

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND

Einblick in
Deprotonierungsreaktionen mit
bedeutenden Metallalkylen:
Von (Aminomethyl)silazanen zu
Metallsilylamiden

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Victoria P. Colquhoun

Dortmund 2011

Eingereicht am
an der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität Dortmund

28.09.2011

Gutachter Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
 2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Jurkschat
 3. Prüfer: Dr. Gabriele Trötscher-Kaus
- Vorsitzende der Prüfungskommission: Prof. Dr. Martin Hiersemann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

04.11.2011

Danksagung

„Leider läßt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken“

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

Diese Aussage trifft leider auch auf mich zu, was mich allerdings nicht davon abhalten wird, dies doch zu versuchen.

So möchte ich zunächst meinem Doktorvater, *Prof. Dr. Carsten Strohmann*, danken. Er gab mir die Möglichkeit dieses spannende Thema zu bearbeiten, wobei mir im Gegenzug ein umfassendes Wissen und Handwerk für meine spätere Zukunft mit auf den Weg gegeben wurde. Durch seine freie Anleitung und motivierenden Gespräche bereitete mir die Forschung stets Freude, sei es das Experimentieren im Labor, das von mir zu Beginn skeptisch betrachtete quantenchemische Rechnen oder das Schreiben dieser Arbeit. Vielen Dank für die Möglichkeit zahlreiche Tagungen mitzuerleben und Aktiv im Jungchemikerforum Dortmund tätig zu werden.

Ein Forschungsaufenthalt in Besançon, Frankreich gab mir die Möglichkeit, neben der touristischen Erkundung dieser schönen Region Frankreichs, auch Erfahrungen auf einem etwas anderen Forschungsgebiet zu sammeln. Hierfür möchte ich meinem Doktorvater und *Prof. Dr. Michael Knorr* aufrichtig danken.

Großer Dank gilt allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern dieses Arbeitskreises für eine beständige angenehme Arbeitsatmosphäre, hilfreiche Anregungen und aufmunternde Gespräche, wenn die Chemie doch mal die Frustgrenze zu überschreiten drohte. Besonderer Dank gilt hierbei meinen Labor- und Bürokollegen *Christian Unkelbach*, einer der hilfsbereitesten Menschen die ich kenne mit einer ansteckenden meist guten Laune und *Prisca Eckert*, durch welche die Heimfahrt nach Würzburg stets verkürzt wurde. Für die Verwaltung unseres Clusters sowie Tipps und Tricks für quantenchemische Rechnungen möchte ich *Stephan Koller* danken. Für aufschlussreiche Gespräche und seine unendliche Geduld beim Aufsetzen meiner Kristalle möchte ich zudem *Jonathan Bauer* danken. Vielen Dank auch an unsere „Mädels“ *Barbara Schnura*, *Gina Kaczmarzik* und *Patricia Gollas*, unter anderem für die vielen geschnorrten Teebeutel. Bei Letzteren möchte

ich mich auch für ihr eifriges und hilfreiches Experimentieren in einem Forschungspraktikum bedanken. Für ihre hilfreiche Arbeit im Labor möchte ich zudem unseren „Azubis“ *Jens Warmers* und *Jana Becker* sowie unseren Laborantinnen *Michaela Schulte* und *Cornelia Werner* danken, welche selbst bei den feurigen Experimenten nicht aufgegeben haben.

Für die Bereitstellung einer hervorragenden Infrastruktur und umfangreichen analytischen Methoden möchte ich dem Institut der Anorganischen Chemie in Würzburg und Dortmund herzlich danken. Hierbei gilt besonderer Dank den ausgiebig genutzten NMR-Abteilungen, insbesondere *Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* in Würzburg und *Wolf Hiller*, *Christa Nettelbeck* und *Benjamin Kissel* in Dortmund. Für ihre Umstände bei der Bestimmung der Elementaranalyse meiner empfindlichen Verbindungen bin ich *Liselotte Michels* und *Sabine Timroth* in Würzburg sowie *Markus Hüffner* in Dortmund sehr verbunden. Für die Messung von GC-MS Spektren in Würzburg danke ich *Stephan Wagner*. Zudem bin ich auch im Namen unseres Arbeitskreises äußerst dankbar für die Möglichkeit GC-MS Spektren im *Arbeitskreis Waldmann* selbständig messen zu dürfen. Vielen Dank auch an den *Arbeitskreis Christmann* für die Anfertigung der HPLC Messungen sowie *Ines Vierra* im *Arbeitskreis Herres-Pawlis* für die Durchführung von Polymerisationsversuchen mit meinen Verbindungen. Mein Laboralltag wäre zudem extrem mühsam gewesen ohne die oft auch spontane Hilfe der Glasbläser *Berthold Fertig* in Würzburg sowie *Jürgen Pulina* und *Thomas Blöß* in Dortmund. An dieser Stelle möchte ich mich zudem bei der mechanischen Werkstatt, insbesondere *Holger Konopka* für sowie der elektronischen Werkstatt mit *Ralf Maserski* für die Wartung, Reparatur und Anfertigung oft sehr spezieller Geräte bedanken.

Für ihre moralische und finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums sowie zahlreichen Ratschlägen zu allen Lebenslagen möchte ich mich bei meinen Eltern *Erika* und *Alex* bedanken. Zudem bedanke ich mich bei meiner Oma *Margarete Merkle*, in deren Augen meine Chemie noch die Welt retten wird, sowie meiner Schwester *Jessica*.

I also wish to thank my aunt *Edith Colquhoun* especially for our conversations about books and movies which were a welcome distraction from all day chemistry.

Zuletzt möchte ich mich noch besonders bei meinem Freund und Lebenspartner *Rainer Dörfler* bedanken, welcher trotz meiner wilden Ideen und einer Entfernung von 300 km immer für mich da war. Ich freue mich auf unsere Zukunft, hoffentlich bald wieder gemeinsam an einem Ort.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktionals)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
Bn	Benzyl
br	breit
Bu	Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
^s Bu	<i>sec</i> -Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	Beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CIPE	Complex-Induced Proximity Effect
COD	Cyclooctadien
CVD	Chemical Vapor Deposition
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
D	Donorfunktion oder Donorsolvens
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DoM	Dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung
E	Edukt
E _a	Aktivierungsenergie
El	entsprechend definierte Elementgruppierung
ΔEN	Elektronegativitätsdifferenz
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii, et aliae</i>)
Et ₂ O	Diethylether
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
i	ipso
<i>i</i>	iso

i.A.	im Allgemeinen
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilylamid
m	Multipllett
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molar
Me	Methyl
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylbenzyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min.	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
<i>p</i>	<i>para</i>
P	Produkt
Ph	Phenylrest
Pip	Piperidyl
pKs	Säurestärke
Pr	Propyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
ppm	parts per million
Py	Pyridyl
<i>q</i>	<i>quartär</i>
q	Quartett
R, R', R ¹ etc	Organylreste (insofern nicht anders definiert)
<i>rac</i>	racemisch
rt	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>s, sec</i>	sekundär
SCF	Self Consistent Field
SMP	(<i>S</i>)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidinomethyl
t	Tripllett
<i>t, tert</i>	tertiär

THF	Tetrahydrofuran
TMCDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
u.a.	unter anderem
ÜZ	Übergangszustand
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
X	Halogen
z. B.	zum Beispiel
ZPE	Zero Point Energy (Nullpunktsenergie)
Σ	Summe

Einheiten wurden nur nach SI-Konvention verwendet, ausgenommen Angström (Å). Die Nomenklatur chemischer Verbindungen erfolgte anhand der IUPAC-Richtlinien. Waren diese nicht eindeutig anwendbar, so wurde auf eine Fragment-Summenformelschreibweise zurückgegriffen. Strukturformeln wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Nummern bezeichnet und mit Deskriptoren der absoluten oder relativen Konfiguration, falls diese bekannt war, versehen. Diese wurden der Nummerierung in Klammern vorangestellt. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Dreidimensionale Strukturen geben nur dann die absolute Konfiguration wieder, wenn diese auch angegeben ist.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	4
2.1	Allgemeine Grundlagen	4
2.1.1	Vergleich der Bindungssituation von C-N- und Si-N-Bindungen	4
2.1.2	Vergleich der Bindungssituation von M-C- und M-N-Bindungen.....	5
2.1.3	Thermodynamische und kinetische Betrachtung von Deprotonierungsreaktionen	7
2.2	Synthese und allgemeine Strukturprinzipien von Metallorganen.....	9
2.2.1	Lithiumalkyle und Lithiumamide.....	9
2.2.2	Magnesiumdialkyle und Magnesiumamide	10
2.2.3	Zinkalkyle und Zinkamide	13
2.2.4	Aluminiumalkyle und Aluminiumamide	14
2.3	Übersicht literaturbekannter (Aminomethyl)silazane.....	17
2.4	Problematik der Synthese von (Aminomethyl)silazanen mit unterschiedlichen Organylfunktionen.....	22
3	Zielsetzung	25
4	Diskussion der Ergebnisse	28
4.1	Synthese von Silazanen zur Deprotonierung mit Metallalkylen	28
4.1.1	Darstellung von 2-(4,5-Dihydrofuranyl)(aminomethyl)alkylsilanen	29
4.1.2	Darstellung von 2-(4,5-Dihydrofuranyl)(aminomethyl)silanen mit asymmetrischem Si-Zentrum.....	32
4.1.3	Synthese von (Aminomethyl)alkylsilazanen	33
4.1.4	NaI-Koordinationspolymere.....	37
4.2	Vergleichende quantenchemische Untersuchungen zur Kinetik der Darstellung von Metallsilylamiden.....	41
4.3	Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Lithiumsilylamiden	44
4.3.1	Darstellung und Molekülstruktur von Lithiumsilylamid-Dimeren.....	45

