
**Untersuchungen zur Reaktivität disilanbasierter
Silylnictogene
gegenüber starken Basen**

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M.Sc. Maximilian Jost

aus Fulda

Marburg, 2019

Vom Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 22.02.2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.2019

Hochschulkenziffer: 1180

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Zeitraum von Juli 2015 bis Dezember 2018 angefertigt.

„I have not failed. I've just found 10000 ways that won't work“

Thomas A. Edison

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Synthese und Reaktivität von Silylphosphanen.....	1
1.2 Darstellung zyklischer sowie bityklischer Silylphosphate.....	2
1.3 Struktur und Vorkommen von Siloxanenverbindungen	3
1.4 Modelle zum Verständnis der Si-O-Bindung	4
1.5 Von Zyklosiloxanen zu disilanbasierten Kronenethern.....	6
1.6 Von Silanen zu Silaniden	8
1.6.1 Allgemeines.....	8
1.6.2 Agostische $H_3C \cdots M$ -Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen.....	9
1.6.3 A(n)gostische Wechselwirkungen in Silaniden	11
2. Zielsetzung	13
3. Ergebnisse und Diskussion.....	15
3.1 Allgemeines.....	15
3.2 Synthese und Funktionalisierung einfacher Disilane	16
3.2.1 Theoretischer Hintergrund.....	16
3.2.2 Synthese funktionalisierter symmetrisch substituierter Disilane.....	16
3.2.3 Versuch der Darstellung größerer Oligosilanliganden	22
3.2.4 Synthese asymmetrisch funktionalisierter Disilane.....	23
3.2.5 Synthese und Charakterisierung disilanbasierter Lariatether	26
3.2.6 Zusammenfassung des Kapitels.....	35
3.3 Darstellung und Untersuchung von donoratomverbrückten Disilanfragmenten $X(Si_2R_4H)_2/O(Si_2R_4)_2X$ ($X = NH, PH; R = Me, iPr$) mit offenkettigem und zyklischem Aufbau	37
3.3.1 Pnictogenfunktionalisierung von $O(Si_2Me_4Cl)_2$	37
3.3.2 Synthese pnictogenverbrückter Tetrasilane.....	41
3.3.3 Zusammenfassung des Kapitels.....	45
3.4 Metallierung des zyklischen Silylphosphans $O(Si_2Me_4)_2PH$ mit Alkalimetallbasen und Organotrielverbindungen.....	46
3.4.1 Synthese zyklischer Alkalimetalltetrasilaphosphanide.....	46
3.4.2 Versuch der Synthese neuartiger Silylarsanide	50
3.4.3 Umsetzung von Organotrielverbindungen mit $O(Si_2Me_4)_2PH$	51
3.4.4 Spaltung der Silylphosphinotrielverbindungen mit <i>N</i> -Heterozyklischen Carbenen.....	55
3.4.5 Zusammenfassung des Kapitels.....	57
3.5 Metallierung von Bis(tetramethyldisilyl)amin mit starken Alkalimetallbasen.....	58
3.5.1 Theoretischer Hintergrund.....	58

3.5.2	Synthese neuer Alkalimetallsilylamide.....	59
3.5.3	Zusammenfassung des Kapitels	70
3.6	Metallierung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH mit den Benzylbasen BzA (A = Na, K, Rb, Cs)).....	71
3.6.1	Synthese von Monoazahexasila-[9]-Krone-3 (36a)	71
3.6.2	Synthese anorganischer 2D-Metall-Ligand-Netzwerke	78
3.6.3	Zusammenfassung des Kapitels	85
4.	Zusammenfassung.....	86
5.	Summary	92
6.	Experimenteller Teil	97
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	97
6.1.1	Arbeitstechniken	97
6.1.2	Analytische Methoden	97
6.1.3	Eingesetzte Ausgangsverbindungen.....	99
6.2	Darstellung und Funktionalisierung einfacher Disilane.....	100
6.2.1	Darstellung von (Si ^{<i>i</i>} Pr ₂ OH) ₂ (1)	100
6.2.2	Darstellung von (Si ^{<i>i</i>} Pr ₂ NH ₂) ₂ (2)	101
6.2.3	Darstellung von (Si ^{<i>i</i>} Pr ₂ AsH ₂) ₂ (3).....	102
6.2.4	Darstellung von [Ca(thf) ₄ @(HAsSi ^{<i>i</i>} Pr ₂) ₂]•THF (4).....	103
6.2.5	Darstellung von Sb(Si ₂ Me ₄) ₃ Sb (5).....	104
6.2.6	Darstellung von HSi ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ NH ₂ (6).....	105
6.2.7	Darstellung von HSi ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ PH ₂ (7).....	106
6.2.8	Darstellung von HSi ₂ Me ₄ PH ₂ (8).....	107
6.2.9	Darstellung von HSi ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ AsH ₂ (9)	108
6.3	Aufbau disilansubstituierter Liganden/ Ligandenkomplexe	109
6.3.1	Darstellung von N(C ₂ H ₄ OSi ₂ Me ₄ H) ₃ (10).....	109
6.3.2	Darstellung von ^{Me} Si ₂ [OEt ₂ N{EtO ^{Me} Si} ₂] ₂ (11).....	110
6.3.3	Darstellung von ^{<i>i</i>} PrSi ₂ [OEt ₂ N{EtO ^{<i>i</i>} PrSi} ₂] ₂ (12)	111
6.3.4	Darstellung von [BaI ₂ @{HOC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₄ OSi ₂ Me ₄ OC ₂ H ₄) ₂ NC ₂ H ₄ OH}] (13).....	112
6.4	Darstellung zyklischer und azyklischer Tetrasilaamine/-phosphane/-arsane.....	113
6.4.1	Darstellung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH (14).....	113
6.4.2	Darstellung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ PH (15)	114
6.4.3	Darstellung von O(Si ₂ Me ₄ PH ₂) ₂ (16)	115
6.4.4	Darstellung von O(Si ₂ Me ₄ P{SiMe ₃ }) ₂ (17)	116
6.4.5	Darstellung von O(Si ₂ Me ₄ AsH ₂) ₂ (18).....	117
6.4.6	Darstellung von HN(Si ₂ Me ₄ H) ₂ (19).....	118
6.4.7	Darstellung von HP(Si ₂ Me ₄ H) ₂ (20)	119
6.4.8	Darstellung von HP(Si ₂ ^{<i>i</i>} Pr ₄ H) ₂ (21)	120

6.5 Metallierung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ PH mit Alkalimetallbasen und Organotriethylverbindungen....	121
6.5.1 Darstellung von [Li(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (22).....	121
6.5.2 Darstellung von [Li(tmeda)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (22a).....	122
6.5.3 Darstellung von [Na(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (23).....	123
6.5.4 Darstellung von [Na(tmeda)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (23a).....	124
6.5.5 Darstellung von [K(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (24).....	125
6.5.6 Darstellung von [Et ₂ AlP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (25).....	126
6.5.7 Darstellung von [Et ₂ GaP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (26).....	127
6.5.8 Darstellung von [Et ₂ InP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (27).....	128
6.5.9 Darstellung von IMes:AlEt ₂ P(Si ₂ Me ₄) ₂ O (28).....	129
6.5.10 Darstellung von SIMes:GaEt ₂ P(Si ₂ Me ₄) ₂ O (29).....	130
6.6 Metallierung von Bis(tetramethyldisilyl)amin/Bis(tetra <i>isopropyl</i> disilyl)phosphan.....	131
6.6.1 Darstellung von [Li(thf) _{0.5} N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (30).....	131
6.6.2 Darstellung von [NaN(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (31).....	132
6.6.3 Darstellung von {[K(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂] _∞ (32).....	133
6.6.4 Darstellung von {[Rb(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂] _∞ (33).....	134
6.6.5 Darstellung von [CsN(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (34).....	135
6.6.6 Darstellung von [KP(Si ₂ <i>i</i> Pr ₄ H) ₂] _∞ (35).....	136
6.7 Metallierung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH mit Alkalimetallbasen.....	137
6.7.1 Darstellung von [NaN(Si ₂ Me ₄ O) ₂ Si ₂ Me ₄] ₂ (36a) und [NaN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (36b).....	137
6.7.2 Darstellung von [K(tol) _{0.5} N(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (37).....	138
6.7.3 Darstellung von [RbN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (38).....	139
6.7.4 Darstellung von [CsN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (39).....	140
7. Anhang.....	142
7.1 Abkürzungsverzeichnis.....	142
7.2 Nummerierung der Verbindungen.....	143
7.3 Kristallographische Daten.....	145
7.3.1 (Si <i>i</i> Pr ₂ OH) ₂ (1).....	145
7.3.2 [Ca(thf) ₄ @(HAsSi <i>i</i> Pr ₂) ₂]•THF (4).....	146
7.3.3 Sb(Si ₂ Me ₄) ₃ Sb (5).....	147
7.3.4 [{(Si ₂ O ₂ Et ₂) ₂ (EtOH) ₂ }N ₂ Ba-I ₃ -BaN ₂ {(Si ₂ O ₂ Et ₂) ₂ (EtOH) ₂ }] [F] ₂ [I ₃] ₂ (13a).....	148
7.3.5 [BaI ₂ @{HOC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₄ OSi ₂ Me ₄ OC ₂ H ₄) ₂ NC ₂ H ₄ OH}] (13b).....	149
7.3.6 O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH (14).....	150
7.3.7 [Li(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (22).....	151
7.3.8 [Na(tmeda)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (23a).....	152
7.3.9 [Et ₂ AlP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (25).....	153
7.3.10 [Et ₂ GaP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (26).....	154

7.3.11 [Et ₂ InP(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (27).....	155
7.3.12 [SIMes:GaEt ₂ P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] (29).....	156
7.3.13 [Li(thf) _{0.5} N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (30).....	157
7.3.14 {[K(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ } _∞ (32).....	158
7.3.15 {[Rb(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ } _∞ (33).....	159
7.3.16 [KP(Si ₂ iPr ₄ H) ₂] _∞ (35).....	160
7.3.17 [NaN(Si ₂ Me ₄ O) ₂ Si ₂ Me ₄] ₂ (36a).....	161
7.3.18 [NaN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (36b).....	162
7.3.19 [K(tol) _{0.5} N(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (37).....	163
7.3.20 [RbN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (38).....	164
7.3.21 [CsN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ (39).....	165
8. Literaturverzeichnis	166

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 1	17
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 4	19
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 5 und Vergleichsverbindungen.....	21
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 13a	33
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 13b	35
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 22 und 23a	48
Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen 15 , 22-24	49
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 25-27	53
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 29	56
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 30 , 32 und 33 . A = Alkalimetall.....	62
Tabelle 11: Ausgewählte NMR- und IR-Daten der synthetisierten Verbindungen 19 , 30-34	65
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 35	68
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 36a	72
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 36b	75
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindungen 37-39	82

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Lithium- und Kaliumkomplex hybrider Tetrasilakronenether. Während im Lithiumkomplex [Li(1,2,4,5-tetrasil[12]Krone-4)][OTf] eine Koordination des Siloxansauerstoffatoms erfolgt, wird diese Wechselwirkung im Kaliumkomplex [K(1,2,4,5-tetrasil[18]Krone-6)][PF ₆] nicht beobachtet. ^[35–37]	8
Abbildung 2: Kaliumsilylamidkomplex (links) und Uran(IV)silylamidkomplex (rechts) mit anagostischen Si-H•••M-Kontakten der Gruppe um P. L. Arnold. ^[57]	12
Abbildung 3: Molekülstruktur von 1 im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 1 entspricht 50%	17
Abbildung 4: Molekülstruktur von 4 im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurde ein kokristallines Lösungsmittelmolekül nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 4 entspricht 50%	19
Abbildung 5: Molekülstruktur von 5 im Kristall (links). Sicht entlang der Sb1•••Sb1'-Achse (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 5 entspricht 50%21	
Abbildung 6: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 6 mit Vergrößerung des relevanten Bereichs in C ₆ D ₆	23
Abbildung 7: ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 9 in C ₆ D ₆	25
Abbildung 8: ¹ H-NMR-Spektrum von 11 in C ₆ D ₆ . Neben den Produktsignalen sind noch Spuren von THF und Schliff fett zu erkennen.	29
Abbildung 9: Molekülstruktur von 13a im Kristall. Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zwei Iodid- und ein Triodidanion sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet worden.	32
Abbildung 10: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 13b . Gezeigt sind der mononukleare Komplex (links) und der iodidverbrückte, dinukleare Komplex (rechts). Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	34
Abbildung 11: ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektren des zyklischen Silylphosphans 15 (oben) und offenkettigen Silylphosphans 16 (unten) in C ₆ D ₆	39
Abbildung 12: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 21 in C ₆ D ₆	44
Abbildung 13: Molekülstrukturen von Verbindung 22 (links) und Verbindung 23a (rechts) im Kristall. Beide Verbindungen liegen im Kristall als Dimere vor. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 22 entspricht 50%, die in 23a entspricht 30%.	47
Abbildung 14: Molekülstrukturen von den Silylphosphinotrielen 25 (links) und 26 (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 50%,	53
Abbildung 15: Molekülstruktur von 27 im Kristall (links). Blick entlang der planaren „Si _{427 entspricht 50%}	54
Abbildung 16: Molekülstruktur von 29 im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 29 entspricht 30%	55

Abbildung 17: Molekülstruktur von 30 im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 30 entspricht 30%. Die siliziumgebundenen Wasserstoffatome enthalten den DFIX [1.48].....	60
Abbildung 18: Molekülstrukturen von 32 (links) und 33 (rechts) im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 50%. In Verbindung 33 (rechts) wurde für die siliziumgebundenen Wasserstoffatome der DFIX [1.48] verwendet.	62
Abbildung 19: ²⁹ Si-NMR-Spektren von 19 , 30-34 in C ₆ D ₆ . Gut zu sehen ist die stärkere Hochfeldverschiebung des α-Si-Atoms mit schwerer werdendem Alkalimetallion. Die Verschiebung des β-Si-Atoms bleibt nahezu unverändert.	64
Abbildung 20: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung 35 (links). Seitlicher Blick auf die Helixstruktur aus Phosphor- und Kaliumatomen (rechts oben). Blick entlang der durch die Helixstruktur entstandene Röhre (rechts unten). In Verbindung 35 (links) wurde für die siliziumgebundenen Wasserstoffatome der DFIX [1.48] verwendet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 30%.	67
Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektrum von 35 mit Vergrößerung des Bereichs der Si-H-Protonen in C ₆ D ₆ . Durch die ²⁹ Si-Satelliten kann die ¹ J _{H-Si} -Kopplung im Spektrum bestimmt werden. Durch die hohe Basizität ist auch Verbindung 21 mit ca. 21% vorhanden (Si-H von Verb. 21 bei δ = 3.91 ppm).....	69
Abbildung 22: Molekülstruktur von 36a im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung 36a entspricht 50%.....	72
Abbildung 23: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 36b mit zentralem Strukturmotiv (links). Blick auf die Kettenanordnung im Kristall mit agostischen Na-CH ₃ -Kontakten, die zu einer Flächenverknüpfung führen (rechts). Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	74
Abbildung 24: ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Umsetzung von O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH mit BzNa in C ₆ D ₆ . Neben Verbindung 36a wird auch die zyklische Verbindung 36b beobachtet.	77
Abbildung 25: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von 37 . Sicht entlang der c-Achse (links) zeigt die in der a/b-Ebene gelegenen Hohlräume, welche aus vier 6-gliedrigen KN(Si ₂ Me ₄) ₂ O-Zyklen aufgespannt werden. Blick entlang der b-Achse (rechts) zeigt einen Ausschnitt zweier Schichten mit eingblendeter Elementarzelle. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	80
Abbildung 26: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von 39 . Sicht entlang der a-Achse (links) zeigt die in der b/c-Ebene gelegenen Hohlräume, welche aus vier 6-gliedrigen CsN(Si ₂ Me ₄) ₂ O-Zyklen aufgespannt werden. Blick entlang der c-Achse (rechts) zeigt den im Vergleich mit Verbindung 37 deutlich kleineren Abstand zwischen zwei Schichten. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.....	82
Abbildung 27: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung 38 . Mit gestrichelten Linien sind die agostischen CH ₃ -Rb-Kontakte hervorgehoben, welche zu einer Koordinationszahl des Rubidiumions von KZ = 3+5 führen. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.	83
Abbildung 28: ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR-Spektren der Verbindungen 37-39 . Der Einfluss des Kations auf die chemische Verschiebung der Signale ist marginal und nicht so stark ausgeprägt wie in den Bis(tetramethyldisilyl)alkalimetallamiden 30-34	84

Abbildung 29: Molekülstrukturen der in dieser Arbeit dargestellten Antimonverbindung 5 (links) und des triiodidverbrückten, dinuklearen Bariumkomplexes 13a (rechts).	87
Abbildung 30: Molekülstruktur der Reaktionsprodukte der Umsetzung von 15 mit nBuLi (links) und InEt ₃ (rechts).	88
Abbildung 31: Das Lithiumbis(disilyl)amid (30 , links) zeigt im IR-Spektrum zwei verschiedenen Si-H-Valenzschwingungen für zwei unterschiedliche Si-H-Gruppen im Molekül. In der Rubidiumverbindung [Rb(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] _∞ dagegen wird nur eine Bande für die Si-H-Valenzschwingung beobachtet.....	89
Abbildung 32: Vollständig disilansubstituierter Azakronenetherkomplex 36a	90
Abbildung 33: Blick entlang der kristallographischen c-Achse der Struktur 37 . Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 39 mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse (rechts).	91
Figure 34: Molecular structures of the antimony cage compound 5 (left) and of the triiodide bridged, dinuclear barium complex 13a (right).....	93
Figure 35: Molecular structures of 22 (left) and 27 (right).....	94
Figure 36: Molecular structures of a molecular (30 , left) and a polymeric (33 , right) alkali metal silylamide showing anagostic metal-H-Si-interaction.....	95
Figure 37: Molecular structure of the fully disila-substituted aza-crown ether 36a	96
Figure 38: View along the c-axis in the potassium compound (left). Excerpt of the molecular structure of [CsN(Si ₂ Me ₄) ₂ O] _∞ with view along a-axis (right).....	96

Schemenverzeichnis

Schema 1: Umsetzung von Monochlorosilan mit LiPEt ₂ . Lithium-Wasserstoffaustausch führt schließlich zur Bildung von H ₂ Si(PEt ₂) ₂	1
Schema 2: Übersicht über einige zyklische und bityklische Silylphosphane.	2
Schema 3: Reaktionsprodukt der Umsetzung von [P ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃] mit Li[Al(OR _F) ₄] (links); Lithiumkryptandkomplex (rechts).....	3
Schema 4: Verschiedene Struktur motive mit Siloxangerüst.	4
Schema 5: Negative Hyperkonjugation des Siloxangerüsts (links) und kompetitiver Effekt der Koordination an Lewis-Säuren und negativer Hyperkonjugation (rechts).	5
Schema 6: Ionisches Modell der Siloxangruppe (links), π-Rückbindungsmodell (rechts) mit zwei Resonanzstrukturen. ^[27]	5
Schema 7: Vergleich der Koordination von Zyklosiloxanen (links), Kronenethern (mitte) und einem Disilakronenether (rechts). Anionen sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. ...	6
Schema 8: Metallkomplexe mit agostischen M-H-C-Wechselwirkungen.	10
Schema 9: Schematische Darstellung der Synthese und Funktionalisierung symmetrischer- sowie asymmetrischer Disilane.	13
Schema 10: Reaktionsschema zur Funktionalisierung des 1,5-Dichlorooctamethyltetrasiläthers.	14
Schema 11: Versuch der Darstellung eines siliziumreichen, zyklischen Liganden.	22
Schema 12: Synthese asymmetrischer, pnictogenfunktionalisierter Disilane 7-9	24
Schema 13: Geplanter Syntheseweg für die Darstellung eines Hexasilakryptanden. Der erste Synthesepfad zeigt die Direktsynthese, während der zweite Synthesepfad einen schrittweisen Aufbau des Liganden beschreibt.	26
Schema 14: Synthese eines Hexasilariatethers 11	28
Schema 15: Vermuteter Reaktionsverlauf zur Bildung von 11	29
Schema 16: Synthese eines isopropylsubstituierten Hexasilariatethers 12	30
Schema 17: Darstellung eines Bariumoctasilariatetherkomplexes 13a . Zwei Iodid- und ein Triiodidanion sind aus Übersichtsgründen ausgeblendet worden.	31
Schema 18: Molekülstruktur von 13b im Kristall. Der Ladungsausgleich erfolgt teilweise über deprotonierte Hydroxylgruppen.	33
Schema 19: Darstellung des zyklischen Silylamins 14	37
Schema 20: Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von Li(tmeda)PH ₂ mit V	39
Schema 21: Darstellung des Silylarsans 18	41
Schema 22: Synthese des sekundären Tetrasilylamins 19	42
Schema 23: Übersicht zur Darstellung PH-verbrückter Tetrasilaphosphane (20, 21) mit unterschiedlichem sterischen Anspruch.	43
Schema 24: Darstellung der zyklischen Silylphosphinotriole 25-27	51

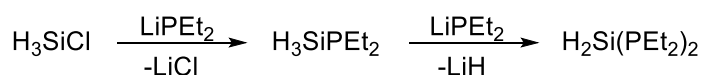
Schema 25: Reaktionsweg zur Spaltung der trizyklischen Silylphosphinotriole 25 und 26 durch NHC-Liganden.....	55
Schema 26: Darstellung der Benzylbasen BzA.	59
Schema 27: Synthese von Lithiumbis(tetramethyldisilyl)amid 30	59
Schema 28: Darstellung der Alkalimetallsilazanide 31-34	61
Schema 29: Darstellung eines Kaliumsilylphosphanids 35	66
Schema 30: Vermutetes Produktspektrum der Umsetzung von 14 mit BzNa.	76
Schema 31: Umsetzung der Reaktionslösung von 14 und BzNa mit NEt ₃ HBr.	78
Schema 32: Darstellung anorganischer Ligandennetzwerke.	79
Schema 33: Zusammenfassung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von O(Si ₂ Me ₄ Cl) ₂ mit Pnictogenbasen.	87
Schema 34: Reaktionsprodukte der Umsetzung von BzNa mit O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH in Toluol.....	90
Scheme 35: Overview of the pnictide functionalization of compound V	93
Scheme 36: Reaction products of BzNa with O(Si ₂ Me ₄) ₂ NH in toluene.....	95

1. Einleitung

1.1. Synthese und Reaktivität von Silylphosphanen

Die Synthese des ersten Silylphosphans wurde Mitte des 20. Jahrhunderts von G. FRITZ durch thermische Zersetzung von Monosilan (SiH_4) und Monophosphan (PH_3) durchgeführt. Beide Gase wurden dazu durch ein auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ erhitztes Reaktionsgefäß geleitet und die austretenden Gase in flüssigem Stickstoff aufgefangen. Nach Aufarbeitung konnte eine farblose Flüssigkeit der Zusammensetzung H_3SiPH_2 isoliert werden.^[1]

Eine gängige Methode zur Darstellung von Silylphosphanen ist die Reaktion von Chlorosilanen und Alkalimetallphosphaniden, welche unter Salzabspaltung zu genannten Verbindungen reagieren. Da die erste Synthese eines Silylphosphans noch unselektiv und unter Bildung von Nebenprodukten verlief, wurde versucht die eingangs erwähnte Verbindung gezielt herzustellen. Jedoch konnte durch die Reaktion von KPH_2 mit H_3SiBr nicht das gewünschte Produkt, sondern $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ als Hauptprodukt isoliert werden.^[2] Die Entstehung von $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ ist dabei auf Transmetallierungsreaktionen über einfach- und zweifach-silylierte Intermediate zurückzuführen.^[3] Mit der Synthese von $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gelang die erste saubere Synthese eines Silylphosphans. Während die Reaktion von Chlorosilanen, welche nur noch Kohlenstoffsubstituenten tragen, mit Phosphaniden generell zu weniger Nebenprodukten führen, werden bei mehr als einer funktionellen Gruppe weitere Nebenreaktionen beobachtet.^[4]



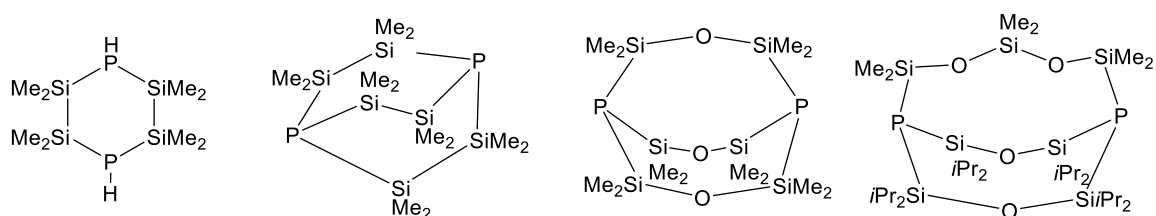
Schema 1: Umsetzung von Monochlorosilan mit LiPEt_2 . Lithium-Wasserstoffaustausch führt schließlich zur Bildung von $\text{H}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$.

Besonders vielseitige Vertreter zur Knüpfung von Si-P-Bindungen stellen Lithiumphosphanide der Zusammensetzung $\text{Li}(\text{L})\text{PH}_2$ ($\text{L} = \text{DME}, \text{TMEDA}$) dar, da sie gegenüber Lithiumphosphaniden mit organischen Resten (z. B. $\text{LiPEt}_2, \text{LiPMe}_2$) später weiter funktionalisiert werden können.^[5,6] Jedoch führt das Vorliegen einer oder mehrerer azider P-H-Bindungen in Kombination mit den stark basischen Phosphaniden zur Deprotonierung dieser unter Ausbildung sekundärer oder tertiärer Silylphosphane.^[3] Weitaus weniger basisch sind die Phosphinoaluminatsalze $\text{A}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) und $\text{Na}[\text{Al}(\text{PHMe})_4]$, welche mit den Verbindungen H_3SiBr und H_2SiBr_2 selektiv zu den entsprechenden Silylphosphanen reagieren. Während die Phosphide A_3P ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) und Phosphanide $\text{Li}(\text{L})\text{PH}_2$ ($\text{L} = \text{DME}, \text{TMEDA}$) in gängigen Lösungsmitteln unlöslich oder nur sehr schlecht löslich sind, konnte mit der Synthese der Alkalibis(trimethyl)silylphosphanide $\text{A}(\text{L})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = \text{Ligand}$) eine leicht lösliche Substanzklasse zur Übertragung von

Silylphosphangruppen etabliert werden. Die Struktur dieser hängt dabei vom Liganden L und dem Silylsubstituenten ab.^[7] Neben dimeren Strukturen $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ sind unter anderem Tetramere $[\text{LiP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]_4$, Hexamere $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_6$ oder sogar polymere Leiterstrukturen $[\text{Cs}(\text{thf})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_\infty$ in der Literatur beschrieben.^[3,8,9]

1.2 Darstellung zyklischer sowie bicyklischer Silylphosphane

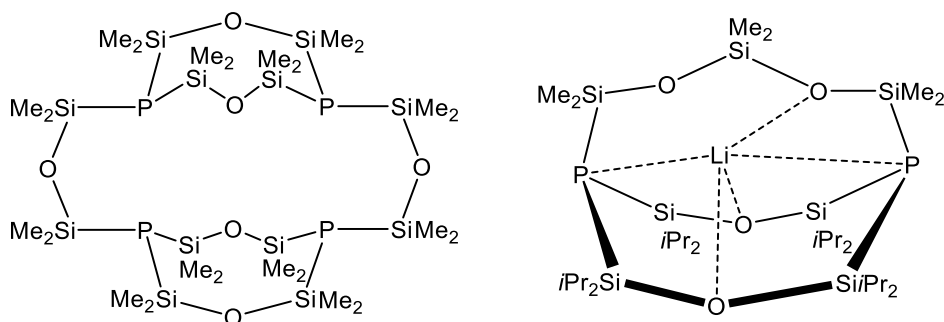
Die Darstellung zyklischer sowie bicyklischer Silylphosphane kann durch Reaktion von Dichlorsilanen mit Alkalimetallphosphiden erfolgen. *Parshall et al.* konnten durch Reaktion von Et_2SiCl_2 mit einem Gemisch aus LiPH_2 , Li_2PH und Li_3P die zyklische Verbindung $(\text{HPSiEt}_2)_2$ sowie die bicyklische Verbindung $\text{P}(\text{SiEt}_2)_3\text{P}$ isolieren. G. FRITZ und J. REUTER konnten durch eine ähnliche Reaktion von R_2SiCl_2 ($\text{R}_2\text{Si} = \text{EtMeSi}, \text{Et}_2\text{Si}, \text{PhMeSi}$) mit $(\text{Na/K})_3\text{P}$ Silylphosphane mit Adamantanstruktur der Zusammensetzung $(\text{R}_2\text{Si})_6\text{P}_4$ synthetisieren.^[10] Daneben ist eine Vielzahl weiterer zyklischer Silylphosphane bekannt, wie zum Beispiel die Käfigverbindung $\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ von K. HASSLER, welche aus zwei disilanverbrückten Phosphoratomen besteht und deren As/Sb/Bi-Analoga ebenfalls bekannt sind.^[11–13] In diesen Verbindungen konnte ein geringfügig verlängerter Si-Si-Abstand beobachtet werden. Dies wurde auf eine Rückbindung des freien Elektronenpaares am Pnictogenatom in das $\sigma^*(\text{Si-Si})$ -Orbital zurückgeführt.^[14] Die anschließende Reaktion dieser Käfigmoleküle mit LEWIS-Säuren führte zur Eliminierung dieser Wechselwirkung, was zu einer Verkürzung der Disilanbindung führte. In der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH konnten siloxanbasierte Kryptanden dargestellt werden, die neben einer Si-P- auch eine Si-O-Bindung beinhalten.^[15]



Schema 2: Übersicht über einige zyklische und bicyklische Silylphosphane.

Die Reaktion von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ mit den LEWIS-Säuren AlEt_3 und GaEt_3 führte zu den LEWIS-Säure-Base-Addukten $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3(\text{AlEt}_3)_2]$ und $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3(\text{GaEt}_3)_2]$.^[16] Die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und $[\text{P}_2\{\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]$ (Schema 2) mit organischen Kryptanden führte zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften der käfigartigen Silylphosphane gegenüber Alkalimetallsalzen. Die Umsetzungen von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ mit dem Lithiumsalz des schwach koordinierenden Anions $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ ($\text{R}_F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) liefert nicht den erwarteten Komplex, sondern

führt zur Dimerisierung des Silylphosphanliganden.¹ Dagegen liefert die analoge Umsetzung von $[P_2\{O(SiPr_2)_2\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]$ mit $Li[Al(OR_F)_4]$ den Komplex $Li@[P_2\{O(SiPr_2)_2\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]^+$.



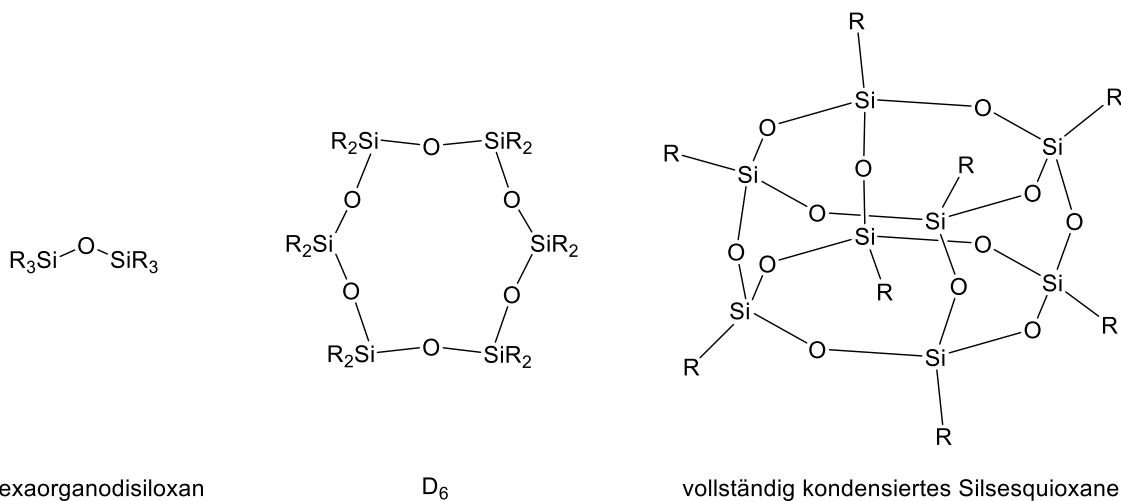
Schema 3: Reaktionsprodukt der Umsetzung von $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $Li[Al(OR_F)_4]$ (links); Lithiumkryptandkomplex (rechts)

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Sauerstoffatome in Siloxanen eine deutlich geringere Basizität besitzen als in organischen Etherfragmenten, welches in der Natur der Si-O-Bindung begründet ist.^[17]

1.3 Struktur und Vorkommen von Siloxanenverbindungen

Als Siloxane werden azyklische- oder zyklische Verbindungen des Typs $R_3Si-[O-SiR_2]_n-O-SiR_3$ bzw. $[R_2SiO]_n$ bezeichnet, deren Reste R meist Methyl- und Phenylsubstituenten sind. Die bekanntesten zyklischen Siloxane, auch Zyklosiloxane genannt, werden in der Literatur oft mit „D_n“ abgekürzt. Dabei steht „D“ für die Organosiloxanrepetiereinheit und der Index „n“ für die Anzahl an Wiederholungen. In *Schema 4* sind Beispiele für drei Verbindungsklassen mit Siloxangruppen gezeigt. Zu höher aggregierten Systemen zählen die sog. Silsesquioxane $[RSiO_{3/2}]_n$ (R = H, Alkyl, Aryl, Alkoxy), die käfigartige oder polymere Strukturen ausbilden können. Die Siliziumatome sind dabei tetraedrisch umgeben. Deren Synthese erfolgt meist durch Hydrolyse von Organotrichlorsilan oder durch Kondensation der entsprechenden Silantriole.^[18] Ausgedehnte Einheiten von Siloxanen werden als Silikone bezeichnet und sind synthetische Polymere, welche abhängig von ihrer Molmasse und Vernetzung unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Durch Austausch der Methylsubstituenten können weitere Silikone erhalten werden, die sich in ihren Eigenschaften (z. B. Elastizität), unterscheiden. Silikone sind in Folge der starken Si-O-Bindung sowohl chemisch als auch thermisch äußerst beständig. Die Edukte für die Silikone und für viele andere Siloxane stammen dabei aus der MÜLLER-ROCHOW-Synthese.

¹ Tatsächlich konnte in diesem Liganden ein Lithiumion mit Hilfe von 7Li -, $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-MS nachgewiesen werden. Da jedoch der entsprechende Komplex nicht isoliert werden konnte, wurde das Lithiumion durch die Zugabe von THF entfernt und der freie Ligand in Form farbloser Kristalle erhalten.



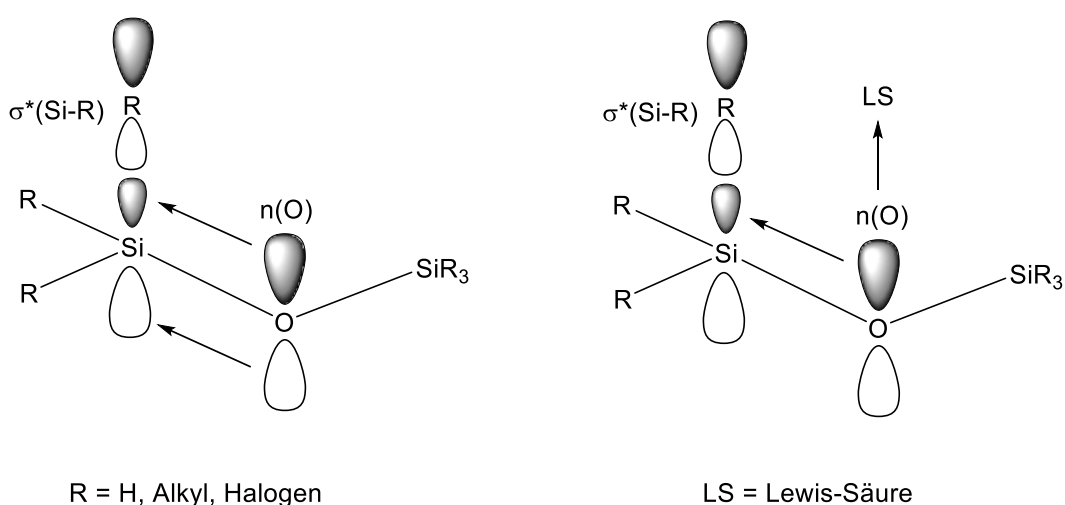
Schema 4: Verschiedene Struktur motive mit Siloxangerüst.

Darin wird elementares Silizium unter Anwesenheit eines Kupferkatalysators bei 250-320 °C mit Methylchlorid versetzt, wobei ein Gemisch aus verschiedenen Chlorsilanen mit dem Hauptprodukt Dimethyldichlorsilan entsteht. Diese werden anschließend über Destillation getrennt und weiterverarbeitet.^[19] Die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan ergibt in erster Instanz das entsprechende Diol, welches bei erhöhter Temperatur zu Polydimethylsiloxan (PDMS) kondensiert wird. Die Endstellen werden dabei mit Trimethylchlorsilan abgesättigt. Anwendung findet PDMS unter anderem in der Gleitbeschichtung von Kondomen oder als Mittel zur Bekämpfung von Kopfläusen.^[20,21]

1.4 Modelle zum Verständnis der Si-O-Bindung

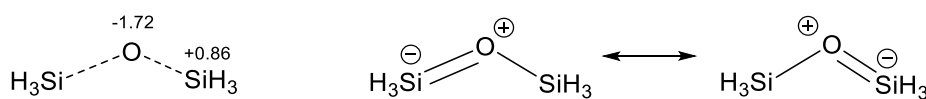
Erste Versuche, die unerwartet kurzen Bindungslängen in Chlorsilanen zu erklären, wurden in den frühen 30er Jahren des 20. Jahrhunderts von BROCKWAY und WALL unternommen. Diese vermuteten einen partiellen Doppelbindungscharakter unter Beteiligung der d-Orbitale des Siliziums in den Chlorsilanen. Unterstützt wurde diese These durch die fast planare Struktur von Trisilylamin, dessen freies Elektronenpaar zudem kaum basisch ist.^[17,22] Für die Sauerstoff-Siliziumbindung wurde ein ähnliches Modell einer partiellen π -Bindung angenommen. Experimentell wurde diese Vermutung durch die überdurchschnittlich großen Si-O-Si-Winkel in Disiloxan oder in Organosiloxanen gestützt. Die Tatsache, dass Reaktionen mit starken LEWIS-Säuren und Siloxanen zu keinen isolierbaren Komplexen führten, unterstützte diese Vermutung. Jedoch merken die Autoren an, dass eine Spaltung des Siloxangerüsts durch die LEWIS-Säuren einem eindeutigen Nachweis der schwachen Basizität des Siloxansauerstoffatoms im Wege steht.^[17] Im Laufe der Jahre wurde das Konzept der Involvierung von d-Orbitalen am Siliziumatom

verworfen und durch das Konzept der negativen Hyperkonjugation ersetzt.^[23] In 2011 verglichen R. WEST und F. WEINHOLD die C-O-Bindung in organischen Ethern mit der Si-O-Bindung in Siloxanen und wiesen auf einen deutlich höheren s-Anteil in der Siloxanbindung als in der C-O-Bindung organischer Ether hin, was den großen Si-O-Si-Winkel in Siloxanen begründet.^[24] Rückbindung des freien Elektronenpaares ($n_{\text{O}}(\sigma)$) in das antibindende $\sigma^*(\text{Si-R})$ (negative Hyperkonjugation, R = H, Alkyl, Halogen) führt zur Stärkung der Si-O- und zur Schwächung der Si-R-Bindung und reduziert dadurch die Basizität des Siloxansauerstoffatoms, was sich in der schlechten Komplexierungsfähigkeit dieser Gruppe zeigt.^[17,25,26] Die geringe Basizität spiegelt sich auch in der Fähigkeit wieder Wasserstoffbrücken auszubilden, da die negative Hyperkonjugation dem Effekt der Koordination des freien Elektronenpaares an eine LEWIS-Säure entgegenwirkt.



Schema 5: Negative Hyperkonjugation des Siloxangerüsts (links) und kompetitiver Effekt der Koordination an LEWIS-Säuren und negativer Hyperkonjugation (rechts).

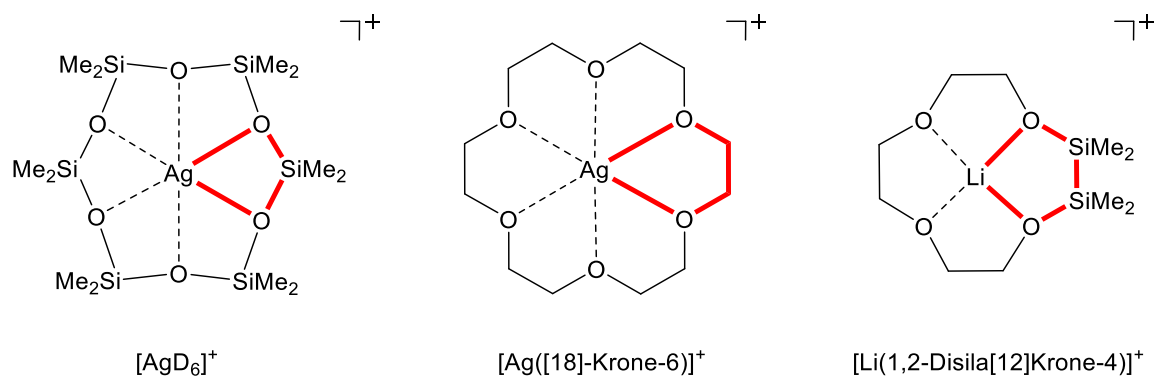
Rechnungen von *Beckmann et al.* konnten zeigen, dass bei sehr spitzen Winkeln der Siloxangruppe die Elektronendichte stärker am Sauerstoff lokalisiert ist (höhere Basizität), während bei sehr großen Winkeln eine sphärische Verteilung der Elektronendichte um das Sauerstoffatom erfolgt (geringere Basizität).^[23] Weiterhin wird das Modell der negativen Hyperkonjugation durch ein ionisches Modell der Siloxanbindung erweitert, welches auf dem großen Elektronegativitätsunterschied von Silizium (EN = 1.74) und Sauerstoff (EN = 3.50) beruht und die größeren Si-O-Si-Winkel erklärt.^[18] *Ab initio* Berechnungen an dem Modellsystem $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ zeigen eine Ladungsverteilung von -1.72 e am Sauerstoffatom und +0.86 e am Siliziumatom, was in guter Übereinstimmung mit dem ionischen Modell der Siloxanbindung ist (*Schema 6*).^[27]



Schema 6: Ionisches Modell der Siloxangruppe (links), π -Rückbindungsmodell (rechts) mit zwei Resonanzstrukturen.^[27]

1.5 Von Zyklosiloxanen zu disilanbasierten Kronenethern

Trotz der in Kapitel 1.4 diskutierten geringen Basizität von Siloxanen konnten in der Vergangenheit einige Zyklosiloxankomplexe dargestellt werden. Diese werden häufig in der Literatur als anorganische Analoga zu den durch PEDERSON bekannt gewordenen Kronenethern gesehen.^[28] Bei der Reaktion reaktiver Indiumverbindungen mit Schlicffett konnte eher zufällig ein Komplex der Zusammensetzung $K_3[K(Me_2SiO)_7][InH(CH_2CMe_3)_3]_4$ isoliert werden.^[29] Daneben sind weitere Komplexe, unter anderem Silberkomplexe wie $[Ag(Me_2SiO)_7][SbF_6]$, $[Ag(Me_2SiO)_6][Al(OC\{CF_3\}_3)_4]$ und ein Zirkoniumkomplex bekannt.^[25,30,31] In allen Komplexen sind Salze mit sog. schwach koordinierenden Anionen (WCA) verwendet worden, die eine Interaktion zwischen Kation und Anion minimieren und so die Struktur stabilisieren.^[32] Neben der negativen Hyperkonjugation und der stark polarisierten Si-O-Bindung, welche beide zu einer geringen Basizität des Siloxanfragments beitragen, ist bei Zyklosiloxanen vor allem die Ringgröße in den Komplexen für eine schlechtere Komplexstabilität verantwortlich. Diese bilden formal viergliedrige $[MO_2Si]$ -Zyklen aus, während in organischen Kronenethern fünfgliedrige $[MO_2\{C_2H_4\}]$ -Zyklen (M = Metallion) vorherrschen.^[33] Daraus resultiert ein kürzerer Abstand zwischen den Siliziumatomen und dem Silberion in $[AgD_6]^+$ als im organischen Analogon $[Ag([18]\text{-Krone-6})]^+$, welcher zu einer größeren elektronischen Abstoßung zwischen dem Siliziumatom und dem Metallion führt. Um die elektronische Abstoßung zwischen Kation und den Siliziumatomen in Zyklosiloxanen zu verringern und um eine höhere strukturelle Äquivalenz zu schaffen, sind von der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH formal Ethylen- durch Disilaneinheiten in den org. Kronenethern ausgetauscht worden. Diese werden als hybride Disilakronenether bezeichnet.^[34]



Schema 7: Vergleich der Koordination von Zyklosiloxanen (links), Kronenethern (mitte) und einem Disilakronenether (rechts). Anionen sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet.

In solchen Disilakronenethern ist die positive Partiaalladung an den Siliziumatomen geringer, was zu einer schwächeren Abstoßung zwischen Kationen und dem Silanfragment führt. Die Synthese der Disilakronenether erfolgt durch Umsetzung von $(SiMe_2Cl)_2$ mit organischen Glycolen und Triethylamin als Hilfsbase in THF. Im Gegensatz zu den organischen Vertretern sind die meisten

Disilakronenether nicht wasserstabil und hydrolysieren zu der zyklischen Verbindung $(\text{OSi}_2\text{Me}_4)_2$ und den entsprechenden Glycolen. Neben dem Lithiumkomplex $[\text{Li}(1,2\text{-Disila}[12]\text{Krone-4})][\text{OTf}]$ wurden einige weitere Komplexe mit Alkalimetallionen in Kombination mit schwach koordinierenden Anionen synthetisiert.² Mit dem Ziel den Siliziumanteil immer weiter zu erhöhen, um am Ende rein anorganisch, disilanbasierte Kronenether zu erhalten, gelang es durch eine asymmetrische Deprotonierung von 1,2-Ethandiol und Umsetzung mit $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ einen Tetrasilakronenether mit gegenüberliegenden Disilaneinheiten zu erzeugen. Komplexierung mit LiPF_6 liefert den entsprechenden Komplex $[\text{Li}(1,2,7,8\text{-tetrasila}[12]\text{Krone-4})][\text{PF}_6]$. Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen organischer und hybrider Disilakronenether und deren Komplexe konnte gezeigt werden, dass hybride Disilakronenether vergleichbare Komplexierungsfähigkeiten wie ihre organischen Analoga aufweisen. Insbesondere $[\text{Li}(1,2\text{-Disila}[12]\text{Krone-4})]^+$ zeigt, trotz einer energetisch ungünstigen Umorientierung der Ligandgeometrie von freiem Ligand zum Komplex, eine ähnliche Komplexstabilität wie $[\text{Li}[12]\text{Krone-4}]^+$. In den Molekülstrukturen der Komplexe hybrider Disilakronenether konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Abstand der Sauerstoffatome, welche an ein Kohlenstoff- und ein Siliziumatom gebunden sind, kürzer sind als die Abstände rein kohlenstoffgebundener Sauerstoffatome.^[34]

Die asymmetrische Chlorierung von $(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ mit TCCA (Trichlorisocyanursäure) in THF liefert nach Aufarbeiten $\text{HSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, das nach Hydrolyse und erneuter Chlorierung mit TCCA den chlorierten Tetrasiläther $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ erzeugt.^[35] Durch Umsetzung mit Glycolen und Reaktion von WCA-Salzen mit Letzterem wurden Komplexe erzeugt, in denen eine Koordination des Siloxansauerstoffatoms an das Metallzentrum zu beobachten ist. Im Lithiumkomplex $[\text{Li}(1,2,4,5\text{-tetrasila}[12]\text{Krone-4})][\text{OTf}]$ befindet sich das Lithiumion mit 56.8 pm nur knapp über der Ringebene. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Einführung eines vollständig siliziumsubstituierten Sauerstoffatoms in genanntem Komplex zu einer höheren Koordinationsneigung als in $[12]\text{Krone-4}$ führt. Weiterhin wird die starke Wechselwirkung zwischen dem vollständig siliziumsubstituierten Sauerstoffatom und dem Lithiumion durch einen Tieffeldshift im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

² In den Strukturformeln der Kronenether wird aus Übersichtsgründen auf die Nennung der Methylgruppen an den Siliziumatomen verzichtet.

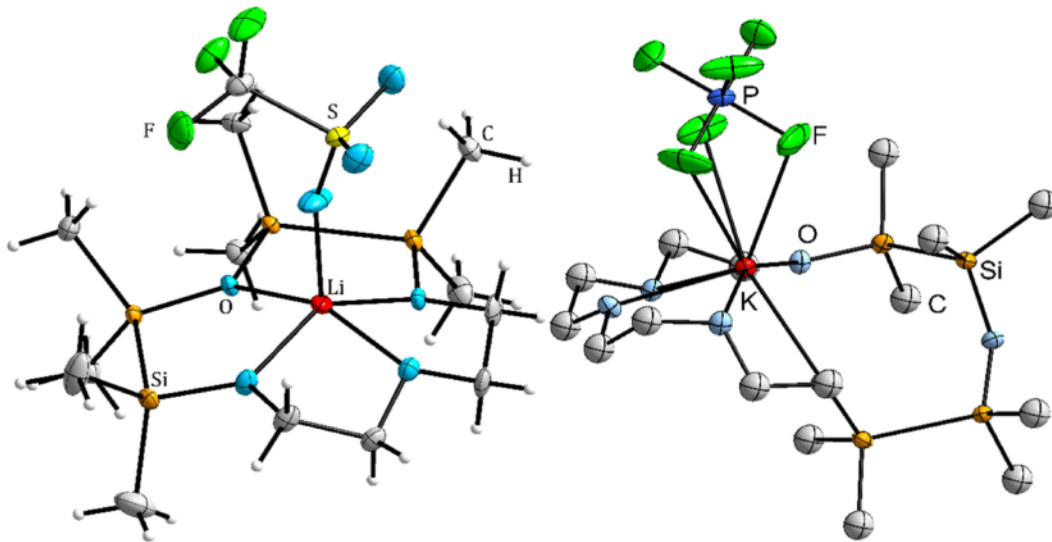


Abbildung 1: Lithium- und Kaliumkomplex hybrider Tetrasilakronenether. Während im Lithiumkomplex $[\text{Li}(1,2,4,5\text{-tetrasil}[12]\text{Krone-4})][\text{OTf}]$ eine Koordination des Siloxansauerstoffatoms erfolgt, wird diese Wechselwirkung im Kaliumkomplex $[\text{K}(1,2,4,5\text{-tetrasil}[18]\text{Krone-6})][\text{PF}_6]$ nicht beobachtet.^[35–37]

Während Lithiumionen von ihrer Größe gut mit 1,2,4,5-tetrasil[12]Krone-4 übereinstimmen, konnten auch sog. „Mismatch“-Strukturen erhalten werden. Darin weisen die Kationen entweder einen zu kleinen oder zu großen Ionenradius in Bezug auf den Innendurchmesser der Silakronenether auf. Der organische Kronenether [18]Krone-6 wird üblicherweise für die Komplexierung von Kaliumionen verwendet. Das anorganische Analogon 1,2,4,5-tetrasil[18]Krone-6 führt nach Reaktion mit KPF_6 zu der Mismatchstruktur $[\text{K}(1,2,4,5\text{-tetrasil}[18]\text{Krone-6})][\text{PF}_6]$. Ursache ist der deutlich größere Innendurchmesser des Tetrasilakronenethers, bedingt durch zwei Disilaneinheiten.

1.6 Von Silazanen zu Silazaniden

1.6.1 Allgemeines

Als Silazane werden gesättigte Verbindungen mit einer oder mehreren Si-N-Bindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{Si}[\text{NH-SiR}_2]_n\text{-NH-SiR}_3$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl, usw.) bezeichnet und stehen durch Austausch von „NH“ durch „O“ in struktureller Analogie zu den bereits erwähnten Siloxanen.^[38] Bistrimethylsilylamin stellt die wohl gängigste Silazanverbindung dar und bietet durch Deprotonierung der aziden NH-Funktion Zugang zu starken, nicht nukleophilen Basen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{L})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Metall}$, $\text{L} = \text{Donorsolvens}$), den sog. Silazaniden. In der Literatur sind für M neben gängigen Alkali-/Erdalkalimetallen auch Übergangs-, Lanthanoid- und sogar Actinoidmetalle bekannt.^[39–42] Durch die sperrigen Silylreste besitzen die Komplexe meist

eine deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, als die entsprechenden Metallchloride.

Die hohe Ähnlichkeit der Silazane zu den Siloxanen zeigt sich auch in ihrer Fähigkeit Elektronendichte vom Stickstoffatom in das antibindende σ^* -Orbital der Si-R-Bindung zu donieren. Dies führt unter anderem zu einer Planarisierung des Stickstoffatoms in der Verbindung $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, dessen Kristallstruktur 1984 von den Gruppen um M. J. BARROW und E. A. V. EBSWORTH bei 115 K bestimmt werden konnte. Dagegen weist die analoge organische Verbindung NMe_3 einen pyramidalen Aufbau auf und besitzt aufgrund der fehlenden Rückbindung eine deutlich erhöhte Basizität im Vergleich zu $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$.^[43] Via Elektronenbeugung ist es bereits 1955 der Gruppe um K. HEDBERG gelungen erste strukturelle Aussagen über Trisilylamin zu tätigen.^[44] Die durchschnittliche Si-N-Bindungslänge in Trisilylamin beträgt 1.729 Å und ist damit deutlich kürzer als eine Si-N-Einfachbindung mit 1.80 Å³, welches den Rückbindungscharakter des freien Stickstoffelektronenpaares in das σ^* -Orbital der Si-H-Bindung unterstreicht.

Durch Substitution der Reste an den Siliziumatomen konnten in den letzten Jahren unterschiedliche Silazane synthetisiert werden, welche sich in struktureller sowie elektronischer Hinsicht unterscheiden. *Seyferth et al.* konnten Silazane des Typs $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{SiH}$, Me_2CH , Me_3C) darstellen, welche neben Alkylsubstituenten auch Wasserstoffatome besitzen.^[45] Die Metallierung dieser führte zu den entsprechenden Silylamiden, in denen sekundäre Wechselwirkungen zwischen dem Ligandengerüst und den Metallionen beobachtet wurden.^[46]

1.6.2 Agostische $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen

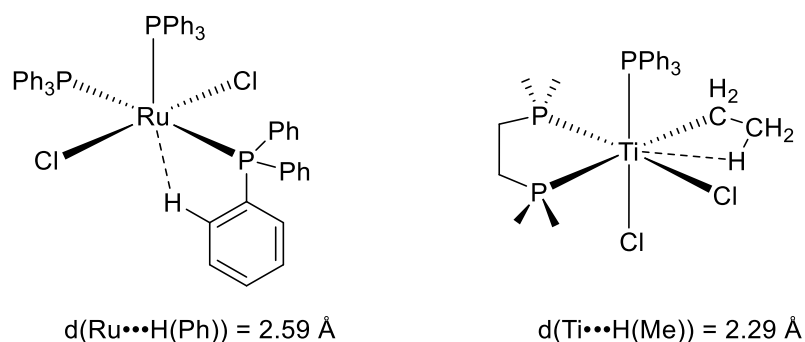
Schon länger sind Wechselwirkungen von C-H-Bindungen mit Metallzentren (meist Übergangsmetallen) in der Literatur bekannt. Die Bezeichnung „agostisch“⁴ wurde dagegen erst in den frühen 80er Jahren durch M. BROOKHART und M. L. H. GREEN geprägt und definiert. Der Begriff wurde eingeführt um die Wechselwirkung der C-H-Bindung mit Metallzentren hervorzuheben, da diese Bindung lange Zeit als inert galt.^[47] Bevor dieser Begriff geprägt wurde, wurden mehrfach in der Literatur kurze Metall-Wasserstoffabstände beobachtet. Eine der ersten Beispiele für kurze Metall-H-C-Abstände wurde in dem Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ gefunden. LA PLACA und J. A. IBERS vermuteten in diesem Komplex einen in der Literatur noch nicht bekannten fünffachkoordinierten Ru(II)- d^6 -Komplex. Die Kristallstrukturbestimmung dieses Komplexes

³ Die Berechnung der Bindungslänge erfolgt nach der Gleichung: $d_{\text{SiN}} = r_{\text{Si}} + r_{\text{N}} - c \left| \chi_{\text{Si}} - \chi_{\text{N}} \right|$; (c: Proportionalitätsfaktor, $\left| \chi_{\text{Si}} - \chi_{\text{N}} \right|$: Absolutwert der Elektronegativitätsdifferenz).

⁴ Die Definition „agostisch“ im ersten Review von 1983 wird wie folgt beschrieben: “We propose the term ‘agostic’ which will be used to discuss the various manifestations of covalent interactions between carbon-hydrogen groups and transition metal centers in organometallic compounds. The word agostic will be used to refer specifically to situations in which a hydrogen atom is covalently bonded simultaneously to both a carbon atom and a transition metal atom.”

fürte die Autoren zu der Annahme, dass die sechste Koordinationsstelle von einem Proton eines Phenylrestes „blockiert“ wird. Dabei konnte jedoch nicht unterschieden werden ob die C-H-Bindung mit dem Metall wechselwirkt oder ob die Ligandenkonfiguration die C-H-Gruppe in die Nähe des Metallzentrums zwingt. Die Autoren schlossen daraus entweder eine oktaedrische oder eine mögliche quadratisch pyramidale Umgebung des Metalls.^[48]

Um das Problem, ob die Liganden einen kurzen Abstand der C-H-Gruppe erzwingen oder ob die C-H-Gruppe mit leeren d-Orbitalen des Metalls wechselwirkt, zu lösen, wurde ein geeigneter Titankomplex der Zusammensetzung $[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{TiEtCl}_3]$ synthetisiert. Der Komplex bietet neben leeren d-Orbitalen (d^0) den Vorteil, dass die Liganden am Titanatom relativ klein sind und so eine Annäherung der C-H-Bindung nicht verhindern würden. In der Kristallstruktur wurden kurze $\text{Ti}\cdots\text{H-C}$ -Kontakte ausgemacht, die zu einer Verkleinerung des C-C-H-Winkels auf $85.8(6)^\circ$ führt. Diese starke Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) und der kurze $\text{Ti}\cdots\text{H-C}$ -Abstand bewiesen, dass der kurze Abstand auf attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Metall und der C-H-Bindung zurückzuführen sind.^[47]



Schema 8: Metallkomplexe mit agostischen M-H-C-Wechselwirkungen.

Als agostisch werden nach heutiger Definition nur M-H-C-Wechselwirkungen mit einer 3-Zentren-2-Elektronen-M-H-C-Wechselwirkung bezeichnet (Bindungsenergie: 1-10 kcal/mol).^[49] Eng mit diesen verwandt sind die sog. σ -Komplexe (3-Zentren-2-Elektronen-Bindung), welche jedoch deutlich schwerer mittels Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren sind und eine geringere Stabilität aufweisen. Weiterhin erfolgen agostische Wechselwirkungen meist intramolekular, während σ -Komplexe meist von intermolekularer Natur sind. Die von *Kubas et al.* dargestellten Wolfram-Diwasserstoffkomplexe ($[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)]$) stellen seltene Beispiele dar, in denen elementarer Wasserstoff an ein Metall gebunden ist, ohne dass eine Spaltung der H-H-Bindung stattfindet.⁵ Die für den Diwasserstoff benötigte Koordinationsstelle wird dabei im

⁵ Tatsächlich konnte durch Isotopenmarkierung von Wasserstoff der HD-Komplex $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{HD})]$ synthetisiert werden. Die große H-D-Kopplungskonstante (triplett, $^1J_{\text{HD}} = 33.5$ Hz) lieferte den Beweis, dass die H-D-Bindung intakt ist und dass ein HD-Komplex dargestellt wurde.

