenylen-H-Atomen, die sich in *ortho*-Position zum Si-Atom befinden. Die anderen drei, chemisch äquivalenten Si-Atome sind relativ abgeschirmt, ihr Signal bei $\delta = 53.8$ ppm zeigt Kreuzkopplungen mit den aromatischen H-Atomen zweier Tip-Gruppen.

Die Kopplungskonstante der Si-Atome beträgt 151.5 Hz und diejenige der Si-Atome mit den *ipso*-C-Atomen der Tip-Gruppen $^1J(\text{Si},\text{C}) = 73.2$ Hz.

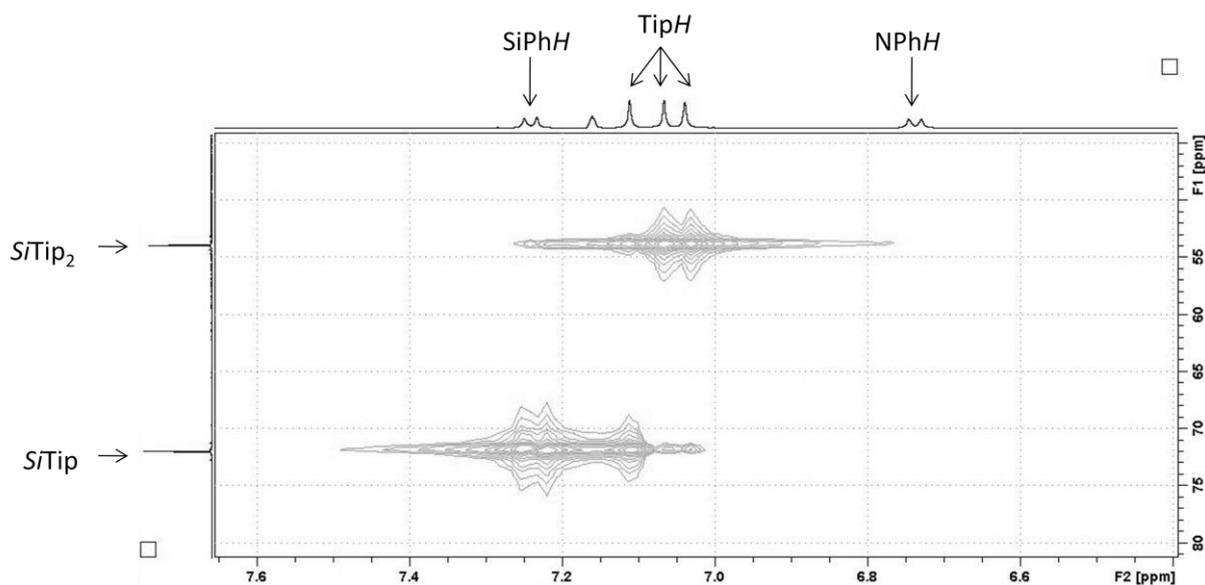


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **54**.

Das UV/Vis-Spektrum von **54** in Hexan (Abb. 28) zeigt die langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $67000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Der Peak bei 342 nm ist ein Artefakt des UV/Vis-Spektrometers.

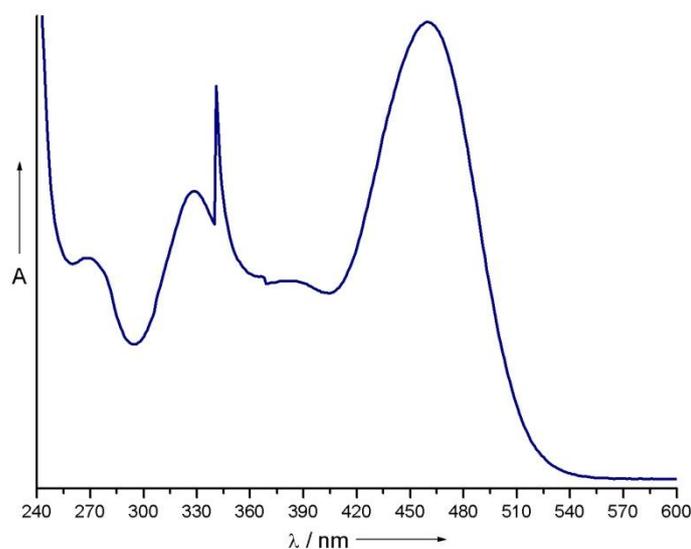
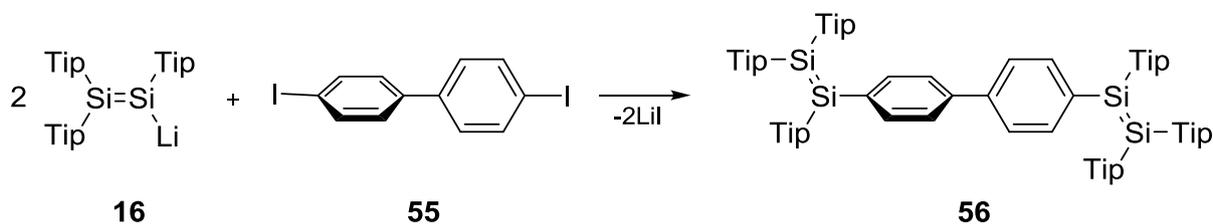


Abbildung 28: UV/Vis-Spektrum von **54** in Hexan.

2.1.9 Umsetzung von Disilenid **16** mit 4,4'-Diiodobiphenyl

Die Reaktion von 4,4'-Diiodobiphenyl **55** mit zwei Äquivalenten Disilenid **16** führt einheitlich zu einem orangefarbenen Produkt **56** (Schema 32).



Schema 32: Umsetzung von Disilenid **16** mit 4,4'-Diiodobiphenyl **55**.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt zwei gleichintensive Signale bei 71.1 und 56.0 ppm (Abb. 29). Die chemischen Verschiebungen der zwei Si-Atome ähneln denen des phenylsubstituierten Disilens **41**.^[58] Da alle Kristallisationsversuche erfolglos blieben und damit eine saubere Probe von **56** nicht zur Verfügung stand, wurde auf die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrum verzichtet. Die Farbe des Produktes deutet aber darauf hin, dass die Konjugation der zwei Si-Si-Doppelbindungen durch die Verdrillung der Biphenylen-Brücke gestört ist.

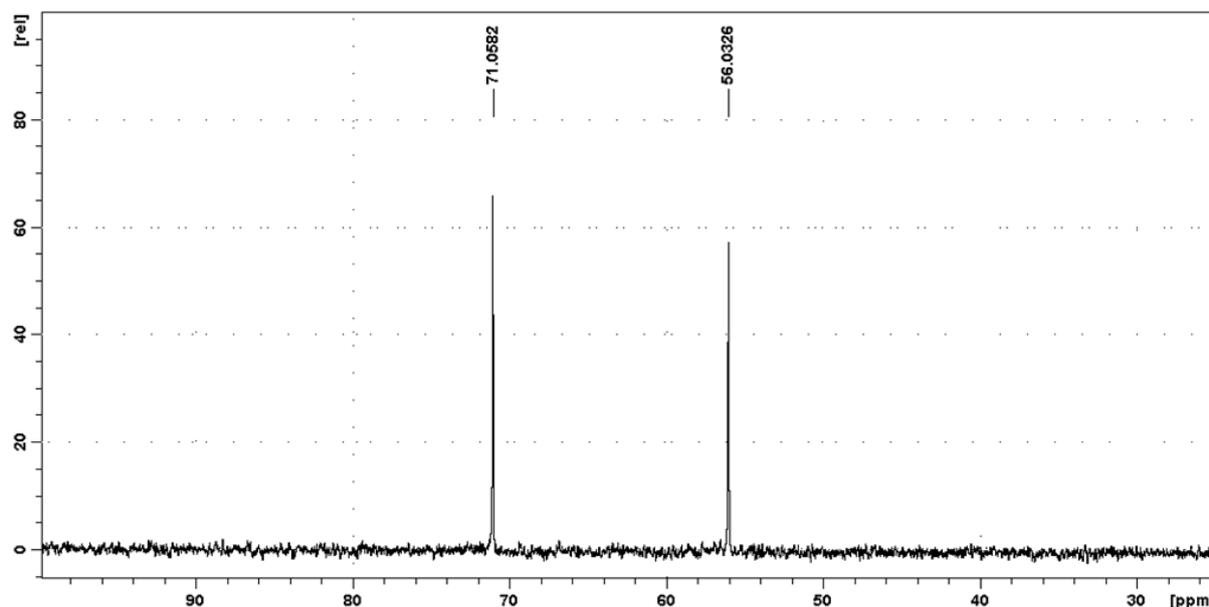
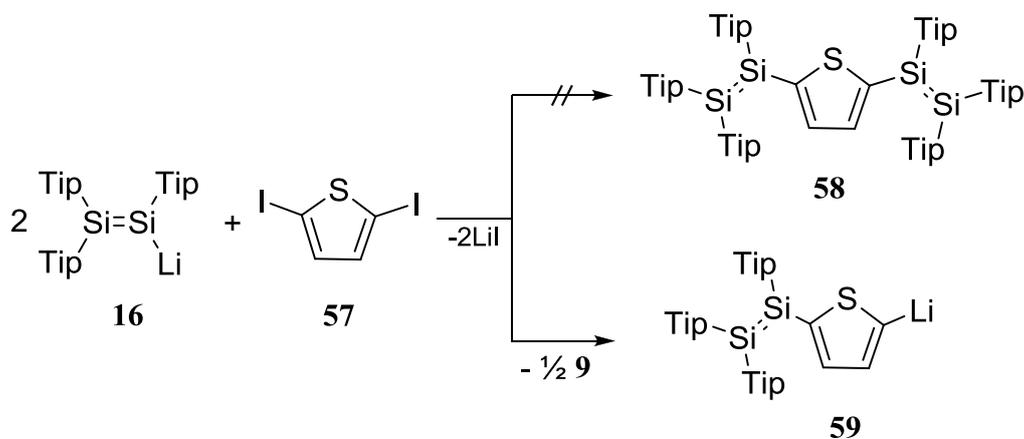


Abbildung 29: Relevanter Ausschnitt des ^{29}Si -NMR-Spektrums von **20**.

2.1.10 Umsetzung des Disilenids **16** mit einem 2,5-Diiodothiophen

In den letzten zehn Jahren haben sich konjugierte Oligothiophene aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften als gute Substrate für die Anwendung in elektronischen Bauelementen erwiesen.^[74] Daher sollte die Tauglichkeit der Si=Si-Transferreaktion mittels Disilenid **16** für die Substitution in iodierten Thiophenen geprüft werden.

Die Reaktion von zwei Äquivalente Disilenid **16** mit einem Äquivalent 2,5-Diiodothiophen **57** in Toluol führt in einer einheitlichen Reaktion zur Bildung nur zweier siliciumhaltiger Verbindungen im Verhältnis von 1:2 (Schema 33).



Schema 33: Umsetzung zweier Äquivalente Disilenid **16** mit 2,5-Diiodothiophen **57**.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abb. 30) zeigt vier Signale: die beiden Signale bei 88.5 und 43.9 ppm lassen sich Tetrasilabuta-1,3-dien **9** [22] zuordnen, die anderen zwei Signale bei 58.5 und bei 58.1 ppm könnten dem gewünschten Produkt **58** (Schema 33) zugeordnet werden. Allerdings unterscheiden sich die beiden Signale von **58**, anders als in allen anderen Fällen in denen eine zweifache Substitution an Diiodo-Aromaten beobachtet wurde (**45**: 71.8, 55.2 ppm; **46**: 72.9, 54.6 ppm), kaum in ihrer chemischen Verschiebung. Desweiteren handelt es sich beim Tetrasilabutadien **9** um das formale Produkt eines partiellen Halogen-Metall-Austausches. Auf dieser Basis und unter Berücksichtigung der Stöchiometrie sowie der Einheitlichkeit der Reaktion erscheint die Formulierung von **59** als Produkt der Reaktion wahrscheinlicher.

Alle Versuche das Produktgemisch durch Kristallisation zu trennen blieben allerdings erfolglos, so dass die Frage nach der Identität des Produktes nicht abschliessend geklärt werden konnte.

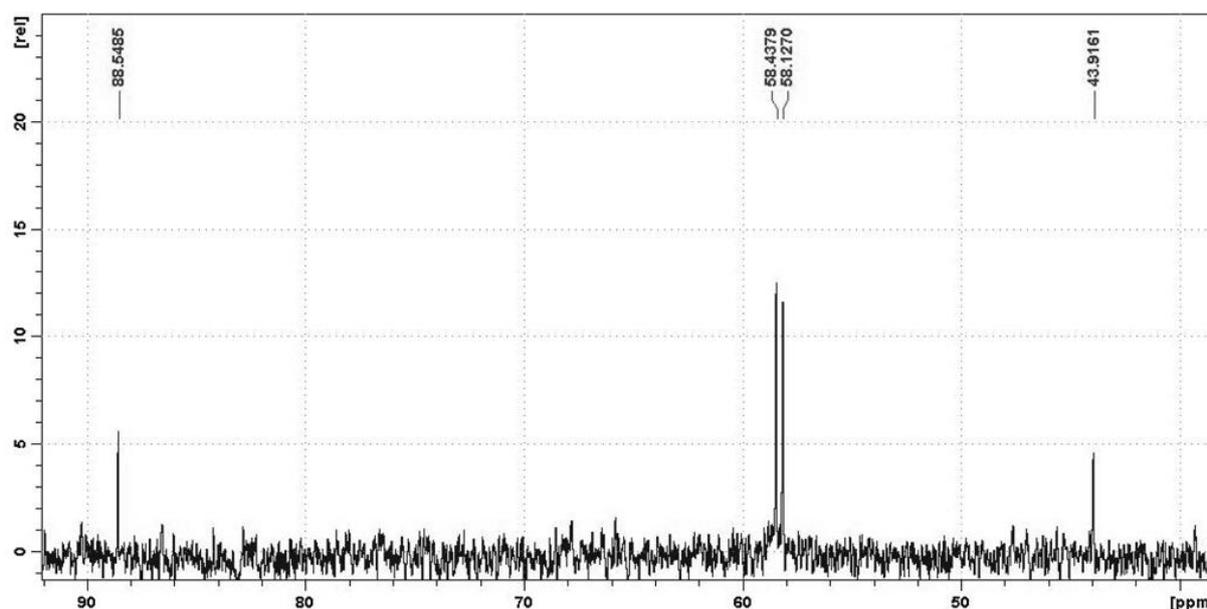


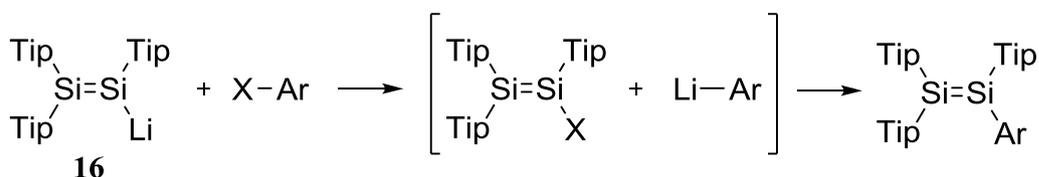
Abbildung 30: Relevanter Ausschnitt des ^{29}Si -NMR-Spektrums der Umsetzung von Disilenid **16** mit Diiodothiophen **57**

2.1.11 Spekulationen zum Mechanismus der Reaktion von Disilenid **16** mit Arylhalogeniden

In der Publikation über die Herstellung von Tetrasilabutadien **9** hat *Weidenbruch* postuliert, dass *in situ* erzeugtes Disilenid **16** mit einem halben Äquivalent Mesitylbromid unter Bildung

von Bromdisilen reagiert. Dies reagierte demnach weiter mit dem verbleibenden Disilenid **16** und bildete das Tetrasilabutadien **9** (Schema 7).^[22]

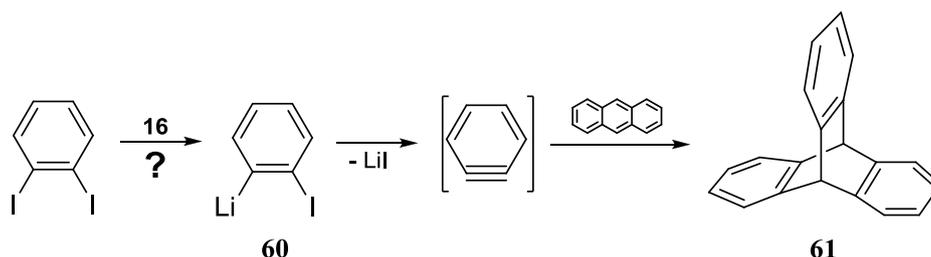
Da Arylhalogenide bekanntermaßen schlechte Elektrophile sind stellte sich die Frage, ob der formalen nukleophilen aromatischen Substitution durch Disilenid ein ähnlicher Mechanismus zu Grunde liegt (Schema 34).



Schema 34: Möglicher Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Disilenid **16** mit Arylhalogeniden.

Um diese Hypothese zu prüfen sollte das Disilenid **16** mit 1,2-Diodobenzol umgesetzt werden. Man würde erwarten, dass das bei einem Halogen-Metall-Austausch zunächst gebildete 1-Iodo-2-lithiobenzol **60** schnell unter Eliminierung von LiI in das entsprechende Arin überführt wird (Schema 35). Wie aus der Literatur bekannt ist^[75], ist Anthracen ein gutes Abfangreagenz für *in situ* erzeugtes Arin. Daher wurde Disilenid **16** in Gegenwart von 5 Äquivalenten Anthracen mit anderthalb Äquivalenten 1,2-Diodobenzol versetzt. Allerdings konnte das für Verbindung **61** (Schema 35) charakteristische Signal der beiden nicht-aromatischen CH-Protonen bei 5.4 ppm^[75] im ¹H-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands zeigt drei Signale bei -10.10, -18.63 und -104.52 ppm im Verhältniss von 3:2:1, die mit der Anwesenheit einer Si=Si-Bindung nicht vereinbar sind.



Schema 35: Umsetzung von Disilenid **16** mit 1,2-Diodobenzol und Anthracen.

Obwohl sicher weitere Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der Si=Si-Transferreaktion erforderlich sind, erscheint es in Anbetracht dieser Ergebnisse fraglich, ob ein Metall-Halogen-Austausch involviert ist.

2.1.12 Fazit des Kapitels 2.1

Der Einsatz von Disilenid **16** als Ausgangsmaterial zur Herstellung neuer Disilene und verbrückter Tetrasiladiene mit oder ohne konjugierte Si=Si-Doppelbindungen hat sich als sehr erfolgreich erwiesen.

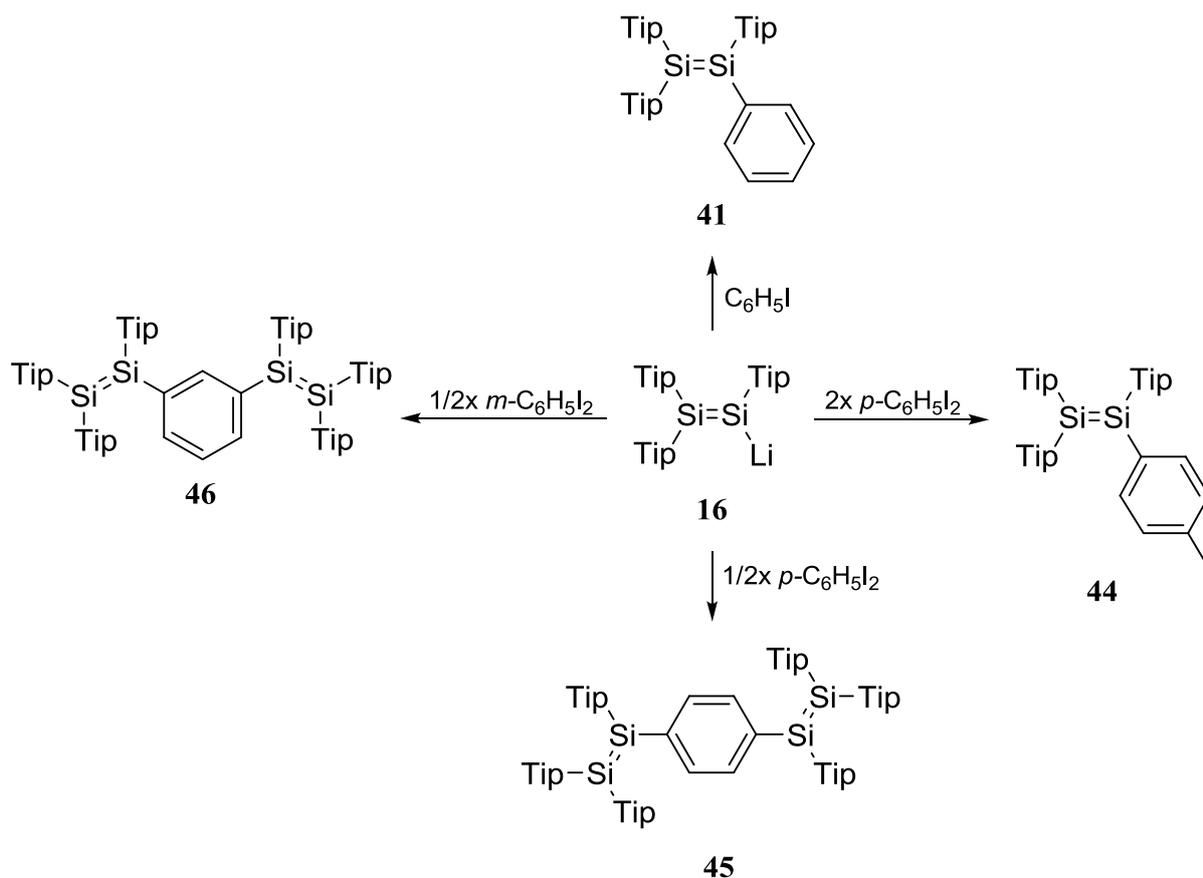
Die Umsetzung von **16** mit Iodbenzol lieferte in einer glatten Reaktion unter Abspaltung von LiI das phenylsubstituierte Disilen **41** (Schema 36). Desweiteren wurde die Reaktivität von **16** gegenüber der vollständigen homologen Reihe der Arylhalogenide des Typs C₆H₅-X (X = F, Cl, Br, I) untersucht, wobei im Fall von Chlorbenzol und Fluorbenzol keine Reaktion festgestellt werden konnte. Die Umsetzung mit Brombenzol führte zur quantitativen Bildung des Disilens **41**. Im Fall einer S_NAr-Reaktion sinkt die Reaktivität der Arylhalogenide Ar-X in der Reihenfolge X = F > Cl > Br > I. Ein S_NAr-Reaktionsmechanismus ist somit für die Reaktion von Disilenid **16** mit Arylhalogeniden auszuschließen.

Eine weitere Umsetzung von **16** mit einem Überschuß an *para*-Diiodobenzol führt nur teilweise zur gewünschten Verbindung **44**, die einen *para*-Iodophenylsubstituent mit einer intakten elektrophilen Funktionalität enthält (Schema 36).

Eine analoge Reaktion von zwei Äquivalenten **16** mit *para*-Diiodobenzol erlaubte die zweifache Substitution des Iods mit zwei Disileneinheiten unter Gewinnung des phenylenverbrückten, roten Tetrasiladiens **45** (Schema 36). Diese Verbindung stellt eine erste Modellverbindung für Poly(phenylenvinyl) Analoga mit Si=Si-Doppelbindungen dar. Die starke Rotverschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums in **45** ist als starker Hinweis auf die Konjugation der zwei Si=Si-Doppelbindungen zu werten. An der vereinfachten Modellverbindung **45Ph** durchgeführte DFT-Rechnungen belegen die Konjugation der beiden Si=Si-Doppelbindungen über die *para*-Phenylenbrücke.

Im Gegensatz zum wenig später von *Tamao et al.* berichteten Tetrasiladien, das sperrige Indacenylsubstituenten enthält^[76], zeigt Verbindung **45** keine Fluoreszenz. In jüngster Zeit haben *Kira et. al.*^[77] von drei neue Disilene berichtet, die trotz einer annähernd senkrechten Anordnung der polycyclischen aromatischen Substituenten gegenüber der Si=Si-Doppelbindung einen intramolekularen Charge Transfer (ICT) zwischen den π (Si=Si)- und den π^* (Aryl)-Orbitale zeigen.

Desweiteren wurde das *meta*-phenylenverbrückte Tetrasiladien **46** synthetisiert, das erwartungsgemäß kein konjugiertes System darstellt (Schema 36).



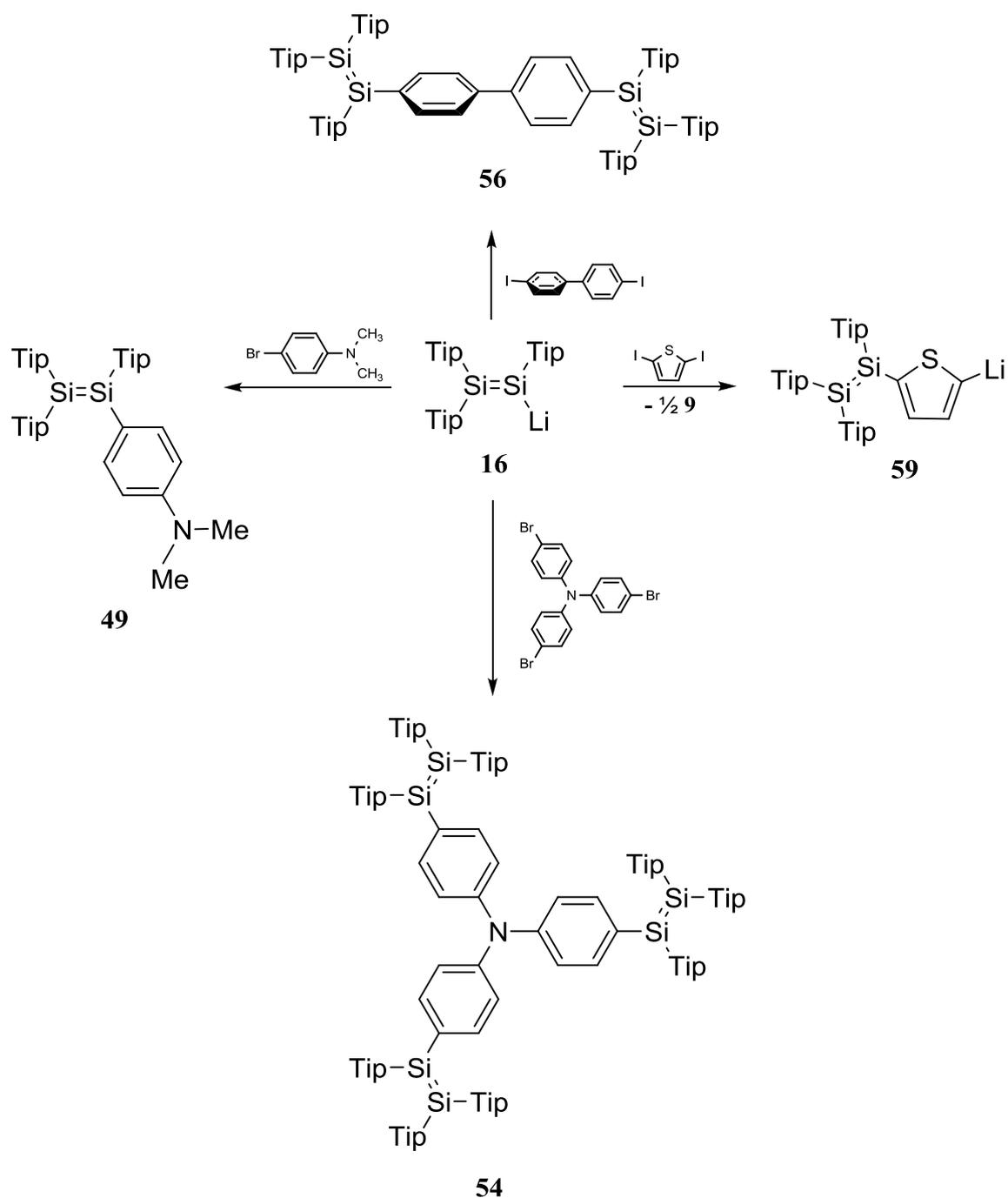
Schema 36: Zusammenfassung der Synthesen der Disilenen **41** und **44** und der Tetrasiladienen **45** und **46**.

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit 4-Bromo-N,N-dimethylanilin **48** lieferte das siliciumhaltige Analogon von *para*-Dimethylaminostyrol **47** (Schema 37).

Bei einer zur Synthese von **48** analogen Umsetzung von Disilenid **16** mit Tris(4-bromophenyl)amin **51** wurde eine zu TDATA (4,4',4''-tris(N,N-diphenylamino)triphenylamin) **53** ähnliche siliciumhaltige Verbindung **54** synthetisiert (Schema 37).

Die bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit 4,4'-Diiodobiphenyl synthetisierten Verbindung **56** (Schema 37) zeigt keine nennenswerte Konjugation, vermutlich aufgrund einer stark verdrillten Vorzugskonformation.

Die Reaktion von **16** mit Diiodothiophen **57** führte zur Bildung des Tetrasilabuta-1,3-diens **9** und wahrscheinlich der anionischen Verbindung **59** (Schema 37), wobei deren Identität nicht abschliessend geklärt werden konnte.



Schema 37: Zusammenfassung der Synthesen der Verbindungen **49**, **54**, **56** und **59** ausgehend von Disilenid **16**.

Abschliessend wurde versucht, den von *Weidenbruch* postulierte Halogen-Metall-Austausch-Reaktionsmechanismus^[22] der Umsetzung von Disilenid **16** mit Arylhalogeniden zu belegen. Dafür wurde **16** mit 1,2-Diiodobenzol und Anthracen umgesetzt, wobei die erwartete Verbindung **61** (Schema 35) nicht im Reaktionsrückstand identifiziert werden konnte.

Tabelle 2 gibt einen Überblick relevanter physikalischer Daten aller synthetisierten Disilene und Tetrasiladiene.

Verbindung	²⁹ Si-NMR δ(Si) (ppm)		d(Si=Si) (pm)	θ(°)		λ _{max} (ε) nm(Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	Farbe der Kristalle
	SiTipR	SiTip ₂		θ(SiTipR)	θ(SiTip ₂)		
41	71.8	55.2	217.54(1)	23.6	22.3	439(19000)	gelb
44*	69.7	57.9	-	-	-	-	-
45	70.7	56.8	216.74(1)	16.5	19.3	508(27000)	rot
46	72.9	54.6	219.14(9)	20.2	26.7	450(39000)	gelb
			218.61(9)	20.4	26.7		
49	75.0	48.9	215.24(6)	5.9	13.5	442(22000)	gelb-orange
54	71.9	53.8	-	-	-	460(67000)	gelb-orange
56*	71.1	56.0	-	-	-	-	-

Tabelle 2: Zusammenfassung der synthetisierten Disilene und Tetrasiladiene>(*nicht isolierten Verbindungen).

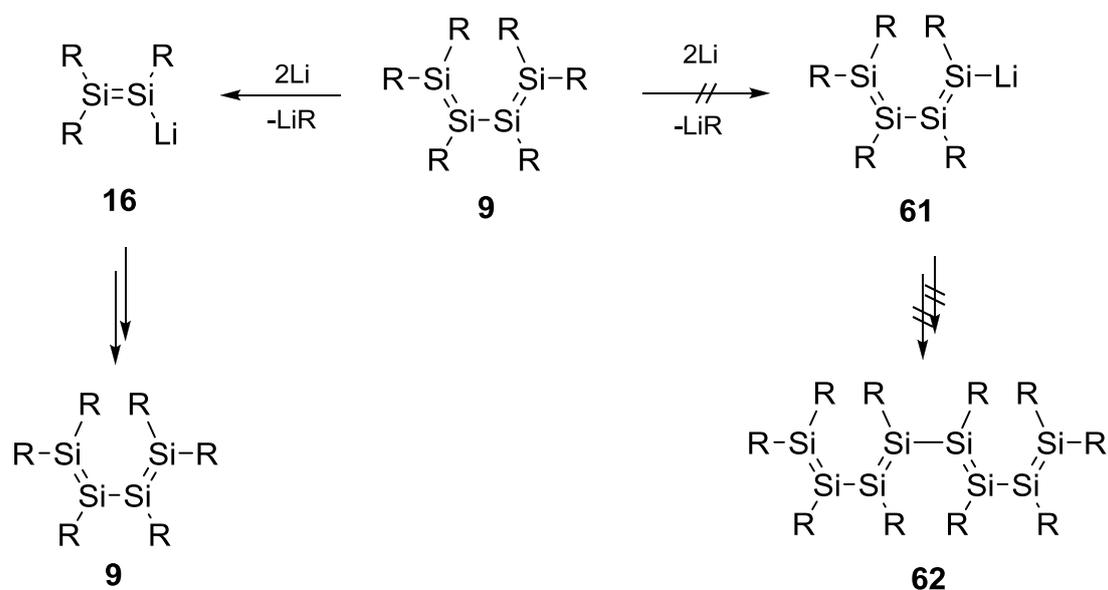
Der Reaktion von Disilenid **16** mit Arylbromiden und -iodiden kommt ein enormes präparatives Potential zu, dass im Rahmen dieser Arbeit nur angedeutet werden konnte. In zukünftigen Untersuchungen gilt es, die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zu klären. Der Einfluss des in konjugierten Systemen verringerten HOMO-LUMO Abstandes auf die Reaktivität der Si=Si-Bindung wird im folgenden Kapitel erörtert.

2.2 Reaktivität des phenylenverbrückten Tetrasiladiens 45

Die π -Konjugation der Si-Si-Doppelbindungen des Tetrasiladiens **45** über die *para*-Phenylenbrücke führt, wie in Kapitel 2.1 gezeigt wurde, zu einem beträchtlich verringerten HOMO-LUMO Abstand. Eine deutliche Erhöhung der Reaktivität verglichen mit einfachen Disilenen ist daher zu erwarten. In diesem Abschnitt wird die Reaktivität des Tetrasiladiens **45** gegenüber Alkinen, Aminen und Isonitrilen diskutiert, sowie erste Versuche unternommen, diese Reaktivität zur Synthese von Polymeren auszunutzen. Weiterhin werden Bemühungen beschrieben, ausgehend von Verbindung **45** difunktionale Vorläufer für erweiterte konjugierte Systeme zu synthetisieren.

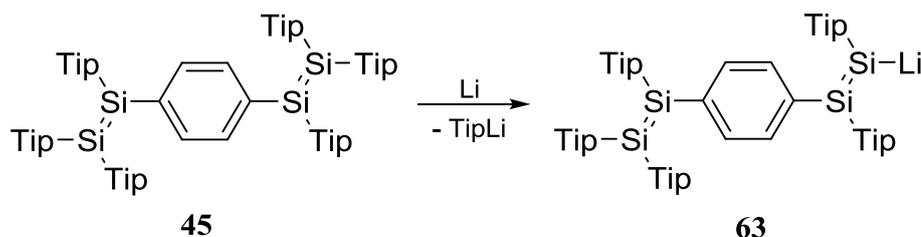
2.2.1 Versuche zur Reduktion des Tetrasiladiens 45

2003 berichtete *Weidenbruch* als Randnotiz in einem Übersichtsartikel^[78] über erste Versuche, ein erweitertes konjugiertes System mit Si-Si-Doppelbindungen zu synthetisieren. Ausgehend von Tetrasilabutadien **9** sollte durch aufeinander folgende Umsetzungen mit Lithium und mit einem Arylbromid -in Analogie zur Darstellung von Tetrasilabutadien **9**- das Octasilatetraen **62** hergestellt werden. Wie sich zeigte, führte die Umsetzung mit Lithium jedoch hauptsächlich zur reduktiven Spaltung der zentralen Si-Si-Einfachbindung und damit zurück zum Disilenid **16** (Schema 38).^[78]



Schema 38: Reaktionssequenz der Umsetzung von Tetrasilabutadien **9** mit Lithium, R = Tip.

Tetrasiladien **45** enthält, anders als **9**, keine Si-Si-Einfachbindung. Aufgrund der höheren sterischen Belastung der betreffenden Siliciumatome schien die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Reduktion von **45** mit Lithium die Abspaltung einer terminalen Tip-Gruppe bevorzugt sein würde. Auf diese Weise sollte ein terminal funktionalisiertes System **63** mit zwei konjugierten Si-Si-Doppelbindungen zugänglich werden (Schema 39). In diesem Sinne wäre auch eine zweifache Funktionalisierung der terminalen Siliciumatome denkbar.



Schema 39: Gewünschtes Reaktionsprodukt der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Lithiumpulver.

Die Behandlung des Tetrasiladiens **45** mit zehn Äquivalenten Lithiumpulver in dme bei -50°C führt allerdings zu nicht-identifizierten Verbindungen, die im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei hochfeldverschobene Signale ($\delta = -14.99, -36.52$ ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 zeigen. Die Signallagen bei hohem Feld weisen auf tetrakoordinierte Siliciumatome hin und damit möglicherweise auf durch Oligomerisierung primärer ungesättigter Reaktionsprodukte entstandene Verbindungen.

Die Reaktion wurde mit einem 40-fachen Überschuss an Lithiumpulver in Et_2O bei RT wiederholt, worauf im ^{29}Si -NMR-Spektrum überhaupt kein Signal beobachtet werden konnte. Dies könnte auf paramagnetische Reaktionsprodukte hindeuten, deren Charakterisierung jedoch aussteht, da Kristallisationsversuche erfolglos blieben.

Aufgrund der (quasi-)reversiblen Reduktionswellen bei -2.65V und -2.95V (vs. Fc/Fc^+) im Cyclovoltammogramm erschien die stöchiometrische Reduktion von **45** vielversprechend. Die Umsetzung des Tetrasiladiens **45** mit genau zwei Äquivalenten Li-Naphthalenid führt aber ebenfalls zu einem Produktgemisch. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum (mit einem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis, Abb. 31) zeigt drei Signale bei $\delta = 71.1, 57.1$ und 31.1 ppm in einem Verhältniss von etwa 2:1:1.

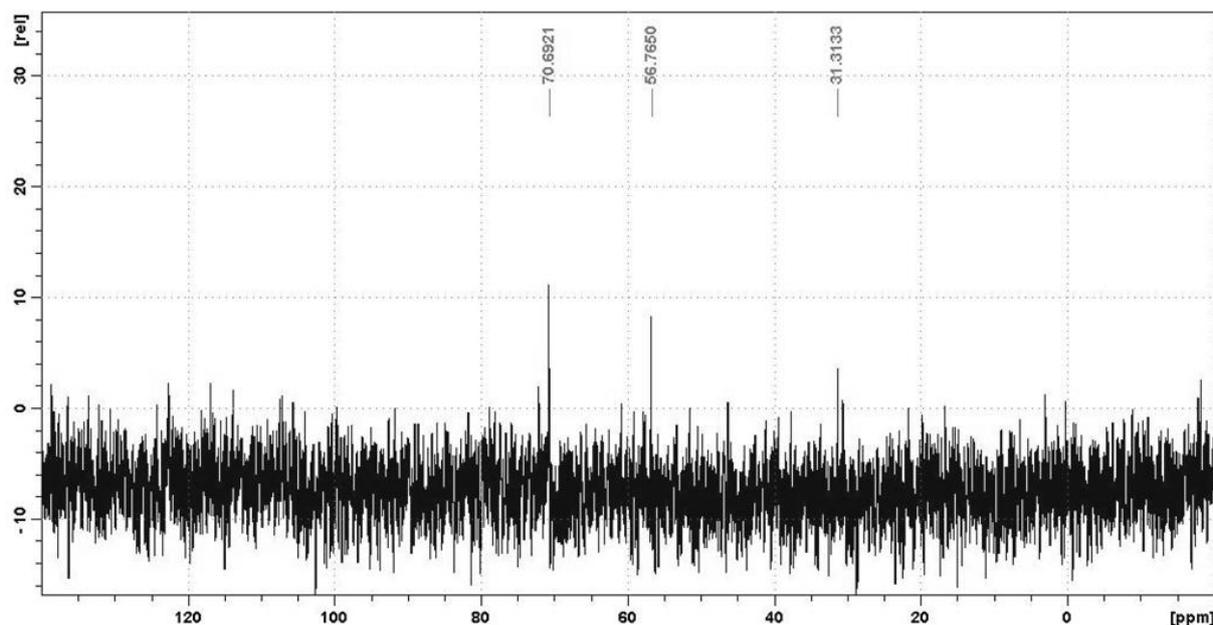
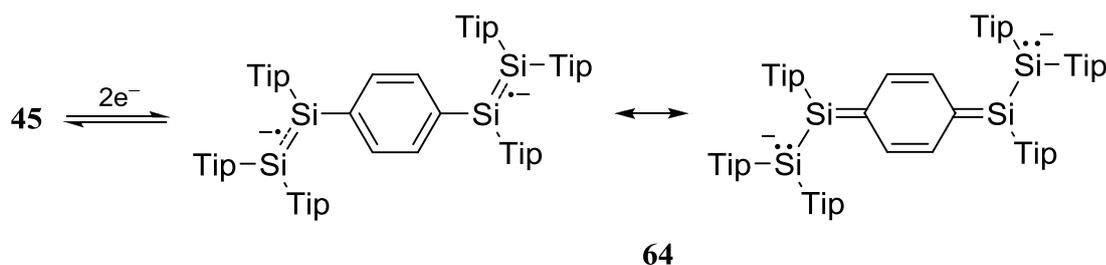


Abbildung 31: Ausschnitt aus der ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Li-Naphthalenid.

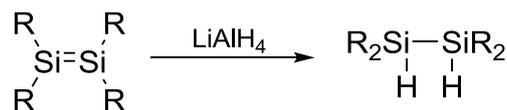
Während die Signale bei tiefem Feld nicht umgesetztem Edukt zuzuordnen sein dürften, kann das Hochfeldsignal als erster, zugegebenermaßen wenig belastbarer, Hinweis auf die Bildung einer diamagnetisch gekoppelten diradikalischen Verbindung **64** (Schema 40) gewertet werden (ein zweites Signal könnte den Signalintensitäten nach evtl. vom Eduktsignal bei 71.1 ppm überlagert sein). Möglicherweise liegt der unvollständigen Umsetzung ein Elektronentransfer-Gleichgewicht zwischen **45** und Naphthalin zugrunde, so dass diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt wurden.



Schema 40: Postuliertes Reaktionsprodukt der Umsetzung von **45** mit 2 Äquivalenten Li-Naphthalenid.