4.3.2	Darstellung und Molekülstruktur eines gemischten Lithiumsilylamid-Dimers	51
4.3.3	Darstellung und Molekülstruktur eines Lithiumsilylamid-Monomers	54
4.4	Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Magnesiumsilylamiden.....	57
4.4.1	Darstellung und Molekülstruktur von Magnesiumdisilylamiden	58
4.4.2	Darstellung und Molekülstruktur von Butylmagnesiumsilylamiden	62
4.4.3	Quantenchemische Berechnungen zur Bildung und Struktur von Butylmagnesiumsilylamiden	65
4.5	Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Zinksilylamiden und deren Vorstufen.....	73
4.5.1	Darstellung und Molekülstruktur von Zinkdibromid-Addukten	74
4.5.2	Darstellung und Molekülstruktur von Diethylzink-Addukten.....	76
4.5.3	Darstellung und Molekülstruktur von Zinksilylamiden.....	84
4.5.4	Quantenchemische Berechnungen zur Struktur und Kinetik von Zinksilylamiden.....	89
4.5.5	Darstellung und Molekülstruktur von Zink-silylamid-amid-mischverbindungen	95
4.6	Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Aluminiumsilylamiden und Aluminiumsilanolaten	98
4.6.1	Darstellung und Struktur von Aluminiumsilylamiden.....	98
4.6.2	Darstellung und Struktur von Aluminiumsilanolaten und deren Vorstufen	100
4.6.3	Quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Aluminiumsilanolaten und deren Vorstufen	105
4.7	Sonstige Kooperationsprojekte	112
5	Zusammenfassung und Summary.....	114
5.1	Zusammenfassung	114
5.2	Summary	126
6	Experimentalteil	138
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	138

6.2	Analytische Methoden	139
6.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	142
6.4	Angaben zu den quantenmechanischen Studien.....	145
6.5	Synthesevorschriften	146
6.5.1	Mehrstufige Synthese von Silazanen	146
6.5.2	Direktsynthese von Silazanen	173
6.5.3	Synthese von Metallsilylamiden und deren Vorstufen	177
6.5.4	Synthese von Natriumiodid-Carbonyl-Koordinationspolymeren	198
6.5.5	Synthese von Verbindungen in Kooperationsprojekten	199
7	Literaturverzeichnis.....	203
8	Anhang.....	215
8.1	Übersicht zentraler Verbindungen.....	215
8.2	Angaben zu den Kristallstrukturen	220
8.3	Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	302
8.4	Angaben zu sonstigen Kooperationsprojekten	401

1 Einleitung

„Unter der Bezeichnung *metall-organische* oder *organo-metallische* Verbindungen' faßt man eine Reihe vielseitig reagierender Körper zusammen, in denen ein Metall durch mindestens eine Hauptvalenz direkt an den Kohlenstoff eines Kohlenwasserstoffradikals gebunden ist.“

E. Krause, A. von Grosse

in *Chemie der metall-organischen Verbindungen*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1937.

Im Jahre 1842 beschrieb *Robert Bunsen* das „Kakodyl“ $[(\text{CH}_3)_4\text{As}_2]$ als „wahres organisches Element“, ein „freies Radikal“. Damals wurde ein Atomverband, welcher seine Individualität bei Reaktionen und in Kombination mit anderen Elementen beibehielt, als „Radikal“ bezeichnet.^[1] Auf der Suche nach den „organischen Radikalen“ Äthyl und Methyl gelang *Edward Frankland* 1848 die Synthese von Diethylzink durch Umsetzung von Iodethan mit Zink. Die Zusammensetzung seiner dargestellten Verbindungen war ihm jedoch nicht bewusst. Aufgrund seiner weiteren Untersuchungen dieser und ähnlicher Reaktionen, vor allem durch Bestimmung von Molekulargewichten entwickelte *Frankland* die Lehre der Valenz der Elemente und gilt heute als Begründer der metallorganischen Chemie.

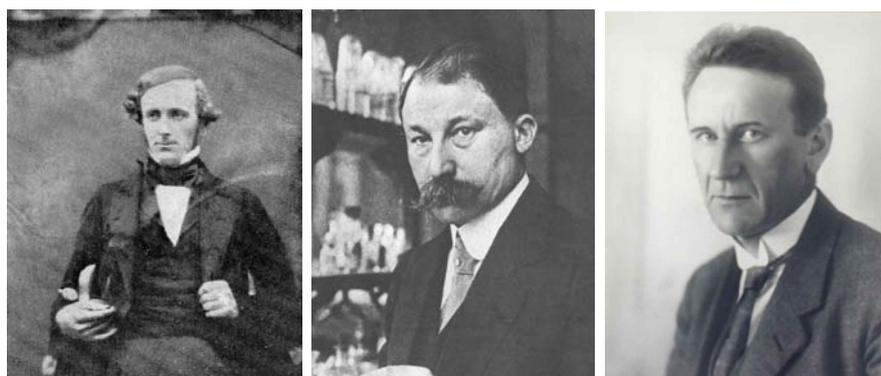
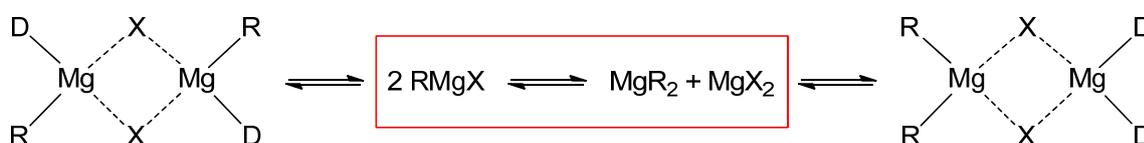


Abb. 1.1 Links: Edward Frankland, Mitte: Victor Grignard, Rechts: Wilhelm Schlenk

Große Bedeutung gewann die metallorganische Chemie jedoch erst um die Jahrhundertwende mit der Entdeckung der deutlich reaktiveren Magnesiumorganyle durch *Victor Grignard*, welcher für die Anwendung dieser „Grignard“-Verbindungen in der präparativen organischen Synthese 1912 zusammen mit *Paul Sabatier* mit dem

Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet wurde.^[2] Die heutzutage in der präparativen Chemie gebräuchlichen Lithiumorganyle wurden erstmals von *Wilhelm Schlenk* im Jahre 1917 dargestellt, wobei deren weitläufige Anwendung erst mit dem von *Karl Ziegler* entwickelten Direktverfahren ermöglicht wurde.^[3,4]

Der Bereich der Hauptgruppenmetallorganik entwickelte sich nun zu einem rasch fortschreitenden Forschungsgebiet. Hierbei stand bald die strukturelle Charakterisierung dieser Reagenzien im Mittelpunkt, zum Beispiel die Aufklärung des „Schlenkgleichgewichts“ von Magnesiumorganylen.^[5]



Schema 1.1 Schlenkgleichgewicht (roter Kasten) mit R = Alkyl, D = Donorsolvens und X = Halogen sowie experimentell nachgewiesene Strukturen in Lösung.^[5,15]

Zum Aufbau neuer Verbindungen ist die Aktivierung einer C-H-Bindung durch Überführung in eine reaktivere C-M-Bindung ein synthetisch nützliches und unerlässliches Werkzeug der klassischen und auch modernen synthetischen Chemie. Hierbei ist jedoch ein scheinbar unerreichbares Optimum eines Metallierungsreagenzes für solch eine C-H-Aktivierung die Kombination von hoher Reaktivität, Selektivität und Stabilität.

Reaktivität. C-H-Bindungen sind im Allgemeinen relativ inert. Aufgrund ihrer geringen Acidität muss daher das Metallierungsreagenz ausreichend basisch sein.

Selektivität. Zur Metallierung stehen meist mehrere C-H-Bindungen zur Verfügung. Ein optimales Metallierungsreagenz sollte demnach selbst geringe Unterschiede der chemischen Umgebung detektieren und differenzieren können. Nur dann kann eine regioselektive Deprotonierung erreicht werden.

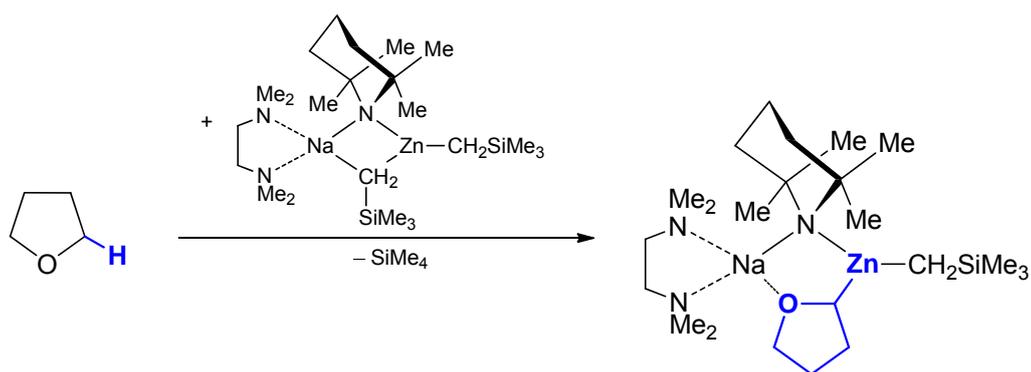
Stabilität. Die durch Metallierung erzielte reaktivere C-M-Bindung sollte stabil genug sein, um eine weitere Umsetzung gezielt einzuleiten. Ist dies nicht der Fall, so treten ungeplante und unerwünschte Nebenreaktionen ein.