Vorläuferkomplex durch eine agostische C-H-Wechselwirkung einer C-H-Gruppe eines Cyclohexylrestes besetzt.^[50,51]

1.6.3 A(n)gostische Wechselwirkungen in Silazaniden

Wie bereits zuvor erwähnt beschreiben agostische Wechselwirkungen explizit eine 3-Zentren-2-Elektronen-M-H-C-Wechselwirkung. Daraus folgen bestimmte strukturelle Eigenschaften der daran beteiligten Gruppen, insbesondere des M-H-Abstandes und des M-H-C-Winkels und spektroskopische Auffälligkeiten, welche sich in einem Hochfeldshift der C-H-Gruppe bemerkbar macht. Einige M-H-C-Wechselwirkungen werden in der Literatur als „anagostisch“⁶ bezeichnet. Diese unterscheiden sich von agostischen Wechselwirkungen in mehreren Faktoren:^[47]

1. Anagostische Wechselwirkungen sind eher elektrostatischer Natur und werden üblicherweise nicht als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung gesehen
2. Die Wechselwirkung beinhaltet keine C-H-Gruppe, sondern z.B. eine Si-H-Gruppe
3. Der M-H-Abstand ist deutlich größer als in agostischen Wechselwirkungen
4. Der M-H-Si-Winkel ist stärker aufgeweitet und beträgt meist zwischen 110-170°
5. Falls die Wechselwirkungen mit NMR-spektroskopischen Methoden beobachtet werden können, führt die anagostische Wechselwirkung zu einer Tieffeldverschiebung der entsprechenden Gruppe

In der Literatur spielen Silylamide, insbesondere die HMDS-Salze der s-, d- und f-Blockelemente eine wesentliche synthetische Rolle, da sie eine gute Löslichkeit besitzen, einfach darstellbar sind und starke, nicht nukleophile Basen darstellen. Im Festkörper werden dabei meist agostische Metall•••CH₃-Kontakte beobachtet, die zu einer koordinativen Absättigung der Metallionen führt.^[52-56] Einige Gruppen beschäftigen sich seit einigen Jahren mit der Synthese von Silylaminen und deren Metallsalzen, die am α -Si-Atom ein Wasserstoffatom tragen. Dabei ist die Wechselwirkung der Si-H-Gruppe mit dem Metallion von besonderem Interesse. Im Festkörper werden für diese Wechselwirkung typischerweise kurze Metall-Wasserstoffabstände beobachtet. Als Folge der Wechselwirkung wird die Valenzschwingung der Si-H-Gruppe im Vergleich zur „unkoordinierten“ Si-H-Gruppe zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Da anagostische Si•••H-M-Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind, ist deren Nachweis in Lösung nicht immer möglich. Wenn doch, wird das Signal des Wasserstoffatoms zu tieferem Feld verschoben. Die ¹J_{SiH}-Kopplungskonstante wird dabei deutlich reduziert. Die Gruppe um B. GOLDFUSS konnte in der

⁶ Die Bezeichnung „agostisch“ wird in der Literatur nicht einheitlich und meist falsch verwendet. Zum Beispiel werden oft Si-H•••M-Kontakte als „agostisch“ bezeichnet, obwohl diese Bezeichnung nur auf kovalente 3-Zentren-2-Elektronen-C-H-M-Wechselwirkungen zutrifft.

Lithiumverbindung $[\text{Li}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{N}-t\text{Bu}\}]$ in Lösung durch ^1H - ^6Li -HOESY-Spektroskopie anagostische $\text{Si-H}\cdots\text{Li}$ -Wechselwirkungen nachweisen.^[46] *Popowski et al.* konnten in den Hydrosilylamiden des Typs $\text{R}_2(\text{H})\text{SiN}(\text{Li})\text{R}'$ ebenfalls anagostische $\text{Si-H}\cdots\text{Li}$ -Wechselwirkungen im Festkörper beobachten. Die Reduzierung der $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante und die Rotverschiebung der Si-H-Valenzschwingung wurde jedoch auf den Übergang Amin \rightarrow Amid zurückgeführt. Neben den Lithiumsalzen sind von anderen Gruppen vor allem Natrium-, Kalium-, Lanthanoid- und Actinoidsilylamidverbindungen mit anagostischen $\text{Si-H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen bekannt.

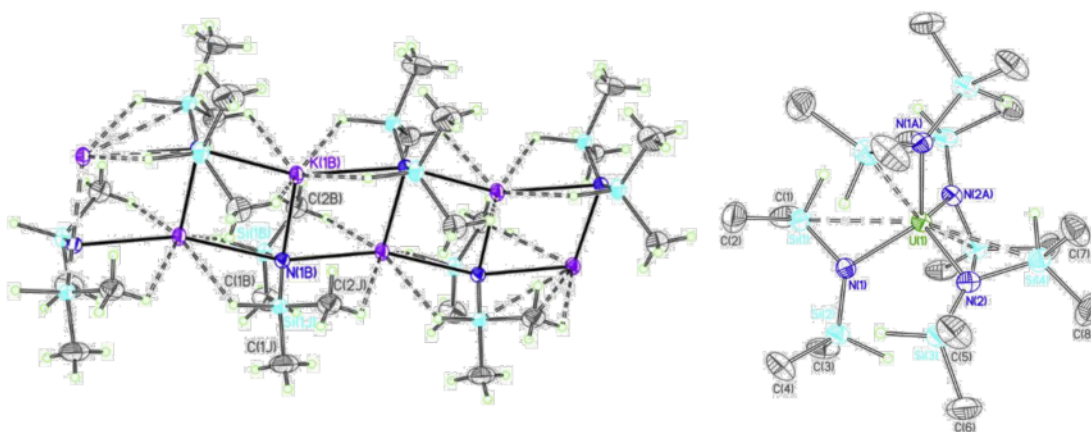


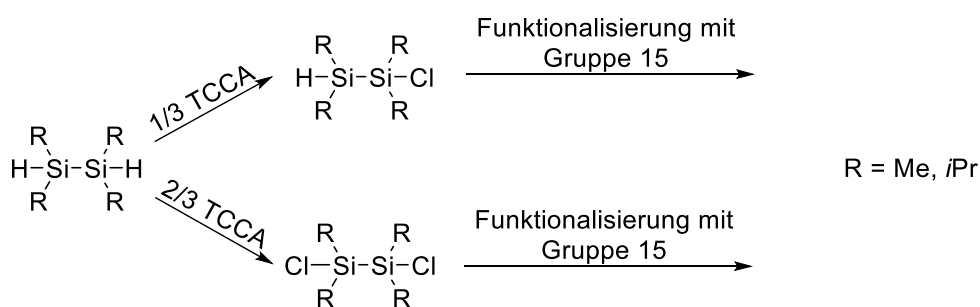
Abbildung 2: Kaliumsilylamidkomplex (links) und Uran(IV)silylamidkomplex (rechts) mit anagostischen $\text{Si-H}\cdots\text{M}$ -Kontakten der Gruppe um P. L. ARNOLD.^[57]

Beispielsweise konnte die Gruppe um P. L. ARNOLD Leiterstrukturen der Zusammensetzung $[\text{KN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ oder $[\text{NaN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$ darstellen, deren Metallionen durch anagostische Wechselwirkungen mit den Methylgruppen und anagostische $\text{Si-H}\cdots\text{M}$ -Kontakte stabilisiert werden (*Abbildung 2*). Auch in der Kristallstruktur eines neuartigen Silylamidoactinoidkomplexes $[\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2\}_4]$, konnten derartige Wechselwirkungen beobachtet werden.

2. Zielsetzung

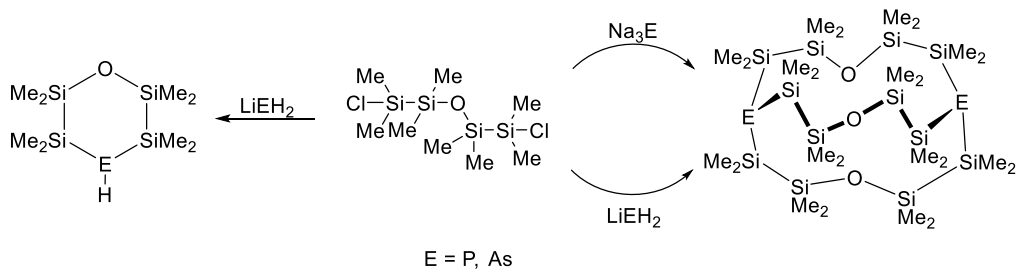
Aufbauend auf die Untersuchungen von K. REUTER zu ersten unsymmetrisch funktionalisierten Disilanen sollten in dieser Arbeit methyl- sowie *isopropyl*substituierte Disilane synthetisiert und mit Elementen der Gruppe 15 (N, P, As, Sb) funktionalisiert werden. Weiterführend sollen diese Liganden über Heteroatome zu offenkettigen sowie zyklischen Systemen miteinander verknüpft werden. Der Einfluss von sterischen sowie elektronischen Faktoren auf die Reaktivität sowie auf das Produktspektrum soll hierin besonders betrachtet werden. Dabei wird in dieser Arbeit folgende Herangehensweise gewählt, welche sich in folgenden Unterpunkte gliedert:

1. Zu Beginn sollte untersucht werden, ob Methyl- bzw. *Isopropyl*disilane des Typs $(\text{SiR}_2\text{H})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit Hilfe gängiger Chlorierungssubstanzen wie TCCA, sowohl einfach als auch zweifach, chloriert und anschließend mit Heteroatomen funktionalisiert werden können. Dabei kommen vor allem zur Einführung von Phosphor- und Arsengruppen die Phosphanide/Arsanide LiEH_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) zum Einsatz, welche in einer Salzeliminierungsreaktion eingeführt werden sollen.



Schema 9: Schematische Darstellung der Synthese und Funktionalisierung symmetrischer- sowie asymmetrischer Disilane.

2. Weiterhin gilt es festzustellen, inwieweit der 1,5-dichlorooctamethyltetrasiläther $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ mit funktionellen Substituenten der Gruppe 15 Elemente funktionalisiert werden kann.^[35] Dabei soll vor allem validiert werden, ob die Ausbildung bityklischer Systeme oder eine intramolekulare Kondensationsreaktion bevorzugt ist. Diese Umsetzungen sind an die Arbeiten in der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH angelehnt (*vide supra*).^[58]



Schema 10: Reaktionsschema zur Funktionalisierung des 1,5-Dichlorooctamethyltetrasiläthers.

3. Zuletzt soll das Reaktionsverhalten dargestellter zyklischer sowie azyklischer Liganden gegenüber LEWIS-Säuren und starken BRÖNSTED-Basen, insbesondere der schwereren Benzylbasen der Alkalimetalle, untersucht werden. Von besonderem Interesse sind dabei die Wechselwirkung des Siloxansauerstoffatoms gegenüber Rubidium- und Caesiumionen, da erst sehr wenige Strukturen mit solchen Wechselwirkungen in der Literatur bekannt sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich in mehrere Teilbereiche, die im Folgenden kurz erläutert werden:

1. Kapitel 3.2: Die Synthese und Funktionalisierung symmetrischer sowie asymmetrischer Disilane und deren Verwendung als Grundbaustein zum Aufbau größerer Ligandsysteme.
2. Kapitel 3.3: Synthese und Charakterisierung siliziumreicher Liganden und deren Vergleich in Bezug auf sterische sowie elektronische Faktoren.
3. Kapitel 3.4: Metallierung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ mit Alkalimetallbasen und Alkyltrialverbindungen.
4. Kapitel 3.5: Umsetzung von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2/\text{HP}(\text{Si}_2\text{iPr}_4\text{H})_2$ mit Alkalimetallbenzylbasen und Untersuchung der Si-H-Funktion auf Wechselwirkung gegenüber den Alkalimetallen sowohl im Festkörper als auch in Lösung.
5. Kapitel 3.6: Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ gegenüber den Benzylbasen der Alkalimetalle.

Die in der Diskussion verwendeten Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 14.0^[59] dargestellt. Die gezeigten Reaktionsgleichungen dienen der Veranschaulichung und entsprechen nicht immer der korrekten Stöchiometrie. Die abgebildeten Molekülstrukturen im Kristall wurden mit dem Programm Diamond 4.0^[60] erstellt. Aus Gründen der Übersicht werden kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome in der Regel nicht eingeblendet. Atombezeichnungen mit dem Kürzel ['] sind symmetrieeerzeugt. Zur besseren Lesbarkeit werden in der Diskussion bei der Betrachtung von Bindungslängen (Bindungswinkeln) nur drei (zwei) Nachkommastellen und keine Standardabweichung angegeben. Die in der Diskussion genannten NMR-Verschiebungswerte selbst dargestellter Verbindungen beziehen sich auf den Standard SiMe_4 und wurden, falls nicht anders angegeben, immer im deuterierten Lösungsmittel C_6D_6 aufgenommen.

3.2 Synthese und Funktionalisierung einfacher Disilane

3.2.1 Theoretischer Hintergrund

Wie aus der Einleitung und Aufgabenstellung hervorgeht, konnten bereits in der Literatur und in der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH Untersuchungen zu den Koordinationseigenschaften von siloxanbasierten Liganden gegenüber Salzen getätigt werden. Allen gemeinsam ist die Tatsache, dass das Siloxanfragment schlechte LEWIS-Base-Eigenschaften besitzt. Dies ist einerseits auf den Effekt der negativen Hyperkonjugation zurückzuführen und andererseits auf eine starke Polarisierung der Si-O-Bindung, in der das einzulagernde Kation vom positiv polarisierten Siliziumatom abgestoßen wird.^[23,26] Um diese Effekte abzuschwächen werden Disilanfragmente des Typs $\text{XSiR}_2\text{-SiR}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) statt der Siloxangruppe etabliert. Wie bereits von K. REUTER gezeigt werden konnte, weisen disilanbasierte Kronenether eine deutlich höhere Neigung auf, Alkalimetallionen zu komplexieren als vergleichbare siloxanbasierte Verbindungen.^[34,35,37] Auf lange Sicht sollen diese substituierten Disilane in größere Ligandsysteme eingebaut werden, in der Hoffnung bessere Koordinationseigenschaften zu zeigen und außerdem strukturelle Äquivalenz zu bekannten Kronenethern bzw. Kryptanden zu erhalten.

Die Synthese der benötigten Edukte $\text{Si}_2i\text{Pr}_2\text{Cl}_2$ (**I**), $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ (**II**), $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ (**III**) und $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}$ (**IV**) ist literaturbeschrieben, jedoch ist die Herstellung letzterer, durch eine TiCl_4 -katalysierte Monoreduktion von $\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}_2$ mit BuMgCl ^[61] oder durch Reduktion mit $i\text{PrLi}$ ^[62] nicht selektiv genug. Als Alternative wurde, analog zu der Synthese von **III** durch K. REUTER, eine Monochlorierung von $\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H}_2$ mit TCCA in THF durchgeführt, nach welcher das asymmetrische Disilan **IV** in guten Ausbeuten erhalten werden konnte.

3.2.2 Synthese funktionalisierter symmetrisch substituierter Disilane

Die Reaktion von $\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}_2$ mit einer Natriumhydroxidlösung (4M) in *n*-Pentan liefert nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss das entsprechende Disilanol $(\text{Si}_2i\text{Pr}_2\text{OH})_2$ (**1**) als farblosen Feststoff. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes können farblose Nadeln von **1** durch vorsichtiges Abkühlen einer Schmelze erhalten werden. Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei bilden die beiden Hydroxidgruppen Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen aus, sodass sich Dimere bilden. Die *Isopropyl*gruppen sind entlang der Disilanbindung gestaffelt angeordnet, was auf den sterischen Anspruch der organischen Substituenten an den Siliziumatomen zurückzuführen ist. Die Si-Si Bindungslänge in **1** (2.386 Å) liegt zwischen den entsprechenden Bindungslängen, der 1998 von

Kelling *et al.* dargestellten Verbindung $(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$, welche eine Si-Si Bindungslänge von 2.339 Å aufweist und der im Jahre 1991 von West *et al.* dargestellten *tert*-butylsubstituierten Verbindung $(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{OH})_2$ mit einer Si-Si Bindungslänge von 2.543 Å. Dies ist auf die repulsiven Wechselwirkungen der organischen Substituenten zurückzuführen.^[63]

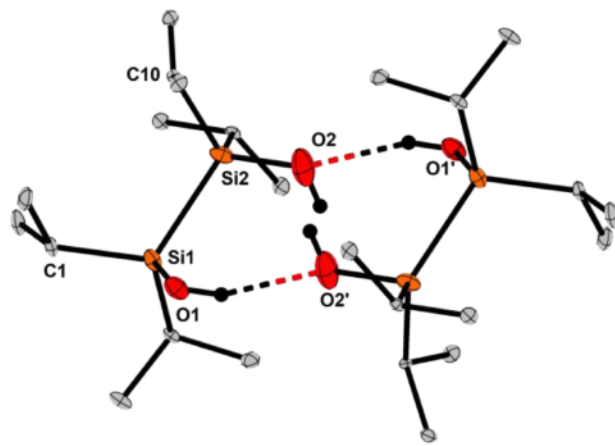


Abbildung 3: Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **1** entspricht 50%.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **1**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel/Torsionswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3856(6)	Si1-Si2-O2	107.52(6)
Si1-O1	1.6704(11)	C1-Si1-Si2	115.91(6)
Si1-C1	1.8887(17)	O1-Si1-Si2-O2	37.906(3)
O1...O2'	2.8349(1)	C1-Si1-Si2-C10	35.100(2)

Mit steigendem sterischen Anspruch der organischen Substituenten an den Siliziumatomen nimmt die Stärke der Wasserstoffbrücken ab, was in einem verlängertem O-O-Abstand in der Reihenfolge Me (2.680 Å) < *i*Pr (2.835 Å) < *t*Bu (2.896 Å) resultiert. Die mittlere Si-O-Bindungslänge in **1** beträgt 1.654 Å und unterscheidet sich nur unwesentlich von den entsprechenden Bindungslängen in $(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$ (1.659 Å) und $(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{OH})_2$ (1.665 Å). Die mittlere Si-C-Bindungslänge nimmt mit steigendem sterischen Anspruch am Siliziumatom zu. Im IR-Spektrum wird eine breite Bande für die OH-Streckschwingung bei 3355 cm^{-1} erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** ist das Signal für das sauerstoffgebundenen Proton im Vergleich mit $((\text{SiMe}_2\text{OH})_2, \delta = 3.50 \text{ ppm})$ deutlich weiter zu höherem Feld verschoben ($\delta = 1.82 \text{ ppm}$). Weiterhin weist letzteres Signal keine Verbreiterung auf, sodass davon ausgegangen wird, dass keine bzw. sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung von Verbindung **1** vorliegen. Die Signale für die Methylgruppen der *Isopropyl*gruppen

weisen das in der Literatur bereits beschriebene Muster eines AB_0 -Spinsystem auf.^[62] Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 14.9$ ppm erhalten, welches zwischen den Signalen von $(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{OH})_2$ ($\delta = 20.6$ ppm) und $(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$ ($\delta = 8.5$ ppm) liegt. Begründet werden kann dies, einerseits durch die steigende Elektronegativität des direkt an das Siliziumatom gebundenen Kohlenstoffatoms, welches mit steigender Kohlenstoffsubstitution elektronegativer wird, andererseits durch einen steigenden sterischen Anspruch in der Reihe $\text{Me} < i\text{Pr} < t\text{Bu}$.

Neben der Silanolverbindung **1** ist vor allem die Funktionalisierung mit der Gruppe der Pnictogene an den Siliziumatomen von Bedeutung, weil diese sowohl zum Aufbau zyklischer als auch bityklischer Systeme genutzt werden können.^[15,64-66] Als einfachster Vertreter *isopropyl*substituierter Disilane konnte das Silylamin $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{NH}_2)_2$ (**2**) durch Reaktion von $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_2$ mit flüssigem Ammoniak bei -60 °C als farbloses Öl erhalten werden. Das IR-Spektrum weist zwei NH-Banden bei 3469 cm^{-1} und 3391 cm^{-1} auf, welche gut mit den Banden literaturbekannter primärer Amine übereinstimmen.^[67] Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein breites Signal für die vier Aminprotonen bei $\delta = 0.04$ ppm erhalten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der *Isopropyl*gruppe bei 15.5 ppm (CH), $\delta = 18.5$ ppm (CH_3) und $\delta = 18.9$ ppm (CH_3) zu finden, wobei zwei unterschiedliche Signale für die Methylgruppen erhalten werden, da diese diastereotop zueinander sind. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = -0.3$ ppm erhalten, welches im Vergleich mit **1** aufgrund einer geringeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und Silizium deutlich weiter zu höherem Feld verschoben ist. Während die Phosphorverbindungen $(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_2$ und $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$ bereits literaturbekannt sind^[66,68], sind die analogen Arsanylverbindungen noch nicht beschrieben. *Driess et al.* konnten durch Umsetzung von $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ mit $\text{Li}(\text{dme})\text{AsH}_2$ lediglich die zyklische Verbindung $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH})_2$ isolieren.^[14] Wird das Dichlorsilan $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_2$ bei tiefen Temperaturen mit $\text{Li}(\text{tmeda})\text{AsH}_2$ umgesetzt, so kann nach Aufarbeitung ein farbloses, stark hydrolyseempfindliches Öl der Zusammensetzung $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{AsH}_2)_2$ (**3**) isoliert werden. Im IR-Spektrum von **3** wird eine Bande für die As-H-Streckschwingung bei 2082 cm^{-1} erhalten. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 3.5$ ppm erhalten, welches überraschenderweise im Vergleich mit Verbindung **2**. zu tieferem Feld verschoben ist. Im APCI(-) Massenspektrum kann die einfach deprotonierte Verbindung bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 381.0392$ (ber.: $m/z = 381.0396$) detektiert werden. Um genaueren Einblick in die Struktur von **3** zu bekommen, wurde **3** mit $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ in DME umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnten Einkristalle in Form gelber Blöcke bei -30 °C von $[\text{Ca}(\text{thf})_4@(\text{HAsSi}i\text{Pr}_2)_2 \cdot \text{THF}]$ (**4**) in THF erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall besteht aus einem deprotonierten Diarsanylliganden der an ein Calciumion koordiniert, dessen Koordinationssphäre zusätzlich mit vier THF-Liganden abgesättigt ist, sodass sich am Metallion eine Koordinationszahl von 6 ergibt. Weiterhin befindet sich in der Kristallstruktur ein

cokristallines THF-Molekül. In der Literatur sind derartige Disiladiarsanidometallkomplexe bisher unbekannt. Strukturell am nächsten verwandt ist der Arsanidosiloxanokomplex $[\text{Ca}(\text{dme})_2@(\text{HAsSiPr}_2\text{O})_2]$ von der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH, welcher durch Reaktion des Silyldiarsans $(\text{H}_2\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}$ mit $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ erhalten wurde.^[58]

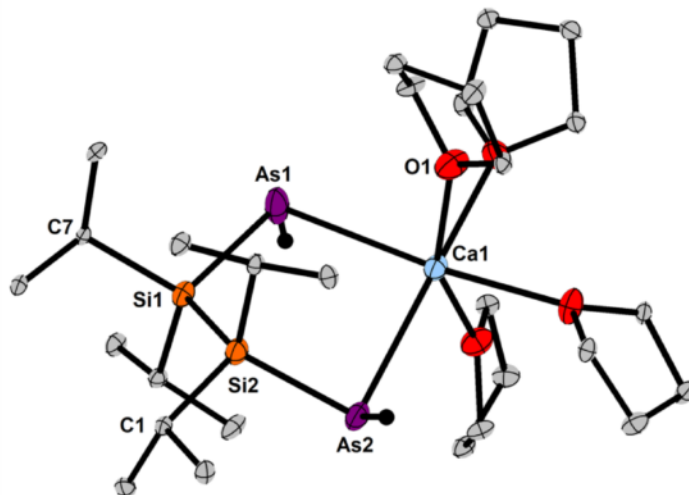


Abbildung 4: Molekülstruktur von **4** im Kristall. Aus Gründen der Übersicht wurde ein cokristallines Lösungsmittelmolekül nicht abgebildet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **4** entspricht 50%.

Die Si1-Si2-Bindungslänge in **4** beträgt 2.392 Å und liegt in guter Übereinstimmung mit der entsprechenden Bindungslänge in **1**. Die mittlere Si-As-Bindungslänge entspricht 2.331 Å und ist nur geringfügig größer als der Si-As-Abstand in $[\text{Ca}(\text{dme})_2@(\text{HAsSiPr}_2)_2\text{O}]$ mit 2.318 Å. Sowohl der As-Ca-Abstand als auch der Ca1-As1-Si1-Winkel in **4** mit 101.99° stimmen gut mit der zugehörigen Bindungslänge (2.996 Å) und dem dazugehörigen Bindungswinkel (100.76°) in der Siloxanverbindung $[\text{Ca}(\text{dme})_2@(\text{HAsSiPr}_2)_2\text{O}]$ überein. Der As-Ca-As-Winkel dagegen ist in Verbindung **4** mit 93.07° deutlich spitzer als in $[\text{Ca}(\text{dme})_2@(\text{HAsSiPr}_2)_2\text{O}]$, was auf die Ringspannung des fünfgliedrigen Zyklus in **4** zurückzuführen ist.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **4**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel/Torsionswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3921(9)	Si2-Si1-As1	110.934(1)
Si1-C7	1.923(2)	Ca1-As1-Si1	101.99(2)
Si1-As1	2.3313(7)	As1-Ca1-As2	93.073(16)
As1-Ca1	3.0068(6)	C1-Si2-Si1-C7	59.214(4)
Ca1-O1	2.3975(18)		

Die Magnetresonanzuntersuchungen von **4** zeigen im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zu Verbindung **3**. Lediglich im ^1H -NMR-Spektrum sind beide THF Signale durch die Koordination an das Calciumion stark verbreitert.

Die Synthese der schwereren homologen Verbindungen von $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{EH}_2)_2$ mit $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ist aufgrund der Instabilität der entsprechenden Hydride SbH_3 und BiH_3 auf diesem Weg nicht zugänglich. Deswegen wurden als Alternative die entsprechenden Bistrimethylsilylverbindungen $\text{Li}(\text{dme})\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Li}(\text{dme})\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Verbindungen des Typs $(\text{SiR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) umgesetzt, deren Synthese und Kristallstruktur bereits von G. BECKER 1982 (Antimonverb.) bzw. 1983 (Bismutverb.) beschrieben wurde.^[69,70]

Die Umsetzung von $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_2$ mit Lithiumbistrimethylsilylstiban/bismuthan führte stets zur Zersetzung oder zu keiner Reaktion. Möglicherweise ist der sterische Einfluss der *Isopropyl*gruppen zu groß, sodass ein nukleophiler Angriff am Siliziumatom verhindert wird. Die analoge Umsetzung von $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ mit $\text{Li}(\text{dme})\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ führte dagegen nach Aufarbeiten der Reaktion zu farblosen Kristallen. Dabei handelt es sich nicht um die erwartete Struktur $(\text{SiMe}_2\text{Sb}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$, sondern um die Käfigsverbindung $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_2)_3\text{Sb}$ (**5**), deren Synthese in der Literatur bereits von K. HASSLER beschrieben wurde. Jedoch sind bisher nur eine Elementaranalyse, ein IR- und ein Massenspektrum bekannt. Übrige analytische Daten konnten aufgrund der schnellen Zersetzung dieser Verbindung nicht erhalten werden.^[12]

In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen die Antimonkäfigverbindung **5** in guten Ausbeuten zu erhalten, sowie ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen und geeignete Kristalle zu züchten. Verbindung **5** kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur werden die beiden Antimonatome durch drei methylsubstituierte Disilanbrücken verbunden. Die leichteren homologen Käfigverbindungen wurden bereits 1988 von K. HASSLER synthetisiert und die Kristallstruktur im Jahre 1997 von U. WINKLER beschrieben.^[12,14]

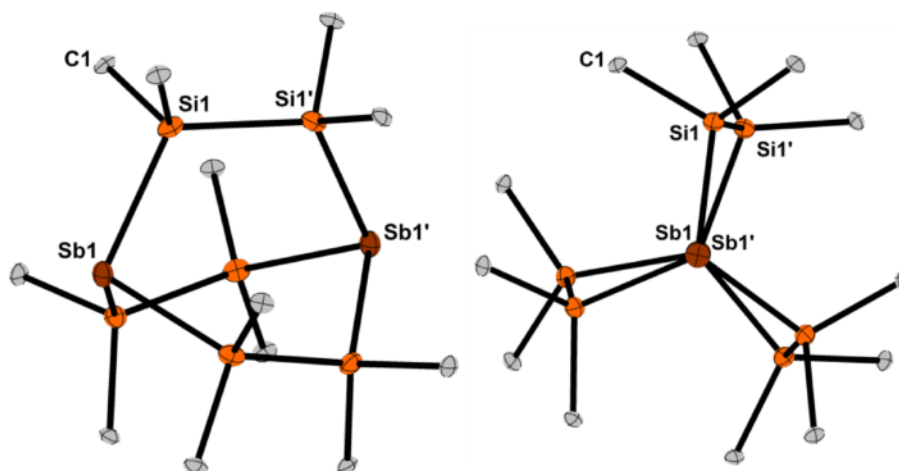


Abbildung 5: Molekülstruktur von **5** im Kristall (links). Sicht entlang der Sb1...Sb1'-Achse (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **5** entspricht 50%.

Innerhalb der Käfigverbindungen $E(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3E$ ($E = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) nimmt der Si-E Abstand mit steigender Ordnungszahl aufgrund des größeren Kovalenzradius von E zu. In Verbindung **5** beträgt der Si-E-Si Winkel 98.40° und folgt somit dem Trend, welcher schon bei den Wasserstoffverbindungen der Gruppe 15 festgestellt wurde, dass der H-E-H-Winkel mit leichter werdendem Pnictogenatom aufgrund kürzerer E-H-Bindungslängen größer wird.^[18] Durch die immer kürzer werdenden Si-Si Abstände innerhalb der Gruppe werden auch die entsprechenden E-Si-Si-E Torsionswinkel immer größer, sodass diese in Verbindung **5** mit 26.71° den größten Wert erreichen. Daraus folgend ergibt sich eine ähnliche Veränderung des C-Si-Si-C Torsionswinkel in Bezug auf eine ideale ekliptische Anordnung der Methylgruppen entlang der Si-Si Bindung, da die repulsiven Wechselwirkungen der Methylsubstituenten in der Phosphorkäfigverbindung bis zur Antimonkäfigverbindung immer größer werden.

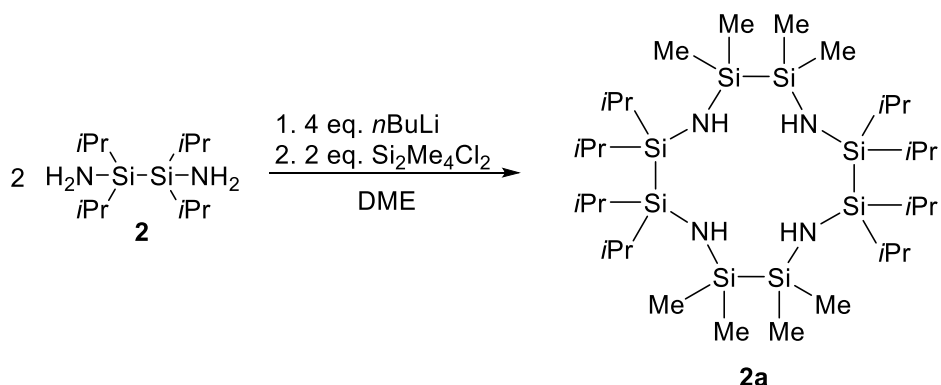
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5** und Vergleichsverbindungen.

Bindungslängen[Å]/-winkel [°]	$\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$	$\text{As}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{As}$	5
Si-Si	2.363(2)	2.358(1)	2.3467(8)
Si-C	1.8815(3)	1.881(2)	1.8830(16)
Si-E	2.262(2)	2.363(1)	2.5618(4)
E...E	4.350	4.532	4.7775(1)
Si-E-Si	101.50(4)	99.76(3)	98.403(12)
E-Si-Si-E	22.06	23.90	26.706(1)
C-Si-Si-C	21.01	23.84	26.734

Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Signal für die Protonen der Methylgruppen bei $\delta = 0.50$ ppm erhalten, welches weiter zu tieferem Feld verschoben ist, als das entsprechende Signal in $\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ ($\delta = -0.23$ ppm). In den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Käfigverbindungen ist **5** mit $\delta = -37.3$ ppm deutlich weiter ins Hochfeld verschoben, als die analoge Phosphor- ($\delta = -23.9$ ppm) bzw. Arsenverbindung ($\delta = -24.3$ ppm), was auf die größere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Phosphor/Arsen und Antimon zurückzuführen ist. Bisher war es nicht möglich, die Käfigverbindung $\text{Bi}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Bi}$ zu synthetisieren. Bei der Reaktion von $\text{Li}(\text{dme})\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ wurde stets der Ausfall elementaren Bismuts beobachtet.

3.2.3 Versuch der Darstellung größerer Oligosilanliganden

Die bereits dargestellten Disilane sollen nun untereinander zu größeren, heteroatomverbrückten Tetra- bzw. Oligosilanen umgesetzt werden. Als potenzielle Grundbausteine eignen sich dafür vor allem das Disilandiol **1** und das Disilandiamin **2**, da sie thermisch sehr stabile Verbindungen darstellen. Für die Synthese werden Verbindung **1** und **2** zuerst deprotoniert und anschließend mit $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ unter Salzeliminierung umgesetzt. Eine Synthese rein *isopropyl*substituierter Liganden ist hier nicht möglich, da der sterische Anspruch dieser Reste zu groß ist.



Schema 11: Versuch der Darstellung eines siliziumreichen, zyklischen Liganden.

Die Umsetzung von **1** mit $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ führt unter Anwesenheit von Triethylamin nach Aufarbeiten zu einem farblosen Öl, welches im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 1.8$ ppm (*SiMe*) und $\delta = 8.3$ ppm (*SiPr*) zeigt. Die Auswertung der Massenspektren dieses Öls zeigt jedoch keine zuordbaren Signale, sodass keine Aussage über die Ringgröße des gebildeten Produkts gemacht werden kann.

Die Reaktion von **2** mit *n*BuLi in DME und anschließender Umsetzung mit $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$ führt zu einem farblosen Öl, welches im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulettssignale bei $\delta = -10.5$ ppm (*SiMe*) und $\delta = -1.2$ ppm (*SiPr*) zeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Signal für die Methylgruppen bei 0.25 ppm erhalten. Die Signale für die *Isopropyl*gruppen sind in dem Bereich

von 0.94 ppm bis 1.15 ppm zu finden. Das LIFDI(+)-Massenspektrum von **2a** zeigt das einfach positiv geladene Molekülion bei $m/z = 748.48337$ (ber. für $C_{32}H_{84}N_4Si_8$: $m/z = 748.48501$). Die Folgeumsetzungen mit diversen Alkalimetallsalzen in DCM führten nach Aufarbeiten nicht zur Bildung von Einkristallen, sodass der eindeutige Nachweis dieser Verbindung noch aussteht.

3.2.4 Synthese asymmetrisch funktionalisierter Disilane

Aufbauend auf den Ergebnissen der sym. Disilane aus Kapitel 3.2.2 mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Substituenten sollen in diesem Kapitel HSi_2Me_4Cl (**III**) und HSi_2iPr_4Cl (**IV**) auf ihre Pnictogenfunktionalisierbarkeit untersucht werden. Die erhaltenen Disilane werden in diesem, die synthetisierten siliziumreicheren Liganden des Typs $HE(Si_2R_4H)_2$ ($E = N, P$), in Kapitel 3.3 diskutiert.

Die Umsetzung von **III** mit NH_3 liefert kein Silylamin der Zusammensetzung $HSi_2Me_4NH_2$, sondern stets das Kondensationsprodukt $HN(Si_2Me_4H)_2$, welches im späteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert wird. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs durch Austausch der Methyl- mit *Isopropyl*substituenten führt stattdessen zu dem erwarteten Disilan $HSi_2iPr_4NH_2$ (**6**), welches als farbloses Öl erhalten wird. Im 1H -NMR-Spektrum von **6** werden mehrere Signale für die insgesamt vier magnetisch unterschiedlichen CH_3 -Gruppen erhalten. Sowohl im 1H - als auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind die *Isopropyl*signale, welche am α -Si-Atom gebunden sind, weiter ins Tieffeld verschoben. Im 1H -NMR-Spektrum werden die CH -Gruppen bei $\delta = 0.95$ ppm teilweise von den Signalen der Protonen der CH_3 -Gruppen überlagert.

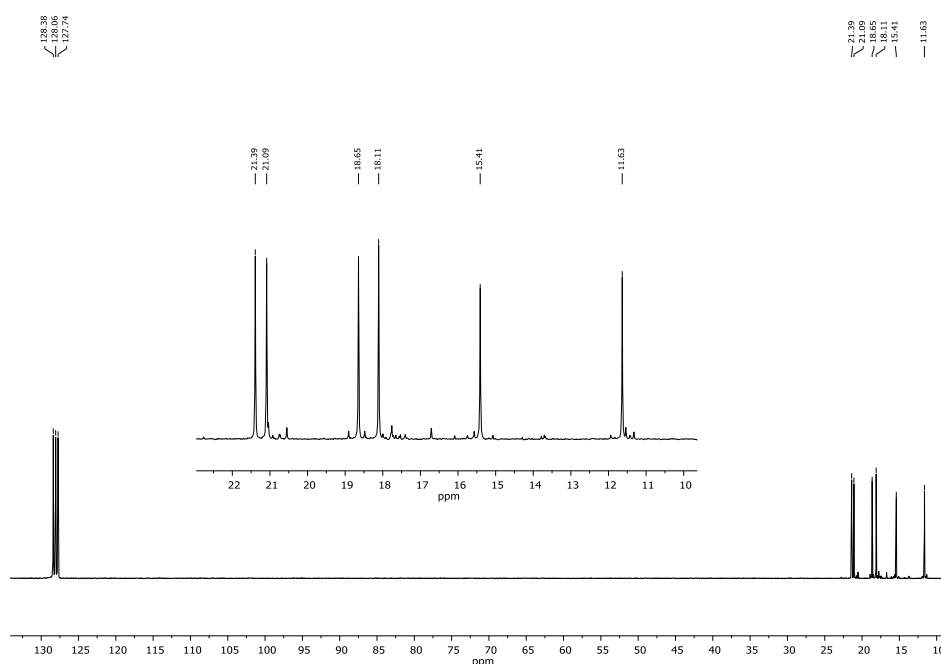
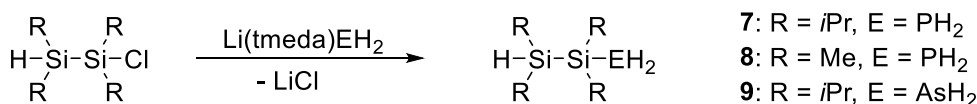


Abbildung 6: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **6** mit Vergrößerung des relevanten Bereichs in C_6D_6 .

Das hydridische Wasserstoffatom am Siliziumatom wird bei $\delta = 3.66$ ppm detektiert. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale für Verbindung **6** erhalten, von denen das weiter ins Hochfeld verschobene Signal ($\delta = -17.9$ ppm) dem β -Siliziumatom und das Signal bei $\delta = 3.94$ ppm dem α -Si-Atom zugeordnet werden kann. Letztere Verschiebung ist in guter Übereinstimmung mit der SiNH_2 -Gruppe in Verbindung **2** ($\delta = -0.3$ ppm). Im Infrarotspektrum wird neben den beiden Schwingungen der NH_2 -Gruppe (3473 cm^{-1} , 3394 cm^{-1}) auch eine Schwingung für die Si-H-Gruppe bei 2068 cm^{-1} erhalten. Diese stimmt mit in der Literatur vorkommenden Si-H-Schwingungen bekannter Silane gut überein.^[71]

Die Synthese phosphorfunktionalisierter asym. Disilane nutzt als Phosphorquelle $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$. Das TMEDA-Addukt ist dabei dem DME-Addukt vorzuziehen, da bei letzterem je nach Charge der Anteil an Li_2PH sehr hoch sein kann, was die Bildung von sekundären Phosphanen zur Folge hat.^[3] Das TMEDA-Addukt ist dagegen leichter synthetisierbar und deutlich stabiler, weshalb dieses für alle Synthesen verwendet wird. Großer Nachteil ist allerdings, dass das Abtrennen des Aminliganden nicht immer möglich ist. Als Alternative kann das Aluminat $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ verwendet werden, jedoch wurde mit diesem des Öfteren kein vollständiger Umsatz beobachtet.



Schema 12: Synthese asymmetrischer, pnictogenfunktionalisierter Disilane **7-9**.

Die Umsetzung von $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}$ mit $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ führt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in THF nach Abtrennung von ausgefallenem LiCl zur Zielverbindung $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{PH}_2$ (**7**). Die Zuordnung der Signale für die Isopropylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund vier diastereotoper Methylgruppen mit J_{HH} - und J_{HP} -Kopplungen nicht mehr möglich. Die Protonen der PH_2 -Gruppe besitzen eine Verschiebung von 1.32 ppm mit einer Kopplungskonstanten zum Phosphoratom von $^1J_{\text{HP}} = 184.1$ Hz, während das hydridische Wasserstoffatom der $\text{HSi}i\text{Pr}_2$ -Gruppe ein breites Signal bei $\delta = 3.76$ ppm zeigt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spalten die vier Signale für die Isopropylgruppen jeweils durch Kopplung mit dem Phosphorkern zu Dubletts auf. Die Kopplungskonstanten betragen dabei zwischen 0.8 - 6.1 Hz. Auffällig ist, dass die $^4J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante der Methylgruppe am β -Si-Atom ($^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz) größer ist, als die Kopplungskonstante der angrenzenden CH-Gruppe, welche $^3J_{\text{CP}} = 0.8$ Hz beträgt. Dieser Effekt wird häufig auch bei Alkylphosphanen beobachtet.^[72] Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt zwei Signale bei einer Verschiebung von $\delta = -13.7$ ppm und $\delta = -1.2$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{SiP}} = 8.6$ Hz bzw. $^1J_{\text{SiP}} = 39.1$ Hz, die in guter Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten in der bereits bekannten Verbindung $[\text{Si}_3i\text{Pr}_6\text{PLi}(\text{dme})]_2$ ($^1J_{\text{SiP}} = 39.2$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 6.4$ Hz) sind.^[68] Im APCI(-)-Massenspektrum kann ein Peak für den einfach deprotonierten

Liganden bei $m/z = 261.1631$ erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt eine charakteristische P-H- sowie Si-H-Bande bei 2298 cm^{-1} und 2074 cm^{-1} . Für die Synthese der analogen methylsubstituierten Verbindung **8** muss die Reaktionstemperatur von 0 °C auf -80 °C erniedrigt und das Lösungsmittel auf Diethylether gewechselt werden, da der geringere sterische Anspruch der Methylgruppen eine schnellere Reaktion ermöglicht und dadurch Nebenreaktionen begünstigt werden. Außerdem ist die Löslichkeit des Phosphanids in Diethylether deutlich schlechter als in THF, sodass die Reaktion langsamer und kontrollierter ablaufen kann. Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** zeigt für die Methylgruppe am β -Si-Atom eine Aufspaltung zum Dublett bei $\delta = 0.08\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, für die Methylgruppe am β -Si-Atom wird eine Kopplung zum Phosphoratom beobachtet, deren Kopplungskonstante $^3J_{\text{HP}} = 5.0\text{ Hz}$ beträgt. Für das hydridische Wasserstoffatom wird ein Multiplett bei $\delta = 3.92\text{ ppm}$ detektiert. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für das α -Si- bzw. β -Si-Atom als Dublett bei $\delta = -21.0\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{SiP}} = 26.8\text{ Hz}$) und $\delta = -36.4\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{SiP}} = 8.8\text{ Hz}$) erhalten. Der Vergleich mit dem $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt, dass bei sterisch anspruchsvolleren Alkylsubstituenten eine stärker Tieffeldverschiebung zu beobachten ist, was in Einklang mit dem bereits erwähnten elektronenziehenden Effekt bei erhöhter Kohlenstoffsubstitution am Siliziumatom steht. Weiterhin sind die Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{SiP}}$ und $^2J_{\text{SiP}}$) bei den *Isopropyl*disilanen deutlich größer. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartende Triplettaufspaltung bei $\delta = 241.4\text{ ppm}$ von Verbindung **8** mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PH}} = 182.3\text{ Hz}$, die in Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen ist.^[66,68]

Die Synthese des schwereren homologen Silylarsans $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{AsH}_2$ (**9**) verläuft analog zu bisherigen Synthesen. Das Öl wird jedoch bei -32 °C gelagert, da sonst mit der Zeit elementares Arsen ausfällt.

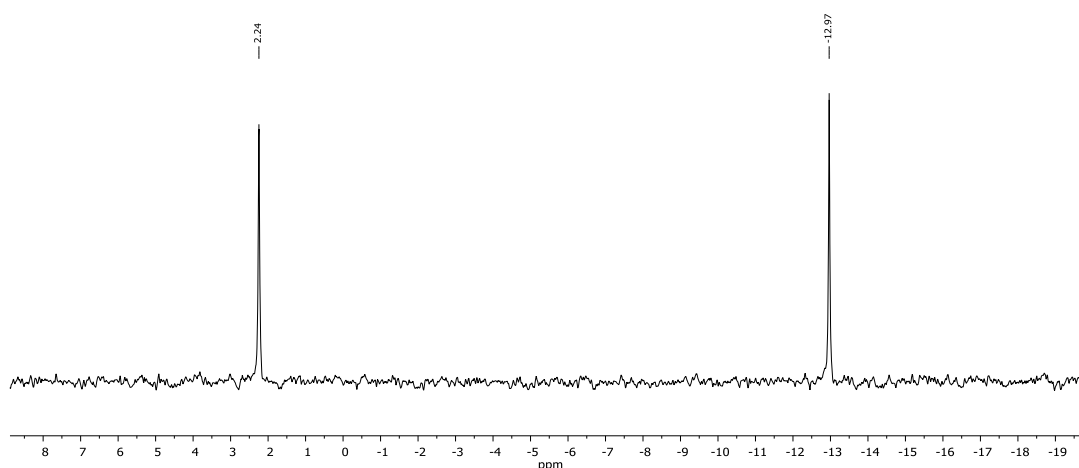


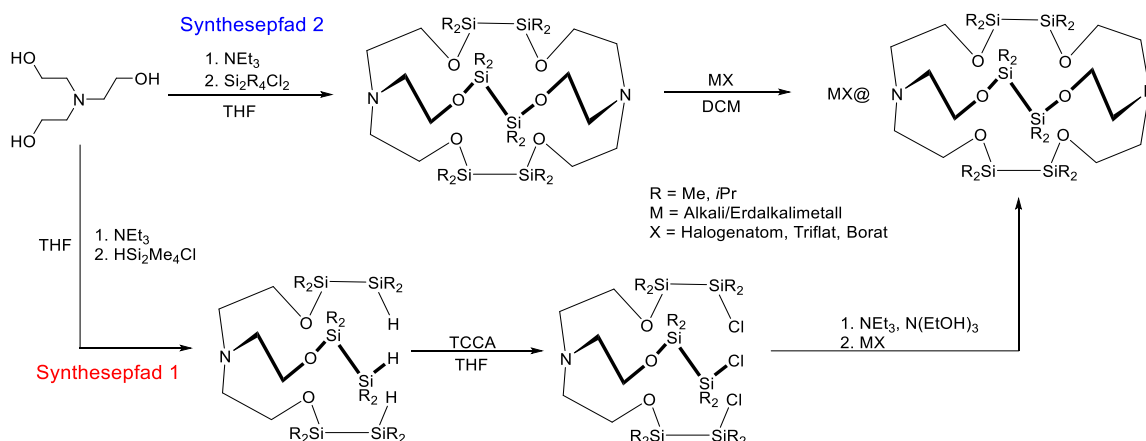
Abbildung 7: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9** in C_6D_6 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **9** zeigt neben den Signalen für die CH_3 -Gruppen der *Isopropyl*gruppen bei $\delta = 1.06\text{-}1.16\text{ ppm}$ auch das Signal der AsH_2 -Protonen bei $\delta = 0.75\text{ ppm}$, welches mit der

Verschiebung des symmetrischen Silylarsans **3** ($\delta = 0.86$ ppm) in guter Übereinstimmung ist. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei $\delta = -13.0$ ppm für das β -Si-Atom und bei $\delta = 2.2$ ppm für das α -Si-Atom erhalten. Letztere Verschiebung stimmt mit den beobachteten Signalen von Verbindung **3** und **4** gut überein.

3.2.5 Synthese und Charakterisierung disilanbasierter Lariatether

Da die abschließende Charakterisierung der Reaktionsprodukte durch Einkristallstrukturanalyse vollständig disilansubstituierter Liganden bisher nicht möglich war (siehe Kapitel 3.2.3), wurde der Fokus auf die Kombination von anorganischen Bausteinen ($-\text{Si}_2\text{R}_4-$, $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit organischen Bausteinen ($-\text{C}_2\text{H}_4-$) gelegt, um eine größere Flexibilität innerhalb der Ketten zu bekommen. Außerdem ist die Verknüpfung eines organischen Alkohols mit einem Chlorsilan in der Regel einfacher, da die Alkoholate deutlich nukleophiler sind als die entsprechenden Silanolate. Im Arbeitskreis VON HÄNISCH konnten auf diesem Gebiet bereits einige Liganden und Komplexe mit Disilan- und Tetrasilanfragmenten ($-\text{Si}_2\text{Me}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4-$) in Kombination mit organischen Diolen erfolgreich dargestellt werden.^[34,35,37,73–75]



Schema 13: Geplanter Syntheseweg für die Darstellung eines Hexasilakryptanden. Der erste Synthesepfad zeigt die Direktsynthese, während der zweite Synthesepfad einen schrittweisen Aufbau des Liganden beschreibt.

In dieser Arbeit sollen sowohl zyklische Verbindungen als auch bityklische Verbindungen (Kryptanden) dargestellt werden. Für die Synthese von Kryptanden wird in der Regel ein Pnictogenatom als Brückenkopf eingeführt. Dies wird durch Umsetzung der Alkalimetallpnictide mit den entsprechenden Dichlorsilanen/siloxanen unter Salzabspaltung ermöglicht. In der Vergangenheit konnte bereits von C. v. HÄNISCH eine Reihe siloxanbasierter Kryptanden der Zusammensetzung $\text{E}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2)_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) dargestellt werden.^[15,16] Die Einlagerung eines Lithiumions in diese Käfigmoleküle war nicht möglich, jedoch konnte bereits 2007 in den

siloxanbasierten Kryptanden $[P_2\{O(SiPr_2)_2\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]$ ein Lithiumkation erfolgreich komplexiert werden.^[64,76]

In *Schema 13* ist eine Übersicht über den geplanten Syntheseverlauf dieses Unterkapitels gegeben. Triethanolamin dient hier als Quelle für das Brückenkopffatom. Durch Deprotonierung Letzteren und Umsetzung mit HSi_2R_4Cl soll in Synthesepfad 1 der Einbau der Disilaneinheiten erfolgen. Durch die sich anschließende Chlorierung mit gängigen Reagenzien (Chlorgas, TCCA usw.) und Umsetzung mit Triethanolamin soll der freie Kryptand erhalten werden.

In Synthesepfad 2 soll die Reaktion zwischen Triethanolamin und $Si_2R_4Cl_2$ direkt erfolgen und den freien Kryptanden liefern.

Synthesepfad 1

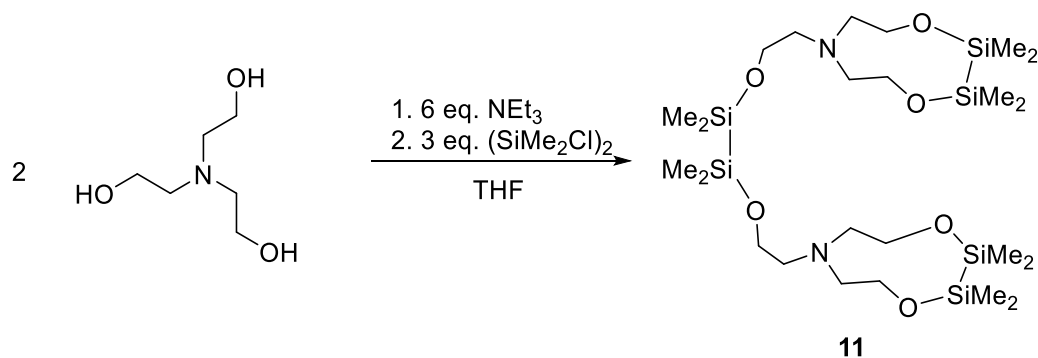
Wird HSi_2Me_4Cl in eine Lösung von Triethanolamin und Triethylamin in THF vorsichtig bei 0 °C zugetropft, so wird nach Aufarbeiten der Reaktion ein farbloses Öl der Zusammensetzung $N(C_2H_4OSi_2Me_4H)_3$ (**10**) in guten Ausbeuten erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **10** zeigt ein Dublettsignal für die Methylgruppe des β -Si-Atoms bei $\delta = 0.19$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{HH} = 4.6$ Hz. Das Signal für die benachbarte Methylgruppe wird als Singulett bei $\delta = 0.28$ Hz erhalten. Die Ethylengruppen spalten jeweils zum Triplett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{HH} = 6.5$ Hz auf, wobei die sauerstoffgebundene CH_2 -Gruppe weiter in Richtung Tieffeld verschoben ist ($\delta = 3.72$ ppm) als die Stickstoffgebundene ($\delta = 2.81$ ppm). Das hydridische Wasserstoffatom an den Siliziumatomen zeigt ein Septett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{HH} = 4.6$ Hz. Im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erfährt das β -Si-Atom einen Hochfeldshift auf $\delta = -39.0$ ppm in HSi_2Me_4Cl auf $\delta = -44.5$ ppm, während das α -Si-Atom ein Signal bei $\delta = 14.5$ ppm ergibt. Im APCI(+)-Massenspektrum wird das protonierte Molekülion bei $m/z = 498.256$ detektiert.

Die Chlorierung von Silanen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen.^[77,78] Am besten bewährt hat sich die Chlorierung mit Trichlorisocyanursäure (TCCA), da sie weniger aggressiv als Chlorgas reagiert und die stöchiometrischen Verhältnisse eingehalten werden können.^[79] Wird Verbindung **10** in THF gelöst und bei -20 °C mit TCCA portionsweise versetzt, so tritt nicht nur die Chlorierung, sondern auch eine Spaltung der Si-O-Bindung, ein. Ursache könnte hier die gebildete Isocyanursäure sein. Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass methylsubstituierte Disilane, die an ein O- CH_2 -Fragment binden, besonders hydrolyseempfindlich sind. Um eine Protonierung des Sauerstoffatoms zu verhindern wurden andere Chlorierungsmethoden untersucht. Vielversprechend schien eine Kupfer(I)iodid katalysierte Chlorierung mit $CuCl_2$ zu sein, die 1992 von *Ishikawa et al.* entwickelt wurde.^[80,81] Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wird als $CuCl \cdot HCl$ -Addukt abgefangen. Die Umsetzung von **10** nach der Methode von ISHIKAWA führt nach Auswertung der 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektren zur Spaltung von **10** unter Bildung von $(SiMe_2Cl)_2$ und

dem Heterozyklus $(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2$. Alternative Chlorierungsmethoden mit $\text{CCl}_4/\text{PdCl}_2$ oder *N*-Chlorsuccinimid führten stets zur Zersetzung.^[82] Neben der Chlorierung wurde unter anderem auch eine borkatalysierte Hydroxylierung, sowie eine Reaktion mit Quecksilberoxid, von **10** vorgenommen, um die Si-H Funktion direkt in ein Silanol umzuwandeln.^[83] Jedoch zeigten alle Umsetzungen stets die Zersetzung von **10**. Abschließend betrachtet war es nicht möglich das dargestellte Hexasilan **10** selektiv zu chlorieren, was auf die Hydrolyseempfindlichkeit des Si-O-C-Fragments zurückzuführen ist. Ein schrittweiser Aufbau des Kryptanden auf diesem Weg ist also nicht realisierbar.

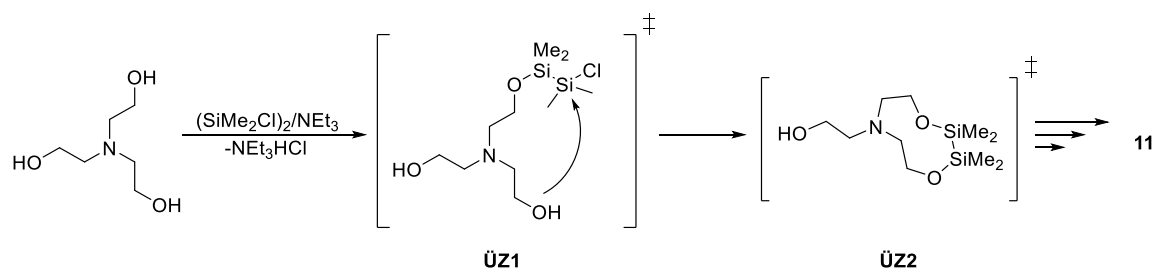
Synthesepfad 2

Wird Triethanolamin zusammen mit Triethylamin in THF gelöst und mit $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ versetzt, so wird nach Extraktion mit *n*-Pentan ein farbloses Öl erhalten, das nach längerem Lagern eine stark viskose Konsistenz annimmt. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 8.1$ ppm und $\delta = 10.7$ ppm, welche im Bereich literaturbekannter Silakronenether liegen.^[34] Im ESI(+) Massenspektrum wird der Molekülpeak bei $m/z = 641.3138$ erhalten, das mit einem protonierten Molekülion der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_6^+$ übereinstimmt. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, dass es nicht zur Bildung eines Kryptanden kam, sondern zwei unterschiedliche Disilanfragmente im Reaktionsprodukt vorhanden sind, was für die Bildung eines Hexasilariatethers **11** spricht (Schema 14).^[84]



Schema 14: Synthese eines Hexasilariatethers **11**.

Die Bildung von **11** ist vermutlich wie folgt zu verstehen. Vermutlich reagiert im ersten Schritt ein Triethanolmolekül mit einer Silylchlorideinheit in Anwesenheit von NEt_3 unter NEt_3HCl -Abspaltung zu **ÜZ1**. In einer intramolekularen Reaktion wird **ÜZ2** gebildet, welcher dann mit einer weiteren Silylchlorideinheit abreagiert und am Ende den bityklischen Lariatether **11** bildet.



Schema 15: Vermuteter Reaktionsverlauf zur Bildung von **11**.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum wird für die ringgebundenen Methylgruppen der Silanreste jeweils bei $\delta = 0.34$ ppm und für die Methylgruppen an den Siliziumatomen in der Kette ein Singulettsignal bei $\delta = 0.31$ ppm erhalten. Die Resonanzsignale der sauerstoffgebundenen CH_2 -Gruppen weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 3.64$ ppm und $\delta = 3.78$ ppm auf und sind im Vergleich mit den amingebundenen Protonen ($\delta = 2.49$ ppm, $\delta = 2.73$ ppm) der CH_2 -Gruppen zu tieferem Feld verschoben. Letztere, in der Kette gelegenen CH_2 -Gruppen, spalten mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz zum Triplet auf.

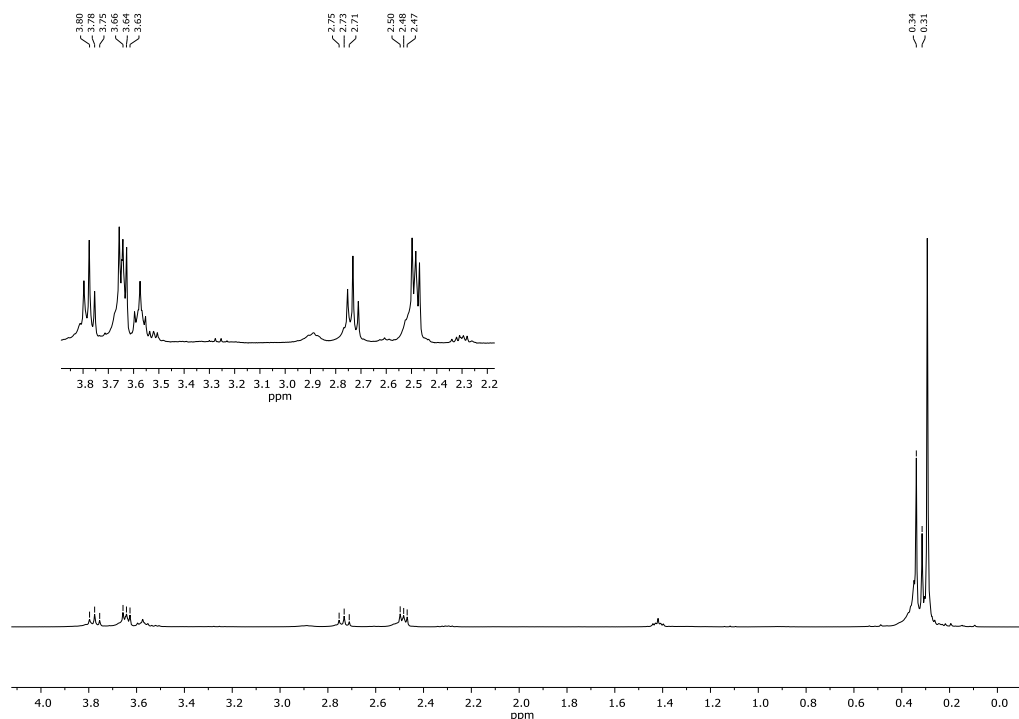
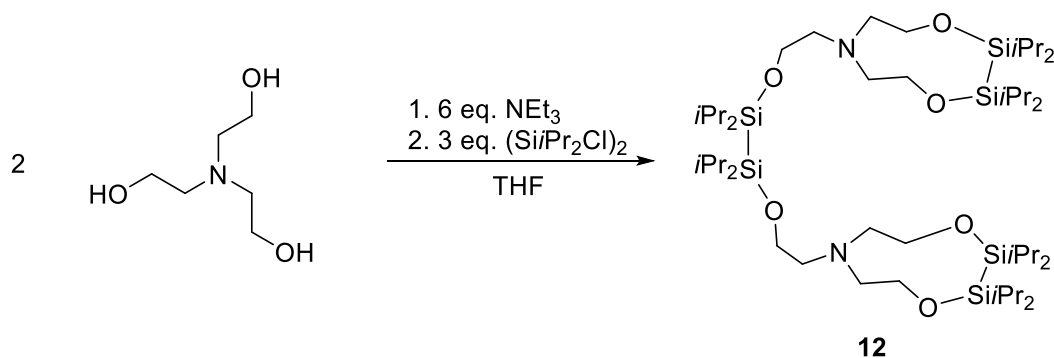


Abbildung 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** in C_6D_6 . Neben den Produktsignalen sind noch Spuren von THF und Schliffzett zu erkennen.