2.2.2 Versuch zur Hydrierung des Tetrasiladiens **45**

Die formale Addition von Wasserstoff an Disilene wurde laut *West* und *Okazaki* bisher unter Verwendung von LiAlH_4 bewerkstelligt (einschließlich einer mutmaßlich folgenden Hydrolyse metallierter Intermediate) (Schema 41).^[59]



Schema 41: Hydrierung von Tetramesityldisilen **3** mittels LiAlH₄ nach Okazaki und West (R = Mes).^[59]

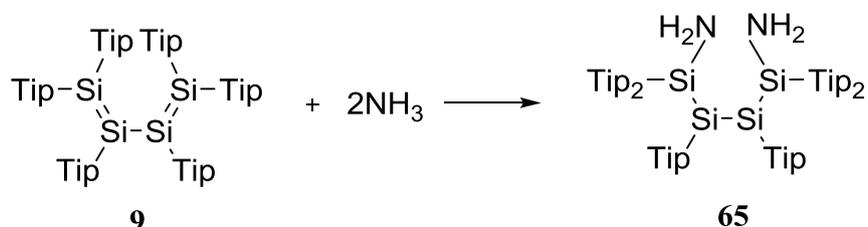
Der verringerte HOMO-LUMO Abstand in **45** ließ hoffen, dass die Si-Si-Doppelbindungen hinreichend für eine direkte Hydrierung mit elementarem Wasserstoff aktiviert sein würden.

Das Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von Tetrasiladien **45** in Benzol bei RT führte jedoch auch nach 24 Stunden Rühren zu keiner Reaktion. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden ausschließlich Signale des Edukts **45** gefunden.

2.2.3 Hydroaminierung des Tetrasiladiens **45**

Es gibt bis jetzt in der Literatur keine Berichte über die Reaktion isolierter Si-Si-Doppelbindungen mit Ammoniak oder Aminen.^[9,59] Weidenbruch *et al.* berichteten, dass alle Versuche, das Tetraaryldisilen **5** mit Ammoniak umzusetzen, fehlgeschlagen sind.^[79]

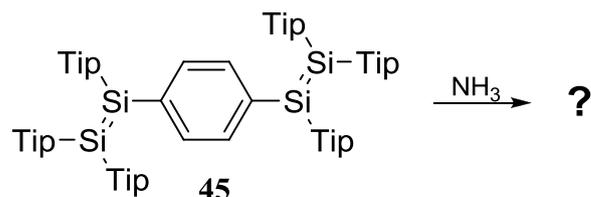
Anders verhält sich jedoch das Tetrasilabuta-1,3-dien **9**, welches mit Ammoniak schrittweise reagiert und zum entsprechenden 1,4-Diaminotetrasilan **65** führt (Schema 42). Erwartungsgemäß sind die Si=Si-Bindungen in einem konjugierten System erheblich reaktiver als die isolierten Doppelbindungen der entsprechenden Disilene.^[79]



Schema 42: Reaktivität von Tetrasilabuta-1,3-dien **9** gegenüber Ammoniak.

Daher wurde die Reaktivität des Phenylen-verbrückten Tetrasiladiens **45** gegenüber Ammoniak und Aminen untersucht.

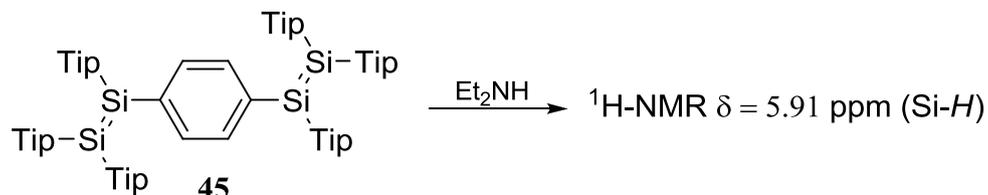
Beim Einleiten von Ammoniak in eine rote Lösung von Tetrasiladien **45** in Benzol (Schema 43) wurde innerhalb weniger Sekunden die vollständige Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt breite Signale, die möglicherweise auf die Bildung oligomerer Produkte zurückzuführen sein könnten, die sich allerdings einer genaueren Analyse entzogen.



Schema 43: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Ammoniak.

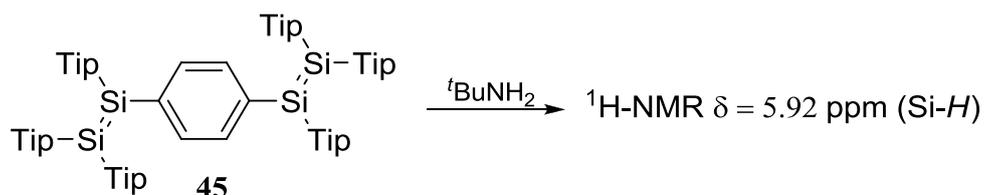
Die Bildung von Oligomeren dürfte durch Verwendung sekundärer Amine unterbunden werden. Aus diesem Grund wurde **45** mit 2.2 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Auch nach Erhitzen auf 60°C für fünf Tage wurde jedoch keine Änderung der Farbe der Reaktionslösung beobachtet und folgerichtig im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Eduktsignale detektiert. Offenbar ist der sterische Anspruch von zwei Isopropylgruppen am Stickstoff zu groß für die Reaktion von Diisopropylamin mit **45**.

Daher wurde die Umsetzung von **45** mit Diethylamin untersucht, wobei die Farbe der Reaktionslösung auch nach Erhitzen auf 35°C für fünf Tage unverändert blieb (Schema 44). Ein sehr schwaches Signal bei 5.91 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (neben hauptsächlich nicht umgesetztem Startmaterial) deutet allerdings auf die unter den Reaktionsbedingungen sehr langsame Bildung einer neuen Verbindung mit Si-H Bindung hin. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen sollten deshalb primäre Amine verwendet werden.



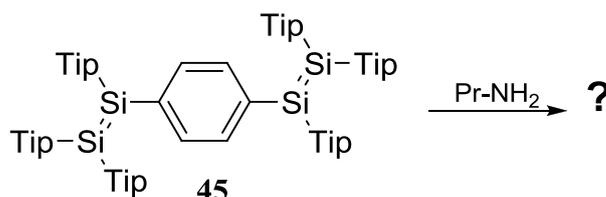
Schema 44: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Diethylamin.

Bei der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 2.2 Äquivalenten *tert.*-Butylamin konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden (Schema 45). Auch nach Erhitzen auf 35°C für vier Tage blieb die rote Farbe der Reaktionslösung unverändert. Ähnlich wie im Fall von Diethylamin zeigt auch hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben nicht-umgesetztem Edukt ein wenig intensives Signal bei 5.92 ppm, das auf die Entstehung eines Produkts mit Si-H-Bindung hindeutet.



Schema 45: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit *tert.*-Butylamin.

Die Umsetzung von **45** mit Propylamin wurde in Benzol durchgeführt (Schema 46). Nach fünf Minuten Rühren erfolgte eine Farbänderung von rot nach gelb. Alle Kristallisationsversuche aus Hexan und Benzol blieben jedoch erfolglos.



Schema 46: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Propylamin.

Eine NMR-Probe aus dem Reaktionsrückstand zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum 5 breite Signale bei $\delta = -15.5$, -15.9 , -16.6 , -17.7 und -18.2 ppm und ein scharfes Signal bei -44.8 ppm (Abbildung 32). Versuche zur Trennung des offensichtlich vorliegenden komplizierten Produktgemisches wurden nicht unternommen.

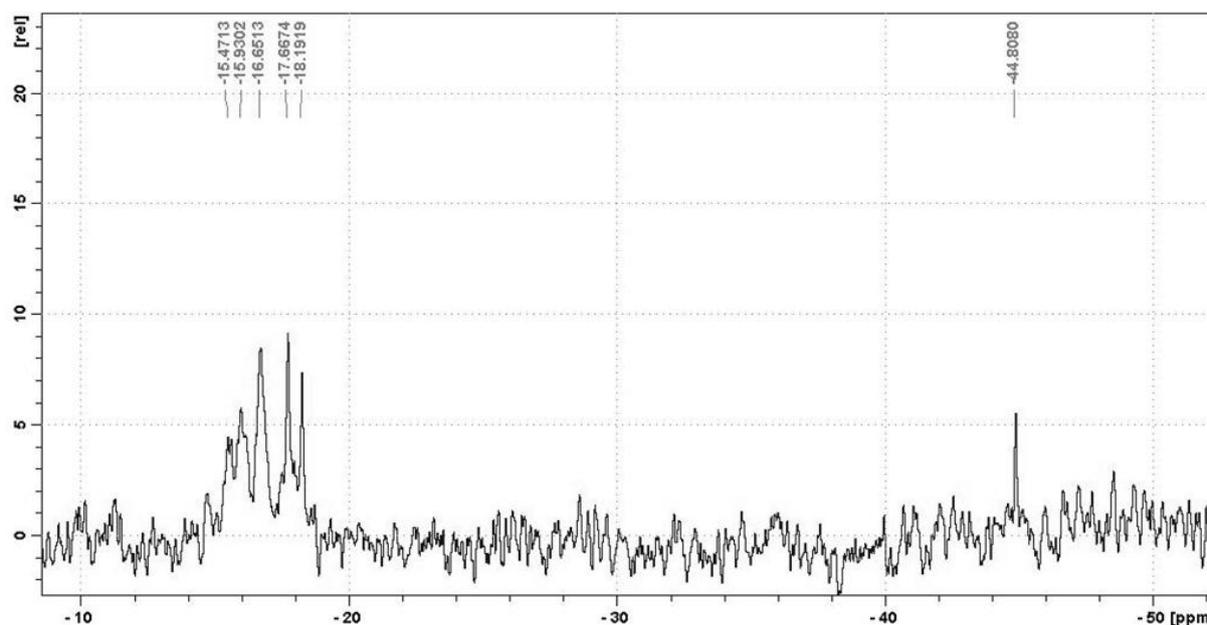
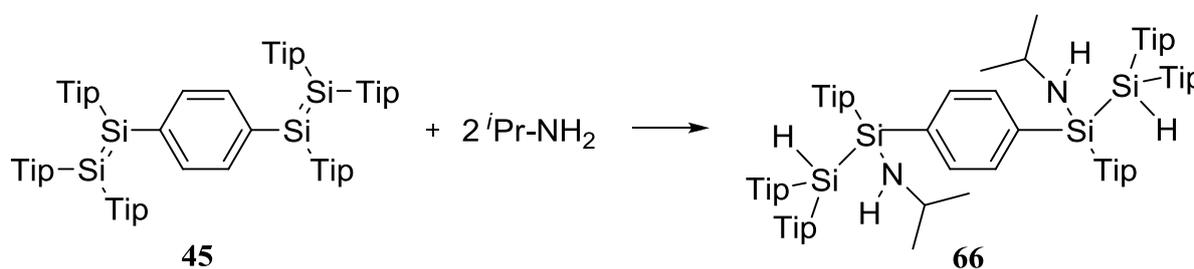


Abbildung 32: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Propylamin.

2.2.3.1 Synthese des Diaminotetrasilans **66**

Die Reaktion von **45** mit 2.2 Äquivalenten Isopropylamin führt zu einem Diastereomergemisch des Diaminotetrasilans **66** (Schema 47). Nach der Zugabe von Isopropylamin zu einer Lösung von Tetrasiladien **45** in Benzol erfolgt innerhalb von 30 Minuten die erste Farbänderung von rot nach orange. Nach weiteren zwei Stunden entfärbt sich die Reaktionslösung graduell nach gelb. Eine ähnliche Farbänderung beobachtete *Weidenbruch* bei der Reaktion von Tetrasilabuta-1.3-dien **9** mit Ammoniak. Dieser Farbwechsel deutet auf eine schrittweise verlaufende Reaktionssequenz hin.^[79] Versuche zu Isolierung eines eventuell intermediär auftretenden Mono-Addukts wurden bisher nicht unternommen.



Schema 47: Darstellung des Diaminotetrasilans **66** ausgehend von Tetrasiladien **45** durch Umsetzung mit Isopropylamin.

Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Probe des Reaktionsgemisches zeigt in dem für Si-H Bindungen typischen Bereich drei Signale bei $\delta = 5.91$, 5.85 und 5.82 ppm (Abb. 33, Ausschnitt **a**), was auf die Bildung von mindestens drei Diastereomeren hinweist. Durch Kristallisation aus Benzol konnte das eine Diastereomer in stark angereicherter Form abgetrennt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **b** (Abb. 33) gehört zur kristallisierten Verbindung und zeigt im Wesentlichen nur ein Signal für das Si-H-Proton bei $\delta = 5.85$ ppm. Die Mutterlauge der Kristalle wurde bis zur Trockne eingengt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **c** (Abb. 33) zeigt, dass die Produkte mit den Signalen bei $\delta = 5.91$ und 5.82 ppm angereichert wurden.

Die Konnektivität des kristallisierten Diastereomers kann aus den NMR-Daten abgeleitet werden. Das im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei 7.84 ppm aufgetretene Singulett belegt die Anwesenheit einer symmetrisch substituierten *para*-Phenylengruppe. Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale sind im Vergleich zu **45** hochfeldverschoben ($\delta = -17.48$, -50.48 ppm), ähnlich denen des Diaminotetrasilans **65**.^[79] Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum ohne ^1H -Entkopplung (Abb. 34) zeigt eine Aufspaltung des Signals bei -50.48 ppm zum Dublett.

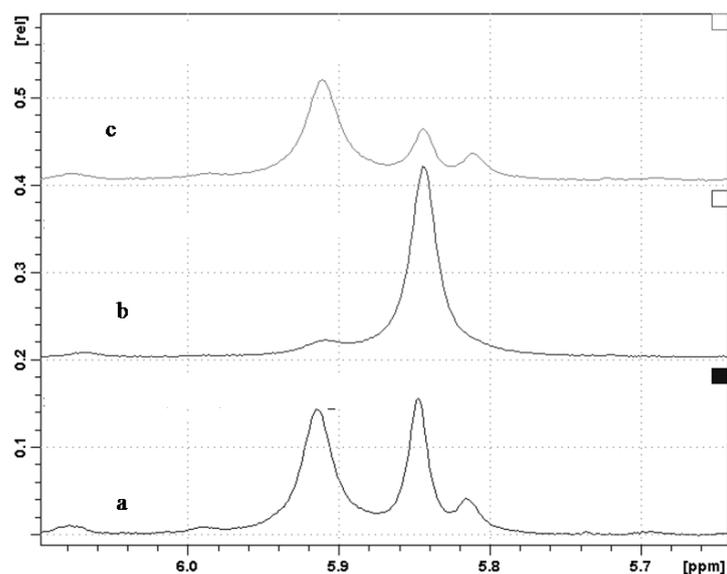


Abbildung 33: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von: **a** = Reaktionsrückstand, **b** = kristallisiertes Diastereomer, **c** = Mutterlauge.

Die Kopplungskonstante kann aufgrund der Signalbreite nur geschätzt werden ($^1J(\text{Si-H}) = \text{ca. } 160\text{-}170 \text{ Hz}$). Ein ähnlicher Wert (165 Hz) für die Kopplungskonstante $^1J(\text{Si-H})$ wurde von *Weidenbruch* für das entsprechende ^{29}Si -NMR-Signal in Verbindung **65** gefunden.^[79]

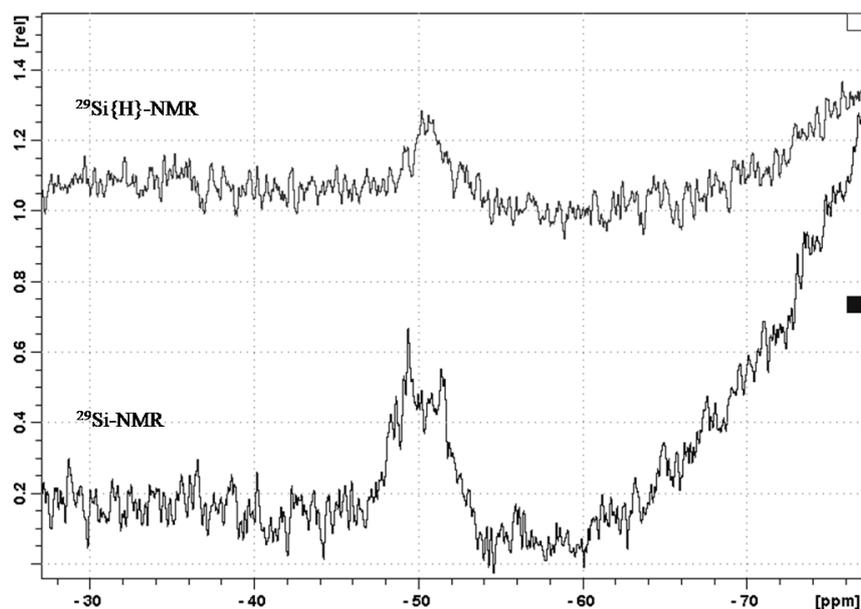


Abbildung 34: Das Si-H Signal in den ^{29}Si - und $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Durch Röntgenbeugung am Einkristall wurde für **66** eine inversionssymmetrische und daher achirale *meso*-Konfiguration ermittelt (Abb. 35).

Die Si1-Si2 Bindung (241.36(5) pm) ist 7 pm länger als eine gewöhnliche Si-Si-Einfachbindung (232-234 pm),^[37] was auf den großen sterischen Anspruch der Substituenten zurückzuführen ist. Im Fall von Disilanen R*SiX (R* = Si-^tBu₃, X = PhCl₂, I₃, Ph₃, ^tBu₃) konnte gezeigt werden, dass der Si-Si-Bindungsabstand stark von der sterischen Belastung durch die Substituenten abhängt. Die kleinste Bindungslänge wurde bei X = PhCl₂ (239.9 pm) beobachtet und die größte bei X = ^tBu₃ (268.6 pm).^[80]

Die Si1-N4 Bindung beträgt 172.07(13) pm und ist dem Wert von 173.8 pm^[81] für das literaturbekannte Trisilylamin N(SiH₃)₃ ähnlich.

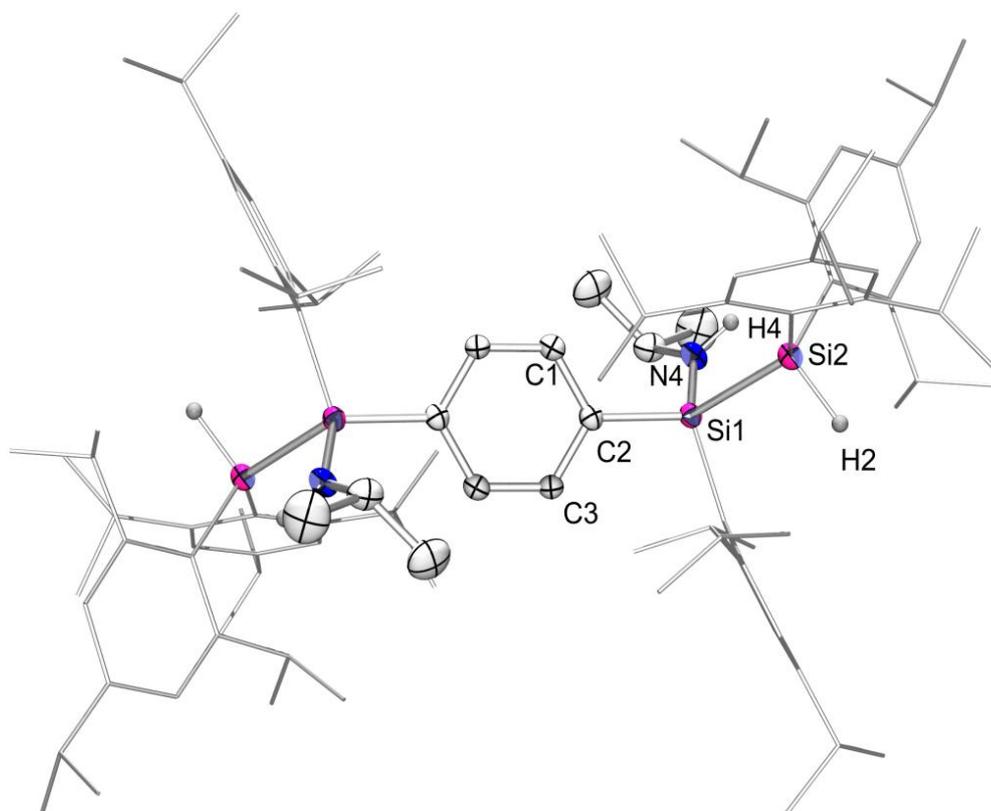
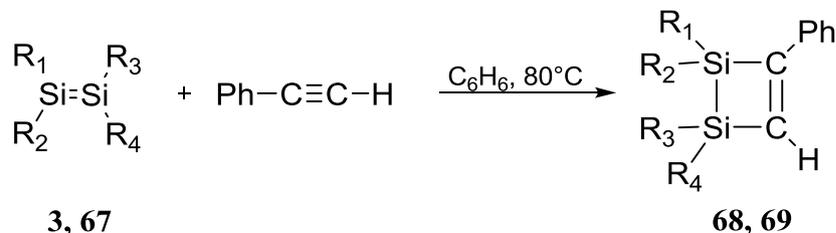


Abbildung 35: Struktur von **66** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Cokristallisiertes Benzol, Wasserstoffatome (außer H2 und H4) und thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 241.36(5), Si1-N4 172.07(13), C1-C2 140.0(2), C2-C3 140.12(18)

2.2.4 Additionsreaktionen an das Tetrasiladien 45

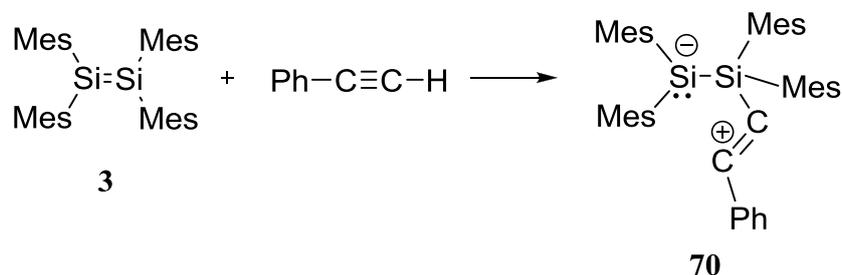
2.2.4.1 Zweifache Addition von Phenylacetylen an Tetrasiladien 45

Aus der Literatur ist bekannt, dass Tetramesityldisilen **3** und *trans*-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimesityldisilen **67** mit Phenylacetylen in Benzol bei 80°C unter Bildung von Disilacyclobutenen **68** und **69** reagieren (Schema 48).^[82]



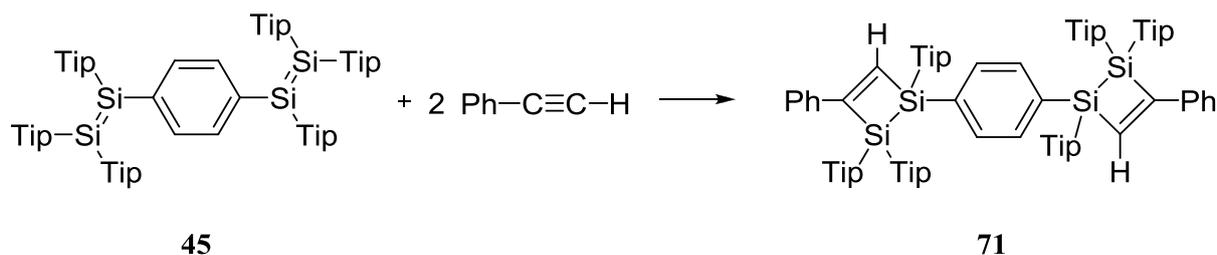
Schema 48: Darstellung von Disilacyclobutenen **68** und **69** durch Umsetzung von Disilenen **3** und **67** mit Phenylacetylen; **3, 68**, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Mes}$; **67, 69**, $R_1 = R_4 = \textit{t}\text{Bu}$, $R_2 = R_3 = \text{Mes}$.

Aufgrund der Tatsache, dass das Disilen **3** nur mit polaren Alkinen reagiert, wurde ein ionischer Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Das Alkin greift demnach das Disilen **3** nukleophil an, wobei sich die dipolare Verbindung **70** bildet (Schema 49).^[82]



Schema 49: Mechanismus der Reaktion von Disilen **3** mit Phenylacetylen.

Die Umsetzung des phenylenverbrückten Tetrasiladiens **45** mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen wurde in einem NMR-Rohr bei RT durchgeführt (Schema 50). Die Zugabe von Phenylacetylen führte zu einer raschen Farbänderung der Reaktionslösung von rot nach gelb. Die im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei $\delta = -11.4$ und -11.7 ppm beobachteten Signale zeigen die Bildung einer neuen Verbindung an, die Si-Si-Einfachbindungen enthält. Das Produkt **71** wurde in Form farbloser Kristalle aus Hexan isoliert.



Schema 50: Darstellung des phenylenverbrückten Tetrasiladicyclobuten **71** ausgehend von Tetrasiladien **45** durch Umsetzung mit Phenylacetylen.

Die formale [2+2]-Cycloaddition von Phenylacetylen an das Tetrasiladien **45** verläuft regioselektiv; das einzige nachweisbare Produkt ist Verbindung **71** (Schema 50).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Protonen, die an die endocyclischen Kohlenstoffatome der Disilacyclobutenringe gebunden sind, bei $\delta = 7.44$ ppm zu finden. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppe zeigen breite Signale bei $\delta = 7.21$, 7.20 und 7.19 ppm. Die Protonen der verbrückenden Phenylengruppe werden bei $\delta = 6.64$ ppm als Singulett beobachtet.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die Signale der endocyclischen Kohlenstoffatome der Disilacyclobutenringe bei $\delta = 172.82$ ppm ($=\text{CH}$) und bei $\delta = 156.67$ ppm ($=\text{CPh}$) stark entschirmt.

Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale sind im Vergleich zu **45** hochfeldverschoben. Ihre Zuordnung erfolgt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationsspektrums (Abb. 36): das Signal bei -11.7 ppm zeigt eine Kreuzkopplung sowohl mit den Protonen des endocyclischen Kohlenstoffatoms, als auch mit dem Signal der Protonen der verbrückenden Phenylengruppe.

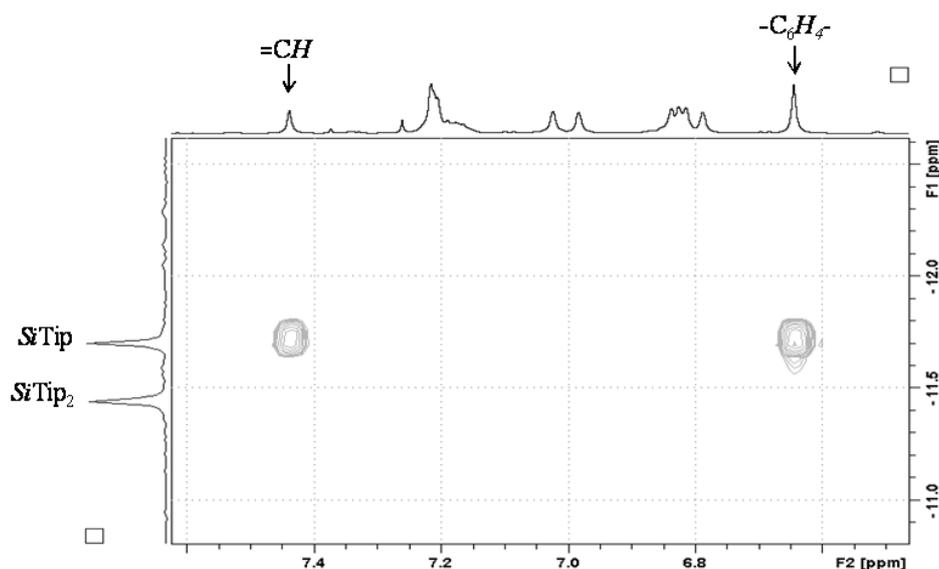


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **71**.

Die aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete Struktur wurde durch Röntgenbeugung an einem Einkristall von **71** bestätigt (Abb. 37).

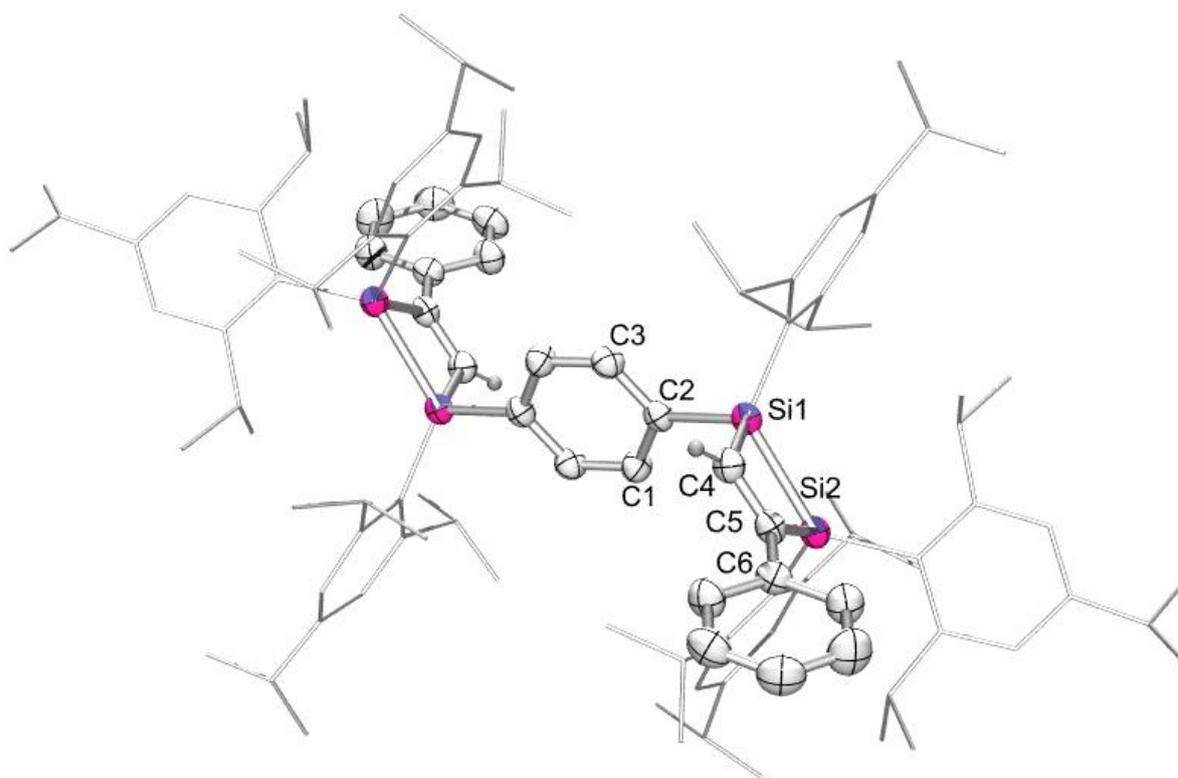


Abbildung 37: Struktur von **71** im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Cokristallisiertes Hexan, Wasserstoffatome (außer H4 und H4') und thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-Si2 242.67(9), Si1-C4 186.9(2), Si2-C5 191.0(2), C4-C5 132.8(3), C5-C6 148.8(3).

Das Molekül zeigt ein Inversionszentrum in der Mitte des verbrückenden Phenylenrings. Die Si1-Si2-Bindungslänge beträgt 242.67(9) pm und ist vergleichbar mit der Si-Si-Bindungslänge in Verbindung **66** (241.36(5) pm). Die Si-Si-Bindungslängen in den literaturbekannten Disilacyclobutenen **72**^[83] und **73**^[84] betragen 239.9 pm und 241.1 pm (Abb. 38). Die C=C-Ringbindung ist mit 132.8(3) pm vergleichbar mit einer gewöhnlichen C=C-Bindung (133 pm). Den unterschiedlichen Kovalenzradien von Silicium und Kohlenstoff Rechnung tragend sind die planaren Disilacyclobutenringe stark verzerrt: die endocyclischen Winkel an Si-Atome sind relativ spitz und betragen 72.7° (Si1) und 73.3° (Si2), während die entsprechenden Winkel der C-Atome mit 109.1° (C4) und 104.6° beide größer als 90° sind.

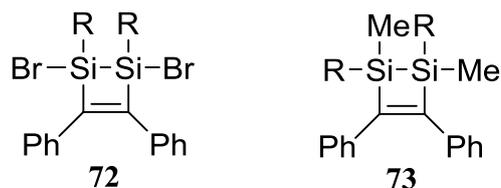
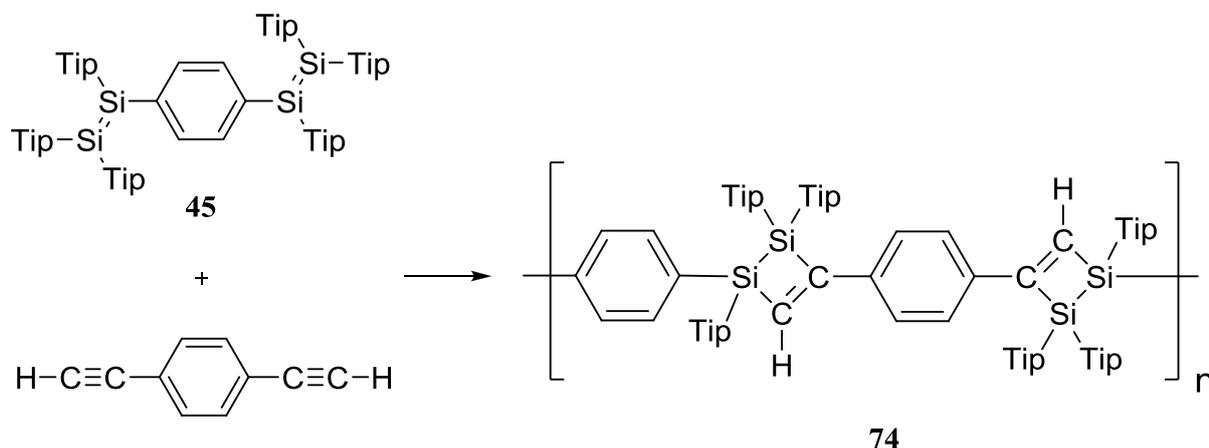


Abbildung 38: Disilacyclobutenen **72** und **73** ($\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$).

2.2.4.2 Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol

Die Regioselektivität der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Phenylacetylen ließ vermuten, dass die Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol das Polymer **74** (Schema 51) liefern könnte. Beim Zutropfen einer roten Tetrasiladienlösung in Benzol zu einer siedenden farblosen 1,4-Diethynylbenzollösung in Benzol, änderte sich die Farbe der ursprünglich roten Lösung nach Gelb.



Schema 51: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigt ein breites Signal bei -12.5 ppm (Abb. 39). Eine massenspektrometrische Analyse des Reaktionsrückstandes mittels MALDI-TOF zeigt die Entstehung oligomerer Produkte an ($n = 2, 3, 4$) (Abb. 40). Da es sich jedoch als problematisch erwies, eine geeignete Matrix zu identifizieren, ist dieses Ergebnis nur als die untere Grenze der Zahl an Wiederholungseinheiten des entstandenen Oligo- oder Polymers zu bewerten. Hier gälte es, weitere Untersuchungen sowohl analytischer (dynamische Lichtstreuung, Gelpermeationschromatographie, etc.), als auch präparativer Art (Variation der Reaktionsbedingungen) anzustellen. Hierbei ist insbesondere das akribische Einhalten der Stöchiometrie sowie eine hohe Reinheit der Edukte von zentraler Bedeutung, da der Polymerisationsgrad bei stufenweiser Polymerisation stark von diesen beiden Faktoren beeinflusst wird.

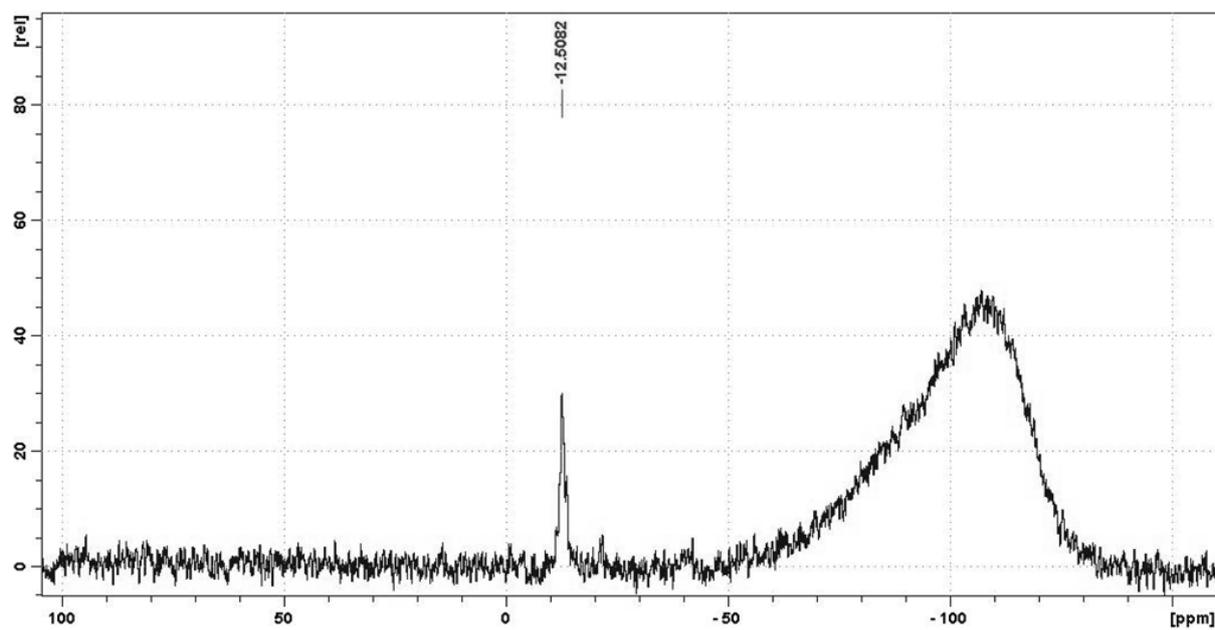


Abbildung 39: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes nach der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol.

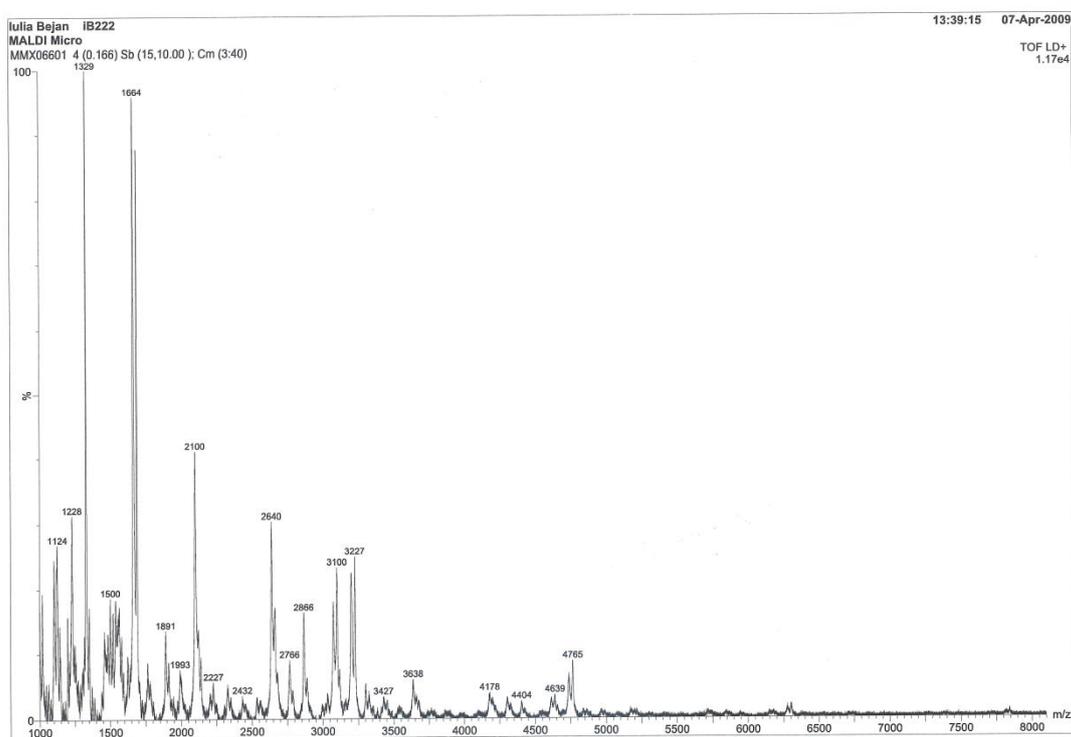
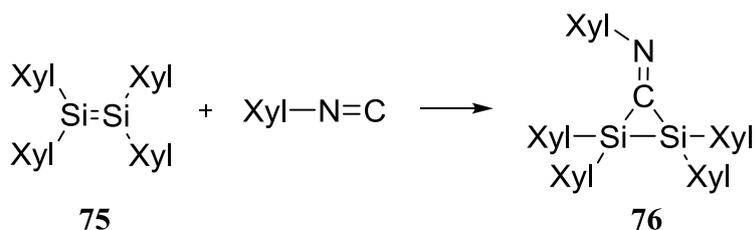


Abbildung 40: MALDI-TOF-Spektrum des Reaktionsrückstandes nach der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol.

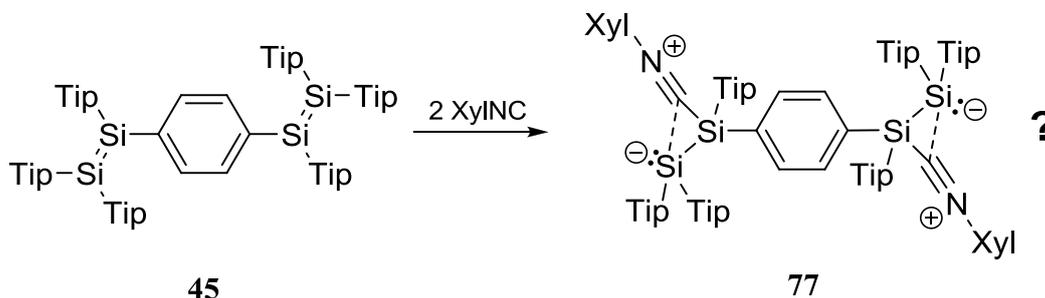
2.2.4.3 *Umsetzung des Tetrasiladiens 45 mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid*

Als ein weiterer möglicher Co-polymerisations-Partner wurden Isonitrile erwogen. Die Reaktion eines Disilens mit einem Isonitril wurde bereits 1987 beschrieben.^[85] Bei der Umsetzung von 2,6-Dimethylphenylisocyanid mit Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilen **75** entsteht Disilacyclopropanimin **76** (Schema 52). Die Reaktion erfolgt als eine [2+1]-Addition des Carben-ähnlichen Kohlenstoffs des Isonitrils an die Si=Si-Bindung.



Schema 52: Umsetzung von Tetra(2,6-dimethylphenyl)disilen **75** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid.