Zur C-H-Aktivierung üblicherweise eingesetzte Lithiumalkyle zeigen zwar ausreichend hohe Reaktivität, bilden jedoch meist wenig stabile lithiierte Carbanionen. Zudem besitzen Lithiumalkyle eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Durch Variation

des eingesetzten Metalls, deren Organylreste oder durch Kombination mit unterschiedlichen Liganden muss also die „Feineinstellung“ der eingesetzten Metallorganylreagenzien („fine-tuning“) gelingen, um chemo-, regio- oder gar stereoselektive Knüpfungen neuer Bindungen mit hoher Effizienz zu erreichen.

Aktuelle Forschungen auf diesem Gebiet der Metallorganik haben bereits einen erheblichen Beitrag zur Lösung dieser Problematik geleistet. So gelang beispielsweise *Knochel et al.* die regioselektive Metallierung von Aryl- und Heteroarylverbindungen mit (TMP)MgCl · LiCl.^[6] Im Folgenden soll ein aktuelles Beispiel von *Mulvey et al.* näher vorgestellt werden, welches die Möglichkeiten des chemischen „fine-tunings“ vortrefflich demonstriert.^[7]

Eine besondere Herausforderung stellt die Metallierung von Ethern dar, da metallierte Ether besonders instabil sind und meist ein Bindungsbruch resultiert (Etherspaltung). Durch die Kombination eines Alkalimetallamids mit Diorganylzink unter Zusatz eines koordinierenden Aminliganden konnte jedoch THF metalliert werden. Dieses Metallierungsreagenz, (TMEDA)Na(TMP)Zn(CH₂SiMe₃), vereint die Reaktivität von Alkalimetallorganylen mit der Selektivität von Zinkorganylen, wodurch die Isolierung eines in α -Position zinkierten THF-Komplexes ermöglicht wurde (Schema 1.2). Die Umsetzung des aktivierten THFs mit Elektrophilen (hier Säurechlorid) konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.



Schema 1.2 Metallierung von THF in einer Alkalimetall-induzierten Zinkierung („alkali-metal-mediated zincation“, AMMZN) nach *Mulvey et al.*^[8]

Auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen sollen zur Erweiterung grundlegender Kenntnisse der metallorganischen Chemie dienen.

2 Kenntnisstand

2.1 Allgemeine Grundlagen

2.1.1 Vergleich der Bindungssituation von C-N- und Si-N-Bindungen

Eine Si-N-Bindung unterscheidet sich sowohl in elektronischer als auch struktureller Hinsicht deutlich von einer C-N-Bindung, wodurch sich auch eine Reaktivitätsdifferenz ergibt. Eine Si-N-Bindung (Silazan) ist wesentlich leichter zu spalten als eine C-N-Bindung (Amin).

Die Bindungsenergie, eine rein thermodynamische Größe, beträgt für eine Si-N-Bindung $335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für eine C-N-Bindung allerdings nur $305 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 2.1).^[9] Hierbei ist jedoch zu beachten, dass nur die Dissoziation, also eine homolytische Bindungsspaltung, betrachtet wird. Die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungselemente ist aber bei einer Si-N-Bindung deutlich größer (1.14 im Vergleich zu 0.49). Dadurch erhält diese Bindung einen eindeutig erkennbaren ionischen Charakter, welcher eine heterolytische Bindungsspaltung begünstigt.

Ein nukleophiler Angriff, zum Beispiel durch H_2O , wird somit möglich, was die Labilität von Silazanen gegenüber Hydrolyseprozessen zur Folge hat. Die zuvor angesprochene Reaktivität von Si-N-Bindungen wird also durch eine kinetische Labilität begründet, trotz der thermodynamischen Stabilität, welche durch die Höhe der Bindungsenergie wiedergegeben wird.

Tabelle 2.1 Vergleich einer C–N-Bindung mit einer Si–N-Bindung: Bindungsenergie (BDE), Bindungslänge, Ionencharakter der Bindung, Elektronegativitätsdifferenz nach Pauling (ΔEN) und Geometrie am Stickstoffatom.^[9–11]

Bindung	BDE bei 298 K	Ionencharakter	ΔEN	Bindungslänge (Σ der Kovalenzradien)	Geometrie am Stickstoff
C–N	$305 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	5%	0.49	1.46 Å (1.47 Å)	pyramidal
Si–N	$335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	23%	1.14	1.72 Å (1.87 Å)	planar

Strukturelle Auswirkungen des ionischeren Bindungscharakters von Silazanen sind ebenfalls zu beobachten, so beispielsweise eine Verkürzung der Si–N-Bindung auf durchschnittlich 1.72 Å [Kristallstrukturdaten von *N,N*-Dimethyl-(trimethylsilyl)-amin]^[10]

im Vergleich zur erwarteten Bindungslänge von 1.87 Å aus der Summe der kovalenten Radien. Eine derartige Verkürzung der C-N-Bindungslänge ist zum Beispiel bei Trimethylamin (Strukturdaten aus Elektronenbeugungsexperimenten)^[11] nicht zu beobachten. Zudem ändert sich die Geometrie am Stickstoffatom von einer pyramidalen Umgebung bei Trimethylamin zu einer planaren Struktur bei *N,N*-Dimethyl(trimethylsilyl)amin, es findet also eine Änderung des Hybridisierungsgrades des Stickstoffatoms von sp³ nach sp² statt.

2.1.2 Vergleich der Bindungssituation von M-C- und M-N-Bindungen

Ein Vergleich der M-C- bzw. M-N-Bindungssituation lässt sich am besten am Beispiel von Lithiumorganyle verstehen.

Obwohl der Li-C-Bindungscharakter - kovalent vs. ionisch - in der Vergangenheit oft kontrovers diskutiert wurde, ist die Li-C-Bindung als weitgehend ionisch zu betrachten.^[12] Hierbei ist in spezifischen Fällen jedoch auch ein kovalenter Bindungsanteil zu beachten. So ist allgemein zu beobachten, dass sich Lithiumorganyle meist besser in organischen Lösemitteln lösen als Lithiumamide.

Mit einer großen Elektronegativitätsdifferenz von 2.06 ist eine Li-N-Bindung sehr ionisch, was auch quantenchemische Berechnungen und spektroskopische Untersuchungen von Lithiumamid bestätigen.^[13]

Metallalkyle sind deutlich reaktiver als Metallamide. Dies zeigt auch die Betrachtung der Bindungsenergien von Li-CH₃ [193.5 kJ·mol⁻¹] und Li-NH₂ [302.4 kJ·mol⁻¹], welche von *Yáñez et al.* mit Hilfe der G3 Methode berechnet wurden (Tabelle 2.2).^[14]

Tabelle 2.2 Mit G3 berechnete Bindungsdissoziationsenergien nach *Yáñez et al.*

X-Y	-Li	-MgH	-AlH ₂	-SiH ₃
-CH ₃	193.5	261.3	335.9	358.8
-NH ₂	302.4	356.3	456.2	421.3

Metallalkyle eignen sich daher hervorragend als Synthesereagenz für Deprotonierungen oder Substitutionsreaktionen. So werden Metallamide meist durch Deprotonierung des

entsprechenden Amins mit Lithiumalkylen ($pK_s \geq 50$) dargestellt. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise sterisch abgeschirmte, nicht nukleophile starke Basen wie LDA (Lithiumdiisopropylamid) und LiHMDS (Lithiumhexamethyldisilylamid), leicht herstellen, welche beispielsweise für die Enolatchemie unersetzlich sind.^[15]

2.1.2.1 α -Effekt des Siliciums

Für chemoselektive Reaktionen wird in der organischen Synthese meist die schwächere Base LiHMDS ($pK_s = 26$) gegenüber der stärkeren Base LDA ($pK_s = 36$) bevorzugt. Die geringere Basizität von LiHMDS wird durch den als α -Effekt des Siliciums bezeichneten Einfluß hervorgerufen. Hierbei wird eine Stabilisierung negativer Partialladung in direkter Nachbarschaft zum Siliciumatom beobachtet. Dadurch steigt die Acidität von Silazanen und entsprechend ist die Basizität der konjugierten Basen herabgesetzt. Zunächst wurde dieser Effekt durch negative Hyperkonjugation erklärt^[16], welcher u.a. bei schwefelsubstituierten Carbanionen beobachtet wurde (Abb. 2.1, a).^[17,18]

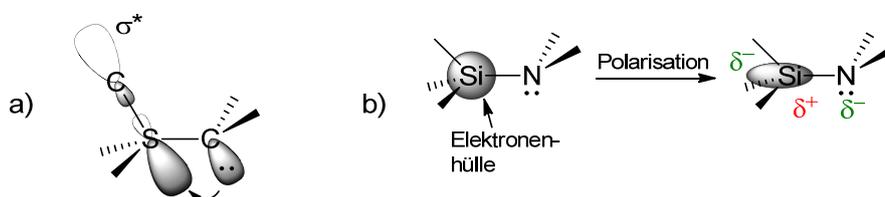


Abb. 2.1 Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation (a) und Polarisation (b).

Da jedoch keine Verlängerung der Si-C-Bindung oder eine erforderliche antiperiplanare Anordnung in strukturell untersuchten Lithiumamiden oder Lithiumcarbanionen beobachtet werden konnte^[17,19,20], wird eine Stabilisierung durch Polarisation angenommen.^[21] Negative Ladung in α -Position zu Silicium polarisiert dessen Elektronenhülle wodurch sich der Energiebetrag der elektrostatischen Anziehung erhöht (Abb. 2.1, b). Eine durch Polarisation erzeugte energetisch günstige Wechselwirkung ist bei Elementen der 2. Achterperiode und deren höheren Homologen möglich, da diese eine entsprechend große, diffuse und damit leicht zu polarisierende Elektronenhülle besitzen. Dieser stabilisierende Effekt führt zu der in Kapitel 2.1.1 bereits erwähnten extrem kurzen Si-N-Bindung.