Ebenfalls war es möglich, den schwereren, homologen *Isopropylliganden* (**12**) in Form eines farblosen Öls zu synthetisieren.



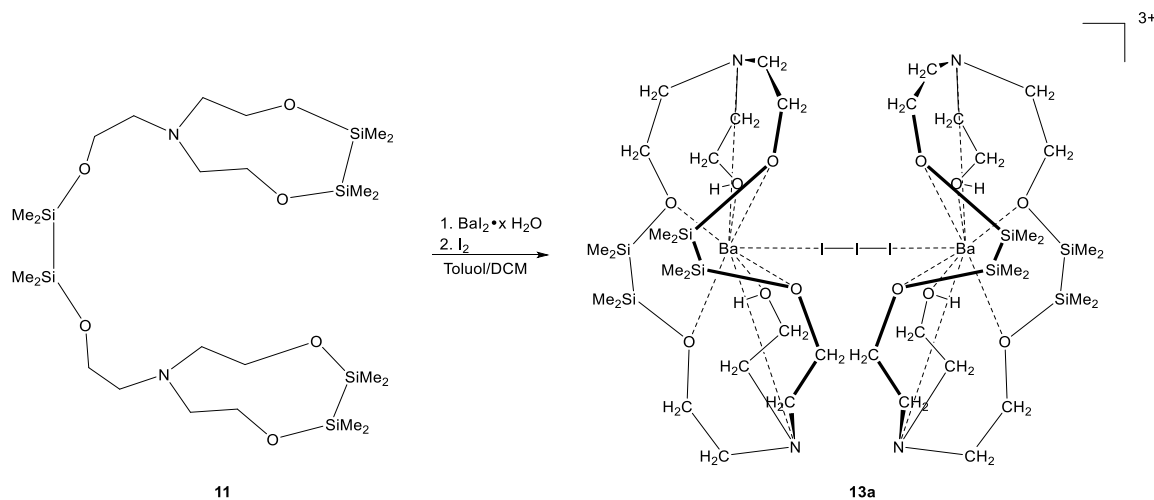
Schema 16: Synthese eines *isopropyl*substituierten Hexasilalariatethers **12**.

ESI(+)-Massenspektrometrie liefert das Signal für den protonierten Liganden **12** bei $m/z = 977.6891$. Im ^1H -NMR-Spektrum können aufgrund zweier Paare diastereotoper CH_3 -Gruppen die Signale für die *Isopropyl*reste nicht zugeordnet werden ($\delta = 1.11$ - 1.36 ppm). Die sauerstoffgebundenen CH_2 -Gruppen zeigen, wie bereits zuvor im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11** beobachtet wurde, eine deutlich stärkere Tieffeldverschiebung als die Amingebundenen. Das Kopplungsmuster verhält sich dabei analog zu **11** mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von **12** deutlich weiter zu tieferem Feld ($\delta = 11.9$ ppm, $\delta = 26.5$ ppm) verschoben als die Signale des methylsubstituierten Liganden **11**.

Die dargestellten Liganden **11** und **12**, welche als sechszählige Chelatliganden bezeichnet werden können, sind im Folgenden auf ihre Komplexierungsfähigkeit gegenüber verschiedenen Kationen untersucht worden. Die Umsetzungen wurden in siedendem Toluol durchgeführt, um die Löslichkeit der Salze zu erhöhen und die Reaktionszeit zu verkürzen. Die Reaktionen von **12** mit Metallsalzen führten nicht zur Komplexbildung, da sehr wahrscheinlich der sterische Anspruch der *Isopropyl*gruppen zu groß ist. Während die Reaktion von **11** mit den Metallsalzen NaI , KI , MgI_2 , CaI_2 und SrI_2 keine Reaktionen zeigte, wurde bei der Umsetzung von **11** mit BaI_2 nach kurzer Zeit die Bildung eines farblosen Feststoffes **13** beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der farblose Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und mit DCM extrahiert. Im Infrarotspektrum wird überraschenderweise eine OH-Bande bei 3283 cm^{-1} erhalten. Lange Zeit konnte nicht geklärt werden, woher die Protonen an den Sauerstoffatomen stammen. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Pentanwaschlösung wird ein Signal bei 3.0 ppm erhalten, welches der zyklischen Verbindung $(\text{OSi}_2\text{Me}_4)_2$ zugeordnet werden kann. Die Bildung Letzterer könnte auf die Anwesenheit von Wasser zurückzuführen sein, das durch das eingesetzte Bariumiodid eingeschleppt wurde. Verwendet man statt des eingesetzten BaI_2 (wasserfrei, 97%) BaI_2 (ultra dry, 99.995%) wird keine Reaktion beobachtet.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **13** wird ein Signal bei $\delta = 16.7$ ppm beobachtet. Im ^{29}Si - ^1H -HMQC-Spektrum wird ein Kreuzsignal für die diastereotopen Methylgruppen an den

Silaneinheiten erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagern sich die Signale der amingebundenen und sauerstoffgebundenen Protonen der CH_2 -Gruppen bei $\delta = 2.60\text{-}2.74$ ppm bzw. $\delta = 3.77\text{-}4.02$ ppm. Bei $\delta = 5.02$ ppm wird ein Triplett für eine OH-Gruppe erhalten. Da es nicht möglich war Kristalle von **13** zu erhalten, wurde in geringem Unterschuss elementares Iod zugesetzt, woraufhin die Lösung in DCM eine dunkelrote Farbe annahm. Nach Überschichten mit *n*-Pentan konnten rote Blöcke von **13a** isoliert werden (Schema 17).



Schema 17: Darstellung eines Bariumoctasilariatetherkomplexes **13a**. Zwei Iodid- und ein Triiodidanion sind aus Übersichtsgründen ausgeblendet worden.

Verbindung **13a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur liegt ein dinuklearer Bariumkomplex vor, in dem die Bariumionen über ein Triiodidanion verbrückt sind. Der insgesamt dreifach positiv geladene Metallkomplex wird elektronisch durch zwei Iodid- und ein Triiodidanionen abgesättigt. Die Bariumionen weisen eine Koordinationszahl von $\text{KZ} = 9$ auf.

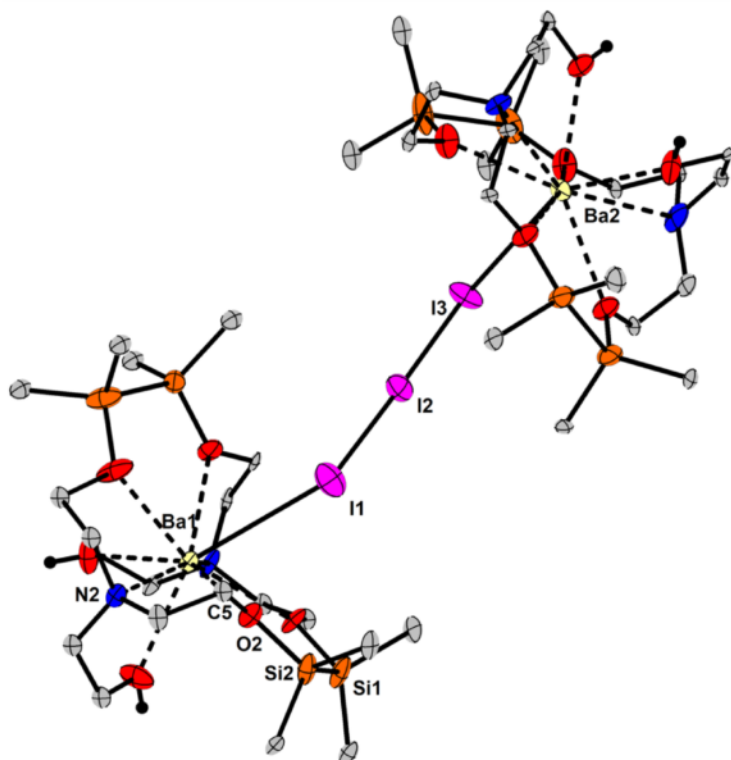


Abbildung 9: Molekülstruktur von **13a** im Kristall. Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zwei Iodid- und ein Triiodidanion sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet worden.

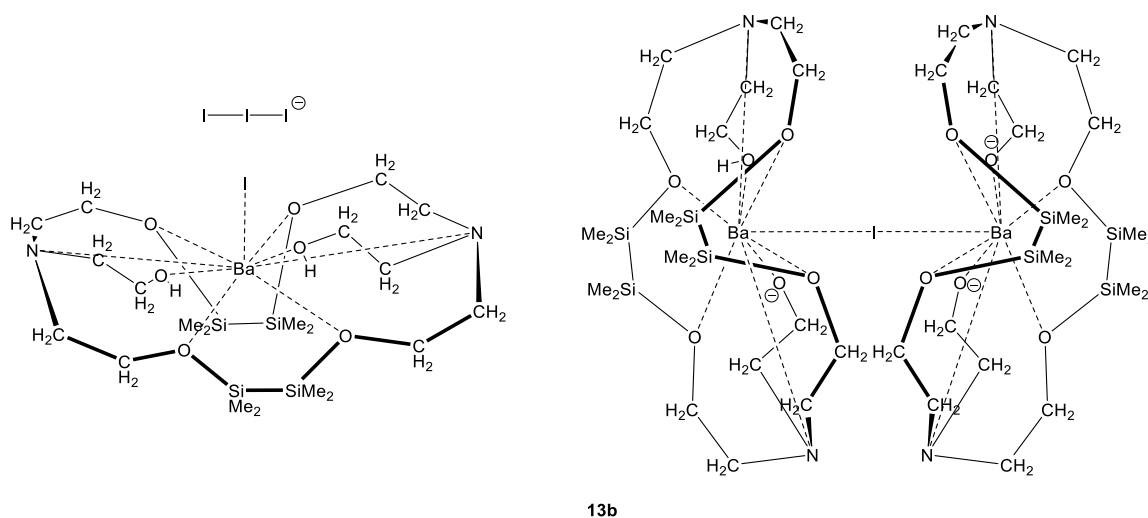
Der in *Abbildung 9* gezeigte Komplex ist das einzige Beispiel eines dinuklearen Komplexes, in dem Metallionen über ein Triiodidanion verbrückt werden. Bisher sind nur die Verbindung $\text{I}_3\text{Ge}-\text{I}_3-\text{GeI}_3$, welches eher als ein von zwei Molekülen Tetraiodogerman koordiniertes Iodidion zu beschreiben ist, wobei der I-I-I-Winkel 74.09° beträgt und ein polymerer Silberkomplex bekannt, dessen Anion aus einem $(\text{Ag}_5\text{I}_6)_n$ -Cluster besteht.^[85] Durch die Wechselwirkung mit den Bariumionen weicht der I1-I2-I3-Winkel leicht von den idealen 180° ab, wie es auch bei anderen Triiodidsalzen der Fall ist.^[86] Die Ba-O-Abstände zu den ringgebundenen Sauerstoffatomen variieren in der Struktur zwischen 2.732-2.784 Å. Die Methylsubstituenten an den Disilaneinheiten zeigen überwiegend eine ekliptische Anordnung. Die größte Abweichung von der ekliptischen Anordnung ist entlang der Si1-Si2-Bindung mit 17.40° zu verzeichnen. Der Si2-O2-C5-Winkel⁷ beträgt 123.17° und stimmt mit den analogen Winkeln in bekannten Disilakronenetherkomplexen von K. REUTER gut überein.^[34]

⁷ Die übrigen Si-O-C-Winkel werden aufgrund starker Fehlordnung der Ethyleneinheiten nicht diskutiert.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3499(1)	I1-I2-I3	177.846(2)
Si1-O1	1.6710(1)	Si2-O2-C5	123.170(4)
Ba1-O1	2.7315(1)		
Ba1-N2	2.9414(1)		
Ba1-I1	3.7845(2)		
I1-I2	2.8824(1)		
I2-I3	2.9119(1)		

Neben den isolierten Kristallen **13a** wurden bei der Reproduktion rote Nadeln (**13b**) erhalten, deren Molekülstruktur im Kristall bestimmt wurde.



Schema 18: Molekülstruktur von **13b** im Kristall. Der Ladungsausgleich erfolgt teilweise über deprotonierte Hydroxylgruppen.

Verbindung **13b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur besteht aus zwei unterschiedlichen Komplexkernen, von denen der erste Teil aus einem homonuklearen Bariumkomplex, der zweite Teil aus einem iodidverbrückten, dinuklearen Bariumkomplex besteht (Schema 18). Beide Komplexe sind in Abbildung 10 gezeigt. Wie bereits vermutet, ist es zur Abspaltung einer Disilaneinheit gekommen, sodass zwei Alkoholfunktionen im Liganden entstanden sind. Sowohl im homo- als auch im dinuklearen Komplex weisen beide Bariumionen eine Koordinationszahl von $KZ = 9$ auf. Der Ba1-I1-Abstand beträgt 3.548 Å und ist damit um ca. 8 pm länger als der Ba3-I2-Abstand im

dinuklearen Komplex. Die gemittelten Si-Si-Abstände betragen 2.346 Å und stimmen mit den Bindungslängen des Tetrasilakronenethers [Li(1,2,7,8-tetrasila[12]Krone-4)][PF₆] mit $d_{\text{Si-Si}} = 2.351 \text{ Å}$ gut überein.^[34] Der Si-O-C-Winkel in Letzterem ist mit 125.2° geringfügig stumpfer als die analogen Winkel Si1-O4-C6 (119.99°) und Si5-O7-C21 (121.75°) in Verbindung **13b**, was auf eine geringfügig stärkere Wechselwirkung dieses Fragments in **13b** mit dem Metallzentrum hindeutet. Generell sind die gemittelten Abstände der Bariumionen zu protonierten Sauerstoffatomen (z.B. Ba1-O1, Ba1-O5) deutlich länger als der Abstand der Metallatome zu anionischen Sauerstoffatomen (z. B. Ba3-O9), da Alkoholate im Allgemeinen stärkere σ -Donoren darstellen.⁸

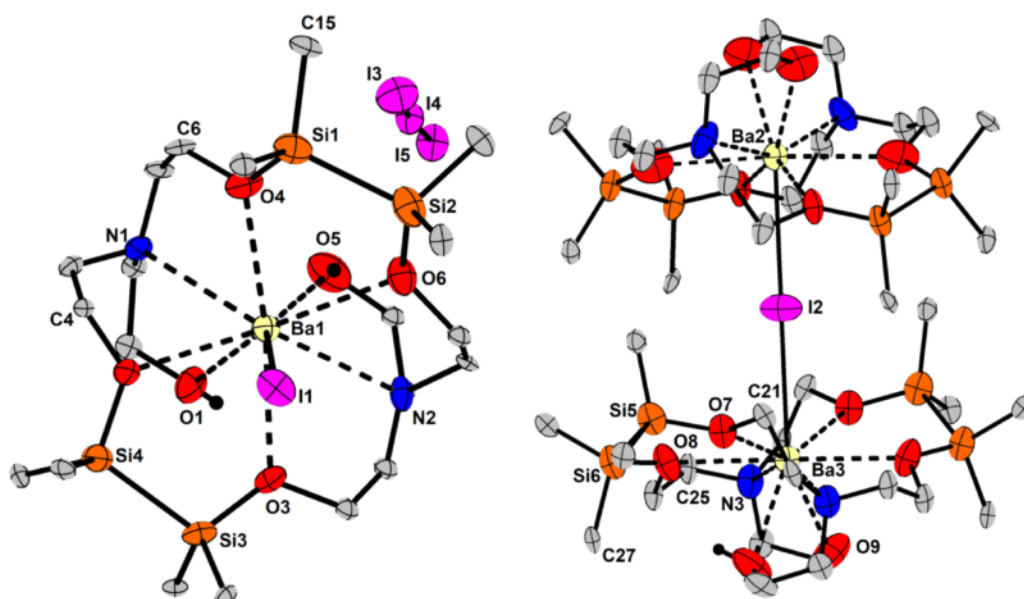


Abbildung 10: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **13b**. Gezeigt sind der mononukleare Komplex (links) und der iodidverbrückte, dinukleare Komplex (rechts). Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

⁸ Da in den Komplexen teilweise Alkohol und Alkoholatfunktionen vorliegen, werden die Sauerstoffatome mit den längsten Ba-O-Abständen als Hydroxylgruppen (-OH) betrachtet.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3510(1)	I3-I4-I5	176.203(2)
Si1-O4	1.6838(1)	Si1-O4-C6	119.988(4)
Si1-C15	1.8842(1)	Si5-O7-C21	121.749(5)
Ba1-O1	2.802(7)		
Ba1-O6	2.8441(1)		
Ba1-O3	2.733(7)		
Ba1-I1	3.5476(10)		
Ba1-N1	2.921(8)		
Ba3-I2	3.4708(2)		
Ba3-O7	2.7949(1)		
Ba3-O9	2.7249(1)		

In der Literatur sind bereits mehrere Lariatethermetallkomplexe, unter anderem mit koordinierten Silber- und Bleiionen bekannt, jedoch konnten in dieser Arbeit erstmals disilanbasierte Lariatether dargestellt werden.^[87] Hervorzuheben ist, dass die Reaktion von **11** mit BaI₂ einerseits zur Abspaltung einer Disilaneinheit führt, sodass zwei Hydroxylfunktionen gebildet werden, welche die Bariumionen zusätzlich stabilisieren. Andererseits werden beide Zyklen in **11** durch BaI₂ und unbekanntem Mengen an Wasser aufgebrochen und in den entstandenen Komplexen neu verknüpft, was die Templateigenschaften des Bariumions in diesen Komplexen unterstreicht.

3.2.6 Zusammenfassung des Kapitels

Ausgehend von einfachen symmetrischen und asymmetrischen Disilanen ist die Synthese siliziumreicher Verbindungen gezeigt worden. Die Nutzung der Bistrimethylsilylpnictide (Li(dme)E(SiMe₃)₂, E = P, As, Sb) zur Darstellung von Käfigverbindungen stellt einen einfachen und selektiven Weg der Synthese dar und umgeht den Einsatz unlöslicher Pnictide. Dadurch war es erstmals möglich, die Käfigverbindung Sb(Si₂Me₄)₃Sb (**5**) von HASSLER durch Einkristallstrukturanalyse und mit NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.^[12]

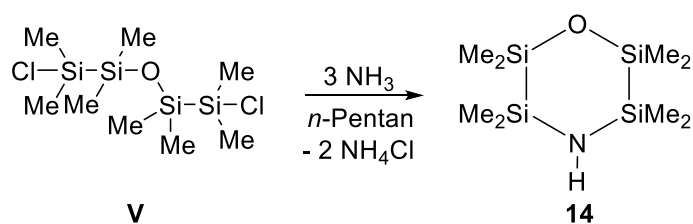
Der Aufbau größerer Ligandsysteme konnte durch die Funktionalisierung der Dichlorsilane $(\text{SiR}_2\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit Triethanolamin gezeigt werden. Während die Synthese eines Kryptanden mit Disilaneinheiten nicht möglich war, konnten neue disilanbasierte Lariatether mit Methyl- (**11**) und *Isopropyl*substituenten (**12**) dargestellt werden. Mit Bariumiodid ist ein geeignetes Salz gefunden worden, welches in der Lage ist die Bizyklen in **11** aufzubrechen und einzigartige Bariumlariatkomplexe zu generieren. Diese Verbindungen wurden in verschiedenen Kristallstrukturen sowohl als einkernige Komplexe als auch als iodid- bzw. triiodidverbrückte zweikernige Komplexe erhalten. Ein über ein I_3^- -Ion verbrückter Komplex ist bislang in der Literatur nicht beschrieben worden.

3.3 Darstellung und Untersuchung von donoratomverbrückten Disilanfragmenten $X(\text{Si}_2\text{R}_4\text{H})_2/\text{O}(\text{Si}_2\text{R}_4)_2\text{X}$ ($X = \text{NH}, \text{PH}; \text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit offenkettigem und zyklischem Aufbau

Eine der Hauptziele dieser Arbeit ist die Pnictogenfunktionalisierung des von K. REUTER dargestellten 1,5-dichloro-tetrasiläthers $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ (**V**). Wie bereits aus vorherigen Synthesen bekannt, können durch Reaktion dichlorierter Silane, Disilane oder Oligosilane mit Pnictogenquellen wie zum Beispiel Na_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) oder $\text{Li}(\text{dme})\text{EH}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), Käfigverbindungen aufgebaut werden.^[11,12,15,64] Während die von K. HASSLER beschriebenen Käfigverbindungen, unter anderem aufgrund fehlender Donoratome (z. B. O, S, N, P) in den Disilanbrücken, keine Kationen einlagern können, wurden die schwereren homologen Käfigverbindungen mit Siloxanbrücken von C. v. HÄNISCH etabliert. Diese weisen in den Brücken ein Sauerstoffatom auf, welches zur Koordination von Kationen befähigt sein sollte. Aufgrund negativer Hyperkonjugation und repulsiven Effekten zwischen den positiv polarisierten Siliziumatomen mit den einzulagernden Kationen, konnten keine Kationen in die Kryptanden eingelagert werden. Der einzig bekannte Kryptandkomplex mit vollständig siloxanbasierten Brücken zwischen den Brückenkopf-Atomen stellt die von C. v. HÄNISCH synthetisierte Verbindung $[\text{Li}@\text{P}_2\{\text{O}(\text{Si}i\text{P}_2)_2\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$ ($\text{R}_F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) dar.^[76]

3.3.1 Pnictogenfunktionalisierung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$

Wird in eine Lösung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ in *n*-Pentan Ammoniakgas eingeleitet, so wird nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Öl der Zusammensetzung $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**) erhalten, welches bei ca. $-23\text{ }^\circ\text{C}$ erstarrt.



Schema 19: Darstellung des zyklischen Silylamins **14**.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden für die Methylprotonen an den Disilaneinheiten zwei Resonanzen bei $\delta = 0.15\text{ ppm}$ und $\delta = 0.29\text{ ppm}$ in Form zweier Singulets beobachtet. Das Aminproton ergibt ein verbreitertes Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -0.11\text{ ppm}$. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist das stickstoffgebundene Si-Atom deutlich weiter ins Hochfeld verschoben ($\delta = -12.5\text{ ppm}$) als das sauerstoffgebundene Si-Atom ($\delta = 5.7\text{ ppm}$). Variation der Reaktionstemperatur führt zu keinem

anderen Produktspektrum, sodass kein primäres Silylamin $O(Si_2Me_4NH_2)_2$, sondern immer das Kondensationsprodukt **14** erhalten wird. Bei $-23\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert die Reinsubstanz in Form stark verwachsener Kristalle. Von diesen konnte eine vorläufige Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die das Vorliegen eines sechsgliedrigen Zyklus bestätigt. Aufgrund der geringen Kristallqualität wird jedoch auf eine weitere Diskussion verzichtet.

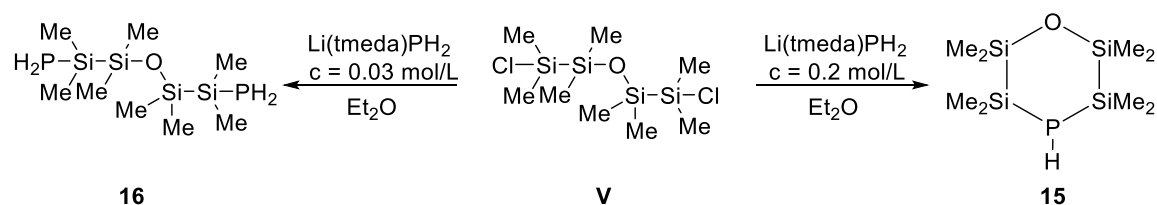
Zur Substitution der Cl-Gruppen in **V** durch Phosphanidreste wurde das PH_2 -Übertragungsreagenz $Li(tmeda)PH_2$ verwendet. Erste Reaktionen von **V** mit Letzterem zeigt zwei Produkte, die im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = -244.9\text{ ppm}$ (multiplett vom dublett, $O(Si_2Me_4)_2PH$ (**15**)) und $\delta = -242.6\text{ ppm}$ (septett vom triplett, $O(Si_2Me_4PH_2)_2$ (**16**)) aufweisen. Die $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstante von **15** beträgt dabei 179.1 Hz und ist nur geringfügig kleiner als die entsprechende Kopplungskonstante in **16** mit $^1J_{PH} = 181.9\text{ Hz}$.⁹ Das mehrmalige Durchführen der Reaktion zeigte eine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion in Bezug auf die Bildung der Produkte. Wird die Reaktion in hoher Konzentration ($c = 0.2\text{ mol/L}$)¹⁰ in Et_2O durchgeführt, so kann unter Abspaltung von PH_3 selektiv das zyklische Silylphosphan $O(Si_2Me_4)_2PH$ (**15**) erhalten werden, welches nach Umkondensieren als farbloses Öl vorliegt. Im 1H -NMR-Spektrum wird durch die Kopplung der Methylprotonen mit dem Phosphoratom ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{HP} = 6.1\text{ Hz}$ bei $\delta = 0.29\text{ ppm}$ erhalten. Die Methylgruppe am β -Si-Atom wird als Singulett bei $\delta = 0.26\text{ ppm}$ erhalten. Das Proton am Phosphoratom wird als breites Dublett bei $\delta = 0.92\text{ ppm}$ detektiert. Im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum spaltet das Signal des α -Si-Atoms durch Kopplung mit dem Phosphorkern bei $\delta = -27.7\text{ ppm}$ zum Dublett auf. Die Kopplungskonstante entspricht $^1J_{SiP} = 29.8\text{ Hz}$ und liegt im Bereich der Kopplungskonstanten der Verbindung $(SiMe_2PH_2)_2$ mit $^1J_{SiP} = 28.2\text{ Hz}$.^[66] Das Signal für das β -Si-Atom ist deutlich weiter zu tieferem Feld verschoben und zeigt ein Singulett bei $\delta = 5.7\text{ ppm}$. Im IR-Spektrum wird für die P-H-Streckschwingung eine Bande bei 2264 cm^{-1} beobachtet. Das APCI(-)-Massenspektrum liefert das Signal für das deprotonierte Molekülion bei $m/z = 279.0654$. In der Literatur konnte bereits eine Reihe symmetrischer, zyklischer Verbindungen des Typs $E(Si_2Me_4)_2E$ ($E = O, S, Se, Te$) von U. HERZOG und G. RHEINWALD durch Reaktion von $(SiMe_2Cl)_2$ mit H_2E/NEt_3 oder Li_2E dargestellt werden. Durch Spuren von Wasser während der Reaktion wurden außerdem die asymmetrischen Zyklen $O(Si_2Me_4)_2E$ ($E = S, Se, Te$) beobachtet.^[88] Zusätzlich sind die pnictogensubstituierten 6-gliedrigen Zyklen $(Si_2Me_4EH)_2$ ($E = N, P, As$) bereits in der Literatur beschrieben.^[14,89]

Die Durchführung der oben genannten Reaktion in hoher Verdünnung ($c = 0.03\text{ mol/L}$) führt dagegen nach Aufarbeitung selektiv zu der offenkettigen Verbindung $O(Si_2Me_4PH_2)_2$ (**16**), welche

⁹ Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird zudem für Verbindung **15** und **16** die $^3J_{PH}$ -Kopplung zu den Methylprotonen beobachtet, jedoch sind nicht alle Linien des Signals erkennbar.

¹⁰ Die Konzentration bezieht sich auf die eingesetzte Stoffmenge von $Li(tmeda)PH_2$ in Et_2O .

als pyrophores Öl erhalten werden kann. Längere Lagerung dieser Verbindung oder stärkeres Erhitzen zeigt eine langsame Umwandlung zu Verbindung **15** unter Abgabe von PH_3 .



Schema 20: Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von Li(tmeda)PH_2 mit **V**.

Verbindung **16** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ähnliches Signalmuster wie **15**. Neben dem Dublett für die Methylprotonen ($\delta = 0.25 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HP}} = 5.0 \text{ Hz}$) am α -Si-Atom wird das Signal für die Methylprotonen am β -Si-Atom bei $\delta = 0.23 \text{ ppm}$ beobachtet. Im Vergleich zu **15** ist das Signal der Protonen am Phosphoratom bei $\delta = 1.35 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{HP}} = 181.9 \text{ Hz}$) in Form eines Dubletts weiter ins Tieffeld verschoben. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Kohlenstoffatom am α -Si-Atom eine Aufspaltung zum Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 9.6 \text{ Hz}$, während das Kohlenstoffatom am β -Si-Atom keine Kopplung aufweist und ein Singulett beobachtet wird. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Dubletts bei $\delta = -25.2 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{SiP}} = 28.0 \text{ Hz}$) und $\delta = 5.6 \text{ ppm}$ ($^2J_{\text{SiP}} = 11.0 \text{ Hz}$) erhalten. Das APCI(+)-Massenspektrum zeigt das Molekülion nach Abspaltung einer PH_2 -Gruppe bei $m/z = 281.0794$.

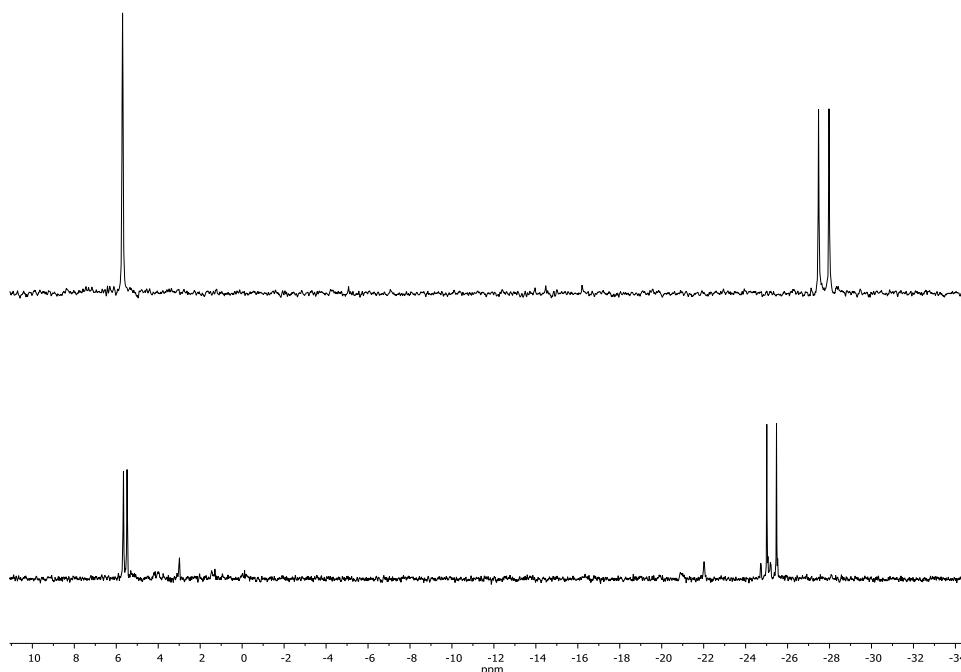


Abbildung 11: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des zyklischen Silylphosphans **15** (oben) und offenkettigen Silylphosphans **16** (unten) in C_6D_6 .

Da die oben genannte Reaktion von **V** mit Li(tmeda)PH_2 nicht zu der ursprünglich angestrebten Käfigverbindung mit $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4$ -Brücke geführt hat, wurde **V** mit den

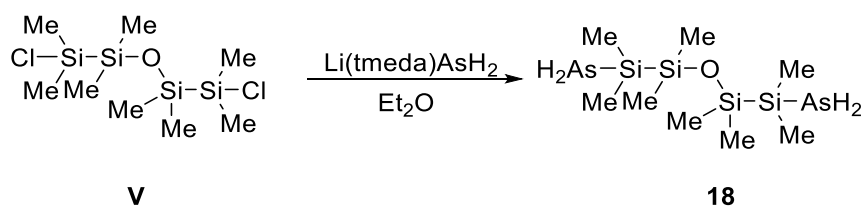
Lithiumbistrimethylsilylpnictiden zur Reaktion gebracht, da sich diese Methode bereits bewährt hat (siehe Kapitel 3.2.2). Wird Verbindung **V** zu einer Lösung von $\text{Li(dme)P(SiMe}_3)_2$ in 40 mL *n*-Heptan getropft, so entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Abfiltrieren und vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels kann $\text{O(Si}_2\text{Me}_4\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (**17**) in Form eines pyrophoren Öls erhalten werden. Verbindung **17** neigt bei Zuführen von Wärme oder Anlegen von Unterdruck zur Abspaltung von $\text{P(SiMe}_3)_3$, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert werden kann.^[3]

Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** werden zwei Dublettsignale bei $\delta = 0.36$ ppm und $\delta = 0.48$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz bzw. $^3J_{\text{HP}} = 4.1$ Hz erhalten. Das Signal der Methylgruppen am β -Si-Atom wird bei $\delta = 0.43$ ppm als Singulett beobachtet. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen die Signale der Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.1$ ppm, $\delta = 3.4$ ppm und $\delta = 4.7$ ppm eine Dublettstruktur durch Kopplung mit dem Phosphorkern auf. Die Kopplungskonstanten reichen von $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz bis zu $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz und stimmen mit den Kopplungskonstanten bekannter Silylphosphane gut überein.^[66] Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für die drei chemisch, sowie magnetisch unterschiedlichen Siliziumkerne drei Signale beobachtet, welche als Dubletts vorliegen. Dabei zeigen die beiden α -Si-Atome Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{SiP}} = 54.9$ Hz für das Siliziumatom im SiMe_2P -Fragment und eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiP}} = 29.8$ Hz für das $\text{P(SiMe}_3)_2$ -Fragment. Die Kopplung des sauerstoffgebundenen Siliziumatoms zum Phosphorkern beträgt $^2J_{\text{SiP}} = 31.0$ Hz und ist damit geringfügig größer als die $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplung des Bis(trimethylsilyl)phosphanrestes zu selbigem Atom. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -259.5$ ppm erhalten. Das EI-Massenspektrum zeigt das Molekülion nach Abspaltung eines $\text{P(SiMe}_3)_2$ -Fragments bei $m/z = 425.1585$.

Wie die Umsetzungen von **V** mit Na_3P , Li(tmeda)PH_2 und $\text{Li(dme)P(SiMe}_3)_2$ zeigt, scheint die Synthese eines Kryptanden mit Tetrasilaetherfragment ($-\text{Si}_2\text{Me}_4\text{-O-Si}_2\text{Me}_4-$) auf diesem Weg nicht möglich zu sein. Während bei den Reaktionen mit $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ und $\text{O(SiMe}_2\text{Cl})_2$ stets die Käfigstrukturen erhalten werden können, entsteht bei der Reaktion von **V** letzten Endes immer ein offenkettiges Produkt oder ein 6-gliedriger Heterozyklus. Der Ringschluss erfolgt dabei intramolekular über Abspaltung von PH_3 oder $\text{P(SiMe}_3)_3$. Es scheint deshalb auch nicht verwunderlich, dass in der Literatur keine kristallinen Kryptanden mit drei längeren, äquivalenten Silylketten als Si-O-Si vorkommen, da ab einer Kettenlänge von vier Atomen die Bildung einer zyklischen Verbindung (Fünfring) präferiert wird. Die Tatsache, dass es bei den Reaktionen mit $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ und $\text{O(SiMe}_2\text{Cl})_2$ zu keiner Bildung eines Zyklus kam, ist auf die Instabilität des entstehenden drei- bzw. viergliedrigen Zyklus zurückzuführen.

Während die Reaktion von **V** mit NH_3 keine Abhängigkeit von Temperatur oder Konzentration in Bezug auf das Produktspektrum zeigte, konnte bei der Reaktion von **V** mit Li(tmeda)PH_2 über die

Konzentration der Reaktionslösung entweder die zyklische Verbindung **15** oder die azyklische Verbindung **16** erhalten werden. Wird **V** mit Li(tmeda)AsH₂ in Et₂O zur Reaktion gebracht, so kann die azyklische Verbindung O(Si₂Me₄AsH₂)₂ (**18**) als gelbes, pyrophores Öl erhalten werden.



Schema 21: Darstellung des Silylarsans **18**.

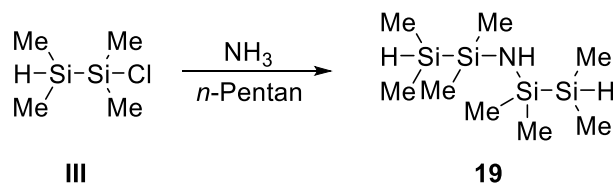
Dabei ist keine Abhängigkeit von der Konzentration in Bezug auf die intramolekulare Kondensation zu beobachten. Die Zufuhr von Wärme führt, wie im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet wird, zur Ausbildung zwei neuer Signale, die einer zyklischen Verbindung des Typs O(Si₂Me₄)₂AsH entsprechen könnten. Verbindung **18** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen für die Methylprotonen am α-Si-Atom bei δ = 0.33 ppm und β-Si-Atom bei δ = 0.24 ppm ein weiteres Signal für die Protonen der AsH₂-Gruppe bei δ = 0.84 ppm. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das Signal für das α-Si-Atom (δ = -25.0 ppm) verglichen mit dem Signal von Verbindung **16** keinen Unterschied in der chemischen Verschiebung. Das sauerstoffgebundene Siliziumatom weist ein Singulett bei δ = 6.3 ppm auf. Im Infrarotspektrum von **18** kann die As-H-Streckschwingung bei 2080 cm⁻¹ beobachtet werden. Während viele Silylphosphane mit Disilaneinheiten bekannt sind, gibt es neben Verbindung **3** kein weiteres primäres Arsan mit verknüpfter Disilaneinheit. Strukturell am nächsten verwandt ist das Diarsanyldisiloxan O(SiPr₂AsH₂)₂, welches zusammen mit der zyklischen Verbindung O(SiPr₂AsH₂)₂ von C. CLOBES erhalten werden konnte.^[58]

3.3.2 Synthese pnictogenverbrückter Tetrasilane

Die bisher dargestellte 6-gliedrige Zyklen O(Si₂Me₄)₂NH (**14**) und O(Si₂Me₄)₂PH (**15**) stellen aufgrund ihrer chemischen und thermischen Stabilität verglichen mit den offenkettigen Verbindungen **16** und **18** wertvolle Edukte für eine weitere Funktionalisierung dar, die in Kapitel 3.4 und Kapitel 3.6 vorgestellt werden. In letzteren Verbindungen wurden Tetrasilaliganden vorgestellt, welche am endständigen Siliziumatom mit Gruppe 15 Elementen funktionalisiert wurden. Soll stattdessen ein zentrales Pnictogenatom mit zwei Disilylresten dargestellt werden, so muss als Startmaterial ein asymmetrisch substituiertes Monochlordisilan eingesetzt werden. Wie bereits in Kapitel 3.2.4 vorgestellt, konnten einige asymmetrische Disilane erhalten werden. Die weitere Umsetzung dieser mit *n*BuLi und anschließende Zugabe der entsprechenden Chlorsilane oder einfache Temperaturerhöhung führen zu pnictogenverbrückten Tetrasilanen der allgemeinen

Strukturformel $\text{HE}(\text{Si}_2\text{R}_4\text{H})_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$; $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$). Diese Verbindungen weisen neben ihres aziden Protons am Pnictogenatom auch eine potenziell funktionalisierbare, endständige Si-H-Funktion auf.

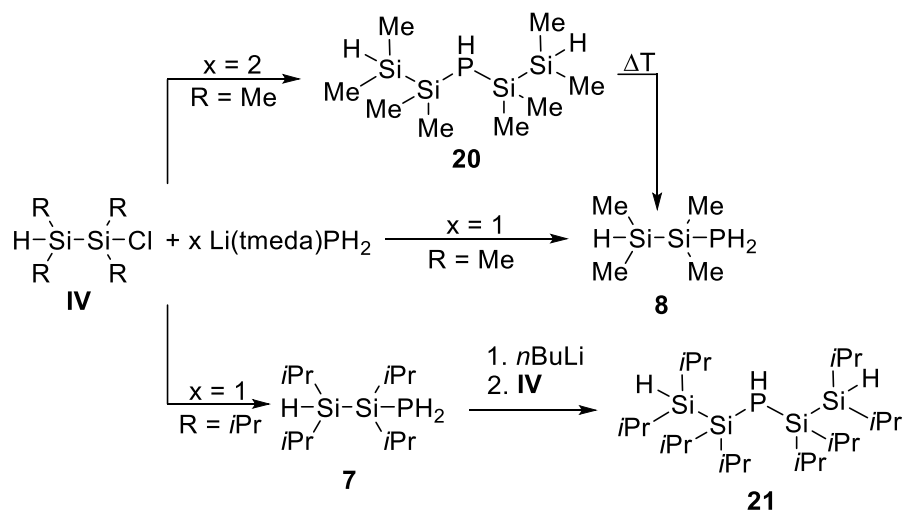
Das Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von **III** in *n*-Pentan führt direkt zu $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**), ein sekundäres Silylamin, welches strukturell dem Hexamethyldisilazan $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ähnelt.



Schema 22: Synthese des sekundären Tetrasilylamins **19**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** wird für die Methylprotonen am α -Si-Atom ein Singulett bei $\delta = 0.24$ ppm und ein Dublett für die Protonen der Methylgruppe am β -Si-Atom bei $\delta = 0.15$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz erhalten. Das hydridische Wasserstoffatom spaltet bei $\delta = 3.93$ ppm zu einem Septett auf ($^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz). Das protonengekoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett für das β -Si-Atom bei $\delta = -38.9$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{SiH}} = 170.6$ Hz. Im IR-Spektrum wird die N-H-Streckschwingung bei 3368 cm^{-1} beobachtet. Diese ist im Vergleich mit der N-H-Streckschwingung primärer Silylamine verringert. Die Si-H-Streckschwingung liegt bei 2087 cm^{-1} und ist mit den von E. POPOWSKI dargestellten Silylaminen vergleichbar.^[90] Im APCI(+)-Massenspektrum wird das protonierte Molekülion bei $m/z = 250.1297$ erhalten. Die Synthese des Tetrasilylamins mit *Isopropyl*gruppen $\text{HN}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ war nicht möglich, da der sterische Anspruch um das Stickstoffatom womöglich zu groß ist.

Die Umsetzung von $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ mit einem Äquivalent $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ führt zum Silylphosphan $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{PH}_2$ (**8**). Die Verdopplung des Anteils an $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ führt unter PH_3 -Abspaltung selektiv zum sekundären Silylphosphan $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**20**). Beim Versuch, **20** zu destillieren, kommt es unter Zersetzung und Spaltung der Si-P-Bindung selektiv zur Bildung von Verbindung **8** in schlechten Ausbeuten ($<10\%$), das in einer Kühlfalle aufgefangen werden kann. Die restlichen Zersetzungsprodukte bleiben als brauner Rückstand im Reaktionskolben zurück. Eine selektive Synthese der *Isopropyl*verbindung $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ ist in analoger Weise nicht möglich. Jedoch kann Verbindung **7** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi in DME metalliert und anschließend mit $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}$ zur Reaktion gebracht werden. Nach Aufarbeitung wird $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) in Form eines farblosen Öls bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar) erhalten.



Schema 23: Übersicht zur Darstellung PH-verbrückter Tetrasilaphosphane (**20**, **21**) mit unterschiedlichem sterischen Anspruch.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **20** zeigt ein Dublett für die Methylgruppe am β-Si-Atom mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 4.4 Hz. Das Dublett der PH-Gruppe wird bei δ = -1.18 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ¹J_{HP} = 168.2 Hz erhalten. Diese ist, im Verhältnis zu den Kopplungskonstanten von Verbindung **8** (¹J_{PH} = 182.3 Hz) und Verbindung **7** (¹J_{PH} = 184.1 Hz), relativ klein. Allgemein führt eine niedrigere Elektronendichte am Phosphoratom zu einer Erhöhung der ¹J_{PH}-Kopplungskonstanten. Beispielsweise beträgt die Kopplungskonstante im PH₄⁺-Ion ¹J_{PH} = 547 Hz, die ¹J_{PH}-Kopplungskonstante in der elektronenreicheren Verbindung PH₃ nur noch 189 Hz. Die Abnahme der Kopplungskonstante in Verbindung **20** im Vergleich zu **8** spricht also für eine Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom, welche durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein elektropositiveres Siliziumatom hervorgerufen wird.^[72] Die Methylprotonen am α-Si-Atom ergeben ein breites Singulett bei δ = 0.59 ppm, während das hydridische Wasserstoffatom durch Kopplung mit den Methylgruppen zum Septett bei δ = 4.19 ppm aufgespalten wird. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum werden für **20** zwei Signale bei δ = -36.4 ppm mit einer ²J_{SiP}-Kopplungskonstante von 4.8 Hz und δ = -18.6 ppm (¹J_{SiP} = 33.6 Hz) erhalten. Dabei zeigt letztere Verschiebung deutlich, dass die Elektronendichte am Phosphoratom in **20** deutlich größer ist, als es in Verbindung **8** der Fall ist. Im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum von **20** wird ein Dublett bei δ = -288.6 ppm erhalten. Die Streckschwingungen im IR-Spektrum bei 2250 cm⁻¹ und bei 2068 cm⁻¹ sind der PH- bzw. SiH-Gruppe zuzuordnen. Mit EI-Massenspektrometrie können Signale für das deprotonierte Molekülion bei m/z = 265.0838, ein Signal nach Abspaltung einer SiMe₂H-Einheit bei m/z = 221.08 und ein Signal nach Abspaltung einer SiMe₃H-Einheit bei m/z = 191.03 erhalten werden.

Im Vergleich zu Verbindung **20** zeigt das Silylphosphan **21** ein komplexeres ¹H-NMR-Spektrum. Durch zwei Paare diastereotoper CH₃-Gruppen werden drei Dubletts mit ³J_{HH}-Kopplungskonstanten von 7.3-7.5 Hz im Bereich von δ = 1.23-1.27 ppm erhalten. Da es zur

Überlagerung von zwei Dubletts kommt, sind nur drei der vier Dubletts sichtbar. Das Signal für das hydridische Wasserstoffatom wird als Multipllett bei 3.90 ppm beobachtet. Das Proton am Phosphoratom wird als breites Dublett bei $\delta = 0.96$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PH}} = 211.0$ Hz detektiert.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sechs Produktsignale, die alle Kopplungen zum zentralen Phosphorkern aufweisen. Für die CH-Gruppen werden Signale bei $\delta = 12.6$ ppm ($^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz) der *Isopropyl*gruppe am β -Si-Atom und bei $\delta = 15.8$ ppm ($^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz) der *Isopropyl*gruppe am α -Si-Atom erhalten. Die Kopplungskonstanten der Methylprotonen am α -Si-Atom zum Phosphoratom sind mit 3.2 Hz geringfügig größer als die $^4J_{\text{CP}}$ -Kopplung der Methylprotonen der *Isopropyl*gruppe am β -Si-Atom mit 1.2 Hz.

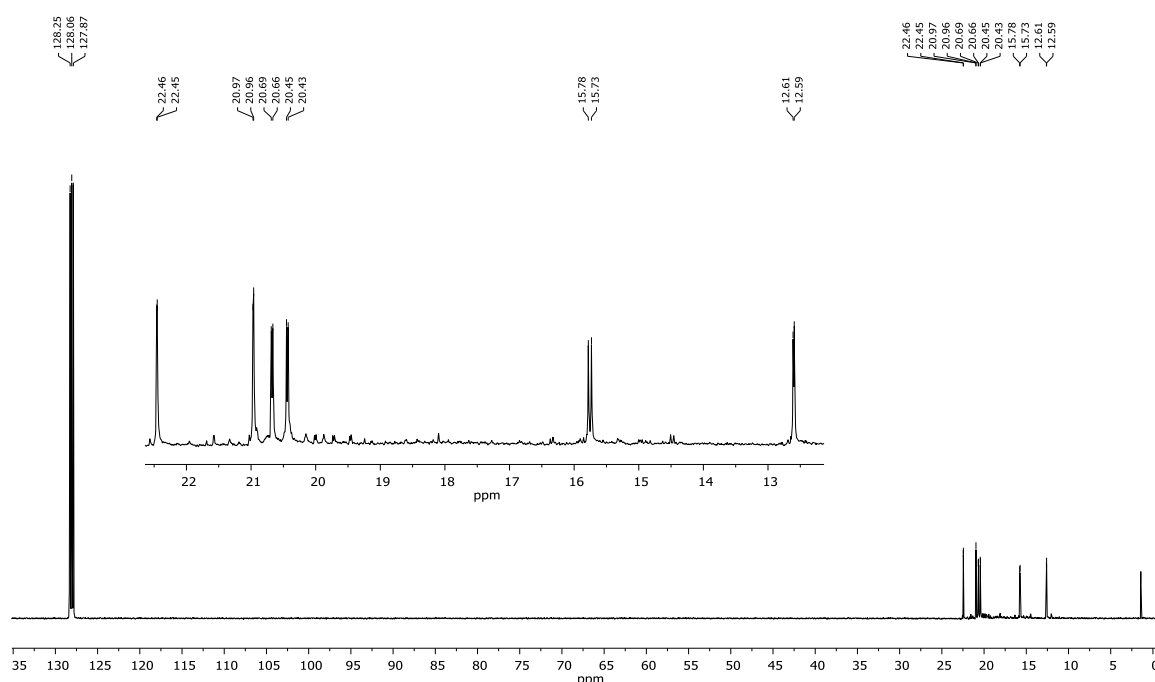


Abbildung 12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21** in C_6D_6 .

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von Verbindung **21** deutlich weiter zu tieferem Feld verschoben. Das Signal für das α -Si-Atom wird als Dublett bei $\delta = 4.7$ ppm mit einer $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten von 64.1 Hz und das Signal für das β -Si-Atom bei $\delta = -12.4$ ppm mit einer $^2J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten von 16.3 Hz gefunden. Die starke Zunahme der $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante hängt einerseits vom Winkel der koppelnden Partner ab, andererseits aber auch von der elektronischen Situation am Phosphoratom. Durch den elektronenziehenden Effekt der *Isopropyl*gruppen werden sowohl die $^1J_{\text{SiP}}$ - als auch die $^2J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante stark erhöht. Die PH-Streckschwingung bei 2295 cm^{-1} ist geringfügig größer als in **20**, während die Si-H-Streckschwingung im ähnlichen Bereich um 2071 cm^{-1} liegt. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (EI) können neben dem Molekülionenpeak bei $m/z = 490.34$ auch mehrere

Fragmentierungsprodukte bei $m/z = 447.28$ nach Abspaltung einer *Isopropyl*gruppe, oder ein Fragment bei $m/z = 375.25$ nach Abspaltung einer $\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H}$ -Gruppe identifiziert werden.

3.3.3 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass bei einfachen dichlorierten Disilanen oder Siloxanen die Bildung eines Käfigmoleküls bevorzugt wird und dass die Tendenz zur Käfigbildung ab dem vierten Glied in einer Kette abnimmt. Die Folge ist eine Zunahme der Bildung einfacher Ringsysteme. Die bei der Umsetzung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ mit NH_3 , respektive $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ entstandenen Zyklen **14** und **15** eignen sich aufgrund ihrer Stabilität für weiterführende Synthesen, welche in den folgenden Kapiteln näher erörtert werden. Die offenkettigen Systeme $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{PH}_2)_2$ (**16**), $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (**17**) und $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH}_2)_2$ (**18**) sind aufgrund ihrer thermischen Labilität und ihrer starken Kondensationsneigung für weitere Synthesen ungeeignet.

Bei der Reaktion asymmetrisch substituierter Disilane mit Pnictogenquellen konnte neben den methylsubstituierten pnictogenverbrückten Tetrasilanen $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) und $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**20**) auch ein *isopropyl*substituiertes sekundäres Silylphosphan $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) erhalten werden. Versuche **20** mit $n\text{BuLi}$ zu metallieren, schlugen aufgrund der Spaltung der Si-P-Bindung fehl. Die Umsetzung von Verbindung **19** mit starken Basen wird in Kapitel 3.5 näher erörtert.

3.4 Metallierung des zyklischen Silylphosphans $O(Si_2Me_4)_2PH$ mit Alkalimetallbasen und Organotriethylverbindungen

3.4.1 Synthese zyklischer Alkalimetalltetrasilaphosphanide

Ziel der Metallierung des zyklischen Silylphosphans $O(Si_2Me_4)_2PH$ (**15**) ist es, Einblick in die Molekülstruktur der Metallate zu erhalten und zu untersuchen, in wie weit das im Zyklus gebundene Siloxansauerstoffatom imstande ist sich an der Koordination an das Metallion zu beteiligen. Weiterhin sind die Auswirkungen auf die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von besonderem Interesse, da dies Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse ermöglicht. Der Zugang zu lithiierten Silylphosphanen erfolgt meist durch Umsetzung einer PH-haltigen Verbindung mit $nBuLi$ in etherischen Lösungsmitteln bei verminderten Temperaturen.^[3]

Wird in eine Suspension von Li_2PH ein Unterschuss von $O(Si_2Me_4Cl)_2$ gegeben, so wird nach Aufarbeitung ein leicht gelblicher Feststoff von $[Li(dme)P(Si_2Me_4)_2O]_2$ (**22**) erhalten. Um die Ausbeuten zu erhöhen wurde eine Direktsynthese ausgehend von **15** mit $nBuLi$ in DME durchgeführt, was eine Steigerung der Ausbeute auf bis ca. 50% bewirkte.¹¹ Lösen von **22** in Toluol führt nach mehreren Tagen zur Bildung farbloser Blöcke. Die Synthese der schwereren Natrium- $[Na(dme)P(Si_2Me_4)_2O]_2$ (**23**) bzw. Kaliumverbindung $[K(dme)P(Si_2Me_4)_2O]_2$ (**24**) erfolgt durch Umsetzung von **15** mit Natriumhydrid bzw. Kaliumhydrid in DME. Da keine Kristallisation von Verbindung **23** gelang, wurde eine geringe Menge TMEDA zu einer Suspension von **23** in Toluol hinzugegeben. Nach kurzer Zeit können Kristalle in Form farbloser Blöcke von $[Na(tmEDA)P(Si_2Me_4)_2O]_2$ (**23a**)¹² erhalten werden.

¹¹ Die Ausbeute wurde über zwei Stufen berechnet. Während die Ausbeute von $O(Si_2Me_4)_2PH$ nach Umsetzung von $Li(tmEDA)PH_2$ mit $O(Si_2Me_4Cl)_2$ lediglich 51% beträgt, verläuft die anschließende Metallierung mit ca. 97% Ausbeute. Die Umsetzung von Li_2PH mit $O(Si_2Me_4Cl)_2$ liefert nur eine Ausbeute von 25% des Lithiumphosphanids.

¹² Die Bezeichnung „a“ nach der Verbindungsbezeichnung **23** bezieht sich auf das TMEDA-Addukt dieser Verbindung.

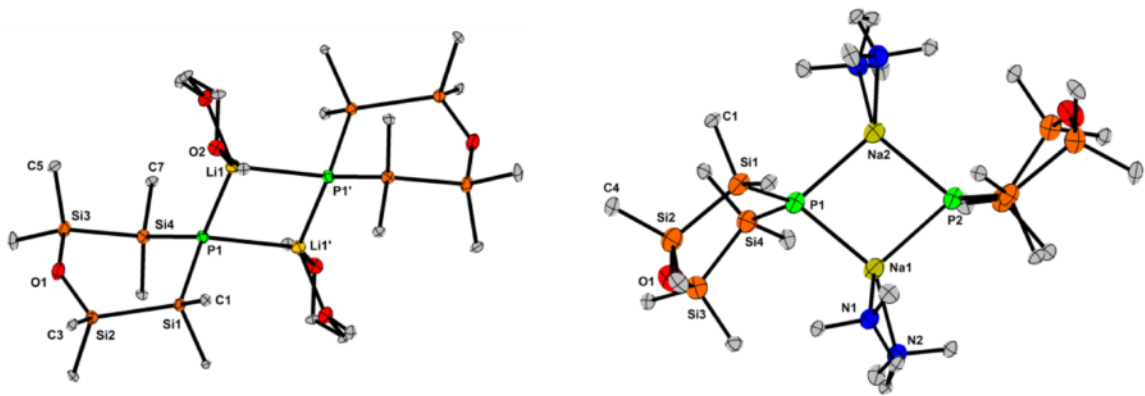


Abbildung 13: Molekülstrukturen von Verbindung **22** (links) und Verbindung **23a** (rechts) im Kristall. Beide Verbindungen liegen im Kristall als Dimere vor. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **22** entspricht 50%, die in **23a** entspricht 30%.

Verbindung **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Verbindung **22** besteht aus einem 6-gliedrigen Zyklus, welcher am Phosphoratom lithiiert ist. Die Koordinationssphäre des Lithiumions wird dabei von einem DME-Liganden und einem weiteren Phosphoratom eines Zyklus abgesättigt, sodass sich eine dimere Struktur mit planarem Li_2P_2 -Zyklus bildet. Der OSi_4P -Heterozyklus weist dabei eine verzerrte Wannenkonformation auf, in welcher die Disilaneinheiten verdreht zueinander angeordnet sind. Die Methylsubstituenten ordnen sich entlang der Si1-Si2-Bindung nahezu ekliptisch (Diederwinkel: 4.44°) und entlang der Si3-Si4-Bindung (Diederwinkel: 51.33°) gestaffelt an. Daraus resultieren unterschiedlich lange Si-Si-Bindungslängen von 2.369 \AA (Si1-Si2) und von 2.339 \AA (Si3-Si4). Der Si-P-Abstand in **22** variiert zwischen 2.205 - 2.213 \AA und ist geringfügig kürzer als der entsprechende Abstand in der zyklischen Verbindung $[(i\text{Pr}_2\text{Si})_3\text{PLi}(\text{dme})]_2$, was auf die Abstoßung der *Isopropyl*gruppen zurückzuführen ist.^[68] Der Si-P-Abstand in $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2.205 \AA) dagegen stimmt mit dem in Verbindung **22** gut überein.^[7] Der Si2-O1-Si3-Winkel beträgt 136.86° und ist spitzer als der Winkel in der zyklischen Verbindung $(\text{OSi}_2\text{Me}_4)_2$ mit 143.2° .^[91]

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **22** und **23a**.

Bindungslängen [\AA]/-winkel [$^\circ$]	Verb. 22 (M = Li)	Verb. 23a (M = Na)
Si1-Si2	2.3689(1)	2.3677(2)
Si3-Si4	2.3390(1)	2.3399(2)
Si1-C1	1.8923(1)	1.8925(1)
Si-P	2.2046(1)-2.2133(1)	2.2102(1)
Si-O	1.6501(1)-1.6511(1)	1.67201
P1-M1	2.5380(1)	2.8688(1)
Si2-O1-Si3	136.858(3)	141.898(4)
Si1-P1-Si4	99.075(2)	100.208(3)
M1-P1-M2(M2')	81.639(2)	82.221

Verbindung **23a** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Verglichen mit Verbindung **22** weist Verbindung **23a** keine größeren strukturellen Unterschiede auf. Der 6-gliedrige Zyklus ist erneut stark verzerrt und besitzt zwei unterschiedlich lange Si-Si-Bindungen. Entlang der kürzeren Disilanbindung (2.340 \AA) sind die Methylsubstituenten gestaffelt (Diederwinkel: 52.72°) und entlang der längeren Si-Si-Bindung weitestgehend ekliptisch (Diederwinkel: 19.11°) angeordnet. Neben Verbindung **23a** sind nur wenige weitere metallierte Bissilylphosphane mit Methylsubstituenten am Siliziumatom und Natriumgegenion bekannt, unter anderem das AlH_2 -verbrückte Natriumdiphosphid von C. v. HÄNISCH und die von K. HASSLER beschriebene Verbindung $[\text{Na}(\text{dme})_2\text{P}_3(\text{SiMe}_2)_5]$. In beiden Strukturen werden jedoch, aufgrund einer höheren Koordinationszahl am Natriumion, deutlich längere Na-P Abstände gefunden.^[13,92]

In Folge der Metallierung wird das Signal des Phosphoratoms im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\delta = -244.9$ ppm in **15** zu höherem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung der Produkte variiert dabei nur gering zwischen den einzelnen Metallaten $[\text{M}(\text{Lig})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (M = Li, Na, K; Lig = DME, TMEDA). Am weitesten tieffeldverschoben ist Verbindung **23** mit $\delta = -294.7$ ppm. Verbindung **22** dagegen zeigt mit $\delta = -304.3$ ppm die größte Verschiebung zu höherem Feld. Da im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die α -Si-Atome in **22** und **22a** eine Aufspaltung zum Dublett zeigen, liegen beide Verbindungen in Lösung nicht als trizyklische Verbindungen vor, da sonst eine Aufspaltung der α -Si-Atome zum pseudo-Triplett erfolgen würde. Es ist anzunehmen, dass Verbindungen **22** und **22a** in Form monomerer Einheiten des Typs $[\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PLi}(\text{dme})]$ vorliegen. Für die entsprechende Natrium- und Kaliumverbindung ist selbiges anzunehmen. Im Vergleich mit dem zyklischen Silylphosphan **15** wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal für das Kohlenstoffatom am α -Si-Atom um 5-6 ppm ins Tieffeld verschoben. Die $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten reichen von 12.1 Hz in **22a** bis zu 14.7 Hz in **23** und stimmen gut mit der Kopplungskonstanten der Käfigverbindung $\text{Li}(\text{thf})_3\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PLi}(\text{thf})_2$ mit 14.0 Hz überein.

Tabelle 7: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **15**, **22-24**.