Daher sollte das Tetrasiladien **45** mit einem Isonitril umgesetzt werden, um vor einer eventuellen Verwendung von Bis(isonitrilen) zu testen, ob diese Ergebnisse überhaupt auf konjugierte Verbindungen mit zwei Si=Si-Doppelbindungen übertragbar sind.



Schema 53: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit zwei Äquivalenten 2,6-Dimethylphenylisocyanid und mögliches Additionsprodukt.

Die bei RT in C₆D₆ durchgeführte Umsetzung des Tetrasiladiens **45** mit zwei Äquivalenten 2,6-Dimethylphenylisocyanid führt zu einer intensiv rot gefärbten Lösung. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wurden drei Signale bei 4.0, 3.5 und -76.6 ppm, im Verhältniss von 1:1:2 gefunden (Abbildung 41). Das (ebenfalls rote) Disilacyclopropanimin **76** zeigt im ²⁹Si-NMR-Spektrum demgegenüber nur ein einziges Signal bei 37.2 ppm.^[85]

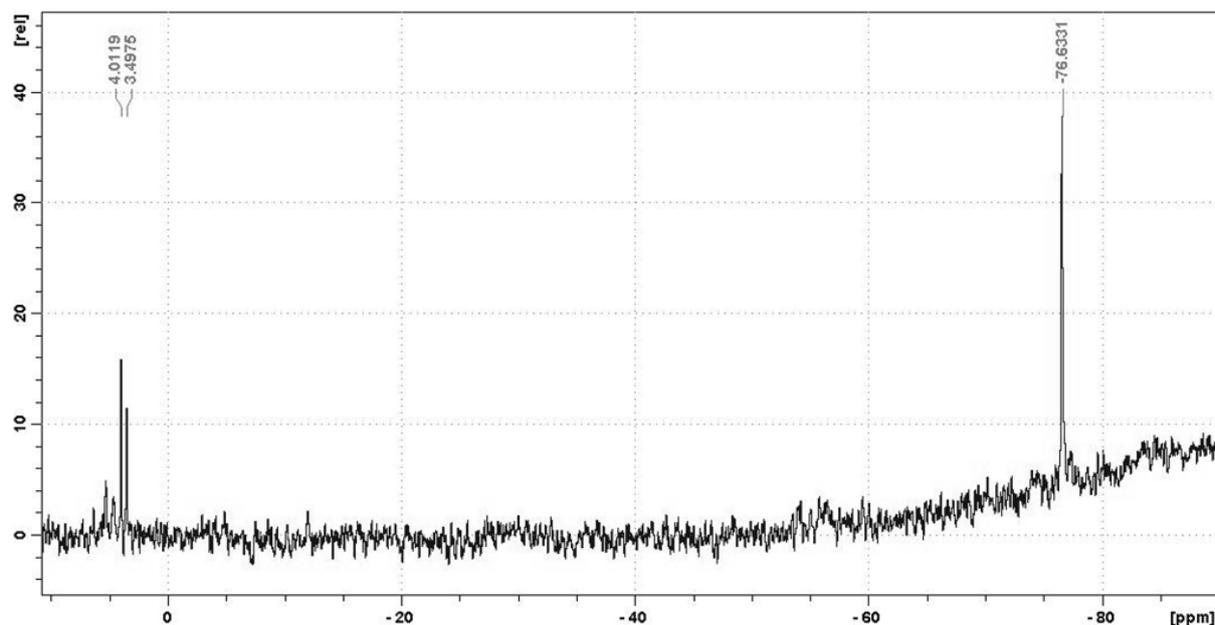


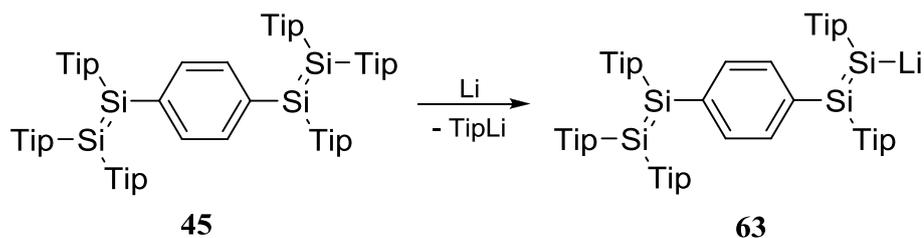
Abbildung 41: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid.

Die Ähnlichkeit der Signale bei ca. 4 ppm gibt Anlass zur Spekulation, dass bei der Reaktion ein Diastereomergemisch gebildet worden sein könnte und so das Signal bei -76.6 ppm tatsächlich einer Überlagerung zweier zufällig identischer Signale entsprechen würde. Auf Basis der stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen könnte dem Produkt die Konstitution **77** (Schema 53) zukommen. In der Tat zeigt **76** im Festkörper eine leicht unsymmetrische Struktur, in der eine der endocyclischen Si-C-Bindungen (194.6 pm) signifikant länger als die andere (190.1 pm) ist. Im Vergleich zu **76** ist der sterische Anspruch der Substituenten in **77** erheblich größer und zudem ungleich verteilt. Plausiblerweise würde so der Ringschluss zum Dreiring faktisch unterbunden und die zwitterionische Struktur **77** mit drastisch stärker unterschiedlichen endocyclischen Si-C-Bindungen bevorzugt.

Da Versuche zur Trennung des vermuteten Diastereomergemisches durch Kristallisation erfolglos blieben, wurde auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung verzichtet, obwohl der Reaktivität von unsymmetrisch substituierten Disilenen gegenüber Isonitrilen gewiß ein erhebliches Potential für zukünftige Untersuchungen innewohnt.

2.2.5 Fazit des Kapitels 2.2

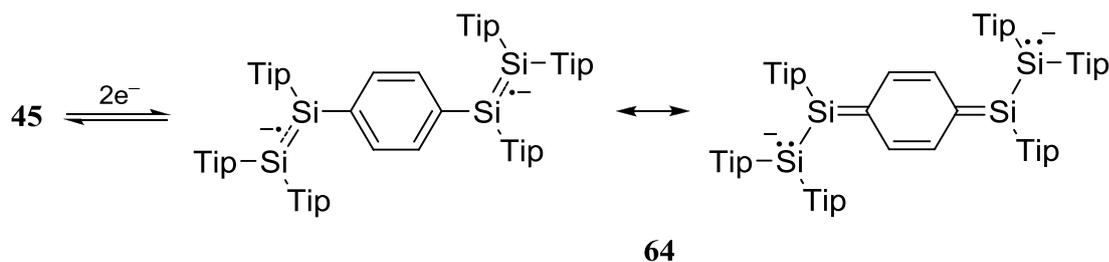
Ausgehend von Tetrasiladien **45** wurde durch Umsetzen mit Lithiumpulver die reduktive Abspaltung einer Tip-Gruppe versucht und somit die Herstellung eines terminal funktionalen Systems mit zwei konjugierten Si-Si-Doppelbindungen **63** (Schema 54).



Schema 54: Gewünschtes Reaktionsprodukt der Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit Lithiumpulver.

Die Reaktion von Tetrasilabutadien **45** mit Lithiumpulver führte aber zur Bildung oligomerer oder radikalischer Produkte, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

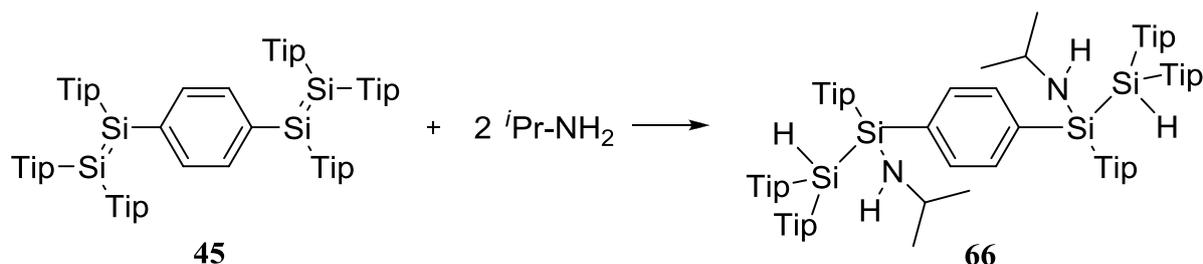
Da das Cyclovoltammogramm von **45** zwei (quasi-)reversible Reduktionswellen aufweist, wurde Tetrasilabutadien **45** mit zwei Äquivalenten Li-Naphtalenid umgesetzt, wobei sich möglicherweise die Verbindung **64** (Schema 55) gebildet haben könnte. Die Charakterisierung des Reaktionsprodukts und damit der Nachweis der vorgeschlagenen Struktur steht allerdings aus.



Schema 55: Vermutetes Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **45** mit 2 Äquivalenten Li-Naphthalenid.

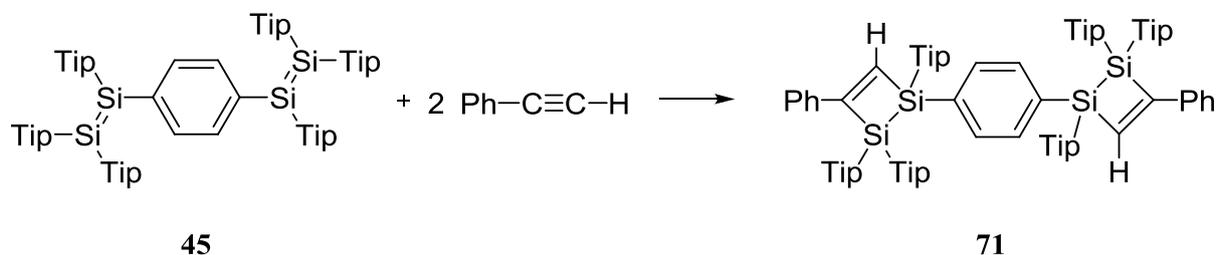
Die Reaktivität von **45** gegenüber Ammoniak und Aminen wurde untersucht, wobei die Umsetzung mit NH_3 vermutlich zur Bildung oligomerer Produkte führte, die sich allerdings einer genaueren Analyse entzogen. Die Verwendung von relativ sperrigeren sekundären Aminen, um diese Oligomerisierung zu verhindern, verlangsamt die Reaktionen zu sehr, um einen praktikablen Umsatz zu erzielen. Sterisch weniger anspruchsvoll substituierte primäre Amine reagieren rasch mit **45**, allerdings wenig selektiv.

Einzig aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von Isopropylamin mit **45** konnte eines der Diastereomeren (**66**) (Schema 56) aus Benzol kristallisiert werden. Für dieses Diastereomer konnte eine Struktur im Festkörper erhalten werden.



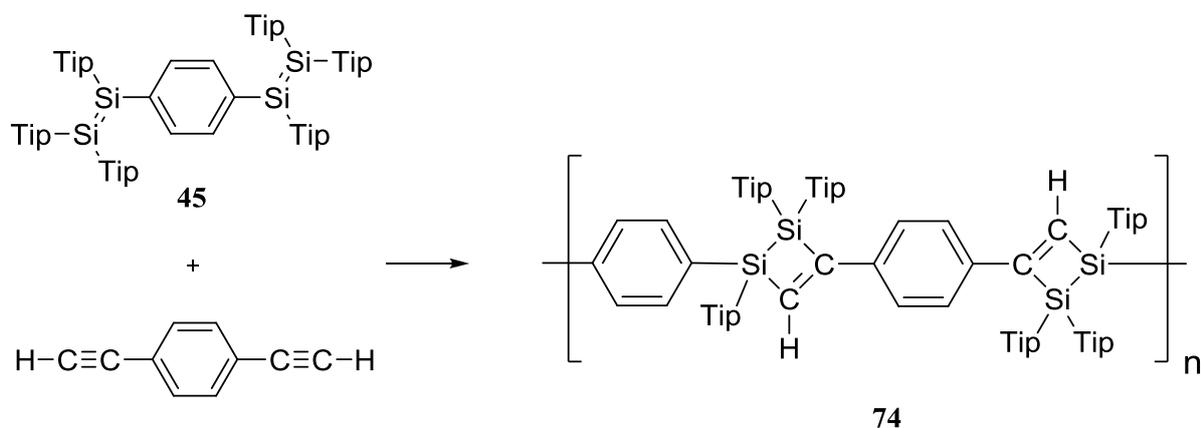
Schema 56: Darstellung des Diaminotetrasilans **66** ausgehend von Tetrasiladien **45** durch Umsetzung mit Isopropylamin.

Die Reaktion von Tetrasiladien **45** mit Phenylacetylen führte zum [2+2] Cycloadditionsprodukt **71** (Schema 57), das in Form von farblosen Kristallen aus Hexan isoliert wurde.



Schema 57: Darstellung des phenylenverbrückten Tetrasiladicyclobuten **71** ausgehend von Tetrasiladien **45** durch Umsetzung mit Phenylacetylen.

Die Bildung von **71** ließ die Umsetzung von **45** mit 1,4-Diethynylbenzol vielversprechend erscheinen, wobei die polymere Verbindung **74** (Schema 58) angestrebt wurde. Anhand einer MALDI-TOF-Analyse (Abb. 40) eines demgemäß erhaltenen Reaktionsgemisches wurde die Entstehung oligomerer Produkte ($n = 3, 4$) festgestellt.



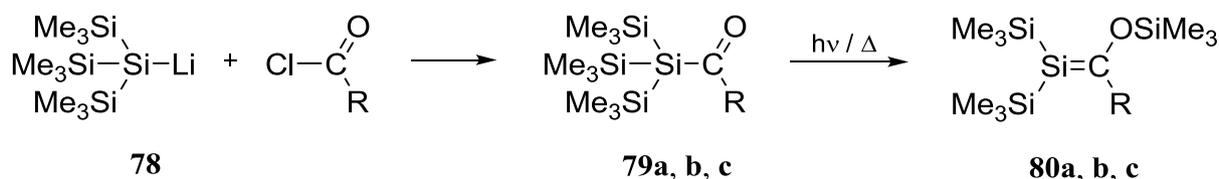
Schema 58: Umsetzung von Tetrasiladien **45** mit 1,4-Diethynylbenzol.

Als ein weiterer möglicher Copolymerisations-Partner wurden Isonitrile erwogen. Die Umsetzung von **45** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid führt in einer spektroskopisch

einheitlichen, allerdings kaum stereoselektiven Reaktion vermutlich zu einem Diastereomergemisch der primären zwitterionischen Isonitriladdukte, das weder getrennt noch weitergehend charakterisiert werden konnte.

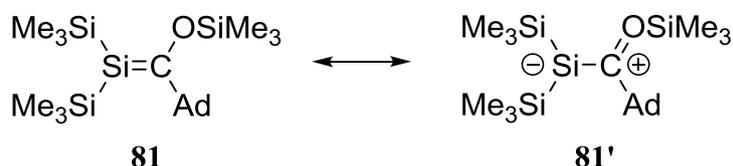
2.3 Reaktivität des Disilenids gegenüber Carbonsäurechloriden

Die ersten quasi-stabilen Silene mit donorhaltigen Substituenten wurden von *Brook et al.* im Jahre 1979 hergestellt.^[86] Die thermische oder photochemische Umlagerung der Acylsilane **79** führt zu den Silenen **80** (Schema 59). Die Acylsilane **79** können ihrerseits leicht aus den entsprechenden Säurechloriden und dem Silylanion **78** dargestellt werden.^[86]



Schema 59: Darstellung der ersten quasi-stabilen Silene **80a, b, c** ausgehend von den Acylsilanen **79a, b, c**.
a: R=Me, **b:** R=^tBu, **c:** R=Ph.

Die kinetische Stabilität von Silenen des Typs **80** hängt sehr stark von der Natur der Substituenten R ab. Die Silene **80a-c** sind kurzlebig und dimerisieren mehr oder weniger schnell in Abwesenheit eines Abfangreagenzes.^[86] Erst 1981 wurde in derselben Forschungsgruppe unter Ausnutzung der extrem sperrigen 1-Adamantylgruppe das Silen **81** (Schema 60) isoliert und vollständig charakterisiert.^[87]



Schema 60: Das erste stabile Silen **81**.

Die unerwartet lange Si=C-Bindung (176.4 pm) führte zu einer intensiven Diskussion über die Natur der Si-C-Bindung in **81**, die erst durch theoretische Rechnungen durch *Apeloig* und *Karni* verständlich wurde.^[88] Die Länge der Si=C-Bindung ist auf ihre „inverse Polarität“ zurückzuführen. Die π -donierende Siloxygruppe in **81** stabilisiert die positive Partialladung am Kohlenstoffatom der Si=C-Bindung und kehrt auf diese Weise die aufgrund der Elektronegativitäten von Silicium und Kohlenstoff zu erwartende Polarität der Bindung teilweise um. Gleichzeitig wird aber das Gewicht der Grenzstruktur **81'** (Schema 60) erhöht und damit der Doppelbindungscharakter erniedrigt.

Wenig später berichteten *Wiberg et al.* über Silen **82** (Abb. 42), das frei von π -Donorsubstituenten ist und folglich auch wie erwartet eine kürzere Si=C-Bindung aufweist.^[89]

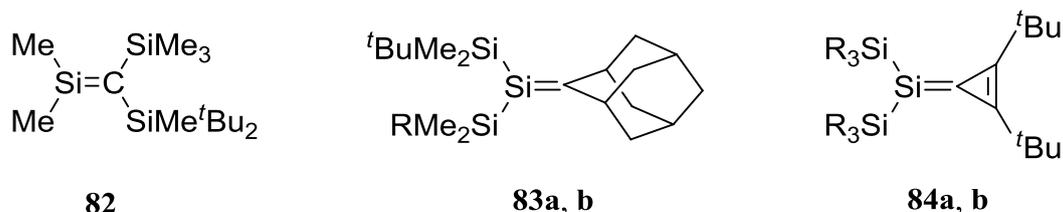
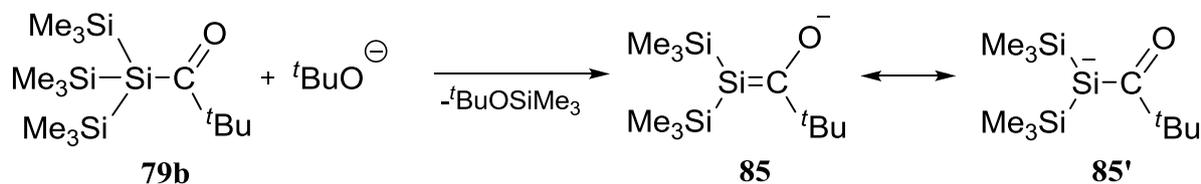


Abbildung 42: Die donorfreien Silene **6**, **7a** R=Me, **7b** R= ${}^t\text{Bu}$, **8a** $\text{SiR}_3=\text{SiMe}_3$, **8b** $\text{SiR}_3=\text{SiMe}_2{}^t\text{Bu}$.

Andere isolierbare, donorfreie Silene wurden von *Apeloig et al.* (**83a** und **83b**, Abb. 42)^[90] und *Kira et al.* (**84a** und **84b**, Abb. 42)^[91] durch eine *Sila-Peterson* Reaktion hergestellt, bei der ein sperrig substituiertes Cyclopropenon mit geeigneten Silylanionen umgesetzt wurde.

Der Extremfall einer invers polarisierten Si-C-„Doppel“-Bindung wurde mit dem Silenolat **85** von *Ottosson et al.* durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)acylsilan **79b** mit *tert*-Butanolat unter Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe realisiert (Schema 61).^[92]



Schema 61: Darstellung des Silenolats **85**.

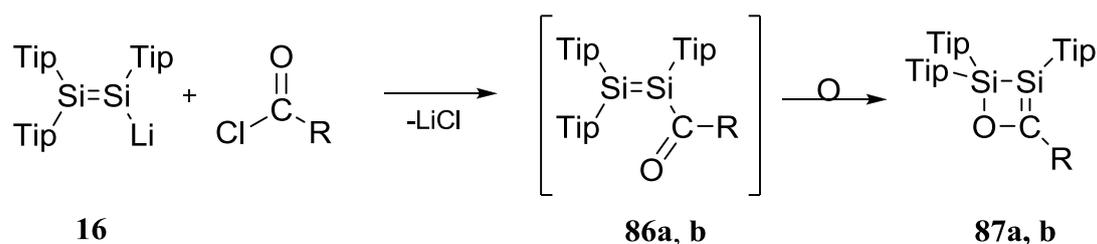
Die Si-C-Bindung von **85** (192.6 pm) ist sogar länger als eine gewöhnliche Si-C-Einfachbindung (187 pm).^[92] Des weiteren erweist sich die C-O-Bindungslänge (124.5 pm) als nur wenig länger als die übliche C=O-Doppelbindung (120 pm).^[92] Die Winkelsumme am Si-Atom ($\Sigma \text{Si} = 317.8^\circ$) belegt zudem dessen starke Pyramidalisierung.^[92] Insgesamt beschreibt daher die Resonanzstruktur **85'** (Schema 61) die elektronische Struktur des Silenolats am besten.^[92]

Diese Beobachtungen zusammen mit theoretische Studien an neutralen Silenen, die Substituenten mit stärkerer π -Donorfähigkeit als die der Siloxygruppe in **81** enthielten, veranlassten *Ottosson* zur Schlussfolgerung, dass eine abnehmende Si=C-Bindungsordnung mit zunehmender Pyramidalisierung des Siliciums einhergeht.^[92,93] Die experimentelle Realisierung eines neutralen Silens mit pyramidalisierten Si-Atom stand allerdings noch aus. Angesichts einer Reihe erfolgreicher Anwendungen von Disilenid **16** als ungesättigtes, nukleophiles Reagenz und der exponierten Rolle, die Acylsilane des Typs **79** in der Chemie stabiler Silene spielen, sollte die Synthese von Acyldisilenen mittels der Reaktion von **16** mit unterschiedlichen Säurechloriden untersucht werden.

2.3.1 Donorhaltige cyclische Silene

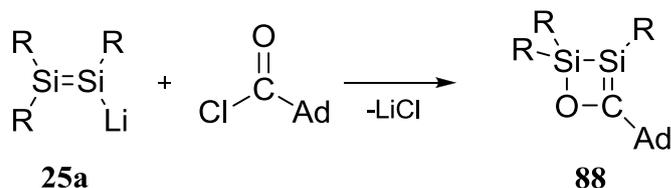
2.3.1.1 Darstellung der neutralen cyclischen Silene **87a,b** mit pyramidalisiertem Si-Atom

Bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit einem Überschuss an Pivaloylchlorid in Toluol bei -80°C entsteht das viergliedrige cyclische Silen **87a** in NMR-spektroskopisch quantitativer Ausbeute (Schema 62).^[32] Das Produkt **87a** wurde in Form eines mikrokristallinen gelben Feststoffs in 95% Ausbeute isoliert. Da alle Versuche, **87a** in Form von Einkristallen zu erhalten, erfolglos blieben, wurde Disilenid **16** mit 1.05 Äquivalenten 1-Adamantoylchlorid in Toluol umgesetzt, da Adamantanderivate in der Regel gute Kristallisationseigenschaften aufweisen. Tatsächlich liefert die Reaktion das viergliedrige cyclische Silen **87b**, das in Form von gelben Kristallen in 74% Ausbeute aus Toluol isoliert werden konnte.^[32] Die erwarteten und wahrscheinlich intermediär auftretenden Acyldisilenen **86a** und **86b** konnten selbst bei 193 K NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Diese Unbeständigkeit steht in Kontrast zu den entsprechenden Kohlenstoffanaloga, den α,β -ungesättigten Ketonen.



Schema 62: Synthese der cyclischen Silene **87a, b**; **a**: R=*t*Bu, **b**: R=Ad.

Gleichzeitig wurde im Arbeitskreis von *Sekiguchi* bei der Umsetzung des Disilenids **25a** mit 1-Adamantoylchlorid die zu **87a** und **87b** analoge cyclische Verbindung **88** synthetisiert (Schema 63).^[32]



Schema 63: Darstellung von Silen **88** ausgehend von Disilenid **25a**, R=SiMe^tBu₂.

Die ²⁹Si-NMR-Signale weisen jeweils sehr ähnliche chemische Verschiebungen für die tri- und tetrakoordinierten Si-Kerne von **87a** und **87b** auf (**87a**: $\delta = 22.6, 17.5$ ppm; **87b**: $\delta = 21.9, 18.8$ ppm). Ihre Zuordnung erfolgt mit Hilfe der 2D-Si-H Korrelationsspektren (Abb. 43, 44): die Signale bei 22.6 ppm (**87a**) und 18.8 ppm (**87b**) zeigen jeweils eine Kreuzkopplung mit den Signalen der aromatischen Protonen zweier Tip-Gruppen und werden daher den

Tip₂Si-Atomen zugeordnet. Die Signale bei 17.5 ppm (**87a**) und 21.9 ppm (**87b**) koppeln mit den Signalen der aromatischen Protonen einer Tip-Gruppe und werden somit den endocyclischen C=Si-Atomen zugeordnet. Überraschenderweise ist bei **87a** das Signal bei höherem Feld ($\delta = 17.5$ ppm) dem Si-Atom der Doppelbindung zuzuordnen. Verglichen mit dem entsprechenden Signal der analogen, offenkettigen Verbindung **81** ($\delta = 41.4$ ppm)^[94] ist das Si-Atom deutlich abgeschirmt.

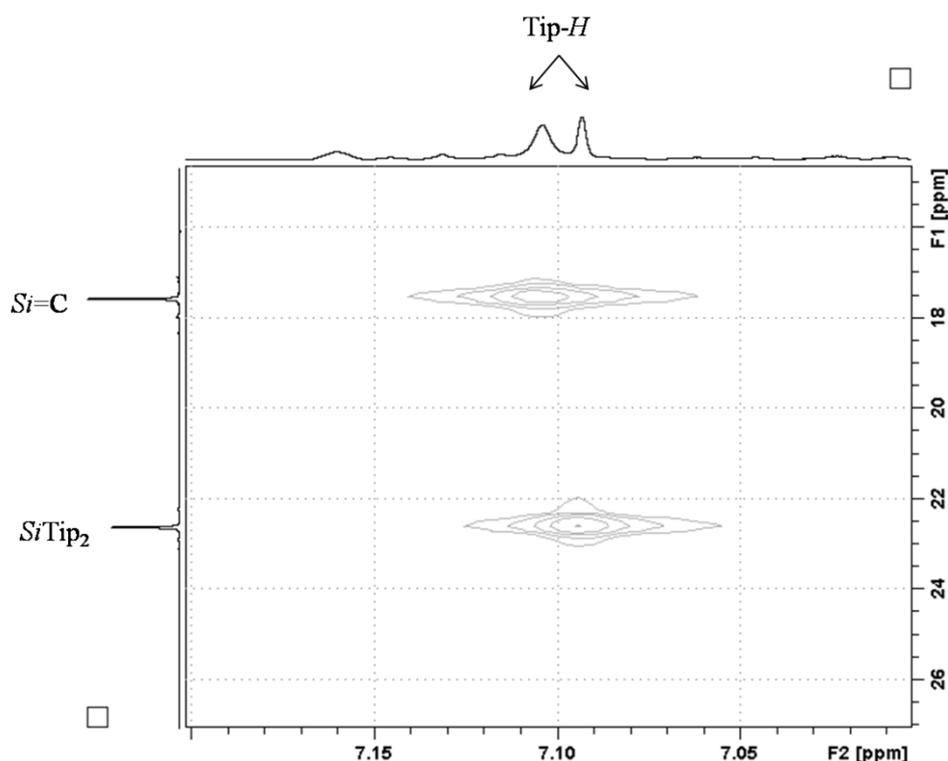


Abbildung 43: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **87a**.

Die ²⁹Si-NMR-Daten von **87a** und **87b** unterscheiden sich deutlich von denen der Verbindung **88**, die im ²⁹Si-NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei 56.7 ppm für den tetra- und 34.4 ppm für den trikoordinierten Si-Kern aufweist.^[32] Die Tendenz, die schon für **87a** beobachtet wurde, dass das Signal bei höherem Feld dem Si-Kern der Doppelbindung zuzuordnen ist, ist in **88** noch stärker ausgeprägt.^[32]

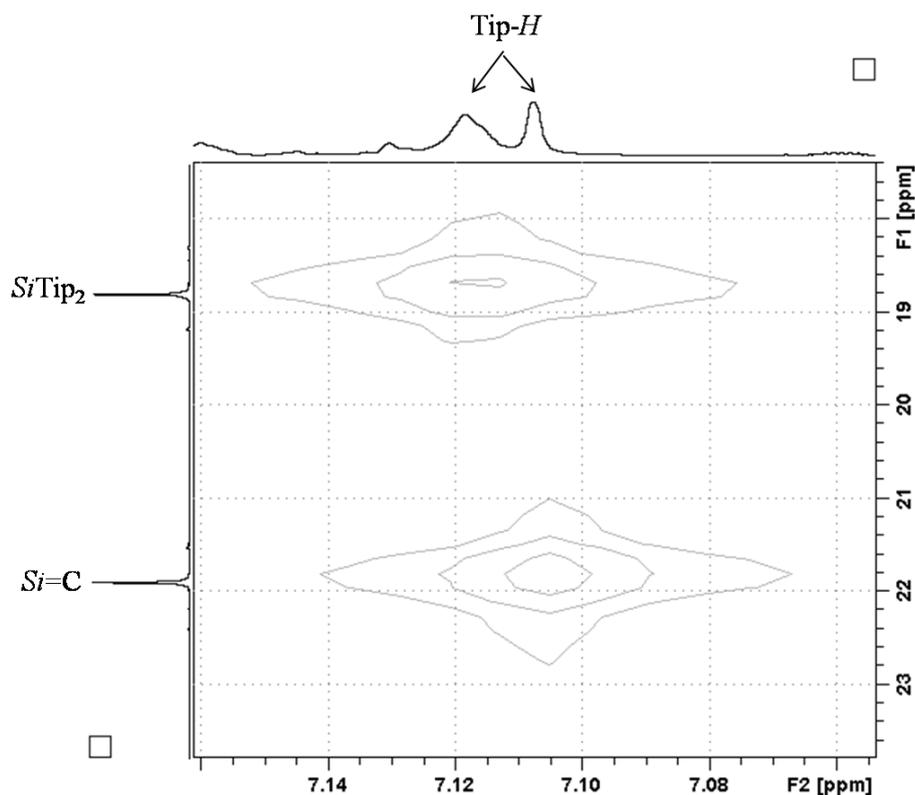
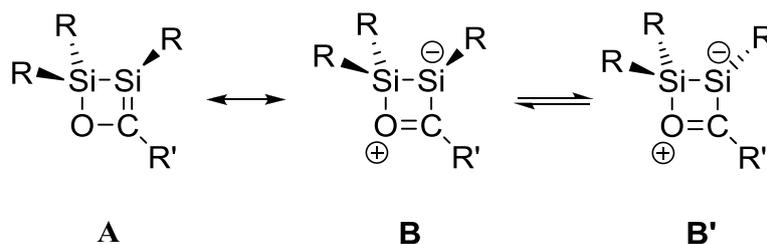


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **87b**.

Die Resonanzen der Ring-C-Atome (**87a**: $\delta = 213.4$ ppm, **87b**: $\delta = 214.6$ ppm) sind mit jener von **81**^[94] ($\delta = 214.2$ ppm) praktisch identisch. Die Si-C-Kopplung der Doppelbindung in **87b** beträgt 67.3 Hz und ist deutlich kleiner als in **81**^[94] ($^1J(\text{C},\text{Si}) = 84.4$ Hz). Die Befunde sind wohl auf den höheren p-Charakter der endocyclischen Bindungen, bedingt durch das Vorliegen eines Vierring mit Innenwinkeln nahe 90° , zurückzuführen. Folgerichtig sollten die verbleibenden Orbitale am Silicium höheren s-Charakter bekommen und so die Pyramidalisierung am Silicium-Atom der Si=C-Bindung und damit die „inverse Polarität“ der cyclischen Silene **87a,b** und **88** im Vergleich zum offenkettigen Derivat **81** verstärken. Wie bereits erwähnt hatte *Ottosson*^[92,93] darauf hingewiesen, dass starke „inverse Polarität“ sich in einer deutlichen Pyramidalisierung des Si-Zentrums ausdrückt, wie es für **87** durch die Resonanzstruktur **B** dargestellt ist (Schema 64).



Schema 64: Ringinversion cyclischer Silene **87a, b** ($\text{R} = \text{Tip}$, $\text{R}' = \text{'Bu, Ad}$).

Aufgrund der cyclischen Struktur von **87a,b** sollten die *ipso*-C-Atome des tetrakoordinierten Si-Atoms durch die Pyramidalisierung diastereotopen Charakter erhalten. Tatsächlich findet man für diese Atome im Fall von **87a** bei 193 K zwei Signale ($\Delta\nu = 94$ Hz), die bei $T_c = (218 \pm 5)$ K koaleszieren (Abb. 45). Die Barriere für den entsprechenden Prozess wurde mit der Eyring-Gleichung auf $\Delta G^\ddagger = (10.3 \pm 0.2)$ kcal mol⁻¹ geschätzt. Obwohl die Rotation der Tip-Gruppe in **87a** vermutlich gehindert sein dürfte, ist das „Einfrieren“ der Ringinversion eine notwendige Bedingung für die Nichtäquivalenz der *ipso*-C-Atome. Daher ist der hier bestimmte Wert eben diesem Prozess zuzuordnen.

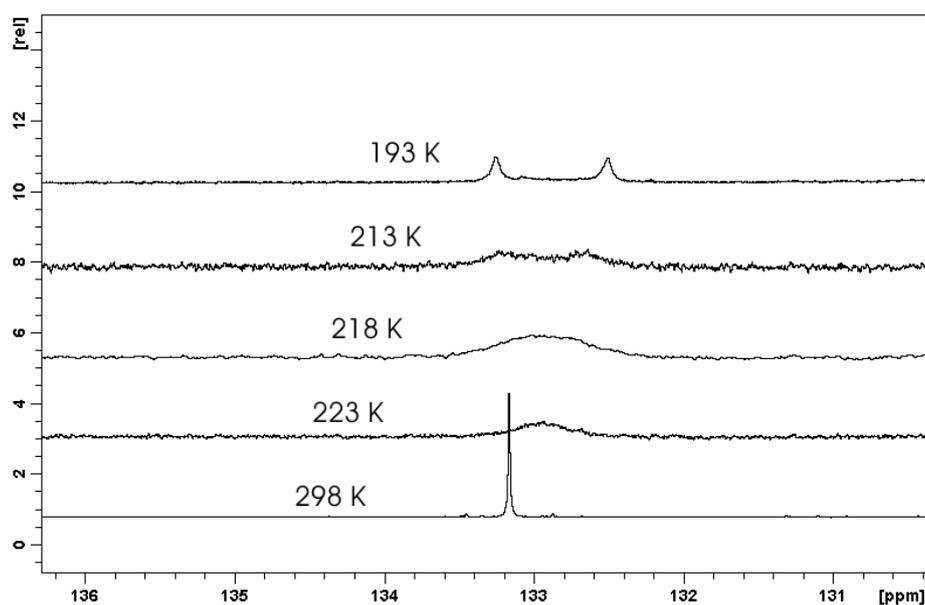


Abbildung 45: Ausschnitt aus den ¹³C-NMR-Spektren von **87a** bei verschiedenen Temperaturen.

Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **87b** (Abb. 46) bestätigt die aus den NMR-spektroskopischen Daten ermittelte Struktur.

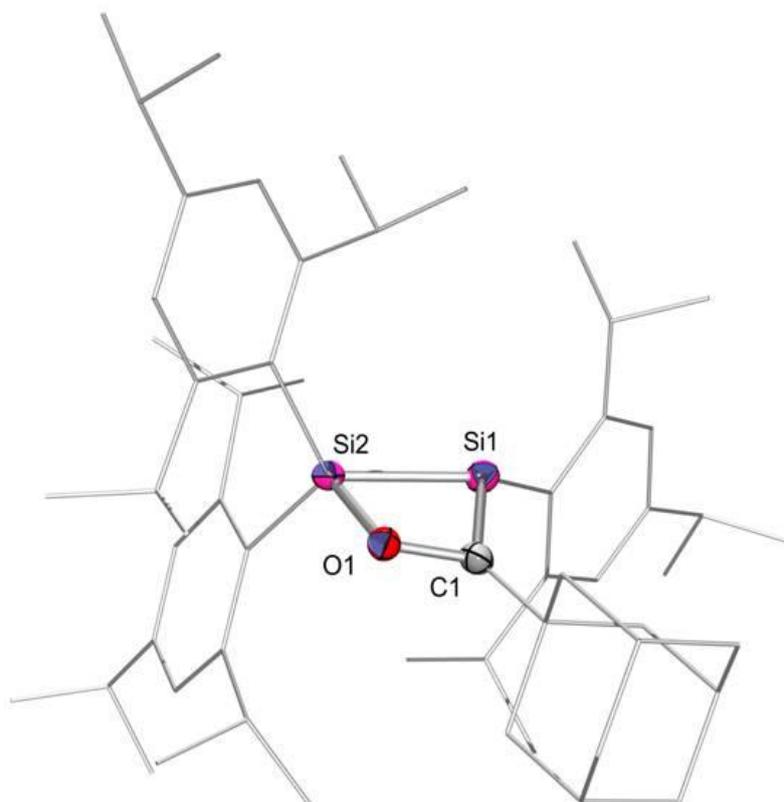


Abbildung 46: Struktur von **87b** in Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Si1-C1 177.5(3), Si1-Si2 231.0(1), Si2-O1 171.3(2), C1-O1 141.6(3), Si1-C16 188.3(3), Si2-C31 190.3(3), Si2-C46 190.4(3); C1-Si1-Si2 71.88(9), O1-Si2-Si1 77.86(6), C1-O1-Si2 101.87(14), O1-C1-Si1 106.72(16).

Das deutlich pyramidalisierte Si1-Atom ist das wichtigste Merkmal der Molekülstruktur von **87b**. Während das Silen **81** eine perfekt planare Si=C-Bindung zeigt, findet man in **87b** eine Winkelsumme von 342.2° um das Si1-Atom (Abb. 46). Trotz des pyramidalen Si-Atoms in **87b** ähnelt der Si-C-Abstand von 177.5(3) pm dem entsprechenden Abstand in Verbindung **81** (176.4 pm)^[87]. Das endocyclische Kohlenstoffatom C1 zeigt eine beinahe ungestörte sp^2 -Koordinationsumgebung: die Winkelsumme um das C1-Atom beträgt 358.6° . Der C-O-Abstand von 141.6(3) pm ist etwas größer als in **81** (140.0 pm). In *Ottossons* Silenolat **85** geht die starke Pyramidalisierung mit einer deutlichen Verlängerung der Si=C-Bindung zu 192.6(3) pm und einer Verkürzung der C-O-Bindung zu 124.5 pm einher.^[92]

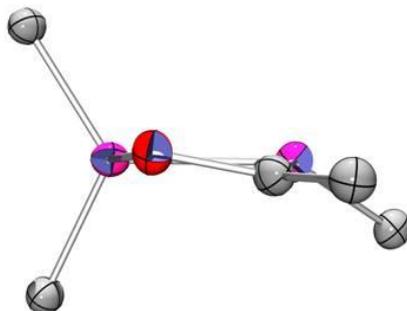


Abbildung 47: Seitenansicht von **87b**.

Um auszuschließen, dass die Pyramidalisierung in den Silenen **87** auf die Substituenten zurückzuführen ist, wurden die H- bzw. Me-substituierten Modelle (**87c**: $R = R' = H$, **87d**: $R = R' = Me$) (Abb. 48) mit *ab initio*- und DFT-Methoden untersucht (Tab. 3).

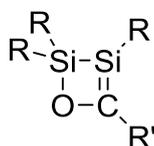


Abbildung 48: Die Modellverbindungen **87c**: $R = R' = H$; **87d**: $R = R' = Me$; **87e**: $R = Ph$, $R' = tBu$.

Das MP2/6-31 g(d,p)-Niveau reproduziert die experimentelle Geometrie nicht schlecht, trotz der Einfachheit der Modelle. Das B3LYP-Funktional überschätzt dem gegenüber nicht nur die Bindungslängen (ein bekanntes Problem), sondern auch die Pyramidalisierung der Si-Atome. Allerdings haben die strukturellen Unterschiede der Modelle nur einen geringen Einfluss auf die berechneten NMR-Verschiebungen, wie ein Vergleich der *ab initio*- mit den DFT-Ergebnissen für **87d** zeigt (Tab. 3). Das realistischere Modell **87e**, das -um die Rechenzeit im Rahmen zu halten- nur auf DFT-Niveau untersucht wurde, reproduziert die experimentellen Werte viel besser.

	R	R'	$\delta^{29}\text{Si}$ (Si=C)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiR ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Si=C)	Σ Winkel Si[°]
87a ^[a]	Tip	^t Bu	+17.5	+22.6	+213.4	-
87b ^[a]	Tip	Ad	+21.9	+18.8	+214.6	342.2
87c ^[b]	H	H	-	-	-	316.1
87c ^[c]	H	H	-	-	-	293.7
87d ^[b]	Me	Me	+15.4	+38.6	+209.1	323.8
87d ^[c]	Me	Me	+22.2	+47.2	+271.1	311.4
87e ^[c]	Ph	^t Bu	+22.9	+18.1	+288.2	309.9

Tabelle 3: Chemische Verschiebungen [pm] und Winkelsummen am Si [°] von **87a**, **87b**, **87c**, **87d**, **87e**.

[a] Experimentell bestimmt [b] MP2/6-31 g(d,p)//GIAO/MP2/6-31g-(d,p). [c] B3LYP/6-31 G(d,p)//GIAO/B3LYP/6-311+G(2df,p)

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Ringstruktur von **87a,b** für die Pyramidalisierung des Si-Atoms der Doppelbindung verantwortlich ist, wurden Rechnungen an den offenkettigen Modellen *cis*- und *trans*-**89a,b** (Abb. 49) durchgeführt.

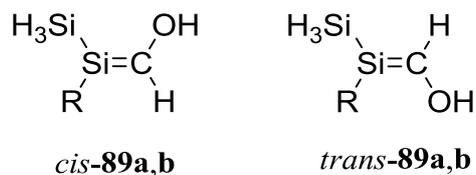


Abbildung 49: Die offenkettigen Modell-Verbindungen *cis*- und *trans*- **89a** (R=H), **b** (R=Ph).

Auf MP2/6-31g-(d,p)-Niveau findet man nur eine minimale Abweichung von der Planarität der Si=C-Einheit (Tab. 4). Wiederum erzeugt das B3LYP-Funktional eine deutlich ausgeprägtere Pyramidalisierung. Für die phenylsubstituierten *cis*- und *trans*-**89b** wurde aufgrund der Molekülgröße auf die rechenzeitintensiveren MP2-Rechnungen verzichtet. Da die Winkelsummen an den Si-Atomen der Doppelbindungen aber im Vergleich mit denen der H-substituierten *cis*- und *trans*-**89a** auf B3LYP-Niveau der Planarität eher etwas näher sind, kann geschlossen werden, dass die cyclische Konstitution der Silene des Typs **87** der entscheidende Faktor für den hohen Grad ihrer Pyramidalisierung ist.