2.1.3 Thermodynamische und kinetische Betrachtung von Deprotonierungsreaktionen

Ein allgemein möglicher Verlauf einer chemischen Reaktion ist in Abb. 2.2 dargestellt. Ausgehend von einem Edukt (E) können zwei verschiedene Produkte, P1 und P2, gebildet werden. Hierbei ist P2 das energetisch günstigere Produkt (thermodynamisches Produkt). Um jedoch ausgehend von E das thermodynamische Produkt P2 zu erhalten, muss unter Umständen ein energetisch hoher Übergangszustand durchlaufen werden (ÜZ2). Dies erfordert die Aufwendung einer hohen Aktivierungsenergie (E_{a2}). Steht dem Edukt ein weiterer Reaktionsweg, welcher eine geringere Aktivierungsenergie (E_{a1}) erfordert, zur Verfügung, wie in diesem Falle eine Reaktion über ÜZ1 zu P1, wird dieser zunächst durchlaufen. Dies führt zur Bildung des energetisch ungünstigeren Produktes P1, dem kinetisch bevorzugten Produkt. Ausgehend von dem kinetischen Produkt P1 besteht gegebenenfalls ein weiterer Reaktionsweg, über welchen dieses in das energetisch günstigere Produkt P2 überführt werden kann (hier über ÜZ3 mit einer Barriere E_{a3}). Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das Gleichgewicht beider Produktverbindungen gezielt eingestellt werden. Eine chemische Reaktion zum energetisch günstigeren Produkt kann kinetisch gehemmt sein, wenn dem System kein Reaktionsweg mit einer energetisch erreichbaren Reaktionbarriere zur Verfügung steht.

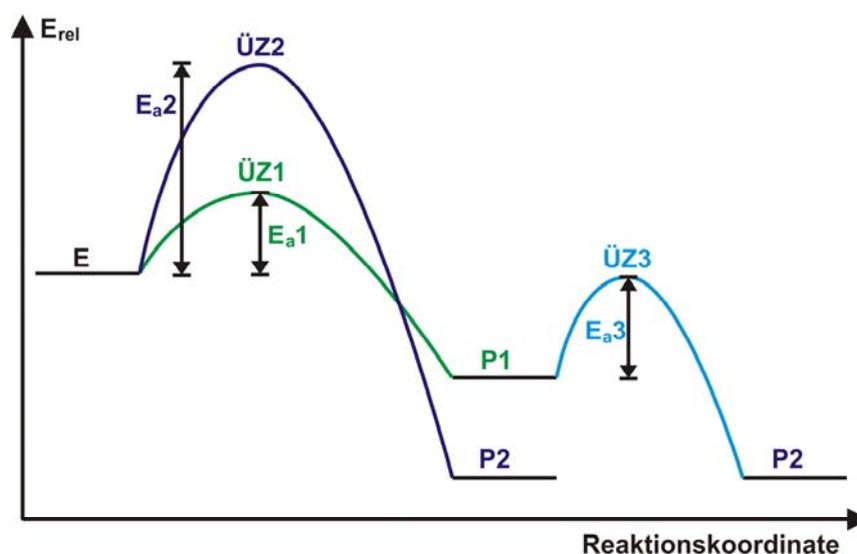
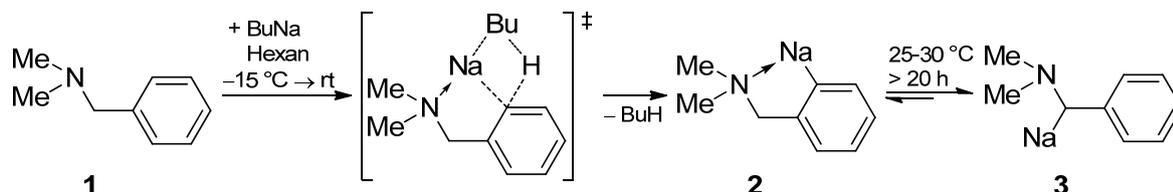


Abb. 2.2 Allgemeines Diagramm zum Ablauf chemischer Reaktionen (E = Edukt, E_a = Aktivierungsenergie, ÜZ = Übergangszustand, P = Produkt).

Zur Verdeutlichung der soeben dargestellten thermodynamischen bzw. kinetischen Reaktionsverläufe soll hier beispielhaft die Deprotonierung von (*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzol mit Butylnatrium näher diskutiert werden (Schema 2.1).^[22]



Schema 2.1 Deprotonierung von (*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzol mit Butylnatrium.^[22]

Bei Umsetzung von (*N,N*-Dimethylaminomethyl)benzol mit Butylnatrium kann das Metallzentrum zunächst von dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe vorkoordiniert werden. Über einen günstigen 5+4-gliedrigen Übergangszustand, welcher durch diese Vorkoordination ermöglicht wird, findet zunächst die Metallierung in *ortho*-Position des Phenylsubstituenten statt (CIPE = Complex Induced Proximity Effekt^[23]). Diese *ortho*-Metallierung bei Anwesenheit dirigierender Gruppen wie einer Amin- oder Etherfunktion wird auch für Lithiumalkyle beobachtet (DoM = dirigierende *ortho*-Metallierung). Im Falle von der in Schema 2.1 dargestellten Deprotonierung mit Alkylnatriumverbindungen ist 2 jedoch nicht das energetisch günstigere thermodynamische Produkt und bei verlängerter Reaktionszeit verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zum in α -Position metallierten Produkt 3.

2.2 Synthese und allgemeine Strukturprinzipien von Metallorganyllen

2.2.1 Lithiumalkyle und Lithiumamide

Die häufigste und auch industrielle Darstellung von Lithiumalkylen erfolgt durch Umsetzung eines halogenierten Kohlenwasserstoffs mit Lithium.^[4] Aufgrund des stark ionischen Bindungscharakters von Lithiumalkylen bilden diese in Lösung und im Festkörper Aggregate aus. So wurde für MeLi^[24,25] im Kristall eine polymere Struktur aus Li₄Me₄-

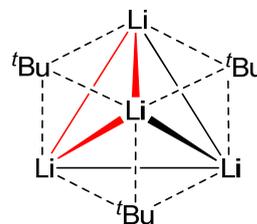


Abb. 2.3 Struktur von ^tBuLi (eine weitere ^tBu-Einheit ist hinter dem zentralen Lithiumzentrum positioniert).

Tetrameren gefunden (Abb. 2.4) und für EtLi^[25,26] und ^tBuLi^[27,28] eine tetramere Struktur. Für ⁱPrLi^[29], ⁿBuLi^[28] und CyLi^[30] wurde eine hexamere Struktur im Kristall bestimmt. Dabei ist in all diesen Strukturen das grundlegende Strukturmotiv ein μ₃-überkapptes Li₃-Dreieck.

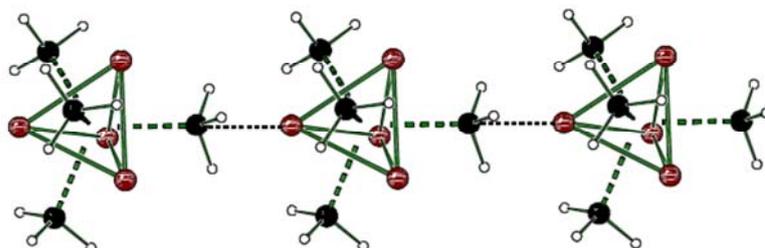


Abb. 2.4 Struktur von MeLi im Kristall.

Durch die Koordination von Lewisbasen wie beispielsweise etherischen Lösemitteln oder Aminen wie TMEDA werden diese Aggregate aufgebrochen, wodurch meist auch eine Steigerung der Reaktivität beobachtet wird.^[31]

Da Lithiumamide bereits selbst als Lewisbase fungieren können, ist das häufigste Strukturmotiv von Lithiumamiden ein [Li-N]₂-Ring, wodurch entsprechend dimere oder leiterartige Aggregate ausgebildet werden. Ein dimeres Strukturbeispiel ist [LiN(SiMe₃)(SiMe₂Ph)]₂.^[32] (4, Abb. 2.5) Eine leiterartige Struktur bildet beispielsweise [Li(Pip)(PipH)]₄.^[33] (5, Abb. 2.5) aus. [(C₆H₁₂N)Li]₆.^[34] (6, Abb. 2.5) und [^tBuN(H)Li]₈.^[35] bilden im Festkörper cyclische Leiterstrukturen aus, welche auch als Hexamer beziehungsweise Oktamer aufgefasst werden können. Auch trimere und tetramere

Strukturen sind gängig. So aggregieren z.B. $(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}^{[36]}$ und $\text{LiHMDS}^{[20,37]}$ (7, Abb. 2.5) im Festkörper als Trimer, $\text{Cy}_2\text{NLi}^{[38]}$ (8, Abb. 2.5) und $\text{LiTMP}^{[8,39]}$ besitzen eine tetramere Struktur. LDA hingegen liegt im Kristall als helicale Polymerkette vor.^[40]