Verbindung	δ /ppm $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (α -CH ₃)	$^2J_{\text{CP}}/$ Hz	δ /ppm $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (α -Si)	δ /ppm $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (β -Si)	δ /ppm ^{31}P	$^1J_{\text{SiP}}/$ Hz	$^2J_{\text{SiP}}/$ Hz
O(Si ₂ Me ₄) ₂ PH (15)	-0.1	-	-27.7 (d)	5.7 (s)	-244.9	29.8	-
[Li(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (22)	5.2	-	-25.5 (d)	4.6 (s)	-304.3	51.1	-
[Li(tmeda)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (22a)	5.6	12.1	-25.9 (d)	4.7 (d)	-304.1	45.5	2.2
[Na(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (23)	6.2	14.7	-25.5 (d)	4.4 (s)	-301.5	58.9	-
[Na(tmeda)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (23a)	6.3	13.3	-25.8 (d)	4.6 (s)	-303.4	53.0	-
[K(dme)P(Si ₂ Me ₄) ₂ O] ₂ (24)	6.5	14.5	-26.9 (d)	4.7 (s)	-294.7	59.4	-

Die Signale in den $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für das α -Si-Atom nur eine geringe Verschiebung zu tieferem Feld (Tabelle 7). Dagegen erfolgt eine Erhöhung der $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante von 29.8 Hz in Verbindung **15** auf bis zu 59.4 Hz in Verbindung **24**. Der Einfluss des Donorliganden scheint gering zu sein und führt bei stärkeren Donorliganden (TMEDA) zu einer Verringerung der $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten. Der geringe Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen metallierter- und unmetallierter Spezies ist in der Literatur bereits bekannt. Beispielsweise führt die Metallierung von [O(SiPr₂)₂PH]₂ ($\delta_{\text{Si}} = 17.5$ ppm, $^1J_{\text{SiP}} = 40$ Hz) mit *n*BuLi zu einem geringen Tieffeldshift im $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu $\delta = 20.4$ ppm mit einer erhöhten Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiP}} = 73.0$ Hz. Selbige Beobachtungen sind von der Gruppe um M. FLOCK für die Metallierung von [HypPH-SiMe₂]₂ gemacht worden.^[76,93,94] Die Erhöhung der $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten führt zu einer Stärkung der Si-P-Bindung, welches unter anderem zu einer Erhöhung des Rückbindungsanteils der freien Elektronenpaare am Phosphoratom in das $\sigma^*(\text{Si-C})$ -Orbital führt. In der Regel stellen die dargestellten Alkalimetallphosphanide unter Inertgas stabile Verbindungen dar. Ein Kristallansatz von Verbindung **22a** führte jedoch bei -30 °C zur Zersetzung. Die Einkristallstrukturmessung ergab die bereits bekannte, von K. HASSLER dargestellte Käfigverbindung P(Si₂Me₄)₃P.^[11] Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal von Verbindung **22a** bei $\delta = -304.4$ ppm, das zyklische Silylphosphan **15** bei $\delta = -246.1$ ppm, ein unbekanntes Signal bei $\delta = -264.8$ ppm und das Signal der Käfigverbindung

$\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ bei $\delta = -252.4$ ppm, gefunden. Das letzte Signal bei -225.2 ppm könnte für die bereits publizierte Siloxanverbindung $\text{P}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2)_3\text{P}$ sprechen.^[16] Als Ursache käme eine Verunreinigung von **22a** durch überschüssiges $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ in Betracht, welches zur Spaltung der Si-O-Bindung und zur Kristallisation von $\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{P}$ führte. Weiterhin müssen Protonen, z. B. durch Verunreinigungen von Wasser, zur Bildung von **15** beigetragen haben.

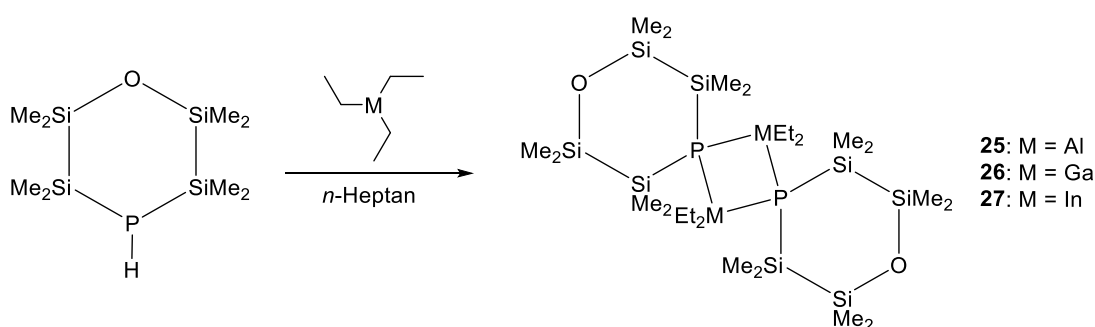
3.4.2 Versuch der Synthese neuartiger Silylarsanide

In Kapitel 3.3.1 wurde bereits auf die Synthese der Diarsanylverbindung $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH}_2)_2$ (**18**) eingegangen. Dabei konnte keine Konzentrationsabhängigkeit bei der Bildung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH}_2)_2$ bzw. einer potenziellen zyklischen Verbindung $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{AsH}$ nachgewiesen werden. Die Reaktion von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ mit einem Überschuss an $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ führt nach Aufarbeiten selektiv zu **22a**. Die Übertragung der Reaktion auf das schwerere Element Arsen ergab nach Aufarbeiten einen gelben, extrem hydrolyseempfindlichen Feststoff. Lösen dieses Feststoffes in Toluol führt nach wenigen Tagen zur Ausbildung gelber Stäbe, die der bereits bekannten Struktur $[\text{Li}(\text{tmeda})^+]_3[\text{As}_7^{3-}]$ entsprechen.^[95] Daneben können auch neue Derivate dieses Zintl-Anions mit variierendem Ligandenspektrum $[\text{Li}(\text{dme})^+][\text{Li}(\text{tmeda})^+]_2[\text{As}_7^{3-}]$ isoliert werden. Die Bildung dieser ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen des $\text{Li}(\text{tmeda})\text{AsH}_2$ mit Li_2AsH zurückzuführen, welches durch Redoxprozesse zu deren Bildung führt. Da weder die Einkristallstrukturanalyse eine siliziumhaltige Spezies zeigte, noch die massenspektrometrische Untersuchung Aufschluss über das Produkt geben konnte, wurde das gelbe Pulver mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben zwei Signalen für TMEDA bei $\delta = 1.91$ ppm und $\delta = 2.17$ ppm noch zwei Singulets bei $\delta = 0.53$ ppm und $\delta = 0.66$ ppm gefunden, welche den Protonen einer an ein Siliziumatom gebundenen CH_3 -Gruppe entsprechen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 2.9$ ppm und $\delta = 4.9$ ppm, welche den bereits genannten Methylgruppen zugeordnet werden können. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = -29.5$ ppm und $\delta = 4.4$ ppm. Ersteres ist im Vergleich mit dem Signal in Verbindung **18** um 4.5 ppm zu höherem Feld verhooben. Diese Beobachtung wurde bereits beim Übergang der azyklischen Verbindung $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{PH}_2)_2$ zu $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ gemacht und stellt einen Hinweis auf die Bildung eines Zyklus der Zusammensetzung $[\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{AsH}]$ dar. Im IR-Spektrum wird bei 2080 cm^{-1} eine Bande für die As-H-Valenzschwingung erhalten. Letzten Endes ist es in dieser Arbeit noch nicht gelungen, jene Verbindung kristallographisch zu charakterisieren, zu dem die oben genannten NMR-Daten passen.

3.4.3 Umsetzung von Organotrielverbindungen mit $O(Si_2Me_4)_2PH$

In diesem Kapitel wird die Reaktivität des zyklischen Silylphosphans $O(Si_2Me_4)_2PH$ gegenüber den LEWIS-Säuren MEt_3 ($M = Al, Ga, In$) untersucht. In der Literatur sind Phosphane vor allem als sehr gute Liganden in der Katalyse bekannt. Durch Modifizierung der Substituenten ist es möglich, sterisch und elektronisch variable Liganden zu designen und für die jeweilige Anwendung zu optimieren.^[96,97] Silylphosphane dagegen zeichnen sich durch eine deutlich reduzierte LEWIS-Basizität aus, was auf die $n \rightarrow \sigma^*(Si-R)$ -Rückbindung ($R = C, Si$) zurückzuführen ist.^[14] Dennoch gibt es eine ganze Bandbreite an LEWIS-Säure-Base-Addukten, die kristallographisch charakterisiert sind.^[15,16,98] In diesem Kapitel formen die eingesetzten LEWIS-Säuren mit **15** keine klassischen Addukte, sondern führen unter Alkaneliminierung zu trizyklischen Verbindungen mit zentralen M_2P_2 -Zyklen. Im Arbeitskreis VON HÄNISCH konnten bereits M_2P_2 -Zyklen durch Reaktion primärer, sterisch anspruchsvoller Silylphosphane mit Alkyltrien erhalten werden.^[99,100] In weiterführenden Reaktion wurden diese Zyklen mit Basen gespalten.

Einige der bekannten M_2P_2 -Zyklen werden aus primären Silylphosphanen oder durch Abspaltung von $SiMe_3Cl$ generiert.^[98-100] Dabei wird die Reaktionslösung meist über einen längeren Zeitraum erhitzt, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Wird das zyklische Silylphosphan **15** in *n*-Heptan gelöst und stöchiometrische mit den Triethylverbindungen der Elemente Aluminium, Gallium und Indium umgesetzt, so wird auch nach längerem Erhitzen nur ein geringer Umsatz (20% *via* ^{31}P -NMR) beobachtet. Durch einen Überschuss der Trielverbindung dagegen wird innerhalb weniger Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht. Die überschüssige Trielverbindung wird nach Ausfällen der Produkte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abdekantiert und der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan gewaschen.



Schema 24: Darstellung der zyklischen Silylphosphinotriole **25-27**.

Die Charakterisierung der farblosen Feststoffe von **25-27** mit NMR-Spektroskopie zeigt in den 1H -NMR-Spektren pseudo-Triplets bei $\delta = 0.52-0.53$ ppm, die durch die Kopplung der Protonen der Methylgruppe am α -Si-Atom zu zwei chemisch gleichen, aber magnetisch unterschiedlichen Phosphoratomen entstehen. Die Summe der Kopplungskonstanten $^3J_{HP}$ und $^5J_{HP}$ beträgt 3.3-3.5 Hz. Die Signale der Protonen der CH_3 -Gruppe sind im Vergleich mit dem zyklischen Silylphosphan

weiter zu tieferem Feld verschoben, was auf eine Reduzierung der Elektronendichte am Phosphoratom durch Koordination an die LEWIS-Säure zurückzuführen ist. Die Methylprotonen am β -Si-Atom werden bei $\delta = 0.32$ ppm als Singulett beobachtet. Die CH_2 -Gruppe der Ethylgruppe zeigt bei Verbindung **25** eine Aufspaltung zu einem Triplett vom Quartett bei $\delta = 0.58$ ppm mit einer Kopplung zu den benachbarten Methylprotonen (${}^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) und einer Kopplung zu zwei Phosphorkernen (${}^3J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz). Für die Methylprotonen der Ethylreste erfolgt eine Aufspaltung zum Triplett bei $\delta = 1.48$ - 1.66 ppm.

Die ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen an den α -Si-Atomen eine pseudo-Triplettstruktur bei $\delta = 1.7$ - 2.0 ppm und sind im Vergleich zum Edukt **15** leicht ins Tieffeld verschoben. Die summierten Kopplungskonstanten aus ${}^2J_{\text{CP}}$ und ${}^4J_{\text{CP}}$ betragen 2.7 - 3.0 Hz. Für die Kohlenstoffatome an den β -Si-Atomen werden Singuletts bei $\delta = 2.6$ - 2.8 ppm beobachtet. Die Methylenheiten zeigen in Verbindung **25-27** typischerweise durch Kopplung mit zwei Phosphoratomen eine Triplettstruktur bei $\delta = 10.0$ - 10.9 ppm mit ${}^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 9.7 Hz. Vor allem in den ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **25-27** wird die Kopplung über den M_2P_2 -Zyklus besonders deutlich. Neben der pseudo-Triplettstruktur für die Signale der α -Si-Atome bei $\delta = -21.4$ - (-22.1) ppm (${}^1J_{\text{SiP}} + {}^3J_{\text{SiP}} = 6.7$ - 10.9 Hz) werden auch pseudo-Triplettstrukturen für die β -Si-Atome bei $\delta = 6.0$ ppm erhalten. Die summierten Kopplungskonstanten aus ${}^2J_{\text{SiP}}$ und ${}^4J_{\text{SiP}}$ betragen 4.5 - 4.9 Hz und sind nur geringfügig kleiner als die entsprechenden summierten Kopplungskonstanten aus ${}^1J_{\text{SiP}}$ und ${}^3J_{\text{SiP}}$. Die Aufspaltung als pseudo-Triplett ist bereits literaturbekannt und wurde unter anderem am Beispiel der Verbindung $\{\text{AlMe}_2[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ von E. HAY-HAWKINS 1991 beschrieben.^[101] Im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale von Verbindung **25** und **27** im Vergleich zum Edukt zu höherem Feld, respektive $\delta = -255.4$ ppm und $\delta = -251.6$ ppm, verschoben. Im Gegensatz dazu ist der Phosphorkern in der Galliumverbindung mit $\delta = -235.4$ ppm stärker entschirmt als in **15**.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Silylphosphinotriethylverbindungen **25-27**, im Gegensatz zu den in Kapitel 3.4.1 dargestellten Alkalimetallphosphaniden **22-24**, in Lösung als trizyklische Dimere vorliegen. Letzteres konnte mit Hilfe von Einkristallstrukturanalyse auch im Festkörper bestätigt werden. Die Verbindungen $[\text{Et}_2\text{MP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**25**), Ga (**26**), In (**27**)) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

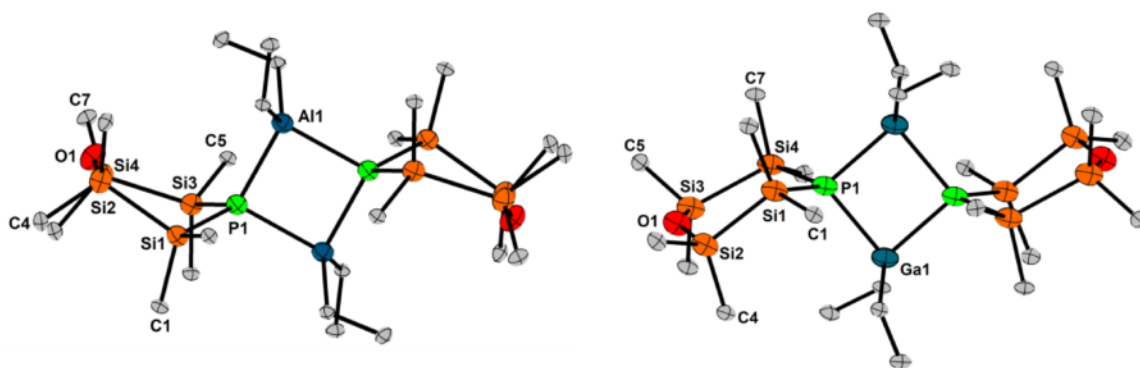


Abbildung 14: Molekülstrukturen von den Silylphosphinotrielen **25** (links) und **26** (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 50%.

Der 6-gliedrige Zyklus in Verbindung **25** weist bereits wie die Zyklen **22** und **23a** eine verzerrte Wannenkonformation auf, das Silylphosphinogallan **26** nimmt dagegen eine verzerrte Sesselkonformation ein. In beiden Verbindungen werden zwei unterschiedlich lange Si-Si-Bindungen beobachtet, wobei der Unterschied in der Galliumverbindung deutlich größer ist (3.76 pm Differenz in Verb. **26**). Entlang der längeren Si-Si-Bindung erfolgt eine eher ekliptische Anordnung der Methylsubstituenten, wobei der Diederwinkel (C5-Si3-Si4-C7) von 25.22° in Verbindung **26** stark von dem in **25** abweicht (4.67°). Der Si2-O1-Abstand beträgt in der Aluminiumverbindung 1.648 Å (1.644 Å in Verb **26**) und stimmt mit den Abständen in den bisher kristallisierten Zyklen gut überein.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **25-27**.

Bindungslängen [Å]/ -winkel [°]	Verb. 25 (M = Al)	Verb. 26 (M = Ga)	Verb. 27 (M = In)
Si1-Si2	2.3675(33)	2.3450(3)	2.3475(2)
Si3-Si4	2.3708(34)	2.3826(3)	2.3459(2)
Si1-C1	1.8750(27)	1.8755(2)	1.8742(1)
Si1-P1	2.2621(24)	2.2497(2)	2.2545(1)
Si2-O1	1.6475(17)	1.6442(1)	1.6484(1)
P1-M1	2.4505(35)	2.4607(2)	2.6302(2)
Si-O-Si	139.168(104)	140.350(7)	139.242(5)
Si-P-Si	104.997(67)	104.931(5)	106.478(3)
M1-P1-M1'	90.580(43)	92.163(4)	94.783(3)
C1-Si1-Si2-C4	30.436(95)	53.300(7)	40.458(5)
C5-Si3-Si4-C7	4.665(98)	25.217(7)	44.591(5)

Ein deutlicher Unterschied der Silylphosphinotriole zu den Alkalimetallverbindungen [Li(dme)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**22**) und [Na(tmeda)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**23a**) zeigt sich in der Si-P

Bindungslänge. Diese beträgt in letzteren Verbindungen 2.213-2.210 Å. Dagegen werden bei den Verbindungen **25-27** deutlich längere Si-P-Bindungslängen ermittelt (2.250-2.262 Å). Dies ist wahrscheinlich auf einen höheren kovalenten Anteil der M-P-Bindung (M = Al, Ga, In), im Gegensatz zu der stärker ionischen A-P-Bindung (A= Li, Na) zurückzuführen. Durch die höhere Elektronendichte am Phosphoratom wird die Rückbindung in das antibindende $\sigma^*(\text{Si-C})$ -Orbital erhöht, wodurch eine Stärkung der P-Si-Bindung und eine Schwächung der Si-C-Bindung erfolgen. Die Rückbindung, auch negative Hyperkonjugation genannt, von Pictogenatomen ist in der Literatur bereits beschrieben und kann am Beispiel der Struktur von $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ gezeigt werden, welche eine nahezu planare Konformation aufweist. Die Abweichung von der Planarität wird dabei auf die Fehlordnung einer SiMe_3 -Gruppe zurückgeführt, sodass die Summe der Si-N-Si-Winkel nicht ganz 360° beträgt.^[102] Der Effekt der Rückbindung ist bei dem Silylphosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ deutlich geringer ausgeprägt, dennoch gibt es Beispiele mit mehr oder weniger planaren Silylphosphanen. *Driess et al.* konnten die Verbindung $\text{P}(\text{SiPr}_3)_3$ synthetisieren und kristallisieren. Diese zeigt Si-P-Si-Winkel von 119.98° , sodass das Phosphoratom fast planar koordiniert wird.^[103] Die Si-P-Si-Winkel in den Verbindungen **25-27** betragen 104.93 - 106.48° und sind damit größer als in den Alkalimetallphosphaniden **22** und **23a**. Im Vergleich mit $\{\text{AlMe}_2[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ ist dieser Winkel geringfügig kleiner (108.35°). Neben der Aluminium- (**25**) und Galliumverbindung (**26**) gelang es auch das Silylphosphinoindan **27** zu kristallisieren.

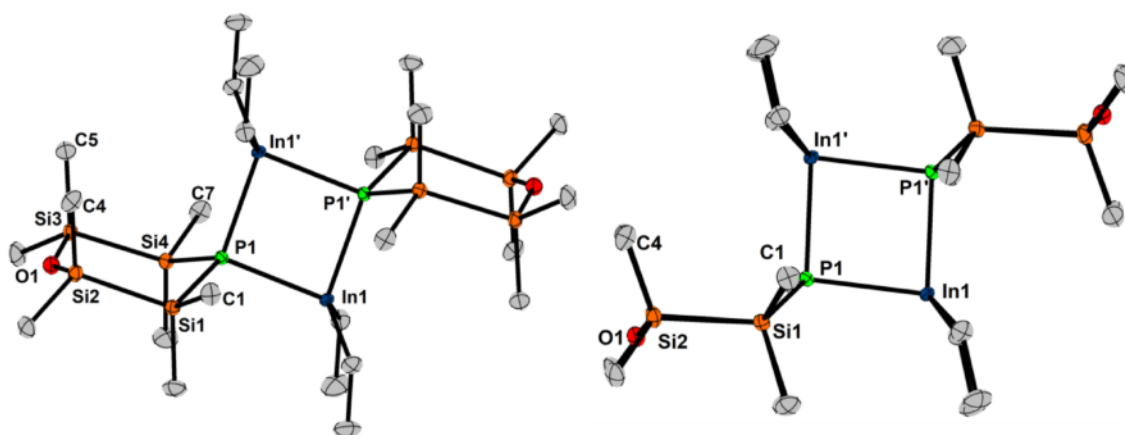
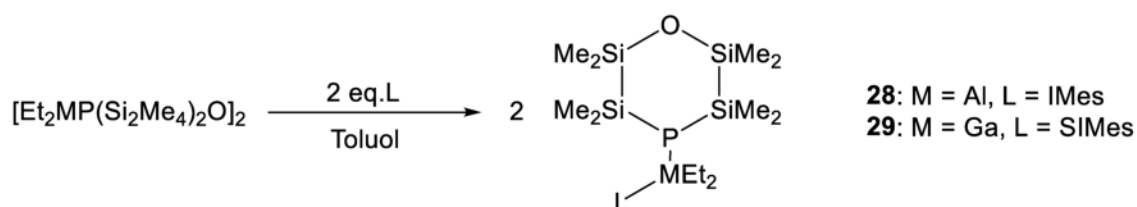


Abbildung 15: Molekülstruktur von **27** im Kristall (links). Blick entlang der planaren „Si₄“-Ebene (rechts). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **27** entspricht 50%.

In Verbindung **27** liegt eine Sesselkonformation des Zyklus vor, in dem die vier Siliziumatome eine Ebene bilden. Durch den quasi planaren „Si₄“-Ring erfolgt eine Annäherung der in *Tabelle 8* gezeigten Diederwinkel, welche eine eher gestaffelte Anordnung der Methylsubstituenten bewirken. Dadurch sind in Verbindung **27** beide Disilanbindungen, die außerdem im Vergleich mit Verbindung **25** und **26** deutlich verkürzt sind, nahezu gleich lang. Die übrigen Bindungslängen und -winkel stimmen mit den bereits bei Verbindung **25** und **26** diskutierten Werten gut überein.

3.4.4 Spaltung der Silylphosphinotriethylverbindungen mit *N*-Heterozyklischen Carbenen

Im vorigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Silylphosphinotriethylverbindungen **25-27** sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Dimere vorliegen. Mit Hilfe von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde eine Aufspaltung der Signale der SiMe_2 -Gruppe mit pseudo-Triplettstruktur beobachtet, welche nur durch Kopplung der genannten Kerne mit beiden Phosphoratomen der Zyklen möglich ist. Zur Verifizierung dieser Erkenntnisse werden die Verbindungen **25** und **26**, angelehnt an die Arbeiten von M. KAPITEIN in dessen Dissertation, mit *N*-Heterozyklischen Carbenen, umgesetzt.^[104] Dabei erfolgt eine Spaltung des M_2P_2 -Zyklus unter Bildung der NHC-Addukte $[\text{NHC}:\text{MEt}_2\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).



Schema 25: Reaktionsweg zur Spaltung der trizyklischen Silylphosphinotriethylverbindungen **25** und **26** durch NHC-Liganden.

Die äquimolare Zugabe des *N*-Heterozyklischen Carbens erfolgt bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **25** bzw. **26** in Toluol. Während die Verbindungen **28** und **29** mit Hilfe von NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden konnten, gelang nur im Fall von Verbindung **29** eine Kristallisation bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Blöcke. Diese kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

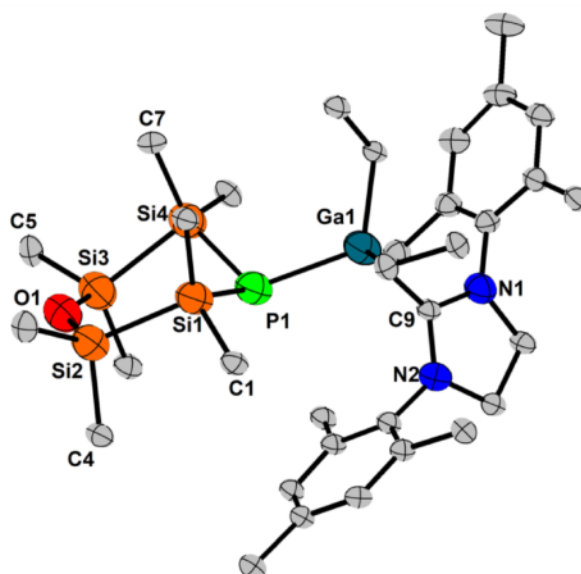


Abbildung 16: Molekülstruktur von **29** im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **29** entspricht 30%.

Wie in *Abbildung 16* gezeigt, wurde der zentrale Ga₂P₂-Zyklus durch das NHC (SImes) gespalten. Der P1-Ga1-Abstand beträgt 2.390 Å und ist im Vergleich zum trizyklischen Silylphosphinogallan (Verb. **26**, 2.461 Å) deutlich verkürzt. Das Elektronenpaar am Phosphoratom bewirkt aufgrund eines größeren Raumbedarfs einen spitzeren Si-P-Si-Winkel (100.25°) als in der Eduktverbindung **26**, welcher 104.93° beträgt. Der Ga-C9-Abstand beträgt 2.117 Å und passt gut zu dem Abstand in der sehr ähnlichen Verbindung [IMes:GaEt₂-P(H)Si*t*BuPh₂] mit 2.125 Å.^[99]

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **29**.

Bindungslängen [Å]/-winkel [°]	Verb. 29
Si1-Si2	2.3492(1)
Si3-Si4	2.3328(1)
Si1-C1	1.8831(1)
Si1-P1	2.2216(2)
Si2-O1	1.6509(1)
P1-Ga1	2.3899(1)
Ga1-C9	2.1172(1)
Si-O-Si	135.389(3)
Si-P-Si	100.253(2)
C1-Si1-Si2-C4-	33.909(5)
C5-Si3-Si4-C7	54.450(5)

Der Si-O-Si Winkel ist mit 135.39° ca. 5° kleiner als der entsprechende Winkel in **26**. Beide Disilanbindungslängen sind dadurch in der Summe kürzer und nähern sich einander an, was wie bei Verbindung **27** beobachtet, zu einer eher gestaffelten Konformation der Methylsubstituenten führt. Entlang der geringfügig längeren Si1-Si2-Bindung beträgt der Diederwinkel 33.91°.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen die Spaltung der viergliedrigen Zyklen in den trizyklischen Silylphosphinotrielen **25** und **26**. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum werden für [SImes:AlEt₂P(Si₂Me₄)₂O] (**28**) zwei Signale bei δ = -25.3 ppm und δ = 7.3 ppm mit Dublettstruktur erhalten. Dabei ist das Signal des α-Si-Atoms weiter zu höherem Feld verschoben als in **25** (δ = -22.1 ppm). Die Kopplungskonstante ¹J_{SiP} ist mit 45.3 Hz deutlich erhöht und stimmt mit der Kopplungskonstanten in [IMes:AlEt₂-P(H)Si*t*BuPh₂] (¹J_{SiP} = 41.5 Hz) gut überein. Weiterhin wird auch die ²J_{SiP}-Kopplung des Signals des β-Si-Atoms in **28** auf 15.3 Hz erhöht. Die chemische Verschiebung der Signale im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von [IMes:GaEt₂P(Si₂Me₄)₂O] (**29**) stimmen gut mit denen von **28** überein. Sowohl die ¹J_{SiP}- als auch die ²J_{SiP}-Kopplungskonstante mit 51.3 Hz, respektive 16.6 Hz, sind im Vergleich mit der Aluminiumverbindung **28** erhöht. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird für Verbindung **28** und **29** jeweils ein Singulett bei δ = -296.2 ppm

bzw. $\delta = -285.4$ ppm erhalten. Die starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zu Verbindung **25** und **26** ist dabei auf die Elektronendichteerhöhung am Phosphoratom durch das NHC zu erklären.

3.4.5 Zusammenfassung des Kapitels

Die Metallierung des zyklischen Silylphosphans $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ (**15**) hat zu neuartigen Alkalimetallphosphaniden der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{Lig})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Lig} = \text{DME}, \text{TMEDA}$) geführt. Dabei gelang die Kristallisation der Phosphanide $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**22**) und $[\text{Na}(\text{tmeda})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**23a**), die im Festkörper eine trizyklische Struktur mit zentralem A_2P_2 -Zyklus ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) aufweisen. Mittels $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass im Fall der Lithiumphosphanidverbindungen **22** und **22a** keine Dimere in Lösung vorliegen. Die Umsetzung von **15** mit den LEWIS-Säuren MET_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) führte nicht zu Addukten, sondern unter Alkaneliminierung zu trizyklischen Verbindungen des Typs $[\text{Et}_2\text{MP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$, deren Kristallstrukturen bestimmt werden konnten. Mit Hilfe von ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnte das Vorliegen dieser Verbindungen auch in Lösung als Dimer bestätigt werden, was zur Aufspaltung einiger Signale, vor allem der am α -Si-Atom, in einer pseudo-Triplettstruktur resultierte. Die Spaltung dieser Silylphosphinotriethylverbindungen mit *N*-Heterozyklischen Carbenen ergibt einen LEWIS-Base Austausch, sodass ein $\text{Et}_2\text{MP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}$ -Fragment ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) gegen einen NHC-Liganden ausgetauscht wird.

3.5 Metallierung von Bis(tetramethyldisilyl)amin mit starken Alkalimetallbasen

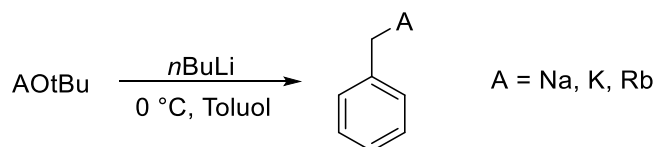
3.5.1 Theoretischer Hintergrund

Das im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Bis(tetramethyldisilyl)amin $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) stellt einen siliziumreichen Liganden dar, der durch Reaktion von $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ mit NH_3 dargestellt werden konnte. Strukturell zählt dieser zu der Stoffklasse der Silazane und besitzt hohe Ähnlichkeit mit dem in der Literatur bekannten Hexamethyldisilazan $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, welches Anwendung als Haftvermittler bei Silizium-Wafern oder als Ligand in der präparativen Chemie dient. Weiterhin stellt diese Verbindung in Form seiner Metallsalze eine starke Base dar.^[42,105] Die Synthese dieser Metallsalze kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin eine starke Base (z. B. *n*BuLi) mit HMDS umzusetzen. Alternativ können HMDS-Salze durch Salzmetathese von wasserfreien Metallchloriden mit beispielsweise Natriumbis(trimethylsilyl)amid erhalten werden.^[41,42]

Die HMDS-Salze liegen dabei meist in Form von Dimeren oder polymeren Ketten vor.^[52] Neben der aziden NH-Funktion besitzt Verbindung **19** noch zwei weitere hydridische SiH-Funktionen, welche zum Beispiel chloriert und weiterführend funktionalisiert werden können. Andererseits können diese im Falle einer Metallierung Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum eingehen.^[31,46,57] Durch den einfachen Zugang zu Lithiumsilylamiden mit der leicht zugänglichen Base *n*BuLi sind eine große Anzahl an Publikationen letzterer bekannt. Weit weniger verbreitet sind Silylamide mit Rubidium- oder Caesiumionen, was unter anderem auf die aufwändigere Synthese zurückzuführen ist. Eine Möglichkeit besteht darin, dass entsprechende Silylamin mit elementarem Rubidium oder Caesium umzusetzen, was jedoch zu Reaktionszeiten von mehreren Tagen führt.^[53] In diesem Kapitel soll vor allem untersucht werden, ob die Rubidium- und Caesiumsalze von **19** dargestellt und charakterisiert werden können.

Die Umsetzung des zyklischen Silylphosphans $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}$ (**15**) mit NaH und KH führte zu den Alkalimetallphosphaniden $[\text{A}(\text{Lig})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2]$ (A = Na, K; Lig = TMEDA, DME). Die analogen Umsetzungen ausgehend von **19** in DME oder THF resultieren nicht in einer Deprotonierung, sondern ergeben eine Zersetzung von **19** unter Spaltung der Si-Si- bzw. Si-N-Bindung. Im Vergleich mit **15** ist die Azidität der NH Gruppe deutlich niedriger als die der PH-Gruppe, wodurch Nebenreaktionen, wie die Spaltung der Disilanbindung, begünstigt werden. Derartige Reaktionen sind von Alkalimetallen und starken Basen (z.B. $\text{KO}t\text{Bu}$) bekannt.^[106,107] Um die Nebenreaktionen zu umgehen, wurden die weniger nukleophilen Basen der Form BzA (Bz = PhCH_2^- ; A = Na, K, Rb, Cs) ausgewählt. Die Synthese dieser erfolgt ausgehend von den

Alkalimetallbutoxidsalzen in Toluol mit $n\text{BuLi}$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Die Produkte fallen dabei als farbige Feststoffe an, welche nach Abfiltrieren und Trocknen am Vakuum erhalten werden.

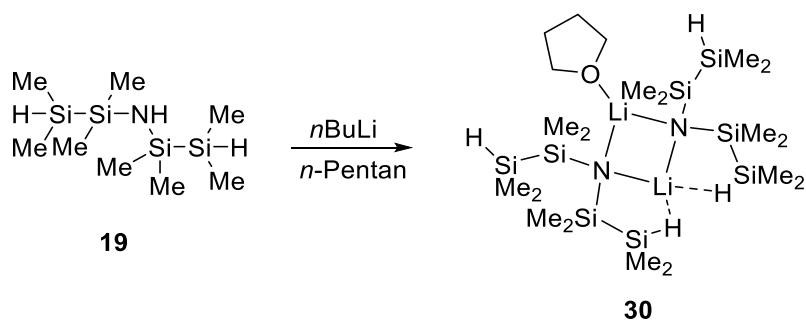


Schema 26: Darstellung der Benzylbasen BzA.

Die Darstellung von BzCs erfolgt, indem elementares Caesium in Toluol suspendiert und vorsichtig auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Nach Schmelzen des Metalls kommt es nach kurzer Zeit zum Ausfall eines dunkelgrünen Pulvers der Zusammensetzung BzCs.

3.5.2 Synthese neuer Alkalimetallsilylamide

Bei der Reaktion von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) mit $n\text{BuLi}$ in n -Pentan bei niedrigen Temperaturen wird nach einigen Sekunden der Ausfall eines farblosen Feststoffes beobachtet. Durch tropfenweise Zugabe von THF kann dieser Feststoff wieder in Lösung gebracht werden. Nach Filtration können beim Entfernen des Lösungsmittels farblose Kristalle der Verbindung $[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**30**) erhalten werden. Letztere kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.



Schema 27: Synthese von Lithiumbis(tetramethyldisilyl)amid **30**.

Die Verbindung weist einen zentralen Li_2N_2 -Zyklus auf, wobei die Stickstoffatome jeweils von zwei Disilylsubstituenten substituiert sind. Die Koordinationssphäre eines Lithiumions wird dabei von einem THF Molekül abgesättigt, sodass sich formal eine Koordinationszahl von drei ergibt. Das andere Lithiumion weist eine Koordinationszahl von zwei auf, wobei zusätzlich anagostische $\text{Li}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}-\text{Si}^{\delta+}$ -Kontakte vorliegen. Die Disilanbindungsängen variieren zwischen $2.358\text{--}2.360\text{ \AA}$ und liegen im charakteristischen Bereich für diese Bindung. Der Si1-N1 -Abstand beträgt 1.711 \AA und ist geringfügig größer als der Abstand in $[\text{Li}(\text{thf})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (1.689 \AA).^[55] Die Li1-N1 -Bindungslänge ist mit 2.052 \AA länger als der Li2-N1 -Abstand mit 1.995 \AA , was auf die höhere

Koordinationszahl am Li1-Atom zurückzuführen ist. Die H2/H2'•••Li2-Abstände betragen 2.132 Å und sind nur geringfügig länger als die Abstände in den Verbindungen [(*t*Bu₂HSi)(Me₃Si)NLi]₂ (2.033-2.065 Å) und [(*t*Bu₂HSi)*t*BuNLi]₂ (2.061-2.082 Å), die von der Gruppe um POPOWSKI dargestellt wurden.^[108]

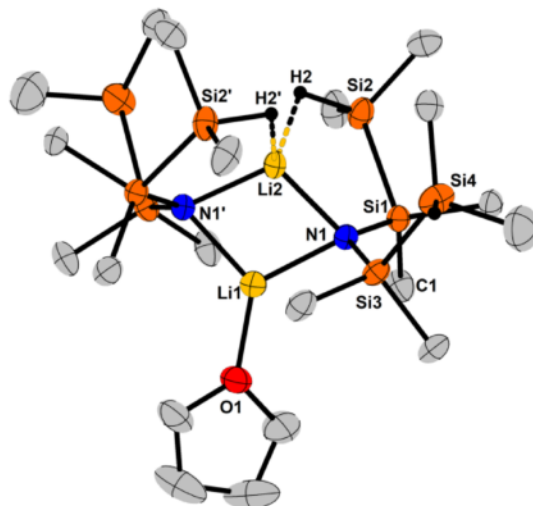
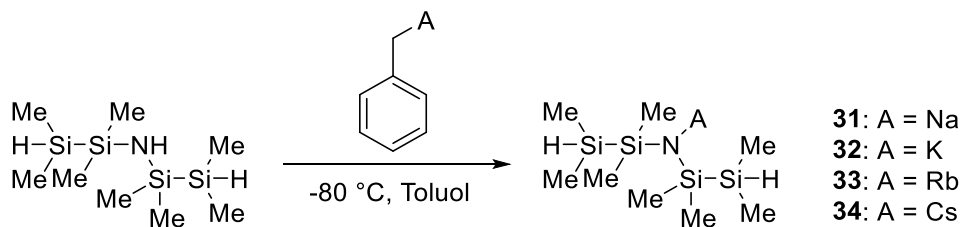


Abbildung 17: Molekülstruktur von **30** im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **30** entspricht 30%. Die siliziumgebundenen Wasserstoffatome enthalten den DFIX [1.48].

Die Wasserstoffatome an den Atomen Si4/Si4' zeigen dagegen keine anagostischen Li^{δ+}•••H^{δ-}-Si^{δ+}-Kontakte. Der Si1-N1-Si3-Winkel (121.93°) stimmt gut mit dem Winkel in [Li(thf)N(SiMe₃)₂]₂ und anderen Lithiumsilylamiden aus der Literatur überein.^[55,108] Die aus den Kristallstrukturdaten erhaltenen Li^{δ+}•••H^{δ-}-Si^{δ+}-Wechselwirkungen sind auch mittels Infrarotspektroskopie nachweisbar. Im IR-Spektrum von Verbindung **30** können zwei Si-H-Schwingungen bei 2078 cm⁻¹ und eine deutlich rotverschobene Bande bei 1992 cm⁻¹ gefunden werden. Erstere Schwingung ist dabei der Si-H-Gruppe zuzuordnen, welche keine anagostischen Wechselwirkungen zeigt. Der Si2-H2-Abstand nimmt aufgrund der Wechselwirkung mit einem Lithiumion zu, wodurch die Bindung geschwächt wird. Dies resultiert in einer reduzierten Wellenzahl im IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = 1992 \text{ cm}^{-1}$). Während beim Übergang von Amin zu Amid in der Regel eine Abnahme der Wellenzahl der Si-H-Valenzschwingung erfolgt, ist die Abnahme in Verbindung **30** so nicht zu erklären, da sonst auch die Si4-H4-Schwingungsbande deutlich weiter rotverschoben sein müsste.^[90] Beispiele für Silylamide, in welchen eine Reduktion der Si-H-Valenzschwingung durch Metallierung erfolgte, konnten von der Gruppe um POPOWSKI synthetisiert werden. Beispielsweise wird durch Umsetzung von (CHMe₂)₂(H)SiNHSiMe₃ mit *n*BuLi die zuletzt genannte Schwingung von $\tilde{\nu} = 2108 \text{ cm}^{-1}$ auf $\tilde{\nu} = 2033 \text{ cm}^{-1}$ reduziert. Jedoch ist zu beachten, dass dabei nur Amine/Amide berücksichtigt wurden, die am α -Si-Atom ein Wasserstoffatom tragen.^[108] Im Gegensatz dazu ist das entscheidende Wasserstoffatom im dargestellten Liganden **19** und den in diesem Kapitel dargestellten Metallaten am β -Si-Atom lokalisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **30** in C_6D_6 zeigt ein Dublett für die Methylprotonen am β -Si-Atom bei $\delta = 0.29$ ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 4.5 Hz. Die Methylgruppe am α -Si-Atom ergibt bei $\delta = 0.39$ ppm ein Singulett. Die Wasserstoffatome an den Siliziumatomen zeigen ein Septett bei $\delta = 3.90$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz). Im Vergleich zum Silylamin **19** ist das Signal der Methylprotonen am β -Si-Atom in **30** leicht ins Tieffeld verschoben, die Kopplungskonstante bleibt nahezu unverändert. Da auch im ^7Li -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 1.25$ ppm detektiert wird, sind keine anagostischen $\text{Li}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ -Wechselwirkungen in Lösung zu verzeichnen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des Kohlenstoffatoms am α -Si-Atom von $\delta = 2.3$ ppm in **19** auf $\delta = 6.1$ ppm in Verbindung **30** ins Tieffeld verschoben. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird aufgrund einer Erhöhung der Elektronendichte am α -Siliziumatom durch Metallierung das Signal zu höherem Feld verschoben ($\delta = -18.0$ ppm). Das Signal für das β -Si-Atom bei $\delta = -40.1$ ppm bleibt verglichen mit dem Silylamin **19** ($\delta = -38.9$ ppm) nahezu unverändert.

Für die Darstellung der schwereren Alkalimetallsilylamide wurden die Benzylbasen BzA (A = Na, K, Rb, Cs) genutzt. Sie wurden bei -80 °C zu einer Lösung von **19** in Toluol gegeben. Nach Aufarbeiten der Reaktion werden die Metallamide $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**31**), $\{[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (**32**), $\{[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (**33**) und $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**34**) in Form farbiger Pulver erhalten. Weiterhin gelang es die Verbindungen **32** und **33** aus Toluol zu kristallisieren.



Schema 28: Darstellung der Alkalimetallsilazane **31-34**.

Verbindung **32** kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Analog zu Verbindung **30** weist das Molekül einen zentralen, viergliedrigen, planaren K_2N_2 -Zyklus auf, dessen Stickstoffatome von zwei Disilylliganden substituiert sind. Im Gegensatz zu **30** erfolgt keine Absättigung der Koordinationssphäre der Kaliumionen durch σ -Donor-Liganden wie THF, sondern durch Metall- π -Wechselwirkungen der Kaliumionen mit Toluolmolekülen, sodass eine einzigartige, strangartige, polymere Struktur entsteht.^[109] Weiterhin liegen in der Molekülstruktur anagostische $\text{K}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ -Wechselwirkungen und agostische $\text{CH}_3\text{-K}$ -Wechselwirkungen vor, die zusätzlich zur Stabilität beitragen.

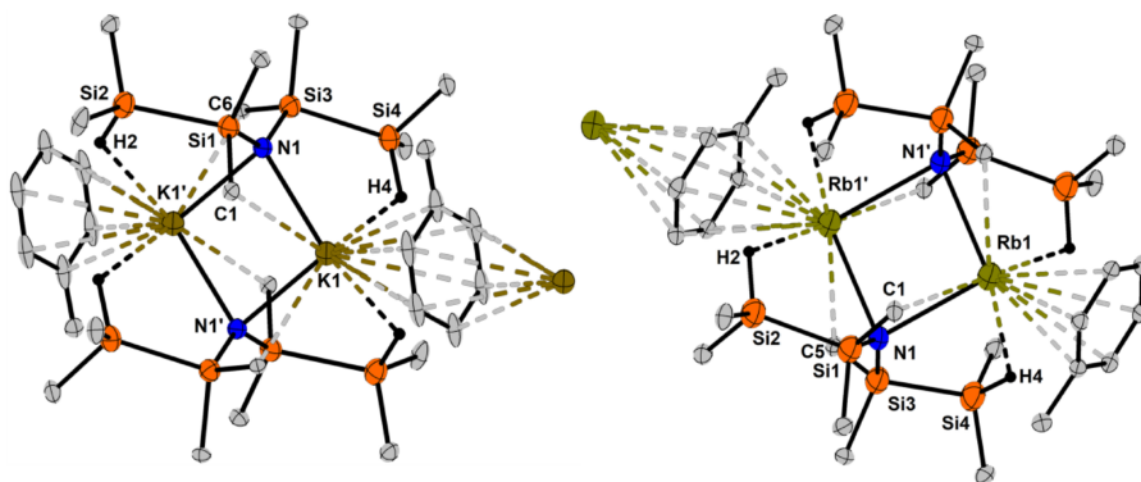


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **32** (links) und **33** (rechts) im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 50%. In Verbindung **33** (rechts) wurde für die siliziumgebundenen Wasserstoffatome der DFIX [1.48] verwendet.

Die schwerere, homologe Verbindung $\{[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ kristallisiert isotyp zu **32** mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Analog zu **32** werden neben Metall- π -Wechselwirkungen auch anagostische $\text{Rb}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-} - \text{Si}^{\delta+}$ - sowie und agostische CH_3 -Rb-Wechselwirkungen beobachtet.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **30**, **32** und **33**. A = Alkalimetall

Bindungs- längen [Å]/ -winkel [°]	$[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (30)	$\{[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (32)	$\{[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (33)
Si-Si	2.358(2)-2.3604(18)	2.3605(9)-2.3652(8)	2.3584(1)-2.3739(1)
Si1-C1	1.874(5)	1.897(3)	1.8788(1)
Si-N	1.7106(1)-1.7133(1)-	1.6812(19)-1.682(2)	1.6817(0)-1.6855(0)
N-A(A')	1.995(7)-2.052(7)	2.7629(1)-2.8281(1)	2.9127(1)-2.9651(1)
Si-N-Si	121.927(2)	131.199(2)	130.975(3)
A \cdots H-Si	2.1320	2.7725(1)-2.7808(1)	2.8113(1)-2.9262(1)
A \cdots C(Me)	-	3.3056(1)-3.3346(1)	3.3903(1)-3.4302(1)
A \cdots C _{Ph}	-	3.2947(1)-3.6313(1)	3.3495(1)-3.6645(1)

Die Si-Si-Bindungslängen von **32** und **33** variieren zwischen 2.361-2.365 Å und 2.358-2.374 Å und liegen damit im Bereich typischer Disilanbindungslängen. Während der Si-N-Abstand mit 1.682 Å etwas kürzer als der Abstand in Verbindung **30** ist, zeigt der N-K Abstand mit 2.796 Å gute Übereinstimmung mit der N-K-Bindungslänge in $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2.787 Å), dessen Kaliumionen eine Koordinationszahl von zwei aufweisen.^[52] Der Rb-N-Abstand beträgt 2.913-2.965 Å und liegt damit im Bereich der kürzlich publizierten Verbindung $[\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2.878-2.956 Å) von M. WESTERHAUSEN.^[53,110] Die starke Aufweitung des Si-N-Si Winkels in **32** (131.20°) und **33**

(130.98°) im Vergleich zu Verbindung **30** (121.93°) kann auf einen stärkeren ionischen Charakter der K-N- bzw. Rb-N-Bindung zurückgeführt werden. Mit schwerer werdendem Alkalimetall steigt der Anteil der negativen Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom in das $\sigma^*(\text{Si-C})$ -Orbital. Beim LEWIS-saureren Lithiumion ist die Wechselwirkung entsprechend größer und der Winkel spitzer. Die gute Löslichkeit der Verbindungen **30-33** könnte durch die Abschirmung der zentralen viergliedrigen Zyklen durch die Methylsubstituenten bedingt sein.^[52]

In allen drei kristallinen Alkalimetallsilylamiden können sowohl Wechselwirkungen der Metallionen mit dem Silylamidliganden als auch Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen beobachtet werden. Im Festkörper weist das Kaliumion in **32** unter anderem agostische $\text{K}\cdots\text{CH}_3$ -Kontakte jeweils einer Methylgruppe am α -Si-Atom jedes Silylliganden mit Abständen von 3.306-3.335 Å auf. Diese sind im Vergleich mit $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, welches $\text{K}\cdots\text{CH}_3$ -Abstände von 3.34 Å und 3.47 Å aufweist, deutlich kürzer. Die dazugehörigen N-Si-C-Winkel betragen 111.28°, respektive 113.34° und stimmen mit den Winkeln in $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 111.7° bzw. 110.0° gut überein.^[52] Die entsprechenden agostischen Wechselwirkungen sind in der Rubidiumverbindung **33** aufgrund eines größeren Ionenradius des Metalls auf 3.390-3.430 Å vergrößert, liegen aber im selben Bereich wie in der Verbindung $[\text{RbN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 3.401 Å.^[53] Die dimeren Moleküle der Verbindungen **32** und **33** werden im Festkörper über η^6 -koordinierte Toluolmoleküle zu unendlichen Strängen verknüpft. Neben diesen, für Silylamide gängigen Wechselwirkungen, werden auch anagostische $\text{A}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) beobachtet. Die $\text{K}\cdots\text{H}$ -Kontakte betragen für Verbindung **32** zwischen 2.773-2.781 Å und sind damit länger als die Abstände in der trigonalen Form der hypervalenten Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{H}_2\text{SiPh}_3]$ (2.69 Å), aber kürzer als jene in der monoklinen Form von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{H}_2\text{SiPh}_3]$ mit $\text{K}\cdots\text{H}$ -Abständen von 3.21 Å.^[111] In der Rubidiumverbindung **33** sind die $\text{Rb}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ -Kontakte mit Abständen von 2.811-2.926 Å etwas länger als in **32**, liegen aber dennoch deutlich unter der Summe der Van-der-Waals Radien von Rb (3.03 Å) und Wasserstoff (1.10 Å).^[112] Mit Hilfe von IR-Spektroskopie kann die Stärke dieser elektrostatischen Wechselwirkungen an der Verschiebung der Si-H-Bande abgeschätzt werden. Während für die Lithiumverbindung **30** eine Bande bei 1992 cm^{-1} für die Si-H-Streckschwingung erhalten wird, werden in den Verbindungen **31-34** für die jeweiligen Banden der Si-H-Gruppe mit anagostischen Wechselwirkungen Wellenzahlen von 1994 cm^{-1} (**31**), 2031 cm^{-1} (**32**, **33**) und 2041 cm^{-1} (**34**) erhalten. Mit schwererem Metallion werden die Si-H-Streckschwingungen zu größeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine geringere Wechselwirkung des Metallions mit der Si-H-Gruppe hinweist.

Alle dargestellten Alkalimetallsilylamide zeigen sehr gute Löslichkeit in Toluol und Benzol und konnten daher mit Hilfe von NMR-Spektroskopie untersucht werden. In den ^1H -NMR-Spektren der Silylamide wird das Dublett der Methylprotonen am β -Si-Atom im Vergleich zu **19** zu tieferem Feld verschoben. Dabei wird wie bei Verbindung **30** kein signifikanter Unterschied in der $^3J_{\text{HH}}$ -

Kopplungskonstante beobachtet. Eine Betrachtung der chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome am β -Si-Atom in den Verbindungen **30-34** zeigt im Allgemeinen eine Hochfeldverschiebung des Signals (stärkster Shift für Verbindung **32** auf $\delta = 3.58$ ppm) und wird auf die erhöhte Elektronendichte am Wasserstoffatom zurückgeführt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nach der Metallierung das Signal des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe am α -Si-Atom um 4-5 ppm ins Tieffeld verschoben.

Eine temperaturabhängige Messung mehrerer ^1H -NMR-Spektren von -80 °C bis 25 °C in Toluol- d_8 zeigte, dass selbst bei tiefen Temperaturen keine Wechselwirkungen der Si-H-Gruppe mit den Metallionen vorliegt. Die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante und die Verschiebung des Signals des Wasserstoffatoms am Siliziumatom bleiben bei tiefen Temperaturen konstant.

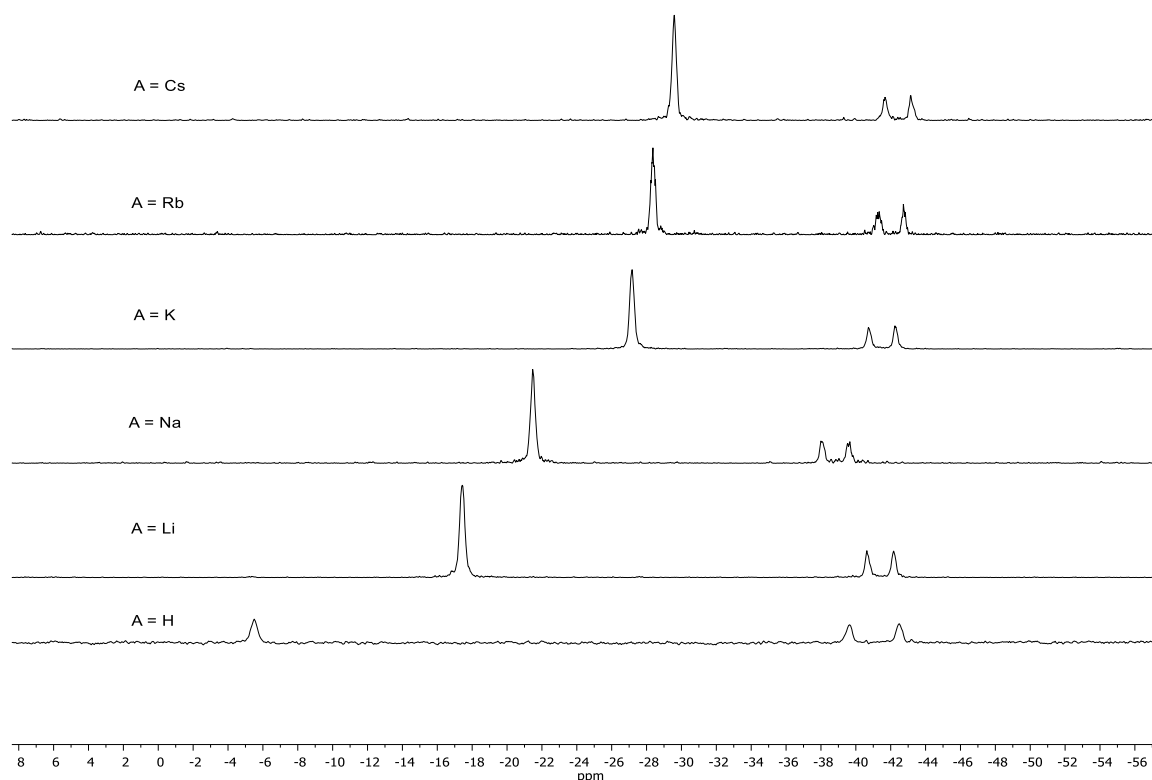


Abbildung 19: ^{29}Si -NMR-Spektren von **19**, **30-34** in C_6D_6 . Gut zu sehen ist die stärkere Hochfeldverschiebung des α -Si-Atoms mit schwerer werdendem Alkalimetallion. Die Verschiebung des β -Si-Atoms bleibt nahezu unverändert.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR werden die Signale des α -Si-Atoms für alle Alkalimetallsilylamide, durch die erhöhte Elektronendichte an diesem, zu höherem Feld als in Verbindung **19** verschoben. Dabei wird für das Signal des α -Si-Atoms der Caesiumverbindung die größte Hochfeldverschiebung mit $\delta = -29.6$ ppm beobachtet. Dieses Signal ist deutlich weiter hochfeldverschoben als das Signal in der ähnlichen Verbindung $[(\text{thf}^*)\text{Cs}(\text{hmds})]_2$ ($5 \cdot \text{thf}^*$) $_2$ mit $\delta = -22.1$ ppm, was für einen noch größeren ionischen Charakter von Verbindung **34** spricht.^[110] Ein ^1H -gekoppeltes ^{29}Si -NMR-

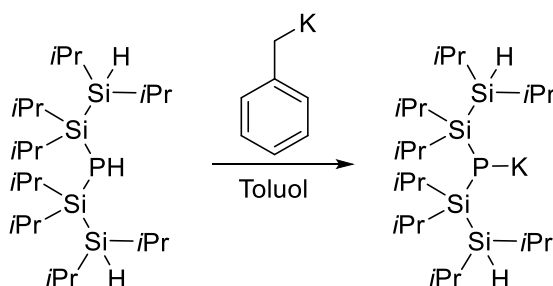
Experiment zeigt, dass die $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante in den Metallaten deutlich reduziert ist (144.0-150.2 Hz). Verglichen mit der Kopplungskonstante in **19** kommt es zu einer Reduzierung der $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten um ca. 20-25 Hz, welches auf die erhöhte Elektronendichte am Wasserstoffatom zurückzuführen ist.

Tabelle 11: Ausgewählte NMR- und IR-Daten der synthetisierten Verbindungen **19**, **30-34**.

Verbindung	δ /ppm ^1H (β -CH ₃)	δ /ppm $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (α -CH ₃)	δ /ppm $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (α -Si)	δ /ppm $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (β -Si)	$^1J_{\text{SiH}}$ / Hz	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ (SiH)
HN(Si ₂ Me ₄ H) ₂ (19)	0.15	2.3	-3.4	-38.9	170.6	2087
[Li(thf) _{0.5} N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] (30)	0.29	6.1	-18.0	-40.1	149.9	2078, 1992
[NaN(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (31)	0.30	7.3	-21.7	-38.9	145.2	1994
{[K(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ } _∞ (32)	0.33	7.2	-27.2	-41.5	150.2	2031
{[Rb(tol)N(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ } _∞ (33)	0.33	7.1	-28.4	-42.0	144.0	2031
[CsN(Si ₂ Me ₄ H) ₂] ₂ (34)	0.37	6.9	-29.6	-42.4	147.6	2041

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Alkalimetallsilylamiden führte die Metallierung zu einer Reduktion der $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten. Weiterhin wird eine geringe Hochfeldverschiebung des Signals des an das β -Si-Atom gebundenen Wasserstoffatoms beobachtet. Beide Effekte sind auf eine erhöhte Elektronendichte am Wasserstoffatom der Si-H-Gruppe zurückzuführen.^[90] Im Festkörper hingegen können in den dargestellten Silylamiden **30-34** anagostische $\text{M}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-Si}^{\delta+}$ -Wechselwirkungen unterschiedlicher Stärke beobachtet werden. Diese Wechselwirkungen sind weiterhin für eine Reduktion der Wellenzahl der Si-H-Valenzschwingung verantwortlich.

Während eine Metallierung des Silylliganden $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) erfolgreich durchgeführt werden konnte, führte die Reaktion des analogen phosphorbasierten Liganden $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**20**) mit $n\text{BuLi}$ und den Benzylbasen BzA (A = Na, K, Rb, Cs) zur Zersetzung unter Si-P-Bindungsbruch. Als alternativer Ligand wurde das *isopropyl*substituierte Silylphosphan $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) mit $n\text{BuLi}$ metalliert. Das Reaktionsprodukt wurde als gelbliches Öl erhalten und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Liganden **21** einen deutlichen Hochfeldshift zu $\delta = -353.2$ ppm. Da eine Kristallisation dieser Verbindung nicht möglich war, ist Verbindung **21** mit BzK in Toluol bei -60 °C zur Reaktion gebracht worden. Nach Aufarbeiten und Lagerung bei -26 °C können Kristalle in Form farbloser Nadeln erhalten werden.



Schema 29: Darstellung eines Kaliumsilylphosphanids **35**.

Verbindung **35** kristallisiert in der azentrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **35** zeigt, im Gegensatz zu den bisher dargestellten Metallaten des Bis(tetramethyldisilyl)amins, keinen zentralen viergliedrigen M_2E_2 -Zyklus (M = Metallion, E = Pnictogenatom), sondern eine Kettenstruktur, in der die Kaliumionen von zwei Phosphoratomen koordiniert werden.

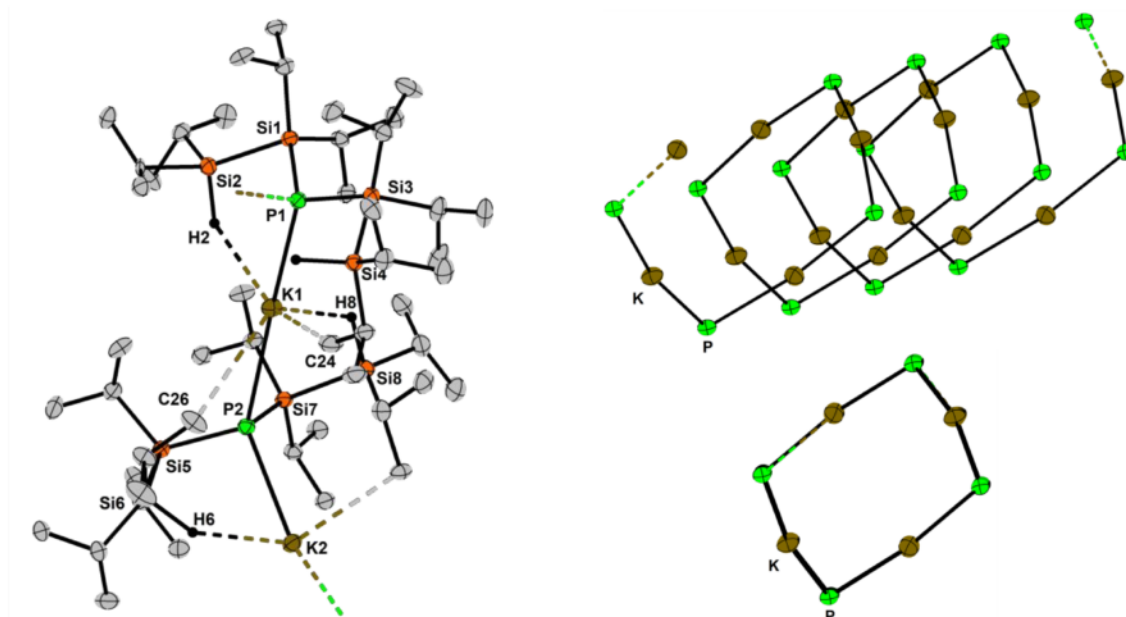


Abbildung 20: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **35** (links). Seitlicher Blick auf die Helixstruktur aus Phosphor- und Kaliumatomen (rechts oben). Blick entlang der durch die Helixstruktur entstandene Röhre (rechts unten). In Verbindung **35** (links) wurde für die siliziumgebundenen Wasserstoffatome der DFIX [1.48] verwendet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide entspricht 30%.