Verbindung	Methode	Σ Si [°]
<i>cis</i> - 89a	MP2	354.4
	B3LYP	345.4
<i>trans</i> - 89a	MP2	353.4
	B3LYP	345.7
<i>cis</i> - 89b	B3LYP	354.7
<i>trans</i> - 89b	B3LYP	347.1

Tabelle 4: Vergleich der berechneten Werte für die Pyramidalisierung der Si-Atome in *cis*-**89a,b** und *trans*-**89a,b**.

Die UV/Vis-Spektren von **87a** und **87b** (Abb. 50) in Hexan zeigen ebenfalls den Einfluss der durch den Vierring induzierten Ringspannung. Die langwelligsten Absorptionsmaxima (**87a**: $\lambda_{\max} = 351$ nm und **87b**: $\lambda_{\max} = 355$ nm) mit molaren Extinktionskoeffizienten von $6900 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**87a**) und $5500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**87b**) sind im Vergleich zur langwelligsten Absorptionsbande von **81** ($\lambda_{\max} = 340$ nm) deutlich rotverschoben und erwartungsgemäß dem λ_{\max} -Wert von **88** ähnlich, der 354 nm ($\epsilon = 2700 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beträgt.

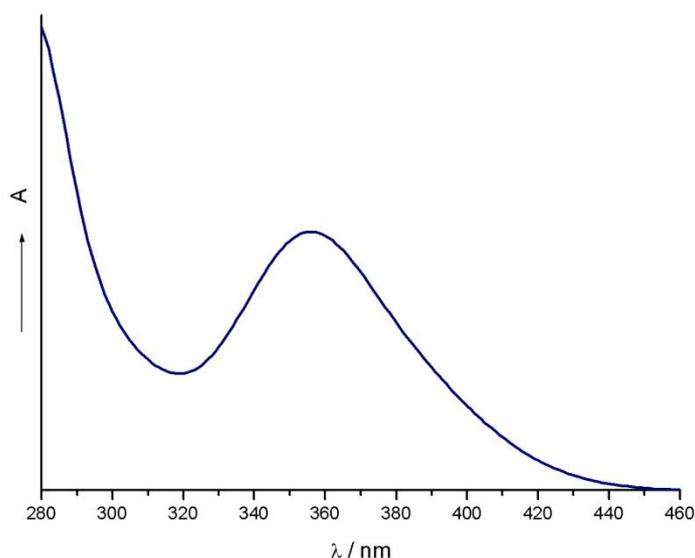


Abbildung 50: UV/Vis-Spektrum von **87b** in Hexan.

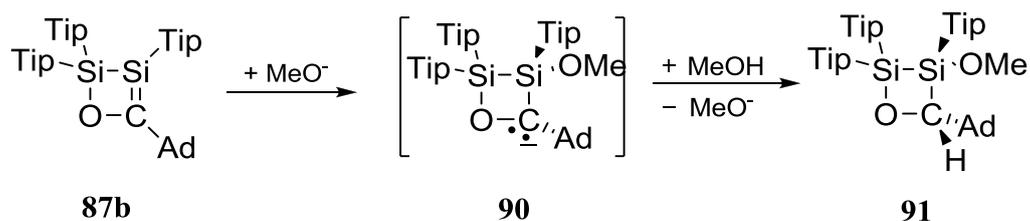
2.3.1.1.1 Reaktivität des cyclischen Silens **87b** gegenüber Methanol

Die Addition von Methanol an die Si=C-Bindung von Silenen verläuft im allgemeinen schnell und glatt selbst bei niedrigen Temperaturen.^[95] Die Regioselektivität dieser Reaktion wurde außerdem als Indikator für den Grad der „inversen Polarität“ herangezogen.^[91] Daher sollte

87b mit Methanol umgesetzt werden, um auch hier aus den Grad der Diastereoselektivität Rückschlüsse auf die Polarisierung der Si=C-Bindung ziehen zu können.

Allerdings reagiert das cyclische Silen **87b** mit MeOH allenfalls sehr langsam. Nach zwei Wochen bei RT wurde **87b** unverändert aus eine MeOH/Toluol-Lösung (50:50) zurückgewonnen. Die Gegenwart eines Überschusses an NaOMe beschleunigt aber die Reaktion von **87b** in einem solchen Maß, dass der Umsatz mit hoher Selektivität zum *trans*-Addukt **91** nach 12 Stunden vollständig ist (Schema 65). Das Produkt **91** wurde aus Hexan in Form von farblosen geschichteten Kristallen in 45% Ausbeute erhalten, deren Qualität jedoch für eine Analyse durch Röntgenbeugung nicht ausreichend war.

Die Inertheit von **87b** gegenüber reinem Methanol und die *trans*-Selektivität der basenkatalysierten Reaktion sind Hinweise auf einen mehrstufigen Mechanismus wie in Schema 65 abgebildet. Der nukleophile Angriff des Methanolat-Ions erfolgt trotz der „inversen Polarität“ von **87b** am Si-Atom. Das gebildete Intermediat **90** wurde anschließend zum *trans*-Addukt **91** protoniert.



Schema 65: Basenkatalysierte Addition von MeOH an **87b**.

Obwohl **91** keine Si=C-Bindung enthält, sind die ^{29}Si -NMR-Signale mit $\delta = 29.5$ und 21.4 ppm gegenüber jenen des ungesättigten **87b** tieffeldverschoben und ähnlich zu denen der analogen Verbindung **92** (Abb. 51), die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen bei 23.6 ppm und 22.9 ppm zeigt.^[96]

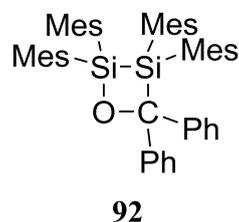


Abbildung 51: Disilaoxetan **92**.

Die Zuordnung der ^{29}Si -NMR-Signale von **91** erfolgt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationspektrums: das Signal bei 29.5 ppm wird dem SiTip₂-Atom zugeordnet

und das Signal bei 21.4 ppm dem Si-Tip-Atom. Beide Si-Atome koppeln miteinander mit einem charakteristischen Wert für Si-Si-Einfachbindungen von $^1J(\text{Si},\text{Si}) = 95$ Hz.

Die Regioselektivität der Reaktion ist aus dem ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 52, unteres Spektrum) zu entnehmen, in dem das Dublett bei $\delta = 92.98$ ppm ($^1J(\text{C},\text{H}) = 135.6$ Hz) - mit einer typischen Lage für Ring-C-Atome von 2,3-Disilaoxetanen^[96] - das Vorliegen einer CH-Gruppe im Ring von **91** beweist.

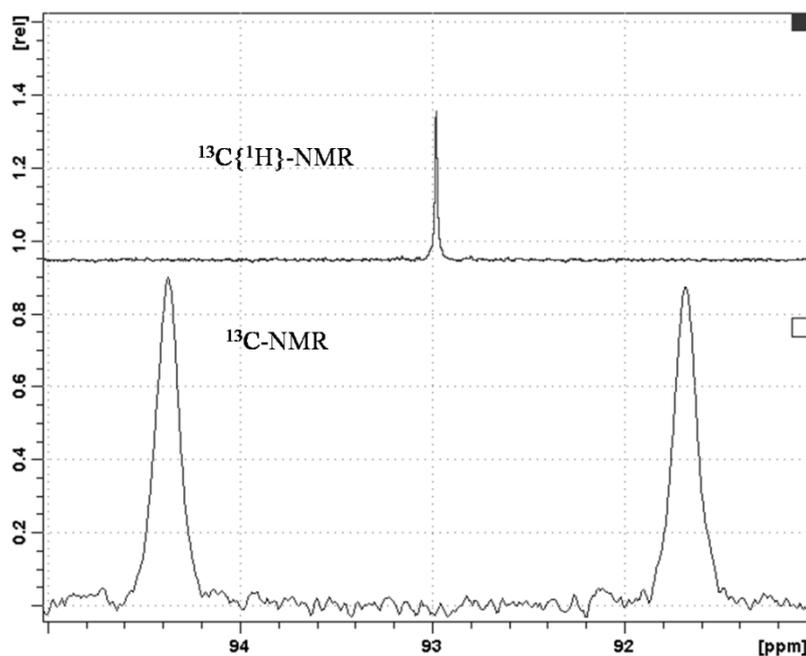


Abbildung 52: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **91**.

Die *trans*-Diastereoselektivität der basenkatalysierten Methanoladdition an **87a** folgt aus dem 2D ROESY-Spektrum von **91**: das Signal der Protonen der Methoxygruppe ($\delta = 3.34$ ppm) zeigt ausschließlich eine Kopplung mit dem Signal der α -Protonen der Adamantylgruppe ($\delta = 2.14$ ppm), deren räumliche Nähe nur bei einer *cis*-Beziehung zwischen den beiden Gruppen ausreichend für einen signifikanten NOE sein dürfte (Abb. 53).

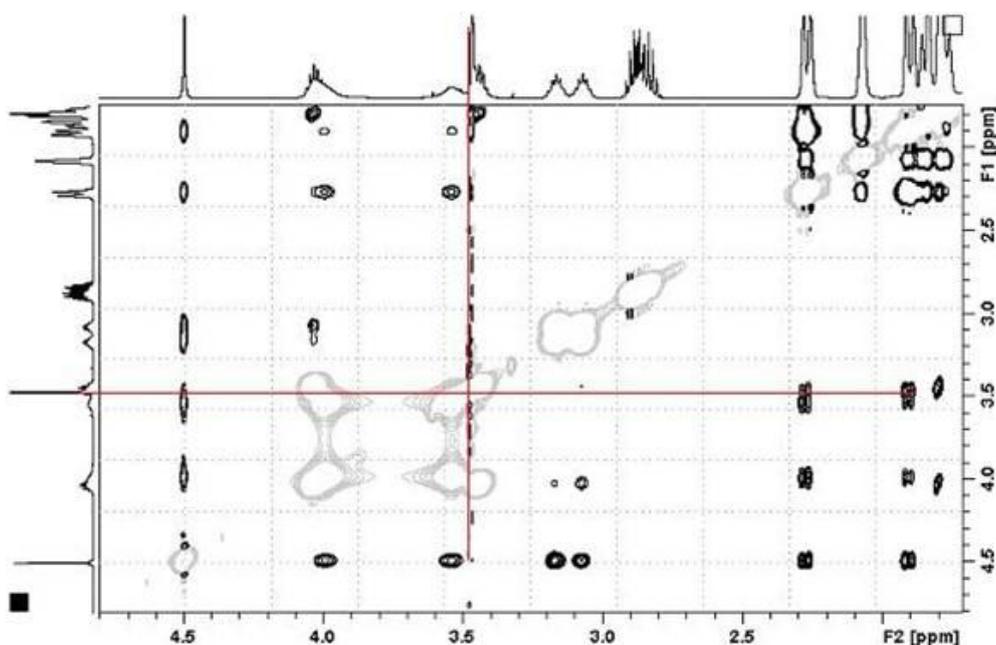
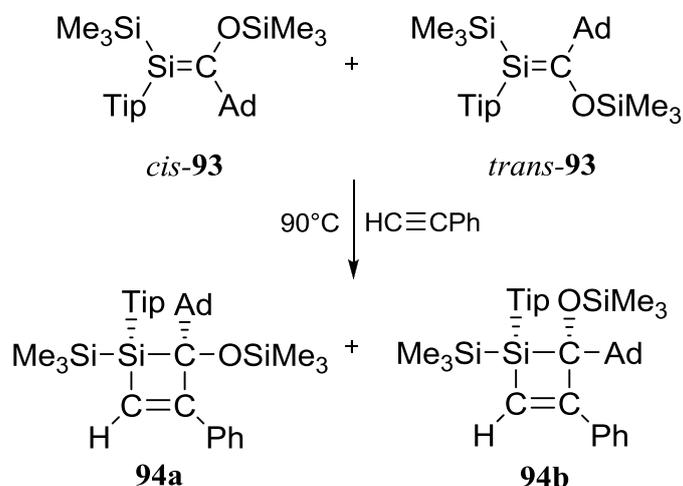


Abbildung 53: Ausschnitt aus dem ROESY-Spektrum von **91**.

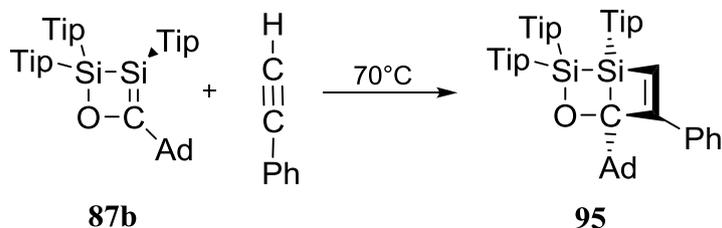
2.3.1.1.2 Cycloaddition von Phenylacetylen an das cyclische Silen **87b**

Die Cycloaddition von Alkinen an Silene zu Silacyclobutene ist eine bekannte Reaktion für Si=C-haltige Verbindungen. Im Allgemeinen verläuft diese Reaktion mit hohen Ausbeuten. Acetylene fanden bereits häufig als Abfangreagenzien für instabile Silene Verwendung.^[97] Zum Beispiel reagieren die bei der Photolyse des entsprechenden Acylsilans erzeugten isomeren Silene (*cis*-**93** und *trans*-**93**) mit Phenylacetylen bei 90°C nach 12 Stunden zu einem Isomerengemisch aus Silacyclobutenen **94a** und **94b** (Schema 66). Die Cycloaddition verläuft regio- und stereospezifisch.^[98]



Schema 66: Umsetzung von *cis*- und *trans*-**93** mit Phenylacetylen.

Um im Fall von **87b** ein Beispiel für typische Reaktivität von Si-C-Doppelbindungen zu etablieren, wurde es mit 10 Äquivalenten Phenylacetylen in Toluol umgesetzt (Schema 67). Die Reaktion liefert nach einer Stunde bei 70°C das Produkt **95** in Form von farblosen Kristallen. Sowohl die Regio- als auch die Stereoselektivität dieser Reaktion sind denen der Addition von Phenylacetylen an das offenkettige Silen **93** ähnlich.



Schema 67: Umsetzung von **87b** mit Phenylacetylen.

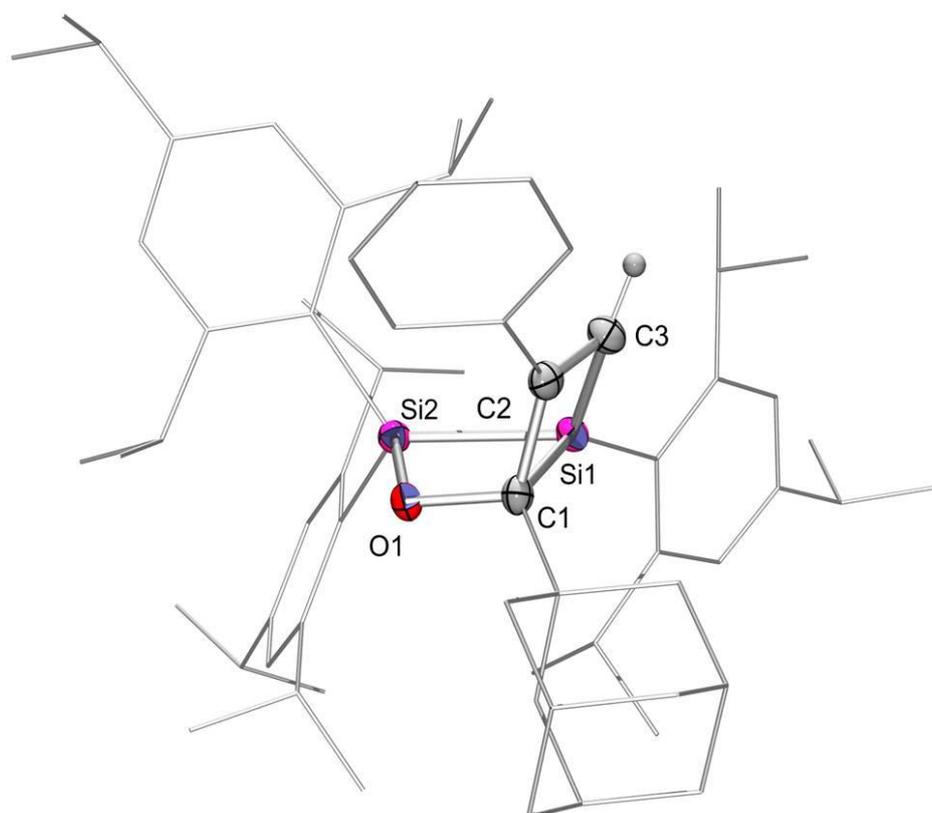


Abbildung 54: Struktur von **95** in Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten und Wasserstoffatome (außer H3) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Si1-C1 199.23(19), Si1-Si2 237.17(11), Si2-O1 169.81(14), C1-O1 147.2(2), C1-C2 153.2(2), C2-C3 134.1(3), C3-H3 93.(2), C1-Si1-Si2 69.99(6), O1-Si2-Si1 81.88(5), C1-O1-Si2 105.19(10), O1-C1-Si1 102.15(10), O1-C1-C2 110.79(13), Si2-Si1-C3 105.31(7).

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt die bicyclische Verbindung **95** zwei Signale bei 4.8 und bei 3.5 ppm, die im Vergleich mit den ^{29}Si -NMR-Signalen des Oxadisiletans **91** (29.5 und 21.4 ppm) hochfeldverschoben sind.

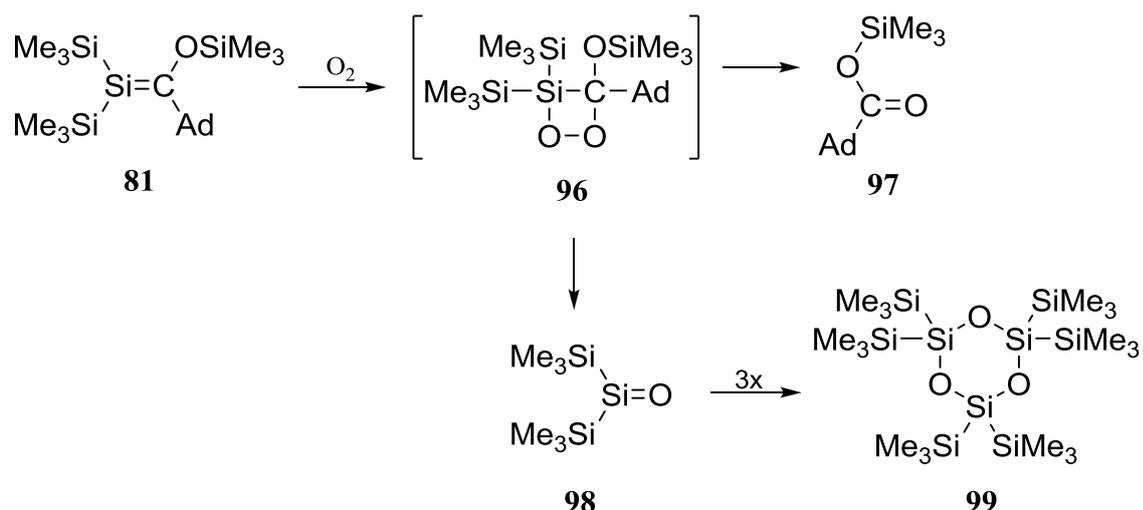
Eine eindeutige Zuordnung der Signale im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum war nicht möglich aufgrund der Anwesenheit von Phenylacetylen, das nicht vollständig entfernt wurde.

Die Si1-Si2-Bindungslänge (237.17 pm) ist größer als die einer gewöhnlichen Si-Si-Einfachbindung in offenkettigen Silanen^[37] (232-234 pm) was sowohl auf den sterisch anspruchsvollen Substituenten, als auch auf die Ringspannung zurückzuführen ist. Die gleiche Bindung beträgt in cyclischem Silen **87b** 231.0(1) pm. Die Si1-C1-Bindungslänge (199.23(19) pm) ist etwas kleiner als die Si-C-Bindungslänge in einem sterisch anspruchsvoll substituierten Silaoxetan (202.8(4) pm)^[99]. Die C=C-Ringbindung ist mit 134.1(3) pm vergleichbar mit einer gewöhnlichen C=C-Bindung (133 pm). Aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien von Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium ist der Disilaoxetan- und der Silacyclobutenring stark verzerrt: die endocyclischen Winkel an Si-Atome sind mit 81.88(5) pm (Si1-Si2-O1), 69.99(6) pm (C1-Si1-Si2) und 73.73(8) pm (C1-Si1-C3) kleiner als die endocyclischen Winkel an C-Atome (O1-C1-Si1 102.15(10) pm, C2-C1-Si1 82.91(11) pm). Der endocyclische Winkel am O-Atom beträgt 105.19(10) pm.

2.3.1.1.3 Oxidation des cyclischen Silens **87b**

Im Gegensatz zum offenkettigen Analogon **81**, das sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist,^[100] zeigen die Silene **87a,b** im Festkörper nur eine langsame Reaktion mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und schmelzen (**87a**: 95-97°C, **87b**: 165-167°C) ohne nennenswerte Zersetzung. In Lösung, unter Luftsauerstoff, zeigen **87a** und **87b** jedoch eine schnelle Oxidation, wobei eine Mischung aus unidentifizierten Produkten entsteht.

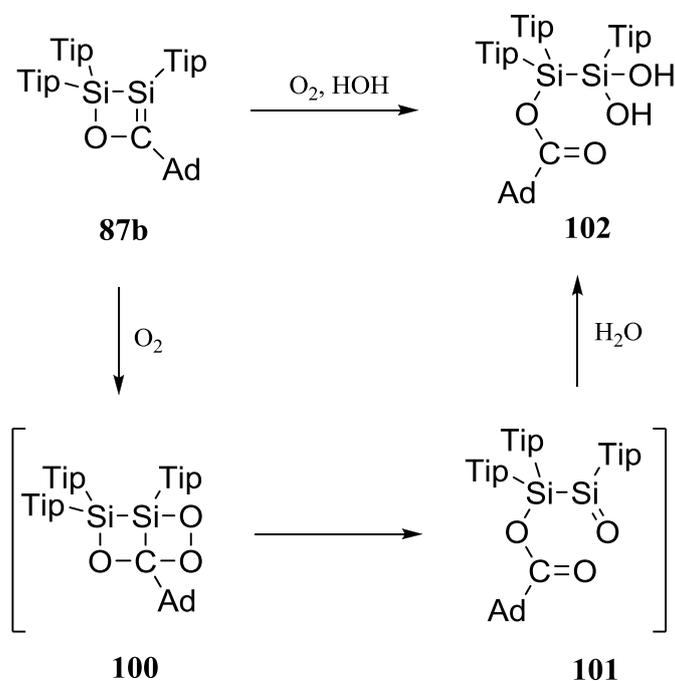
Für alle isolierbaren acyclischen Silene wurde eine rasche Zersetzung an der Luft beobachtet.^[95] Silen **81** reagiert nach *Brook et. al* mit molekularem Sauerstoff in Pentan zu dem Trisiloxan **99** (Schema 68).^[87] Als Intermediat bildet sich wahrscheinlich das cyclische Siladioxetan **96** das anschließend zum Trimethylsilylester **97** und Bis(trimethylsilyl)silanon **98** fragmentiert. Durch Trimerisierung von Verbindung **98** entsteht das cyclische Trisiloxan **99**.



Schema 68: Oxidation von *Brooks Silen* **81**.

Kristalle von **87b** zeigen erst nach zwei Wochen eine vollständige Entfärbung, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Das überraschend einheitliche Produkt, Silandiol **102** (Schema 69), wurde aus Benzol in Form farbloser Kristalle in 80%-er Ausbeute isoliert.

Für die Bildung des Silandiols **102** wird der Mechanismus in Schema 69 vorgeschlagen: bei der Reaktion von **87b** mit Luftsauerstoff entsteht die zu **96** analoge Verbindung **100** die zum Silaketoeester **101** fragmentiert. Die anschließende Hydrolyse der Ketogruppe von **101** führt zum Endprodukt **102**.



Schema 69: Darstellung von Silandiol **102** durch Hydrolyse des cyclischen Silens **87b**.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt Verbindung **102** ein breites Signal bei $\delta = -4.5$ ppm und ein scharfes Signal bei $\delta = -15.6$ ppm. Mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationsspektrums können die Signale zugeordnet werden: das Signal bei -4.5 ppm wird auf dieser Basis dem Tip_2Si -Atom zugeordnet und das Signal bei -15.6 ppm dem TipSi -Atom.

Verbindung **102** kristallisiert als Dimer (Abb. 57) mit intramolekularen (O1-H3) und intermolekularen (O3-H4) Wasserstoffbrückenbindungen.

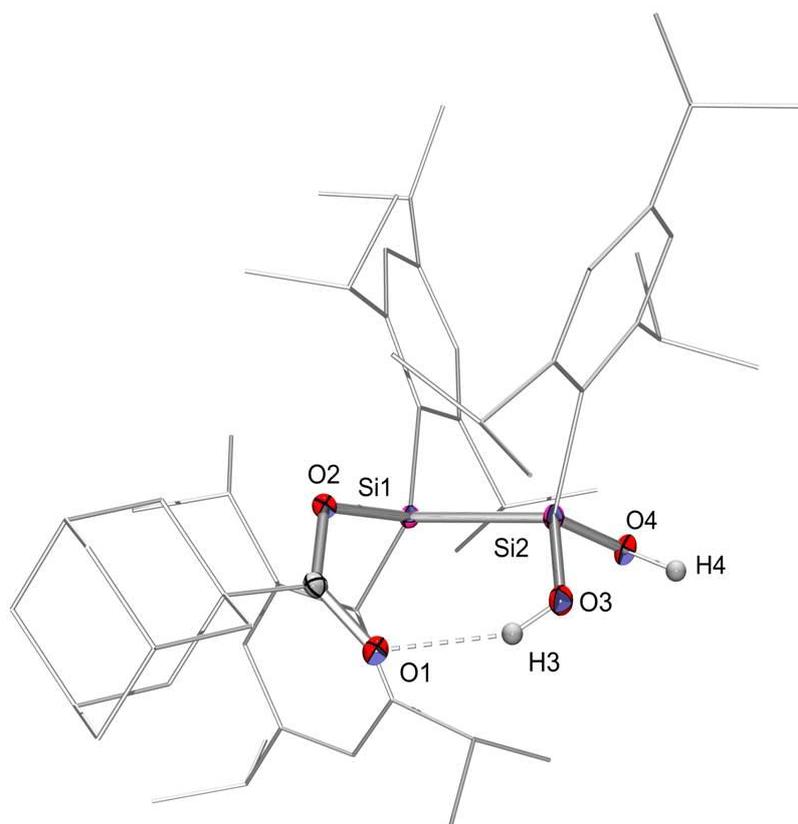


Abbildung 55: Struktur der monomeren Einheit von **102** in Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Co-kristallisiertes Benzol, Wasserstoffatome (außer H3 und H4) und thermische Ellipsoide der Tip -Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Si1-Si2 236.62(4), Si1-O2 175.53(9), Si2-O4 162.53(9), Si2-O3 165.81(9), C1-O1 122.23(15), C1-O2 133.70(14), Si1-O2-C1 114.91(7), O3-Si2-Si1 112.59(4), O4-Si2-Si1 105.80(3), O2-Si1-Si2 105.86(3), O1-C1-O2 121.41(11), O4-Si2-O3 107.29(5).

Die Si1-Si2-Bindungslänge ist mit 236.62(4) pm leicht größer als eine gewöhnliche Si-Si-Einfachbindung (232-234 pm)^[37]. Das literaturbekannte Tetrahydroxydisilan **103** $\text{R}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$) (Abb. 56) zeigt eine Si-Si-Bindung von 239.8(1) pm.^[101] Die Si2-O3- und Si2-O4-Abstände sind mit 165.81(9) und 162.53(9) pm vergleichbar mit dem

Si-O-Abstand in Verbindung **103** (166.4(3) pm)^[101]. Die exocyclischen Si-O-Bindungen in Verbindung **104** betragen 163.9(2) pm.^[101] Die Si1-O2-Bindung ist mit 175.53(9) pm ca. 10 pm länger als die endocyclische Si-O-Bindung (164.2(2) pm) in Verbindung **104**, was auf den sperrigen Substituenten der Si- und O-Atome in Verbindung **102** zurückzuführen ist. Der O4-Si2-O3-Winkel in **102** beträgt 107.29(5)° und ist mit dem O-Si-O-Winkel in Verbindung **103** (105.9°)^[101] vergleichbar.

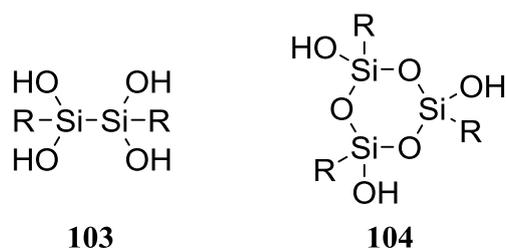


Abbildung 56: Tetrahydroxydisilan **103** und Trihydrocyclotrisiloxan **104**, R = (Me₃Si)₂CH.

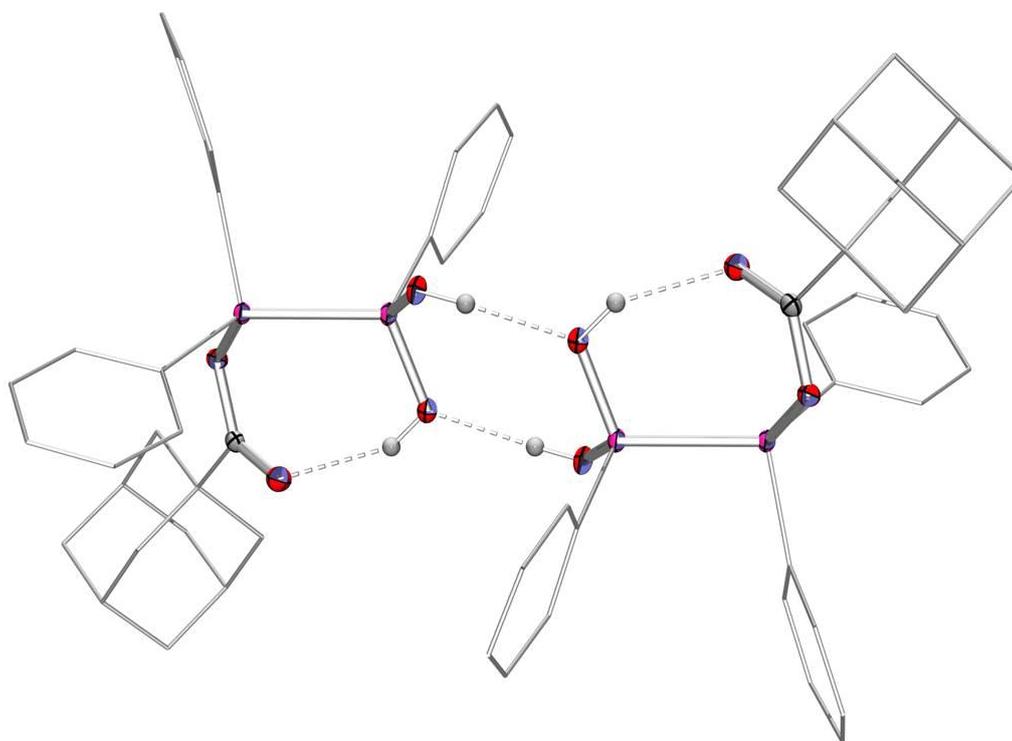


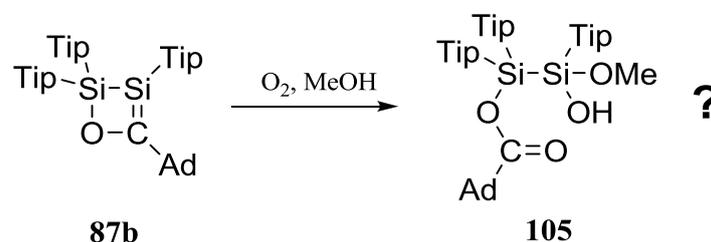
Abbildung 57: Struktur des Dimers von **102**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Co-kristallisiertes Benzol, Wasserstoffatome (außer H3 und H4) thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten sowie der ^tPr-Gruppen der Tip-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Um die vorgeschlagene Reaktionssequenz der Oxidation von **87b** mit Luftsauerstoff zu überprüfen wurde versucht, ein Folgeprodukt der intermediären Verbindungen **100** oder **101**

zu isolieren. Das Einleiten von getrocknetem molekularem Sauerstoff in eine gelbe Lösung von **87b** in Toluol führt nach einer Minute zu ihrer vollständigen Entfärbung. Die im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachteten zwölf Signale in dem Bereich von 3.9 bis -48.8 ppm mit vergleichbaren Intensitäten deuten auf die Bildung mehrere Oxidationsprodukte hin, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

Das Versetzen von **87b** mit entgastem Wasser in $[\text{D}_6]$ Benzol bei RT in einem NMR-Rohr führt -anhand des ^1H -NMR-Spektrums- auch nach 24 Stunden zu keiner Reaktion. Erst nach Öffnen des NMR-Rohrs an der Luft wurden im ^1H -NMR-Spektrum neue Signale beobachtet. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta = 2.5$, -15.6 und -55.0 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1. Das Signal bei -15.6 ppm besitzt eine identische chemische Verschiebung zu dem Signal des TipSi-Atoms in Verbindung **102**.

Um das zu **102** ähnliche Hemiacetal **105** zu synthetisieren wurde das cyclische Silen **87b** in einem Gemisch aus Methanol und Toluol (50:50) gelöst und anschließend Luftsauerstoff ausgesetzt (Schema 70). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigte sechs Signale bei 2.8, -4.5 , -15.6 , -17.4 , -56.8 und -57.7 ppm. Die Signale bei -4.5 und bei -15.6 ppm könnten der Verbindung **102** zugeordnet werden. Versuche, die gebildeten Produkte zu trennen, blieben allerdings fruchtlos.



Schema 70: Umsetzung von **87b** mit Methanol und Luftsauerstoff.

2.3.1.1.4 Versuche zur Reduktion des cyclischen Silens **87b**

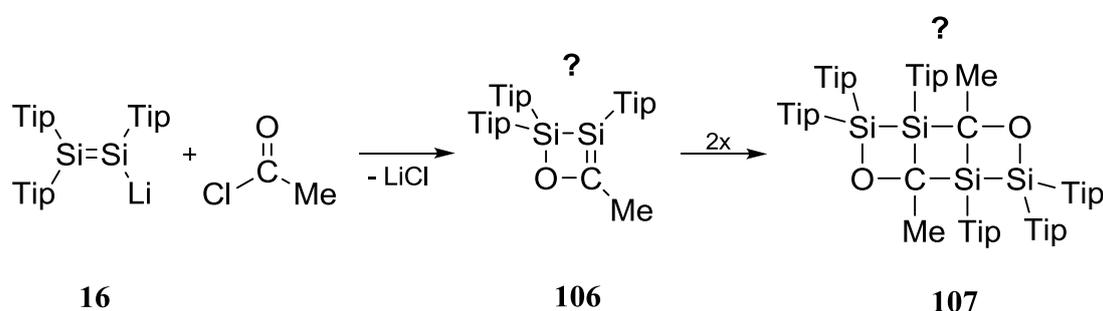
Die Umsetzung des Silens **87b** mit aktiviertem Magnesium führt -anhand des ^1H -NMR-Spektrums- zu keiner Reaktion.

Die Umsetzung mit Lithiumpulver führt zu einem Produktgemisch, das sich sowohl der Analyse als auch der Auftrennung entzog.

2.3.1.2 Umsetzung des Disilenids **16** mit Acetylchlorid

Das offenkettige „quasi stabile“ Silen **80a** wurde bei der Photolyse von Acetylsilan **79a** synthetisiert (Schema 57), wobei **80a** kurzlebig ist und schnell dimerisiert. Sein Kopf-Kopf-Dimer disproportioniert anschließend, wobei das resultierende Silan isoliert und charakterisiert wurde.^[86]

Bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit zwei Äquivalenten Acetylchlorid in Toluol bei -80°C entsteht ein Produktgemisch. Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands zeigte sieben Signale die im Vergleich zu den Signalen der Silene **87a** und **87b** nach höherem Feld verschoben sind. Dominierende Signale bei -6.2 und bei -42.5 ppm könnten eventuell dem Dimer **107** (Schema 71) zuzuordnen sein.

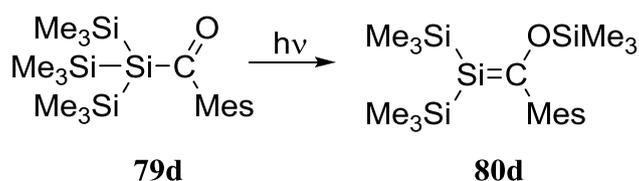


Schema 71: Umsetzung von Disilenid **16** mit Acetylchlorid.

Die gleiche Umsetzung wurde mit eineinhalb Äquivalente Acetylchlorid in Toluol bei -80°C durchgeführt, wobei das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands vier Signale bei -4.5 , -21.5 , -43.8 und bei -63.0 ppm zeigte. Alle Signale haben in etwa die gleiche Intensität.

2.3.1.3 Umsetzung des Disilenids **16** mit Mesitylsäurechlorid

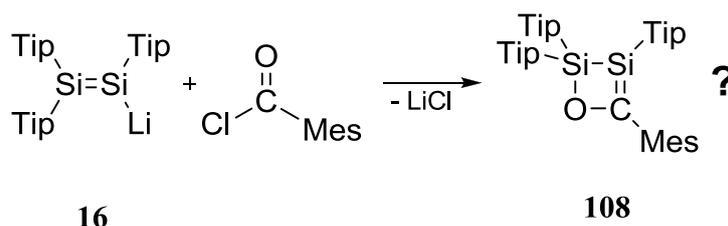
Analog zur **80a** wurde das offenkettige „quasi stabile Silen“ **80d** bei der Photolyse des entsprechenden Acylsilans **79d** in Lösung erzeugt (Schema 72).^[102,103]



Schema 72: Darstellung des linearen Silens **80d** durch Photolyse von **79d**.

Um Informationen über eine mögliche Konjugation der Si=C-Bindung mit einem aromatischen Substituenten zu erhalten sollte Mesitylsäurechlorid (Mesitylchlorid) als Elektrophil mit Disilenid **16** zur Reaktion gebracht werden.

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit zwei Äquivalenten Mesitylsäurechlorid wurde in thf bei -100°C durchgeführt (Schema 73). Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigte zwei Signale bei 19.6 und 17.4 ppm, die eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Signale der Silene **87a, b** haben. Alle Kristallisationsversuche aus Hexan und Toluol blieben erfolglos.



Schema 73: Postuliertes Produkt **108** der Umsetzung von Disilenid **16** mit Mesitylsäurechlorid.

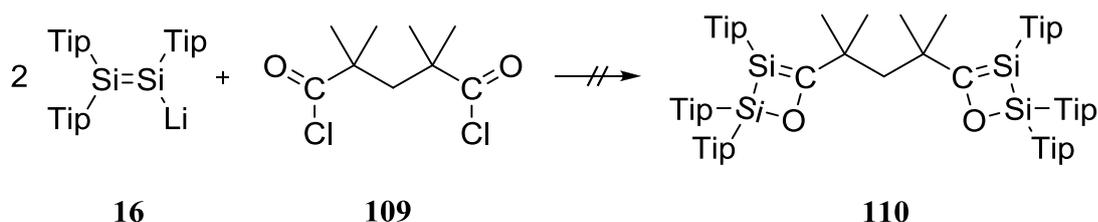
Die gleiche Umsetzung wurde mit 1.05 Äquivalenten Mesitylsäurechlorid in thf bei -80°C durchgeführt, wobei das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes sechs Signale bei 19.9, -14.2 , -18.5 , -60.3 , -61.7 und -65.7 zeigte. Alle Versuche, die gebildeten Produkte zu trennen, blieben erfolglos.

Die Umsetzung wurde auch mit zwei Äquivalenten Mesitylsäurechlorid in Toluol bei -80°C durchgeführt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigte vier Signale; zwei davon (89.0 und 44.3 ppm) können dem unerwünschten Tetrasilabutadien **9** ^[22] zugeordnet werden. Die Signale bei 20.2 und 17.9 ppm besitzen eine ähnliche chemische Verschiebung zu den ^{29}Si -NMR-Signalen der Silene **87** und könnten der gewünschten Verbindung **108** zuzuordnen sein. Alle Versuche, die zwei Produkte zu trennen, blieben erfolglos.

Im Rahmen seiner Arbeiten zur Promotion im AK *Scheschkewitz* hat Kai Abersfelder unlängst festgestellt, dass beim Umsetzen von Disilenid **16** mit einem unreaktiven Dichlorsilan in dme kein unerwünschtes Tetrasilabutadien **9** entsteht.^[104] Für zukünftige Untersuchungen wäre es daher empfehlenswert, die Umsetzung von Disilenid **16** mit Mesitylsäurechlorid in dme durchzuführen.

2.3.1.4 Umsetzung des Disilenids **16** mit einem Glutarsäurechlorid

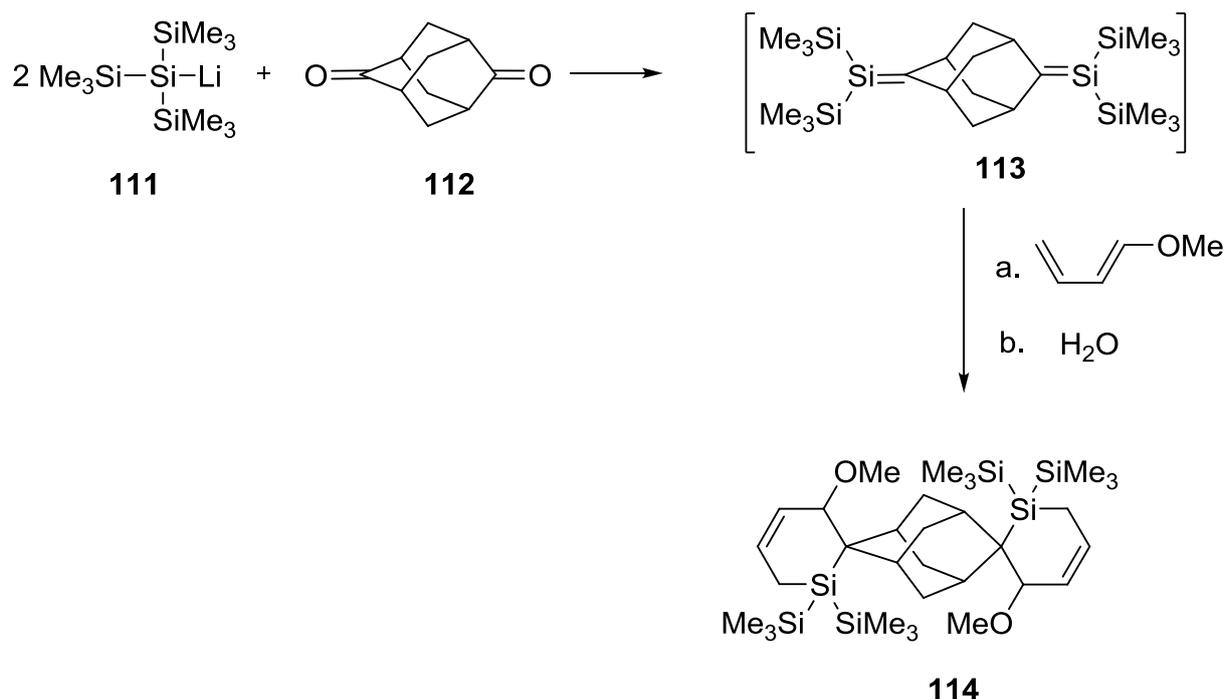
Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Disilenid **16** mit 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäurechlorid **109** wurde bei RT in $[D_6]$ Benzol in einem NMR-Rohr durchgeführt (Schema 74). Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt drei Signale bei 17.9, -56.4 und -57.7 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1.5. Verglichen mit den Signalen der cyclischen Silene **87** sind die Signale bei -56.4 und bei -57.7 ppm hochfeldverschoben und nicht im Einklang mit der gewünschten ungesättigten Verbindung **110**.