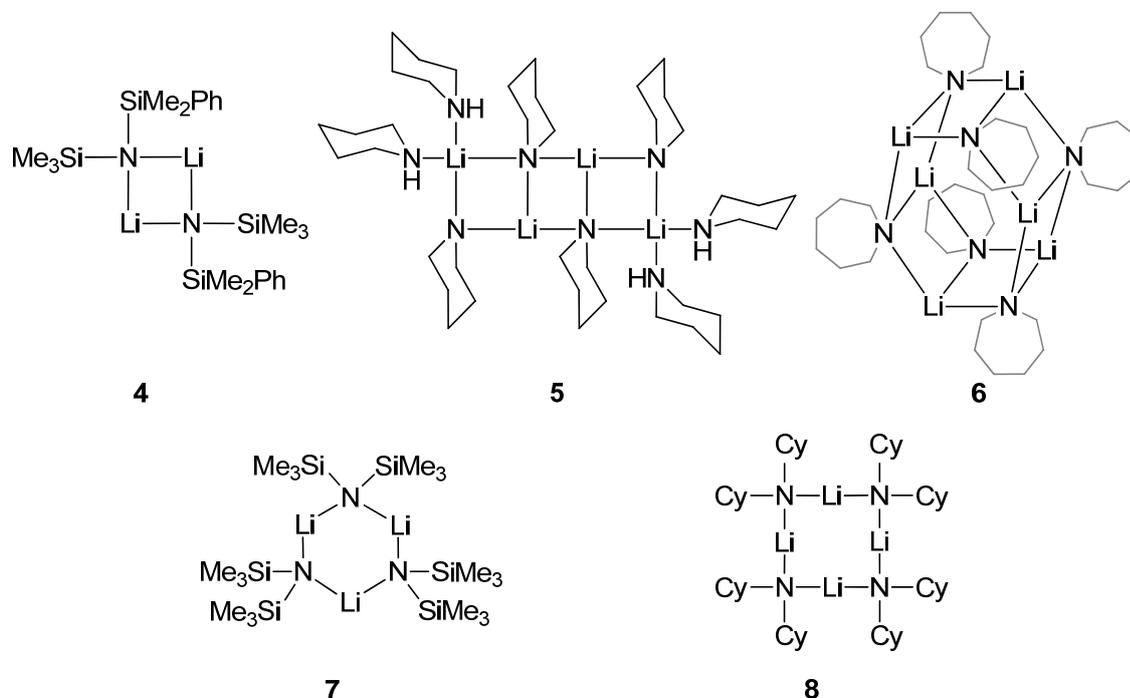


Abb. 2.5 Auswahl an Strukturbeispielen bisher charakterisierter Lithiumamide: Dimer (4), Leiter (5), cyclische Leiter (6), Trimer (7) und Tetramer (8).

2.2.2 Magnesiumdialkyle und Magnesiumamide

Durch Umsetzung von Organylhalogeniden mit Magnesium werden die in der Synthesechemie weitreichend eingesetzten Grignardverbindungen vom Grundtyp RMgX dargestellt. Durch Beeinflussung der als Schlenkgleichgewicht^[5] bekannten Reaktion $2 \text{RMgX} \rightleftharpoons \text{MgR}_2 + \text{MgX}_2$, z.B. durch Ausfällung der Magnesiumsalze, werden Magnesiumdialkyl Reagenzien dargestellt.^[41] Die Synthese von Magnesiumamiden kann durch Deprotonierung von Aminen mit Magnesiumdialkylen oder Grignardreagenzien erfolgen. Ein weiterer gängiger Syntheseweg ist die Umsetzung von Lithiumamiden mit Magnesiumhalogeniden.^[42] Eine Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan ist kommerziell erhältlich und daher in der Synthesechemie am häufigsten eingesetzt. Erstmals entwickelt von $\text{FCM}^{[43]}$, ist die Bezeichnung Di-*n*-butylmagnesium stöchiometrisch nicht korrekt, da

die organischen Reste in der Lösung zu nahezu gleichen Teilen aus *n*-Butyl- und *sec*-Butylgruppen bestehen sowie einem geringen Prozentsatz *n*-Octylgruppen zur Steigerung der Löslichkeit.^[44]

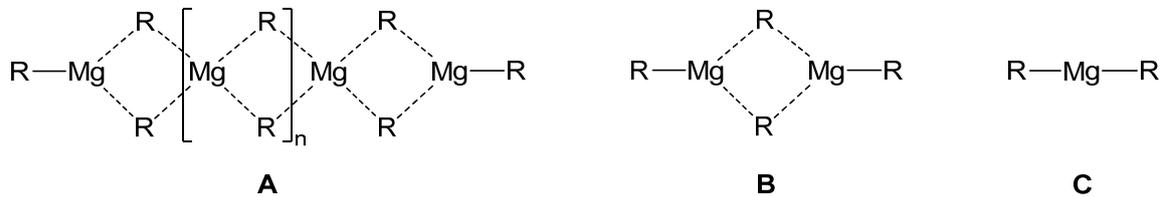


Abb. 2.6 Allgemeine Strukturformeln von Magnesiumdialkylen (R = Organyl).

In Lösung wird eine oligomere Struktur für Dibutylmagnesium angenommen (Abb. 2.6, A). So zeigt auch Diethylmagnesium eine polymere Struktur im Kristall.^[45] Durch sterische Überfrachtung können auch kleinere Aggregate erzeugt werden, so kristallisieren Di-*tert*-butylmagnesium^[46] und Bis(2,6-diethylphenyl)magnesium^[47] beispielsweise als Dimer (B) und Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)magnesium^[45] sogar als Monomer (C).

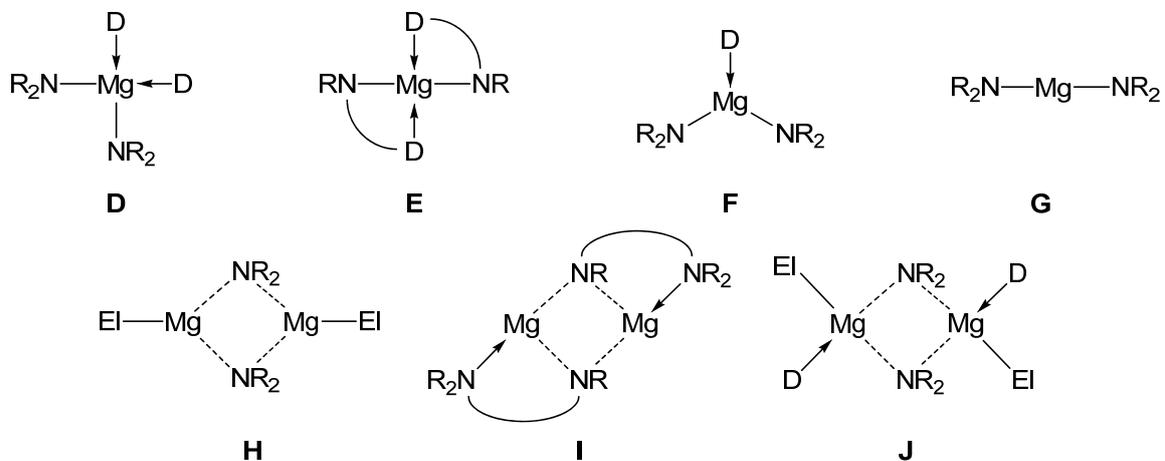


Abb. 2.7 Allgemeine Strukturformeln von Magnesiumsilylamiden (El = R, NR₂ mit R = Organyl; D = Donorfunktion).

Allgemeine Strukturformeln von Magnesiumsilylamiden sind in Abb. 2.7 dargestellt. Diese sind meist monomere oder dimere Strukturen mit Koordinationszahlen von drei und vier am Magnesiumzentrum. Dimere Magnesiumdiamide oder Alkylmagnesiumamide besitzen meist drei- (H und I) oder, bei Anwesenheit zusätzlicher Donorfunktionen durch koordinierende Lösemittel oder chelatisierende Ligandensysteme, vierfach-koordinierte Magnesiumzentren (J). Beispiele für Strukturtyp H (El = NR₂), einem dimeren

Magnesiumdiamid mit einer Koordinationszahl von drei am Magnesiumzentrum sind: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg}]_2$ ^[48], $[(\text{Me}_2\text{HSi})(^t\text{Bu})\text{N}]_2\text{Mg}]_2$ ^[49] und $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Cy})\text{N}]_2\text{Mg}]_2$ ^[50]. Beispiele für Alkylmagnesiumamide mit dem Strukturtyp **H** (El = R) sind: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})(^t\text{Bu})\text{Mg}]_2$ ^[51] und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})(^s\text{Bu})\text{Mg}]_2$ ^[52]. $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Mg}]_2$ ^[53] bildet im Festkörper den Strukturtyp **I**. Folgende dimere Alkylmagnesiumamide (El = R) besitzen den als **J** gekennzeichneten Strukturtyp, in welchem das Magnesiumzentrum eine Koordinationszahl von vier besitzt: $[\text{Me}(\text{THF})\text{MgN}(\text{H})(^i\text{Pr}_3\text{Si})]_2$ ^[54] und $[(\text{THF})\text{Mg}(^t\text{Bu})\{\text{N}(\text{H})(^t\text{Bu})\}]_2$ ^[55]. $[(\text{THF})\text{Mg}\{\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2\}\{\text{N}(\text{H})(\text{Ph})\}]_2$ ^[56] ist beispielhaft für ein Magnesiumdiamid (El = NR₂) mit dem Strukturtyp **J**. Die häufigsten Beispiele des für Magnesiumdiamide (El = NR₂) mit dem Strukturtyp **J** nutzen den Chelateffekt, so beispielsweise $[(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{Mg}]_2$ ^[57], $[(\text{THF})\text{Mg}\{\text{N}(\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N})(^i\text{Pr}_3\text{Si})\}]_2$ ^[58], $[(\text{THF})\text{Mg}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]_2$ ^[59] und $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}\{\text{NSiMe}_3\}\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-NSiMe}_3)]_2$ ^[60].