Zusätzlich erfolgt eine koordinative Absättigung des Kaliumions durch agostische K-CH₃-Wechselwirkungen der *Isopropyl*substituenten als auch durch anagostische K•••H-Si-Kontakte, sodass sich für das Kaliumion eine Koordinationszahl von KZ = 2+4 ergibt. Durch die Abwinklung um die Phosphoratome entsteht eine Helixstruktur, deren innerer Kern von *Isopropyl*substituenten ausgekleidet wird. Helixstrukturen anorganischer Verbindungen sind zum Beispiel aus den Elementstrukturen des Selen (graues Selen) bekannt, in denen die Selenatome verzerrt oktaedrisch (KZ = 2+4) umgeben sind.^[18] Weiterhin konnten *O'Hara et al.* ein Silylamid der Zusammensetzung [LiCs(hmds)₂]_∞ darstellen, in dem eine wellenförmige Anordnung der polymeren Cs-N-Li-N-Kette erfolgt.^[56]

Die Si-Si-Bindungslängen der einzelnen Disilaneinheiten in **35** zeigen mit Abständen von 2.373-2.379 Å keine auffälligen Abweichungen voneinander, sind jedoch im Vergleich zu den analogen Bindungslängen methylsubstituierter Verbindungen (siehe Verb. **30-34**) elongiert, was durch eine größere sterische Abstoßung der *Isopropyl*gruppen untereinander zu erklären ist. Die Torsionswinkel (C-Si-Si-C) entlang der Disilanbindungen zeigen eine damit verbundene gestaffelte Anordnung der *Isopropyl*substituenten mit Winkeln von 53.04-82.65°.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **35**.

Bindungslängen/-abstände [Å]		Bindungswinkel/Torsionswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3731(4)	Si1-P1-Si3	116.345(10)
Si3-Si4	2.3782(4)	Si5-P2-Si7	114.443(9)
Si-P	2.2218(3)-2.2412(4)	P1-K1-P2	172.402(6)
Si3-P1	2.2412(4)	Si2-Si1-P1	99.577(9)
P1-K1	3.4268(6)	C-Si-Si-C	53.043(14)- 82.646(14)
P2-K1	3.4782(6)		
K1•••H2	2.7184(3)		
K1•••H8	2.8013(3)		
K•••C(Me)	3.4341(6)-3.4961(6)		

Die Si-P-Bindungslängen reichen von 2.222 Å bis 2.241 Å und sind im Vergleich mit den Si-P-Bindungslängen in den dargestellten Alkalimetallsilylphosphaniden [Li(dme)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**22**) und [Na(tmeda)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**23a**) leicht erhöht, was auf einen größeren sterischen Anspruch der *Isopropyl*substituenten an den α -Si-Atomen zurückgeführt wird. Dies bewirkt weiterhin eine starke Aufweitung des Si1-P1-Si3-Winkels auf 116.35°, der in guter Übereinstimmung mit dem Winkel der von M. WESTERHAUSEN dargestellten Verbindung [Li(thf)P(Si^{*i*}Pr₃)₂]₂ mit 117.76° ist.^[113]

Neben der Koordination der Kaliumionen durch zwei Phosphoratome werden wie bereits in den Verbindungen **30-34** anagostische Si ^{δ^+} -H ^{δ^-} •••M ^{δ^+} -Wechselwirkungen (M = K) beider Si-H-Funktionen im Festkörper beobachtet. Die Si-H-K-Abstände reichen von 2.718-2.801 Å und sind im Vergleich zum Kaliumbis(disilyl)amid (**32**) (2.773-2.781 Å) leicht verkürzt. In Verbindung **35** wird im Infrarotspektrum die Si-H-Valenzschwingung bei 2018 cm⁻¹ detektiert, was verglichen mit der Schwingung in **21** einer Rotverschiebung der Wellenzahl von $\Delta\tilde{\nu} = 53$ cm⁻¹ entspricht und mit der Verminderung in Verbindung **32** gut übereinstimmt ($\Delta\tilde{\nu} = 56$ cm⁻¹). Zusätzlich erfolgen agostische K-Me-Wechselwirkungen einer Methylgruppe eines *Isopropyl*substituenten an jedem β -Si-Atom. Die Abstände betragen 3.434-3.496 Å und sind signifikant größer als die in Verbindung **32** (3.306-3.335 Å).

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung von Verbindung **35** in C₆D₆ zeigt ein breites Signal im Bereich von $\delta = 1.34$ -1.45 ppm, welches durch die Überlagerung der Signale der Methylgruppen

sowie CH-Protonen der *Isopropylgruppen* hervorgerufen wird. Durch die Metallierung von $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ mit BzK wird das Signal des Silanwasserstoffatoms deutlich zu höherem Feld auf $\delta = 3.31$ ppm in Form eines Multipletts verschoben. Dies ist wie bereits bei den Alkalimetallsilazaniden **30-34** durch die erhöhte Elektronendichte am Wasserstoffatom zu erklären. Da die Messung eines ^1H -gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrums nicht möglich war¹³, wird die $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante über die ^{29}Si -Satelliten im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **35** bestimmt. Diese beträgt $^1J_{\text{HSi}} = 151.2$ Hz und ist verglichen mit der $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstanten in $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ mit 171.0 Hz deutlich reduziert. Dieser Effekt wurde zuvor bei den Alkalimetallsilylamiden **30-34** beobachtet und deutet auf einen größeren Hydridcharakter des Wasserstoffatoms hin.

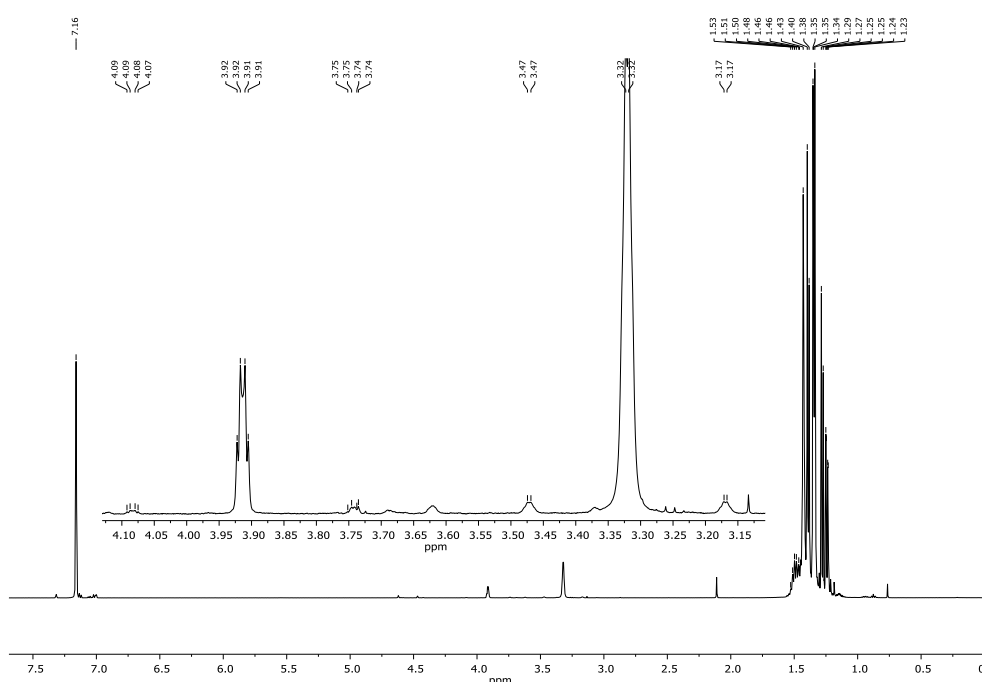


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von **35** mit Vergrößerung des Bereichs der Si-H-Protonen in C_6D_6 . Durch die ^{29}Si -Satelliten kann die $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplung im Spektrum bestimmt werden. Durch die hohe Basizität ist auch Verbindung **21** mit ca. 21% vorhanden (Si-**H** von Verb. **21** bei $\delta = 3.91$ ppm).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind alle Signale um 1-2 ppm ins Tieffeld verschoben. Die $^xJ_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten ($x = 2-4$) in **35** zeigen keinen einheitlichen Trend und weichen nur geringfügig von denen in Verbindung **21** ab. Deutlich größere Auswirkungen der Metallierung von **21** mit BzK werden im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Während die Metallierung von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ mit den Benzylbasen die Signale der α - und β -Si-Atome zu höherem Feld verschoben hat, erfolgt bei der Metallierung von **21** eine Tieffeldverschiebung beider Signale auf $\delta = -5.3$ ppm (**SiH**) und 6.6 ppm (**SiP**), die beide als Dublett aufspalten. Des Weiteren werden die $^1J_{\text{SiP}}$ - und $^2J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstanten durch den Wasserstoff-Kalium-Austausch von 64.1 Hz/

¹³ Durch die Kopplung des β -Si-Atoms zum Wasserstoffsubstituenten als auch zum Phosphoratom erfolgt eine so starke Signalverbreiterung, dass selbst eine Messung über 60 h keine Aussagekraft besitzt.

16.3 Hz in **21** auf 100.1 Hz/36.8 Hz erhöht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Lithiierung von $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ zu $[\text{Li}(\text{thf})\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]_2$ (Nöth *et al.*) oder von $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3$ zu $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3]_2$ (von Hänisch *et al.*).^[68,113] Bereits konnte zuvor eine leichte Hochfeldverschiebung des Signals für das α -Si-Atom bei der Metallierung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der gegenläufige Trend in der Änderung der chemischen Verschiebung zwischen Silylamiden und Silylphosphaniden nicht auf die Substituenten am Siliziumatom zurückzuführen ist. Letztere führen nur zur Verstärkung dieses Effekts (je größer der Rest, desto größer der Effekt). Die Ursache liegt hier wahrscheinlich in der besseren Überlappung der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom mit dem $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$ -Orbital, wodurch es durch die bessere Überlappung bei den Amiden zu einer Hochfeldverschiebung des α -Si-Atoms durch Metallierung kommt. Die deutlich bessere Orbitalüberlappung zwischen $\text{p}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{SiR})$ zeigt sich in den beiden Silylverbindungen $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$, in welchen eine planare- bzw. pyramidale Struktur vorliegt.^[44,114] Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** wird ein zu Verbindung **21** deutlich weiter hochfeldverschobenes Signal bei $\delta = -341.1$ ppm erhalten.

3.5.3 Zusammenfassung des Kapitels

Das sekundäre Silylamin $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ reagiert mit starken Alkalimetallbasen selektiv und in guten Ausbeuten zu den Silylamiden **30-34**. Dabei gelang es, auch die schweren Alkalimetallamide $\{[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ und $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ mit den sehr starken Benzylbasen BzRb und BzCs zu synthetisieren. Im Festkörper zeigen die Silylamide neben molekularen Verbindungen (**30**), polymere, strangartige Strukturen, die über Metall- π -Wechselwirkungen untereinander verknüpft sind. Allen gemein ist der zentrale A_2N_2 -Zyklus, welcher im Festkörper durch agostische $\text{A} \cdots \text{CH}_3$ -Wechselwirkungen und anagostische $\text{A}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-} - \text{Si}^{\delta+}$ -Kontakte ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) stabilisiert wird. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie können diese anagostischen Wechselwirkungen in ihrer Stärke miteinander verglichen werden. Die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die Silylamide als auch das Silylphosphanid **35** in Lösung keine anagostischen Wechselwirkungen zeigen.

3.6 Metallierung von $O(Si_2Me_4)_2NH$ mit den Benzylbasen BzA (A = Na, K, Rb, Cs))

Die Reaktionen des zyklischen Silylphosphans $O(Si_2Me_4)_2PH$ (**15**) mit Alkalimetallhydriden und $nBuLi$ haben gezeigt, dass das azide Proton am Phosphoratom selektiv deprotoniert werden kann. Dabei werden im Festkörper trizyklische Verbindungen mit zentralem A_2P_2 -Zyklus (A = Li, Na) erhalten, in denen die Alkalimetallionen von Lösungsmittelmolekülen (DME, TMEDA) stabilisiert werden. Reaktionen von **15** mit den Benzylbasen BzA (A = Na, K, Rb, Cs) hingegen zeigten stets eine Zersetzung des 6-gliedrigen Zyklus. Eine Koordination des im Zyklus befindlichen Sauerstoffatoms wurde nie beobachtet. Dies ist auf den Einsatz von Donorsolventien zurückzuführen, die eine Ausbildung größerer Aggregate verhindern.

Mit der Synthese des zyklischen Silylamins $O(Si_2Me_4)_2NH$ (**14**) konnte dagegen eine deutlich stabilere Verbindung synthetisiert werden, die anschließend auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Basen und LEWIS-Säuren untersucht wurde. Allgemein zeigt Verbindung **14** gegenüber Alkalimetallhydriden keine Deprotonierung des Aminprotons, sondern die Zersetzung des Zyklus. Grund dafür ist eine geringere Azidität des Silyamins gegenüber dem Silylphosphan, was Nebenreaktionen begünstigt. Die Umsetzung von **14** mit $MeLi$, $nBuLi$, $sBuLi$ und $tBuLi$ zeigen in den 1H - und $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektren alle einen unvollständigen Umsatz und große Mengen an Zersetzungsprodukten, sodass eine Isolierung der Reaktionsprodukte nicht möglich war. Reaktionen mit den LEWIS-Säuren MEt_3 (M = Al, Ga, In) und $GalBu_3$ führten zu keiner Reaktion.

Weitaus effektiver erwies sich die Reaktion von **14** mit den Benzylbasen BzNa, BzK, BzRb und BzCs, welche als unlösliche Pulver über einen Feststofftrichter in eine Lösung von **14** in Toluol gegeben wurden. Durch den Einsatz nicht koordinierender Lösungsmittel soll eine Koordination des Siloxansauerstoffatoms ermöglicht werden.

3.6.1 Synthese von Monoazahexasila-[9]-Krone-3 (**36a**)

Wird $O(Si_2Me_4)_2NH$ in Toluol bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit Benzylnatrium versetzt, so erfolgt nach Auftauen der Reaktionslösung eine Aufklärung des Reaktionsgemisches. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloser Feststoff erhalten. In Toluol erfolgt nach wenigen Tagen die Kristallisation farbloser Blöcke der Verbindung $[NaN(Si_2Me_4O)_2Si_2Me_4]_2$ (**36a**). Verbindung **36a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur besteht aus einem planaren viergliedrigen Na_2N_2 -Zyklus, in dem die Stickstoffatome in ein Ringsystem aus drei Disilaneinheiten eingebunden sind, welche über zwei Sauerstoffatome miteinander verknüpft

sind. Verbindung **36a** stellt den ersten kristallisierten Hexasilakronenether dar, in dem nur Disilaneinheiten und keine Kohlenstoffatome im Ringsystem vorhanden sind.

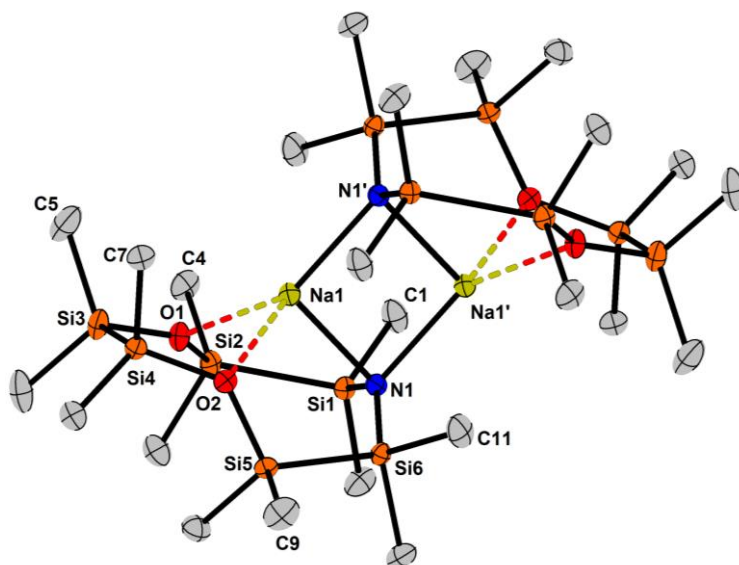


Abbildung 22: Molekülstruktur von **36a** im Kristall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide in Verbindung **36a** entspricht 50%.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **36a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel/Torsionswinkel [°]	
Si1-Si2	2.3834(1)	Si1-N1-Si6	130.680(2)
Si3-Si4	2.3671(1)	Si2-O1-Si3	140.741(2)
Si5-Si6	2.3668(1)	Si4-O2-Si5	135.911(2)
Si1-N1	1.6906(1)	Na1-N1-Na1'	79.373(1)
Si2-O1	1.6799(1)	C1-Si1-Si2-Si4	3.192(2)
Si4-O2	1.6708(1)	C5-Si3-Si4-C7	9.620(2)
N1-Na1	2.4651(1)	C9-Si5-Si6-C11	36.347(2)
N1-Na1'	2.4008(1)		
O1...Na1	2.5017(1)		
O2...Na1	2.4340(1)		

Entlang der Si1-Si2-Bindung (2.383 Å) liegen die Methylsubstituenten in einer fast perfekten ekliptischen Konformation mit einem Diederwinkel von lediglich 3.19° vor. Entlang der etwas

kürzeren Si3-Si4-Bindung (2.367 Å) ist dieser Winkel mit 9.62° etwas aufgeweitet und steht im Kontrast zum Diederwinkel entlang der Si5-Si6-Achse (2.367 Å), der 36.35° beträgt und bei gleicher Disilanbindungs­länge eine eher gestaffelte Anordnung der Substituenten zeigt. Ursache dafür sind agostische Na1'•••C11-Kontakte im Kristall mit Abständen von 3.099 Å, die eine Orientierung der Methylgruppe in Richtung des Metallion bewirkt und zur Vergrößerung des Diederwinkels führt. Die Na1'•••C11 Kontakte stimmen gut mit der von K. DEHNICKE synthetisierten Verbindung [Na(thf)N(SiMe3)2]2 mit Na•••C-Kontakten von 3.051-3.112 Å überein.^[115] Der gemittelte Si-N-Abstand in **36a** beträgt 1.691 Å und ist damit geringfügig kürzer als der gemittelte Abstand in Verbindung **30** mit 1.712 Å, jedoch länger als der entsprechende gemittelte Abstand in {[K(tol)N(Si2Me4H)2]2}∞ mit 1.682 Å. Ursache ist der schon bei den Alkalimetallsilylamiden **30-34** festgestellte Trend, dass mit schwerer werdendem Alkalimetallion der Anteil der negativen Hyperkonjugation entlang der Si-N-Bindung zunimmt. Dadurch wird die Rückbindung der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom in das antibindende δ*(Si-C)-Orbital erhöht und folglich die N-Si-Bindungs­länge verkürzt. Dies hat weiterhin eine Aufweitung des Si-N-Si-Bindungswinkels zur Folge, welcher bei [Li(thf)0.5N(Si2Me4H)2]2 (121.93°) am kleinsten ist und bei Verbindung **36a** 130.68° erreicht. Die Na1'-N1- bzw. Na1'-N1-Abstände sind in Verbindung **36a**, wie zuvor in den anderen Verbindungen mit A2N2-Zyklus, unterschiedlich lang, was zu einer geringfügigen rautenförmigen Verzerrung des planaren Na2N2-Zyklus führt. Die Si-O-Abstände in Verbindung **36a** reichen von 1.661-1.683 Å und stimmen gut mit den Bindungs­längen in dem Tetrasilakronenetherkomplex [Li(1,2,4,5-tetrasilabenz[12]Krone-4)][OTf] mit 1.667 Å von K. REUTER überein.^[35] Der Si-O-Si-Winkel in letzterer Verbindung beträgt 134.3° und ist etwas kleiner als die Siloxanbindungswinkel in **36a** mit 135.91° und 140.74°, was unter anderem auf die höhere LEWIS-Azidität des Lithiumkations zurückzuführen ist. Neben der Koordination des Natriumions durch zwei Stickstoffatome, erfolgt eine zusätzliche Koordination durch die beiden im Kronenether befindlichen Sauerstoffatome O1 und O2 mit Abständen von 2.502 Å, respektive 2.434 Å, sodass eine Koordinationszahl von insgesamt KZ = 4+1 erreicht wird. Dabei ist das Natriumion über der Ringebene lokalisiert. Die O-Na-Abstände sind im Vergleich mit dem von F. DANKERT dargestellten Silakronenetherkomplex [Na(1,2,4,5-tetrasilabenz[15]Krone-5)I] mit einem Na-O_{Silox}-Abstand¹⁴ von 2.741 Å deutlich reduziert, was größtenteils durch die höhere Koordinationszahl des Natriumions im Benzokronenether mit KZ = 6 bedingt ist.^[116]

Die Reaktion von O(Si2Me4)2NH mit Benzyl­natrium hat gezeigt, dass durch die Wahl eines geeigneten Kations der sechsgliedrige Zyklus in **14** aufgebrochen werden kann. Die dabei gebildeten farblosen Blöcke stellen jedoch nur ein Nebenprodukt der Reaktion dar. Der Hauptbestandteil der erhaltenen Kristalle bilden farblose Stäbe, deren Molekülstruktur ebenfalls bestimmt wurde. Verbindung **36b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit 8

¹⁴ Der Index O_{Silox} steht für ein Siloxansauerstoffatom.

Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur besteht aus einem zentralen N_2Na_2 -Zyklus, in welchem die Stickstoffatome in einen 6-gliedrigen, stark verzerrten OSi_4N -Zyklus eingebunden sind. Diese Zyklen sind zu unendlichen 1D-Ketten vernetzt, welche zu benachbarten Ketten über agostische $Na-CH_3$ -Kontakte (2.878 Å) zu einer 2D-Struktur verknüpft werden. Dabei liegen in der Struktur zwei kristallographisch unterschiedliche Siloxansauerstoffatome als auch Natriumionen vor. Während ein Siloxansauerstoffatom an ein Natriumion eines benachbarten Zyklus koordiniert, zeigt das andere Siloxansauerstoffatom keine Wechselwirkung. Ein ähnliches Verhalten wird für die Natriumionen in den N_2Na_2 -Zyklen beobachtet. Während ein Natriumion (Na1) von zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom koordiniert wird (KZ = 3), ist das zweite Natriumion (Na2) nur mit zwei Stickstoffatomen verknüpft, sodass sich unter Berücksichtigung eines agostischen Na_2-CH_3 -Kontaktes (2.877 Å) eine Koordinationszahl von $KZ = 2+1$ ergibt.

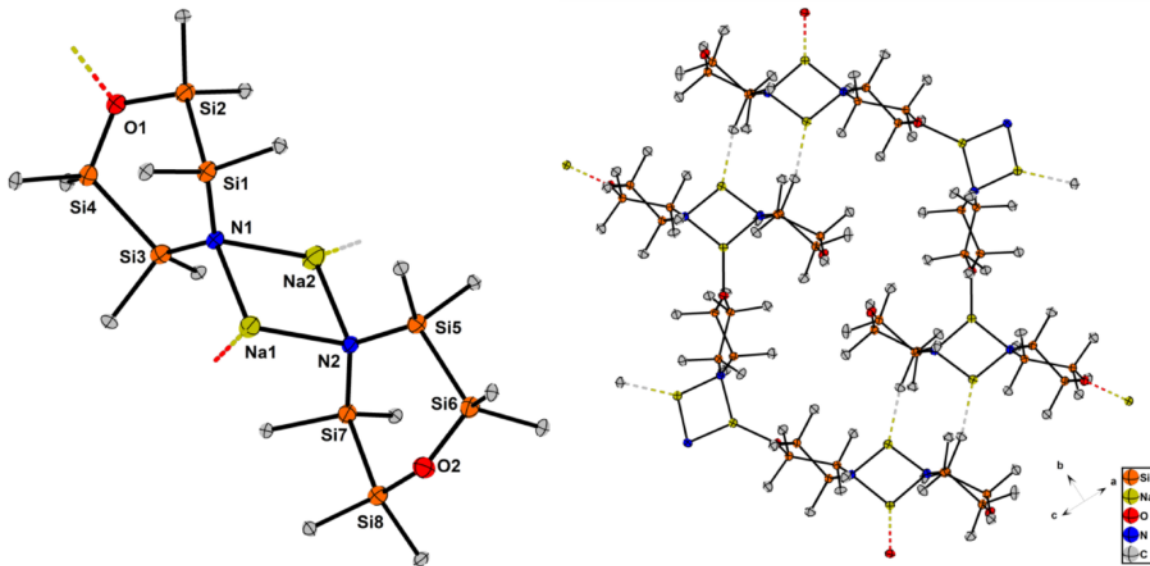


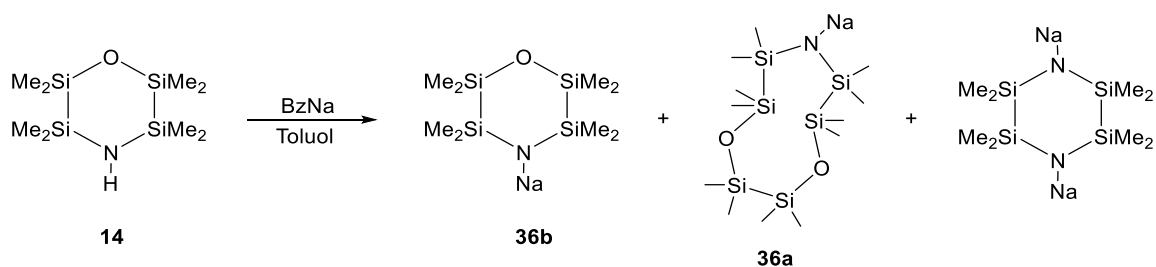
Abbildung 23: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **36b** mit zentralem Strukturmotiv (links). Blick auf die Kettenanordnung im Kristall mit agostischen $Na-CH_3$ -Kontakten, die zu einer Flächenverknüpfung führen (rechts). Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **36b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel/Torsionswinkel [°]	
Si-Si	2.3555(7)-2.3812(7)	Si2-O1-Si4	120.859(8)
Si-O	1.6525(14)- 1.6858(14)	Si6-O2-Si8	130.450(9)
Si-N	1.7033(16)- 1.7125(16)	Si1-N1-Si3	114.893(9)
N-Na	2.3735(16)- 2.4324(17)	Si5-N2-Si7	118.795(9)
O-Na	2.3831(15)	C-Si-Si-C	7.621(8)-53.069(8)
Na•••C(Me)	2.8771(2)		

In Verbindung **36b** beträgt die Si-Si-Bindungslänge zwischen 2.356-2.381 Å, wobei entlang der kürzesten dieser Bindungslängen (Si1-Si2) eine gestaffelte Anordnung der Methylsubstituenten mit einem Torsionswinkel von 53.07° erfolgt. Entlang der übrigen Disilaneinheiten erfolgt eine eher ekliptische Anordnung der Methylsubstituenten. Die durchschnittliche Si-N-Bindungslänge in **36b** beträgt 1.706 Å und ist zu der gemittelten Länge in Verbindung **36a** (1.691 Å) nur unwesentlich erhöht. Der Si-O-Abstand reicht von 1.652 Å (Si6-O2) bis zu Werten von 1.686 Å (Si4-O1) und ist in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen in **36a**, wobei die kürzesten Längen in **36b** an der nicht koordinierenden Siloxaneinheit erhalten werden. Die beiden Siloxanbindungswinkel weichen stark voneinander ab und betragen 120.86° (Si2-O1-Si4) bzw. 130.45° (Si6-O2-Si8). Der sehr spitze Winkel von 120.86° wird durch die Koordination des Sauerstoffatoms an ein Natriumion hervorgerufen. Letzterer Winkel ist ca. 15-20° spitzer als in **36a** und spricht für ein stark basisches Sauerstoffatom.¹⁵ In der Literatur sind nur wenige weitere Siloxan-Natrium-Wechselwirkungen bekannt, unter anderem von der Gruppe um V. HUCH, welche sog. Siloxazane synthetisieren konnten. Der Siloxanwinkel eines entsprechenden Natriumsalzes Na₄[*t*Bu-N-SiMe₂-O-SiMe₂-N-*t*Bu]₂ beträgt 139.5° und ist damit deutlich stumpfer als in Verbindung **36b**.^[117] Die Gruppe um D. SCHESCHKEWITZ konnte 2015 einen Lithiumkomplex darstellen, in dem ein Dioxadisiletanfragment an ein Lithiumion koordiniert und den bisher spitzesten Si-O-Si-Winkel mit 90.75° aufweist.^[118]

¹⁵ Die Anzahl an gemessenen NMR-Spektren dieser Verbindung bis ein Spektrum ohne NH-haltige Produkte erhalten werden konnte, hat die hohe Basizität indirekt bestätigt.



Schema 30: Vermutetes Produktspektrum der Umsetzung von **14** mit BzNa.

Der farblose Feststoff (Gemisch aus Verb. **36a** und **36b**) zeichnet sich durch eine sehr hohe Hydrolyseempfindlichkeit aus, sodass erst nach mehreren Messungen im Young-NMR-Rohr Spektren ohne NH-haltige Produkte erhalten werden können. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden insgesamt fünf Signale detektiert. Dabei zeigen zwei davon bei $\delta = -25.6$ ppm und $\delta = -26.2$ ppm eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **14**. Beide Signale sprechen für Siliziumatome, welche an ein metalliertes Stickstoffatom binden. Die anderen Signale bei $\delta = 4.3$ ppm, $\delta = 5.2$ ppm und $\delta = 9.1$ ppm liegen im selben Bereich wie das O-gebundene Siliziumatom in Verbindung **14** ($\delta = 5.7$ ppm) und sind daher sauerstoffgebundenen Siliziumatomen zuzuordnen. Mit Hilfe von zweidimensionalen ^1H - ^{29}Si -HMQC- und ^1H - ^{13}C -HMQC-Experimenten war es möglich die Signale zwei zyklischen Verbindungen zuzuordnen. In *Abbildung 24* ist das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des farblosen Feststoffes der Umsetzung von **14** mit BzNa gezeigt. Das N-gebundene Siliziumatom von Verbindung **36a** wird dabei bei $\delta = -25.6$ ppm als Singulett detektiert, während die Signale für die sauerstoffgebundenen Siliziumatome bei 5.2 ppm und 9.1 ppm erhalten werden. Die größere Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta = 9.1$ ppm könnte auf eine Koordination eines Sauerstoffatoms an ein Natriumion hinweisen. Üblicherweise werden dafür jedoch größere Verschiebungen von ca. 9 ppm beobachtet.^[35] Für Verbindung **36a** werden im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale mit Singulettstruktur bei $\delta = 0.23$ ppm, $\delta = 0.25$ ppm und $\delta = 0.35$ ppm erhalten, wobei das Signal bei $\delta = 0.25$ ppm den Methylprotonen der $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe entspricht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Kohlenstoffatom an der $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe durch die Metallierung eine Tieffeldverschiebung zu $\delta = 7.7$ ppm. Dieser Shift ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Metallierung von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$.

Neben Verbindung **36a** können im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die beiden verbreiterten Signale bei $\delta = -26.2$ ppm und $\delta = 4.3$ ppm der zyklischen Verbindung $\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}$ (**36b**) zugeordnet werden. Beide Signale stimmen mit den Verschiebungen bisher synthetisierter Alkalimetallphosphanide und Alkalimetallsilazanide aus Kapitel 3.4 und Kapitel 3.5 gut überein. Im ^1H -NMR-Spektrum werden für Verbindung **36b** zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen bei $\delta = 0.05$ ppm und 0.47 ppm erhalten. Das Signal bei $\delta = 0.05$ ppm entspricht dabei den Methylprotonen an der $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und ist deutlich verbreitert. Das Signal der

Methylprotonen, welche am sauerstoffgebundenen Siliziumatom lokalisiert sind, wird bei $\delta = 0.47$ ppm beobachtet.

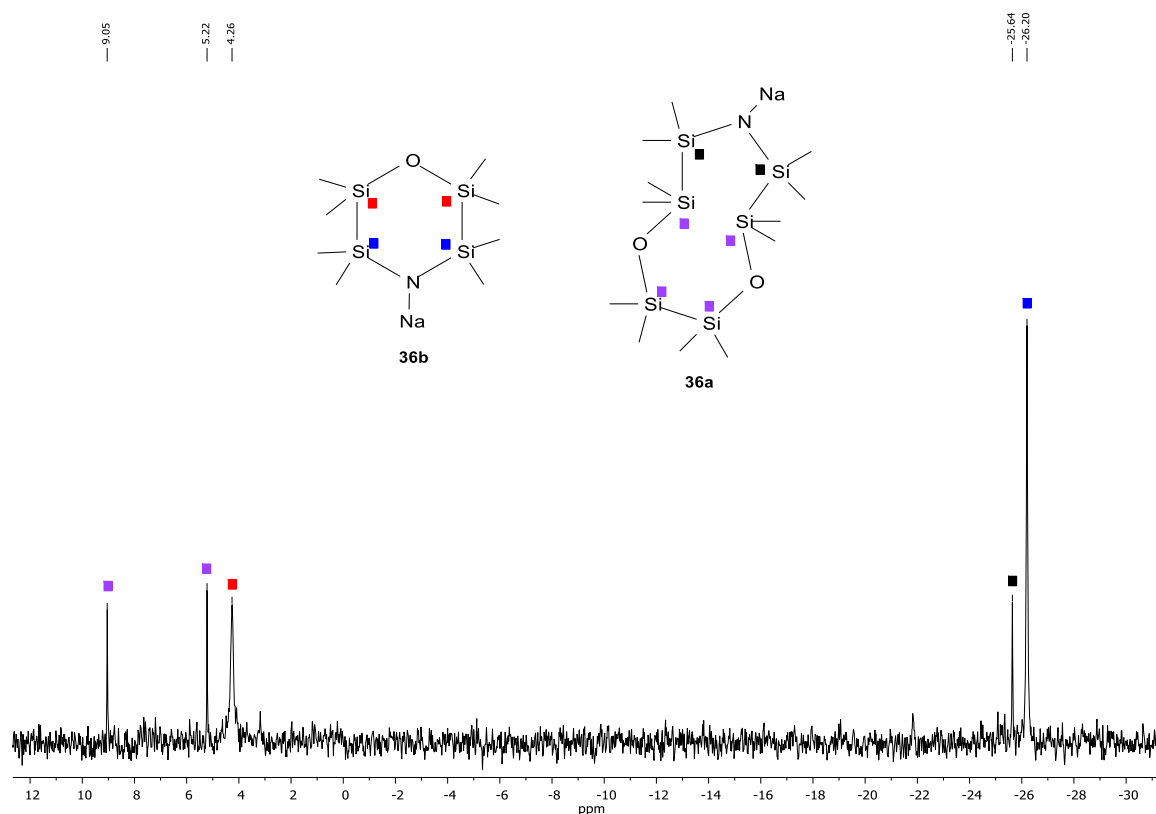


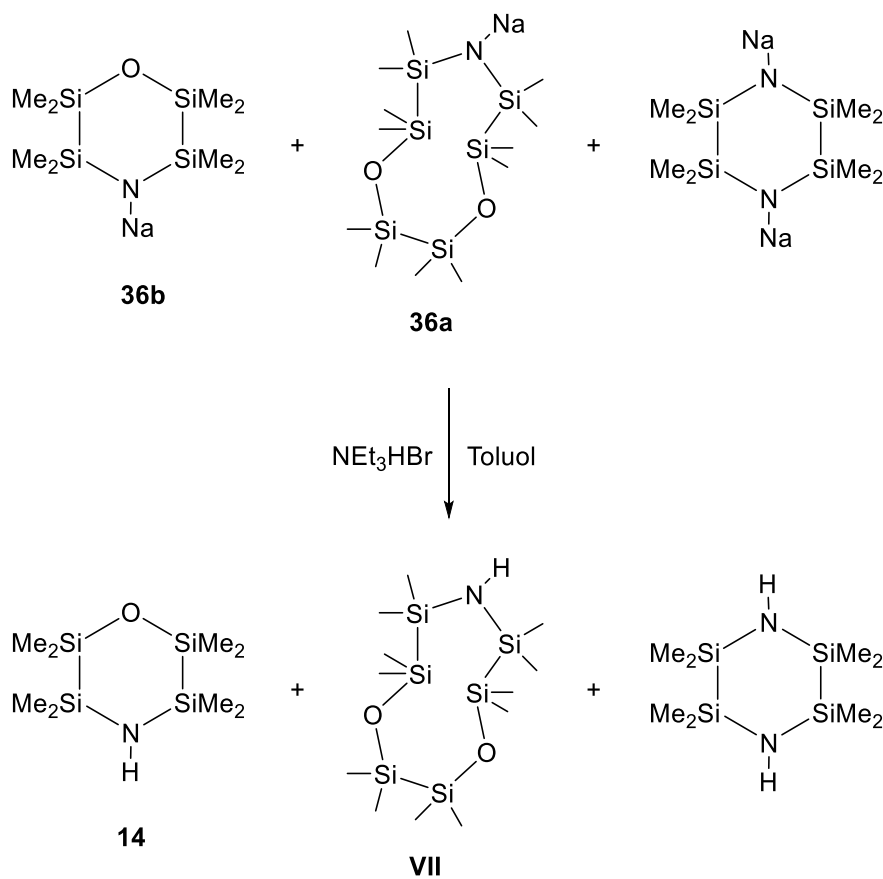
Abbildung 24: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ mit BzNa in C_6D_6 . Neben Verbindung **36a** wird auch die zyklische Verbindung **36b** beobachtet.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des Kohlenstoffatoms an der $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe im Vergleich zu dem in **14** zu deutlich tieferem Feld auf $\delta = 7.8$ ppm verschoben und stimmt mit den Beobachtungen bei der Metallierung von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2$ gut überein. Das Signal für das Kohlenstoffatom der $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zeigt ein Singulett bei 3.5 ppm und ist geringfügig weiter tieffeldverschoben als das Signal in **14**.

Die Bildung von **36b** und **36a** führt bei der eingesetzten Stöchiometrie zu einer Verschiebung des Stickstoff/Sauerstoff-Verhältnisses im Produkt, sodass bei der Reaktion auch geringe Anteile eines weiteren Silylamids entstehen müssten (*Schema 30*). Es wird angenommen, dass beim Filtrieren der Reaktionslösung ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{NaNSi}_2\text{Me}_4)_2$ abgetrennt wird, welches als in Toluol unlöslicher Bestandteil zurückbleibt. Um dieses nachzuweisen wird die Reaktionslösung der Umsetzung von **14** mit BzNa in Toluol nach dem Auftauen mit einer stöchiometrischen Menge an NEt_3HBr versetzt, um alle gebildeten Silylamide in die entsprechenden Silylamine zu überführen. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR des übrig gebliebenen Öls zeigt sechs Signale von denen Verbindung **14** das Hauptprodukt ($\delta = -12.5$ ppm, 5.7 ppm)¹⁶ darstellt.

¹⁶ Die Ausbeute wurde per Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt und beträgt ca. 70% von Verbindung **14**.

Daneben können zwei Signale bei $\delta = 0.15$ ppm und 2.11 ppm beobachtet werden, die den Siliziumatomen der SiO-Einheiten entsprechen und der Verbindung $[\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**VII**) zugeordnet werden. Das Signal der stickstoffgebundenen Si-Atome wird bei $\delta = -10.1$ ppm als Singulett erhalten. Das durch Protonierung von $(\text{NaNSi}_2\text{Me}_4)_2$ darzustellende Silylamin $(\text{HNSi}_2\text{Me}_4)_2$ wurde bereits 1963 von U. WANNAGAT synthetisiert, jedoch können nach ausgiebiger Literaturrecherche keine Verschiebungswerte im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR gefunden werden.^[89,119] Das Signal im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -10.2$ ppm könnte der Verbindung $(\text{HNSi}_2\text{Me}_4)_2$ zugeordnet werden. Das dazu zugehörige Signal im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen wird bei $\delta = 0.28$ ppm beobachtet.



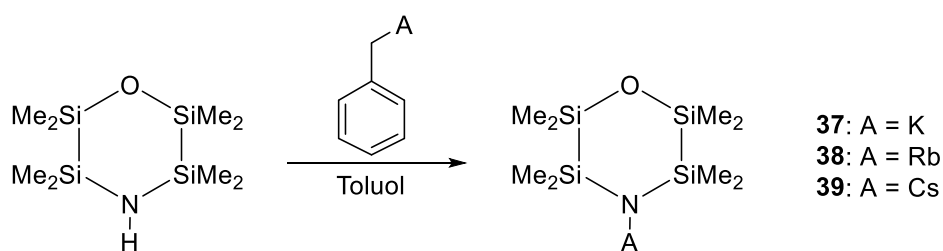
Schema 31: Umsetzung der Reaktionslösung von **14** und **BzNa** mit NEt_3HBr .

3.6.2 Synthese anorganischer 2D-Metall-Ligand-Netzwerke

Wie die Umsetzung von **BzNa** mit $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ gezeigt hat, werden durch die Abwesenheit von Donorsolventien die Sauerstoffatome in den Verbindungen **36a** und **36b** zu einer Koordination an die Natriumionen befähigt. Weiterhin erfolgte durch **BzNa** eine Ringerweiterung von **14**, wodurch ein größeres Ringsystem mit insgesamt drei disilanverbrückten Donoratomen aufgebaut wurde.

Während die Sauerstoffatome in Silakronenethern oder Zyklosiloxanen vor allem „harte“ Kationen bevorzugen, sind Komplexe mit weichen Kationen eher selten anzutreffen. Die erste Synthese eines Kaliumzyklosiloxankomplexes war eher zufällig und konnte durch die Reaktion von $[K]^+[InH(CH_2CMe_3)_3]^-$ mit Schliiffett realisiert werden.^[29] Daneben existieren wenige Übergangsmetallsiloxankomplexe, von denen vor allem die Zyklo-dimethylsiloxankomplexe mit Silber- und Zirkoniumionen hervorzuheben sind.^[25,30,120] Allen gemein ist der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen, sodass die Wechselwirkung des Komplexes mit dem Anion minimiert wird. Mit Hilfe der schwereren Benzylbasen (BzK, BzRb, BzCs) sollen neuartige Struktur motive erhalten werden, in welchen sehr seltene Wechselwirkungen mit den nach HSAB-KONZEPT weichen Rubidium- bzw. Caesiumionen und einem Siloxangerüst zu beobachten sind.

Die Reaktion von $O(Si_2Me_4)_2NH$ mit BzA (A = K, Rb, Cs) führt in Toluol bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nach Aufarbeiten zu äußerst hydrolyseempfindlichen Feststoffen der allgemeinen Zusammensetzung $AN(Si_2Me_4)_2O$ (A = K (**37**), Rb (**38**), Cs (**39**)).



Schema 32: Darstellung anorganischer Ligandennetzwerke.

In Toluol können bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von Verbindung **37** erhalten werden. Verbindung **37** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und weist als zentrales Strukturmotiv einen $[KN(Si_2Me_4)_2O]_2$ -Trizyklus auf. Dabei koordinieren die ringgebundenen Siloxansauerstoffatome an benachbarte Kaliumionen, sodass ein 2D-Netzwerk entsteht, in welchem die Kaliumionen eine Koordinationszahl von drei besitzen. Vier dieser Zyklen bilden innerhalb einer Schicht größere Hohlräume, oberhalb denen Toluolmoleküle lokalisiert sind. Dabei weisen diese keine Wechselwirkungen mit dem Netzwerk auf.

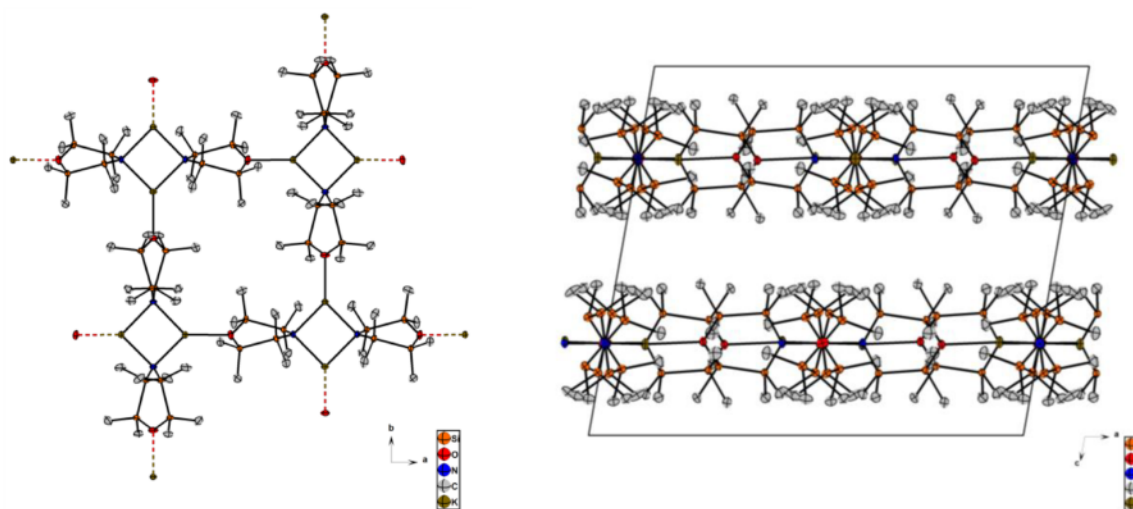


Abbildung 25: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von **37**. Sicht entlang der c-Achse (links) zeigt die in der a/b-Ebene gelegenen Hohlräume, welche aus vier 6-gliedrigen KN(Si₂Me₄)₂O-Zyklen aufgespannt werden. Blick entlang der b-Achse (rechts) zeigt einen Ausschnitt zweier Schichten mit eingblendeter Elementarzelle. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Ähnliche Verbindungen sind in der Literatur bereits bekannt und werden als metallorganische Netzwerke (MOF) bezeichnet. Diese bestehen in der Regel aus einem organischen „Linker“ und sog. „Nodes“, die ein Metallatom beinhalten. Aufgrund ihres porösen Charakters finden MOFs große Anwendung in der Speicherung von Gasen und sind durch den Variationsreichtum der organischen Linker von großer struktureller Vielfalt.^[121,122] In Verbindung **37** zeigt der „Linker“ ein rein anorganisches Strukturmotiv, welches den von *Mills et al.* synthetisierten oligomeren- bzw. polymeren Silylamiden ähnelt.

Die Disilaneinheiten in **37** sind wie in den Silylphosphaniden **22** und **23a** gegeneinander verdreht, weisen aber nahezu gleich lange Disilanbindungsängen von 2.367 Å auf. Die Methylsubstituenten sind entlang der Si-Si-Bindung mit Diederwinkeln zwischen 30.12°-48.17° eher gestaffelt angeordnet. Der gemittelte N-Si-Abstand beträgt 2.792 Å und ist in guter Übereinstimmung mit der Bindungslänge in [KN(SiMe₃)₂]₂ mit 2.770 Å von der Gruppe um HUFFMAN.^[52] Der gemittelte Si-N-Si-Winkel beträgt 122.60° und ist deutlich spitzer als der entsprechende Winkel in [KN(SiMe₃)₂]₂ was für eine stärkere kovalente Wechselwirkung zwischen dem Silylamid und dem Kaliumion spricht. Dies könnte neben der guten Abschirmung des Moleküls nach außen durch die Methylsubstituenten die gute Löslichkeit der Substanz in Kohlenwasserstoffen erklären. Der sehr spitze Si-O-Si-Winkel mit 125.92(7)° ist deutlich kleiner als der entsprechende Winkel in [Li(1,2,4,5-tetrasila[12]krone-4)⁺][OTf⁻] (134.3(1)°) oder als in dem kürzlich publizierten Magnesiumsiloxan-Komplex von *Harder et al.*, in dem ein Magnesiumion an ein O(SiMe₃)₂-Molekül (127.08°) koordiniert.^[123] Die Gruppe um S. HARDER führt diesen spitzen Winkel auf die erhöhte Basizität des Sauerstoffatoms der Siloxaneinheit zurück. Unterstützt wird diese Argumentation durch die Arbeiten von *Beckmann et al.*, die eine starke Abhängigkeit der Basizität des Sauerstoffatoms vom Siloxanwinkel feststellen konnten.^[123] Der gemittelte O-K-Abstand ist mit

2.824 Å deutlich kürzer als in dem Zyklosiloxankomplex $[K^+]_3[K(Me_2SiO)_7^+][InH(CH_2CMe_3)_3^-]_4$ ($d_{OK} = 2.93$ Å) von *Churchill et al.* und deutet verglichen mit dieser auf eine geringere negative Hyperkonjugation des Tetrasilaetherfragments in **37** hin. In der Molekülstruktur von **37** sind neben der Koordination des Kaliumions durch ein Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome auch agostische CH_3 -K-Kontakte vorhanden, welche Abstände von 3.166-3.229 Å zeigen. Diese sind im Vergleich mit den CH_3 -K-Kontakten in $\{[K(tol)N(Si_2Me_4H)_2]_2\}_\infty$ (3.306-3.335 Å) deutlich verkürzt und tragen zur koordinativen Absättigung des Kaliumions bei, sodass die Koordinationszahl auf $KZ = 3+2$ ansteigt.

Da MOFs für ihren porösen Charakter und zur Speicherung von Gasen bekannt sind, wurde Verbindung **37** aufgrund der großen Hohlräume in der Molekülstruktur, auf ihre Adsorptionsfähigkeit von Distickstoff getestet. Vorher wurde das thermische Verhalten der Verbindung $[K(tol)_{0.5}N(Si_2Me_4)_2O]_\infty$ mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse untersucht. Die TGA zeigt das Einsetzen des Masseverlustes von 6.6%, welcher ungefähr der Hälfte des in der Molekülstruktur vorhandenen Toluols entspricht. Oberhalb von 190 °C erfolgt eine rasche, einstufige Zersetzung von Verbindung **37**.

Die Elementaranalyse deutet auf eine Zusammensetzung des Pulvers nach Trocknen am Vakuum (10^{-3} mbar, 50 °C) von $[K(tol)_{0.25}N(Si_2Me_4)_2O]_\infty$ hin. Nach Trocknen von **37** im Feinvakuum wurde die Probe einem N_2 -Sorptionsexperimentes unterzogen, welches eine sehr kleine Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (BET) von 10.06 m^2g^{-1} zeigt. Neben dieser eher kleineren Oberfläche sind in der Literatur auch deutlich Größere bekannt, die Oberflächen zwischen 310 m^2g^{-1} und 5590 m^2g^{-1} aufweisen.^[121,124] Das aktuelle Maximum stellt ein metallorganisches Netzwerk mit einer Oberfläche von ca. 7000 m^2g^{-1} von J. T. HUPP dar.^[122,124] Es ist anzunehmen, dass beim Trocknen am Feinvakuum die Struktur von **37** abgebaut wird und die Hohlräume zusammenbrechen. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Pulvers nach Trocknen zeigt ein anderes Beugungsbild, als das Berechnete aus den Strukturdaten von Verbindung **37**, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Trocknen am Vakuum eine Veränderung der Struktur von **37** zur Folge hat.

Neben Verbindung **37** war es möglich die schwereren Rubidium- (**38**) und Caesiumverbindungen (**39**) aus Toluol zu kristallisieren. Diese kristallisieren isotyp zueinander in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Beide Strukturen weisen ein in der b/c-Ebene ausgedehntes 2D-Netzwerk auf, in dem Hohlräume aus vier $[CsN(Si_2Me_4)_2O]$ -Einheiten gebildet werden (*Abbildung 26*). Entlang der kristallographischen a-Achse erfolgt die Stapelung dieser Schichten auf Deckung. Im Gegensatz zu Verbindung **37** sind in **38** und **39** keine Lösungsmittelmoleküle zwischen den Schichten eingelagert, sodass die Schichten sehr nahe aneinander liegen. In Verbindung **38** und **39** können seltene Wechselwirkungen eines

Siloxansauerstoffatome mit den schwersten Alkalimetallen Rubidium und Caesium im Festkörper beobachtet werden. Daneben sind nur Silsesquioxane von der Gruppe um MUZAFAROV bekannt, welche aus einem Siloxangerüst der Zusammensetzung $\{[\text{RSiO}_2]_x\text{M}_y\text{M}'_z\}$ bestehen.^[125,126]

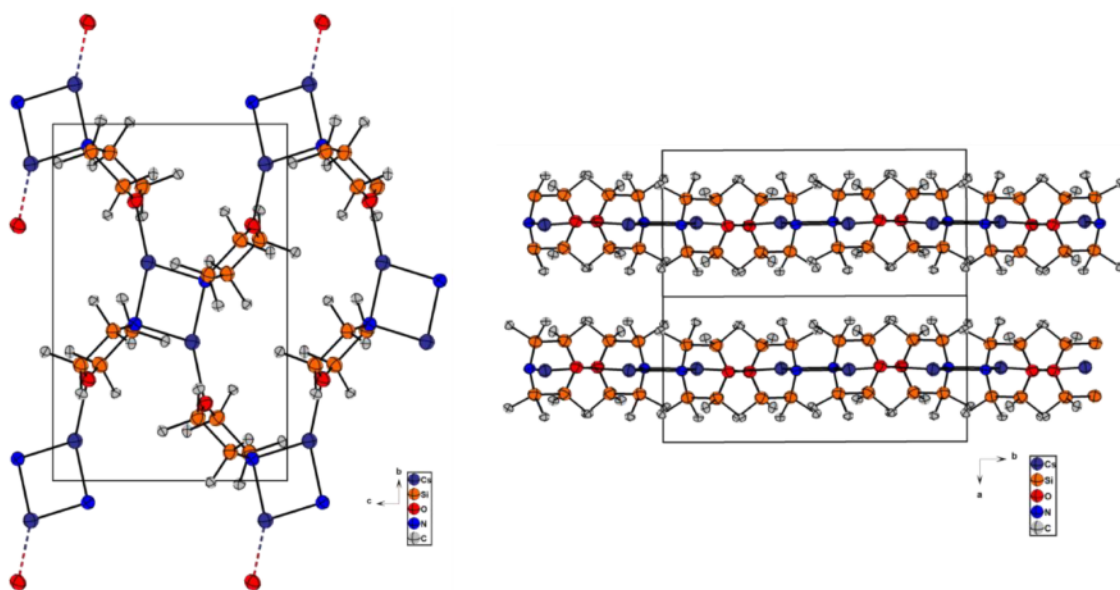


Abbildung 26: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von **39**. Sicht entlang der a-Achse (links) zeigt die in der b/c-Ebene gelegenen Hohlräume, welche aus vier 6-gliedrigen $\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}$ -Zyklen aufgespannt werden. Blick entlang der c-Achse (rechts) zeigt den im Vergleich mit Verbindung **37** deutlich kleineren Abstand zwischen zwei Schichten. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindungen **37-39**.

Bindungs- längen [Å]/ -winkel [°]	$[\text{K}(\text{tol})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (37)	$[\text{RbN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (38)	$[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (39)
Si-Si	2.367(6)	2.37075(10)	2.380(5)
Si-O	1.675(12)	1.675(2)	1.678(7)
Si-N	1.686(10)	1.6755(2)	1.679(9)
N-A	2.792(14)	2.9405(2)	3.082(9)
O-A	2.824(17)	3.025(2)	3.130(7)
Si-O-Si	125.92(7)	129.18(13)	130.7(5)
Si-N-Si	122.597(11)	129.27(14)	129.6(6)
C-Si-Si-C	30.119(3)-48.172(3)	0.920(1)-2.679(1)	0.149(2)-2.206(2)
A•••C _{SiO} (Me)	-	3.5912(1)	3.626-3.897
A•••C _{SiN} (Me)	3.166-3.229	3.433(1)-3.639(1)	3.547-3.688

Der Siloxanwinkel in Verb. **37** beträgt 125.92° und ist im Vergleich mit der Rubidium- (129.18°) bzw. Caesiumverbindung (130.7°) deutlich spitzer, was auf eine stärkere Koordination des Sauerstoffatoms an das Alkalimetallion in **37** als in **38** und **39** hindeutet, was in Übereinstimmung mit dem HSAB-Konzept ist. Wie aus *Tabelle 15* zu entnehmen ist, kann eine Erhöhung der Disilanbindungslänge mit größer werdendem Alkalimetallion von 2.367 \AA in Verbindung **37** bis zu 2.380 \AA in Verbindung **39** beobachtet werden, was durch die sterische Abstoßung der Methylsubstituenten an der Si-Si-Bindung hervorgerufen wird. Diese liegen in nahezu perfekter ekliptischer Konformation mit Torsionswinkeln von $0.92\text{-}2.68^\circ$ in **38**, respektive $0.15\text{-}2.21^\circ$ in Verbindung **39** vor. Im Unterschied zu **37** weist der 6-gliedrige Zyklus in Verbindung **38** und **39** eine planare Si_4 -Ebene auf, in denen die Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome leicht oberhalb der Ebene liegen, sodass eine wannenähnliche Konformation entsteht. Die ermittelten Si-O- und Si-N-Abstände in **38** und **39** zeigen keine auffälligen Abweichungen von bisher synthetisierten Verbindungen. Jedoch nähern sich sowohl die Si-O- und Si-N-Bindungsängen als auch Si-O-Si- bzw. Si-N-Si-Bindungswinkel stark an, was zu einem deutlich symmetrischeren Zyklus in **38** und **39** als in Verbindung **37** führt. Das Rubidiumion/Caesiumion wird wie zuvor das Kaliumion in Verbindung **37** von zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom koordiniert. Daneben liegen agostische $\text{CH}_3\text{-Rb}/\text{CH}_3\text{-Cs}$ -Kontakte vor, die zur koordinativen Absättigung der Alkalimetallionen führen.

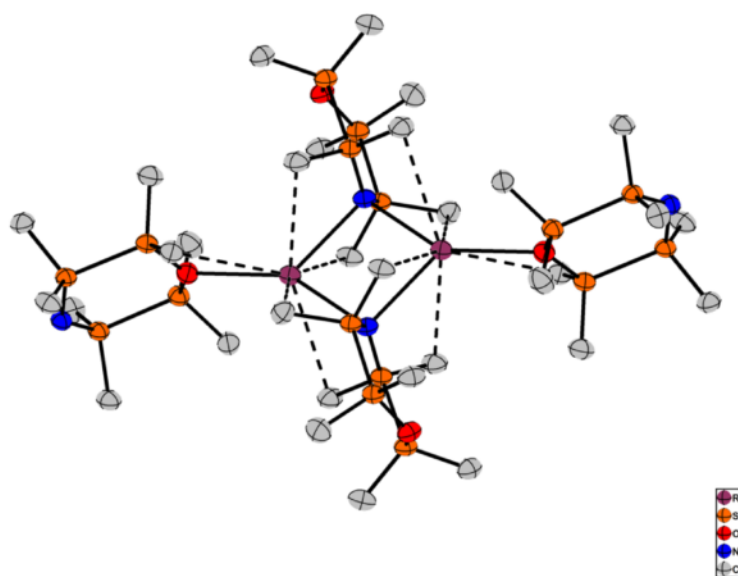


Abbildung 27: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von Verbindung **38**. Mit gestrichelten Linien sind die agostischen $\text{CH}_3\text{-Rb}$ -Kontakte hervorgehoben, welche zu einer Koordinationszahl des Rubidiumions von $\text{KZ} = 3+5$ führen. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Dabei weisen die C-Atome an der sauerstoffgebundenen Silaneinheit in der Regel deutlich größere Abstände auf (*Tabelle 15*). Weiterhin fällt auf, dass mit größer werdendem Kation die Anzahl an CH_3 -Gruppen, die agostische $\text{CH}_3\text{-A}$ -Kontakte ausbilden, ansteigt. Während bei Verbindung **37** noch keine an eine sauerstoffgebundene Silaneinheit gebundene Methylgruppe Wechselwirkungen

zum Metallion ausbildet, so kann in der Rubidiumverbindung bereits eine agostische Interaktion mit einem Abstand von 3.591 Å detektiert werden (*Abbildung 27*), welcher kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Rubidium und Kohlenstoff ($r_{\text{Rb}} = 3.03 \text{ \AA}$, $r_{\text{C}} = 1.70 \text{ \AA}$) ist.^[112] Daraus ergibt sich eine Koordinationszahl am Rubidiumion von $\text{KZ} = 3+5$. Im Falle der Caesiumverbindung erhöht sich diese auf $\text{KZ} = 3+6$.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **37-39** zeigen jeweils zwei Signale mit Singulettstruktur. Dabei wird eine geringe Hochfeldverschiebung des Signals der Methylprotonen an der stickstoffgebundenen Silaneinheit von $\delta = 0.07 \text{ ppm}$ (Verb. **37**) zu $\delta = 0.20 \text{ ppm}$ (Verb. **39**) beobachtet. Die Signale der Protonen der sauerstoffgebundenen Silaneinheit werden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.50\text{-}0.52 \text{ ppm}$ detektiert, sodass kein Einfluss des Kations auf die Verschiebung beobachtet werden kann. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen keine vom Metallion abhängigen Trends der chemischen Verschiebung der Signale. Die Kohlenstoffatome der sauerstoffgebundenen Silaneinheiten werden als Singulett bei $\delta = 3.6\text{-}3.8 \text{ ppm}$ und die Kohlenstoffatome der stickstoffgebundenen Silaneinheiten bei $\delta = 6.9\text{-}7.4 \text{ ppm}$ beobachtet.