Schema 74: Umsetzung von zwei Äquivalenten Disilenid **16** mit 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäurechlorid **109**.

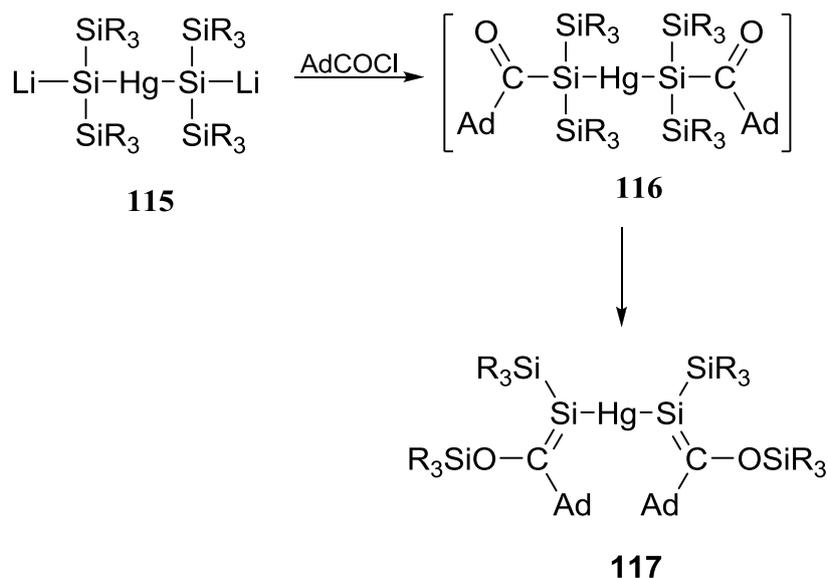
2.3.1.5 Umsetzung des Disilenids **16** mit Terephthaloylchlorid

Die bis vor kurzem einzige bei RT stabile Verbindung mit zwei Si-C-Doppelbindungen (Bis-Silen **113**) wurde bei einer *Sila-Peterson* Reaktion als Intermediat nachgewiesen.^[105] Die Umsetzung von thf-kordiniertem Hypersilyllithium **111** mit Adamantan-2,6-dion **112** in Anwesenheit von 1-Methoxy-1,3-butadien lieferte das Bis-Addukt **114** (Schema 75). Das Bis-Silen **113** konnte nicht isoliert werden, nur das Abfangprodukt **114** wurde isoliert und charakterisiert.



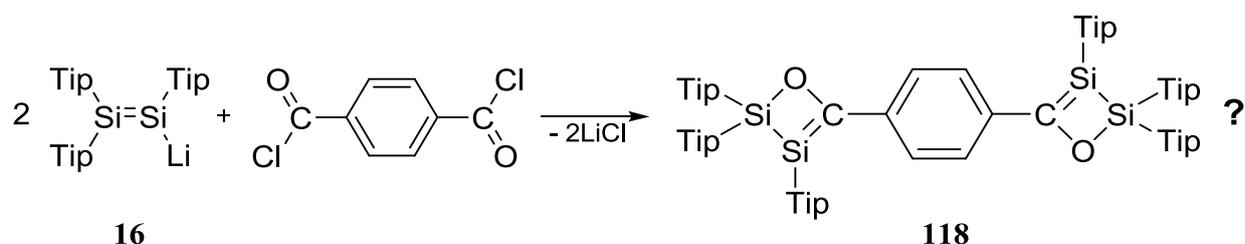
Schema 75: Darstellung von Bis-Silen **113** ausgehend von Hypersilyllithium **111** und Adamantan-2,6-dion **112**.

In der Zwischenzeit haben *Apeloig et al.* über die Synthese des ersten metallsubstituierten Bis-Silens **117** berichtet, das zwei Si=C-Bindungen aufweist.^[106] Die Umsetzung des dilithiierten Bis(silyl)quecksilber **115** mit Adamantylsäurechlorid liefert wahrscheinlich die instabile Verbindung **116** die durch eine doppelte *Brook* Umlagerung in das Hg-verbrückte Bis-Silen **117** überführt wird (Schema 76).



Schema 76: Darstellung des Hg-verbrückten Bis-Silens **117** ausgehend von Verbindung **115** und Adamantylsäurechlorid.

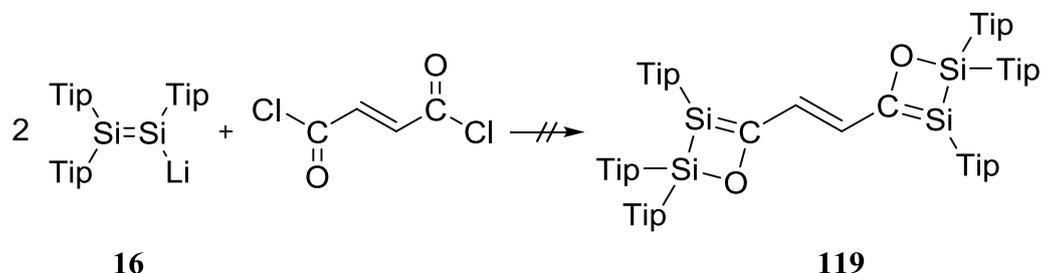
Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Disilenid **16** mit Terephthaloylchlorid wurde in Et₂O bei -100°C durchgeführt (Schema 77). Ein ²⁹Si-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt neun Signale bei 17.1, 16.7, 14.5, 14.1, 6.4, 5.6, -29.4, -29.9 und -30.9 ppm mit vergleichbaren Intensitäten. Es ist wahrscheinlich, dass zwei der Signale im Hochfeld dem gewünschten Produkt **118** zugeordnet werden können. Alle Versuche, die Produkte mittels Kristallisation zu trennen, blieben jedoch erfolglos.



Schema 77: Umsetzung von Disilenid **16** mit Terephthaloylchlorid.

2.3.1.6 Umsetzung des Disilens **16** mit Fumarsäuredichlorid

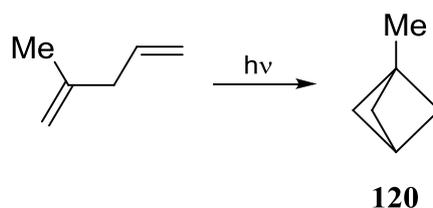
Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten Disilenid **16** mit Fumarsäuredichlorid in Toluol bei -80°C (Schema 78) entsteht ausschließlich das von *Weidenbruch et al.* beschriebene Tetrasilabutadien **9**^[22].



Schema 78: Umsetzung von Disilenid **16** mit Fumarsäuredichlorid.

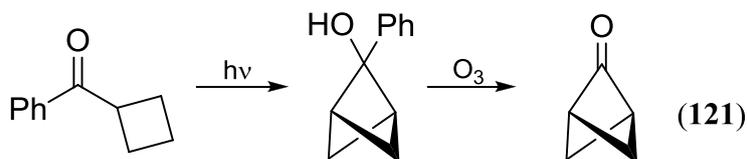
2.3.2 Darstellungen der Disilabicyclopentanone 124a,b

In der Organischen Chemie werden terminale Pentadiene als Vorläufer für [1.1.1]-Bicyclopentane eingesetzt. So entstehen bei der Hg-sensibilisierten Photolyse von α,ω -Dienen [1.1.1]-Bicyclopentane durch intramolekulare „Kreuzaddition“ der Doppelbindungen.^[107] Ein Beispiel dafür ist die Photolyse von 2-Methyl-1,4-pentadien, bei der 1-Methylbicyclo[1.1.1]pentan **120** entsteht (Schema 79).^[107]



Schema 79: Darstellung von 1-Methylbicyclo[1.1.1]pentan **120** durch Photolyse von 2-Methyl-1,4-pentadien.

Bicyclo[1.1.1]pentanone werden demgegenüber z.B. durch die Photolyse der Cyclobutylphenylketon und anschließender Ozonolyse des intermediären 2-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan-2-ols erzeugt (Schema 80).^[108]



Schema 80: Darstellung des Bicyclo[1.1.1]pentanons **121** ausgehend von Cyclobutylphenylketon.

Aus diesem Grund sollte geprüft werden, ob die Reaktion von α,β -ungesättigten Carbonsäurechloriden mit Disilenid **16** terminale 1,2-Disilapentadienone liefern würde, die aufgrund der hohen Reaktivität der Si=Si-Bindung möglicherweise spontan zu bicyclischen Isomeren umlagern könnten und so erstmalig Bicyclopentane mit Silicium-Gerüstatomen entstehen würden.

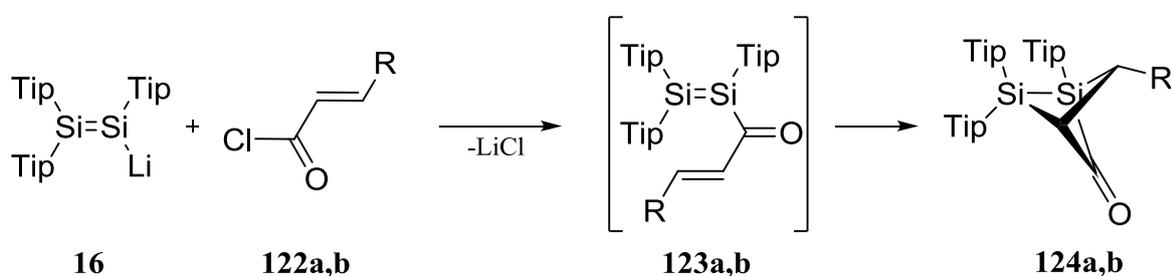
Die Umsetzung von Disilenid **16** mit 2,5 Äquivalenten *trans*-Crotonsäurechlorid **122a** wurde bei RT in Toluol durchgeführt (Schema 81). Das Produkt **124a** wurde aus Hexan in 74% Ausbeute in Form von farblosen Kristallen isoliert.

Während die cyclischen Silene **87a** und **87b** vermutlich durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der Si-Si-Doppelbindung an die Carbonylgruppe der als Intermediate postulierten Acyldisilene **86a,b** entstehen, reagieren in **123** (Schema 81) wohl die durch die benachbarte Carbonylgruppe stark polarisierte Si-Si-Doppelbindung und C-C-Doppelbindung

in einer dipolaren intramolekularen [2+2]-Cycloaddition. Diese Umlagerung läuft spontan bereits bei RT ab.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **124a** wurde das Signal für das H-Atom im Brückenkopf bei 3.13 ppm detektiert. Die literaturbekannte Verbindung **121** zeigt das Signal der H-Atome im Brückenkopf bei 3.01 ppm.^[108] Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das C-Atom im Brückenkopf eine ähnliche chemische Verschiebung ($\delta = 63.4$ ppm) wie das entsprechende C-Atom in **121**^[108] ($\delta = 55$ ppm). Das Carbonyl-C-Atom in **124a** findet sich bei 219.45 ppm, während das gleiche C-Atom in **121**^[108] bei 189 ppm detektiert wurde.

Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **124a** zeigt zwei Signale bei -22.2 und bei -55.1 ppm. Anhand des 2D-Si-H Korrelationsspektrums kann das Signal bei -22.2 ppm dem TipSi-Atom im Brückenkopf und das Signal bei -55.1 ppm dem Tip₂Si-Atom zugeordnet werden.



Schema 81: Umsetzung von Disilenid **16** mit *trans*-Crotonsäurechlorid **122a** und mit Zimtsäurechlorid **122b**; **122a**, **123a**, **124a** R = Me; **122b**, **123b**, **124b** R = Ph.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man keine Kopplung zwischen dem H₂-Proton (O=C-CH) und H₃-Proton (H₃C-CH). Da der Diederwinkel H₂-C₂-C₃-H₃ -76.7° beträgt, ergibt sich die Abwesenheit der Kopplung dieser zwei Protonen zwanglos aus der Karplus-Kurve, nach der bei 90° die ^3J -Kopplung minimal ist.

Bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit 1.2 Äquivalente Zimtsäurechlorid **122b** (Schema 81) entsteht anhand des $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrums (Abb. 58) das Produkt **124b**. Die chemische Verschiebung der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale von **124b** (-16.9 , -56.7 ppm) sind ähnlich zu denen der Verbindung **124a**. Alle Kristallisationsversuche aus Pentan und Hexan blieben allerdings erfolglos.

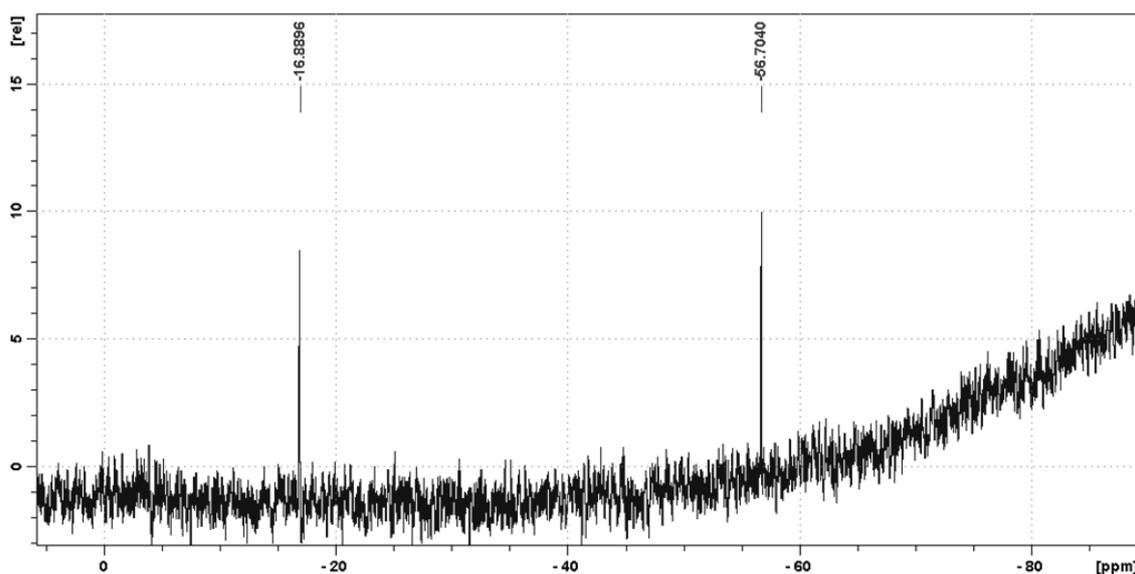


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR-Spektrum von **124b**.

Die Struktur der Verbindung **124a** wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt (Abb. 59). Trotz der Ringspannung liegt die Si1-Si2-Bindungslänge von 234.85(4) pm im Bereich einer gewöhnlichen Si-Si-Einfachbindung^[37] (232-234 pm). Der Abstand zwischen den Brückenkopfaten C2 und Si2 beträgt 232.6 pm. In Kohlenstoffderivaten von Bicyclo[1.1.1]pentan wurden Abstände von 187 ppm bis 198 ppm zwischen den Brückenkopfaten gefunden, wobei die Carbonylderivate einen Abstand von 195.5 ppm zeigen.^[109] Der Winkel zwischen C2-Si1-Si2 ist mit 65.00(4)° kleiner als der entsprechende Winkel in dem analogen kohlenstoffhaltigen Bicyclo[1.1.1]pentan^[109] der 73° beträgt, und als die endocyclischen Winkel C2-C3-Si2 (82.98(7)°) und C2-C1-Si2 (83.48(7)°), was auf den größeren Kovalenzradius des Siliciums im Vergleich zu Kohlenstoff zurückzuführen ist.

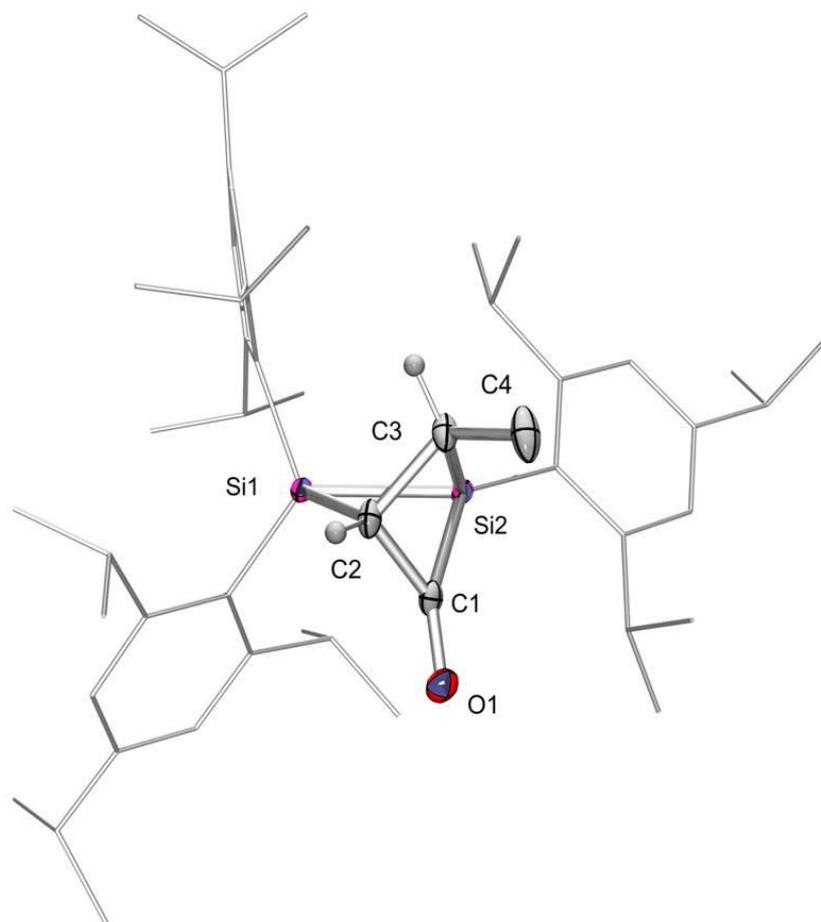
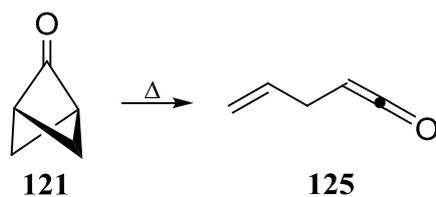


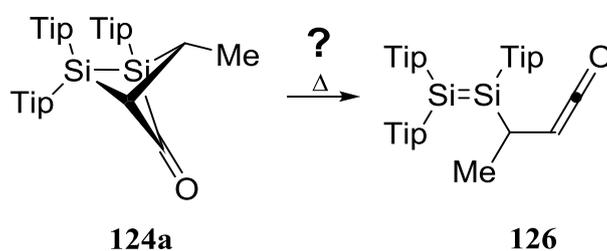
Abbildung 59: Struktur von **124a** in Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten und Wasserstoffatome (außer H3 und H2) sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Si1-Si2 234.85(4), Si1-C2 193.12(13), Si2-C3 192.12(12), Si2-C1 192.95(12), C1-O1 120.60(15), C1-C2 153.67(17), C2-C3 156.72(17), C3-C4 152.67(18), C2-Si1-Si2 65.00(4), C3-Si2-C1 73.16(6), C3-Si2-Si1 75.67(4), C1-Si2-Si1 72.32(4), C2-C1-Si2 83.48(7), C1-C2-C3 95.35(9), C1-C2-Si1 93.82(7), C3-C2-Si1 97.47(8), C2-C3-Si2 82.98(7).

Die hochgespannten organischen Bicyclopentane weisen eine vielfältige Thermo- und Photochemie auf. Beispielsweise erzeugt die Photolyse von siliciumfreien Bicyclo[1.1.1]pentanon unter Decarbonylierung Cyclobutandiyle, also sehr kurzlebige, diradikalische Intermediate, die nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten.^[108] Demgegenüber liefert die Thermolyse von **121** über eine [2+2] Cycloreversion das β,γ -ungesättigte Keten **125** (Schema 82).^[108]



Schema 82: Die Thermolyse von Bicyclo[1.1.1]pentanon **121**.

Ein DSC von **124a** zeigt nach dem Schmelzpunkt (Onset 153°C) einen scharfen exothermen Peak bei 168°C, der auf Poly- bzw. Oligomerisation eines eventuell gebildeten Ketens **126** (Schema 83) zurückzuführen sein könnte. Das Schmelzen von **124a** bei bis zu 160°C für zwei Stunden führt zu einem Gemisch aus Edukt und zwei neuen Produkten mit ^{29}Si -NMR-Signale im Hochfeld. Die Konstitution dieser Produkte konnte bislang nicht aufgeklärt werden.



Schema 83: Thermolyse von **48a**.

2.3.3 Donorfreie cyclische Silene

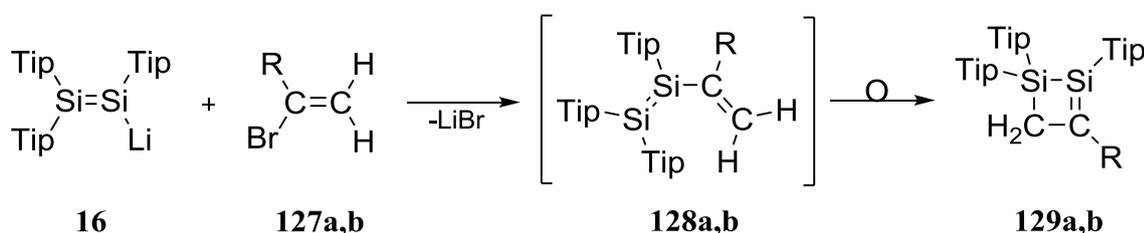
Bei der erfolgreichen Umsetzung von Disilenid **16** mit schwach elektrophilen Aryliodiden wurde die Übertragung einer Si=Si-Einheit auf verschiedene aromatische Substrate beobachtet (siehe Kapitel 2.1).

Daher sollte auch die Reaktion von Disilenid **16** mit ebenfalls schwach elektrophilen Vinylbromiden untersucht werden, um so einen Zugang zu 1,2-Disilabutadienen zu eröffnen.

2.3.3.1 Darstellung der cyclischen Silene **129a,b** ohne endocyclisches Sauerstoff-Atom

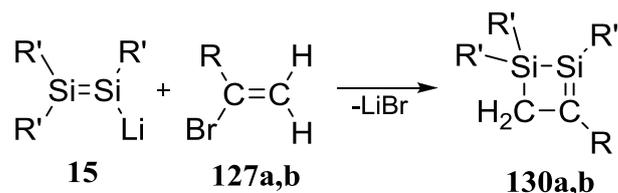
Die Umsetzung von Disilenid **16** mit 1.3 Äquivalenten α -Bromstyrol **127a** bei RT in Benzol führt zur NMR-spektroskopisch quantitativen Bildung des viergliedrigen cyclischen Silens **129a** (Schema 84). Das Produkt **129a** wurde aus Hexan in 71% Ausbeute in Form von gelben Kristallen isoliert.^[110] Auch die Reaktion von Disilenid **16** mit 1.3 Äquivalenten (1-Bromovinyl)trimethylsilan **127b** bei RT in Benzol liefert in 98% Ausbeute das erwartete, analog zur **129a**, viergliedrige cyclische Silen **129b** in Form eines orangefarbenen Pulvers. Alle Kristallisationsversuche blieben in letzterem Fall erfolglos.^[110]

Die möglicherweise intermediär auftretenden 1,2-Disilabutadienen **128a,b** konnten nicht beobachtet werden.



Schema 84: Darstellung von cyclischen Silenen **129a, b** ausgehend von Disilenid **16** und Vinylbromiden **127a, b**; **127a, 128a, 129a**, R = Ph; **127b, 128b, 129b**, R = SiMe₃.

Gleichzeitig wurden im Arbeitskreis von Prof. *Sekiguchi* bei der Umsetzung von Disilenid **15** mit α -Bromstyrol **127a** und mit (1-Bromovinyl)trimethylsilan **127b** die cyclischen viergliedrigen Silene **130a** und **130b** erhalten (Schema 85).^[110]



Schema 85: Darstellung von cyclischen Silenen **130a, b** ausgehend von Disilenid **15** und Vinylbromiden **127a, b**; **15, 127a, 130a**, R = Ph, R' = SiMe'Bu₂; **127b, 130b**, R = SiMe₃, R' = SiMe'Bu₂.

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **129a** zeigt zwei Signale bei 82.4 und -0.7 ppm. Ihre Zuordnung erfolgt mit Hilfe des 2D-Si-H Korrelationsspektrums (Abb. 60): das tieffeldverschobene Signal koppelt mit dem Signal der zwei aromatischen Protonen der Phenylgruppe und mit dem Signal der aromatischen Protonen einer Tip-Gruppe und gehört somit zum trikoordinierten endocyclischen C=Si-Atom. Das Signal bei -0.73 ppm koppelt mit dem Signal der aromatischen Protonen zweier Tip-Gruppen und wird daher dem tetrakoordinierten endocyclischen Tip₂Si-Atom zugeordnet. Die zwei benachbarten Si-Atome koppeln miteinander mit ¹J(Si-Si) = 82.4 Hz. Ähnliche Kopplungskonstanten wurden für die Si-Atome der cyclischen donorhaltigen Silene **87a** (¹J(Si,Si) = 89 Hz)^[32] und **87b** (¹J(Si,Si) = 87 Hz)^[32] gefunden.

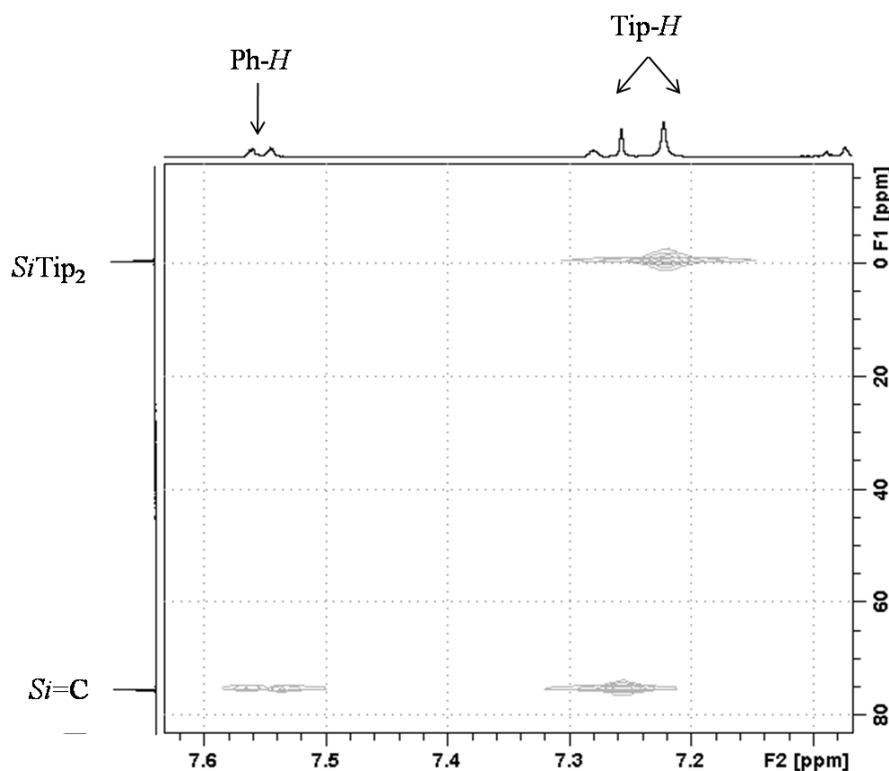


Abbildung 60: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **129a**.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **129b** zeigt drei Signale bei 112.5, 20.9 und -12.2 ppm, die nach dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum (Abb. 61) folgenden Si-Atomen entsprechen. Das Signal bei 112.5 ppm zeigt eine Kreuzkopplung mit dem Signal der aromatischen Protonen einer Tip-Gruppe sowie mit dem Signal der ans endocyclische C-Atom gebundenen Protonen (CH_2) und kann somit dem Silicium-Atom der $\text{C}=\text{Si}$ -Bindung zugeordnet werden. Das Signal bei 20.9 ppm koppelt mit dem Signal der aromatischen Protonen zweier Tip-Gruppen und mit dem Signal der CH_2 -Protonen und wird daher dem tetrakoordinierten endocyclischen Tip_2Si -Atom zugeordnet. Das Signal bei -12.2 ppm ist aufgrund der Kopplung mit neun chemisch äquivalenten Protonen der SiMe_3 -Gruppe zuzurechnen. Die $^1\text{J}(\text{Si},\text{Si})$ -Kopplungskonstante ist mit 68.5 Hz kleiner als die der entsprechenden Si-Atome in **129a** und als die $^1\text{J}(\text{Si},\text{Si})$ -Kopplungskonstante der endocyclischen Si-Atome in den donorhaltigen Silenen **87a** und **87b**. Für das Signal bei 20.9 ppm (SiTip_2) wurde ein zusätzlicher Satz von Satelliten beobachtet, deren Kopplung 22.3 Hz beträgt. Die gleiche $^3\text{J}(\text{Si},\text{Si})$ -Kopplungskonstante wurde für das Signal bei -12.2 ppm (SiMe_3) gefunden.

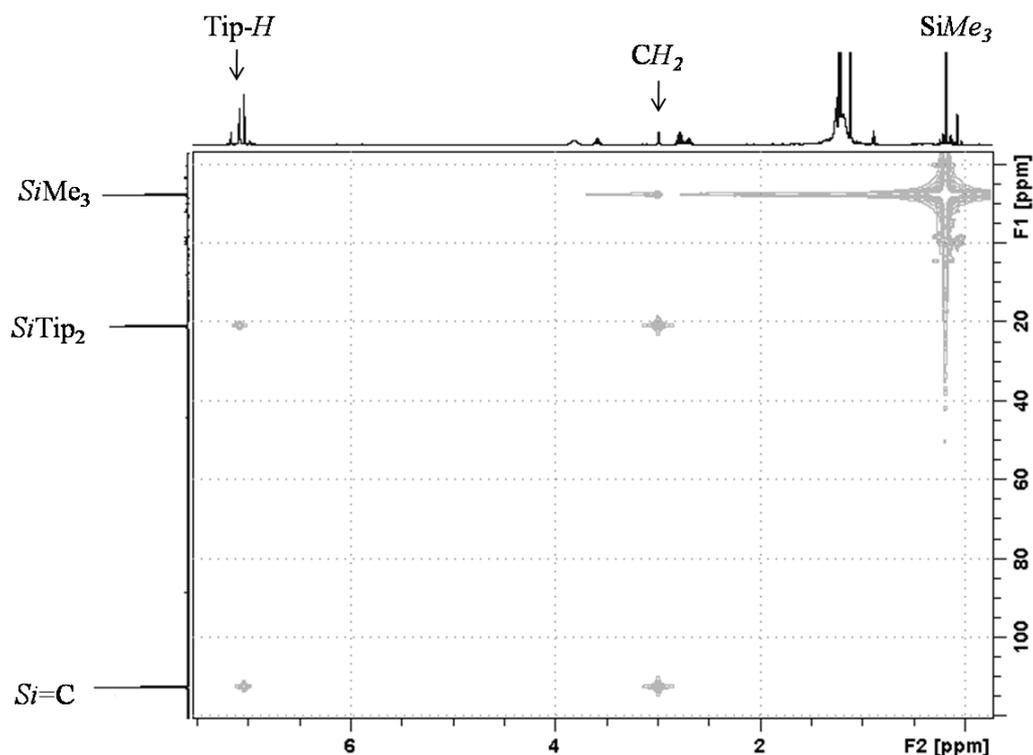


Abbildung 61: Ausschnitt aus dem 2D-Si-H Korrelationsspektrum von **129b**.

Die ^{29}Si -NMR-Signale der endocyclischen ungesättigten Si-Atome der donorfreen cyclischen Silene **129a** ($\delta = 75.0$ ppm) und **129b** ($\delta = 112.2$ ppm) sind im Vergleich zu den entsprechenden ^{29}Si -NMR-Signalen der donorhaltigen cyclischen Silene **87a** ($\delta = 17.5$ ppm)^[32] und **87b** ($\delta = 21.9$ ppm)^[32] beachtlich zu tiefem Feld verschoben. Der gleiche Trend

wurde für das ^{29}Si -NMR-Signal des ungesättigten Si-Atoms im linearen donorfreien Silen **82** ($\delta = 144.2 \text{ ppm}$)^[111] im Vergleich zu dem ^{29}Si -NMR-Signal des entsprechenden Si-Atoms von **81** ($\delta = 41.4 \text{ ppm}$)^[87] beobachtet.

Die ^{13}C -NMR-Signale der endocyclischen ungesättigten C-Atome in **129a** ($\delta = 155.17 \text{ ppm}$) und in **129b** ($\delta = 159.64 \text{ ppm}$) haben eine ähnliche chemische Verschiebung und sind im Vergleich zu jenen der donorhaltigen Cyclosilene **87a** ($\delta = 213.47 \text{ ppm}$)^[32] und **87b** ($\delta = 214.64 \text{ ppm}$)^[32] deutlich zu tiefem Feld verschoben. Auch das ^{13}C -NMR-Signal des ungesättigten C-Atoms in *Wibergs* linearem donorfreien Silen **82** ($\delta = 77.2 \text{ ppm}$)^[111] ist im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Signal des entsprechenden C-Atoms in *Brooks* Silen **81** ($\delta = 214.2 \text{ ppm}$)^[87] zu tiefem Feld verschoben.

Der Vergleich der NMR-Daten von **129a,b** mit denen von **130a,b** zeigt, dass die Substituenten der vier Ringatome einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur der Si-C-Doppelbindung ausüben.^[110] Trisilylsubstituierte Disilacyclobutene **130a,b** zeigen stark abgeschirmte trikoordinierte Si- (**130a**: 98.6 ppm, **130b**: 139.1 ppm) und C-Atome (**130a**: 185.4 ppm, **130b**: 195.6 ppm).^[110] Die an der Doppelbindung beteiligten Si-Atome in **129a** und **130a** sind stärker abgeschirmt als die gleichen Si-Atome in **129b** und **130b**. In **129a** und **130a** trägt das Si=C-Atom eine Phenylgruppe. Die Abschirmung der Si-Atome ist auf eine weniger polarisierte Si=C-Bindung zurückzuführen, was durch die π -Konjugation mit der Phenylgruppe erklärt werden kann.

Die aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete Struktur der Verbindung **129a** wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt (Abb. 62).

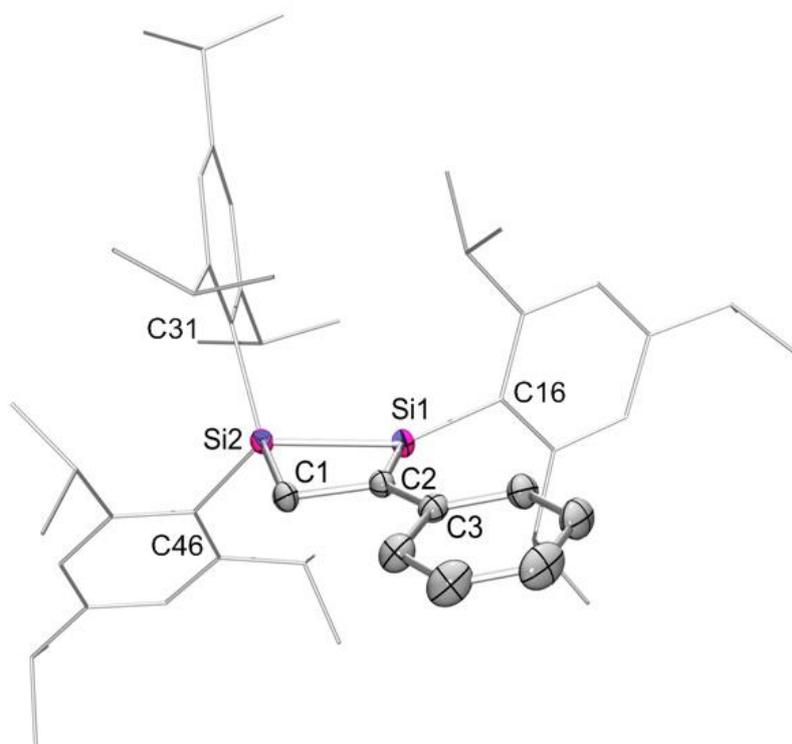


Abbildung 62: Struktur von **129a** in Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Thermische Ellipsoide der Tip-Substituenten und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Si1-C2 174.59(15), Si1-Si2 231.54(5), Si2-C1 191.91(16), C1-C2 153.6(2), C2-C3 145.7(2), Si1-C16 187.29(15), Si2-C31 191.11(15), Si2-C46 190.56(14); C2-Si1-C16 127.43(7), C2-Si1-Si2 80.74(5), C16-Si1-Si2 148.06(5), C1-Si2-Si1 74.45(5), C3-C2-C1 121.45(13), C3-C2-Si1 134.99(12), C1-C2-Si1 103.53(10), C2-C1-Si2 100.43(9).

Die Si-C-Doppelbindung ist mit 174.59(15) pm signifikant länger als die entsprechende Bindung in *Wibergs* linearem donorfreien Silen **82**^[111](170.2(5) pm). Trotz leichter Verdrillung des Vierrings (Si2-Si1-C2-C1 7.17(9)°; Si2-C1-C2-Si1 -8.69(10)°) ist die Si-C-Doppelbindung annähernd planar. Die Winkelsumme am Si1-Atom beträgt 356.2(1)° und am C2-Atom 360.0(1)°. Demgegenüber zeigen die sauerstoffhaltigen cyclischen Silene **87a,b** ein an der Si-C-Doppelbindung beteiligtes, stark pyramidalisiertes Si-Atom.^[32]

Sowohl die koplanare Anordnung der Phenylgruppe und des zentralen Si₂C₂-Rings (Diederwinkel Si1-C2-C3-C4 = 5.4(2)°) (Abb. 63), als auch der relativ kurze Bindungsabstand zwischen dem C2- und *ipso*-C3-Atom (C2-C3 145.7(2) pm) sind Hinweise auf effektive π -Konjugation der Si-C-Doppelbindung mit der Phenylgruppe. Der größere Kovalenzradius des Silicium-Atoms im Vergleich zum Kohlenstoff-Atom drückt sich in den

kleineren Innenwinkeln am Si1- (Si2-Si1-C2 80.74(5)°) und am Si2-Atom (C1-Si2-Si1 74.45(5)°) und in den größeren Innenwinkel am C1-Atom (C2-C1-Si2 100.43(9)°) aus.

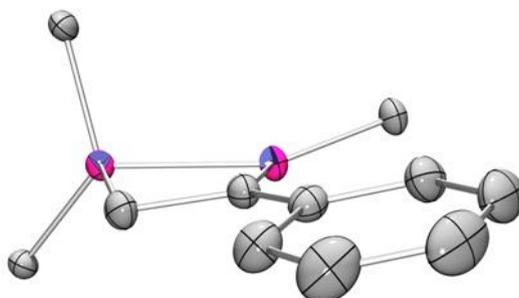


Abbildung 63: Seitenansicht des zentralen Vierrings in Verbindung **129a**.

Desweiteren wurden DFT-Rechnungen an Modellverbindungen **131a** und **131b** (Abb. 64) durchgeführt.^[110] Die durchgeführten Rechnungen an den donorhaltigen Silenen **87c-e** hatten gezeigt, dass das B3LYP-Funktional im Vergleich zur MP2-Methode die Pyramidalisierung des an der Si-C-Doppelbindung beteiligten Si-Atoms überschätzt.^[32]

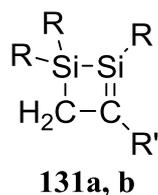


Abbildung 64: Struktur der Modellverbindungen **131a** (R = R' = Ph) und **131b** (R = Ph, R' = SiMe₃).

Da Verbindung **129a** eine annähernd planare Umgebung am C=Si-Atom zeigt, wurde bei der Rechnung der Modelle **131a** und **131b** die B3LYP-Methode gewählt. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, stimmen die berechneten NMR- und strukturellen Parametern der Modellverbindungen **131a,b** mit den experimentell bestimmten NMR- und Kristallstrukturdaten der cyclischen Silene **129a** und **129b** gut überein. Unabhängig von der Wahl der Substituenten zeigt die Si-C-Doppelbindung eine planare Geometrie. Die Phenylgruppe in **131a** ist annähernd koplanar zur Si-C-Doppelbindung, was in guter Übereinstimmung zur experimentell bestimmten Struktur der Verbindung **129a** steht.

	R	R'	Si=C [pm]	Si-Si [pm]	Σ Winkel Si[°]	$\delta^{29}\text{Si}$ (Si=C) ^[c]	$\delta^{13}\text{C}$ (Si=C) ^[c]
129a ^[a]	Tip	Ph	174.6(2)	231.54(5)	356.2(1)	75.0	155.2
129b ^[a]	Tip	SiMe ₃	-	-	-	112.5	159.6
131a ^[b]	Ph	Ph	176.2	230.5	360.0	85.5	171.5
131b ^[b]	Ph	SiMe ₃	174.8	231.4	359.9	124.8	179.5

Tabelle 5: Vergleich der NMR- und Strukturdaten der 1,2-Disilacyclobut-2-ene **129a,b** mit denen der Modellverbindungen **131a,b**; [a] Experimentell bestimmt. [b] B3LYP/6-31 g(d). [c] GIAO/B3LYP/6-311 g-(2df,p).