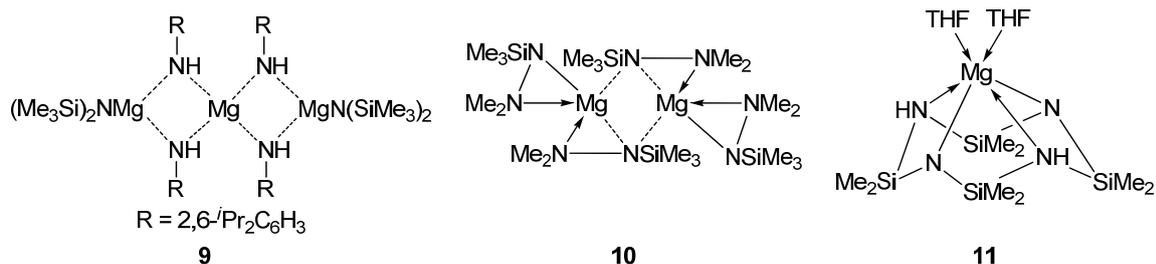


Abb. 2.8 Ungewöhnliche Magnesiumamidstrukturen dargestellt von *Power et al.* (**9**)^[55], *Sachdev* (**10**)^[66] und *Stalke et al.* (**11**)^[73].

Monomere Magnesiumsilylamide, in welchen das Magnesiumzentrum meist tetraedrisch koordiniert vorliegt, bilden sich durch zusätzlich koordinierende Hilfsbasen (**D** und **E**). Diese können Teil des Amids, Hilfsreagenzien oder koordinierende Lösemittel sein. Einige Beispiele für Strukturtyp **D** sind: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ ^[61], $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Mes})\text{N}]_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ ^[62] und $[(\text{Me}_3\text{Si})(^i\text{Pr})\text{N}]_2\text{Mg}(\text{DMAP})_2$ ^[50].^[54] Unter Anderem sind $[(^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{CH}_2\text{Py})\text{N}]_2\text{Mg}$ ^[63] und $[^t\text{Bu}(\text{Me}_2\text{Si}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{N}]_2\text{Mg}$ ^[64] Beispielverbindungen für Magnesiumdiamide des Strukturtyps **E**, welche den Chelateffekt nutzen.^[65-69] Durch einen erhöhten sterischen Anspruch der Amidliganden und Lewisbasen kann die Koordinationszahl am Magnesiumzentrum gesenkt werden. Dadurch entstehen beispielsweise trigonal-planare (**F**) Strukturen wie $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg}(^t\text{Bu}_2\text{CO})$ ^[70], $[(\text{Me}_3\text{Si})(^t\text{BuMe}_2\text{Si})\text{N}]_2\text{Mg}(\text{Py})$ ^[50], $[(\text{Me}_3\text{Si})(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}]_2\text{Mg}(\text{Et}_2\text{O})$ ^[71] oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Mg}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$ ^[68]. Bei Verwendung nicht-koordinierender Lösemittel lassen sich aber auch lineare (**G**)

Magnesiumamidstrukturen, wie beispielsweise $[(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{N}]_2\text{Mg}^{[72]}$ und $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{Mg}$ darstellen. Auch Trimere und Magnesiumdiamide mit höheren Koordinationszahlen von fünf und sechs sind literaturbekannt (Abb. 2.8).^[55,66,73]

2.2.3 Zinkalkyle und Zinkamide

Eine der ersten überhaupt dargestellten „metallorganischen Verbindungen“ mit einer σ -Metall-Kohlenstoffbindung sind ZnMe_2 bzw. ZnEt_2 , welche bereits im Jahre 1848 von *Edward Frankland* dargestellt wurden.^[74] Zinkdialkyle gelten damit als eine der ersten Vertreter metallorganischer Verbindungen. Die Synthese von Zinkdialkylen erfolgt analog zu Magnesiumorganylen durch die Umsetzung von insbesondere Iodalkylen mit aktiviertem elementarem Zink und anschließender thermischer Dismutation zu Zinkdialkylen: $\text{Zn} + \text{RI} \rightarrow \text{RZnI}$, $2 \text{RZnI} \rightarrow \text{ZnR}_2 + \text{ZnI}_2$.^[75,76] Neben diesem Direktverfahren lassen sich Zinkdialkyle auch via Metathese aus Zinkdihalogeniden und Lithiumorganylen oder Grignard-Verbindungen darstellen: $\text{ZnX}_2 + 2 \text{LiR} \rightarrow 2 \text{LiX} + \text{ZnR}_2$.^[76] Eine Transmetallierung via $\text{Zn} + \text{HgR}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{ZnR}_2$ kann ebenfalls zur Herstellung von Zinkdialkylen angewendet werden.^[76] Im Vergleich zu Magnesiumdialkylen sind Zinkdialkyle weniger acide und bilden monomere Strukturen aus. Dies bestätigen auch Kristallstrukturanalysen literaturbekannter Zinkdialkyle, z.B. $t\text{Bu}_2\text{Zn}^{[77]}$, $\text{Me}_2\text{Zn}^{[78]}$, $\text{Zn}[2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2]_2^{[79]}$ und $\text{Zn}[2,4\text{-}(t\text{Bu})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2^{[80]}$.

Die Synthese von Zinkamiden erfolgt meist durch die Umsetzung eines Lithiumamids mit Zinkchlorid, aber auch die Deprotonierung eines Amins mittels Zinkdialkylen liefert Zinkamide.^[42] Allgemeine Struktur motive von Zinksilylamiden sind in Abb. 2.9 dargestellt. Zinksilylamide bilden hauptsächlich kleine Aggregate, z. B. monomere oder dimere Strukturen, wobei Monomere meist Koordinationszahlen von zwei oder vier und Dimere Koordinationszahlen von drei oder vier am Zinkzentrum aufweisen. Bis(silylamide) des Zinks oder Zinksilylamide mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bilden meist Strukturtyp **K**, wie beispielsweise $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2^{[81]}$ oder $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Ad})]_2^{[82]}$.^[83,84] Der Forschungsgruppe um *Westerhausen* gelang zudem die Isolation eines monomeren Alkylzinksilylamids $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^{[85]}$ und eines heteroleptischen monomeren Zinksilylamids des Strukturtyps **L**.^[86]

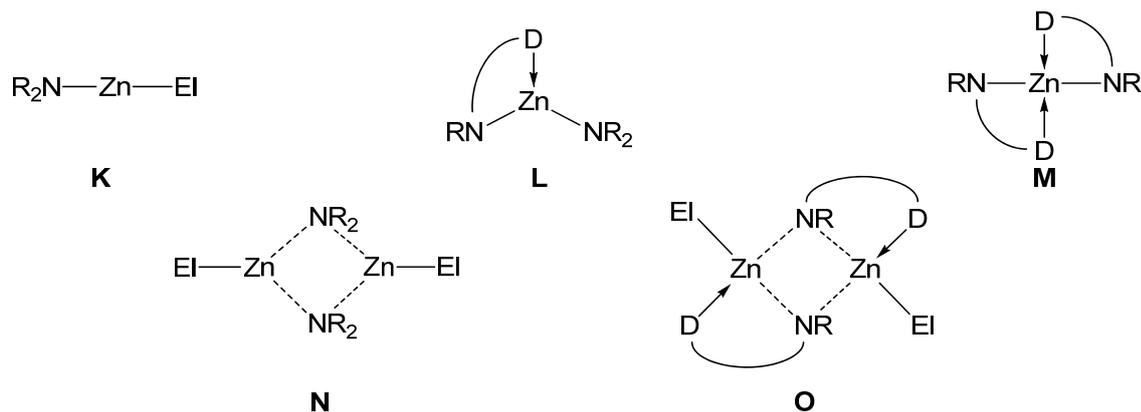


Abb. 2.9 Allgemeine Strukturtypen von Zinksilylamiden (EI = R, NR₂ mit R = Organyl; D = Donorfunktion).

Bei Einführung einer zusätzlichen Donorfunktion im Organylrest des Amids bilden sich bevorzugt die Strukturtypen **M** und **O** aus, in welchen das Zinkzentrum vierfachkoordiniert vorliegt. $[(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Zn}]^{[87]}$ stellt unter Anderen ein Beispiel für ein monomeres Zinksilylamid (**M**) dar.^[63,69,86,88] Strukturtyp **O** findet sich meist in Alkylzinksilylamiden (EI = R) mit Chelatliganden.^[55,58,86,87,89-92] Ein Beispiel hierfür ist $[\text{MeZnN}(\text{CH}_2\text{Py})_2]_2$.^[93] Zinksilylamide, in welchen keine zusätzlichen Donorfunktionen verfügbar sind, aggregieren hauptsächlich zu einem Dimer mit einem dreifach koordinierten Zinkzentrum. Verbindungen dieses Strukturtyps **N** sind beispielsweise $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2\text{Zn}]_2$ ^[94] und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NZn}^t\text{Bu}]_2$.^{[95] [83,96,97]}

2.2.4 Aluminiumalkyle und Aluminiumamide

Aluminiumorganyle sind mit einer Weltjahresproduktion von mehreren Kilotonnen von großer wirtschaftlicher Bedeutung, hauptsächlich aufgrund ihrer katalytischen Wirkung bei der Olefinpolymerisation (Ziegler-Natta-Polymerisation^[98]). Die technische Produktion von Aluminiumtrialkylen erfolgt vorwiegend durch das Direktverfahren ($\text{Al} + 3 \text{RCl} + 3 \text{Na} \rightarrow \text{R}_3\text{Al} + 3 \text{NaCl}$) bzw. die Hydroaluminierung ($\text{R}_2\text{AlH} + \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{Al}-\text{CR}_2\text{CHR}_2$).^[9,99] Aluminiumtrialkyle bilden vorwiegend dimere Strukturen aus, wobei Verbrückung über Dreizentren-Zweielektronen-Bindung erfolgt, seltener hingegen monomere Strukturen. So aggregieren unter Anderem Trimethylaluminium^[100] und Triphenylaluminium^[101] im Festkörper und in Lösung zum

Dimer.^[102] Bei sterischer Überfrachtung liegen Aluminiumtrialkyle in monomerer Form vor, wie beispielsweise Me_3Al ^[103], $t\text{Bu}_3\text{Al}$ ^[104] oder Bn_3Al ^[105].