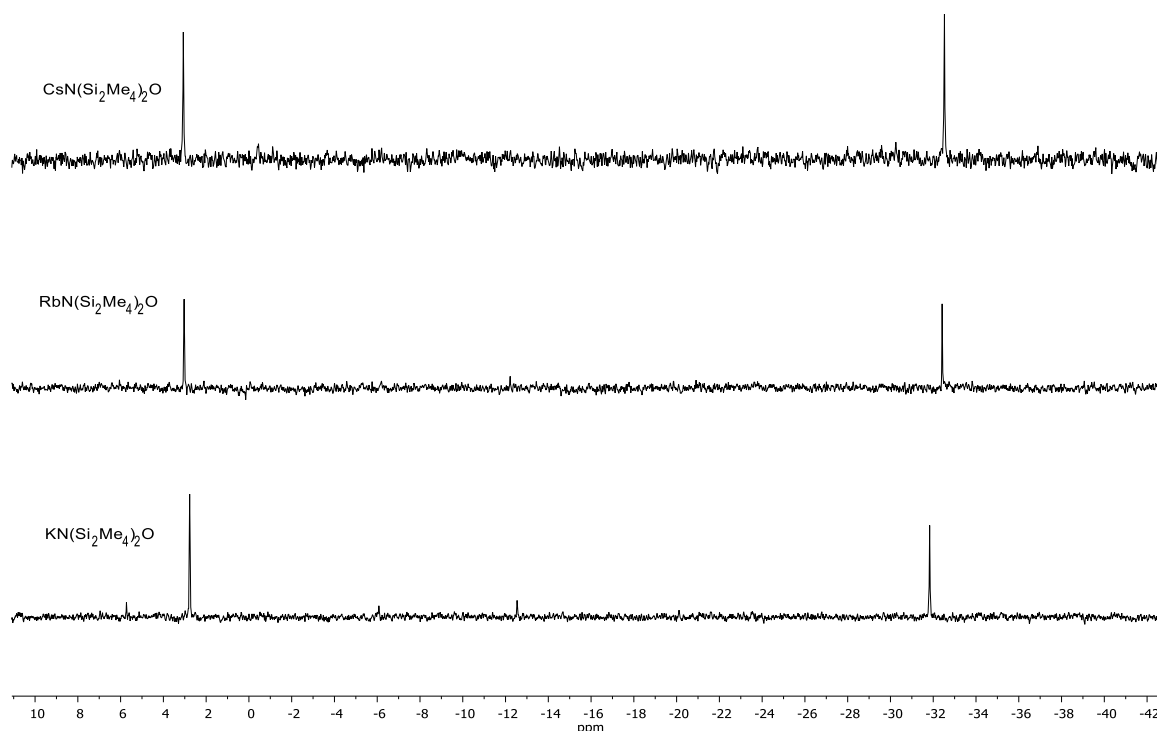


Abbildung 28: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **37-39**. Der Einfluss des Kations auf die chemische Verschiebung der Signale ist marginal und nicht so stark ausgeprägt wie in den Bis(tetramethyldisilyl)alkalimetallamiden **30-34**.

In den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird für die stickstoffgebundenen Siliziumatome eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum zyklischen Silylamin **14** zu $\delta = -31.8 \text{ ppm}$ (Verb. **37**), -32.4 ppm (Verb. **38**) und $\delta = -32.5 \text{ ppm}$ (Verb. **39**) beobachtet (*Abbildung 28*). Die

Verschiebungen der einzelnen Singulettsignale sind dabei in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 3.5 dargestellten Bis(tetramethyldisilyl)alkalimetallamiden **30-34**. Die sauerstoffgebundenen Siliziumatome werden als Singulett bei $\delta = 2.8-3.1$ ppm beobachtet und zeigen, dass in Lösung keine Koordination der Sauerstoffatome an die Alkalimetallionen stattfindet.

3.6.3 Zusammenfassung des Kapitels

Mit der Metallierung des zyklischen Silylamins $O(Si_2Me_4)_2NH$ (**14**) mit den Benzylbasen der Alkalimetalle ist es erstmals gelungen, einen vollständig disilansubstituierten Azakronenetherkomplex der Zusammensetzung $[NaN(Si_2Me_4O)_2Si_2Me_4]_2$ (**36**) durch Templatsynthese zu erhalten. Darin wird aufgrund des anionischen Ligandengerüsts kein zusätzliches Anion zur Komplexsynthese benötigt. Im Festkörper kommt es wie zuvor bei den Alkalimetallsilylphosphaniden **22-24** zur Dimerisierung. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzung von $O(Si_2Me_4)_2NH$ mit $BzNa$ haben gezeigt, dass neben dem neungliedrigen Zyklus auch ein 6-gliedriger Zyklus der Zusammensetzung $[NaN(Si_2Me_4)_2O]_\infty$ (**36b**) entsteht, der das Hauptprodukt der Reaktion darstellt und ebenfalls kristallographisch charakterisiert werden konnte. Eine Trennung von **36a** und **36b** ist aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der geringen Menge an **36a** (wenige Kristalle) leider nicht gelungen. Die Synthese schwererer Metallate von **14** führte zu einzigartigen 2D-Netzwerken, welche seltene Kalium-/Rubidium-/Caesium-Siloxan-Wechselwirkungen aufweisen. Diese erinnern an metallorganische Netzwerke (MOF), in denen der organische „Linker“ durch ein zyklisches Tetrasilangerüst ausgetauscht ist.

4. Zusammenfassung

Funktionalisierung symmetrischer sowie asymmetrischer Disilane

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation gelang es die beiden symmetrischen sowie asymmetrischen Disilane $(\text{SiR}_2\text{Cl})_2$ / $\text{HSi}_2\text{R}_4\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit Elementen der 15. Gruppe zu funktionalisieren. Der elektronische sowie strukturelle Vergleich der Verbindungen untereinander offenbarte einige Trends:

1. Die chemische Verschiebung methylsubstituierter Disilane im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist im Vergleich mit den *Isopropyldisilanen* zu höherem Feld verschoben. Ursache dabei ist der stärker elektronenziehende Charakter sowie der größere sterische Einfluss der *Isopropylgruppen*.
2. Allgemein kann festgehalten werden, dass mit steigender Elektronegativität der Pnictogenatome, die Verschiebung des daran gebundenen Siliziumatoms weiter zu tieferem Feld verschoben wird, da der Siliziumkern stärker entschirmt wird.
3. Die Kondensationstendenz asymmetrisch substituierter Disilane $\text{HSi}_2\text{R}_4\text{EH}_2$ zu pnicto-genverbrückten Tetrasilanen des Typs $\text{HE}(\text{Si}_2\text{R}_4\text{H})_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}; \text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) ist bei den methylsubstituierten Derivaten aufgrund eines geringeren sterischen Anspruches erhöht und führte zu den NH/PH-verbrückten Tetrasilanen $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) und $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2$ (**20**).

Weiterhin wurde die Molekülstruktur im Festkörper der Antimonkäfigverbindung, der durch HASSLER bekannten Verbindungen des Typs $\text{E}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{E}$, bestimmt.^[11,12] Dabei wurden anstelle der üblichen Pnictogenquellen (Na_3E bzw. $(\text{Na/K})_3\text{E}$) ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) Lithiumbistrimethylsilylphosphanid/-arsenid/-antimonid ($\text{Li}(\text{dme})\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$) ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) verwendet, die zu einer homogenen Reaktion und zu besseren Ausbeuten der Produkte führten.

Die Einbindung von Disilanfragmenten in größere Ligandensysteme ist durch die Umsetzung von $\text{HSi}_2\text{R}_4\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) mit Triethanolamin erreicht worden, was zu einzigartigen disilanbasierten Lariatethern **11** und **12** führte. Die weitere Umsetzung mit Bariumiodid und geringen Mengen an elementarem Iod führte zu Bariumkomplexen des Liganden, welche unter anderem über Iodidionen oder Triiodidionen verbrückt sind.

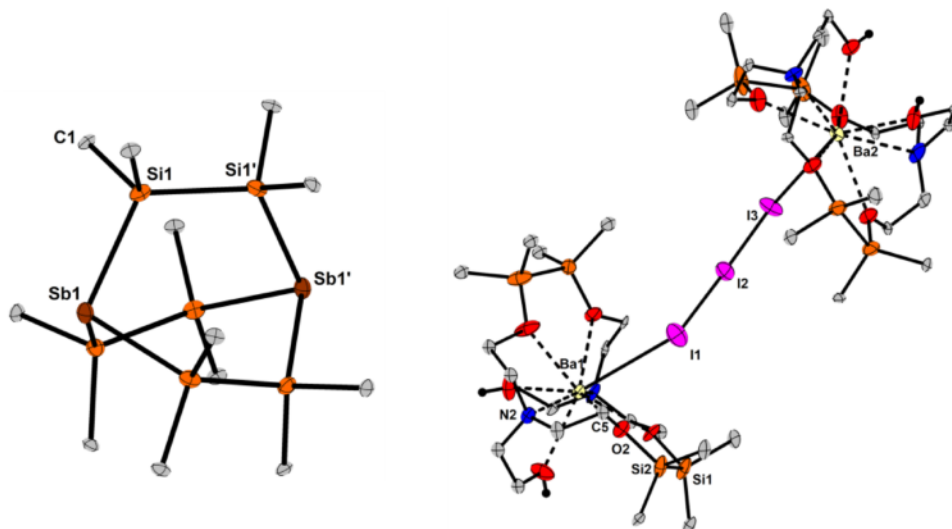
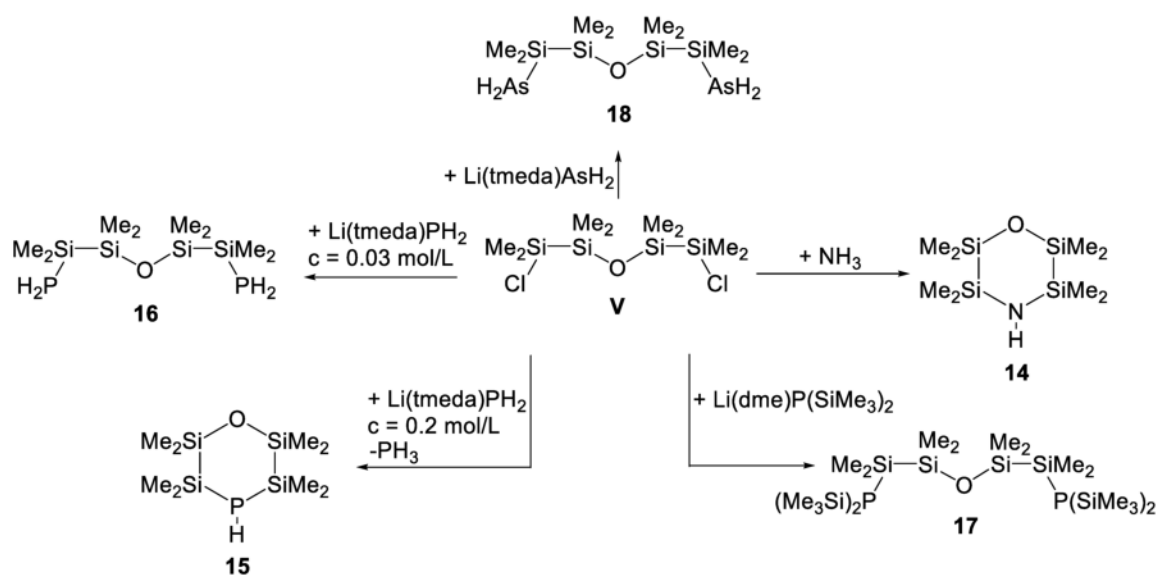


Abbildung 29: Molekülstrukturen der in dieser Arbeit dargestellten Antimonverbindung **5** (links) und des triiodidverbrückten, dinuklearen Bariumkomplexes **13a** (rechts).

Pnictogenfunktionalisierung von $O(Si_2Me_4Cl)_2$ und Folgechemie

Die Umsetzung von $O(Si_2Me_4Cl)_2$ (**V**) mit unterschiedlichen Pnictogenbasen lieferte auf der einen Seite zyklische Verbindungen der Zusammensetzung $O(Si_2Me_4)_2EH$ ($E = N$ (**14**), P (**15**)), auf der anderen Seite konnte für die Reaktion von **V** mit $Li(tmeda)PH_2$ die offenkettige Verbindung $O(Si_2Me_4PH_2)_2$ erhalten werden. Alle dargestellten offenkettigen Verbindungen (**16-18**) neigen beim Erwärmen, bei Zugabe von Basen oder im Fall von Verb. **17**, bei Anlegen eines Unterdruckes, zur Kondensation unter Bildung von zyklischen Silylpnictogenen, welches mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.



Schema 33: Zusammenfassung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von $O(Si_2Me_4Cl)_2$ mit Pnictogenbasen.

Diese Kondensationsneigung ist Ursache dafür, dass es nicht möglich war einen Kryptand der Zusammensetzung $E(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4)_3E$ ($E = \text{P}, \text{As}$) darzustellen. Die Umsetzung von 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan mit Na_3E ($E = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) führt in DME zu entsprechenden Käfigverbindungen mit $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ -Brücken. Die analoge Reaktion von **V** mit Na_3P hingegen liefert neben Zersetzungsprodukten auch $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ **15**, welche über das intermediär gebildete Na_2PH (*via* Etherspaltung) entsteht. Dabei stellt der 6-gliedrige Zyklus **15** das Hauptprodukt dar.

Die Umsetzung von **15** mit starken Basen führte zur Deprotonierung des Phosphoratoms und zur Bildung von dimeren Komplexen im Festkörper, in denen die Metallionen von Lösungsmittelmolekülen koordinativ abgesättigt werden. Die Umsetzung mit den LEWIS-Säuren AlEt_3 , GaEt_3 und InEt_3 führte nicht zur Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten, sondern unter Deprotonierung zur Bildung trizyklischer Silylphosphinotrielverbindungen des Typs $[\text{Et}_2\text{MP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ ($M = \text{Al}$ (**25**), Ga (**26**), In (**27**)).

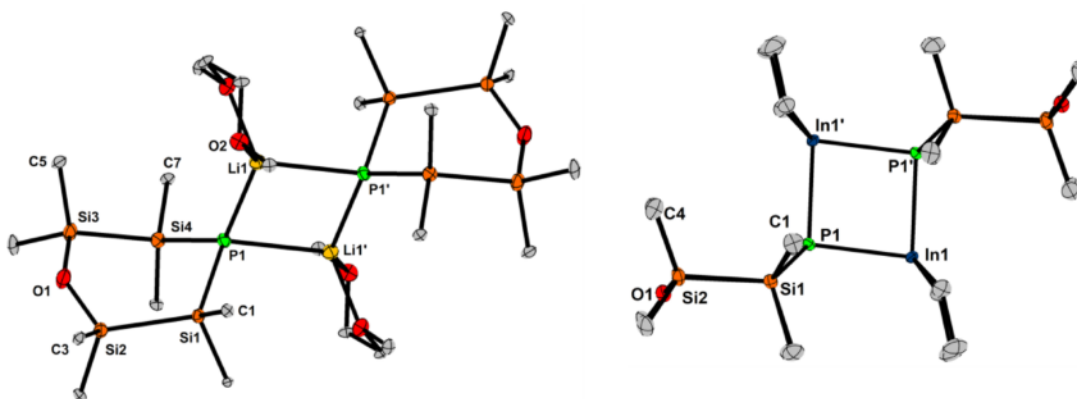


Abbildung 30: Molekülstruktur der Reaktionsprodukte der Umsetzung von **15** mit $n\text{BuLi}$ (links) und InEt_3 (rechts).

Metallierung von $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**), $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) und $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**) mit den Benzylbasen der Alkalimetalle

In den beiden abschließenden Kapiteln dieser Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der Verbindungen **14**, **19** und **21** gegenüber starken Basen untersucht. Dabei führte die Umsetzung von **19** mit $n\text{BuLi}$ zu einem molekularen Silylamid, in welchem ein Lithiumionen durch anagostische $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{Li}^{\delta+}$ -Wechselwirkung im Festkörper stabilisiert wird. Die Synthese der schwereren Alkalimetallsilylamide konnte durch den Einsatz der Benzylbasen BzA ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) realisiert werden. Dabei zeigen die durch Einkristallstrukturanalyse analysierten Verbindungen $[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$ und $[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$ ausgedehnte Stränge von viergliedrigen A_2N_2 -Zyklen ($A = \text{K}, \text{Rb}$), die in Folge von Metall- π -Wechselwirkungen über Toluolmoleküle miteinander verbunden sind. Auch hier konnten, ebenso wie für die Verbindungen $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ und $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$, anagostische $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{Na}^{\delta+}$ bzw. $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{Cs}^{\delta+}$ -

Wechselwirkungen im Festkörper beobachtet werden. Dabei dient die Verschiebung der Si-H-Valenzschwingung als Indikator für die Stärke dieser Wechselwirkung. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **30-34** konnten keine anagostischen Wechselwirkungen in Lösung nachweisen. Durch die Metallierung von **19** wird das Signal des Wasserstoffatoms am Siliziumatom stärker abgeschirmt und zu höherem Feld verschoben. Weiterhin erfolgt eine Reduzierung der $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstanten in **30-34** im Vergleich zu **19** um 20-25 Hz.

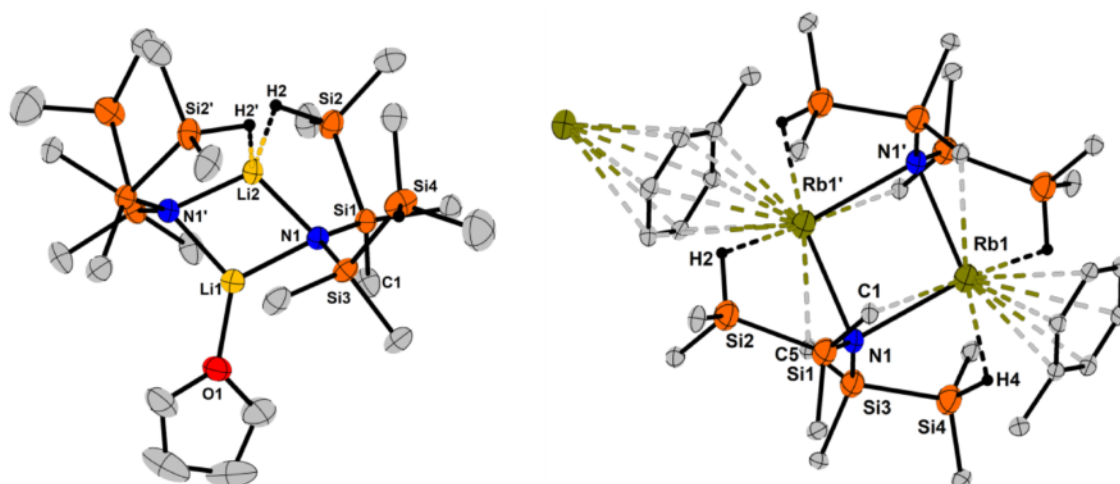
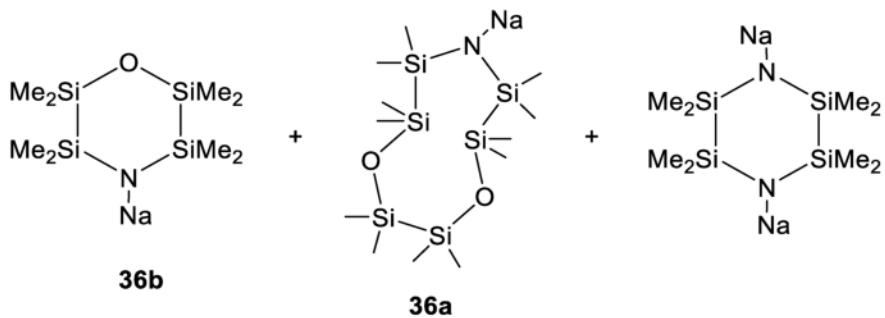


Abbildung 31: Das Lithiumbis(disilyl)amid (**30**, links) zeigt im IR-Spektrum zwei verschiedenen Si-H-Valenzschwingungen für zwei unterschiedliche Si-H-Gruppen im Molekül. In der Rubidiumverbindung $[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_\infty$ dagegen wird nur eine Bande für die Si-H-Valenzschwingung beobachtet.

Die Metallierung von $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) mit Benzylkalium in Toluol führte zum sterisch anspruchsvollsten Silylphosphanid $[\text{KP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2]_\infty$ (**35**). In der Molekülstruktur wird nicht wie zuvor in den Verbindungen **30-34** ein zentraler A_2P_2 -Zyklus ($\text{A} = \text{K}$) erhalten, stattdessen erfolgt aufgrund der sterischen Überfrachtung an den Siliziumatomen die Ausbildung einer helixartigen K-P-K-P-Kette, in der die Kaliumionen sowohl agostische K-Me- als auch anagostische $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-} \cdots \text{K}^{\delta+}$ -Wechselwirkungen ausbilden. In Lösung wird abermals eine reduzierte $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante beobachtet. Jedoch erfolgt nicht, wie zuvor bei den Alkalimetallsilylamiden beobachtet wurde, eine Hochfeldverschiebung des α -Si-Atoms. Stattdessen erfolgt eine Tieffeldverschiebung der α - und β -Si-Atome, was zuvor auch bei der Metallierung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ festgestellt wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Reaktivität von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**) gegenüber den Benzylbasen der Alkalimetalle führten neben molekularen Verbindungen auch zu ein- als auch zweidimensionalen Strukturen. Dabei ist es erstmals möglich gewesen einen Azakronenether **36a** mit vollständiger Disilansubstitution zu synthetisieren und mittels Einkristallstrukturanalyse im Festkörper zu charakterisieren. Die Bildung ist dabei auf eine teilweise Umlagerung der als Hauptprodukt entstehenden Spezies $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**36b**) zurückzuführen, was durch Protonierungsreaktionen *via* NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.



Schema 34: Reaktionsprodukte der Umsetzung von BzNa mit $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ in Toluol.

Eine Variation der Temperatur bei Zugabe von BzNa zeigte keine Verschiebung der Produktverhältnisse, sodass es bisher nicht möglich war die Substanzen voneinander zu trennen (Schema 34).

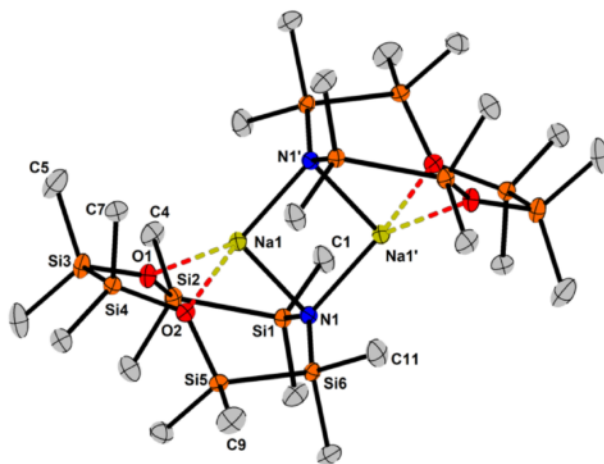


Abbildung 32: Vollständig disilansubstituierter Azakronenetherkomplex **36a**.

Während die Reaktion von **14** mit BzNa teilweise zu einer Ringspaltung führte, konnten mit den Benzylbasen BzA (A = K, Rb, Cs) polymere 2D-Netzwerke erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung einzigartig sind. Neben der Verknüpfung zweier Ringsysteme in Form eines Dimers $[\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NA}]_2$ erfolgt durch die Koordination der Siloxansauerstoffatome an benachbarte Alkalimetallionen eine unendliche Ausdehnung in der Ebene, wobei eine MOF ähnliche Struktur erhalten wird. Dabei befinden sich in der Struktur der Kaliumverbindung $[\text{K}(\text{tol})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**37**) Toluolmoleküle zwischen den einzelnen Schichten, die jedoch keinerlei Wechselwirkungen mit den Metallionen aufweisen.

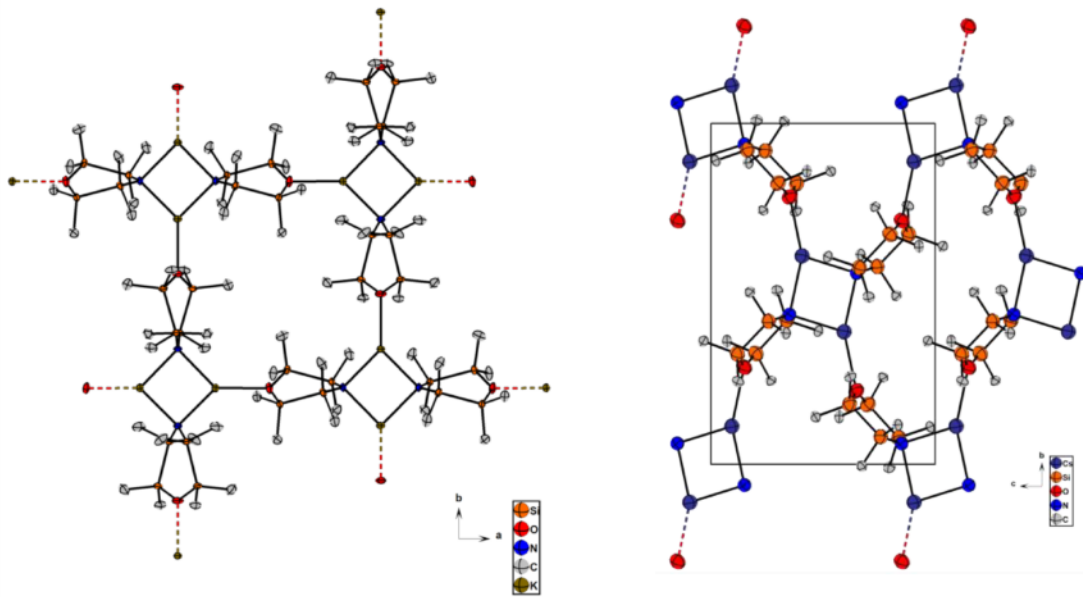


Abbildung 33: Blick entlang der kristallographischen c-Achse der Struktur **37**. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **39** mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse (rechts).

Obwohl Siloxansauerstoffatome eher harte LEWIS-Säuren (z.B. Li^+ , Mg^{2+}) bevorzugen, konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch die Wahl eines geeigneten Liganden $[\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{N}]^-$ auch die weichen, monokationischen LEWIS-Säuren Rb^+ und Cs^+ mit einem Siloxanfragment wechselwirken können.

5. Summary

Functionalization of symmetric and asymmetric disilanes

In the work presented herein, the functionalization of the symmetric and asymmetric disilanes $(\text{SiR}_2\text{Cl})_2/\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) with group 15 elements is shown. Within this compounds several electrical and structural trends were revealed:

1. In the ^{29}Si NMR spectra the chemical shifts of the signals of methyl substituted disilanes is shifted towards highfield compared to their *isopropyl* analogues due to a stronger electronic withdrawing and sterical effect of the *iPr*-groups.
2. The signals of the silicon atoms bonded to a pnictide atom exhibit a stronger downfield shift with an increasing electronegativity of the pnictide atom.
3. The tendency of simple disilanes $(\text{HSi}_2\text{R}_4\text{EH}_2)$ to form secondary amines/ phosphanes of the type $\text{HE}(\text{Si}_2\text{R}_4\text{H})_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}; \text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$) decreases with an increasing sterical demand at the silyl units, which leads to the NH/PH bridged tetrasilanes $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**) and $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2$ (**20**).

Moreover, it was possible to determine the solid state structure of the antimony-based cage compound $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$ (**5**), which was first mentioned by HASSLER.^[11,12] Instead of using insoluble pnictide sources like Na_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), the use of lithium-bis(trimethylsilyl)pnictides $(\text{Li}(\text{dme})\text{E}(\text{SiMe}_3)_2)$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) offered homogeneous reactions, which result in an overall better yield.

With the introduction of more disilane units in new ligand systems, through the reaction of $\text{N}(\text{EtOH})_3$ with $\text{HSi}_2\text{R}_4\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$), it was possible to obtain two new disilane based lariathethers **11** and **12**. Subsequent reaction with BaI_2 and trace amounts of iodine lead to the formation of iodide- and triiodide bridged complexes.

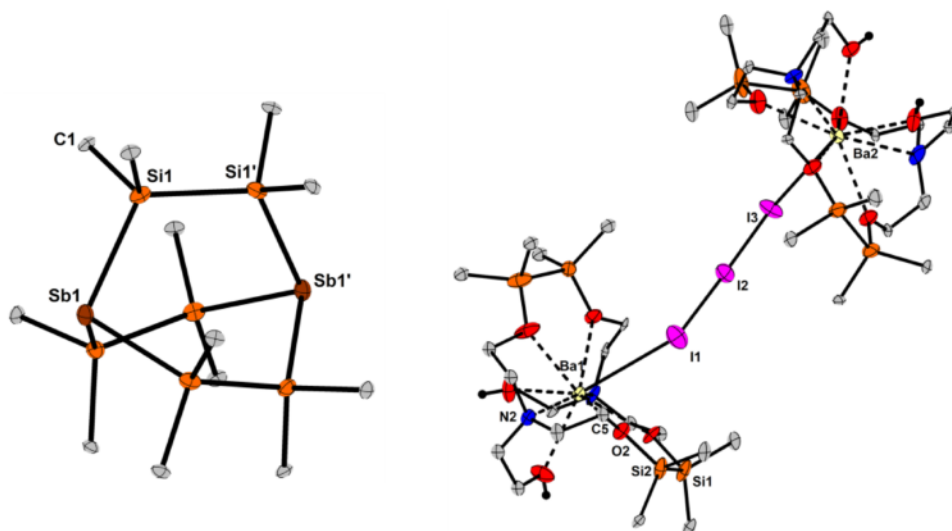
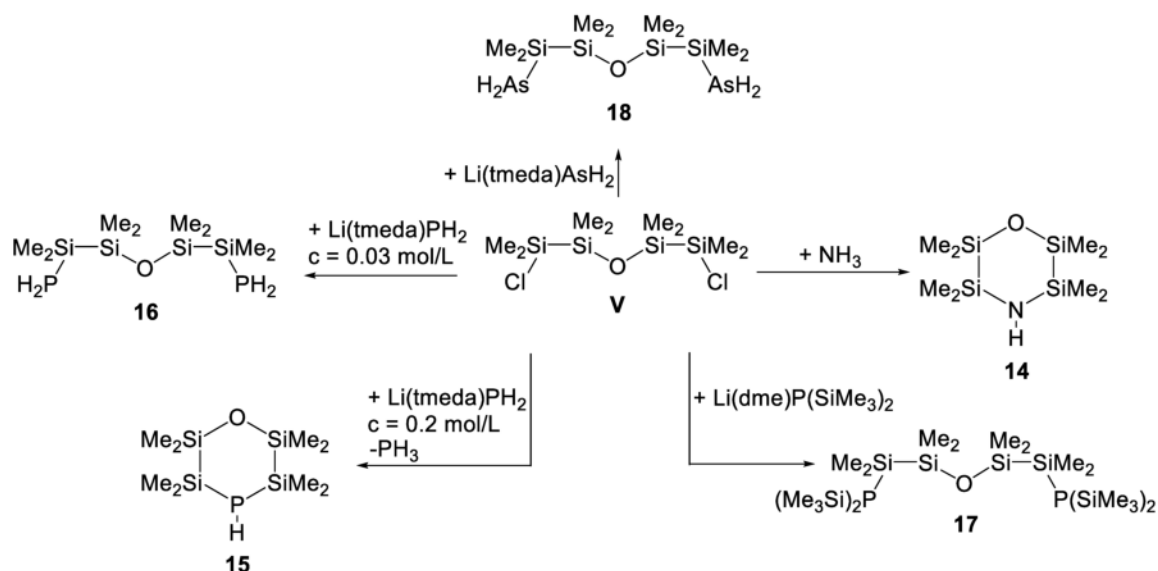


Figure 34: Molecular structures of the antimony cage compound **5** (left) and of the triiodide bridged, dinuclear barium complex **13a** (right).

Pnictide functionalization of $O(Si_2Me_4Cl)_2$ and further reactions

The reaction of $O(Si_2Me_4Cl)_2$ with different pnictide based bases generates cyclic compounds of the composition $O(Si_2Me_4)_2EH$ ($E = N$ (**14**), P (**15**)) along with the open chain product $O(Si_2Me_4PH_2)_2$, which was synthesized through the reaction of **V** with $Li(tmeda)PH_2$. All open chain products (**16-18**) tend to condensate upon heating, by adding a base or, in case of compound **17**, upon partial vacuum. The resulting cyclic silylpnictides were characterized by NMR spectroscopy.



Scheme 35: Overview of the pnictide functionalization of compound **V**.

The condensation tendency of compound **16** to form **15** is the main reason why no cryptand of the composition $P(Si_2Me_4OSi_2Me_4)_3P$ was obtained. The reaction of 1,3-dichlorotetramethylsiloxane

with Na_3E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) in dimethoxyethane leads to cage compounds including $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ -units. In contrast to this the analogue reaction of **V** results in the formation of $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ (**15**) besides decomposition products. The formation of **15** is caused by ether cleavage by the phosphide leading to the formation of Na_2PH .

The reactions of **15** with strong bases led to deprotonation of the latter and the formation of dimers in the solid state, wherein the metal ions are coordinated by solvent molecules. With the LEWIS-acids AlEt_3 , GaEt_3 and InEt_3 the formation of novel silylphosphinotriels of the composition $[\text{Et}_2\text{MP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**25**), Ga (**26**), In (**27**)) was observed.

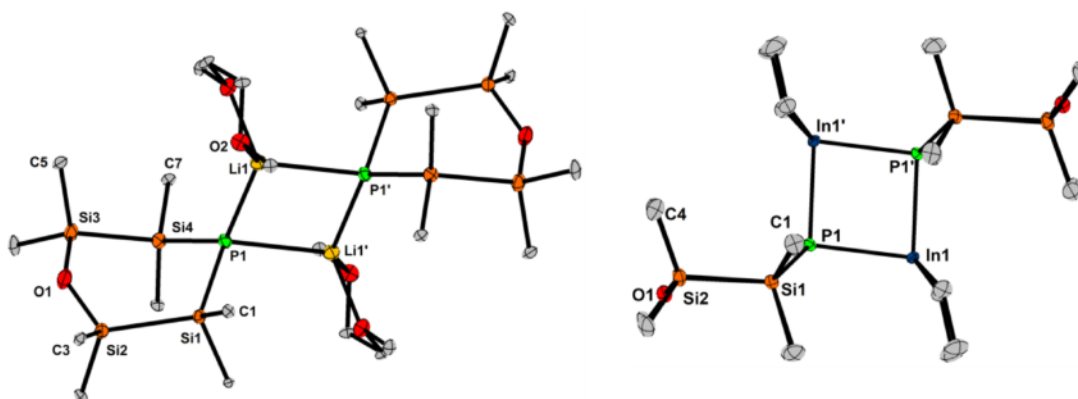


Figure 35: Molecular structures of **22** (left) and **27** (right).

Metalation of $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**19**), $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) and $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**) with the benzyl bases of the alkali metals

The last two chapters of this work deal with the reaction behaviour of **14**, **19** and **21** against strong bases. The lithiation of **19** with $n\text{BuLi}$ yielded a novel silyl amide, wherein one lithium cation shows anagostic $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{Li}^{\delta+}$ -interaction leading to stabilization of the compound in the solid state. For the heavier alkali metals polymeric structures of the composition $[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$ and $[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$ were obtained. Therein, the central N_2A_2 -cycles ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) are linked by toluene molecules through metal- π -interactions. Like in **30** the cations in $[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$, $[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_{\infty}$, $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ and $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ are stabilized by anagostic $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{A}^{\delta+}$ -interactions ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). These interactions lead to a reduction of the wavenumber of the Si-H valence vibration, which helps to distinguish the strengths of these interactions in the metal amides. The NMR spectroscopic data of **30-34** show no anagostic interaction in solution. Instead the metalation leads to a reduced $^1J_{\text{Si-H}}$ coupling constant and a highfield shift for the silicon bonded hydrogen atom in the ^1H NMR spectra.

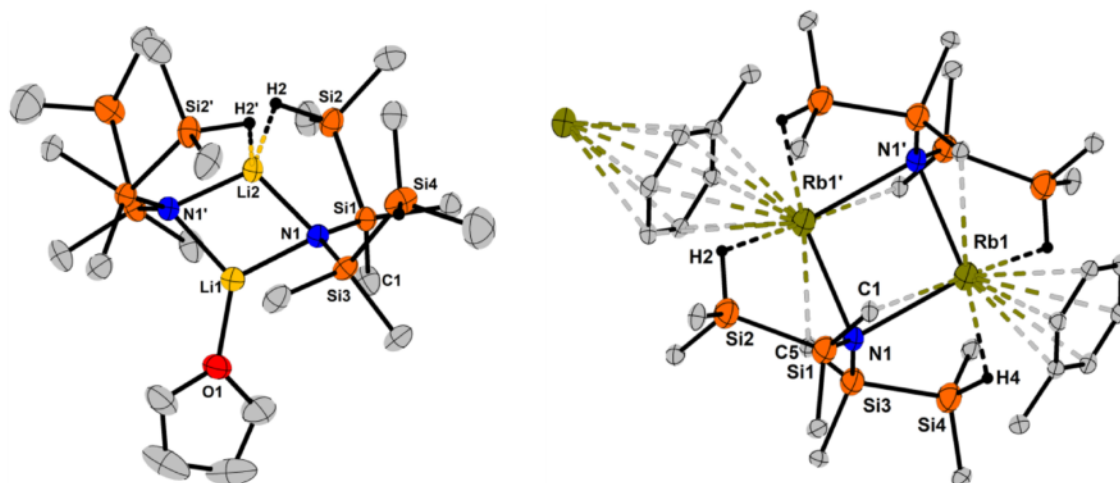
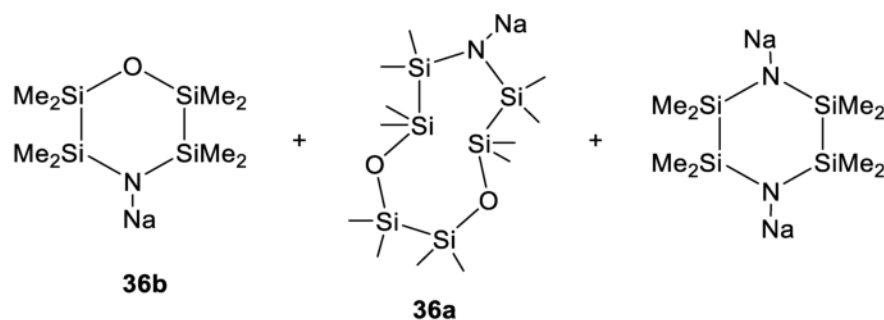


Figure 36: Molecular structures of a molecular (**30**, left) and a polymeric (**33**, right) alkali metal silylamide showing anagostic metal-H-Si-interaction.

The metalation of $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (**21**) with benzyl potassium in toluene yielded the phosphanide $[\text{KP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2]_\infty$ (**35**). In contrast to the compounds **30-34**, the main structural motif contains a helix like polymeric chain of K-P-K-P atoms, which is caused by a high sterical demand of the *i*Pr-groups. The potassium cations are stabilized by anagostic $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}\cdots\text{K}^{\delta+}$ - and agostic K-Me-interactions. Through metalation the $^1J_{\text{SiH}}$ coupling constant is reduced to the same values as in the silylamides **30-34**. The main difference between the phosphanide **35** and the silylamides **30-34** lies in the chemical shift of the α -Si-atoms, which is shifted toward highfield for the amides and toward downfield for compound **35**.

The investigation of the alkali metal salts of the silylamine $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**) represents the highlight of this work. Herein, the first structurally characterized fully disila substituted aza-crown ether **36a** was obtained by the reaction of $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ with benzyl sodium. The formation is based on the cleavage of $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NNa}$, which was proven by a protonation reaction of the sodium salt with NEt_3HBr and analysed by NMR spectroscopy.



Scheme 36: Reaction products of BzNa with $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ in toluene.

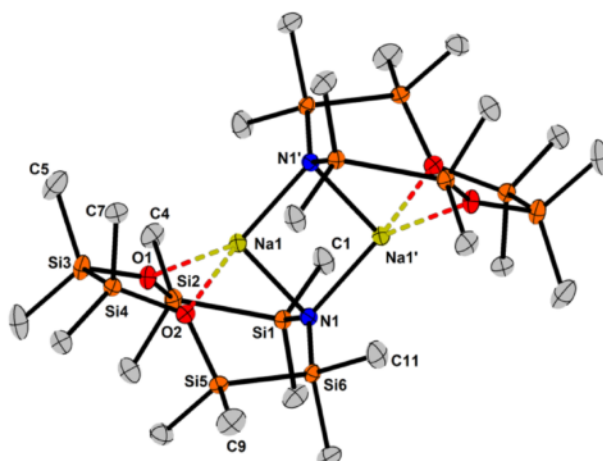


Figure 37: Molecular structure of the fully disila-substituted aza-crown ether **36a**.

While the reaction of **14** with BzNa leads to the cleavage of the OSi₄N-cycle in **14**, the reaction with the heavier homologues BzA (K, Rb, Cs) gives unique 2D-networks, which consist of dimers of the type [O(Si₂Me₄)₂NA]₂. Moreover, these dimers show a coordination of the siloxane oxygen atoms to neighbouring potassium atoms, resulting in polymeric plains, which show a MOF like structure motive. In the potassium compound [K(tol)_{0.5}N(Si₂Me₄)₂O]_∞ **37** toluene molecules are located between the layers without an interaction with the potassium atoms.

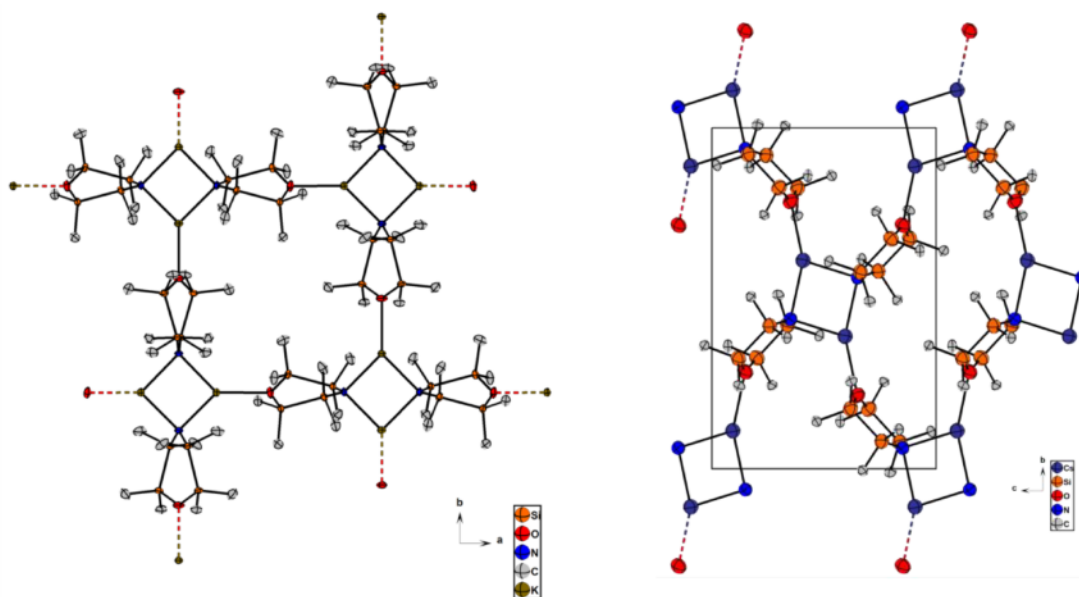


Figure 38: View along the c-axis in the potassium compound (left). Excerpt of the molecular structure of [CsN(Si₂Me₄)₂O]_∞ with view along a-axis (right).

Although siloxane oxygen atoms prefer rather hard LEWIS-acids like Li⁺ or Mg²⁺, this work showed that even very soft LEWIS-acids like Rb⁺ and Cs⁺ can be coordinated by a siloxane fragment, if a suitable ligand is chosen.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

6.1.1 Arbeitstechniken

Alle durchgeführten Arbeitsschritte wurden aufgrund der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Stoffe unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit Hilfe von Schlenktechnik unter Argonschutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argongas der Reinheit 5.0 (Firma PRAXAIR) gelagert.^[127]

6.1.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an den Geräten *AV III HD 250*, *AV II 300*, *AV III HD 300*, *AV III 500* und *AV III HD 500* der Firma BRUKER durch die Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf die unten aufgeführten Standards.

Kern	Standard
¹ H	SiMe ₄ (1%) in CDCl ₃
⁷ Li	LiCl (ca. 1M) in D ₂ O
¹³ C	SiMe ₄ (1%) in CDCl ₃
²⁹ Si	SiMe ₄ (1%) in CDCl ₃
³¹ P	H ₃ PO ₄ (85%) in D ₂ O

Die Auswertung erfolgte mit dem Programm MestReNova.^[128] Bei der Auswertung werden für die Multiplizitäten und Signalformen folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d, = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER in einer Glovebox der Firma M. BRAUN. Die Spektren wurden an Reinsubstanzen gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in (cm⁻¹) angegeben. Für die Auswertung wurden folgenden Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI, EI, APCI) erfolgten an einem *LTQ-FT Ultra* der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC (APCI) in der Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg. Die Proben wurden dazu unter Argonatmosphäre in absolutiertem Lösungsmittel gelöst. Die massenspektrometrisch detektierten Ionenmassen werden als Verhältnis von Ladung zu Masse (m/z) angegeben und stimmen mit dem zu erwartenden Isotopenmuster überein.

Mikroelementanalyse

Die Elemente (C, H, N) wurden in gepressten Zinntiegeln durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät Elementar Vario Micro Cube in der Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse wurde an einem TGA/DSC 3+ STAR SYSTEM der Firma METTLER TOLEDO von Frau Susanne Pulz aus dem Arbeitskreis Sundermeyer durchgeführt.^[129] Die TGA gekoppelte SDTA wurde in Al_2O_3 Tiegeln zwischen 25 °C und 1000 °C mit Temperaturschritten von 10 °C/min durchgeführt. Der Stickstoffgasstrom wurde auf 30 mL/min eingestellt. In der Auswertungen werden folgenden Abkürzungen verwendet: T_s = Starttemperatur, $T_{D(onset)}$ = Temperatur bei Einsetzen der Zersetzung, $T_{D(max)}$ = Temperatur, bei welcher der höchste Masseverlust auftritt (Geschwindigkeit).

Kristallstrukturanalyse

Die Analyse der Kristallstrukturen wurde durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Ein Teil der erhaltenen Verbindungen wurde mittels des *fixed chi*-Flächendetektorsystems BRUKER-AXS D8 QUEST (Mo-K α -Quelle, 0.71073 Å Wellenlänge) untersucht. Einige wenige Kristalle wurden auf dem STOE IPDS (2T) (Mo-K α -Quelle) System durch die Mitarbeiter B. PETERS, F. DANKERT und C. DONSBACH gemessen. Ein Großteil der Messungen wurde auf dem STOE STADI VARI System durchgeführt (Cu-K α -Quelle, 0.154186 Å, in wenigen Fällen auch Mo-K α -Quelle). In allen Fällen wurden die Kristalle unter Stickstoffgegenstrom mit perfluoriertem Öl auf den Goniometerkopf überführt. Die Lösung und Verfeinerung erfolgte mit dem OLEX2-Softwarepaket unter Verwendung des SHELXS- bzw. SHELXL-Algorithmus.^[130,131] Dabei wurden die Wasserstoffatome von organischen Substituenten auf idealisierte Positionen berechnet, während nicht kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome anhand ihrer Elektronendichte auf der Differenzfourier-Karte gefunden und auf diese Position verfeinert wurden. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert.

6.1.3 Eingesetzte Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen NaH, KH, Li(dme)PH₂^[5], Li(tmeda)PH₂, Li(tmeda)AsH₂, NH₃, PH₃, AsH₃, *n*BuLi, AlEt₃, GaEt₃, InEt₃, Si₂Me₄Cl₂, SiCl₃H, N(EtOH)₃, BaI₂, IMes und SIMes standen zu jeder Zeit im Arbeitskreis zur Verfügung. Die verwendeten Basen RbO*t*Bu^[132], BzNa^[133], BzK^[133], BzRb^[133], BzCs^[133], Li(dme)P(SiMe₃)₂, Li(dme)As(SiMe₃)₂, Li(dme)Sb(SiMe₃)₂, sowie die Silane HSi₂*i*Pr₄Cl, Si₂*i*Pr₄Cl₂^[134] und O(Si₂Me₄Cl)₂^[35] wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

6.2 Darstellung und Funktionalisierung einfacher Disilane

6.2.1 Darstellung von (SiPr₂OH)₂ (**1**)

1.00 mL (*i*Pr₂SiCl)₂ (3.1 mmol, 1 eq.) werden mit 7.0 mL 4M NaOH-Lösung versetzt. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionslösung mit wenig dest. Wasser verdünnt und die wässrige Phase dreimal mit wenig *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das Produkt **1** (0.57 g, 2.16 mmol, 70% Ausbeute) wird als weißer Feststoff erhalten. Aus der Schmelze können nach Abkühlen farblose Nadeln von **1** erhalten werden.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 1.03 (m, SiCH(CH₃)₂, 4H), 1.11 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 12H), 1.13 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 12H), 1.82 (s, SiOH, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 15.6 (s, SiCH(CH₃)₂), 17.5 (s, SiCH(CH₃)₂), 17.7 (s, SiCH(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 14.9 (s, *Si*Pr₂OH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3355 (w, br, OH), 2956 (m), 2940 (m), 2888 (m), 2862 (s), 1465 (m), 1384 (w), 1367 (w), 1260 (w), 1237 (w), 1193 (w), 1061 (w), 987 (s), 917 (w), 880 (s), 796 (s), 659 (m), 635 (s), 587 (s), 495 (w), 464 (s), 408 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für C₁₂H₃₀O₂Si₂: C 54.90, H 11.52.

gef. [%] für C₁₂H₃₀O₂Si₂: C 54.54, H 11.69.

Schmelzpunkt: 68-70 °C

6.2.2 Darstellung von (SiPr₂NH₂)₂ (2)

In einen 250 mL Dreihalskolben werden bei -60 °C ca. 20 mL fl. Ammoniak einkondensiert und anschließend 3.80 mL (SiPr₂Cl)₂ (11.8 mmol, 1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Der farblose Rückstand wird in 40 mL *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und zwei Mal mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **2** (3.0 g, 11.5 mmol, 97%) in Form eines farblosen Öls gewonnen werden.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.04 (s (br), SiNH₂, 4H), 1.08 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 12H), 1.10 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 12H), 1.15 (m, SiCH(CH₃)₂, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 15.5 (s, SiCH(CH₃)₂), 18.5 (s, SiCH(CH₃)₂), 18.9 (s, SiCH(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -0.3 (s, SiPr₂NH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3469 (w, NH), 3391 (w, NH), 2938 (s), 2888 (m), 2862 (s), 1541 (m), 1462 (m), 1381 (w), 1363 (w), 1235 (w), 1062 (w), 989 (m), 917 (w), 878 (s), 796 (s), 638 (s), 586 (m), 571 (m), 502 (w), 450 (m), 415 (w).

6.2.3 Darstellung von (SiPr₂AsH₂)₂ (**3**)

0.63 g Li(tmeda)AsH₂ (3.2 mmol, 2 eq.) werden in 40 mL DME gelöst und bei -50 °C mit 0.51 mL (SiPr₂Cl)₂ (1.6 mmol, 1 eq.) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und aufgetaut. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand in 15 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Die gelbe Lösung wird am Vakuum eingeengt und das Produkt **3** (0.40 g, 1.0 mmol, 65%) nach Umkondensieren als farblose Flüssigkeit erhalten.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.86 (s, SiAsH₂, 4H), 1.07 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12H), 1.09 (d, SiCH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12H), 1.23 (m, SiCH(CH₃)₂, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 15.3 (s, SiCH(CH₃)₂), 20.3 (s, SiCH(CH₃)₂), 20.9 (s, SiCH(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 3.5 (s, SiPr₂AsH₂).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2940 (s), 2886 (m), 2863 (s), 2082 (m, AsH), 1461 (s), 1384 (w), 1364 (w), 1258 (w), 1229 (w), 1066 (m), 990 (s), 952 (w), 918 (w), 878 (s), 791 (m), 651 (m), 583 (m), 525 (w), 445 (m).

MS: APCI(-), m/z = 381.0392 [M-H]⁻.

6.2.4 Darstellung von $[\text{Ca}(\text{thf})_4@(\text{HAsSiPr}_2)_2] \cdot \text{THF}$ (4)

0.34 mL $(\text{SiPr}_2\text{AsH}_2)_2$ (0.8 mmol, 1 eq.) werden in 5 mL DME gelöst und bei 0 °C mit 0.29 g $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.8 mmol, 1 eq.) in 8 mL DME versetzt. Nach wenigen Sekunden erfolgt eine Rotfärbung der Reaktionslösung. Nach Rühren und Auftauen über Nacht wird das Lösungsmittel und gebildetes $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ am Vakuum entfernt und der Rückstand in 2.0 mL THF gelöst. Das Produkt kann nach Lagerung bei -30 °C in Form gelber Blöcke (0.20 g, 0.26 mmol, 32%) erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.85 (s, SiAsH , 2H), 1.08 (t, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 24H), 1.19 (m, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$, 2H), 1.43 (m, THF, 20H), 3.59 (m, THF, 20H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 15.3 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (m, THF), 67.92 (m, THF).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 3.3 (s, $\text{SiPr}_2\text{AsHCa}$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2931 (m), 2854 (s), 2070 (w, **AsH**), 1456 (m), 1376 (w), 1358 (w), 1260 (w), 1220 (w), 1067 (w), 1028 (m), 984 (w), 915 (m), 877 (s), 801 (w), 601 (s), 582 (s), 492 (w), 446 (s).

6.2.5 Darstellung von $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$ (**5**)

0.25 g $\text{Li}(\text{dme})\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.68 mmol, 2 eq.) werden in 30 mL THF gelöst und auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 0.21 mL $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ (1.02 mmol, 3 eq.) gegeben und die Reaktionslösung vor Licht geschützt. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel von der braunen Suspension am Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Die braune klare Lösung wird zur Kristallisation bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 12 h kann Verbindung **5** (0.30 g, 0.51 mmol, 75%) in Form farbloser Blöcke erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.50$ (s, SiCH_3 , 36H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.5$ (s, SiCH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -37.3$ (s, SiCH_3).

6.2.6 Darstellung von $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{NH}_2$ (**6**)

In eine Lösung von 2.0 mL $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{Cl}$ (7.5 mmol, 1 eq.) in 100 mL Et_2O werden bei 0 °C 30 min Ammoniakgas eingeleitet, wobei Ammoniumchlorid als farbloser Feststoff ausfällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel erneut entfernt und das Produkt **6** (1.52 g, 6.2 mmol, 83%) als farbloses Öl erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -0.02 (s (br), NH_2 , 2H), 0.95 (m, $\text{HSiCH} + \text{ClSiCH}$, 4H), 1.07 (m, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.10 (m, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.15 (m, $\text{H}_2\text{NSiCH}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 3.66 (m, SiH , 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 11.6 (s, HSiCH), 15.4 (s, H_2NSiCH), 18.1 (s, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (s, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.1 (s, $\text{H}_2\text{NSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.4 (s, $\text{H}_2\text{NSiCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -17.8 (s, iPr_2SiH), 3.9 (s, $\text{iPr}_2\text{SiNH}_2$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3473 (w, **NH**), 3394 (w, **NH**), 2939 (s), 2888 (m), 2862 (s), 2068 (m, **SiH**), 1541 (w), 1461 (s), 1382 (w), 1364 (w), 1290 (w), 1234 (w), 1064 (w), 1005 (m), 990 (m), 917 (w), 878 (s), 806 (s), 769 (s), 746 (s), 632 (s), 593 (m), 575 (m), 519 (w), 489 (w), 442 (w), 411 (w).

6.2.7 Darstellung von $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{PH}_2$ (**7**)

Zu einer Suspension von 0.38 g $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ (1.89 mmol, 1 eq.) in 25 mL THF werden bei 0 °C 0.5 g $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{Cl}$ (1.89 mmol, 1 eq.) gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **7** (0.36 g, 1.40 mmol, 74%) als gelbes Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 1.05-1.23 (m, Si^iPr , 24H), 1.32 (d, SiPH_2 , $^1J_{\text{HP}} = 184.1$ Hz, 2H), 3.76 (m, SiH , 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 12.1 (d, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 0.8$ Hz), 14.5 (d, $\text{H}_2\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz), 19.5 (d, $\text{H}_2\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz), 20.0 (d, $\text{H}_2\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz), 20.9 (d, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz), 21.6 (d, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -13.7 (d, HSi , $^2J_{\text{SiP}} = 8.6$ Hz), -1.2 (d, SiP , $^1J_{\text{SiP}} = 39.1$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -259.5 (t, SiPH_2 , $^1J_{\text{PH}} = 184.1$ Hz).

MS: APCI(-), $m/z = 261.1631$ [M-H].

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2940$ (s), 2887 (m), 2862 (s), 2816 (w), 2763 (w), 2298 (m, **PH**), 2074 (m, **SiH**), 1461 (s), 1383 (m), 1365 (m), 1261 (w), 1229 (w), 1156 (w), 1060 (m), 1033 (m), 1005 (m), 918 (w), 878 (s), 825 (m), 805 (m), 754 (s), 690 (w), 609 (m), 488 (m), 450 (w).

6.2.8 Darstellung von $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{PH}_2$ (**8**)

Zu einer Suspension von 0.14 g $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ (0.70 mmol, 1 eq.) in 10 mL Et_2O werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.10 g $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ (0.70 mmol, 1 eq.) gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **8** (60.1 mg, 0.40 mmol, 61%) als farbloses Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.08$ (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 6H), 0.21 (d, $\text{H}_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz, 12H), 1.32 (d, SiPH_2 , $^1J_{\text{HP}} = 182.3$ Hz, 2H), 3.92 (m, SiH , 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -6.6$ (s, HSiCH_3), -0.9 (d, H_2PSiCH_3), $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -36.4$ (d, SiH , $^2J_{\text{SiP}} = 8.8$ Hz), -21.0 (d, SiP , $^1J_{\text{SiP}} = 26.8$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -241.4$ (t, SiPH_2 , $^1J_{\text{PH}} = 182.3$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2961$ (w), 2903 (w), 2300 (w, **PH**) 2095 (w, **SiH**), 1412 (w), 1259 (s), 1087 (s), 1015 (s), 882 (m), 795 (s), 701 (w), 661 (w), 492 (w).

6.2.9 Darstellung von $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{AsH}_2$ (**9**)

Zu einer Suspension von 0.36 g $\text{Li}(\text{tmeda})\text{AsH}_2$ (1.79 mmol, 1 eq.) in 10 mL THF werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren 0.47 mL $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{Cl}$ (1.79 mmol, 1 eq.) gegeben und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel von der klaren, roten Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird überschüssiges Tetramethylethylendiamin in einer Kühlfalle aufgefangen. Das Produkt **9** (0.20 g, 0.65 mmol, 36%) kann nach Umkondensieren bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^3 mbar als klare, gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.75$ (s (s, AsH_2 , 2H), 1.06-1.16 (m, CH_3 , 24H), 1.18-1.24 (m, $\text{HSiCH} + \text{H}_2\text{AsSiCH}$, 4H), 3.78 (m, SiH , 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 12.2$ (s, HSiCH), 14.7 (s, H_2AsSiCH), 19.8 (s, $\text{H}_2\text{AsSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (s, $\text{H}_2\text{AsSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (s, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.6 (s, $\text{HSiCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -13.0$ (s, iPr_2SiH), 2.2 (s, $\text{iPr}_2\text{SiAsH}_2$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2939$ (s), 2886 (m), 2862 (s), 2764 (w), 2078 (w, AsH), 2075 (s, SiH), 1460 (s), 1383 (w), 1364 (w), 1227 (w), 1156 (w), 1067 (w), 1032 (w), 1005 (m), 991 (m), 952 (w), 918 (w), 878 (s), 751 (s), 728 (s), 694 (w), 629 (m), 607 (m), 576 (m), 464 (w), 444 (m).

6.3 Aufbau disilansubstituierter Liganden/ Ligandenkomplexe

6.3.1 Darstellung von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4\text{H})_3$ (**10**)

0.08 g Triethanolamin (0.55 mmol, 1 eq.) werden zusammen mit 0.17 mL NEt_3 (1.63 mmol, 3 eq.) in 10 mL THF vorgelegt und bei 0 °C mit einer Lösung von 0.25 mL $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ (1.63 mmol, 3 eq.) in 4 mL THF versetzt. Nach Ausfall eines weißen Feststoffes wird für weitere zwei Stunden gerührt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL *n*-Pentan aufgenommen und filtriert. Das Produkt **10** (0.21 g, 0.42 mmol, 76%) kann nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum als farbloses Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.19 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 18H), 0.28 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 18H), 2.81 (t, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H), 3.72 (t, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H), 3.99 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -6.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), -0.1 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 58.6 (s, NCH_2), 63.2 (s, OCH_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -44.5 (s, SiH), 14.5 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2955 (w), 2899 (w), 2862 (w), 2090 (m, **SiH**), 1414 (w), 1245 (s), 1088 (s), 1058 (s), 932 (w), 882 (s), 842 (m), 797 (s), 767 (s), 746 (s), 679 (w), 662 (w), 648 (m), 632 (s), 414 (w).