Das HOMO von **131a** (Abb. 65) wird zwar überwiegend vom Si-C- π -Anteil dominiert, ist aber dennoch deutlich über den Phenylsubstituenten delokalisiert. Desweiteren zeigt sich eine geringe σ -Elektronendichte durch die Hyperkonjugation der C-H-Bindung der endocyclischen Methylengruppe.

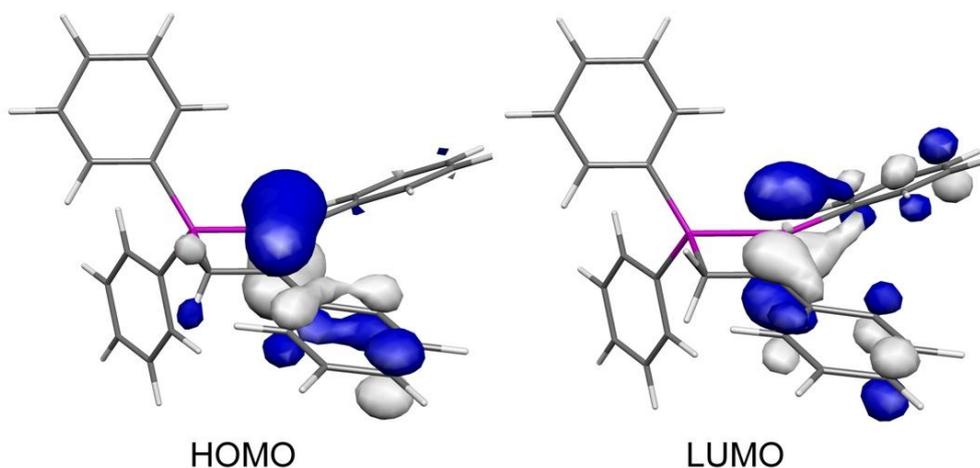


Abbildung 65: Contour plots der Grenzorbitale von **131a** bei 0.05 cut-off Niveau (Molekel).

Der Hauptbeitrag des LUMOs kommt aus dem antibindenden Si-C- π^* -Orbital, das mit beiden aromatischen Substituenten bindenden Wechselwirkungen aufweist.

Eine zusätzliche NBO-Analyse gemäß der Störungstheorie zweiter Ordnung von **131a** liefert weitere Hinweise auf eine π -Konjugation. Das Si=C- π -Orbital doniert stark in ein antibindendes π^* -Orbital der Phenylgruppe (π Si1-C2 \rightarrow π^* C3-C4: 19.31 kcal mol⁻¹). Die umgekehrte Wechselwirkung ist weniger ausgeprägt (π C3-C4 \rightarrow π^* Si1-C2: 13.53 kcal mol⁻¹), was die elektronenziehende Wirkung des Phenylrestes widerspiegelt.

Das UV/Vis-Spektrum von **129a** in Hexan (Abb 66) zeigt das langwelligste Absorptionsmaximum bei 385 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizient von 18000 Lmol⁻¹cm⁻¹. Ein Vergleich der langwelligsten Absorptionsmaxima der Silene **129a**

(385 nm) und **130a** (389 nm) zeigt, dass die Substituenten generell einen geringen Einfluß auf den HOMO-LUMO Abstand haben. Eine Ausnahme stellt der Substituent am Si-Atom der Doppelbindung dar: im Vergleich zum λ_{\max} -Wert von **130b** (330 nm) sind die λ_{\max} -Werte der phenylsubstituierten Silene **129a** und **130a** stark rotverschoben, wie es für eine Erweiterung des π -Systems zu erwarten ist.

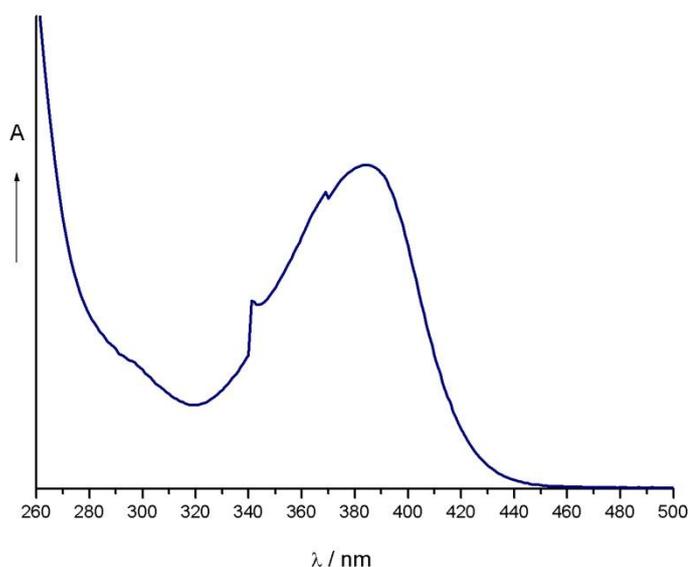
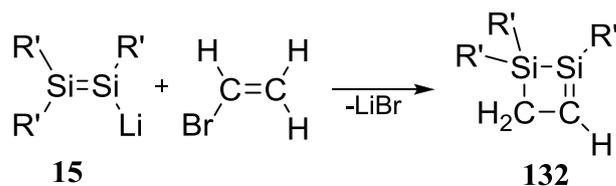


Abbildung 66: UV/Vis-Spektrum von **129a** in Hexan.

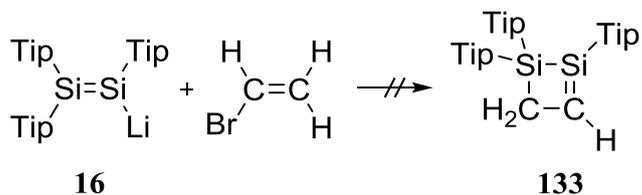
2.3.3.2 Umsetzung des Disilenids **16** mit Vinylbromid

In einer zur Synthese der Silene **130a,b** analogen Umsetzung des Disilenids **15** mit Vinylbromid wurde im Arbeitskreis von Prof. *Sekiguchi* das cyclische donorfreie Silen **132** synthetisiert (Schema 86).^[110] Verbindung **132** ist das erste stabile Silen mit einem Wasserstoffatom, das direkt an das ungesättigte C-Atom gebunden ist.^[110] *Tokitoh et. al* berichteten vor kurzem über die Synthese eines Hydrosilens, in dem das H-Atom an der Doppelbindung beteiligte Si-Atom gebunden ist.^[112]



Schema 86: Darstellung des cyclischen donorfreien Silens **132** ausgehend von Disilenid **15** und Vinylbromid; **16**, **132**, R' = SiMe'Bu₂.

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit einer 1M Lösung aus 1.5 Äquivalenten Vinylbromid (Schema 87) in thf und Benzol bei RT führt zu einer Farbänderung von Orange nach Rot. Ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigt zwei zu hohem Feld verschobene Signale (-8.6 ppm , -33.5 ppm), die nicht mit der Anwesenheit des trikoordinierten Si-Atoms in der gewünschten Verbindung **133** im Einklang stehen.



Schema 87: Umsetzung von Disilenid **16** mit Vinylbromid.

Die Reaktion wurde auch mit vier Äquivalenten Vinylbromid durchgeführt, wobei ein ^{29}Si -NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes die gleichen Signale zeigte.

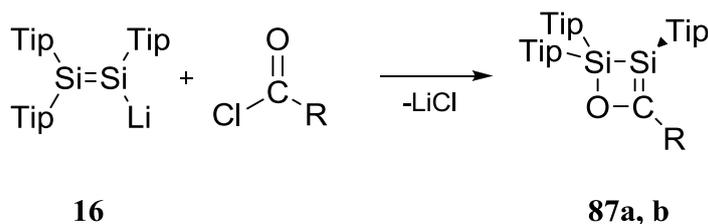
Auch die Umsetzung von Disilenid **16** mit thf-freiem Vinylbromid in Benzol bei RT führt zum gleichen unerwünschten Produkt, was anhand der ^{29}Si -NMR-Daten (-8.6 ppm , -33.5 ppm) bestätigt wurde.

Eine Durchführung der gleichen Reaktion mit einem Äquivalent Vinylbromid bei -100°C liefert das gleiche unerwünschte Produkt mit ^{29}Si -NMR-Signalen bei -8.6 und -33.5 ppm in einem Verhältniss von 1:1. Neben diesen Signalen wurden im ^{29}Si -NMR-Spektrum auch die Signale von Disilenid **16** (100.9 und 94.0 ppm) beobachtet. Alle vier Signale zeigen eine vergleichbare Intensität.

In all diesen Fällen handelt es sich wahrscheinlich um das Produkt der [2+2]Addition des überschüssigen Vinylbromids an das zuerst gebildete H-substituierte cyclische Silen **133** (Schema 87).

2.3.4 Fazit des Kapitels 2.3

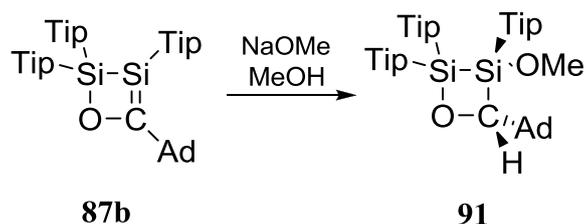
Die cyclischen Silene **87a**, **b** wurden bei der Umsetzung von Disilenid **16** mit Pivaloylchlorid (**87a**) und mit Adamantylsäurechlorid (**87b**) synthetisiert (Schema 88) und vollständig charakterisiert.



Schema 88: Synthese der cyclischen Silene **87a,b**; **a**: R=^tBu, **b**: R=Ad.

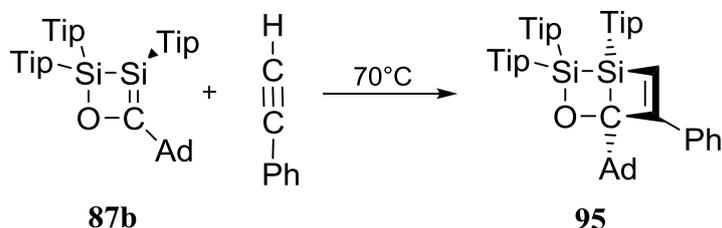
Das wichtigste Charakteristikum der zum linearen *Brook*-Silene analogen cyclischen Silene **87a,b** ist die Pyramidalisierung des trikoordinierten endocyclischen Si-Atoms. Nach DFT Rechnungen sind nicht die sperrigen Tip-Substituenten für diese Pyramidalisierung verantwortlich, sondern die „inverse Polarität“ der Si=C-Bindung im Zusammenspiel mit der cyclischen Konstitution der Silene des Typs **87**. Versuche zur Darstellung konjugierter Systeme mit mehr als einer cyclischen Sileneinheit schlugen allerdings bisher fehl.

Im Gegensatz zu linearen Silenen zeigt das cyclische Silen **87b** praktisch keine unkatalysierte Reaktion mit MeOH. Die Gegenwart eines Überschusses an NaOMe führt aber mit hoher Selektivität zum *trans*-Addukt **91** (Schema 89).



Schema 89: Basenkatalysierte Addition von MeOH an **87b**.

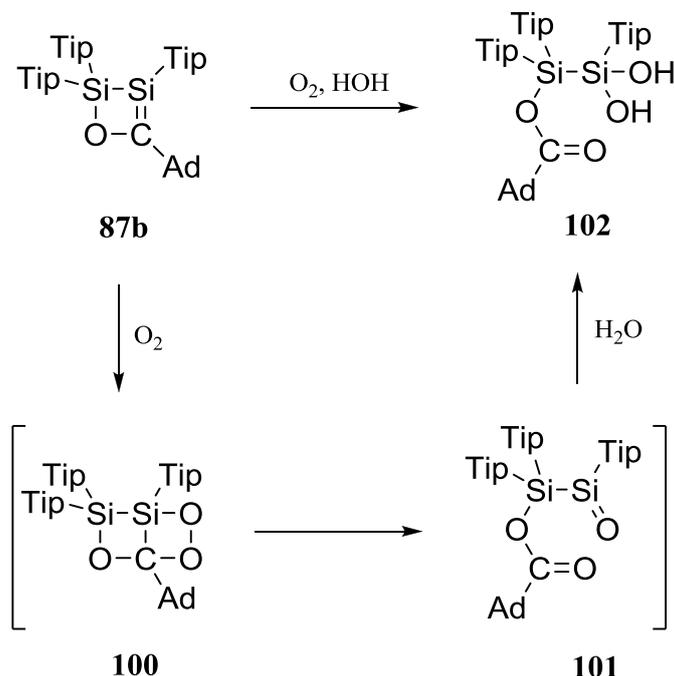
Ein Beispiel für Silen-typische Reaktivität lieferte die Reaktion von **87b** mit Phenylacetylen zum bicyclischen **95** (Schema 90).



Schema 90: Umsetzung von **87b** mit Phenylacetylen.

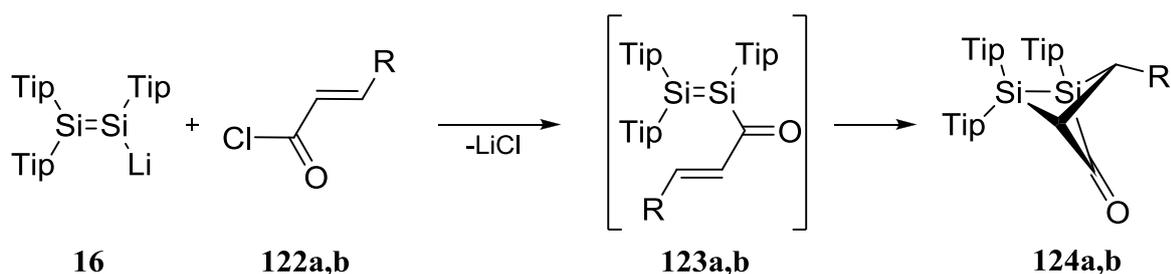
Im Gegensatz zum offenkettigen Analogon **81** zeigen Silene **87a,b** im Festkörper nur eine langsame Reaktion mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Durch Reaktion von gelben Kristallen von **87b** mit Luft und Feuchtigkeit wurde das Silandiol **102** erhalten (Schema 91).

Die Bildung von **102** lässt sich durch den ein intermediäres Silanon involvierenden Mechanismus in Schema 91 veranschaulichen.



Schema 91: Darstellung von Silandiol **102** durch Hydrolyse des cyclischen Silens **87b**.

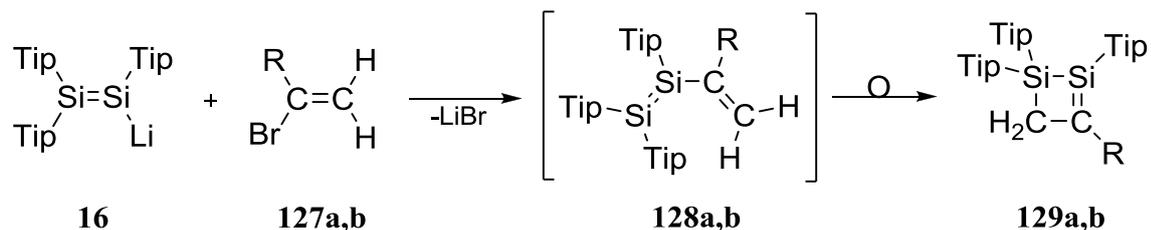
Die Umsetzung von Disilenid **16** mit α,β -ungesättigten Carbonsäurechloriden **122a** liefert die Disilabicyclopentanone **124a,b**. Vermutlich reagieren in den postulierten Intermediaten **123a,b** die Si-Si-Doppelbindung und C-C-Doppelbindung in einer dipolaren intramolekularen [2+2]-Cycloaddition (Schema 92). Verbindungen **124a,b** sind die ersten synthetisierten Bicyclopentan-Derivate mit Si-Gerüstatomen.



Schema 92: Umsetzung von Disilenid **16** mit *trans*-Crotonsäurechlorid **122a** und mit Zimtsäurechlorid **122b**; **122a**, **123a**, **124a** R = Me; **122b**, **123b**, **124b** R = Ph.

Desweiteren wurde auch die Reaktion von Disilenid **16** mit Vinylbromiden untersucht, um eventuell einen Zugang zu 1,2-Disilabutadienen zu eröffnen. Die Umsetzung von Disilenid **16** mit α -Bromstyrol **127a** führt allerdings zur Bildung des donorfreen viergliedrigen cyclischen

Silens **129a** (Schema 93). Auch die Reaktion von Disilenid **16** mit (1-Bromovinyl)trimethylsilan **127b** lieferte das analog zur **129a** cyclische Silen **129b**.



Schema 93: Darstellung von cyclischen Silenen **129a,b** ausgehend von Disilenid **16** und Vinylbromiden **127a,b**; **127a, 128a, 129a**, R = Ph; **127b, 128b, 129b**, R = SiMe₃.

Experimentelle und theoretische Ergebnisse zeigen im Fall von cyclischen Silenen **129** eine planare Si=C-Bindung an. Die Kristallstruktur von **129a** zeigt weiterhin eine koplanare Anordnung der Phenylgruppe und des zentralen Si₂C₂-Rings. Theoretische Rechnungen belegen eine effektive π -Konjugation der Si-C-Doppelbindung mit der Phenylgruppe.

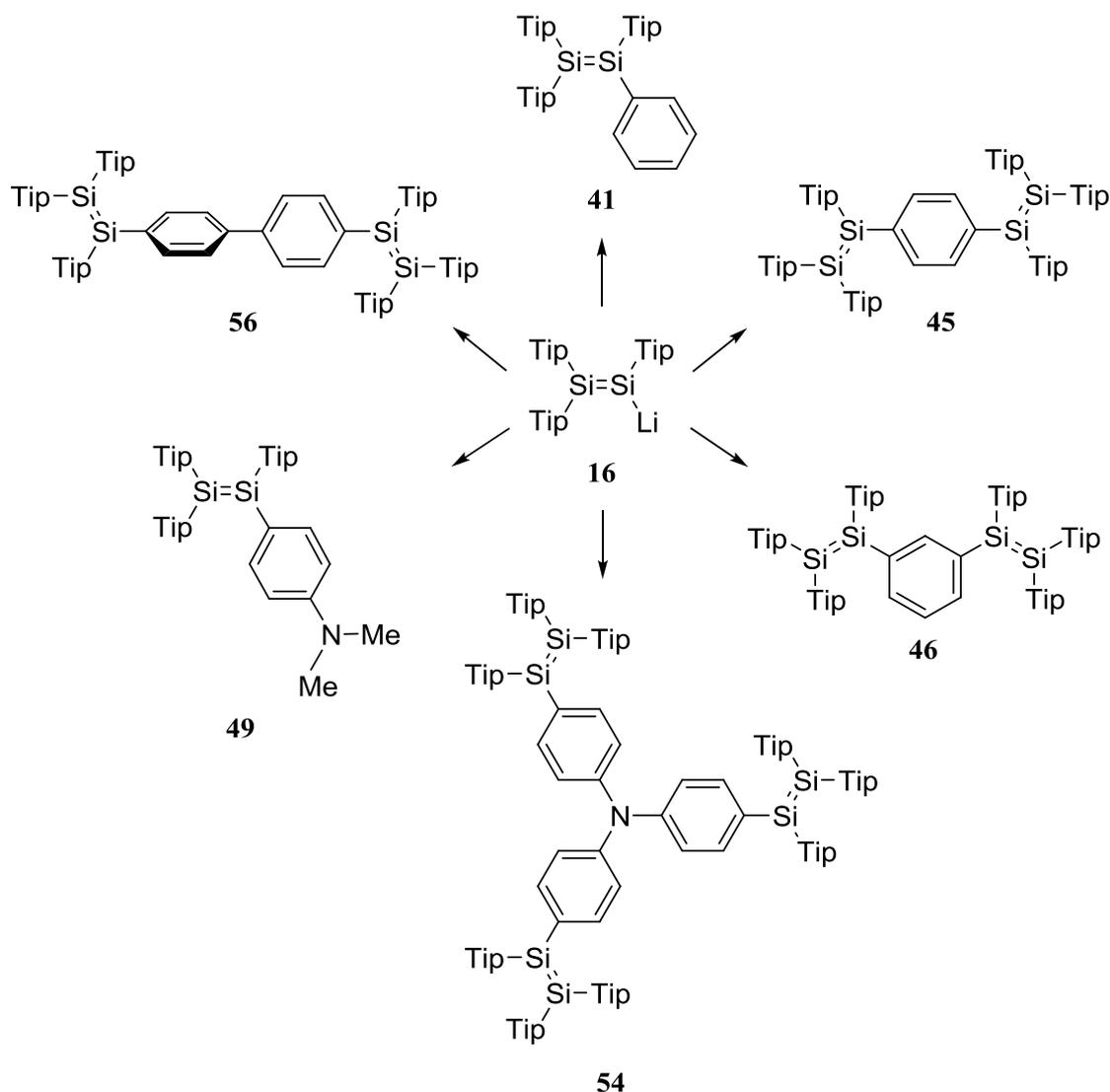
Zusammenfassend darf konstatiert werden, dass mit einer Reihe von Umsetzungen mit ungesättigten Elektrophilen das Potential von Disilenid **16** zur Darstellung cyclischer und bicyclischer Motive mit endocyclischen Siliciumatomen aufgezeigt wurde. Weitere Untersuchungen sind vonnöten, um insbesondere auch die Möglichkeiten bezüglich des Einsatzes polyfunktionaler Elektrophile auszuloten, d.h. insbesondere die Einführung mehrerer cyclischer Sileneinheiten in konjugierte Systeme.

3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich Disilenid **16** als sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur erstmaligen Herstellung neuer Disilene und Tetrasiladiene mit oder ohne konjugierte Si=Si-Doppelbindungen erwiesen. Das phenylsubstituierte Disilen **41** wurde bei der Umsetzung von **16** mit Iodbenzol synthetisiert (Schema 94). Nach einer zur Herstellung von **41** ähnlichen Umsetzung zweier Äquivalenten von **16** mit *para*-Diiodbenzol wurde die erste Modellverbindung für Poly(phenylenvinyl)-Analoge mit Si-Si-Doppelbindungen dargestellt (**45**, Schema 94). Es wurde gezeigt, dass die zwei Si-Si-Doppelbindungen im roten Tetrasiladien **45** über die verbrückende *para*-Phenyleneinheit elektronisch kommunizieren. Nach demselben Reaktionsprinzip wurde auch das nicht-konjugierte *meta*-phenylenverbrückte Tetrasiladien **46** (Schema 94) synthetisiert. Mechanistische Untersuchungen der Reaktion von **16** mit Arylhalogeniden haben gezeigt, dass der anfänglich vermutete S_NAr-Reaktionsmechanismus für diesen Reaktionstyp auszuschließen ist und vermutlich eher eine S_N2-artige aromatische Substitution vorliegt.

Nach einer Salzeliminierung lieferte die Reaktion von Disilenid **16** mit 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin das siliciumhaltige Analogon von *para*-Dimethylamino-styrol **49** (Schema 94). Bei einer zur Synthese von **49** analogen Umsetzung von Disilenid **16** mit Tris(4-bromophenyl)amin **51** wurde eine TDATA-ähnliche siliciumhaltige Verbindung **54** synthetisiert (Schema 40). Auch Verbindung **56** (Schema 94) wurde zugänglich durch die Reaktion von **16** mit 4,4'-Diiodobiphenyl. Der Reaktion von Disilenid **16** mit Arylbromiden und -iodiden kommt ein enormes präparatives Potential zu, das im Rahmen dieser Arbeit nur angedeutet werden konnte.

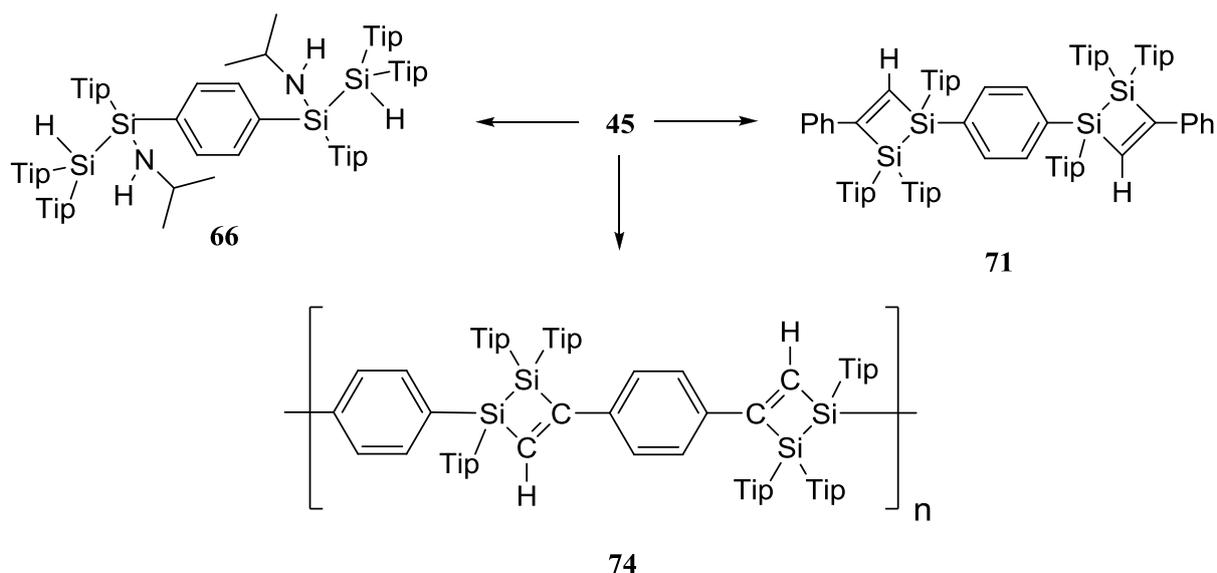
Desweiteren wurde versucht den Einfluss des in konjugierten Systemen verringerten HOMO-LUMO Abstandes auf die Reaktivität der Si=Si-Bindung zu beleuchten. Da Verbindung **45** über zwei π -konjugierte Si-Si-Doppelbindungen verfügt wurde eine deutliche Erhöhung der Reaktivität gegenüber nicht-konjugierten Disilenen erwartet.



Schema 94: Zusammenfassung der wichtigsten synthetisierten Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindungen ausgehend von Disilenid **16**.

Anders als isolierte Si-Si-Doppelbindungen, die inert gegenüber Ammoniak und Aminen sind, reagierte **45** mit Ammoniak und Aminen. Die Umsetzung von **45** mit Isopropylamin führte zu einem Diastereomergemisch, wobei eines der Diastereomeren (**66**, Schema 95) kristallisiert wurde.

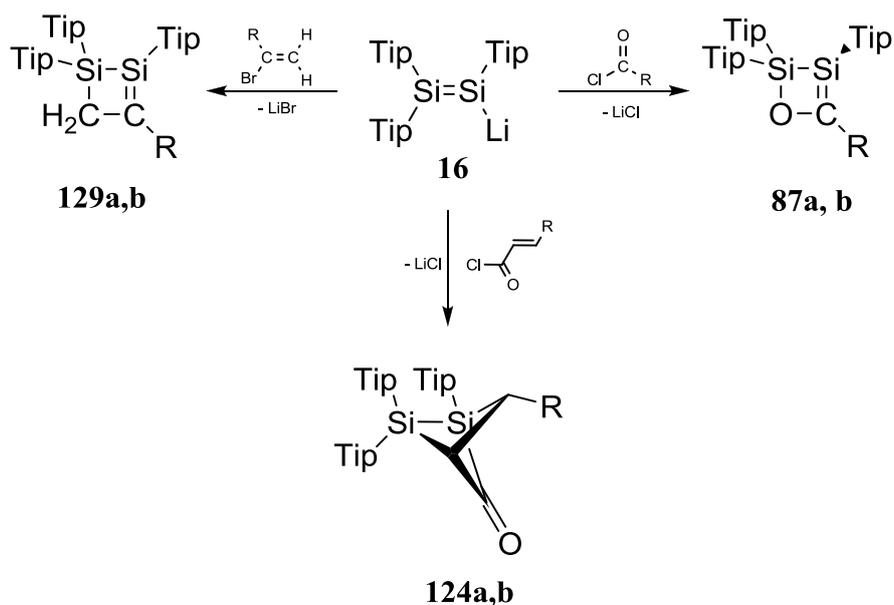
Mit Phenylacetylen reagierte **45** über eine [2+2]-Cycloaddition zur Verbindung **71** (Schema 95). Als möglicher Co-polymerisations-Partner für **45** wurde 1,4-Diethynylbenzol zunächst gewählt, um so die polymere Verbindung **74** (Schema 95) zu erhalten, wobei jedoch nur die Entstehung oligomerer Produkte nachgewiesen werden konnte. Mit Isonitril reagierte **45** weniger stereoselektiv zu einem Diastereomergemisch der primären zwitterionischen Isonitriladdukte.



Schema 95: Reaktivität von Tetrasiladien **45**.

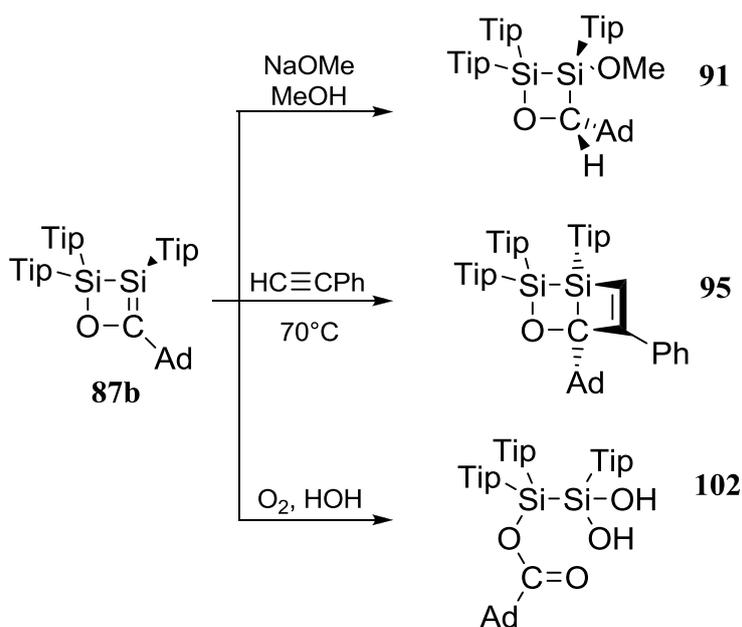
Durch weitere Umsetzungen von Disilenid **16** mit ungesättigten Elektrophilen wurden Verbindungen mit cyclischen und bicyclischen Einheiten und endocyclischen Siliciumatomen dargestellt.

Durch Umsetzung von **16** mit Carbonsäurechloriden wurden die cyclischen donorhaltigen Silene **87a,b** (Schema 96) erhalten. Trotz einer typischen Si=C-Bindungslänge ist das Si-Atom der Doppelbindung deutlich pyramidalisiert. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die „inverse Polarität“ der Si=C-Bindung und die cyclische Konstitution der Silenen des Typs **87** die wichtigsten Gründe bzw. Faktoren für die Pyramidalisierung des Si-Atoms darstellen. Versuche zur Darstellung konjugierter Systeme mit mehr als einer cyclischen Sileneinheit schlugen demgegenüber bisher fehl.



Schema 96: Darstellung der cyclischen Silene **87a,b** und **129a,b** und der Disilabicyclopentanone **124a,b**.

Im Gegensatz zu linearen Silenen zeigte das cyclische Silen **87b** praktisch keine Reaktion mit MeOH. Die Gegenwart eines Überschusses an NaOMe führt aber mit hoher Selektivität zum *trans*-Addukt **91** (Schema 97). Mit Phenylacetylen reagierte **87b** zur bicyclischen Verbindung **95** (Schema 97). Im Gegensatz zum offenkettigen Analogon **81** zeigten Silene **87a,b** im Festkörper nur eine langsame Reaktion mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Bei der Reaktion von gelben Kristallen von **87b** mit Luft und Feuchtigkeit wurde das Silandiol **102** (Schema 97) erhalten.



Schema 97: Reaktivität des Silens **87b**.

Die Umsetzung von Disilenid **16** mit α,β -ungesättigten Carbonsäurechloriden lieferte die ersten synthetisierten Bicyclopentan-Derivate mit Si-Gerüstatomen, die Disilabicyclopentanone **124a,b** (Schema 96).

Trotz ihrer geringen Elektrophilie reagierten Vinylbromide mit Disilenid **16** glatt und lieferten in guten Ausbeuten die donor-freien cyclischen Silene **129a,b** (Schema 96). Anders als die donor-haltigen cyclischen Silene des Typs **87**, zeigen Silene **129** eine planare Si=C-Bindung mit einer koplanaren Anordnung der Phenylgruppe und des zentralen Si₂C₂-Rings. Experimentelle und theoretische Befunde zeigen eine effektive π -Konjugation der Si-C-Doppelbindung mit der Phenylgruppe.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das Disilenid **16** nicht nur gegenüber anorganischen Substraten (wie bereits zuvor im AK *Scheschkewitz* gezeigt) eine breite Palette präzedenzloser Struktur motive mit ungewöhnlichen optischen Eigenschaften zugänglich macht. Die Übertragung der Si=Si-Einheit auf organische Substrate ermöglicht das Studium der optoelektronischen Wechselwirkungen zwischen Si-Si-Doppelbindungen und wird auf mittlere Sicht einen alternativen Zugang zu siliciumhaltigen Polymeren bereitstellen. Weiterhin bietet die einzigartige zweifache Reaktivität des Disilenids **16** neue Möglichkeiten der Synthese von auf anderem Wege nur schwer oder gar nicht zugänglichen polycyclischen siliciumhaltigen Ringsystemen.

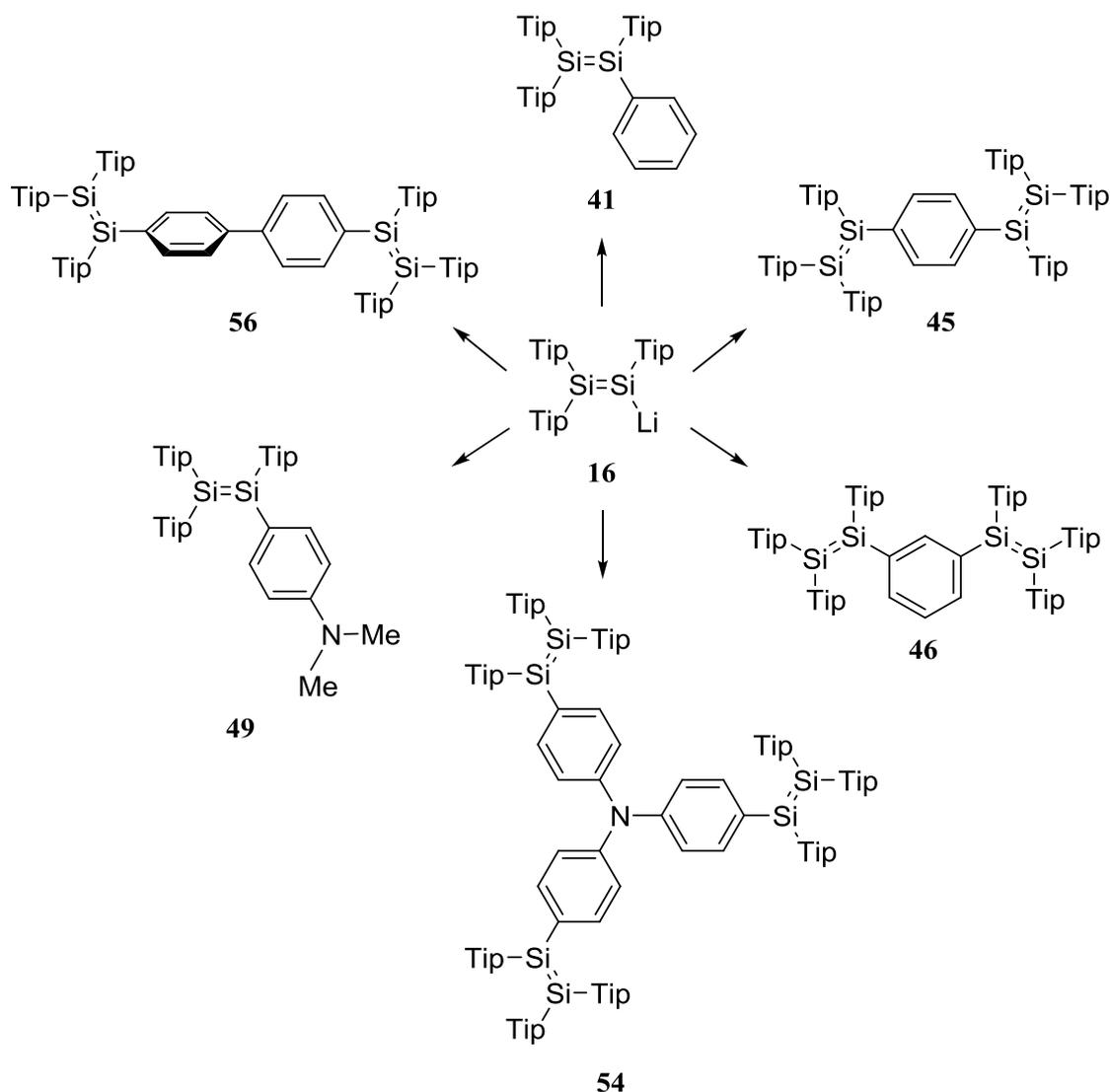
4 SUMMARY

In this thesis it was shown that disilenide **16** constitutes an excellent reagent for the synthesis of new disilenes and tetrasiladienes with (or without) conjugated Si=Si double bonds. The treatment of **16** with phenyl iodide yielded quantitatively the phenyl-substituted yellow disilene **41** (Scheme 98). More importantly, the dark red compound **45** with two Si=Si moieties was obtained by reacting two equivalents of **16** with one equivalent of 1,4-diiodobenzene (Scheme 98). Tetrasiladiene **45** represents the first model system for the silicon analogues of poly(phenylene-vinylene)s (PPVs). The conjugation of the two Si=Si moieties over the phenylene bridge was established on the basis of experimental data and DFT calculations. Non-conjugated tetrasiladiene **46** (Scheme 98), which features two Si=Si moieties bridged by the phenylene group in *meta*-position, was synthesized in a similar reaction.

Mechanistic investigations of the reaction of **16** with arylhalides excluded the initially assumed S_NAr mechanism; the reaction is probably based on an aromatic S_N2 mechanism.

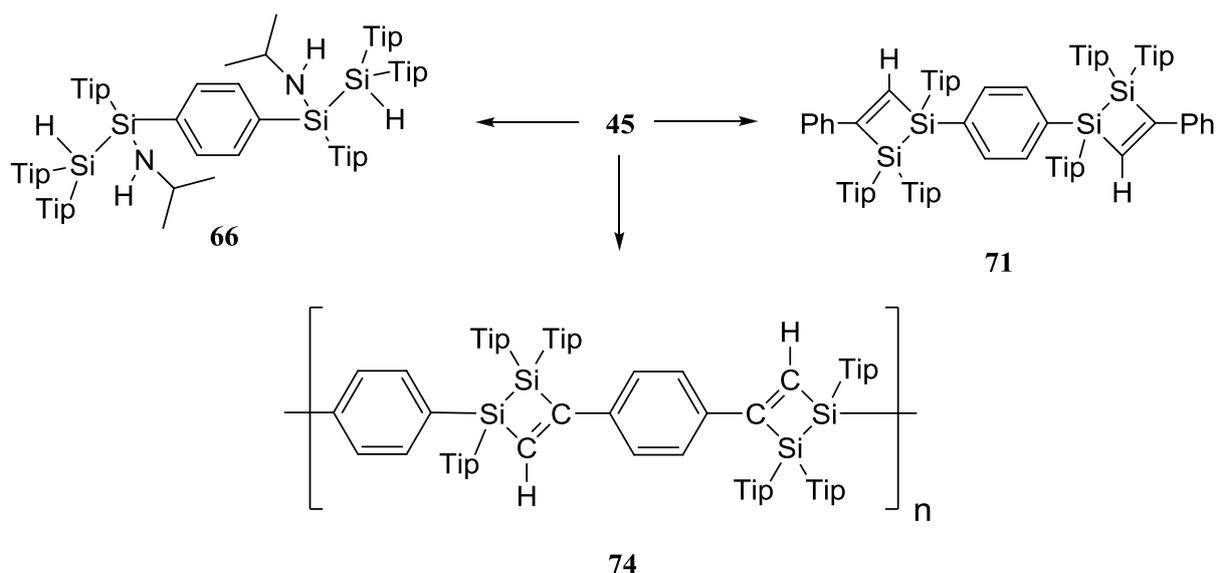
The reaction of **16** with 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin yielded disilene **49** (Scheme 98). In a similar manner the first model system **54** for the silicon analogues of TDATA (4,4',4''-tris(*N,N*-diphenylamino)triphenylamin **53**) was synthesized (Scheme 98). Disilene **56** with non-conjugated Si=Si moieties was generated by the reaction of disilenide **16** with 4,4'-diiodobiphenyl (Scheme 98). The preparative potential of the reaction of disilenide **16** towards iodinated and brominated arenes promises future access to a broad variety of conjugated systems incorporating Si=Si moieties.

Based on tetrasiladiene **45**, it was demonstrated that a reduced HOMO-LUMO gap for the conjugated disilenes systems is reflected in an increased reactivity compared to non-conjugated disilenes.



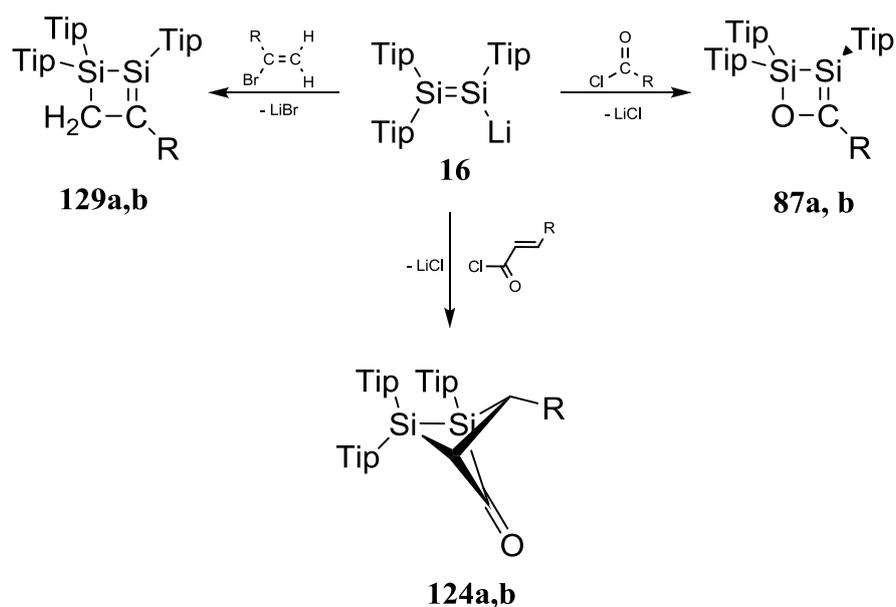
Scheme 98: The most important new synthesized compounds with Si=Si double bonds.