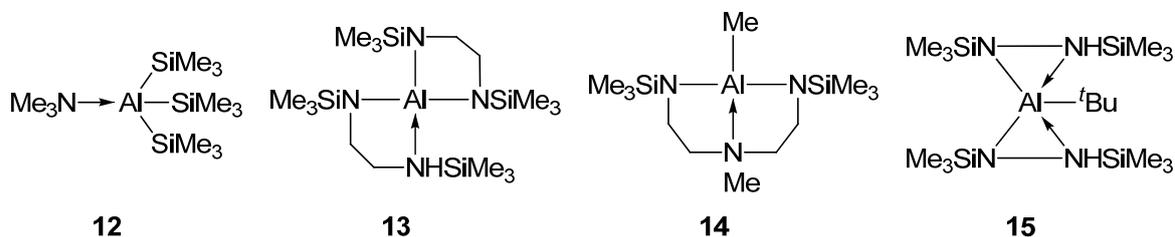


Abb. 2.10 Beispiele für monomere Aluminiumamide mit vierfach- (**12**^[106], **13**^[107] und **14**^[108]) und fünffachkoordiniertem (**15**^[109]) Aluminiumzentrum.

Aluminiumtriorganyle sind Elektronenmangelverbindungen und besitzen demnach stark Lewisaciden Charakter. Folglich bilden sich mit Elektronendonoren wie beispielsweise Aminen Adduktverbindungen $\text{R}_3\text{Al}\cdot\text{NR}_3$

(z. B. Abb. 2.10, **12**^[106]).^[111,112]

Zudem lassen sich monomere

Aluminiumamidstrukturen mit chelatisierenden Liganden, welche eine zusätzliche Donorfunktion besitzen, darstellen (z. B. Abb. 2.10, **13**^[107] und **14**^[108]).^[113] Hierbei ergibt sich meist eine Koordinationszahl von vier am Aluminiumzentrum, wobei auch höherkoordinierte Verbindungen wie beispielsweise **15**^[109] oder typische Sternstrukturen wie **16**^[110] (Abb. 2.11) möglich sind. Die Darstellung solcher Aluminiumamide erfolgt hauptsächlich durch Salzeliminierung aus Aluminiumhalogeniden und Lithiumamiden oder durch Deprotonierung eines Amins mit Triorganylaluminium.^[42]

Durch sterische Überfrachtung der Amidliganden oder verbleibender Alkylreste werden monomere dreifach koordinierte Dialkylaluminiumamide (**17**^[114]), Alkylaluminiumdiamide (**18**^[115]) bzw. Aluminiumtriamide (**19**^[116]) zugänglich (Abb. 2.12).^[117]

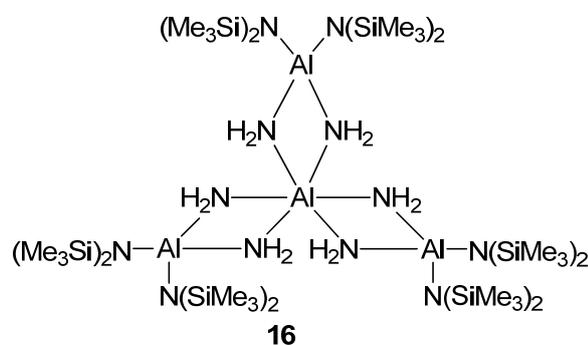


Abb. 2.11 Beispiel für ein monomeres Aluminiumamid mit sechsfach koordiniertem Aluminiumzentrum (**16**^[110]).

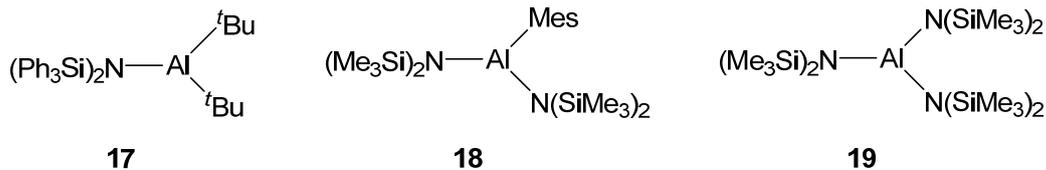


Abb. 2.12 Beispiele für monomere Aluminiumamide mit dreifach koordiniertem Aluminiumzentrum; **17**^[114], **18**^[115] und **19**^[116].

Der für Aluminiumamide oder Alkylaluminiumamide am häufigsten anzutreffende Aggregationsgrad ist das Dimer. Unter zahlreichen literaturbekannten Beispielen sind in Abb. 2.13 ein Disilylaluminiumsilylamid (**20**^[118]) und ein gemischtes Aluminiumamid (**21**^[110]) dargestellt, wobei stets ein vierfachkoordiniertes Aluminiumzentrum entsteht.^[112,117,119] Verkade *et al.* gelang auch die Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines dimeren Aluminiumamids mit pentakoordinierten Aluminiumzentren (Abb. 2.13, **20**^[113]).

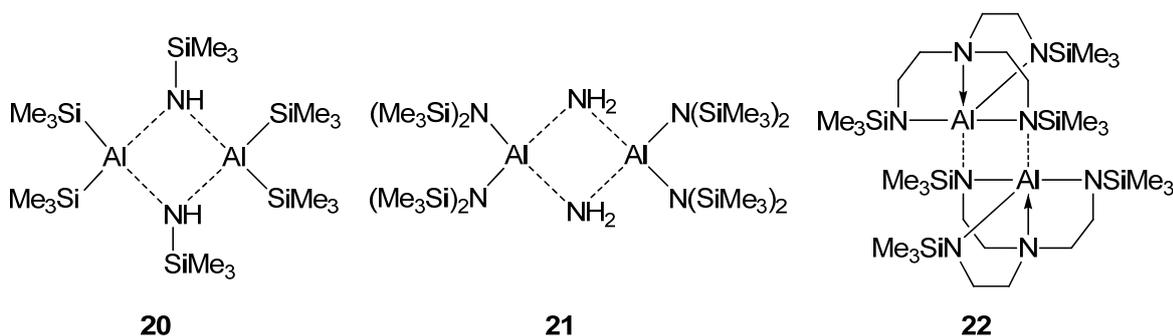


Abb. 2.13 Beispiele dimerer Aluminiumamide mit vierfach- (**20**^[118] und **21**^[110]) und fünffach koordiniertem Aluminiumzentrum (**22**^[113]).

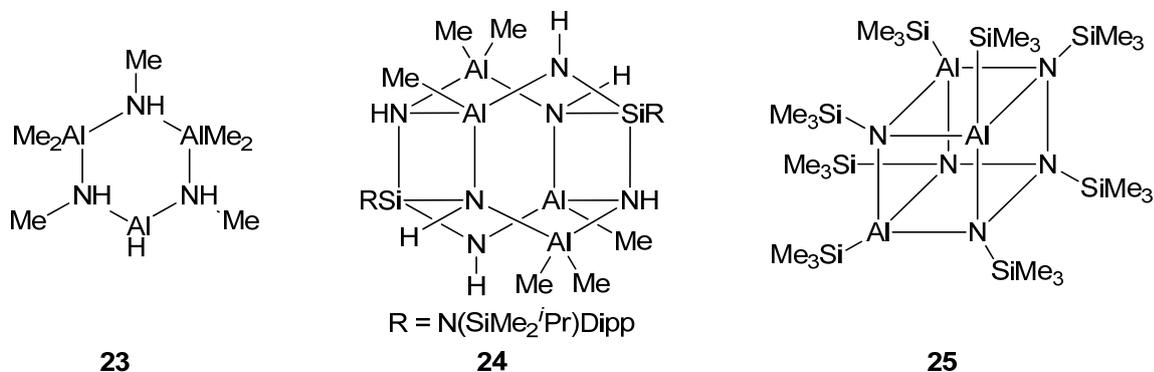
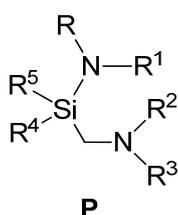


Abb. 2.14 Beispiel eines Aluminiumamid-Trimers (**23**)^[120] und Aluminiumamide mit Käfigstruktur (**24**^[121,122] und **25**^[123]).

Auch höheraggregierte Aluminiumamide sind strukturell charakterisiert. Diese sind meist trimere Verbindungen, wie beispielsweise **23**^[120], aber auch Käfigstrukturen (**24**^[121,122] und **25**^[123]) sind ein durchaus gängiges Strukturmotiv von Aluminiumamiden (Abb. 2.14).