MS: APCI(+), $m/z = 498.256$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6.3.2 Darstellung von $\text{MeSi}_2[\text{OEt}_2\text{N}\{\text{EtO}^{\text{Me}}\text{Si}\}_2]$ (**11**)

1 mL Triethanolamin (7.50 mmol, 2 eq.) werden zusammen mit 3.25 mL NEt_3 (23.5 mmol, 6 eq.) in 50 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 2.13 mL $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (11.5 mmol, 3 eq.) über 20 min zugetropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren und Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan wird das Lösungsmittel erneut am Vakuum entfernt und das Produkt **11** (3.98 g, 6.21 mmol, 83%) als farbloses Öl erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.31 (s, SiCH_3 , $12\text{H}_{\text{Bügel}}$), 0.34 (s, SiCH_3 , 24H_{Ring}), 2.49 (m, NCH_2 , 8H), 2.73 (t, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 4H), 3.64 (m, OCH_2 , 8H), 3.78 (t, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -0.2 (s, SiCH_3 , $\text{C}_{\text{Bügel}}$), 0.9 (s, SiCH_3 , C_{Ring}), 58.1 (s, NCH_2 , C_{Ring}), 58.3 (s, NCH_2 , $\text{C}_{\text{Bügel}}$), 61.2 (s, OCH_2 , $\text{C}_{\text{Bügel}}$), 62.3 (s, OCH_2 , C_{Ring}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 7.6 (s, SiCH_3 , Si_{Ring}), 10.1 (s, SiCH_3 , $\text{Si}_{\text{Bügel}}$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2950$ (w), 2873 (w), 2814 (w), 2487 (w), 2448 (w), 1466 (w), 1380 (w), 1331 (w), 1285 (w), 1243 (m), 1208 (w), 1123 (s), 1083 (s), 1052 (s), 950 (m), 927 (m), 846 (w), 817 (s), 789 (s), 761 (s), 700 (m), 634 (m), 619 (m), 522 (m), 490 (w), 408 (w).

MS: ESI(+), $m/z = 641.262$ $[\text{M}]^+$.

6.3.3 Darstellung von $i\text{PrSi}_2[\text{OEt}_2\text{N}\{\text{EtO}^{i\text{Pr}}\text{Si}\}_2]_2$ (**12**)

0.15 mL Triethanolamin (1.03 mmol, 2 eq.) werden mit 0.32 mL NEt_3 (3.13 mmol, 6.1 eq.) in 10 mL THF gelöst und bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von $(i\text{Pr}_2\text{SiCl})_2$ (1.54 mmol, 3 eq.) in 5 mL THF versetzt. Nach Trübung der Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen, gewaschen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **12** (0.80 g, 0.82 mmol, 80%) als farbloses Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.11\text{-}1.36$ (m, Si^iPr , 84H), 2.60 (m, NCH_2 , 8H), 2.75 (t, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H), 3.82 (m, OCH_2 , 8H), 3.90 (t, OCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 15.6$ (s, SiCH), 16.4 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.0 (s, SiCH), 18.3 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.4 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.1 (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 60.0 (s, NCH_2 , N_{Ring}), 60.4 (s, NCH_2 , NBügel), 63.0 (s, OCH_2 , OBügel), 65.1 (s, OCH_2 , ORing).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 11.9$ (s, Si^iPr_2 , Si_{Ring}), 26.5 (s, Si^iPr_2 , $\text{Si}_{\text{Bügel}}$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2942$ (s), 2863 (s), 1462 (m), 1383 (w), 1363 (w), 1290 (w), 1237 (w), 1118 (s), 1055 (s), 988 (m), 949 (m), 876 (s), 804 (w), 739 (m), 627(s), 569 (w), 509 (w), 453 (m).

MS: ESI(+), $m/z = 977.689$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

6.3.4 Darstellung von $[\text{BaI}_2@ \{\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}\}]$ (**13**)

0.5 g **12** (0.78 mmol, 1 eq.) werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 0.31 g BaI_2 (0.78 mmol, 1 eq.) versetzt und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zwei Mal mit geringen Mengen *n*-Pentan gewaschen und in 10 mL DCM aufgenommen und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **13** (0.26 g, 0.25 mmol, 32%) als weißer Feststoff erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 0.36 (s, SiMe_2 , 12H), 0.54 (s, SiMe_2 , 12H), 2.60-2.74 (m, NCH_2 , 12H), 3.77-4.02 (m, OCH_2 , 12H), 5.02 (t, CH_2OH , $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = -0.1 (s, SiMe_2), 0.3 (s, SiMe_2). Aufgrund der diastereotopen CH_3 -Gruppen können keine weiteren Signale sicher zugeordnet werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 16.7 (s, SiMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3283 (w, br, **OH**), 2946 (w), 2915(w), 2828 (w), 1247 (m), 1060 (m), 1030 (m), 925 (m), 858 (w), 813 (m), 793 (s), 764 (s), 726 (m), 715 (m), 686 (m), 661 (w), 631 (m), 586 (w), 542 (w), 523 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{BaI}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: **C** 26.16, **H** 5.49, **N** 3.05.

gef. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{BaI}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: **C** 28.82, **H** 6.10, **N** 3.44.

Zur Kristallisation wurde Verbindung **13** in wenig DCM gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Unterschuss I_2 versetzt, worauf sich die Lösung tief violett färbte. Nach 5 min Rühren wird die Lösung mit der fünffachen Menge *n*-Pentan überschichtet, sodass Kristalle in Form roter Blöcke (**13a**) und roter Nadeln (**13b**) erhalten werden können.

6.4 Darstellung zyklischer und azyklischer Tetrasilaamine/-phosphane/-arsane

6.4.1 Darstellung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (**14**)

2.0 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ (6.30 mmol, 1 eq.) werden in 100 mL *n*-Pentan gelöst und in diese Lösung 1 h Ammoniakgas eingeleitet. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abfiltriert und drei Mal mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum kann das Produkt **14** (1.55 g, 5.88 mmol, 93% Ausbeute) als farbloses Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -0.11 (s (br), **NH**, 1H), 0.15 (s, **HNSiCH₃**, 12H), 0.29 (s, **OSiCH₃**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 2.5 (s, **OSiCH₃**), 2.9 (s, **HNSiCH₃**).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -12.5 (s, **SiNH**), 5.7 (s, **SiO**).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3353 (w, **NH**), 2951 (w), 2893 (w), 1400 (w), 1247 (s), 1156 (w), 1114 (w), 990 (s), 954 (m), 930 (m), 905 (m), 843 (m), 802 (s), 789 (s), 767 (s), 714 (m), 678 (m), 661 (m), 607 (m), 571 (s).

6.4.2 Darstellung von O(Si₂Me₄)₂PH (**15**)

Zu einer Suspension von 0.22 g Li₂PH (4.68 mmol, 3 eq.) in 10 mL DME werden bei -80 °C 0.50 g O(Si₂Me₄Cl)₂ (1.56 mmol, 1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 1.70 g NEt₃HBr (9.36 mmol, 6 eq.) versetzt. Nach 30 min Rühren wird erneut filtriert, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, wobei Verbindung **15** (0.22 g, 0.8 mmol, 51%) nach Umkondensieren bei 52 °C und 10⁻³ mbar als farbloses Öl erhalten werden kann.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.26 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 0.29 (d, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} = 6.1 Hz, 12H), 0.92 (d, PH, ¹J_{HP} = 179.1 Hz, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -0.1 (s (br), PSi(CH₃)₂), 2.2 (s, OSi(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -27.7 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 29.8 Hz), 5.7 (s, SiO).

³¹P-NMR (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -244.9 (m, d, PH, ¹J_{PH} = 179.1 Hz, ³J_{PH} = 6.1 Hz).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2951 (w), 2892 (w), 2264 (w, PH), 1401 (w), 1246 (s), 1008 (s), 799 (s), 770 (s), 687 (m), 658 (s), 570 (m), 471 (m), 456 (m).

MS: APCI(-), m/z = 279.0654 [M-H].

6.4.3 Darstellung von O(Si₂Me₄PH₂)₂ (**16**)

Zu einer Suspension von 0.12 g Li(tmeda)PH₂ (0.62 mmol, 2 eq.) in 20 mL Et₂O werden bei -80 °C 0.1 g O(Si₂Me₄Cl)₂ (0.31 mmol, 1 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht aufgetaut und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Aufnahme des Rückstandes in 15 mL *n*-Pentan wird filtriert und das Lösungsmittel erneut am Vakuum entfernt. Verbindung **16** (0.06 g, 0.19 mmol, 61%) wird als farbloses, pyrophores Öl erhalten.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.23 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 0.25 (d, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} = 5.0 Hz, 12H), 1.35 (d, PH₂, ¹J_{HP} = 181.9 Hz, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -1.2 (d, PSi(CH₃)₂, ²J_{CP} = 9.6 Hz), 2.1 (s, OSi(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -25.2 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 28.0 Hz), 5.6 (d, SiO, ²J_{SiP} = 11.0 Hz).

³¹P-NMR (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -242.6 (sept-t, PH₂, ¹J_{PH} = 181.9 Hz, ³J_{PH} = 5.0 Hz).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2952 (m), 2892 (w), 2288 (m, PH), 1401 (w), 1247 (s), 1022 (s, br), 796 (s), 768 (s), 688 (m), 644 (m), 457 (w).

MS: APCI(+), m/z = 281.0794 [M-PH₂]⁺.

6.4.4 Darstellung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ (**17**)

Zu einer Lösung von 0.89 g $\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (3.26 mmol, 2 eq.) in 40 mL *n*-Heptan werden bei Raumtemperatur 0.5 g $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ (1.63 mmol, 1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann Verbindung **17** (0.78 g, 1.3 mmol, 80%) als gelbes, pyrophores Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.36 (d, $\text{P}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2$, $^3J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz, 36H), 0.43 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.48 (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{P}$, $^3J_{\text{HP}} = 4.1$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 1.1 (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{P}$, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz), 3.4 (d, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz), 4.7 (d, $\text{P}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -23.9 (d, SiSiP , $^1J_{\text{SiP}} = 54.9$ Hz), 3.2 (d, Me_3SiP , $^1J_{\text{SiP}} = 29.8$ Hz), 6.2 (d, SiO , $^2J_{\text{SiP}} = 31.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (122 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -259.5 (s, SiP).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2952 (w), 2895 (w), 1401 (w), 1245 (s), 1019 (m, br), 819 (s), 789 (s), 767 (s), 684 (s), 659 (w), 644 (w), 623 (s), 456 (s), 416 (w).

MS: EI, m/z = 425.1585 $[\text{M-P}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 367.1357 $[\text{M-SiMe}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 73.0525 $[\text{SiMe}_3]^+$.

6.4.5 Darstellung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH}_2)_2$ (**18**)

0.25 g $\text{Li}(\text{tmeda})\text{AsH}_2$ (1.25 mmol, 2 eq.) werden in 5 mL Et_2O suspendiert und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird 0.20 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})_2$ (0.63 mmol, 1 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht aufgetaut. Die ockerfarbene Suspension wird vom Lösungsmittel befreit und in 8 mL *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel von der gelben Lösung entfernt und Verbindung **18** (0.15 g, 0.38 mmol, 60%) als tief gelbes, pyrophores Öl erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.24$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.33 (s, $\text{H}_2\text{AsSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.84 (s, SiAsH_2 , 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.8$ (s, $\text{H}_2\text{AsSi}(\text{CH}_3)_2$), 2.0 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -25.0$ (s, **SiAs**), 6.3 (s, **SiSiAs**).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2951$ (m), 2892 (w), 2080 (m, **AsH**), 1401 (w), 1247 (s), 1028 (s, br), 950 (w), 824 (m), 794 (s), 767 (s), 686 (w), 645 (m), 565 (w), 488 (w).

6.4.6 Darstellung von HN(Si₂Me₄H)₂ (**19**)

In eine Lösung von 2.0 mL HSi₂Me₄Cl (13.1 mmol, 1 eq.) in 50 mL *n*-Pentan wird bei 0 °C Ammoniakgas eingeleitet. Nach wenigen Sekunden fällt NH₄Cl aus und die Reaktionsmischung wird für weitere 2 h gerührt. Anschließend werden weitere 20 mL *n*-Pentan hinzugegeben und filtriert. Nach Waschen des Rückstandes und Entfernen des Lösungsmittels kann Verbindung **19** (1.25 g, 5.0 mmol, 76%) als farbloses Öl erhalten werden.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -0.11 (s (br), NH, 1H), 0.15 (d, Si(CH₃)₂H, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 12H), 0.24 (s, HNSi(CH₃)₂, 12H), 3.93 (sept, SiH, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -6.4 (s, Si(CH₃)₂H), 2.3 (s, HNSi(CH₃)₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -38.9 (d, SiH, ¹J_{SiH} = 170.6 Hz), -3.4 (s, SiNH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3368 (w, NH), 2952 (m), 2896 (w), 2087 (m, SiH), 1410 (w), 1245 (s), 1176 (s), 1048 (w), 927 (s), 874 (s), 836 (s), 810 (s), 781 (s), 729 (s), 698 (m), 679 (m), 659 (s), 637 (s), 587 (w), 414 (w).

MS: APCI(-), m/z = 248.1152 [M-H].

APCI(+), m/z = 250.1297 [M+H]⁺.

6.4.7 Darstellung von $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (**20**)

Zu einer Suspension von 0.79 g $\text{Li}(\text{tmeda})\text{PH}_2$ (3.93 mmol, 2 eq.) in 10 mL Et_2O werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 0.3 mL $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{Cl}$ (1.96 mmol, 1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL *n*-Pentan aufgenommen, gewaschen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt **20** (0.11 g, 0.40 mmol, 41%) in Form eines gelben Öls erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -1.18$ (d, SiPH , $^1J_{\text{HP}} = 168.2$ Hz, 1H), 0.44 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 12H), 0.59 (s (br), $\text{HPSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 4.19 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -5.2$ (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 4.6 (m (br), $\text{HPSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -36.4$ (d, SiH , $^2J_{\text{SiP}} = 4.8$ Hz), -18.6 (d, SiPH , $^1J_{\text{SiP}} = 33.6$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -288.6$ (d, PH , $^1J_{\text{PH}} = 168.2$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2985$ (w), 2953 (m), 2869 (w), 2832 (m), 2790 (m), 2250 (w, PH), 2068 (m, SiH), 1457 (s), 1355 (w), 1291 (m), 1237 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1130 (w), 1098 (w), 1067 (w), 1037 (m), 1021 (m), 948 (m), 876 (s), 823 (s), 789 (s), 726 (w), 692 (w), 656 (s), 636 (s), 583 (w), 480 (s), 434 (m).

MS: EI, $m/z = 265.0838$ $[\text{M-H}]^+$, 221.08 $[\text{M-SiMeH}]^+$, 191.03 $[\text{M-SiMe}_3\text{H}]^+$, 117.05 $[\text{M-HPSi}_2\text{Me}_4\text{H}]^+$.

6.4.8 Darstellung von $\text{HP}(\text{Si}_2\text{iPr}_4\text{H})_2$ (**21**)

Zu einer Lösung von 0.13 g $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{PH}_2$ (0.49 mmol, 1 eq.) in 6 mL DME werden 0.19 mL $n\text{BuLi}$ (0.49 mmol, 1 eq.) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht, für 1 h gerührt und anschließend wieder auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.13 g $\text{HSi}_2\text{iPr}_4\text{Cl}$ (0.49 mmol, 1 eq.) zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL n -Pentan aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt **21** (0.10 g, 0.21 mmol, 43%) nach Umkondensieren bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-3} mbar als farbloses Öl erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ ppm} = 0.96$ (d, SiPHSi , $^1J_{\text{HP}} = 211.0$ Hz, 1H), 1.23 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H), 1.24 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 12H), 1.27 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 24H), 1.35-1.46 (m, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, 8H), 3.90 (m, SiH , $^1J_{\text{HSi}} = 171.0$ Hz¹⁷, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ ppm} = 12.6$ (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz), 15.8 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz), 20.4 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz), 20.7 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz), 21.0 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz), 22.4 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ ppm} = -12.4$ (d, $\text{PH}(\text{SiPr}_2\text{SiPr}_2\text{H})_2$, $^2J_{\text{SiP}} = 16.3$ Hz), 4.7 (d, PHSi , $^1J_{\text{SiP}} = 64.1$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ ppm} = -264.3$ (d, PH , $^1J_{\text{PH}} = 211.0$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}/\text{ cm}^{-1} = 2940$ (s), 2887 (m), 2862 (s), 2295 (w, **PH**), 2071 (m, **SiH**), 1461 (s), 1383 (w), 1364 (w), 1290 (w), 1230 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1090 (m), 1005 (m), 991 (m), 951 (w), 918 (m), 878 (s), 842 (w), 752 (s), 632 (s), 586 (m), 495 (m), 446 (m).

MS: EI, $m/z = 490.3415$ $[\text{M}]^+$, 447.2892 $[\text{M-iPr}]^+$, 375.2523 $[\text{M-Si(iPr)}_2\text{H}]^+$, 333.2093 $[\text{M-iPrSi(iPr)}_2\text{H-H}]^+$, 228.1814 $[\text{M-PHSi}_2\text{iPr}_4\text{H-H}]^+$, 186.1371 $[\text{M-PHSi}_2\text{iPr}_4\text{H-H-iPr}]^+$.

¹⁷ Da die Messung eines ^1H -gekoppelten- ^{29}Si -NMR-Spektrums die $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplung nicht auflösen konnte, wurde die Kopplungskonstante im ^1H -NMR mit Hilfe der ^{29}Si -Satelliten bestimmt.

6.5 Metallierung von O(Si₂Me₄)₂PH mit Alkalimetallbasen und Organotriethylverbindungen

6.5.1 Darstellung von [Li(dme)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**22**)

Zu einer Lösung von 0.10 g O(Si₂Me₄)₂PH (0.36 mmol, 1 eq.) in 10 mL DME werden bei -30 °C 0.14 mL *n*BuLi (0.36 mmol, 1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird Verbindung **22** (0.13 g, 0.35 mmol, 97%) als leicht gelber Feststoff erhalten. Lösen von **22** in Toluol führt nach mehreren Tagen bei -30 °C zur Bildung farbloser Kristalle.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.52 (s, OSiCH₃, 12H), 0.53 (d, PSiCH₃, ³J_{HP} = 3.1 Hz, 12H), 3.08 (s, OCH₂, 4H), 3.21 (s, OCH₃, 6H).

⁷Li-NMR (117 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 1.04 (s, Li(dme)).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 2.9 (s, OSiCH₃), 5.2 (s (br), PSiCH₃), 59.6 (s, OCH₃), 70.6 (s, OCH₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -25.5 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 51.1 Hz), 4.6 (s, SiO).

³¹P-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -304.3 (s (br), PLi).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2940 (w), 2853 (w), 2795 (w), 1472 (w), 1458 (w), 1238 (w), 1054 (s), 996 (w), 962 (w), 933 (w), 907 (w), 871 (w), 819 (m), 774 (s), 674 (w), 652 (m), 639 (m), 528 (w), 423 (w), 416 (w).

MS: APCI(-), m/z = 279.0654 [M-Li(dme)]⁻.

Elementaranalyse:

ber. [%] für C₁₂H₃₄LiO₃PSi₄: C 38.27, H 9.10.

gef. [%] für C₁₂H₃₄LiO₃PSi₄: C 37.80, H 8.60.

6.5.2 Darstellung von [Li(tmeda)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (**22a**)

Zu einer Lösung von 0.25 g Li(tmeda)PH₂ (1.25 mmol, 4 eq.) in 1 mL THF wird 0.1 g O(Si₂Me₄Cl)₂ (0.31 mmol, 1 eq.) bei -90 °C gegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird für drei weitere Tage gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Extraktion mit 10 mL *n*-Pentan und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird Verbindung **22a** (0.12 g, 0.29 mmol, 93%) als farbloses Pulver erhalten.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.53 (s, OSiCH₃, 12H), 0.58 (d, PSiCH₃, ³J_{HP} = 5.1 Hz, 12H), 1.94 (s, NCH₂, 4H), 2.18 (s, NCH₃, 12H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 3.2 (s, OSiCH₃), 5.6 (d, PSiCH₃, ²J_{CP} = 12.1 Hz), 46.9 (s, NCH₃), 57.1 (s, NCH₂).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -25.9 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 45.5 Hz), 4.7 (d, SiO, ²J_{SiP} = 2.2 Hz).

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -304.1 (s, PLi).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2984 (w), 2953 (w), 2870 (w), 2834 (w), 2789 (w), 1457 (m), 1356 (w), 1291 (w), 1235 (m), 1158 (w), 1130 (w), 1099 (w), 1066 (w), 1035 (w), 1017 (m), 991 (s), 949 (w), 839 (m), 789 (s), 764 (s), 713 (w), 675 (m), 651 (s), 578 (w), 489 (m), 475 (m), 433 (w).

MS: APCI(-), m/z = 279.0654 [M-Li(tmeda)].

6.5.3 Darstellung von $[\text{Na}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**23**)

Zu einer Lösung von 0.17 g $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)\text{PH}$ (0.61 mmol, 1 eq.) in 5 mL DME werden bei Raumtemperatur über 5 min 14.5 mg NaH (0.61 mmol, 1 eq.) zugegeben. Die weiße Suspension färbt sich über Nacht gelblich und wird anschließend vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **23** (0.17 g, 0.43 mmol, 71%) wird als farbloses Pulver erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.49 (s, OSiCH_3 , 12H), 0.52 (d, PSiCH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 4.9$ Hz, 12H), 3.12 (s, OCH_3), 3.30 (s, OCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 3.1 (s, OSiCH_3), 6.2 (d, PSiCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 14.7$ Hz), 58.7 (s, OCH_3), 72.1 (s, OCH_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -25.5 (d, SiPNa , $^1J_{\text{SiP}} = 58.9$ Hz), 4.4 (s, SiO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -301.5 (s, SiPNa).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2948$ (w), 2889 (w), 1401 (w), 1244 (s), 1156 (w), 1124 (w), 1086 (m), 1017 (m), 929 (m), 820 (s), 794 (s), 770 (s), 716 (w), 676 (m), 654 (m), 583 (w), 471 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 279.0654$ [$\text{M-Na}(\text{dme})$] $^-$.

6.5.4 Darstellung von $[\text{Na}(\text{tmeda})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**23a**)

Zu einer Suspension von 0.05 g **23** (0.13 mmol, 1 eq.) in 3 mL Toluol werden bei Raumtemperatur einige Tropfen Tetramethylethyldiamin gegeben. Lagerung dieser Lösung bei -30 °C führt nach einem Tag zur Ausbildung farbloser Blöcke von Verbindung **23a** (29.3 mg, 0.07 mmol, 56%).

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.44 (s, OSiCH_3 , 12H), 0.45 (d, PSiCH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, 12H), 2.11 (s, NCH_3), 3.30 (s, NCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 3.1 (s, OSiCH_3), 6.3 (d, PSiCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz), 46.1 (s, NCH_3), 58.4 (s, NCH_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -25.8 (d, SiPNa , $^1J_{\text{SiP}} = 53.0$ Hz), 4.6 (s, SiO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -303.4 (s, PNa).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2948 (w), 2889 (w), 1401 (w), 1244 (s), 1156 (w), 1124 (w), 1086 (m), 1017 (m), 929 (m), 820 (s), 794 (s), 770 (s), 716 (w), 676 (m), 654 (m), 583 (w), 471 (m).

MS: APCI(-), m/z = 279.0654 $[\text{M-Na}(\text{tmeda})]^-$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NaOPSi}_4$: **C** 40.15, **H** 9.63, **N** 6.69.

gef. [%] für $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NaOPSi}_4$: **C** 39.78, **H** 9.15, **N** 6.89.

6.5.5 Darstellung von $[\text{K}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**24**)

0.10 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ (0.36 mmol, 1 eq.) werden in 5 mL DME gelöst und bei Raumtemperatur mit 14.4 mg Kaliumhydrid (0.36 mmol, 1 eq.) versetzt. Nach Rühren über Nacht werden Schwebstoffe abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt **24** (0.12 g, 0.30 mmol, 83%) kann als gelber Feststoff erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.50 (d, PSiCH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz, 12H), 0.52 (s, OSiCH_3 , 12H), 3.07 (s, OCH_2 , 4H), 3.09 (s, OCH_3 , 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 3.1 (s, OSiCH_3), 6.5 (d, PSiCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz), 58.8 (s, OCH_2), 72.5 (s, OCH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -26.9 (d, SiPK , $^1J_{\text{SiP}} = 59.4$ Hz), 4.7 (s, SiO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -294.7 (s, PK).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2946 (w), 2886 (w), 1576 (w), 1494 (w), 1403 (w), 1244 (m), 1017 (s), 935 (s), 882 (s), 838 (m), 817 (s), 789 (s), 764 (s), 712 (m), 673 (m), 652 (s), 638 (s), 582 (w), 490 (s), 471 (s).

MS: APCI(-), m/z = 279.0654 $[\text{M-K}(\text{dme})]^-$.

6.5.6 Darstellung von [Et₂AlP(Si₂Me₄)₂O]₂ (**25**)

Zu einer Lösung von 0.10 mL O(Si₂Me₄)₂PH (0.36 mmol, 1 eq.) in 5 mL *n*-Heptan wird bei Raumtemperatur ein Überschuss an AlEt₃ gegeben, wobei nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend über Nacht bei -30 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt und der Rückstand vorsichtig mit eiskaltem *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen kann Verbindung **25** (87.5 mg, 0.24 mmol, 67%) als farbloser Feststoff erhalten werden. Nach einem Tag können bei Raumtemperatur aus *n*-Heptan farblose Nadeln erhalten werden.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.32 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 0.53 (pseudo t, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} + ⁵J_{HP} = 3.4 Hz, 12H), 0.58 (tq, AlCH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HP} = 1.8 Hz, 4H), 1.48 (t, AlCH₂CH₃, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 1.7 (pseudo t, PSi(CH₃)₂, ²J_{CP} + ⁴J_{CP} = 2.7 Hz), 2.8 (s, OSi(CH₃)₂), 10.0 (t, AlCH₂, ²J_{CP} = 9.7 Hz), 11.4 (m, AlCH₂CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -22.1 (pseudo t, SiP, ¹J_{SiP} + ³J_{SiP} = 6.7 Hz), 6.0 (pseudo t, OSi, ²J_{SiP} + ⁴J_{SiP} = 4.9 Hz).

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -255.4 (s, SiPAL).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2946 (m), 2928 (m), 2893 (m), 2857 (m), 2788 (m), 1464 (w), 1406 (w), 1370 (w), 1245 (s), 1194 (w), 1018 (s), 980 (m), 948 (w), 844 (m), 820 (s), 793 (s), 770 (s), 721 (m), 687 (m), 660 (s), 624 (s), 596 (s), 568 (s), 531 (m), 476 (m), 456 (s).

Elementaranalyse:

ber. [%] für C₂₄H₆₈Al₂O₂P₂Si₈: C 39.52, H 9.40.

gef. [%] für C₂₄H₆₈Al₂O₂P₂Si₈: C 40.41, H 9.20.

6.5.7 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$ (**26**)

Zu einer Lösung von 0.10 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$ (0.36 mmol, 1 eq.) in 5 mL *n*-Heptan wird bei Raumtemperatur ein Überschuss an GaEt_3 gegeben, wobei nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird für weitere zwei Stunden gerührt und anschließend über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt und der Rückstand vorsichtig mit eiskaltem *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen kann Verbindung **26** (0.11 g, 0.27 mmol, 75%) als farbloser Feststoff erhalten werden. Nach wenigen Tagen können bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol Kristalle in Form farbloser Plättchen erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.32 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.53 (pseudo t, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HP}} + ^5J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, 12H), 1.06 (m, GaCH_2 , 4H), 1.48 (t, GaCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 1.7 (pseudo t, $\text{PSi}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz), 2.8 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 10.0 (t, PGaCH_2 , $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz), 11.4 (m, GaCH_2CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -22.0 (pseudo t, SiP , $^1J_{\text{SiP}} + ^3J_{\text{SiP}} = 8.4$ Hz), 6.0 (pseudo t, OSi , $^2J_{\text{SiP}} + ^4J_{\text{SiP}} = 4.5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -235.4 (s, SiPGa).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2946 (m), 2894 (m), 2862 (m), 2812 (w), 1464 (w), 1420 (w), 1399 (w), 1371 (w), 1247 (s), 1016 (s), 990 (s), 954 (w), 842 (s), 820 (s), 792 (m), 772 (m), 746 (w), 720 (m), 685 (m), 650 (s), 635 (s), 566 (m), 534 (s), 508 (m), 479 (m), 454 (s), 406 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{68}\text{Ga}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_8$: **C** 35.38, **H** 8.41.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{68}\text{Ga}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_8$: **C** 35.37, **H** 8.27.

6.5.8 Darstellung von [Et₂InP(Si₂Me₄)₂O]₂ (**27**)

Zu einer Lösung von 0.10 mL O(Si₂Me₄)₂PH (0.36 mmol, 1 eq.) in 5 mL *n*-Heptan werden bei Raumtemperatur ein Überschuss an InEt₃ x Et₂O gegeben, wobei nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird für weitere zwei Stunden auf 60 °C erhitzt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird von der Lösung isoliert, mit kaltem *n*-Pentan gewaschen, am Vakuum getrocknet und das Produkt **27** (0.14 g, 0.31 mmol, 86%) als farbloses Pulver erhalten. Lösen von **27** in THF führt nach 30 Minuten bei -30 °C zur Bildung von farblosen Kristallen.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.32 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 0.52 (pseudo t, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} + ⁵J_{HP} = 3.5 Hz, 12H), 0.58 (q, InCH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4H), 1.66 (t, InCH₂CH₃, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 2.0 (pseudo t, PSi(CH₃)₂, ²J_{CP} + ⁴J_{CP} = 3.0 Hz), 2.6 (s, OSi(CH₃)₂), 10.9 (t, PInCH₂, ²J_{CP} = 9.7 Hz), 13.6 (t, InCH₂CH₃, ³J_{CP} = 2.1 Hz).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -21.4 (pseudo t, SiP, ¹J_{SiP} + ³J_{SiP} = 10.9 Hz), 6.0 (pseudo t, OSi, ²J_{SiP} + ⁴J_{SiP} = 4.5 Hz).

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -251.6 (s, SiPIn).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2948 (m), 2892 (m), 2855 (m), 1462 (w), 1400 (w), 1370 (w), 1244 (s), 1155 (w), 1018 (s), 998 (s), 954 (w), 924 (w), 844 (m), 818 (s), 792 (s), 771 (s), 744 (s), 720 (m), 685 (m), 661 (m), 623 (m), 564 (m), 481 (m), 454 (s).

Elementaranalyse:

ber. [%] für C₂₄H₆₈In₂O₂P₂Si₈: C 31.85, H 7.57.

gef. [%] für C₂₄H₆₈In₂O₂P₂Si₈: C 32.24, H 7.49.

6.5.9 Darstellung von IMes:AlEt₂P(Si₂Me₄)₂O (**28**)

14.2 mg IMes (0.05 mmol, 1 eq.) werden zusammen mit 17.0 mg [O(Si₂Me₄)₂PAI_{Et}]₂ (0.05 mmol, 1 eq.) in 3 mL Toluol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird das Produkt **28** (13.4 mg, 0.02 mmol, 40%) als hellbrauner Feststoff erhalten.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -0.31 (m, AlCH₂CH₃, 2H), -0.12 (m, AlCH₂CH₃, 2H), 0.43 (d, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} = 5.0 Hz, 12H), 0.47 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 1.29 (t, AlCH₂CH₃, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 2.08 (s, Mes_{ortho}, 12H), 2.15 (s, Mes_{para}, 12H), 5.90 (s, HC=CH, 2H), 6.78 (s, CH_{arom}, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 2.5 (s, AlCH₂CH₃), 2.5 (s, OSi(CH₃)₂), 3.1 (d, PSi(CH₃)₂, ²J_{CP} = 8.3 Hz), 10.9 (s, AlCH₂CH₃), 18.5 (s, Mes_{ortho}), 18.6 (s, Mes_{ortho}), 21.1 (s, Mes_{para}), 123.5 (s, HC=CH), 129.6 (s, Mes-ortho-CCH₃), 135.3 (s, Mes-para-CCH₃), 135.5 (Mes-*ipso*-C), 139.8 (s, Mes-*meta*-CH). Carben-C wird nicht beobachtet

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -25.3 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 45.3 Hz), 7.3 (d, OSi, ²J_{SiP} = 15.3 Hz).

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -296.2 (s, PAl).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2959 (w), 1484 (w), 1452 (w), 1259 (s), 1015 (s), 851 (w), 794 (s), 678 (w), 629 (w), 567 (w), 503 (w).

6.5.10 Darstellung von SIMes:GaEt₂P(Si₂Me₄)₂O (**29**)

12.4 mg SIMes (0.04 mmol, 1 eq.) werden zusammen mit 16.5 mg [O(Si₂Me₄)₂PGaEt₂]₂ (0.04 mmol, 1 eq.) in 3 mL Toluol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird das Produkt **29** (21.4 mg, 0.03 mmol, 75%) als farbloser Feststoff erhalten. Lösen von **29** in wenig Toluol liefert nach drei Tagen bei -32 °C farblose Blöcke.

Analytische Daten:

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 0.02 (m, GaCH₂CH₃, 2H), 0.17 (m, GaCH₂CH₃, 2H), 0.41 (d, PSi(CH₃)₂, ³J_{HP} = 4.8 Hz, 12H), 0.48 (s, OSi(CH₃)₂, 12H), 1.29 (t, GaCH₂CH₃, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 2.15 (s, Me_{spara}, 6H), 2.29 (s, Me_{sortho}, 6H), 2.95 (s, Imidazol-CH₂, 4H), 6.80 (s, CH_{arom}, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = 2.5 (s, GaCH₂CH₃), 2.5 (s, OSi(CH₃)₂), 3.0 (d, PSi(CH₃)₂, ²J_{CP} = 8.2 Hz), 12.1 (d, GaCH₂CH₃, ³J_{CP} = 1.7 Hz), 18.9 (s, Me_{sortho}), 19.0 (s, Me_{sortho}), 21.1 (s, Me_{spara}), 51.3 (s, Imidazol-CH₂), 130.0 (s, Mes-ortho-CCH₃), 135.4 (s, Mes-para-CCH₃), 136.2 (s, Mes-*ipso*-C), 138.6 (s, Mes-*meta*-CH), 202.9 (d, NCN, ²J_{CP} = 31.4 Hz).

²⁹Si{¹H}-NMR (99 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -24.6 (d, SiP, ¹J_{SiP} = 51.3 Hz), 7.6 (SiO, ²J_{SiP} = 16.6 Hz).

³¹P{¹H}-NMR: (122 MHz, C₆D₆): δ/ ppm = -285.4 (s, PGa).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2922 (m), 2852 (m), 1669 (m), 1631 (w), 1609 (w), 1484 (s), 1449 (m), 1376 (w), 1303 (w), 1266 (s), 1015 (s), 904 (w), 850 (m), 796 (s), 769 (s), 679 (w), 656 (w), 575 (w), 527 (w), 505 (w), 467 (w).

6.6 Metallierung von Bis(tetramethyldisilyl)amin/Bis(tetraisopropyldisilyl)phosphan

6.6.1 Darstellung von $[\text{Li}(\text{thf})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**30**)

Zu einer Lösung von 0.10 g $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (0.40 mmol, 1 eq.) in 5 mL *n*-Pentan werden 0.16 mL *n*BuLi (0.40 mmol, 1 eq.) bei $-36\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird für 1 h gerührt und solange tropfenweise THF zugegeben, bis die Lösung aufklart. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und Verbindung **30** (0.10 g, 0.35 mmol, 87%) als kristalliner, farbloser Feststoff erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.29$ (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 12H), 0.39 (s, $\text{LiNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 1.34 (m, THF), 3.68 (m, THF), 3.90 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.5\text{ Hz}$, 2H).

$^7\text{Li-NMR}$ (117 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.25$ ($\text{NLi}(\text{thf})$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -4.9$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 6.1 (s, $\text{HNSi}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, OCH_2CH_2), 69.1 (s, OCH_2CH_2).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -40.1$ (d, SiH , $^1J_{\text{SiH}} = 149.9\text{ Hz}$), -18.0 (s, SiNLi).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949$ (w), 2891 (w), 2078 (w, SiH), 1992 (w, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1462 (w), 1412 (w), 1241 (s), 1178 (w), 1042 (m), 995 (s), 919 (w), 877 (s), 830 (m), 800 (s), 773 (s), 740 (s), 692 (m), 658 (s), 604 (s), 442 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 248.1152$ [$\text{M-Li}(\text{thf})$] $^-$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{Li}_2\text{N}_2\text{OSi}_8$: **C** 41.18, **H** 10.37, **N** 4.80.

gef. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{Li}_2\text{N}_2\text{OSi}_8$: **C** 42.26, **H** 10.40, **N** 4.82.

6.6.2 Darstellung von $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**31**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (0.40 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Feststoffschlenk 46.0 mg BzNa (0.40 mmol, 1 eq.) gegeben und die Suspension langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird für eine weitere Stunde gerührt und die Lösung von Schwebstoffen durch Filtration befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **31** (95.1 mg, 0.35 mmol, 88%) als farbloses Pulver erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.23$ (s, $\text{NaNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.30 (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 12H), 3.65 (m, SiH , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 7.3 (s, $\text{NaNSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -38.9$ (s, $^1J_{\text{SiH}} = 145.2$ Hz, SiH), -21.7 (s, SiNa).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2945$ (m), 2893 (w), 1994 (m, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1409 (w), 1244 (s), 1207 (w), 1015 (s), 875 (s), 832 (m), 796 (s), 772 (s), 734 (s), 694 (w), 650 (s), 633 (s), 590 (s), 493 (w), 428 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 248.1152$ $[\text{M-Na}]^-$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Na}_2\text{Si}_8$: **C** 35.37, **H** 9.65, **N** 5.16.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Na}_2\text{Si}_8$: **C** 34.57, **H** 8.93, **N** 5.16.

6.6.3 Darstellung von $\{[\text{K}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (**32**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (0.40 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Feststoffschlenk 53.0 mg BzK (0.40 mmol, 1 eq.) gegeben und die Suspension langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung von Schwebstoffen durch Filtration befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **32** (97.8 mg, 0.34 mmol, 85%) als hellbraunes Pulver erhalten werden. Lösen von **32** in wenig Toluol führt nach einem Tag bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zu farblosen Blöcken.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.22$ (s, $\text{KNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.33 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 12H), 3.58 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.2 (s, $\text{KNSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -41.5$ (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^1J_{\text{SiH}} = 150.2$ Hz), -27.2 (s, $\text{KNSi}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2944$ (w), 2892 (w), 2031 (m, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1406 (w), 1242 (m), 1095 (s), 1019 (w), 895 (m), 874 (m), 839 (w), 800 (s), 760 (s), 712 (w), 678 (m), 652 (m), 620 (s), 566 (s), 419 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 248.1152$ [$\text{M-K}(\text{tol})$] $^-$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{K}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 33.39, **H** 9.11, **N** 4.87.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{K}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 33.24, **H** 8.84, **N** 4.94.

6.6.4 Darstellung von $\{[\text{Rb}(\text{tol})\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2\}_\infty$ (**33**)

In eine Lösung von 0.20 mL $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (0.80 mmol, 1 eq.) in 10 mL Toluol werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Feststoffschlenk 0.18 g BzRb (1.0 mmol, 1.25 eq.) gegeben und die Suspension langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Rühren über Nacht wird die Lösung von Schwebstoffen durch Filtration befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **33** (0.19 g, 0.56 mmol, 70%) als braunes Pulver erhalten werden. Lösen von **33** in wenig Toluol führt nach einem Tag bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ zu farblosen Blöcken.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.25$ (s, $\text{RbNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.33 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 12H), 3.66 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -5.0$ (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.1 (s, $\text{RbNSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -42.0$ (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^1J_{\text{SiH}} = 144.0$ Hz), -28.4 (s, $\text{RbNSi}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2937$ (w), 2890 (w), 2031 (m, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1409 (w), 1238 (s), 1101 (s), 1005 (m), 875 (s), 833 (m), 790 (s), 767 (s), 733 (s), 693 (m), 650 (s), 618 (s), 565 (s), 468 (w), 414 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 248.1152$ $[\text{M-Rb}(\text{tol})]^-$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{Rb}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 28.76, **H** 7.84, **N** 4.19.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{Rb}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 27.99, **H** 7.54, **N** 4.11.

6.6.5 Darstellung von $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2]_2$ (**34**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$ (0.40 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Feststoffschenk 90.0 mg BzCs (0.4 mmol, 1 eq.) gegeben und die dunkelbraune Suspension langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach Rühren über Nacht wird die rote Lösung von Schwebstoffen durch Filtration befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann das Produkt **34** (57.2 mg, 0.15 mmol, 36%) als dunkelgrünes Pulver erhalten werden.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ / ppm = 0.32 (s, $\text{CsNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.37 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 12H), 3.87 (sept, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -4.8 (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 6.9 (s, $\text{CsNSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): δ / ppm = -42.4 (d, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$, $^1J_{\text{SiH}} = 147.6$ Hz), -29.6 (s, $\text{CsNSi}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2938 (m), 2890 (w), 2041 (m, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1409 (w), 1238 (s), 1089 (s), 877 (s), 834 (m), 791 (s), 771 (s), 733 (m), 691 (w), 650 (s), 617 (m), 563 (m), 412 (m).

MS: APCI(-), $m/z = 248.1152$ [M-Cs].

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{Cs}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 25.18, **H** 6.87, **N** 3.67.

gef. [%] für $\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{Cs}_2\text{N}_2\text{Si}_8$: **C** 24.62, **H** 6.47, **N** 3.62.

6.6.6 Darstellung von $[\text{KP}(\text{Si}i\text{Pr}_4\text{H})_2]_\infty$ (**35**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$ (0.20 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 30 mg BzK (0.23 mmol, 1.1 eq) gegeben. Nach Rühren über Nacht werden Schwebstoffe aus der Lösung durch Filtration abgetrennt und das Reaktionsgemisch bei $-26\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 8 h können farblose Kristalle von **35** isoliert werden, die mehrmals mit kaltem *n*-Pentan gewaschen werden. Nach Trocknen am Vakuum wird Verbindung **35** (50 mg, 0.1 mmol, 46%) als farbloser Feststoff erhalten.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.34\text{--}1.45$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 48H), 1.51 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 8H), 3.31 (m, SiH , $^1J_{\text{HSi}} = 151.2\text{ Hz}^{18}$, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 13.3$ (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $^3J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$), 17.6 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}} = 2.0\text{ Hz}$), 21.3 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}$), 21.7 (d, $\text{PSiCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{CP}} = 3.6\text{ Hz}$), 21.7 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^4J_{\text{CP}} = 4.6\text{ Hz}$), 23.5 (d, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^4J_{\text{CP}} = 2.3\text{ Hz}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -5.3$ (d, $i\text{Pr}_2\text{SiH}$, $^2J_{\text{SiP}} = 36.8\text{ Hz}$), 6.6 ($\text{KPSi}i\text{Pr}_2$, $^1J_{\text{SiP}} = 100.1\text{ Hz}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (122 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -341.1$ (s, SiPK).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2937$ (m), 2859 (s), 2018 (m, $\text{SiH}_{\text{agost.}}$), 1459 (m), 1373 (w), 1352 (w), 1228 (w), 1066 (w), 1004 (m), 986 (m), 916 (w), 878 (s), 756 (s), 600 (s), 486 (s), 453 (m), 419 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{KPSi}_4$: **C** 54.48, **H** 11.05.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{KPSi}_4$: **C** 53.74, **H** 10.74.

¹⁸ Die $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplung wurde wie zuvor in Verbindung **21** mit Hilfe der ^{29}Si -Satelliten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

6.7 Metallierung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ mit Alkalimetallbasen

6.7.1 Darstellung von $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{O})_2\text{Si}_2\text{Me}_4]_2$ (**36a**) und $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**36b**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (0.41 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden 46.8 mg BzNa (0.41 mmol, 1 eq.) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Nach Filtration wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 12 h können farblose Blöcke von Verbindung **36a** (Ausbeute ca. 13% bezogen auf ^1H -NMR-Spektrum) erhalten werden.

Daneben werden Kristalle in Form farbloser Stäbe erhalten, die der Verbindung $[\text{NaN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**36b**, ca. 70% bezogen auf ^1H -NMR-Spektrum) entsprechen.

Analytische Daten von **36a**:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.23$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.25 (s, $\text{NaNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.35 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.0$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 4.2 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.7 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -25.6$ (s, SiN), 5.2 (SiO), 9.1 (s, SiO).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2944$ (w), 2889 (w), 1401 (w), 1244 (s), 1209 (w), 1070 (m), 997 (s), 971 (s), 874 (m), 834 (m), 795 (s), 762 (s), 702 (m), 676 (m), 653 (m), 625 (m), 590 (m), 577 (s), 424 (w).

Analytische Daten von **36b**:

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.05$ (s (br), $\text{NaNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.47 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.5$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.8 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -26.2$ (s, SiN), 4.3 (SiO).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2944$ (w), 2889 (w), 1401 (w), 1244 (s), 1209 (w), 1070 (m), 997 (s), 971 (s), 874 (m), 834 (m), 795 (s), 762 (s), 702 (m), 676 (m), 653 (m), 625 (m), 590 (m), 577 (s), 424 (w).¹⁹

¹⁹ Das aufgenommen IR-Spektrum der Umsetzung von $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ mit BzNa ist als Gemisch der Verbindungen **36a** und **36b** zu verstehen, da keine Trennung der beiden Stoffe gelang.

6.7.2 Darstellung von $[\text{K}(\text{tol})_{0.5}\text{N}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**37**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (0.41 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden 52.8 mg BzK (0.41 mmol, 1 eq.) bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die rote Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und Verbindung **37** (0.11 g, 0.35 mmol, 85%) kann als brauner Feststoff erhalten werden. Lagerung einer Lösung von **37** in Toluol führt nach zwei Tagen zu farblosen Blöcken.

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.07$ (s, $\text{KNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.52 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.6$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.4 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -31.8$ (s, KNSi), 2.8 (OSi).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2943$ (w), 2889 (w), 1405 (w), 1243 (m), 1034 (s), 956 (m), 902 (s), 836 (m), 786 (s), 759 (s), 738 (s), 696 (w), 672 (w), 651 (m), 622 (w), 610 (w), 576 (s).

Elementaranalyse:

Trocknen der hier erhaltenen Kristalle im Feinvakuum führt zum Verlust von Lösungsmittelmolekülen aus dem Kristallgitter. Die Elementaranalyse bezieht sich auf die Zusammensetzung $[\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NK}\cdot 0.25\text{C}_7\text{H}_8]_\infty$.

ber. [%] für $\text{C}_{39}\text{H}_{104}\text{K}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_{16}$: **C** 36.06, **H** 8.07, **N** 4.31.

gef. [%] für $\text{C}_{39}\text{H}_{104}\text{K}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_{16}$: **C** 35.72, **H** 7.97, **N** 4.44.

TGA:

$T_{\text{Start}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{End}} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Stufen: 1.

3%-Reduktion: $135.6\text{ }^\circ\text{C}$, max. Reduktion: $216.5\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtmassenverlust: 27.1%.

6.7.3 Darstellung von $[\text{RbN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**38**)

In eine Lösung von 0.10 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (0.41 mmol, 1 eq.) in 5 mL Toluol werden 67.1 mg BzRb (0.41 mmol, 1 eq.) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die gelbe Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel von der roten Lösung am Vakuum auf die Hälfte reduziert. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht führt zur Bildung farbloser Stäbe von Verbindung **38** (121.8 mg, 0.35 mmol, 85%).

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.10$ (s, $\text{RbNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.50 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.7$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.3 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -32.4$ (s, RbNSi), 3.0 (OSi).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2946$ (w), 2892 (w), 1407 (w), 1307 (w), 1244 (s), 1152 (m), 1090 (m), 982 (s), 920 (m), 837 (m), 759 (s), 696 (m), 649 (m), 568 (m), 522 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NORbSi}_4$: **C** 27.60, **H** 6.95, **N** 4.02.

gef. [%] für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NORbSi}_4$: **C** 27.85, **H** 7.00, **N** 4.07.

6.7.4 Darstellung von $[\text{CsN}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_\infty$ (**39**)

In eine Lösung von 0.20 mL $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$ (0.82 mmol, 1 eq.) in 10 mL Toluol werden 0.20 g BzCs (0.89 mmol, 1.1 eq.) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die dunkelgrüne Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel von der gelben Lösung am Vakuum auf die Hälfte reduziert. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führt über Nacht zur Bildung farbloser Blöcke von Verbindung **39** (106 mg, 0.27 mmol, 33%).

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.20$ (s, $\text{CsNSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H), 0.52 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 3.8$ (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 6.9 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -32.5$ (s, CsNSi), 3.1 (OSi).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2941$ (m), 2888 (w), 1576 (w), 1406 (w), 1243 (s), 1169 (w), 1007 (s), 923 (m), 836 (m), 785 (s), 757 (s), 695 (m), 648 (m), 620 (s), 565 (s), 528 (w), 444 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NOCsSi}_4$: **C** 24.29, **H** 6.12, **N** 3.54.

gef. [%] für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NOCsSi}_4$: **C** 23.87, **H** 5.96, **N** 3.43.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall	
APCI	atmospheric pressure chemical ionisation	
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche	
Bz	Benzyl	-C ₇ H ₇
δ	Chemische Verschiebung	
DCM	Dichlormethan	
DME/dme	1,2-Dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂
EI	Elektronenstoßionisation	
eq	Äquivalent	
ESI	Elektrospray-Ionisation	
<i>et al.</i>	et alii	
HMDS/hmids	Hexamethyldisilazanid	-N(SiMe ₃) ₂
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden	
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-C ₃ H ₇
IR	Infrarot Spektroskopie	
<i>J</i>	Kopplungskonstante	
KZ	Koordinationszahl	
L	Ligand	
M	Metallatom	
Me	Methyl	-CH ₃
MOF	metal organic framework	
MS	Massenspektrometrie	
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	C ₄ H ₉ Li
NHC	N-Heterozyklisches Carben	
NMR	Kernresonanzspektroskopie	
OR _F	Perfluorierte Alkoxygruppe	-C(CF ₃) ₃
ppm	<i>parts per million</i>	
<i>s</i> -BuLi	<i>s</i> -Butyllithium	C ₄ H ₉ Li
SIMes	1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden	
<i>t</i> -BuLi	<i>t</i> -Butyllithium	C ₄ H ₉ Li
TCCA	Trichlorisocyanursäure	C ₃ Cl ₃ N ₃ O ₃
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
THF/thf	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
THF*/thf*	2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran	C ₈ H ₁₆ O
TMEDA/tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin	C ₆ H ₁₆ N ₂
VT-NMR	variable temperature nuclear magnetic resonance spectroscopy	
WCA	weakly coordinating anion	

7.2 Nummerierung der Verbindungen

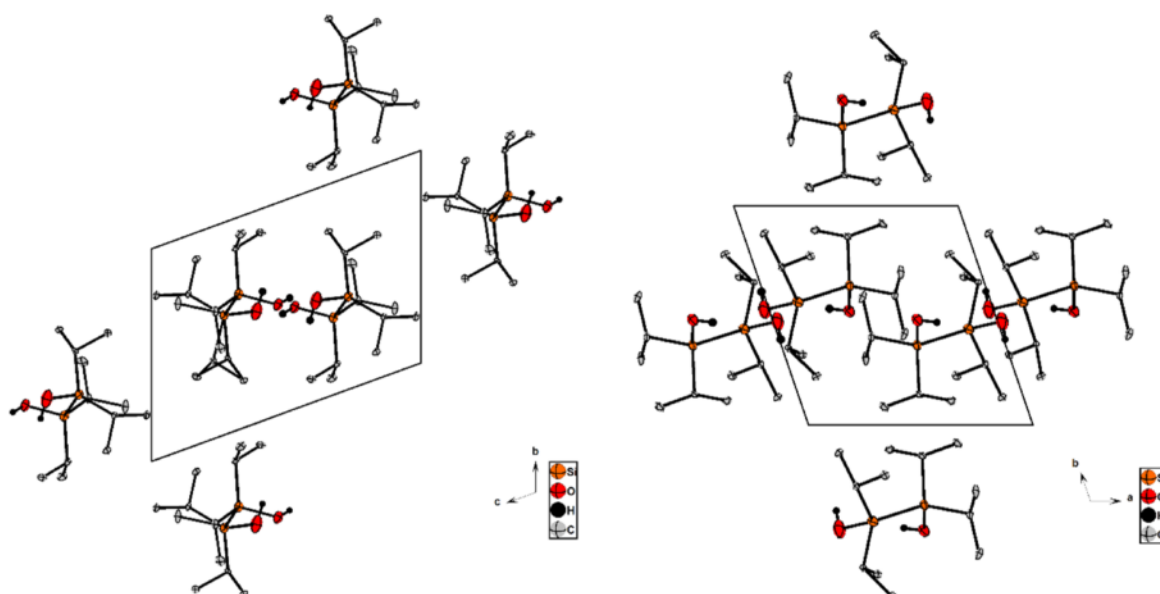
- 1 $(\text{SiPr}_2\text{OH})_2$
- 2 $(\text{SiPr}_2\text{NH}_2)_2$
- 3 $(\text{SiPr}_2\text{AsH}_2)_2$
- 4 $[\text{Ca}(\text{thf})_4@(\text{HAsSiPr}_2)_2] \cdot \text{THF}$
- 5 $\text{Sb}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3\text{Sb}$
- 6 $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{NH}_2$
- 7 $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{PH}_2$
- 8 $\text{HSi}_2\text{Me}_4\text{PH}_2$
- 9 $\text{HSi}_2i\text{Pr}_4\text{AsH}_2$
- 10 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4\text{H})_3$
- 11 $^{\text{Me}}\text{Si}_2[\text{OEt}_2\text{N}\{\text{EtO}^{\text{Me}}\text{Si}\}_2]_2$
- 12 $^{i\text{Pr}}\text{Si}_2[\text{OEt}_2\text{N}\{\text{EtO}^{i\text{Pr}}\text{Si}\}_2]_2$
- 13a/b $[\text{BaI}_2@(\{\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OSi}_2\text{Me}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}\})]$
- 14 $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{NH}$
- 15 $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PH}$
- 16 $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{PH}_2)_2$
- 17 $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$
- 18 $\text{O}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{AsH}_2)_2$
- 19 $\text{HN}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$
- 20 $\text{HP}(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{H})_2$
- 21 $\text{HP}(\text{Si}_2i\text{Pr}_4\text{H})_2$
- 22 $[\text{Li}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 22a $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 23 $[\text{Na}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 23a $[\text{Na}(\text{tmeda})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 24 $[\text{K}(\text{dme})\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 25 $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 26 $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 27 $[\text{Et}_2\text{InP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]_2$
- 28 $[\text{IMes}:\text{AlEt}_2\text{P}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{O}]$

- 29** [SiMes:GaEt₂P(Si₂Me₄)₂O]
- 30** [Li(thf)_{0.5}N(Si₂Me₄H)₂]₂
- 31** [NaN(Si₂Me₄H)₂]₂
- 32** [K(tol)N(Si₂Me₄H)₂]_∞
- 33** [Rb(tol)N(Si₂Me₄H)₂]_∞
- 34** [CsN(Si₂Me₄H)₂]₂
- 35** [KP(Si₂*i*Pr₄H)₂]_∞
- 36a** [NaN(Si₂Me₄O)₂Si₂Me₄]₂
- 36b** [NaN(Si₂Me₄)₂O]_∞
- 37** [K(tol)_{0.5}N(Si₂Me₄)₂O]_∞
- 38** [RbN(Si₂Me₄)₂O]_∞
- 39** [CsN(Si₂Me₄)₂O]_∞

7.3 Kristallographische Daten

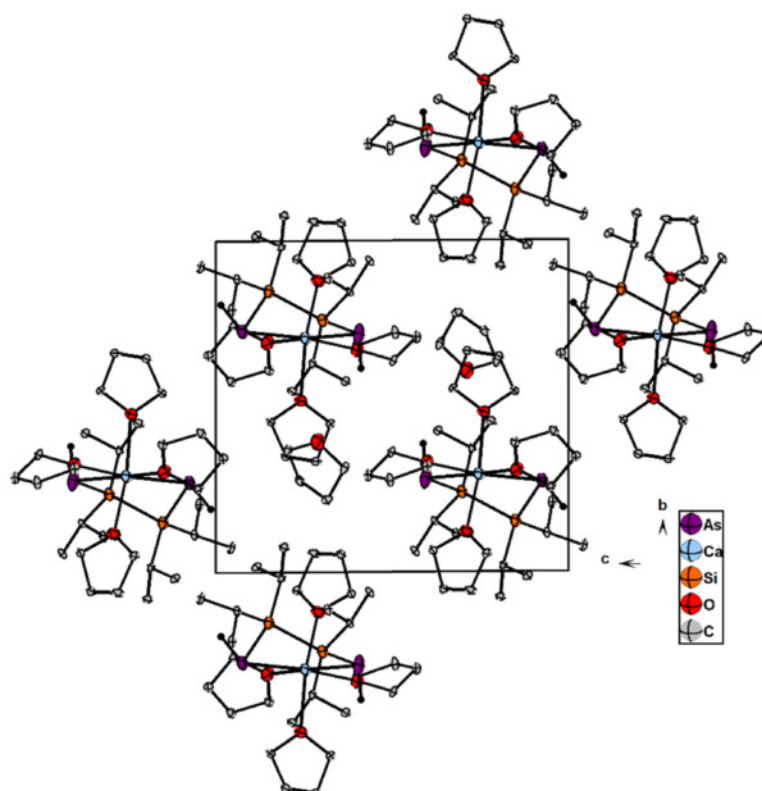
7.3.1 (SiPr₂OH)₂ (1)

Summenformel	C ₁₂ H ₃₀ O ₂ Si ₂
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.225 x 0.269 x 0.442
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 8.5034(4) α = 105.637(2) b = 8.8843(4) β = 102.937(2) c = 11.9235(6) γ = 104.046(2)
Zellvolumen [Å ³]	800.14(7)
Absorptionskorrektur	multi-scan
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.090
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.210
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest
Winkelbereich Θ [°]	2.52 – 25.32
Anzahl der Reflexe	20982
Anzahl unabhängiger Reflexe	2913
Gütefaktor (GooF)	1.033
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0345
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0887
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.514 / 0.755



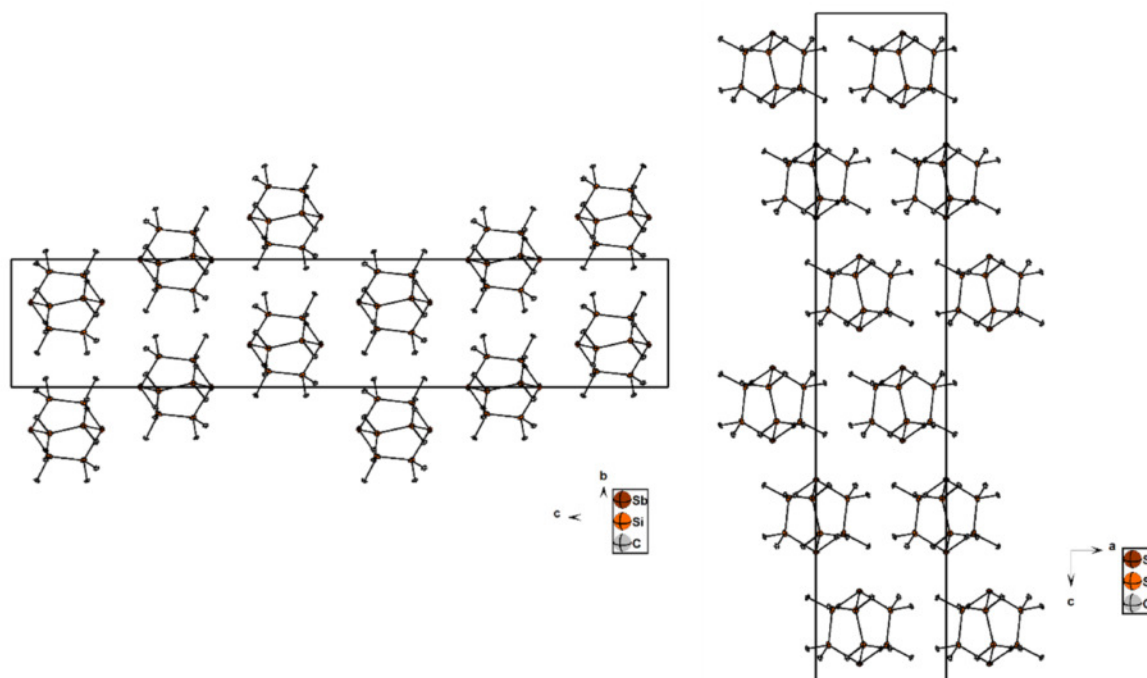
7.3.2 [Ca(thf)₄@(HAsSiPr₂)₂]•THF (4)