Conversely to isolated Si=Si moieties which are generally unreactive towards ammonia and amines, **45** reacted quickly, but in nonselective manner with ammonia and some amines. The reaction of **45** with isopropylamine formed a diastereomere mixture. One of the diastereomers (**66**, Scheme 99) could be separated and purified by crystallisation. Tetrasiladiene **45** reacted also with phenylacetylene in a [2+2]-cycloaddition generating compound **71** (Scheme 99). 1,4-Diethynylbenzol was chosen as a possible co-polymerisation partner for **45**. The reaction yielded only oligomeric compounds instead of the polymeric compound **74** (Scheme 99). Tetrasiladiene **45** reacted also with isocyanide in a nonselective manner forming a diastereomeric mixture.



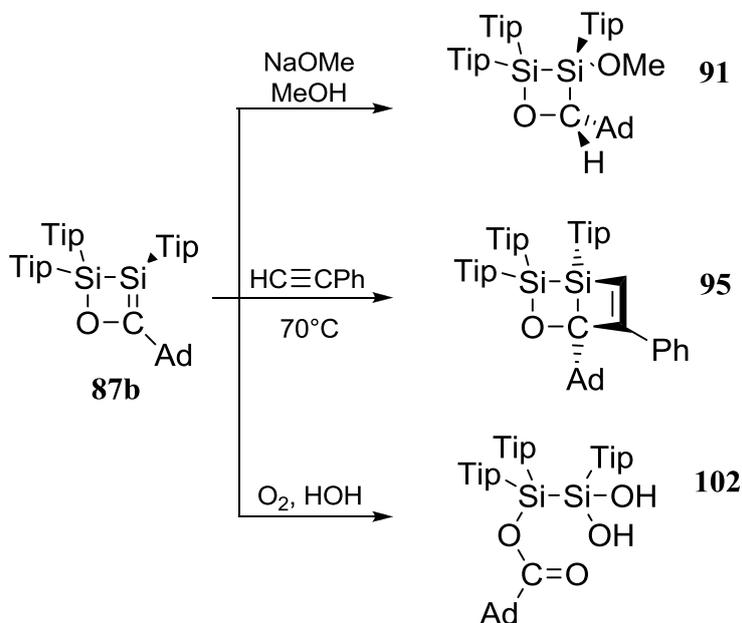
Scheme 99: Reactivity of tetrasiladiene **45**.

New compounds bearing cyclic and bicyclic structures were synthesised by the reaction of **16** with unsaturated electrophiles. The reaction of disilene **16** with 1-adamantoyl and pivaloyl chloride yielded the cyclic silene derivatives **87a,b** (Scheme 100). The markedly pyramidal silicon atom (Si=C) is the most prominent feature of the molecular structure of **87b** in the solid state. DFT calculations revealed that the principal factors for the pyramidalisation of the silicon atom are the “reversed polarity” of the Si-C moiety and the cyclic structure of **87b**. All attempts to synthesise conjugated compounds with more than one cyclic silene moiety remained fruitless.



Scheme 100: Synthesis of the cyclic silenes **87a,b** and **129a,b** and the bisilabicyclopentanones **124a,b**.

In contrast to open-chained silenes, **87b** reacted with methanol only in the presence of an excess of NaOMe yielding with high selectivity the *trans*-adduct **91** (Scheme 101). Addition of Phenylacetylene at **87b** proceeded rapidly generating the bicyclic compound **95** (Scheme 101). Unlike silene **81**, **87a,b** reacted in the solid state only slowly with air and moisture generating in case of **87b** the silanediol **102** (Scheme 101).



Scheme 101: Reactivity of cyclic silene **87b**.

The first synthesised bicyclopentane derivatives with silicon atoms, the bisilabicyclopentanones **124a,b** (Scheme 100) were formed by the reaction of **16** with α,β -unsaturated carboxylic acid chlorides. Despite their poor electrophilicity, vinylbromides reacted with disilenide **16** in good yield to form donor-free four-membered cyclic silenes **129a,b** (Scheme 100). According to experimental and theoretical evidence, **129a,b** show a completely planar Si=C moiety with an almost perfectly coplanar phenyl substituent in compound **129a**. Theoretical and experimental results revealed a considerable π -conjugation of the Si=C moiety with the phenyl substituent.

The reactivity of disilenide **16** towards organic reagents allows the transfer of the Si=Si moiety easily and thus the access to a broad variety of new compounds with unusual optical properties. In a midterm time frame the availability of compounds with more than one Si=Si units will offer an alternative access to siliconpolymers. Moreover, the unique dual reactivity of disilenide **16** provides new synthetic routes for the difficult access to the polycyclic ringsystems incorporating silicon atoms.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden fast alle Reaktionen unter inerter Argonatmosphäre und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt. Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit den üblichen Methoden gereinigt, mindestens 16 Stunden im Trockenschrank bei 120°C aufbewahrt und mindestens zweimal im Hochvakuum ausgeheizt und mit Argon beschickt. Für Arbeiten im Hochvakuum stand eine Hochvakuumanlage mit Drehschieberölpumpe zur Verfügung. Bekannte Verbindungen, die nicht über den Handel bezogen werden konnten, wurden nach den zitierten Literaturvorschriften hergestellt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Bruker Avance 500 (^1H , 500.13 MHz, ^{13}C , 125,76 MHz, ^{29}Si , 39,76 MHz oder 99,35 MHz), Bruker DRX 400 (^1H , 400.13 MHz, ^{29}Si , 79,49 MHz) Bruker Avance 400 (^1H , 500.32 MHz) und Bruker Avance 200 (^1H , 200.13 MHz, ^{29}Si , 39,76 MHz) Spektrometern durchgeführt. Die Messtemperatur betrug 298 K. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf TMS. Elementaranalysen wurden mit einem vario MICRO cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme durchgeführt.

Die Kristalldaten wurden auf einem Bruker FR 591 Apex mit Drehanode Stoe IPDS oder ein Bruker X8Apex-Diffraktometer mit CCD Flächenzähler und monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ Strahlung gesammelt. Als Monochromator fungierte ein Mehrlagenspiegel. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem Shelx-Programmpaket verfeinert.

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Shimadzu UV Mini 1240 UV-Vis-Photometer aufgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem DSC823-Gerät der Firma Mettler-Toledo aufgenommen oder unter Argon in einem geschlossenen NMR-Rohr bestimmt.

5.2 Darstellung neuer Disilene und Tetrasiladiene

5.2.1 Darstellung von 1-Phenyl-1,2,2-[2',4',6'-triisopropylphenyl]disilen 41

Zu einer Lösung von 1.50 g (1.758 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Benzol, werden bei RT mit einer Spritze 0.359 g (1.760 mmol) Phenyljodid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der orangefarbene Rückstand mit 10 ml Hexan digeriert. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat auf ca. 2 ml eingeeengt und anschließend über Nacht bei RT gelagert. Die Mutterlauge wird vom kristallisierten Produkt abdekantiert. Nach Trocknung im HV werden 0.76 g (58%) **41** als große gelbe Kristalle erhalten (mp 156-157°C).

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.39 (d, 2H, *o*-Ph-*H*), 7.13, 7.10, 7.05 (je s, je 2H, Tip-*H*), 6.93 (pseudo-t, 1H, *p*-Ph-*H*), 6.84 (pseudo-t, 1H, *m*-Ph-*H*), 4.30, 4.24 (je sept., je 2H, ⁱPr-*CH*) 4.03 (br., 2H, ⁱPr-*CH*), 2.77, 2.76, 2.71 (je sept., je 1H, ⁱPr-*CH*), 1.22, 1.20, 1.19, 1.16, 1.14, 1.12 (br.), 1.07 (je d, insges. 54H, ⁱPr-*CH*₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 156.28, 155.72, 155.15, 151.72, 151.28, 150.73 (Tip-*C_{o/p}*), 138.67 (Ph-*C_i*), 136.30 (Ph-*CH*), 133.41, 133.13, 130.62 (Tip-*C_i*), 128.71, 128.06 (Ph-*CH*), 122.10, 122.06, 121.70 (Tip-*CH*), 38.43, 38.22, 37.57, 34.93, 34.76, 34.59 (ⁱPr-*CH*), 25.68, 25.02 (br.), 24.69, 24.42, 24.32, 24.17, 24.01 (ⁱPr-*CH*₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 71.8 (¹J(Si,Si) = 151.4 Hz, *Si*TipPh), 55.2 (¹J(Si,Si) = 151.4 Hz, *Si*Tip₂) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{max} (ε) 439 nm (19000 Lmol⁻¹cm⁻¹).

5.2.2 Umsetzung des Disilenids 16 mit der homologen Reihe der Arylhalogeniden des Typs C₆H₅-X

5.2.2.1 Umsetzung des Disilenids 16 mit Brombenzol

100 mg (0.12 mmol) Disilenid **16** wird in 0.4 ml [D₆]Benzol in einem NMR-Rohr gelöst und bei RT mittels einer Spritze mit 3 Tropfen Bromstyrol versetzt. Das NMR-Rohr wird 5 Minuten lang geschüttelt. Ausgefallenes LiBr wird abzentrifugiert und die klare Reaktionslösung spektroskopisch untersucht. Die unterstrichenen Signale können **41** zugeordnet werden.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 71.7 (*Si*TipPh), 55.2 (*Si*Tip₂) ppm. (1:1)

¹H NMR (200 Mhz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.37 (d.), 7.28, 7.24, 7.12, 7.09, 7.04 (je s), 6.86, 6.83 (pseudo-t), 6.80, 6.76, 6.73, 4.28, 4.22 (je sept.), 4.01 (br.), 2.76 (sept.), 1.20, 1.17, 1.15, 1.11, 1.07, 1.03 (je d) ppm.

5.2.2.2 Versuchte Umsetzung des Disilenids 16 mit Chlorbenzol

102 mg (0.12 mmol) Disilenid **16** wurden in 0.4 ml [D₆]Benzol in einem NMR-Rohr vollständig gelöst. Zu dieser roten Lösung wurden bei RT 18.8 mg (0.12 mmol) Chlorbenzol hinzugegeben und das NMR-Rohr anschließend 5 Minuten kräftig geschüttelt. Die aufgenommenen ²⁹Si- und ¹H-NMR-Spektren zeigten ausschließlich Signale der Edukte. Auch nach der Zugabe von weiteren 111 mg (0.71 mmol) Chlorbenzol konnte nach einer Woche im ¹H-NMR Spektrum keine Umsetzung festgestellt werden.

5.2.2.3 Versuchte Umsetzung des Disilenids 16 mit Fluorbenzol

Die Umsetzung von 110 mg (0.13 mmol) Disilenid mit 12.4 mg (0.13 mmol) Fluorbenzol wurde analog mit der Umsetzung von Disilenid mit Chlorbenzol durchgeführt, wobei nach der Zugabe von Fluorbenzol in ²⁹Si- und ¹H-NMR-Spektren ebenfalls keine Umsetzung festgestellt wurde. Auch nach der Zugabe von weiteren 103 mg (1.07 mmol) Chlorbenzol konnte nach eine Woche im ¹H-NMR Spektrum keine Reaktion beobachtet werden.

5.2.3 Umsetzung des Disilenids 16 mit einem Überschuß an para-Diiodobenzol

Zu einer Lösung von 1.13 g (3.42 mmol) 1,4-Diiodobenzol in 10 ml Benzol wird innerhalb von 30 Minuten bei 0°C eine Lösung aus 1.46 g (1.71 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Benzol hinzutropft. Die hellrote Reaktionslösung wird anschließend weitere 15 Minuten gerührt. Benzol wird im HV abdestilliert und der rote Rückstand in 25 ml Hexan gelöst. Das ausgefallene LiI wird mittels einer G4 Umkehrfritte abgetrennt und die Hexan-Lösung im HV bis auf 5 ml eingengt. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Die unterstrichenen Signale sind vermutlich dem Produkt **44** zuzuordnen.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 70.7, 69.73, 57.92, 56.7, -17.34, -34.35 ppm.
(1:7:7:1:1:1)

5.2.4 Darstellung von 1,4-Bis{1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]disilylbenzol} 45

Ein Gemisch aus 0.387 g (1.173 mmol) 1,4-Diiodobenzol und 2.00 g (2.344 mmol) Disilenid **16** wird in 20 ml Benzol aufgenommen und die dunkelrote Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der rote Rückstand in 50 ml Pentan gelöst. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert. Pentan wird langsam im HV ohne Rühren bis auf ca. 5 ml eingengt. Nach 24 h bei RT werden 1.20 g (72%) (Zers.~ 190°C) Produkt in Form roter Kristalle erhalten. Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in Benzol bei RT gewonnen.

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.11, 7.06, 7.03 (je s, je 4H, Tip-H), 6.84 (s, 4H, -C₆H₄-), 4.18, 4.13, 3.94, 2.76 (je sept, je 4H, ⁱPr-CH), 2.68 (sept, 2H, ⁱPr-CH) 1.24, 1.22, 1.18, 1.14(br.), 1.12, 1.04 (je d, insges. 108H, ⁱPr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 156.31, 155.54, 155.09, 151.48, 151.31, 150.58 (Tip-C_{o/p}), 139.14 (Ph-C_i), 134.75 (Ph-CH), 133.59, 133.37, 130.16 (Tip-C_i), 122.15, 122.06, 121.60 (Tip-CH), 38.29, 38.10, 37.38, 34.94, 34.81, 34.53 (ⁱPr-CH), 25.95 25.19 (br), 24.71, 24.41, 24.29, 24.19, 23.98 (ⁱPr-CH₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 70.7 (¹J(Si,Si) = 150.0 Hz, SiTip), 56.8 (¹J(Si,Si) = 150.0 Hz, SiTip₂) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{max} (ε) 508 nm (27000 Lmol⁻¹cm⁻¹).

5.2.5 Darstellung von 1,3-Bis{1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]disilylbenzol}**46**

Zu 0.400 g (1.213 mmol) 1,3-Diiodobenzol in 10 ml Benzol wird bei RT innerhalb von 30 Minuten eine Lösung aus 2.07 g (2.426 mmol) Disilenid **16** in 20 ml Benzol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Benzol wird im HV abdestilliert und der orangefarbene Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Das ausgefallene LiI wird mittels einer G4 Umkehrfritte abgetrennt. Hexan wird im HV vollständig entfernt und der getrocknete Rückstand in 3 ml Benzol gelöst. Nach 24 h ist das Produkt in Form von gelben Kristallen (0.79 g, 46%, mp. 162°C) ausgefallen. Aus der eingengten Mutterlauge fallen über Nacht noch 0.90 g an Produkt in Form von Kristallen aus, die aber nicht spektroskopisch rein sind.

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.52 (s, 1H, Ph-H₍₂₎), 7.09 (d, 2H, Ph-H_(4,6)), 7.08 (s, 4H, Tip-H), 6.99, 6.97 (je s, je 4H, Tip-H), 6.49 (t, 1H, ¹J(H,H) = 7.50 Hz, Ph-H₍₅₎), 4.11, 4.07 (je sept, je 4H, ⁱPr-CH), 3.83 (sept, 4H, ⁱPr-CH), 2.75, 2.72 (je sept, je 2H, ⁱPr-CH) 2.66 (sept, 2H, ⁱPr-CH), 1.24, 1.22, 1.14, 1.10, 0.98, 0.90 (je d, insges 108H, ⁱPr-CH₃) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 156.10, 155.67, 154.89 (Tip- C_o), 151.32, 151.19, 150.40 (Tip- C_p), 142.00(Ph- $C_{(2)}\text{H}$), 137.84 (Ph- C_i), 136.41 (Ph- $C_{(4,6)}\text{H}$), 133.91, 133.52, 129.77 (Tip- C_i), 127.67 (Ph- $C_{(5)}\text{H}$), 122.10, 121.47 (Tip-CH), 38.46, 37.99, 37.54, 34.92, 34.77, 34.48 (^iPr -CH), 26.12, 25.85, 24.55, 24.22, 24.17, 23.97 (^iPr - CH_3)

^{29}Si NMR (99 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 72.9 ($^1\text{J}(\text{Si},\text{Si}) = 148.4$ Hz, SiTipPh), 54.6 ($^1\text{J}(\text{Si},\text{Si}) = 148.4$ Hz, SiTip_2) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{max} (ϵ) 450 nm (39000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{96}\text{H}_{142}\text{Si}_4$: C, 81.86; H, 10.16. Gefunden: C, 79.21; H, 9.85

Die Elementaranalyse liefert keine brauchbaren Ergebnisse vermutlich aufgrund unvollständiger Verbrennung.

5.2.6 Darstellung von 1-para-Dimethylaminophenyl-1,2,2-tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)disilen 49

Bei RT werden 0.234 g (1.17 mmol) 4-Bromo-N,N-dimethylanilin **48** gelöst in 3 ml Benzol innerhalb von 30 Minuten zu einer Lösung aus 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 5 ml Benzol getropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird Benzol im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und die klare Lösung auf ca. 4 ml eingeeengt. Nach 24 h bei RT kristallisiert **49** (0.67 g, 73%) in Form orangefarbener Kristalle NMR-spektroskopischer Reinheit (mp 109°C).

^1H NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 7.31 (d, $^1\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.75$ Hz, 2H, Ph- H), 7.16 (s, 2H, Tip- H), 7.14 (s, 2H, Tip- H), 7.06 (s, 2H, Tip- H), 6.23 (d, $^1\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.75$ Hz, 2H, Ph- H), 4.42, 4.35 (je sept., je 2H, ^iPr -CH), 4.08 (sept., 2H, ^iPr -CH), 2.79, 2.73 (je sept., insges 3H, ^iPr -CH), 2.35 (s, 6H, N-(CH_3) $_2$), 1.28, 1.24, 1.21, 1.16, 1.09 (je d, insges 58 H, ^iPr - CH_3), 0.88 (t, Hexan) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 156.22, 155.85, 155.01 (Tip- C_o), 151.35, 150.86, 150.80 (Tip- C_p), 150.28 (Ph- C_i), 137.55 (Ph-CH), 134.34, 134.10, 131.58 (Tip- C_i), 122.91 (Ph- C_i), 121.98, 121.91, 121.52 (Tip-CH), 112.16 (Ph-CH), 39.57 (N-(CH_3) $_2$), 38.36, 38.05, 37.62, 34.96, 34.77, 34.59 (^iPr -CH), 31.99, 25.89, 25.25(br.), 24.72, 24.49, 24.22, 24.21, 24.07 (^iPr - CH_3) ppm.

^{29}Si NMR (99 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 75.0 ($^1\text{J}(\text{Si}-\text{Si}) = 149.2$ Hz, $^1\text{J}(\text{Si}-\text{C}) = 67.4$ Hz, SiPhTip), 48.9 ($^1\text{J}(\text{Si}-\text{Si}) = 149.2$ Hz, $^1\text{J}(\text{Si}-\text{C}) = 67.4$ Hz, SiTip_2) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{\max} (ϵ) 442 nm (22000 Lmol⁻¹cm⁻¹)

Elementaranalyse: Berechnet für C₅₃H₇₉Si₂N: C, 80.95; H, 10.13; N, 1.78. Gefunden: C, 80.56; H, 10.45; N, 1.76.

5.2.7 Darstellung von *Tris-4{1',2',2'}[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)disilyl]phenyl-amin 54*

Zu einer Lösung von 0.377 g (0.411 mmol) Tris(4-bromophenyl)amin in 5 ml Benzol werden bei RT innerhalb einer Stunde 2.00 g (2.344 mmol) Disilenid, gelöst in 15 ml Benzol, hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird bei RT im HV abkondensiert und der orangefarbene Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Das gebildete LiBr wird warm abfiltriert und die klare Lösung auf 5 ml eingeeengt. Das Produkt **54** kristallisiert innerhalb von 24 h bei RT als orangefarbene Kristalle (1.28 g, 73%).

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.24 (d, ¹J(H-H) = 8.37 Hz, 6H, Si-Ph-H), 7.11 (s, 6H, Tip-H), 7.07 (s, 6H, Tip-H), 7.04 (s, 6H, Tip-H), 6.74 (d, ¹J(H-H) = 8.37 Hz, 6H, N-Ph-H), 4.28, 4.21 (je sept., insges 12H, ⁱPr-CH), 4.01 (br., 6H, ⁱPr-CH), 2.80, 2.76, 2.71 (je sept., insges 9H, ⁱPr-CH), 1.22, 1.21, 1.19, 1.18, 1.15, 1.10, 1.01, 1.07, 1.05 (je d, insges 162H, ⁱPr-CH₃), 0.89 (t, Hexan) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 156.17, 155.56, 155.02, (Tip-C_o) 151.55, 151.08, 150.59 (Tip-C_p), 147.74 (N-Ph-C_i), 137.31(Si-Ph-CH), 133.55, 133.03, 132.22 (Tip-C_i), 130.58 (Si-Ph-C_i), 123.78 (N-Ph-CH), 122.00, 121.89, 121.65 (Tip-CH), 38.33, 38.10, 37.50, 34.87, 34.76, 34.55 (ⁱPr-CH), 31.95(Hexan), 25.68, 24.95(br.), 24.62, 24.40, 24.29, 24.27, 24.09, 23.97 (ⁱPr-CH₃), 23.03, 14.34 (Hexan) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 71.9 (¹J(Si-Si) = 151.5 Hz, ¹J(Si-C) = 73.2 Hz, SiPhTip), 53.8 (¹J(Si-Si) = 151.5 Hz, ¹J(Si-C) = 73.2 Hz, SiTip₂) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{\max} (ϵ) 460 nm (67000 Lmol⁻¹cm⁻¹)

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₅₃H₂₁₉Si₆N: C, 82.00; H, 9.85; N, 0.625. Gefunden: C, 81.03; H, 10.00; N, 0.71.

Die Unstimmigkeit der Daten der Elementaranalyse ist wahrscheinlich auf eine unvollständige Verbrennung der Substanz zurückzuführen.

5.2.8 Umsetzung des Disilenids 16 mit 4,4'-Diiodobiphenyl 55

200 mg (0.23 mmol) Disilenid **16** wurden in 0.3 ml [D₆]Benzol und 47.58 mg (0.12 mmol) 4,4'-Diiodobiphenyl **55** wurden in 0.2 ml [D₆]Benzol gelöst. Die rote Disilenid-Lösung wurde zu der 4,4'-Diiodobiphenyl-Lösung in einem NMR-Rohr hinzugegeben und anschließend 5 Minuten kräftig geschüttelt. Das gebildete LiI wurde abzentrifugiert und die klare rote Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionslösung wurde in einen Schlenk-Kolben überführt und das Lösungsmittel im HV vollständig entfernt. Der rote feste Rückstand wurde in ca 0.5 ml Hexan gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben jedoch erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 71.1, 56.0 ppm. (1:1)

¹H NMR (200 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.38, 7.34, 7.14, 7.11, 7.04, 6.99, 4.30, 4.22, 4.01, 2.77, 2.74, 1.22, 1.16, 1.11, 1.07, 1.04 ppm.

5.2.9 Umsetzung des Disilenids 16 mit 2,5-Diiodothiophen 57

Zu 1.00 g (1.172 mmol) Disilenid **16** und 0.197 g (0.586 mmol) Diiodothiophen **57** wurden 15 ml Toluol einkondensiert. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Toluol wurde vollständig im HV entfernt und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst und abfiltriert. Das Filtrat wurde im HV auf 5 ml eingengt. Alle Kristallisationsversuche blieben jedoch erfolglos. Dem Produkt **59** zuzuordnende Signale sind unterstrichen.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 88.5, 58.4, 58.1, 43.9 ppm. (1:2:2:1)

5.2.10 Umsetzung des Disilenids 16 mit 1,2-Diiodobenzol und Anthracen

Zu einer Lösung aus 87.00 mg (0.26 mmol) 1,2-Diiodobenzol und 223.00 mg (1.25 mmol) Anthracen in 5 ml Benzol wurden 0.214 g (0.251 mmol) Disilenid **16** in 2 ml Benzol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 40 Minuten gerührt. Benzol wurde abgezogen und aus dem farblosen Rückstand eine NMR-Probe entnommen.

¹H NMR (200 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 8.17, 7.92, 7.83, 7.82, 7.80, 7.84, 7.28, 7.26, 7.25, 7.23, 7.16, 7.05, 7.02, 3.17, 2.85, 2.73, 1.51, 1.36, 1.19, 0.83, 0.78.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -10.1, -18.6, -104.5 ppm. (3:2:1)

5.3 Reaktivität des Tetrasiladiens **45**

5.3.1 Versuche zur Reduktion des Tetrasiladiens **45**

5.3.1.1 5.3.1.1. Umsetzung von **45** mit 10 Äquivalenten Lithium-Pulver

Zu einer Suspension von 27.0 mg (3.89 mmol) aktivem Li-Pulver in 5 ml dme wurden bei -50°C 530.0 mg (0.37 mmol) Tetrasiladien **45** in 5 ml dme innerhalb von 15 Minuten hinzugegeben. Nach einer Induktionsperiode von ca. 20 Minuten färbte sich die Reaktionslösung tiefviolett und wurde über Nacht braun. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im HV vollständig entfernt. Der verbleibende braune Feststoff wurde in 4 ml Hexan gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -15.0, -36.5 ppm. (1:2)

5.3.1.2 Umsetzung von **45** mit 40 Äquivalente Lithium-Pulver

Ein Gemisch aus 500 mg (0.35 mmol) Tetrasiladien **45** und 100 mg (14.41 mmol) aktivem Li-pulver wurde mit 5 ml Et₂O versetzt. Nach 5 Minuten hat sich die Reaktionsmischung dunkel-braun gefärbt. Nach 25 Minuten wurde das überschüssige Li-Pulver abgetrennt und das Lösungsmittel wurde im HV vollständig entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde spektroskopisch analysiert und anschließend in 3 ml Et₂O gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

Es wurden keine ²⁹Si-NMR-Signale beobachtet.

5.3.1.3 Umsetzung von **45** mit Lithium-Naphthalenid

Zu 500.0 mg (0.352 mmol) Tetrasiladien **45** in 5 ml thf wurden tropfenweise bei -70°C 0.6 ml (0.705 mmol Li-Naphthalenid) einer Li-Naphthalenid-Lösung (1.2 M, thf) hinzugegeben. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde innerhalb einer Stunde auf RT gebracht. Nach 15 Minuten Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im HV abkondensiert und der dunkelbraune Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im HV vollständig entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde spektroskopisch analysiert und anschließend in 3 ml Hexan gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 71.1, 57.1, 31.13 ppm. (2:1.5:1)

5.3.2 *Versuchte Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Wasserstoff*

0.120 g (0.08 mmol) Tetrasiladien **45** wurden in 4 ml Benzol gelöst. Bei RT wurde Wasserstoff in die rote Benzol-Lösung eingeleitet. Nach 5 Minuten hat sich die Farbe der Lösung nicht geändert. Die Lösung wurde noch über Nacht weiter gerührt wobei sich die Farbe nicht veränderte. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt nur die Signale des Eduktes.

5.3.3 *Hydroaminierung des Tetrasiladiens 45*

5.3.3.1 *Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Ammoniak*

0.120 g (0.08 mmol) Tetrasiladien **45** wurden in 4 ml Benzol gelöst. Bei RT wurde Ammoniak in die rote Benzol-Lösung eingeleitet. Innerhalb weniger Sekunden wurde die Reaktionslösung hell-gelb und nach weiteren Sekunden farblos. Ammoniak wurde noch 5 Minuten eingeleitet. Benzol und überschüssiger Ammoniak wurden im HV vollständig entfernt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 7.60 (br), 7.41 (br), 7.08 (br), 5.91 (br), 3.52 (br), 2.76 (br), 1.22 (br) ppm.

5.3.3.2 *Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Diisopropylamin*

Bei RT wurde mit eine Mikroliterspritze zu einer Lösung von 132 mg (0.09 mmol) Tetrasiladien **45** in 4 ml Benzol, 21 mg (0.198 mmol) getrocknetes Diisopropylamin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt wobei sich die rote Farbe nicht änderte. Auch nach einer Nacht Rühren blieb die Farbe unverändert. Die Reaktionslösung wurde anschließend fünf Tage bei 60°C gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ zeigte nur die Signale des Eduktes.

5.3.3.3 *Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Diethylamin*

Bei RT wurde mit eine Mikroliterspritze zu einer Lösung von 109 mg (0.077 mmol) Tetrasiladien **45** in 4 ml Benzol, 12 mg (0.169 mmol) getrocknetes Diethylamin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die rote Farbe nicht änderte. Auch nach einer Nacht Rühren blieb die Farbe unverändert. Die Reaktionslösung wurde anschließend 4 Tage bei 35°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV vollständig entfernt und der rote Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde neben Edukt-Signalen auch ein Signal sehr geringer Intensität bei

5.91 ppm beobachtet, welches einer SiH-Einheit zuzuordnen sein könnte und damit auf ein Additionsprodukt hindeuten würde.

5.3.3.4 Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit tert-Butylamin

Bei RT wurde mit einer Mikroliterspritze zu einer Lösung von 124 mg (0.09 mmol) Tetrasiladien **45** in 4 ml Benzol, 14 mg (0.19 mmol) getrocknetes *tert*-Butylamin hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die rote Farbe nicht änderte. Auch nach einer Nacht Rühren blieb die Farbe unverändert. Die Reaktionslösung wurde anschließend 4 Tage bei 35°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV vollständig entfernt und der rote Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde neben den Signalen für das Edukt ein Signal sehr geringer Intensität bei 5.92 ppm beobachtet, welches einer SiH-Einheit zuzuordnen sein könnte und damit auf ein Additionsprodukt hindeuten würde.

5.3.3.5 Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit Propylamin

Zu einer Lösung von 0.95 g (0.67 mmol) Tetrasiladien **45** in 10 ml Benzol wurden bei RT über eine Mikroliterspritze 87.0 mg (1.47 mmol) getrocknetes Propylamin hinzugegeben. Nach 5 Minuten Rühren änderte sich die Farbe von rot nach gelb. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand spektroskopisch analysiert. Kristallisationsversuche aus Hexan und Benzol blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (80 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -15.5 (br), -15.9 (br), -16.6 (br), -17.7 (br), -18.2 (br), -44.8 ppm. (1:1:1.5:1.5:1.5:1)

5.3.3.6 Synthese von meso-1,4-Bis[1'-isopropylamino-1',2',2'-[tris(2'',4'',6''-triisopropyl phenyl)]disilanyl}benzol 64

Zu einer Lösung von 1.03 g (0.73 mmol) Tetrasiladien **45** in 10 ml Benzol werden bei RT über eine Mikroliterspritze 94.42 mg (1.60 mmol) getrocknetes Isopropylamin hinzugegeben. Nach 30 Minuten Rühren ändert sich die Farbe von rot nach orange. Die Reaktionslösung wird noch 2 Stunden bei RT gerührt wobei sich die Farbe graduell von orange nach gelb ändert. Die Reaktionslösung wird im HV auf 4 ml eingengt. Über Nacht erhält man bei RT 0.280 g (25%) farblose Kristalle.

^1H NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 7.84 (s, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.19 (s, 4H, Tip-*H*), 7.09 (s, 4H, Tip-*H*), 7.04 (br, 4H, Tip-*H*), 5.85 (s, 2H, Si-*H*), 3.66 (br, 7H, $^i\text{Pr-CH}$), 3.18 (br, 7H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.78, 2.73 (je sept, insges 6H, $^i\text{Pr-CH}$), 1.30 (br), 1.23, 1.20 (br), 1.19 (br), 1.09, 1.03 (br), 0.96 (br) (je d, insges 136H, $^i\text{Pr-CH}_3$) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 156.48, 155.51, 150.25, 150.19, 150.05, 140.95 (Ar-C), 136.36 (Ph-CH), 132.69, 132.44 (Ar-C), 122.49, 122.34, 122.14 (Tip-CH), 45.38, 34.60, 34.51 ($^i\text{Pr-CH}$), 28.82, 27.35, 26.53 (br), 25.13, 24.15, 24.10, 24.04 ($^i\text{Pr-CH}_3$)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ -17.48 (*Si*Tip), -50.48 (*Si*H) ppm.

^{29}Si NMR (99 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ -17.48 (*Si*Tip), -50.48 (d, $^1\text{J}(\text{Si-H}) = 165$ Hz, *Si*H) ppm.

MS (EI, 70 eV) *m/z* (%) 1525 (M^+ , 60), 1482 (45), 1468 (30), 1322 (45), 1236 (60), 1090 (100) 655 (12), 596 (14), 231 (25), 189 (20)

5.3.4 Additionsreaktionen an Tetrasiladien 45

5.3.4.1 Darstellung von 1,4-Bis[1,2-disilacyclobut-3-ene,1',2',2'-[tris(2',4',6'-triisopropylphenyl)]-3'-phenyl]benzol 71

In einem NMR-Rohr werden bei RT mit einer Mikroliterspritze zu einer roten Lösung von 104 mg (0.07 mmol) Tetrasiladien **45** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ Benzol, 15.1 mg (0.15 mmol) entgastes Phenylacetylen zugegeben. Anschließend wird das NMR-Rohr 5 Minuten kräftig geschüttelt wobei sich die Farbe der Reaktionslösung graduell von rot nach gelb ändert. Nach weiteren 5 Minuten fällt ein farbloser kristalliner Feststoff aus, der durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht wird und anschließend in ein Schlenk-Rohr überführt wird. Das Lösungsmittel wird im HV vollständig entfernt und der farblose Rückstand in 1 ml Hexan gelöst. Nach 24 Stunden bei RT fallen farblose Kristalle aus.

^1H NMR (500 MHz, $[\text{D}_1]$ Choroform, TMS) δ 7.44 (s, 2H, PhSiC=CHSi), 7.21, 7.20, 7.19 (je br, insges. 10H, Ph-*H*), 7.02, 6.98, 6.84, 6.83, 6.81, 6.79 (je s, je 2H, Tip-*H*), 6.64 (s, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3.54, 3.48 (je sept, je 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 3.18 (sept, 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.97, 2.90 (je sept, je 3H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.80, 2.77 (je sept, je 3H, $^i\text{Pr-CH}$), 1.28 (d, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6$ Hz, insges 20H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.18, 1.13 (je d, insges 45H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.93 (d, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6$ Hz, 7H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.78 (d, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6$ Hz, 7H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.68 (br, 11H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.64 (br, Verunreinigungen), 0.46 (d,

$^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.31 (d, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 0.17 (d, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 6H, $^i\text{Pr-CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_1]$ Choroform, TMS) δ 172.82 (SiPhC=CSiH), 156.67 (SiPhC=CSiH), 155.98, 155.79, 155.02, 154.76, 153.50, 153.40, 150.18, 149.73, 149.52, 144.75 (Tip- C_{op}), 139.66, 136.22 (Ar- C_i), 134.26 ($-C_4H_4-$), 133.73, 131.42 (Ar- C_i), 127.98, 126.72 (Ph-CH), 122.30, 122.18, 121.53, 121.45, 121.26, 120.07 (Tip-CH), 36.31, 35.52, 35.37, 35.00, 34.38, 34.24, 34.18, 33.67, 33.46 ($^i\text{Pr-CH}$), 29.86, 28.09, 27.04, 26.26, 25.91, 25.66, 25.07, 24.38, 24.17, 24.05, 23.93, 23.60, 23.42, 23.05, 22.61, 22.58 ($^i\text{Pr-CH}_3$) ppm.

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, $[\text{D}_1]$ Choroform, TMS) δ -11.4 (SiTip $_2$), -11.70 (SiTip) ppm.

5.3.4.2 Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit 1,4-Diethynylbenzol

509 mg Tetrasiladien **45** (0.36 mmol) wurden in 15 ml Benzol gelöst. Eine farblose Lösung aus 45.6 mg 1,4-Diethynylbenzol in 10 ml Benzol wurde zum Sieden gebracht und die rote Tetrasiladienlösung innerhalb einer Stunde zugetropft. Die gelbe Reaktionslösung wurde noch 30 Min. bei 85°C und weiter über Nacht bei RT gerührt. Benzol wurde abgezogen und der gelb-braune Rückstand analysiert. Versuche das entstandene Produkt durch Zugabe von Hexan auszufällen waren erfolglos.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) sehr breite Signale.

$^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ -12.5 ppm.

MALDI-TOF (MALDI Micro) (TOF LD+): 1124, 1228, 1329, 1500, 1664, 1891, 2100, 2640, 3100, 3227, 3638, 4178, 4404, 4639, 4765, 6250.

5.3.4.3 Umsetzung von Tetrasiladien 45 mit (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid

In einem NMR-Rohr wurde bei RT mit einer Mikroliterspritze zu einer roten Lösung aus 100 mg (0.07 mmol) Tetrasiladien **45** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ Benzol, 18.6 mg (0.14 mmol) entgastes (2,6-Dimethylphenyl)isocyanid hinzugegeben. Das NMR-Rohr wurde anschließend 5 Minuten kräftig geschüttelt wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach orange änderte.

$^{29}\text{Si NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 4.0, 3.5, -76.6 ppm. (1:1:2)

5.4 Reaktivität des Disilenids gegenüber Carbonsäurechloriden

5.4.1 Donorhaltige cyclische Silene

5.4.1.1 Synthese von 4-(1-tert.-Butyl)-2,2,3-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-2H-[1,2,3]oxadisilole 87a

Zu einer Lösung aus 2.00 g (2.344 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Toluol werden bei -80°C über eine Spritze 0.40 g (3.317 mmol) Pivaloylsäurechlorid hinzugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird innerhalb einer Stunde auf RT gebracht wobei sich die Farbe graduell von dunkelrot nach gelb ändert. Die Mischung wird über Nacht weitergerührt. Toluol wird im HV vollständig entfernt, und der Rückstand in Hexan gelöst und über einer G4-Fritte abfiltriert. Die Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt. Bei RT liefert die Lösung nach 24 Stunden 1.67 g (95%) einen mikrokristallinen gelben Feststoff spektroskopischer Reinheit. (mp. $95-97^{\circ}\text{C}$)

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 7.10 (s, 4H Tip-H), 7.09 (s, 2H, Tip-H), 4.16 (hept., 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 4.04 (br., 4H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.76 (hept., 2H, $^i\text{Pr-CH}$), 2.70 (hept., 1H, $^i\text{Pr-CH}$), 1.34 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.27 (br.), 1.23 (br.), 1.20, 1.11 (je d, insges. 48 H, $^i\text{Pr-CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 213.47 (C=Si), 156.83, 154.32, 152.32, 150.58 (Tip- $C_{o/p}$), 133.22, 129.06 (Tip- C_i), 121.95, 121.76 (Tip-CH), 41.13, 39.15 ($^i\text{Pr-CH}$), 34.83 ($^t\text{Bu-C}$), 34.71, 34.18 (br.) ($^i\text{Pr-CH}$), 29.32 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 25.38 (br.), 24.98 (br.), 24.15, 24.10, 23.90 ($^i\text{Pr-CH}_3$) ppm.

$^{29}\text{Si NMR}$ (99 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 22.6 ($^1\text{J}(\text{Si},\text{Si}) = 89$ Hz, SiTip_2), 17.5 ($^1\text{J}(\text{Si},\text{Si}) = 89$ Hz, Si=C) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{max} (ϵ) = 351 nm (6900 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) 750.6 (M^+ , 47.9), 664.6 (5.4), 477.4 (16.6), 475.4 (12.5), 461.4 (12.4), 435.4 (12.5), 433.4 (18.2), 289.2 (17.4), 287.2 (24.9).

Elementar Analyse: Berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{Si}_2\text{O}$: C, 79.93; H, 10.46. Gefunden: C, 78.59; H, 10.66.

5.4.1.2 Synthese von 4-(1-Adamantyl)-2,2,3-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-2H-[1,2,3]oxadisilole 87b

Ein Gemisch aus 2.00 g (2.344 mmol) Disilenid **16** und 0.49 g (2.466 mmol) Adamantylsäurechlorid wird mit 15 ml Toluol versetzt und die gelbe Lösung bei RT über Nacht gerührt. Um das ausgefallene Produkt und LiCl zu trennen wird das Reaktionsgemisch auf ca. 90°C erhitzt und anschließend über eine G4-Umkehrfritte heiß filtriert. Das Filtrat

wird im HV auf 5 ml eingengt und bei 4°C aufbewahrt. Nach 15 h erhält man 1.43 g (74%) des Produkts in Form von großen, gelben Kristallen. (mp. 165-167°C).

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.12 (s, 4H, Tip-*H*), 7.11 (s, 2H, Tip-*H*), 4.21 (hept., 2H, ⁱPr-*CH*), 4.07 (br., 4H, ⁱPr-*CH*), 2.78 (hept., 2H, ⁱPr-*CH*), 2.69 (hept., 1H, ⁱPr-*CH*), 2.10 (d, 6H, ³J(H-H) = 2.25 Hz, Ad- α -*CH*₂), 1.87 (br., 3H, Ad- β -*CH*), 1.64, 1.59, (je d, je 3H, ²J(C-H) = 12.0 Hz, Ad- γ -*CHH*), 1.30 (br.), 1.24 (br.), 1.21, 1.10 (je d, insges. 49 H, ⁱPr-*CH*₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 214.64 (C=Si, ¹J(C,Si) = 69.8 Hz), 156.82, 154.29, 152.23, 150.53 (Tip-*C_{op}*), 133.30 (Tip-*C_i*, ¹J(C,Si) = 72.5 Hz), 129.02 (Tip-*C_i*), 121.91, 121.77 (Tip-*CH*), 43.44 (ⁱPr-*CH*), 41.96 (Ad- α -*CH*₂), 39.15 (ⁱPr-*CH*), 37.37 (Ad- β -*CH*₂), 34.69 (ⁱPr-*CH*), 34.67 (Ad-*C*), 34.13 (br., ⁱPr-*CH*), 28.89 (Ad- γ -*CH*₂), 25.39(br.), 24.98 (br.), 24.12, 24.09, 23.86 (ⁱPr-*CH*₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 21.9 (¹J(Si,Si) = 87 Hz, Si=C), 18.8 (¹J(Si,Si) = 87 Hz, SiTip₂) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{\max} (ϵ) = 355 nm (5500 Lmol⁻¹cm⁻¹).

MS (EI, 70 eV) m/z (%) 828.5 (M⁺, 100.0) 664.4 (11.0), 583.3 (11.8), 477.3 (33.3), 461.3 (16.0), 435.3 (27.4), 433.3 (27.1), 423.2(13.0), 393.2 (12.4), 391.2 (15.3), 321.3 (12.2), 315.2 (10.6).

Elementaranalyse: Berechnet für C₅₆H₈₄Si₂O: C, 81.62; H, 10.13. Gefunden: C, 81.20; H, 10.65.

5.4.1.2.1 Darstellung von [E]-4-(1-Adamantyl)-2,2,3-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-3-methoxy-[1,2,3]oxadisiletan **91**

Eine Lösung aus **87b** (500 mg, 0.603 mmol) in 5 ml Toluol wird zu einer Lösung von NaOMe in MeOH hinzugegeben, die zuvor durch Zugabe von 22.5 mg (1.0 mmol) frisch geschnittenem Natrium zu 5ml MeOH hergestellt worden war. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV abkondensiert und der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen. Die farblose Lösung wird abfiltriert und auf ca. 5 ml eingengt. Aufbewahrt bei 4°C liefert die Lösung innerhalb von 24 h 0.23 g (45%) Produkt in Form von farblosen geschichteten Kristallen (mp. 210-213°C)

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.19, 7.14 (br.), 7.09, 7.07 (br.), 7.04, 6.95 (je s, je 1 H, Tip-*H*), 4.38 (s, 1H, Si-*CH*), 3.92, 3.88 (br.), 3.42 (br.) (je sept., je 1H, ^{*i*}Pr-*CH*), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.33, 3.05, 2.95, 2.77, 2.75, 2.72 (je sept., je 1H, ^{*i*}Pr-*CH*), 2.15 (d, 3H, ²J(H,H) = 11.9 Hz, Ad-*α*-*CHH*), 1.95 (s, 3H, Ad-*β*-*CH*), 1.79 (d, 3H, ²J(H,H) = 11.9 Hz, Ad-*α*-*CHH*), 1.73 (d, 3H, ²J(H,H) = 11.7 Hz, Ad-*γ*-*CHH*), 1.68 (d, 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.65 (d, 3H, ²J(H,H) = 11.7 Hz, Ad-*γ*-*CHH*), 1.54 – 1.47 (je d, insges 12 H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.35 – 1.13 (je d, insges 28 H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.02 (br., 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 0.75, 0.55, 0.47 (je d, je 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 157.24, 156.34(br.), 155.47 (br.), 155.32, 155.15, 153.10, 151.72, 150.46, 150.40 (Ar-*C_{o/p}*), 137.81, 136.13, 129.30 (Ar-*C_i*), 122.69, 122.64, 121.96, 121.72, 121.39 (Ar-*CH*), 92.98 (d, ¹J(C,H) = 135.6 Hz, ¹J(C,Si) = 44.9 Hz, Si-*CH*), 52.29 (OCH₃), 40.58 (Ad-*α*-*CH*₂), 40.23 (Ad-*C*), 37.73 (Ad-*γ*-*CH*₂), 36.37, 35.90, 35.40, 34.96 (br.), 34.76, 34.62, 34.61 (br.), 34.49, 34.00 (^{*i*}Pr-*CH*), 29.34 (Ad-*β*-*CH*), 27.50, 26.78(br.), 26.74, 26.16, 25.22 (br.), 25.08, 24.50, 24.22 (br.), 24.09, 24.03, 24.00, 23.93, 23.89, 23.64, 23.12 (^{*i*}Pr-*CH*₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 29.5 (¹J(Si,Si) = 95 Hz, *S*Tip₂), 21.4 (¹J(Si,Si) = 95 Hz *S*Tip) ppm.

HRMS: Berechnete *m/z* für C₅₇H₈₉Si₂O₂⁺ (MH⁺): 861.63956. Gefunden: 861.63952.

5.4.1.2.2 Synthese von 1,6-Disila,5-oxabicyclo[2,2,0]-4-(1-adamantyl)-3-phenyl-1,6,6-tris(triisopropylphenyl)-2-hexen **95**

Zu einer Lösung aus 501 mg (0.60 mmol) **87b** in 5 ml Toluol wird bei RT 0.70 g (6.85 mmol) Phenylacetylen hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird ca. eine Stunde bei 70°C erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden bei RT im HV abkondensiert. Der farblose Rückstand wird in ca. 2 ml Hexan aufgenommen. Nach 24 h bei RT erhält man das Produkt in Form von farblosen Kristallen.

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.53, 7.52 (je s, je 1H, Ar-*H*), 7.33 (s, 1H, Ar-*H*), 7.13 (s, 2H, Ar-*H*), 7.06 (br., 1H, Ar-*H*) 7.02 (br., 1H, Ar-*H*), 6.94 (mult., 3H, Ar-*H*), 6.84 (mult., 1H, Ar-*H*), 6.80 (s, 1H, C=CH), 4.42 (sept., 1H, ^{*i*}Pr-*CH*), 3.78, 3.60 (je sept., insges. 3H, ^{*i*}Pr-*CH*), 3.24 (sept., 1H, ^{*i*}Pr-*CH*), 2.73, 2.64 (je sept., insges. 3H ^{*i*}Pr-*CH*) 2.05, 1.99 (je d, insges 6H, ²J(C,H) = 12.0 Hz, Ad-*γ*-*CHH*), 1.89 (br., 3H, Ad-*β*-*CHH*), 1.68 (d, 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.62 (d, 6H, ^{*i*}Pr-*CH*₃) 1.57 (br, 6H, Ad-*α*-*CHH*), 1.48 (d, 6H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.41 (d, 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.22 (d, 3H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1.19, 1.18, 1.16, 1.15, (je d, insges. 12H, ^{*i*}Pr-*CH*₃), 1-10,

1.09, 1.08, 1.04 (je d, insges.12H, ⁱPr-CH₃), 0.88 (d, 3H, ⁱPr-CH₃), 0.68 (d, 3H, ⁱPr-CH₃), 0.46 (d, 3H, ⁱPr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 4.8, 3.5 ppm.

5.4.1.2.3 Darstellung von 1-Adamantylsäure-1,2-disila-2,2-dihydroxy-1,2,2-[tris(triisopropylphenyl)]-ester **102**

0.150 g (0.18 mmol) **87b** werden zwei Wochen auf einem Uhrglas an der Luft stehen gelassen. Die farblos gewordenen Kristalle werden anschließend in 0.6 ml Benzol gelöst. Aus der klaren Lösung fallen über Nacht bei RT 0.127 g (80%) Produkt in Form von farblosen Kristallen aus.

¹H NMR (500 MHz, [D₁]Chloroform, TMS) δ 7.07 (d), 6.95 (br), 6.89 (d), 6.86 (br) (insges. 6H, Tip-H), 3.88 (sept., 1H, ⁱPr-CH), 3.38 (br.), 3.12 (br., insges. 3H, ⁱPr-CH), 2.86, 2.79 (sept, insges. 5H, ⁱPr-CH), 2.05 (br., 3H, Ad-β-CH), 1.94 (br., 6H, Ad-α-CH₂), 1.74 (br., 6H, Ad-γ-CH₂), 1.50, 1.42, 1.34, 1.32, 1.25, 1.21, 1.20, 1.18 (je d, insges. 44H, ⁱPr-CH₃), 0.15, 0.14 (je d., insges. 7H, ⁱPr-CH₃) ppm.

Die Signale der OH-Atome konnten aufgrund des schnellen Austausches innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungen nicht detektiert werden. Das literaturbekannte Tetrahydroxydisilan **103**^[101] (siehe Kap. 2.3.1.1.3) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal bei 3.55 ppm das den vier OH-Atomen entspricht.

¹³C NMR (125 MHz, [D₁]Chloroform, TMS) δ 154.19 (C=O) 153.38, 150.45, 150.17 (Tip-C_{op}), 150.06, 130.46 (Tip-C_i), 122.79, 122.41, 122.26, 121.81, 121.40 (Tip-CH), 41.77 (Ad-C), 38.47 (Ad-α-CH₂), 36.76 (ⁱPr-CH), 36.34 (Ad-γ-CH₂), 35.08, 34.30, 34.14, 34.04, 32.89 (ⁱPr-CH), 29.73 (ⁱPr-CH₃), 27.94 (Ad-β-CH), 25.96, 25.17, 24.10, 24.01, 23.89, 23.87, 23.80, 23.72, 23.70, 23.23, 22.86 (ⁱPr-CH₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₁]Chloroform, TMS) δ -4.5 (SiTip₂), -15.6 (¹J(Si-Si) = 140 Hz, SiTip) pm.

5.4.1.2.4 Umsetzung von **87b** mit molekularem Sauerstoff

0.15 g (0.18 mmol) **87b** wurden durch Erwärmen in 3 ml Toluol gelöst. Bei RT wurde molekularer Sauerstoff in die gelbe Toluol-Lösung eingeleitet. O₂ wurde zuvor über PO₅ getrocknet. Nach einer Minute wurde die Reaktionslösung farblos. O₂ wurde noch weitere

fünf Minuten eingeleitet. Anschließend wurde Toluol im HV vollständig entfernt und ein ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 3.9, 3.1, 3.24, -4.2, -12.4, -19.4, -24.2, -26.0, -31.7, -44.0, -45.5, -48.8 ppm. (1:1.5:1:1.5:1:4:1:1:2:1.5:1.5)

5.4.1.2.5 Umsetzung von **87b** mit entgastem Wasser

In einem NMR-Rohr wurden zu einer Lösung aus 0.10 g (0.12 mmol) **87b** in 0.4 ml $[\text{D}_6]$ Benzol 2-3 Tropfen entgastes Wasser hinzugegeben, die Mischung kräftig geschüttelt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, wobei auch nach 24 Stunden nur Signale für die Edukte beobachtet werden konnten. Das Reaktionsgemisch wurde dem Luftsauerstoff ausgesetzt, indem das NMR-Rohr geöffnet wurde. Anschließend konnten in dem ^1H -NMR-Spektrum und ^{29}Si -NMR-Spektrum neue Signale beobachtet werden.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_1]$ Chloroform, TMS) δ 2.5, -15.6, -55.0 ppm. (1:2:1)

5.4.1.2.6 Umsetzung von **87b** mit einem Gemisch Methanol/Toluol (50/50)

1 g (1.21 mmol) **87b** wurde in 5 ml Toluol vollständig gelöst. 5 ml absolutiertes MeOH wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend Luftsauerstoff ausgesetzt, indem der Stopfen des Reaktionsgefäßes entfernt wurde. Nach 30 Sekunden Rühren wurde die Reaktionslösung trüb und über Nacht farblos. Das Lösungsmittel wurde im HV zur Trockne abkondensiert. Das gewonnene farblose Pulver wurde spektroskopisch untersucht.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 2.81, -4.5, -15.6, -17.4, -56.8, -57.7 ppm. (3:2:2:3:3:1)

5.4.1.2.7 Umsetzung von **87b** mit aktivem Magnesium

Eine NMR-Probe aus 120 mg (0.145 mmol) **87b** gelöst in 0.5 ml $[\text{D}_8]$ thf wurde mit einer Spatelspitze aktiviertem Magnesium nach Bogdanovic^[113] versetzt und anschließend kräftig geschüttelt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung abzentrifugiert und ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Außer Signalen von Anthracen und **87b** wurden keine neuen Signale beobachtet.

5.4.1.2.8 Umsetzung von 87b mit Lithium-Pulver

Ein Gemisch aus 100 mg (0.121 mmol) **87b** und einer Spatelspitze Lithium-Pulver wurde in einem NMR-Rohr mit 0.4 ml [D₆]Benzol und zwei Tropfen [D₈]THF versetzt. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum konnten keinem einheitlichen Produkt zugeordnet werden.

5.4.1.3 Umsetzung von Disilenid 16 mit Acetylchlorid (1:2)

Bei -80°C wurden zu 2 g (2.34 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Toluol 0.38 g (4.68 mmol) Acetylchlorid hinzugegeben und innerhalb von drei Stunden auf RT gebracht. Nach der Zugabe von Acetylchlorid wurde die Reaktionslösung dunkelbraun und bei RT dunkelgrün. Toluol wurde im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im HV zur Trockne eingengt und der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -5.9, -6.2, -11.4, -21.3, -33.8, -42.5, -57.8 ppm. (2:6:1:1:1:6:1)

5.4.1.4 Umsetzung von Disilenid 16 mit Acetylchlorid (1:1.5)

Bei -80°C wurden zu 2 g (2.34 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Toluol 0.19 g (2.46 mmol) Acetylchlorid zugegeben und innerhalb von drei Stunden auf RT gebracht. Nach der Zugabe von Acetylchlorid wurde die Reaktionslösung dunkelbraun und bei RT dunkelgrün. Toluol wurde im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden über Celite abfiltriert. Das Filtrat wurde im HV zur Trockne eingengt und der grüne Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Alle Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -4.5, -21.3, -43.8, -63.0 ppm. (1:1:1:1)

5.4.1.5 Umsetzung von Disilenid 16 mit Mesitylsäurechlorid (1:1.05) in thf bei -80°C

Zu 0.94 g (1.10 mmol) Disilenid **16** in 10 ml thf wurden bei -80°C 0.21 g (1.15 mmol) Mesitylsäurechlorid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht weitergerührt. Bei RT wurde die Reaktionsmischung im HV zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 15 ml Hexan aufgenommen und über eine G4-Fritte

abfiltriert. Die klare Lösung der Produkte wurde auf 5 ml eingengt. Kristallisationsversuche bei RT sowie bei 4°C blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 19.9, -14.2, -18.5, -60.3, -61.7, -65.7 ppm. (1:3:2:2:3:1)

5.4.1.6 Umsetzung von Disilenid **16** mit Mesitylsäurechlorid (1:2) in Toluol bei -80°C

Zu 2 g (2.34 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Toluol wurden bei -80°C 0.86 g (4.69 mmol) Mesitylsäurechlorid in 10 ml Toluol innerhalb einer Stunde hinzutropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde langsam auf RT gebracht und über Nacht weitergerührt. Das ausgefallene LiCl wurde über eine G4-Fritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im HV zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 5 ml Pentan aufgenommen. Kristallisationsversuche bei RT sowie bei 4°C blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 88.5, 44.0 (Tetrasilabutadien **9**), 19.6, 17.4 ppm. (1:1:2:1)

5.4.1.7 Umsetzung von Disilenid **16** mit Mesitylsäurechlorid (1:2) in thf bei -80°C

Zu 2 g (2.34 mmol) Disilenid **16** in 10 ml thf werden bei -100°C 0.86 g (4.69 mmol) Mesitylsäurechlorid in 10 ml thf innerhalb einer Stunde zugetropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wird langsam auf RT gebracht und über Nacht weitergerührt. thf wird im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 15 ml Hexan gelöst. Das ausgefallene LiCl wird über eine G4-Fritte heiß abfiltriert. Das Filtrat wurde im HV bis auf 5 ml eingengt und bei RT versucht zu kristallisieren. Hexan wurde im HV abkondensiert und der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Das Produkt wurde sowohl bei RT als auch bei -4°C versucht zu kristallisieren.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 19.6, 17.4 ppm. (3:1)

5.4.1.8 Umsetzung von Disilenid **16** mit 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäurechlorid **109**

2,2,4,4-Tetramethylglutarsäure wurde aus Isobuttersäure hergestellt.^[114] Anschließend wurde 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäure mit Thionylchlorid umgesetzt^[114] wobei 2,2,4,4-Tetramethylglutarsäurechlorid **38** synthetisiert wurde.

13.19 mg (0.06 mmol) **38** wurden in einem NMR-Rohr vorgelegt und in 0.2 ml [D₆]Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 mg (0.12 mmol) Disilenid **16** in 0.3 ml [D₆]Benzol

hinzugegeben, fünf Minuten kräftig geschüttelt und weitere fünf Minuten im Ultraschallbad digeriert. Die trübe Reaktionslösung wurde abzentrifugiert und ein ^{29}Si -NMR-Spektrum gemessen.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 17.9, -56.4, -57.7 ppm. (1:1:1.5)

5.4.1.9 Umsetzung von Disilenid 16 mit Terephthaloylchlorid

Zunächst wurde Terephthaloylchlorid aus Et_2O umkristallisiert. Anschließend wurden zu 0.12 g (0.58 mmol) Terephthaloylchlorid in 10 ml Et_2O bei -100°C 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Et_2O innerhalb von 30 Minuten hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 Stunden auf RT gebracht. Die Farbe der Lösung war bei -100°C dunkelrot, bei -60°C bis RT dunkelbraun. Das Lösungsmittel wurde im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 15 ml Pentan gelöst. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die klare Lösung bis auf 5 ml eingengt. Kristallisationsversuche bei RT zeigten kein Erfolg worauf hin das Lösungsmittel vollständig abkondensiert wurde und ein ^{29}Si -NMR-Spektrum gemessen wurde.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 17.1, 16.7, 14.5, 14.1, 6.4, 5.6, -29.4, -29.9, -30.9 ppm. (2:1.5:2.5:1:1.5:1:1.5:1:1)

5.4.1.10 Umsetzung von Disilenid 16 mit Fumarsäuredichlorid

Bei -80°C wurden 0.09 g (0.59 mmol) Fumarsäuredichlorid in 10 ml Toluol innerhalb von 30 Minuten zu 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Toluol hinzuge tropft. Nach den ersten Tropfen wurde die Reaktionslösung dunkelrot. Nach Beenden der Zugabe der Fumarsäurechloridlösung wurde die Reaktionslösung innerhalb von 3 Stunden langsam auf RT gebracht. Die nachfolgenden Farben wurden beobachtet: bei -50°C dunkelrot, bei -30°C braun schwarz, bei -10°C schwarz, bei RT schwarz. Die flüchtigen Bestandteile wurden im HV vollständig entfernt und der Rückstand mit 20 ml Hexan digeriert. Die unlöslichen Bestandteile wurden über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat bis auf ca. 5 ml eingengt. Kristallisationsversuche bei RT zeigten kein Erfolg, worauf hin das Lösungsmittel vollständig abkondensiert wurde und ein ^{29}Si -NMR-Spektrum gemessen wurde.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 89.0, 44.3 ppm (Tetrasilabutadien **9**).

5.4.2 Darstellungen der Disilabicyclopentanone **124a,b**

5.4.2.1 Synthese von rac-(l,l)-1,2,2-[tris(2,4,6-triisopropylphenyl)]-5-methyl-1,2-disilabicyclo[1.1.1]pentan-4-one **124a**

2.00 g Disilenid **16** (2.344 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und bei RT 0.612 g (5.859 mmol) *trans*-Crotonsäurechlorid hinzugegeben. Die gelb-braune Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst und die unlöslichen Bestandteile über eine G4-Fritte abfiltriert. Die klare Lösung des Produkts wird bis auf 5 ml eingeengt und zum Kristallisieren im Kühlschrank bei 4°C für 14 Stunden gekühlt. Man erhält 1.27 g (74%) des Produkts in Form von farblosen Kristallen. (mp. 153°C)

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.20 (d, 1H, Tip-*H*), 7.15 (s, 1H, Tip-*H*), 7.11 (s, 2H, Tip-*H*), 7.05 (d, 1H, Tip-*H*), 7.01 (s, 1H, Tip-*H*), 4.25 (br., 1H, ⁱPr-*CH*), 3.69, 3.57 (je sept., insges. 4H, ⁱPr-*CH*), 3.13 (s, 1H, ²J(H-Si) = 40.2 Hz O=C-*CH*), 2.75, 2.69 (je sept., insges. 4H, ⁱPr-*CH*), 2.07 (q, 1H, ³J(H-H) = 6.8 Hz, H₃C-*CH*), 1.63 (d, 3H, ⁱPr-*CH*₃), 1.49 (d, 4H, ⁱPr-*CH*₃) 1.48 (d, 3H, ³J(H-H) = 6.8 Hz, HC-*CH*₃), 1.29, 1.27, 1.25, 1.23, 1.22, 1.20, 1.18, 1.16, 1.15, 1.11, 1.10, 0.59 (je d, insges. 58 H, ⁱPr-*CH*₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 219.45 (Si-C=O), 157.52 (Tip-*C*_{o/p/i}), 155.59 (Tip-*C*_{o/p/i}), 155.31 (Tip-*C*_{o/p/i}), 155.08 (Tip-*C*_{o/p/i}), 152.74 (Tip-*C*_{o/p/i}), 150.97 (Tip-*C*_{o/p/i}), 150.63 (Tip-*C*_{o/p/i}), 129.94 (Tip-*C*_{o/p/i}), 127.44 (Tip-*C*_{o/p/i}), 126.48 (Tip-*C*_{o/p/i}), 122.94, 122.73, 122.42, 121.73, 12.63, 121.26 (Tip-*CH*), 63.40 (O=C-*CH*), 36.94, 35.79, 34.88, 34.82, 34.60, 34.55 (ⁱPr-*CH*), 26.99, 26.38, 25.66, 25.64, 24.54, 24.49, 24.07, 24.00, 23.92, 23.91 (ⁱPr-*CH*₃), 21.84 (H₃C-*CH*), 18.69 (HC-*CH*₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -22.2 (¹J(Si,Si) = 71.9 Hz, SiTip), -55.1 (SiTip₂) ppm

DSC: endothermer Prozess: Integral = -159.77 mJ, Onset = 152.83°C, Peak = 159.95°C
exothermer Prozess: Integral: = 214.04 mJ, Onset = 164.58°C, Peak = 167.93°C

5.4.2.1.1 *Thermolyse von **124a***

100 mg (0.14 mmol) Disilabicyclopentanon wurden in einem NMR-Rohr vorgelegt und im Ölbad auf 160°C für zwei Stunden erhitzt. Die geschmolzenen Kristalle wurden in 0.5 ml [D₆]Benzol gelöst und spektroskopisch untersucht.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -3.7, -22.0, -27.8, -33.8, -34.9, -62.3 ppm.
(2:2.5:2.5:1:2:2.5)

5.4.2.2 Umsetzung von Disilenid 16 mit Zimtsäurechlorid (1:1.2) bei RT

Ein Gemisch aus 2.05 g (2.40 mmol) Disilenid **16** und 0.48 g (2.88 mmol) Zimtsäurechlorid wurde bei RT in 20 ml Toluol gelöst. Die grüne Reaktionslösung wurde für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde Toluol im HV entfernt und der gelb-bräunliche Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen. Die grüne Lösung wurde abfiltriert und anschließend auf 5 ml eingengt. Alle Kristallisationsversuche des gebildeten Produktes **124b** aus Pentan und Hexan blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -16.9, -56.7 ppm. (1:1)

¹H NMR (200 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.46, 7.43, 7.10, 7.07, 7.03, 7.02, 6.99, 3.86, 3.64, 3.07, 2.77, 2.69, 1.57, 1.43, 1.26, 1.22, 1.15, 1.06, 1.03, 0.92, 0.60, 0.57 ppm.

5.4.2.3 Umsetzung von Disilenid 16 mit Zimtsäurechlorid (1:1.05) bei -80°C

Zu 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 5 ml Toluol wurden bei -80°C innerhalb einer Stunde 0.20 g (1.23 mmol) Zimtsäurechlorid in 10 ml Toluol zugetropft. Nach den ersten Tropfen wurde die Reaktionslösung dunkel, bei -70°C hellrot, bei -55°C orange, bei -10°C gelb-braun und bei 5°C gelb-grün. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 2 Stunden auf RT gebracht und über Nacht weitergerührt (die Reaktionslösung ist braun geworden). Toluol wurde im HV vollständig entfernt und der Rückstand in 20 ml Hexan gelöst. Ausgefallenes LiCl wurde über Celite filtriert. Die klare Lösung wurde bis auf 5 ml eingengt. Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 16.8, -2.3, -16.9, -44.3, -56.8 pm. (2:1:3:2:3)

5.4.3 *Donorfreie cyclische Silene*

5.4.3.1 Darstellung von 1,1,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)-3-phenyl-1,2-disilacyclobut-2-ene 129a

Zu 0.28 g (1.52 mmol) α-Bromstyrol in 10 ml Benzol werden bei RT 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird noch eine weitere Stunde gerührt und anschließend Benzol im HV vollständig abkondensiert. Überschüssiges α-Bromstyrol wird bei 10⁻⁵ mbar innerhalb von fünf Stunden abkondensiert. Der Rückstand wird in 15 ml Hexan

gelöst und die Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird auf 5 ml eingengt. Aufbewahrt bei RT wird nach 12 Stunden 0.64 g (71%) das Produkt **129a** in Form von gelben Kristallen isoliert. (mp 197-199°C)

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.43 (d, 2H, Ph-*H*), 7.14 (s, 2H, Tip-*H*), 7.10 (s, 4H, Tip-*H*), 6.96 (t, 2H, Ph-*H*), 6.84 (t, 1H, Ph-*H*), 3.95 (br., 4H, ^{*i*}Pr-CH), 3.65 (sept., 2H, ^{*i*}Pr-CH), 3.17 (s, 2H, SiCH₂), 2.78 (sept., 2H, ^{*i*}Pr-CH), 2.72 (sept., 1H, ^{*i*}Pr-CH), 1.24, 1.22, 1.19, 1.13 (je d, insges. 54H, ^{*i*}Pr-CH₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 155.95 (Tip-C_{o/p}), 155.17 (Si=C), 154.15, 152.90, 150.12 (Tip-C_{o/p}), 145.03 (Ph-C_i), 134.00, 132.20 (Tip-C_i), 128.38, 125.39, 124.80 (Ph-CH), 121.78, 121.66 (Tip-CH) 39.35, 34.78, 34.68 (^{*i*}Pr-CH), 30.09 (CH₂), 25.43, 25.00, 24.63, 24.17, 23.92 (^{*i*}Pr-CH₃) ppm.

²⁹Si NMR (99 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 75.03 (¹J(Si,Si) = 82.4 Hz, Si=C), -0.73 (¹J(Si,Si) = 82.4 Hz, SiTip₂) ppm.

UV-Vis (Hexan) λ_{max} (ε) 385 nm (18000 Lmol⁻¹cm⁻¹).

Elementar Analyse: Berechnet für C₅₃H₇₆Si₂: C, 82.74; H, 9.96. Gefunden: C, 82.57; H, 10.03.

5.4.3.2 Darstellung von 1,1,2-tris(2,4,6-triisopropylphenyl)-3-trimethylsilyl-1,2-disilacyclobut-2-ene **129b**

Zu 0.27 g (1.52 mmol) (1-Bromovinyl)trimethylsilan in 10 ml Benzol wird unter Rühren bei RT 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** hinzugesetzt. Die Reaktionslösung wird noch eine Stunde gerührt, Benzol wird im HV vollständig abkondensiert. Überschüssiges Vinylbromid wird bei 10⁻⁵ mbar innerhalb von fünf Stunden abkondensiert. Der Rückstand wird in 15 ml Hexan gelöst und die orangefarbene Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird im HV bis zur Trockne eingengt. Es werden 0.88 g Produkt (98%) in Form eines orangefarbenen Pulvers erhalten. Alle Bemühungen, **129b** in kristalliner Form zu erhalten, blieben erfolglos.

¹H NMR (500 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 7.08 (s, 4H, Tip-*H*), 7.03 (s, 2H, Tip-*H*), 3.81 (br., 4H, ^{*i*}Pr-CH), 3.59 (sept., 2H, ^{*i*}Pr-CH), 2.99 (s, 2H, CH₂), 2.78 (sept., 2H, ^{*i*}Pr-CH), 2.69 (sept., 1H, ^{*i*}Pr-CH), 1.25 (br.), 1.22, 1.21, 1.18 (br.), 1.11 (je d, insges. 54H, ^{*i*}Pr-CH₃), 0.18 (s, 9H, SiMe₃) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 159.64 (Si=C), 155.26, 153.90, 152.50, 150.03 (Tip-C_{o/p}), 134.59, 133.09 (Tip-C_i), 121.78, 121.29 (Tip-CH), 38.42, 35.04, 34.75, 34.70 (^{*i*}Pr-

CH), 30.25 (Si-CH₂), 25.06 (br.), 24.75 (br.), 24.22, 24.21, 23.94 (ⁱPr-CH₃), 0.06 (SiMe₃) ppm.

²⁹Si NMR (99.36 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 112.50 (¹J(Si,Si) = 68.5 Hz, Si=C), 20.90 (¹J(Si,Si) = 68.5 Hz, ³J(Si,Si) = 22.3 Hz, SiTip₂), -12.22 (³J(Si,Si) = 22.3 Hz, SiMe₃) ppm.

5.4.3.3 *Umsetzung von Disilenid 16 mit Vinylbromid (1:4)*

Zu einer 1M Lösung aus 4.7 ml (4.7 mmol) Vinylbromid in thf und 15 ml Benzol wurden bei RT 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Benzol innerhalb von einer halben Stunde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Benzol wurde im HV vollständig entfernt und der rote Rückstand in 20 ml Hexan gelöst und abfiltriert. Hexan wurde im HV vollständig abkondensiert und ein ²⁹Si-NMR-Spektrum gemessen. Alle Kristallisationsversuche aus Hexan und Pentan blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -8.61, -33.52 ppm. (1:1)

5.4.3.4 *Umsetzung von Disilenid 16 mit Vinylbromid(1:1.3)*

Zu einer 1M Lösung aus 1.5 ml (1.5 mmol) Vinylbromid in thf und 10 ml Benzol wurden bei RT 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 5 ml Benzol innerhalb einer halben Stunde hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde noch weitere 15 Minuten bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV vollständig entfernt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum einer Probe zeigte neben Signalen eines neu gebildeten Produkts auch die Anwesenheit von nicht umgesetztem Disilenid **16** an.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ 100.95, 94.05, -8.57, -33.55 ppm. (1:1:1.5:1.5)

Der Rückstand wurde in Benzol gelöst und noch 1.5 ml Vinylbromid-Lösung hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde noch eine Stunde bei RT gerührt, das Lösungsmittel anschließend im HV abkondensiert, der Rückstand in 15 ml Hexan gelöst und die ungelösten Bestandteile abfiltriert. Hexan wurde im HV vollständig abkondensiert und das überschüssige Vinylbromid im Hochvakuum bei 10⁻⁵ mbar innerhalb von fünf Stunden vollständig entfernt. Alle Kristallisationsversuche aus Hexan und Pentan blieben erfolglos.

²⁹Si NMR (40 MHz, [D₆]Benzol, TMS) δ -8.57, -33.55 ppm. (1:1)

5.4.3.5 Umsetzung von Disilenid **16** mit Vinylbromid(1:1)

Zu einer Lösung aus 1.00 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 5 ml Benzol wurde bei -100°C innerhalb einer halben Stunde eine 1M Lösung aus 1.5 ml (1.5 mmol) Vinylbromid in thf und 10 ml Benzol hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von zwei Stunden auf RT gebracht und anschließend noch weitere 15 Minuten bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV vollständig entfernt. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum einer Probe zeigte neben Signalen eines neu gebildeten Produkts auch nicht umgesetztes Disilenid.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ 100.95, 94.05, -8.57 , -33.55 ppm. (1:1:1.5:1.5)

5.4.3.6 Umsetzung von Disilenid **16** mit thf-freien Vinylbromid(1:1)

1 ml Vinylbromid wurde in ein Schlenkgefäß einkondensiert und mit 10 ml Benzol versetzt. Bei RT wurde eine Lösung aus 1 g (1.17 mmol) Disilenid **16** in 10 ml Benzol innerhalb einer halben Stunde hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde noch eine halbe Stunde gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt. Der rote Rückstand wurde in 15 ml Hexan gelöst und filtriert. Hexan wurde im HV vollständig abkondensiert und der Rückstand spektroskopiert. Alle Kristallisationsversuche aus Hexan und Pentan blieben erfolglos.

^{29}Si NMR (40 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, TMS) δ -8.57 , -33.55 ppm. (1:1, schwache Intensität)

6 ANHANG

	41	45	46
Empirische Formel	C ₅₁ H ₇₄ Si ₂	C ₁₀₂ H ₁₄₈ Si ₄	C ₁₁₇ H ₁₆₃ Si ₄
Molares Gewicht [g mol ⁻¹]	743.28	1486.56	1681.83
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	P 21	C 2/c	P-1
a [Å]	11.1454(12)	33.862(7)	10.2487(7)
b [Å]	30.064(3)	14.780(3)	21.6060(15)
c [Å]	14.7274(16)	19.761(4)	26.9115(19)
α [°]	90	90	68.187(2)
β [°]	106.094(2)	104.065(4)	81.340(2)
γ [°]	90	90	82.160(2)
V [Å ³]	4741.4(9)	9593(3)	5448.3(7)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.041	1.029	1.025
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.106	0.104	0.099
F(000)	1632	3264	1842
Kristallgröße [mm]	0.65 x 0.60 x 0.40	0.40 x 0.40 x 0.10	0.43 x 0.34 x 0.15
Beugungswinkelbereich [°]	1.44 bis 25.68	1.76 bis 25.35	1.90 to 25.03
Gemessene Reflexe	73394	35217	43080
Unabhängige Reflexe	18022 [R _{int} = 0.0298]	8777 [R _{int} = 0.0461]	19141 [R _{int} = 0.0510]
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1296	R ₁ = 0.0761, wR ₂ = 0.1418	R ₁ = 0.0824, wR ₂ = 0.1585
Restelektronendichte [e Å ⁻³], max/min	0.461/-0.176	0.355/-0.187	0.425/-0.211
GOF	1.049	1.062	1.107

Tabelle 6: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen

	49	66	69
Empirische Formel	$C_{56}H_{82}NSi_2$	$C_{102}H_{160}N_2Si_4$	$C_{112}H_{154}Si_4$
Molares Gewicht [g mol ⁻¹]	825.41	1839.11	1655.80
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	1.54184
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P-1	P-1	C2/c
a [Å]	12.8044(8)	12.9615(2)	25.2659(4)
b [Å]	14.0188(8)	13.1099(3)	21.4171(2)
c [Å]	14.6398(9)	17.6616(3)	21.9069(3)
α [°]	94.0300(10)	102.5823(19)	90
β [°]	97.3140(10)	90.2655(14)	110.5166(16)
γ [°]	98.2820(10)	92.6423(17)	90
V [Å ³]	2568.8(3)	2925.61(10)	11102.4(3)
Z	2	1	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.067	1.044	0.991
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.104	0.097	0.804
F(000)	906	1010	3628
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.25 x 0.20	0.35 x 0.27 x 0.22	0.20 x 0.16 x 0.11
Beugungswinkelbereich [°]	1.94 bis 26.02	3.75 bis 32.68	2.78 bis 72.46
Gemessene Reflexe	22218	41972	20184
Unabhängige Reflexe	10042 [R _{int} = 0.0244]	19472[R(int)= 0.0378]	10491 [R(int)= 0.0185]
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0575, wR ₂ = 0.1271	R ₁ = 0.0986, wR ₂ = 0.1833	R ₁ = 0.0856, wR ₂ = 0.2261
Restelektronendichte [e Å ⁻³], max/min	0.445/-0.222	0.824/-0.548	0.434/-0.234
GOF	1.050	1.064	0.956

Tabelle 7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen

	87b	95	102
Empirische Formel	C _{59.50} H ₈₈ OSi ₂	C ₆₄ H ₉₀ OSi ₂	C ₅₆ H ₈₆ O ₄ Si ₂
Molares Gewicht [g mol ⁻¹]	875.48	931.54	918.48
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	?	Triclinic
Raumgruppe	P 21/n	?	P-1
a [Å]	16.2579(12)	11.612(5)	12.1840(4)
b [Å]	15.8852(12)	13.320(7)	12.3220(4)
c [Å]	20.9059(15)	18.994(9)	19.6110(7)
α [°]	90	99.80(2)	76.994(2)
β [°]	93.004(2)	90.448(14)	85.719(2)
γ [°]	90	93.15(2)	73.1800(10)
V [Å ³]	5391.7(7)	2890(2)	2745.83(16)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.079	1.070	1.111
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.103	0.100	0.108
F(000)	1924	1020	1006
Kristallgröße [mm]	0.310 x 0.210 x 0.180	?	?
Beugungswinkelbereich [°]	1.55 bis 25.03	1.09 bis 26.37	1.75 bis 26.31
Gemessene Reflexe	42661	25751	104780
Unabhängige Reflexe	9522 [R _{int} = 0.0383]	11720 [R _{int} = 0.0339]	10833
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0771, wR ₂ = 0.1505	R ₁ = 0.0735, wR ₂ = 0.1428	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.0874
Restelektronendichte [e Å ⁻³], max/min	0.471/-0.306	0.438/-0.249	0.368 / -0.310
GOF	1.237	1.043	1.023

Tabelle 8: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen

	124a	129a
Empirische Formel	C ₄₉ H ₇₄ O Si ₂	C ₅₃ H ₇₆ Si ₂
Molares Gewicht [g mol ⁻¹]	735.26	769.32
Temperatur [K]	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic
Raumgruppe	Fdd2	P -1
a [Å]	30.8829(10)	13.4611(8)
b [Å]	59.3402(19)	14.1484(8)
c [Å]	10.0374(3)	15.7952(9)
α [°]	90	65.3540(10)
β [°]	90	65.4390(10)
γ [°]	90	72.2120(10)
V [Å ³]	18394.5(10)	2454.8(2)
Z	16	2
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.062	1.041
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.110	0.104
F(000)	6464	844
Kristallgröße [mm]	0.340 x 0.290 x 0.168	0.450 x 0.330 x 0.230
Beugungswinkelbereich [°]	1.49 bis 26.37	1.50 bis 26.02
Gemessene Reflexe	113186	42423
Unabhängige Reflexe	9395 [R _{int} = 0.0575]	9682 [R _{int} = 0.0350]
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0685	R ₁ = 0.0535, wR ₂ = 0.1279
Restelektronendichte [e Å ⁻³], max/min	0.290/-0.143	0.365/-0.316
GOF	1.049	1.035

Tabelle 9: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. S. Kipping, *Proc. J. Chem. Soc.* **1911**, 27, 143.
- [2] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, 119, 830.
- [3] A. H. Cowley, *Polyhedron* **1984**, 3, 389.
- [4] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493.
- [6] D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2476.
- [7] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [8] H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1287.
- [9] M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, 54, 73.
- [10] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.
- [11] A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, 11, 1091.
- [12] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1985**, 4, 826.
- [13] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, 8, 2664.
- [14] H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* **1990**, 9, 1005.
- [15] R. S. Archibald, Y. van den Winkel, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 67.
- [16] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1150.
- [17] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1489.
- [18] S. A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W. M. Davis, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9394.
- [19] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10428.
- [20] S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **1984**, 3, 333.
- [21] M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 4141.

- [22] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2503.
- [23] S. Boomgaarden, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1745.
- [24] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849.
- [25] P. v. R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105.
- [26] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1010.
- [27] B. D. Shepherd, C. F. Campana, R. West, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 1.
- [28] M. Wind, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1996**, *15*, 5772.
- [29] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998.
- [30] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [31] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916.
- [32] I. Bejan, D. Gueclue, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349.
- [33] R. Tanaka, T. Iwamoto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6371.
- [34] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinohe, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9626.
- [35] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725.
- [36] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, *290*, 504.
- [37] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755.
- [38] J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39.
- [39] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965.
- [40] M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088.
- [41] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1564.
- [42] R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 26.
- [43] T.-L. Nguyen, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10174.
- [44] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1044.
- [45] K. Abersfelder, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4114.
- [46] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954.

- [47] K. Abersfelder, D. Gueclue, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1643.
- [48] V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2389.
- [49] R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2268.
- [50] E. Buncl, J. M. Dust, F. Terrier, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2261.
- [51] F. Terrier, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 77.
- [52] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, McGraw - Hill Inc, **1992**.
- [53] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3346.
- [54] A. G. Brook, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1431.
- [55] M. A. Shippey, P. B. Dervan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2654.
- [56] A. Postigo, R. A. Rossi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1197.
- [57] R. A. Benkeser, R. G. Severson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1424.
- [58] I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783.
- [59] R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231.
- [60] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4116.
- [61] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 403.
- [62] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Mueller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.
- [63] M. Klokkenburg, M. Lutz, A. L. Spek, J. H. Van der Maas, C. A. Van Walree, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3544.
- [64] R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998.
- [65] *g. R. B. Gaussian 98*, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [66] B. D. Shepherd, R. West, *Chem. Lett.* **1988**, 183.
- [67] M. Kira, T. Ishima, T. Iwamoto, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1676.
- [68] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2342.
- [69] H. Schlick, F. Stelzer, S. Tasch, G. Leising, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *160*, 71.

- [70] C. A. Van Walree, V. E. M. Kaats-Richters, S. J. Veen, B. Wieczorek, J. H. Van Der Wiel, B. C. Van Der Wiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3046.
- [71] H. Sakurai, M. Shoji, M. Yajima, A. Hosomi, *Synthesis* **1984**, 598.
- [72] Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.* **1989**, 1145.
- [73] J. Louie, J. F. Hartwig, A. J. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695.
- [74] D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571.
- [75] T. Kitamura, M. Yamane, K. Inoue, M. Todaka, N. Fukatsu, Z. Meng, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674.
- [76] A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164.
- [77] T. Iwamoto, M. Kobayashi, K. Uchiyama, S. Sasaki, S. Nagendran, H. Isobe, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3156.
- [78] M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348.
- [79] S. Boomgaarden, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 349.
- [80] W. Niedermayer, Dissertation thesis, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig - Maximilians - Universität München **2000**.
- [81] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [82] D. J. De Young, R. West, *Chem. Lett.* **1986**, 883.
- [83] N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, K. Polborn, G. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 110.
- [84] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1045.
- [85] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1605.
- [86] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83.
- [87] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.
- [88] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6676.
- [89] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 229.

- [90] Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Blaser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228.
- [91] K. Sakamoto, J. Ogasawara, Y. Kon, T. Sunagawa, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1402.
- [92] T. Guliashvili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1640.
- [93] I. El-Sayed, T. Guliashvili, R. Hazell, A. Gogoll, H. Ottosson, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1915.
- [94] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994.
- [95] A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71.
- [96] A. D. Fanta, D. J. DeYoung, J. Belzner, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 3466.
- [97] J. Mohseni-Ala, N. Auner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4677.
- [98] P. Lassacher, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics* **1995**, *14*, 4359.
- [99] A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 305.
- [100] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [101] C. Ackerhans, H. W. Roesky, T. Labahn, J. Magull, *Organometallics* **2002**, *21*, 3671.
- [102] A. G. Brook, K. Vorspohl, R. R. Ford, M. Hesse, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, *6*, 2128.
- [103] A. G. Brook, H. J. Wessely, *Organometallics* **1985**, *4*, 1487.
- [104] K. Abersfelder, **2011**.
- [105] D. Bravo-Zhivotovskii, G. Korogodsky, Y. Apeloig, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 58.
- [106] D. Bravo-Zhivotovskii, R. Dobrovetsky, D. Nemirovsky, V. Molev, M. Bendikov, G. Molev, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4343.
- [107] R. Srinivasan, K. H. Carlough, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4932.
- [108] M. B. Sponsler, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4978.
- [109] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169.
- [110] I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7119.
- [111] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1467.
- [112] S. Ozaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2008**, *27*, 2163.

- [113] E. Bartmann, B. Bogdanovic, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517.
- [114] C. A. Renner, F. D. Greene, *J Org Chem* **1976**, *41*, 2813.