Summenformel	C ₃₂ H ₇₀ As ₂ CaO ₅ Si ₂
Farbe, Habitus	Gelbe Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.037 x 0.039 x 0.040
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 12.0501(5) α = 90358(3) b = 12.4733(5) β = 91.516(3) c = 13.2588(5) γ = 104.046(2)
Zellvolumen [Å ³]	1988.02(14)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.305
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.904
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T
Winkelbereich Θ [°]	1.536 – 26.772
Anzahl der Reflexe	16906
Anzahl unabhängiger Reflexe	8399
Gütefaktor (GooF)	1.013
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0370
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0941
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-1.083 / 0.555



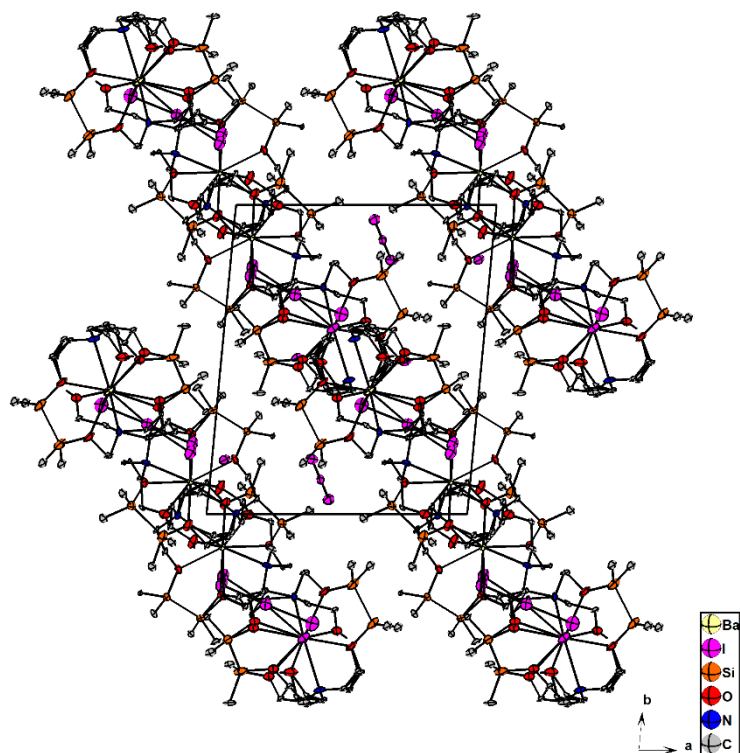
7.3.3 Sb(Si₂Me₄)₃Sb (5)

Summenformel	C ₁₂ H ₃₆ Sb ₂ Si ₆
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.154 x 0.178 x 0.672
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	6
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 9.9158(3) α = 90 b = 9.9158(3) β = 90 c = 44.1668(13) γ = 120
Zellvolumen [Å ³]	3760.8(3)
Absorptionskorrektur	multi-scan
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.570
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.435
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest
Winkelbereich Θ [°]	2.545 – 25.245
Anzahl der Reflexe	18264
Anzahl unabhängiger Reflexe	770
Gütefaktor (GooF)	1.187
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0120
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0271
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.347 / 0.325



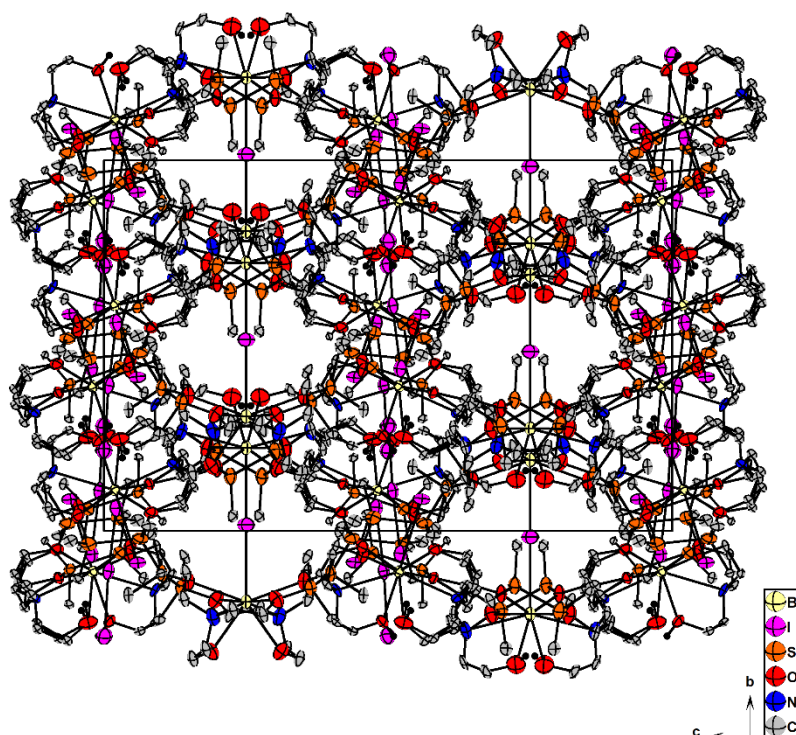
7.3.4 $\{[(\text{Si}_2\text{O}_2\text{Et}_2)_2(\text{EtOH})_2]\text{N}_2\text{Ba}-\text{I}_3-\text{BaN}_2\{(\text{Si}_2\text{O}_2\text{Et}_2)_2(\text{EtOH})_2\}][\text{I}^-]_2[\text{I}_3^-]_2$ (13a)

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{200}\text{Ba}_4\text{I}_{16}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{Si}_{16}$	
Farbe, Habitus	Rote Blöcke	
Kristallabmessungen [mm^3]	0.113 x 0.155 x 0.260	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1	
Zellkonstanten [\AA] bzw. [$^\circ$]	$a = 14.4162(8)$	$\alpha = 74.858(2)$
	$b = 17.1694(10)$	$\beta = 74.409(2)$
	$c = 17.4758(9)$	$\gamma = 80.914(2)$
Zellvolumen [\AA^3]	4003.8(4)	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Dichte [g/cm^{-3}]	1.944	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.227	
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest	
Winkelbereich Θ [$^\circ$]	2.143 – 25.307	
Anzahl der Reflexe	14588	
Anzahl unabhängiger Reflexe	14510	
Gütefaktor (GooF)	1.056	
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0622	
wR_2 (alle Reflexe)	0.1382	
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-1.556 / 2.686	



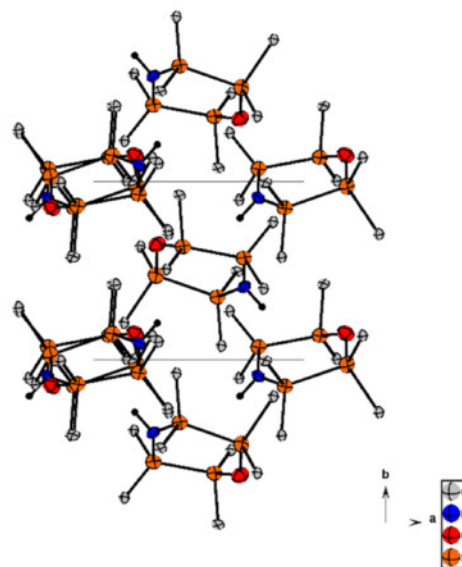
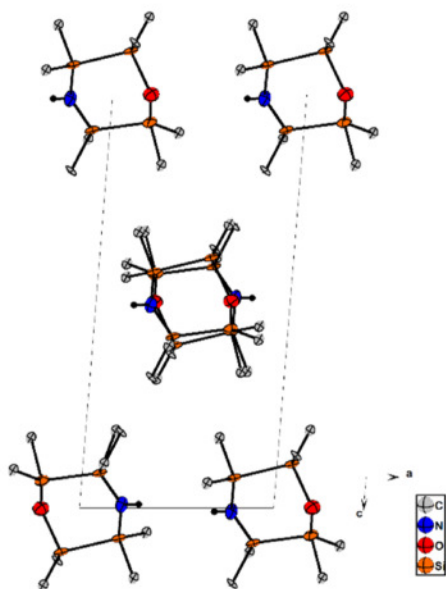
7.3.5 [BaI₂@{HOC₂H₄N(C₂H₄OSi₂Me₄OC₂H₄)₂NC₂H₄OH}] (13b)

Summenformel	C ₈₀ H ₁₉₇ Ba ₄ I ₉ N ₈ O ₂₄ Si ₁₆	
Farbe, Habitus	Rote Nadeln	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.139 x 0.173 x 0.436	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 40.556(2)	α = 90
	b = 16.7145(10)	β = 90
	c = 25.6646(14)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	17397.6(17)	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.449	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.647	
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest	
Winkelbereich Θ [°]	2.437 – 24.162	
Anzahl der Reflexe	133686	
Anzahl unabhängiger Reflexe	15843	
Gütefaktor (GooF)	1.020	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0749	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1940	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-1.662 / 2.854	



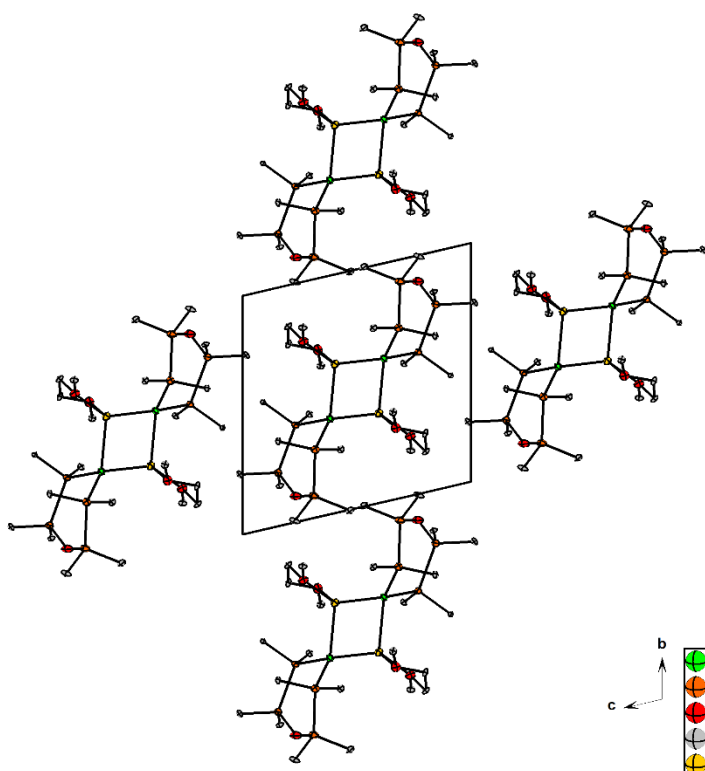
7.3.6 O(Si₂Me₄)₂NH (14)

Summenformel	C ₈ H ₂₅ NOSi ₄
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln
Kristallabmessungen [mm ³]	0.100 x 0.100 x 0.200
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 7.6523(7) α = 90 b = 6.4570(5) β = 94.602(8) c = 16.2992(19) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	802.76(13)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	2.181
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.697
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Winkelbereich Θ [°]	2.507 – 29.192
Anzahl der Reflexe	8723
Anzahl unabhängiger Reflexe	2169
Gütefaktor (Goof)	0.928
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0533
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1524
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.634 / 1.003



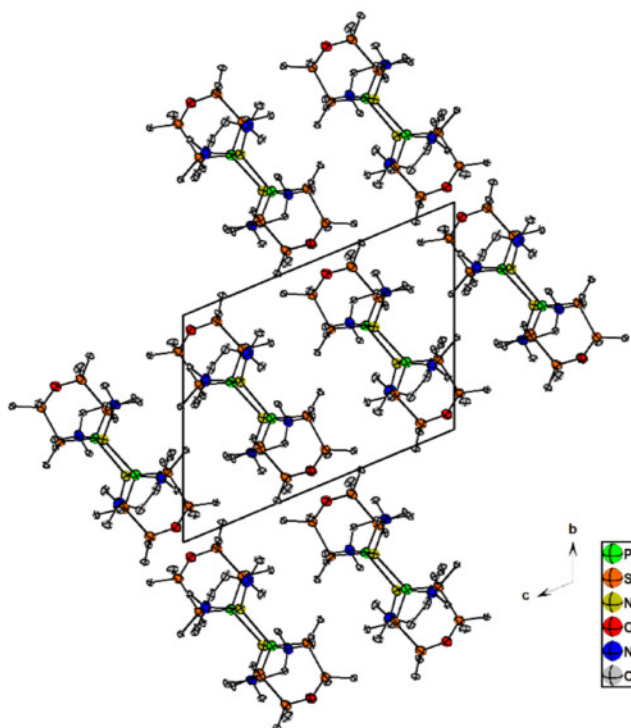
7.3.7 [Li(dme)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (22)

Summenformel	C ₂₄ H ₆₈ Li ₂ O ₆ P ₂ Si ₈
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.203 x 0.346 x 0.612
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 9.5001(5) α = 96.460(2) b = 11.4516(5) β = 113.1350(10) c = 11.8818(6) γ = 103.062(2)
Zellvolumen [Å ³]	1128.31(10)
Absorptionskorrektur	gaussian
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.109
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.338
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest
Winkelbereich Θ [°]	2.358 – 25.322
Anzahl der Reflexe	31849
Anzahl unabhängiger Reflexe	4115
Gütefaktor (GooF)	1.058
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0210
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0545
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.227 / 0.270



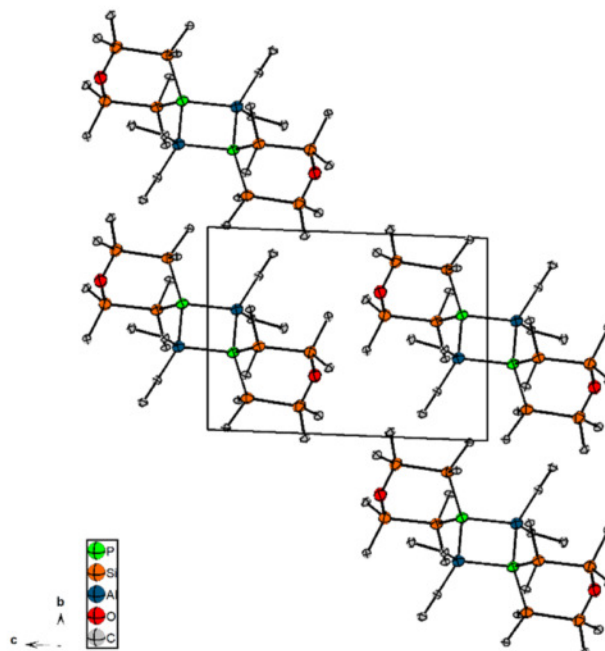
7.3.8 [Na(tmeda)P(Si₂Me₄)₂O]₂ (23a)

Summenformel	C ₂₈ H ₈₀ N ₄ Na ₂ O ₂ P ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.250 x 0.370 x 0.410	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 12.0123(5)	α = 109.182(4)
	b = 13.6393(7)	β = 105.634(5)
	c = 18.1060(8)	γ = 98.169(4)
Zellvolumen [Å ³]	2609.9(2)	
Absorptionskorrektur	sphärisch	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.066	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.310	
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T	
Winkelbereich Θ [°]	1.265 – 25.000	
Anzahl der Reflexe	19084	
Anzahl unabhängiger Reflexe	11030	
Gütefaktor (GooF)	0.821	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0445	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1084	
Restelektronendichte (max/min) [e ⁻ Å]	-0.219 / 0.521	



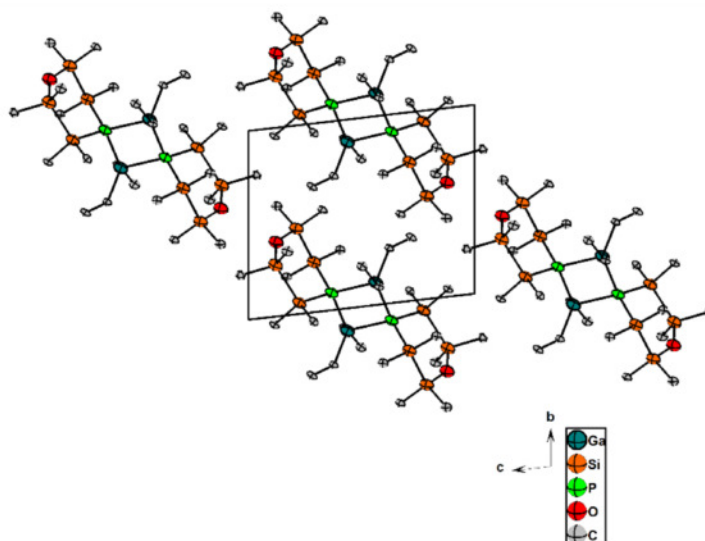
7.3.9 [Et₂AlP(Si₂Me₄)₂O]₂ (25)

Summenformel	C ₂₄ H ₆₈ Al ₂ O ₂ P ₂ Si ₈
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.100 x 0.200 x 0.200
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 9.772(10) α = 86.40(11) b = 9.882(13) β = 86.34(10) c = 12.557(18) γ = 66.68(8)
Zellvolumen [Å ³]	1110(3)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.091
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.492
Diffraktometertyp	STOE StadiVari
Winkelbereich Θ [°]	3.530 – 67.984
Anzahl der Reflexe	15095
Anzahl unabhängiger Reflexe	2938
Gütefaktor (GooF)	1.065
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0732
wR ₂ (alle Reflexe)	0.2272
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.505 / 0.809



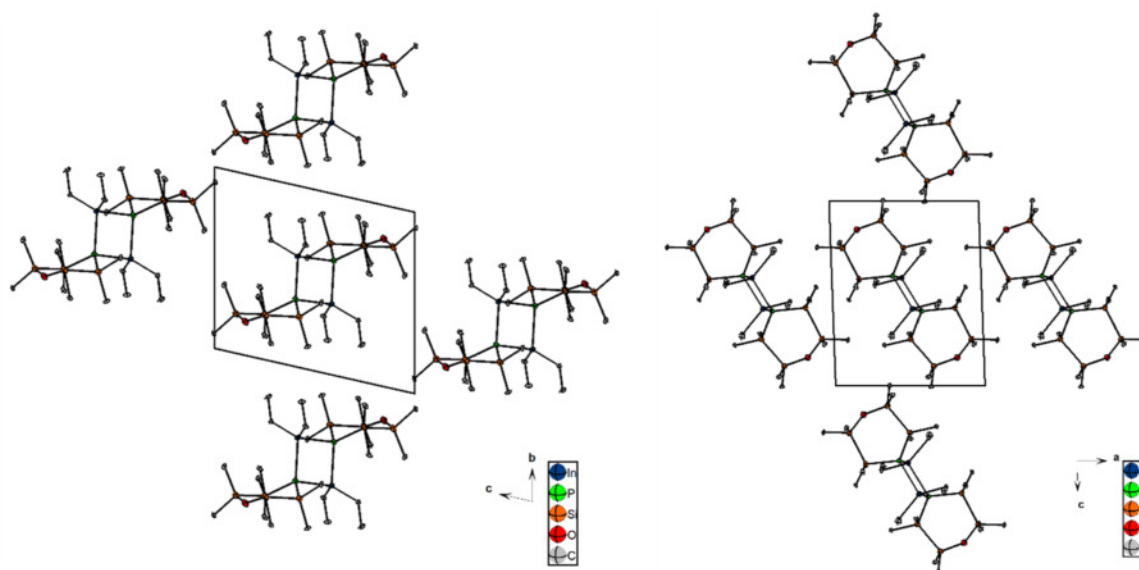
7.3.10 [Et₂GaP(Si₂Me₄)₂O]₂ (26)

Summenformel	C ₂₄ H ₆₈ Ga ₂ O ₂ P ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Plättchen	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.020 x 0.050 x 0.050	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 9.8706(11)	α = 94.072(8)
	b = 10.0963(10)	β = 96.965(6)
	c = 11.6833(11)	γ = 107.695(8)
Zellvolumen [Å ³]	1093.85(19)	
Absorptionskorrektur	keine	
Dichte [g/cm ⁻¹]	-	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.543	
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2T	
Winkelbereich Θ [°]	1.768 – 26.736	
Anzahl der Reflexe	10732	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4628	
Gütefaktor (Goof)	0.861	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0524	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1198	
Restelektronendichte (max/min) [e ⁻ Å]	-0.842 / 0.658	



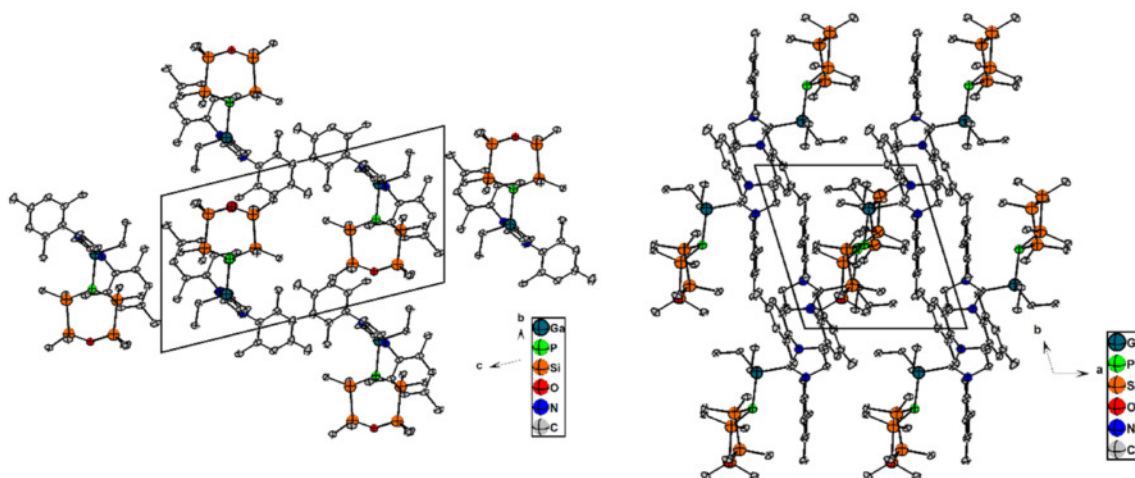
7.3.11 [Et₂InP(Si₂Me₄)₂O]₂ (27)

Summenformel	C ₂₄ H ₆₈ In ₂ O ₂ P ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.125 x 0.150 x 0.367	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 10.1467(8)	α = 76.224(4)
	b = 11.3693(9)	β = 84.337(3)
	c = 12.4579(10)	γ = 74.211(3)
Zellvolumen [Å ³]	1342.27(19)	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.120	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.113	
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest	
Winkelbereich Θ [°]	2.63 – 25.40	
Anzahl der Reflexe	49249	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4932	
Gütefaktor (GooF)	1.148	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0431	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1032	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-1.124 / 1.049	



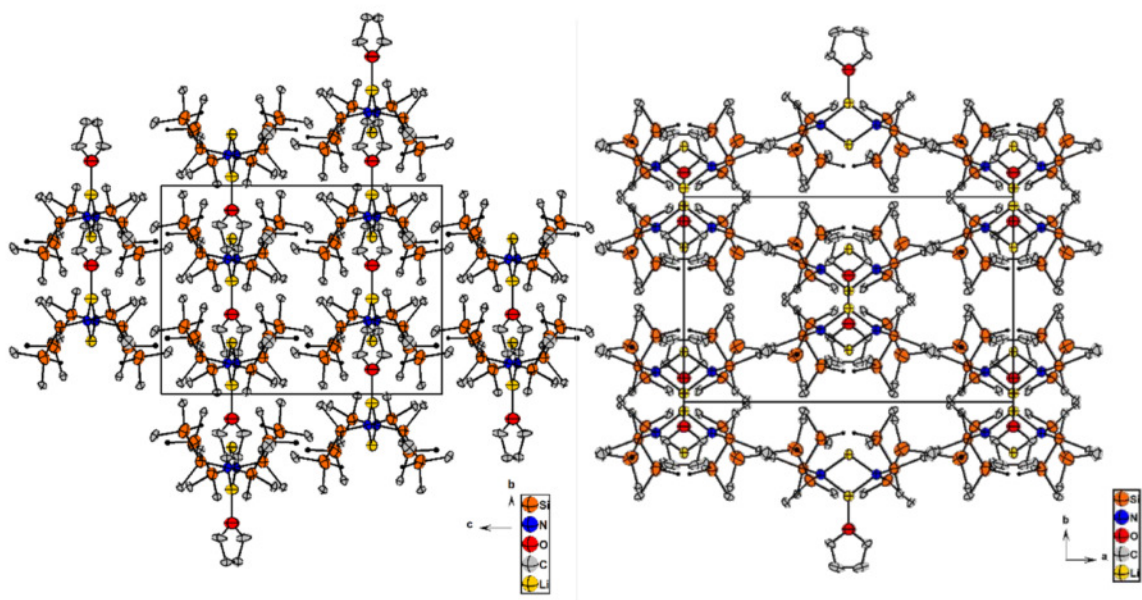
7.3.12 [SIMes:GaEt₂P(Si₂Me₄)₂O] (29)

Summenformel	C ₃₃ H ₆₀ GaN ₂ OPSi ₄
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.001 x 0.008 x 0.012
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 10.1610(6) α = 102.747(4) b = 10.9906(6) β = 91.990(5) c = 19.7151(11) γ = 106.144(4)
Zellvolumen [Å ³]	2051.9(2)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.155
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.593
Diffraktometertyp	STOE StadiVari
Winkelbereich Θ [°]	2.310 - 75.654
Anzahl der Reflexe	40391
Anzahl unabhängiger Reflexe	8361
Gütefaktor (GooF)	0.875
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0994
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.2722
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-1.001 / 1.215



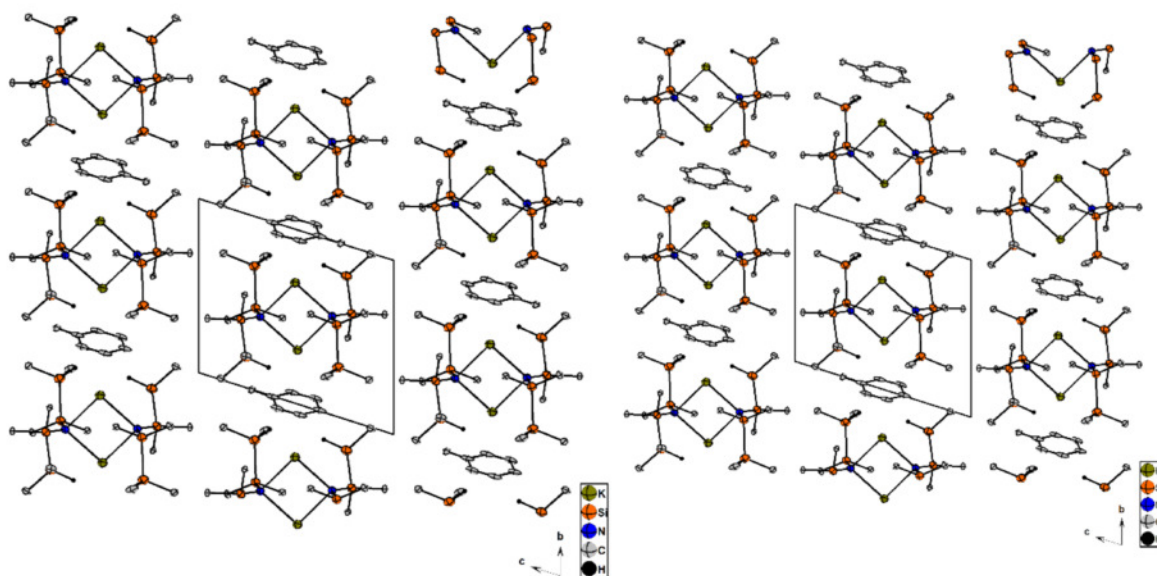
7.3.13 [Li(thf)_{0.5}N(Si₂Me₄H)₂]₂ (30)

Summenformel	C ₂₀ H ₆₀ Li ₂ N ₂ OSi ₈
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.013 x 0.020 x 0.037
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 19.5988(8) α = 90 b = 11.9074(3) β = 103.100(3) c = 16.4608(7) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3741.5(2)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.036
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.807
Diffraktometertyp	STOE StadiVari
Winkelbereich Θ [°]	4.376 – 62.475
Anzahl der Reflexe	14879
Anzahl unabhängiger Reflexe	3852
Gütefaktor (GooF)	1.039
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0701
wR ₂ (alle Reflexe)	0.2121
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.478 / 1.367



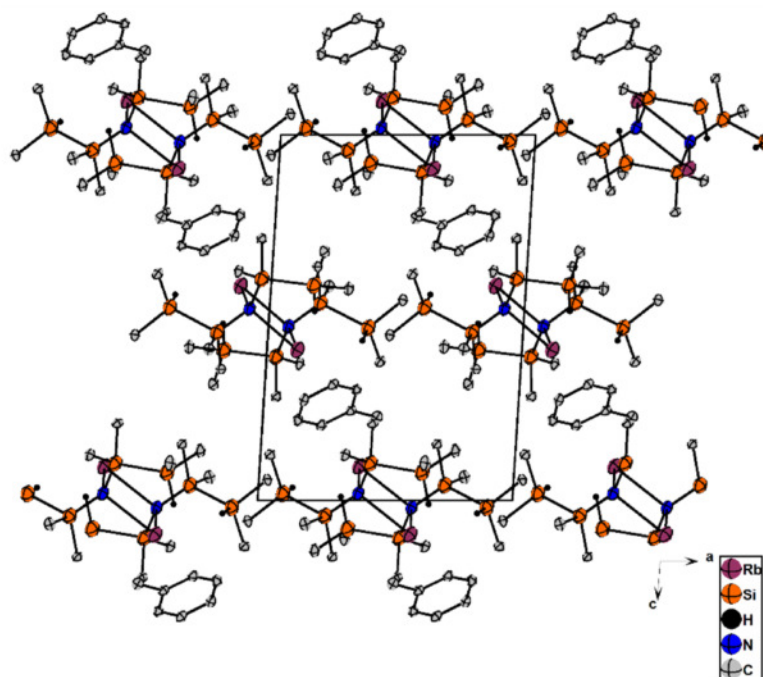
7.3.14 {[K(tol)N(Si₂Me₄H)₂]₂]_∞ (32)

Summenformel	C ₂₃ H ₆₀ K ₂ N ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.005 x 0.015 x 0.031	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	1	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 9.9448(3)	α = 69.890(2)
	b = 10.1450(3)	β = 78.463(3)
	c = 11.5092(4)	γ = 71.418(2)
Zellvolumen [Å ³]	1028.18(6)	
Absorptionskorrektur	sphärisch	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.078	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.378	
Diffraktometertyp	STOE StadiVari	
Winkelbereich Θ [°]	4.112 – 67.980	
Anzahl der Reflexe	16779	
Anzahl unabhängiger Reflexe	3943	
Gütefaktor (GooF)	1.061	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0381	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1069	
Restelektronendichte (max/min) [e ⁻ Å]	-0.298 / 0.598	



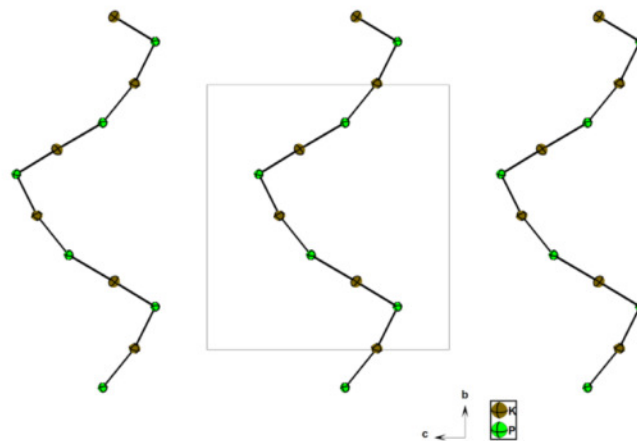
7.3.15 {[Rb(tol)N(Si₂Me₄H)₂]₂}_∞ (33)

Summenformel	C ₂₃ H ₆₀ Rb ₂ N ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.015 x 0.020 x 0.030	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 11.6656(3)	α = 71.229(2)
	b = 12.4486(3)	β = 85.749(2)
	c = 16.1953(4)	γ = 66.326(3)
Zellvolumen [Å ³]	2035.28(10)	
Absorptionskorrektur	sphärisch	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.241	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.485	
Diffraktometertyp	STOE StadiVari	
Winkelbereich Θ [°]	2.888 – 66.481	
Anzahl der Reflexe	53483	
Anzahl unabhängiger Reflexe	8261	
Gütefaktor (GooF)	0.942	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0884	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.2562	
Restelektronendichte (max/min) [e ⁻ Å]	-1.034 / 2.188	



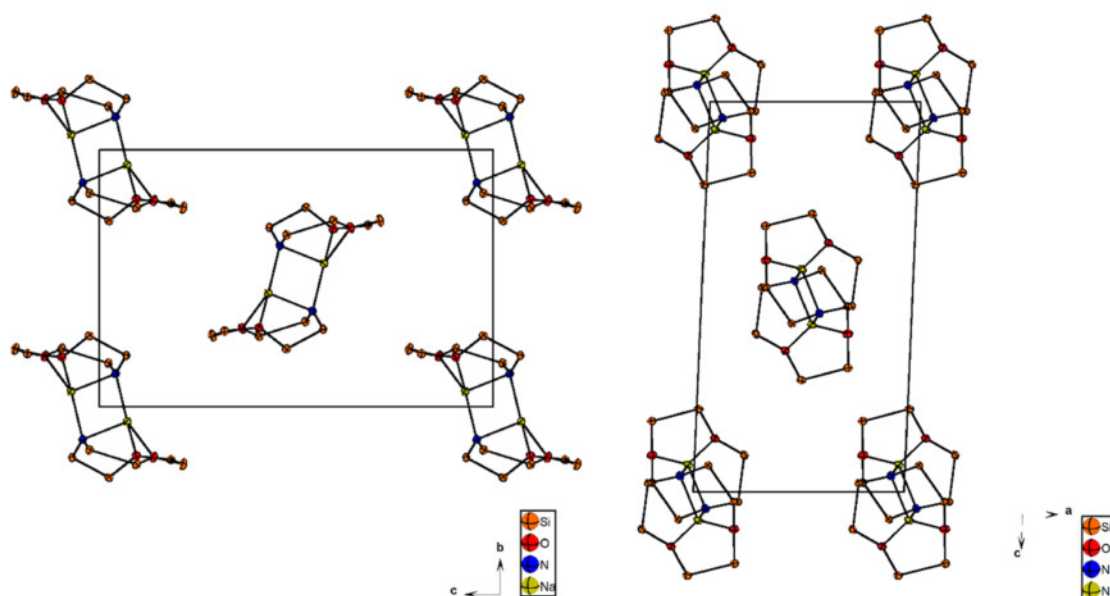
7.3.16 [KP(Si₂Pr₄H)₂]_∞ (35)

Summenformel	C ₂₄ H ₅₈ KPSi ₄	
Farbe, Habitus	Farblose Nadeln	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.009 x 0.03 x 0.1	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 14.691(3)	α = 90
	b = 15.593(3)	β = 109.150(14)
	c = 15.101(3)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3267.9(11)	
Absorptionskorrektur	sphärisch	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.075	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.348	
Diffraktometertyp	STOE StadiVari	
Winkelbereich Θ [°]	3.098 - 77.473	
Anzahl der Reflexe	91660	
Anzahl unabhängiger Reflexe	12904	
Gütefaktor (Goof)	1.106	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0514	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1396	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.303 / 0.345	



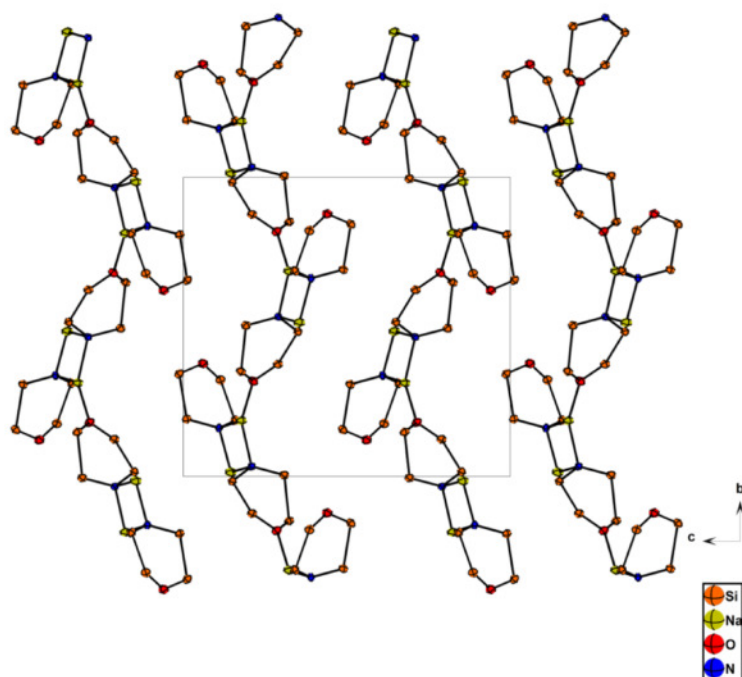
7.3.17 [NaN(Si₂Me₄O)₂Si₂Me₄]₂ (36a)

Summenformel	C ₂₄ H ₇₂ N ₂ Na ₂ O ₄ Si ₁₂	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.217 x 0.222 x 0.396	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	2	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 10.2536(5)	α = 90
	b = 12.3598(5)	β = 92.488(2)
	c = 18.9999(8)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	2405.63(18)	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.154	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.369	
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest	
Winkelbereich Θ [°]	2.30 – 26.47	
Anzahl der Reflexe	42047	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4992	
Gütefaktor (Goof)	1.102	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0291	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0811	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.253 / 0.400	



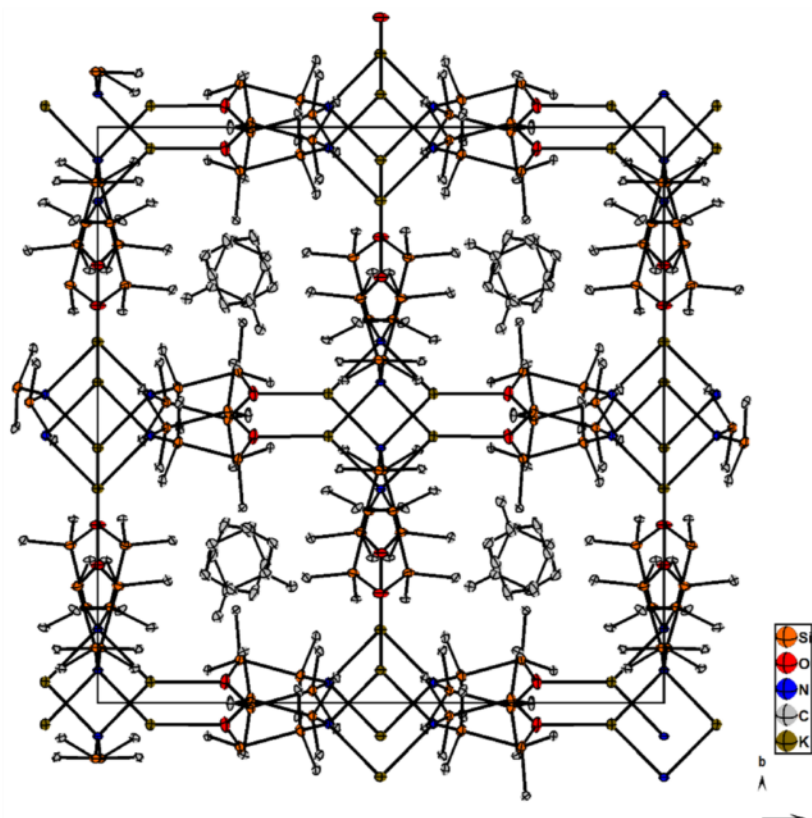
7.3.18 [NaN(Si₂Me₄)₂O]_∞ (36b)

Summenformel	C ₈ H ₂₄ NNaOSi ₄
Farbe, Habitus	Farblose Stäbe
Kristallabmessungen [mm ³]	0.035 x 0.035 x 0.377
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	8
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 12.9603(2) α = 90 b = 15.1185(2) β = 110.3280(10) c = 17.6321(3) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	3239.67(9)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.171
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.514
Diffraktometertyp	STOE StadiVari
Winkelbereich Θ [°]	3.962 – 76.416
Anzahl der Reflexe	36895
Anzahl unabhängiger Reflexe	6672
Gütefaktor (Goof)	0.786
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0255
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0555
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.260 / 0.308



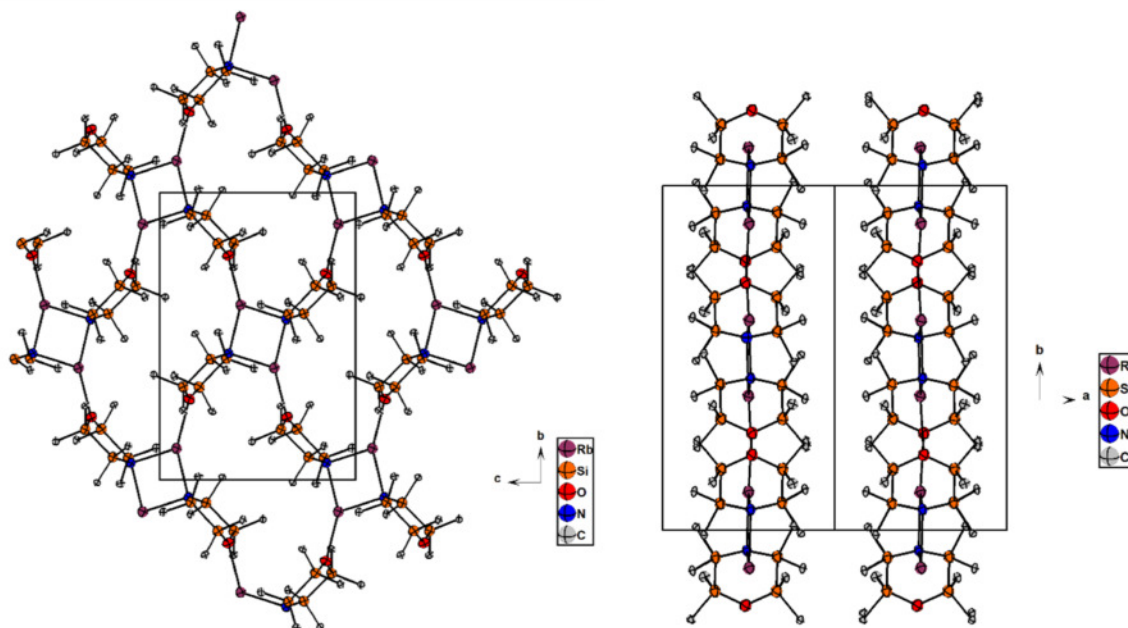
7.3.19 [K(tol)_{0.5}N(Si₂Me₄)₂O]_∞ (37)

Summenformel	C ₂₃ H ₅₆ K ₂ N ₂ O ₂ Si ₈	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.121 x 0.223 x 0.231	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	8	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 21.1709(8)	α = 90
	b = 21.2048(8)	β = 100.139
	c = 18.2698(7)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	8073.7(5)	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.145	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.494	
Diffraktometertyp	Bruker D8-Quest	
Winkelbereich Θ [°]	2.230 – 25.317	
Anzahl der Reflexe	55595	
Anzahl unabhängiger Reflexe	7338	
Gütefaktor (GooF)	1.043	
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0284	
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0655	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.228 / 0.292	



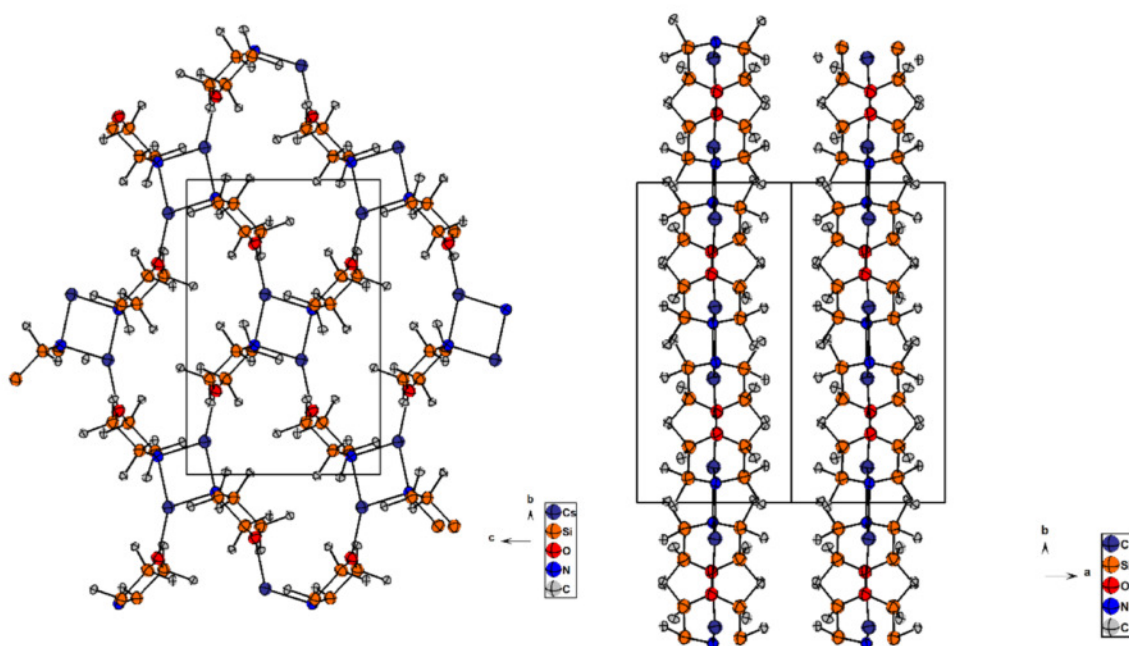
7.3.20 [RbN(Si₂Me₄)₂O]_∞ (38)

Summenformel	C ₈ H ₂₄ CsNOSi ₄
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallabmessungen [mm ³]	0.016 x 0.026 x 0.038
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 8.9537(3) α = 90 b = 17.4898(5) β = 109.493(2) c = 12.2613(4) γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1745.49(7)
Absorptionskorrektur	sphärisch
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.325
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.392
Diffraktometertyp	STOE StadiVari
Winkelbereich Θ [°]	4.644 – 67.998
Anzahl der Reflexe	15178
Anzahl unabhängiger Reflexe	3385
Gütefaktor (GooF)	1.076
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0406
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1177
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-0.784 / 0.443



7.3.21 [CsN(Si₂Me₄)₂O]_∞ (39)

Summenformel	C ₈ H ₂₄ NORbSi ₄	
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.016 x 0.026 x 0.038	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Formeleinheiten <i>Z</i> pro Elementarzelle	4	
Zellkonstanten [Å] bzw. [°]	a = 8.9537(3)	α = 90
	b = 17.4898(5)	β = 110.183(3)
	c = 12.2613(4)	γ = 90
Zellvolumen [Å ³]	1802.20(10)	
Absorptionskorrektur	sphärisch	
Dichte [g/cm ⁻¹]	1.458	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	18.442	
Diffraktometertyp	STOE StadiVari	
Winkelbereich Θ [°]	4.599 – 72.480	
Anzahl der Reflexe	19085	
Anzahl unabhängiger Reflexe	3719	
Gütefaktor (Goof)	0.948	
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0932	
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.2507	
Restelektronendichte (max/min) [e•Å]	-1.624 / 1.846	



8. Literaturverzeichnis

- [1] G. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8*, 776–777.
- [2] E. Amberger, H. Boeters, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 32–33.
- [3] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401.
- [4] W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 307.
- [5] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222–224.
- [6] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104–114.
- [7] G. Becker, H. -M Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 9–22.
- [8] U. English, K. Hassler, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3532–3537.
- [9] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9–C10.
- [10] G. Fritz, J. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 27–36.
- [11] K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 31–33.
- [12] K. Hassler, S. Seidl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 27–31.
- [13] G. Tekautz, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4071–4077.
- [14] U. Winkler, M. Schieck, H. Pritzkow, M. Driess, I. Hyla-Kryspin, H. Lange, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 874–880.
- [15] C. Bimbös, M. Jost, C. von Hänisch, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4645–4653.
- [16] C. von Hänisch, F. Weigend, O. Hampe, S. Stahl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9642–9646.
- [17] R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 761–764.
- [18] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, **2007**.
- [19] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 9–12.
- [20] T. Coyle, N. Anwar, *Sci. Justice* **2009**, *49*, 32–40.
- [21] I. F. Burgess, C. M. Brown, P. N. Lee, *BMJ* **2005**, *330*, 1423.
- [22] L. O. Brockway, F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2373–2379.
- [23] S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384–4393.
- [24] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815–5824.
- [25] T. S. Cameron, A. Decken, I. Krossing, J. Passmore, J. M. Rautiainen, X. Wang, X. Zeng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3113–3126.
- [26] F. Weinhold, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5762–5767.
- [27] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 396.
- [28] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.

- [29] M. R. Churchill, C. H. Lake, S. L. Chao, O. T. Beachley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1577–1578.
- [30] A. Decken, F. A. LeBlanc, J. Passmore, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4033–4036.
- [31] L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177–185.
- [32] J. S. Ritch, T. Chivers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4610–4613.
- [33] M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 887–888.
- [34] K. Reuter, M. R. Buchner, G. Thiele, C. von Hänisch, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4441–4447.
- [35] K. Reuter, G. Thiele, T. Hafner, F. Uhlig, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13265–13268.
- [36] K. Reuter, Synthesis of Disila-Crown Ether Complexes and Heteroatomic Bridged Paracyclophanes, **2017**.
- [37] K. Reuter, F. Dankert, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2017**, *5*, 11.
- [38] in *IUPAC Compend. Chem. Terminol.*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2014**, p. 5669.
- [39] M. Lappert, A. Protchenko, P. Power, A. Seeber, in *Met. Amide Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**, pp. 7–38.
- [40] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574–14582.
- [41] H. Bürger, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1963**, *94*, 1007–1012.
- [42] H. Bürger, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1964**, *95*, 1099–1102.
- [43] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 563–565.
- [44] K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6491–6492.
- [45] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, *5*, 146–152.
- [46] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, S. Handschuh, F. Hampel, W. Bauer, *Organometallics* **1997**, *16*, 5999–6003.
- [47] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [48] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778–783.
- [49] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782–1806.
- [50] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452.
- [51] G. J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6901–6907.
- [52] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
- [53] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429–1434.
- [54] F. Antolini, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3391–3400.
- [55] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337–1345.
- [56] A. I. Ojeda-Amador, A. J. Martínez-Martínez, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5719–5728.

- [57] S. M. Mansell, B. F. Perandones, P. L. Arnold, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2814–2821.
- [58] C. Clobes, P. Jerabek, I. Nußbruch, G. Frenking, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3264–3273.
- [59] CambridgeSoft Corporation, **2014**.
- [60] K. Brandenburg, *Diamond 4.0.1*, **2014**.
- [61] K. I. Kanno, Y. Niwayama, S. Kyushin, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6940–6943.
- [62] M. Weidenbruch, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 151–163.
- [63] M. Prasse, H. Reinke, C. Wendler, H. Kelling, **1999**, *577*, 342–345.
- [64] C. von Hänisch, O. Hampe, F. Weigend, S. Stahl, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 4859–4863.
- [65] C. Von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 23–29.
- [66] C. von Hänisch, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1655–1659.
- [67] B. Ringler, C. Von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 294–298.
- [68] C. von Hänisch, S. Traut, S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2199–2204.
- [69] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 15–27.
- [70] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 42–58.
- [71] K. Triplett, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 23–32.
- [72] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, **2008**.
- [73] F. Dankert, K. Reuter, C. Donsbach, C. Von Hänisch, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 8727–8735.
- [74] F. Dankert, C. Donsbach, C. N. Mais, K. Reuter, C. Von Hänisch, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 351–359.
- [75] H. Bonding, *Inorganics* **2018**, *6*, 15.
- [76] C. von Hänisch, O. Hampe, F. Weigend, S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4775–4779.
- [77] R. Savela, W. Zawartka, R. Leino, *Organometallics* **2012**, *31*, 3199–3206.
- [78] K. Chulsky, R. Dobrovetsky, **n.d.**
- [79] S. Varaprath, D. H. Stutts, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1892–1897.
- [80] A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *11*, 2708–2711.
- [81] W. Wang, Y. Tan, Z. Xie, Z. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *769*, 29–33.
- [82] D. Seyferth, C. C. Prud'homme, W.-L. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 203–209.
- [83] G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, R. Pazik, W. Strek, *Dalt. Trans.* **2008**, 9226, 3412.
- [84] J. W. Steed, J. L. Atwood, P. A. Gale, in *Supramol. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**.
- [85] X. Jin, K. Tang, W. Liu, Y. Tang, *Heteroat. Chem.* **1995**, *6*, 41–43.
- [86] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1609–1617.

- [87] P. Arya, A. Channa, P. J. Cragg, P. D. Prince, J. W. Steed, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 440–447.
- [88] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 23–36.
- [89] U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1985**, *116*, 557–568.
- [90] J. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2680–2692.
- [91] T. Takano, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 585–590.
- [92] C. Von Hänisch, B. Rolli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1987–1990.
- [93] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2360–2363.
- [94] S. K. Mueller, G. Weinberger, E. Schwarz, A. Torvisco, A. Dransfeld, R. C. Fischer, K. Hassler, M. Flock, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *423*, 517–523.
- [95] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2507–2510.
- [96] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 183–194.
- [97] C. M. Strabler, S. Sinn, R. Pehn, J. Pann, J. Dutzler, W. Viertl, J. Prock, K. Ehrmann, A. Weninger, H. Kopacka, et al., *Faraday Discuss.* **2017**, *198*, 211–233.
- [98] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. R. Schreiner, **2002**, *3*, 1408–1419.
- [99] M. Kapitein, C. Von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 837–844.
- [100] M. Kapitein, M. Balmer, L. Niemeier, C. Von Hänisch, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 6275–6281.
- [101] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, 939–948.
- [102] K. Merz, R. Bieda, *Z. Krist.* **2014**, *229*, 635–638.
- [103] M. Driess, C. Monse, K. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2264–2268.
- [104] M. Kapitein, Cyclische Triel-Phosphorverbindungen Und Deren Reaktionsverhalten Gegenüber N-Heterocyclischen Carbenen, **2015**.
- [105] H. Brinkmann, Elektrische Und Optische Charakterisierung Dünner Filme Substituierter Phthalocyanine, **2010**.
- [106] A. Fürstner, H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 15–21.
- [107] C. Marschner, J. Baumgartner, in *Sci. Synth.*, **2001**, pp. 109–139.
- [108] K. Junge, E. Popowski, R. Kempe, W. Baumann, C. Structures, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1369–1375.
- [109] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, *21*, 5115–5121.
- [110] S. Krieck, P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 12562–12569.
- [111] M. J. Bearpark, G. S. McGrady, P. D. Prince, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7736–7737.
- [112] W. M. Haynes, *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*, CRC Press, Boca Raton, **2017**.

- [113] M. Westerhausen, T. Rotter, H. Görls, C. Birg, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60b*, 766–770.
- [114] A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 486–489.
- [115] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, S. Agarwal, R. Maleika, W. Stelter, A. Greiner, B. Neumüller, W. Heitz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1301–1309.
- [116] F. Dankert, C. Von Hänisch, *Inorg. Chem.* **2018**, eingereicht.
- [117] M. Veith, S. Wieczorek, K. Fries, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1237–1245.
- [118] M. Majumdar, I. Omlor, C. B. Yildiz, A. Azizoglu, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8746–8750.
- [119] U. Wannagat, O. Brandstätter, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 345–345.
- [120] R. D. Ernst, A. Glockner, A. M. Arif, *Z. Krist.* **2007**, *222*, 333.
- [121] H.-C. “Joe” Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–5418.
- [122] P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5896–5912.
- [123] J. Pahl, H. Elsen, A. Friedrich, S. Harder, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7846–7849.
- [124] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- [125] A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, M. I. Buzin, N. V. Sergienko, B. G. Zavin, A. M. Muzafarov, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1968–1977.
- [126] A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, V. N. Khrustalev, A. N. Kulakova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, M. S. Dronova, U. S. Tsareva, et al., *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 12935–12949.
- [127] W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Burlington, **2009**.
- [128] C. Cobas, S. Dominguez, N. Larin, *MestReNova*, Mestrelab Research S.L., **2009**.
- [129] M. Toledo, *Columbus*, **1989**.
- [130] OlexSys, *OLEX2 v1.2*, **2005**.
- [131] G. M. Sheldrick, *SHELX-2014*, **2014**.
- [132] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337–345.
- [133] E. S. S. A, L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1–7.
- [134] M. Weidenbruch, A. Schäfer, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 171–184.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor-/Nachname Maximilian Jost
Geburtsdatum 26.12.1989
Geburtsort Fulda, Hessen

Wissenschaftlicher Werdegang

07/2015 - 02/2019 Promotion in der Arbeitsgruppe von Hänisch, Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

08/2014 - 03/2015 Masterarbeit: *Untersuchungen zu neuen Syntheserouten zur Darstellung von tert-Butylphosphan/-arsan*
Arbeitsgruppe von Hänisch, FB Chemie der Philipps-Universität Marburg

10/2012 - 05/2015 Masterstudium (Chemie), Philipps-Universität Marburg
Abschluss: M. Sc. (Gesamtnote: 12.3 Punkte, Note: 1.6)

10/2009 - 09/2012 Bachelorstudium (Chemie), Philipps-Universität Marburg
Abschluss: B. Sc. (Gesamtnote: 9.5 Punkte, Note: 2.5)

Schulbildung

2000 - 2009 Freiherr-vom-Stein Gymnasium Fulda
Abschluss: Allg. Hochschulreife (Note: 3.0)

1996 - 2000 Don-Bosco-Schule Künzell

Publikationen / Vorträge

2018 Teilnahme und Posterpräsentation auf den 9TH EUROPEAN SILICON DAYS, 09/2018

2017 Vortrag auf dem *Seminar von Arbeitsgruppen für anorganische Chemie*, Hirschegg, Kleinwalsertal 08/2017

2016 M. Jost, L. H. Finger, J. Sundermeyer, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11646-11648.

2015 R. Langer, A. Gese, D. Gesevicius, M. Jost, B. R. Langer, F. Schneck, A. Venker, W. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4, 696-705.

Vortrag auf dem *Seminar von Arbeitsgruppen für anorganische Chemie*, Hirschegg, Kleinwalsertal 08/2015

Teilnahme und Posterpräsentation auf den 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS 14), Regensburg 07/2015

2013

C. Bimbös, M. Jost, C. von Hänisch, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4645-4653.

Danksagung

Die letzten Seiten dieser Arbeit möchte ich den Menschen widmen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten von Hänisch für das spannende Forschungsthema, viele lehrreiche Diskussionen, den großen Freiraum beim Bearbeiten dieses Projektes und für die stete Unterstützung, die vor allem in Phasen in denen es mal nicht so gut lief maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Vielen Dank dafür Carsten!

Bei Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen möchte ich mich ganz herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens, sowie die wertvollen Diskussionen und Ideen im Kleinwalsertal bedanken.

Dem Personal der Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie danke ich für die vielen Messungen und Spezialaufträge. Dabei möchte ich insbesondere der NMR-Abteilung für das Messen zahlreicher 1D- bzw. 2D-Spektren danken, welche viel Zeit und Geduld gekostet haben.

Zum Erfolg dieser Arbeit haben vor allem die Mitglieder des Arbeitskreises von Hänisch, Marcel, Manuel, Markus, Fabian, Selina, Christian, Hannah und Simon beigetragen. Die vielen Diskussionen über Chemie und fachfremde Themen in den Kaffeepausen, sowie die Zusammenarbeit im Labor haben die Uni zu einem zweiten Zuhause für mich gemacht, das ich in Zukunft vermissen werde. Besonderer Dank gebührt meinem Lieblingsfranzosen und Boxpartner Marcel, auf den ich mich zu jeder Zeit verlassen konnte. Vielen Dank für die schönen und außergewöhnlichen Jahre!

Manuel möchte ich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit als auch anderer Manuskripte danken.

Bertram, Fabian und Carsten Donsbach danke ich für das Messen zahlreicher Einkristalle, die nach Aussagen einiger Personen „nicht messbar“ waren. Markus danke ich für das Lösen und Verfeinern problematischer Datensätze. Susi danke ich für das Messen der TGA-Experimente. Vielen Dank dafür!

Diese Arbeit wäre natürlich ohne die vielen Helferlein, die zum Gelingen beigetragen haben, nicht möglich gewesen. Ich danke meiner Bachelorandin Julia und all meinen Vertiefungs-/ MPR-Studenten, namentlich Verena, Selina, Jens, Elias, Christian, Alexander und Roman.

Bei meinen Freunden Manuel, Marcel, Markus und Bertram bedanke ich mich für die vielen Stunden außeruniversitärer Aktivitäten. Die legendären Billardsessions als auch Koch- und Filmabende mit den besten und vor allem fettreichen Spezialitäten bleiben unvergessen und sollen auch in Zukunft ein festes Ritual bleiben. Yodi danke ich für ihre Freundschaft seit Beginn unseres

Studiiums und ihre immer fröhliche und freundliche Art, die immer für ein harmonisches Miteinander gesorgt hat.

Zudem danke ich Felix, Lena und Niklas für eine sehr geile Studienzeit, uneingeschränktes Vertrauen und dafür, dass sie mich mein ganzes Leben lang unterstützt haben.

Großer Dank gilt meinen Eltern Jutta und Winfried, die mich mein ganzes Leben lang bedingungslos unterstützt und mich immer in meinen Entscheidungen bestärkt haben. Von ganzem Herzen vielen Dank!

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Franziska, die mir in guten als auch in schwierigen Zeiten Halt gegeben hat. Für dein Vertrauen und die wunderschöne gemeinsame Zeit bin ich dir unendlich dankbar. Du bist meine größte Motivation! Vielen Dank dafür!