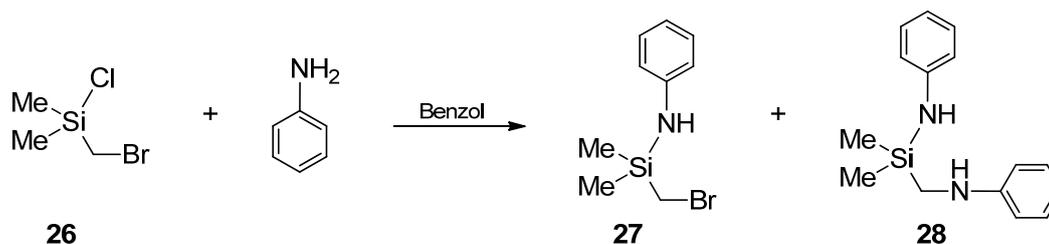
2.3 Übersicht literaturbekannter (Aminomethyl)silazane



Das folgende Kapitel stellt eine Übersicht literaturbekannter (Aminomethyl)silazane (Abb. 2.15) dar, wobei Verbindungen mit einer SiCH₂N-Funktion innerhalb desselben cyclischen Systems nicht berücksichtigt wurden.

Abb. 2.15 Allgemeines Schema eines (Aminomethyl)silazans (R, R¹, R², R³ = Organyl, H, Carbonyl; R⁴, R⁵ = Organyl, Alkoxy, Amino).

Bereits im Jahre 1963 beschrieben *Niederprüm* und *Simmler* die Darstellung von (Anilinomethyl)dimethylanilinosilan aus (Brommethyl)dimethylchlorsilan (**26**) und Anilin. Diese Umsetzung gelang jedoch nicht vollständig und lieferte zudem noch (Brommethyl)dimethylanilinosilan (Schema 2.2). Dieses Produktgemisch konnte nur schwer aufgetrennt werden.^[124]



Schema 2.2 Synthese eines Gemisches aus (Brommethyl)dimethylanilinosilan (**27**) und (Anilinomethyl)dimethylanilinosilan (**28**) durch *Niederprüm* und *Simmler*.^[124]

1965 patentierten *Niederprüm* und *Simmler* „silamodifizierte tertiäre Amine“ mit einem (Aminomethyl)silan-Grundgerüst als Katalysatoren zur Herstellung von Urethangruppen enthaltenden Schaumstoffen. Dieses Patent beinhaltet das (Aminomethyl)silazan **29**, wobei die Synthese dieser Verbindung nicht beschrieben wird (Abb. 2.16).^[125] *Voronkov et al.* untersuchten u. a. das (Aminomethyl)silazan **30** auf dessen fungizide bzw.

antibakterielle Wirkung, wobei wiederum keine Synthese dieser Verbindung beschrieben wird (Abb. 2.16).^[126]

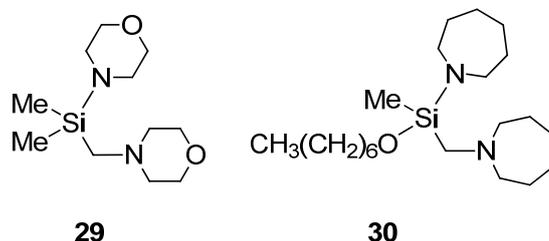
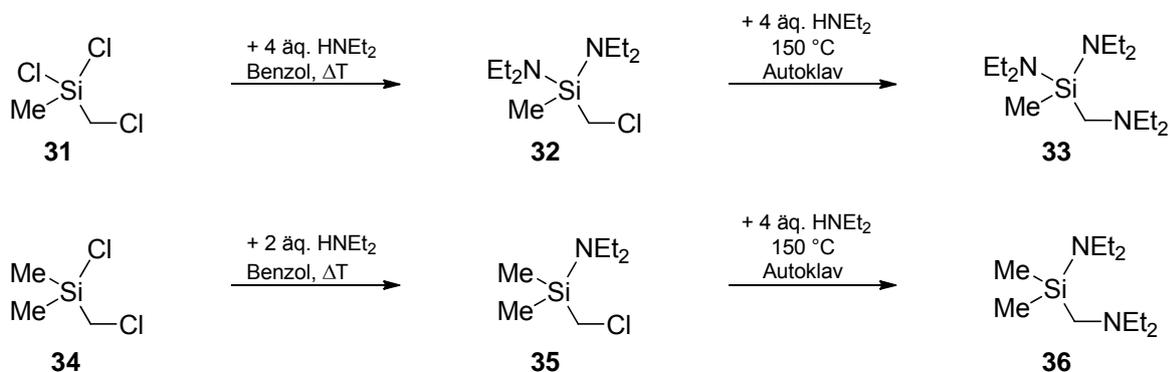


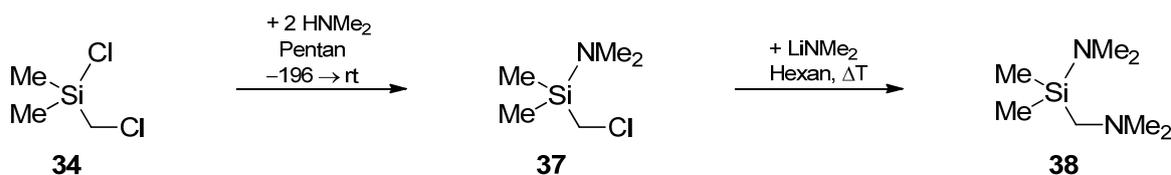
Abb. 2.16 Als Katalysator für Polyurethan-Schäume (29) und als Fungizid (30) untersuchte (Aminomethyl)silazane.^[125,126]

Die erste selektive Synthese von (Aminomethyl)silazanen wurde von *Zhinkin* und *Losev* 1968 veröffentlicht.^[127] Durch Umsetzung von (Chlormethyl)chlorsilanen mit Diethylamin unter Rückfluß konnten nur die Si-Cl-Bindungen gespalten werden. Erst durch Erhitzen auf 150 °C im Autoklaven wurde eine Aminierung der Chlormethylfunktion erzielt, wodurch die Verbindungen **33** und **36** dargestellt werden konnten (Schema 2.3).



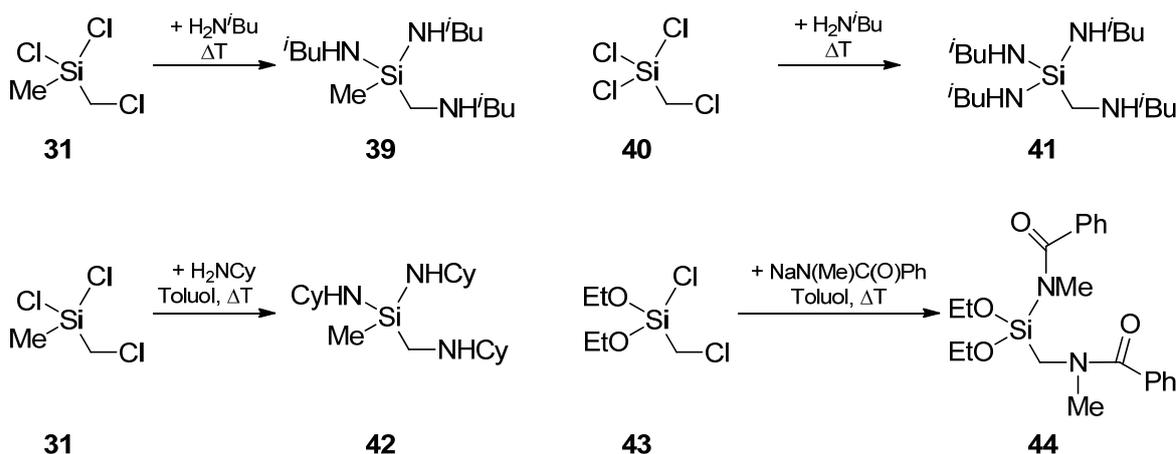
Schema 2.3 Darstellung der (Diethylaminomethyl)diethylaminosilane **33** und **36** nach *Zhinkin* und *Losev*.^[127]

Grobe et al. gelang in den 70er Jahren die Synthese von (Dimethylaminomethyl)-dimethylaminodimethylsilan (**38**) durch die Aminierung von (Chlormethyl)-dimethylchlorsilan (**34**) zunächst mit Dimethylamin und anschließend mit Lithiumdimethylamid (Schema 2.4).^[128] Eine direkte Umsetzung von **34** mit zwei Äquivalenten Lithiumdimethylamid führt ebenfalls zur Bildung von Verbindung **38**.^[129]



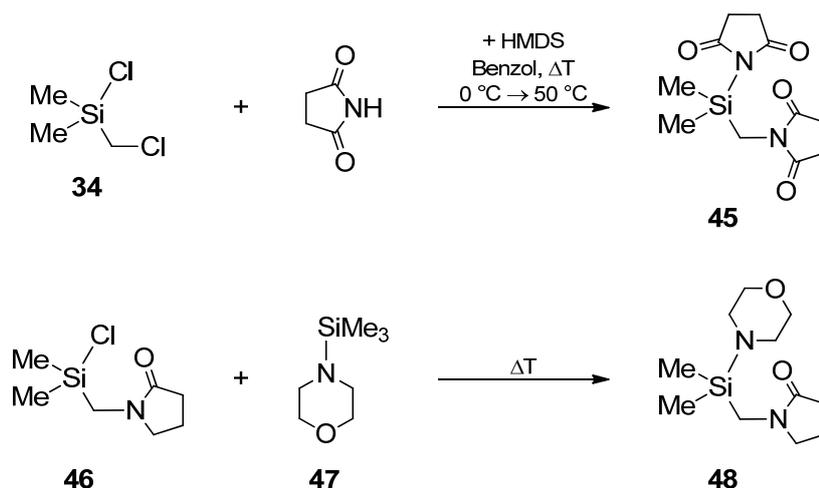
Schema 2.4 Synthese von (Dimethylaminomethyl)dimethylaminodimethylsilan (**38**) nach *Grobe, Heyer und Scheuer*.^[128,129]

Würminghausen et al. veröffentlichten 1983 eine Patentschrift, welche die Synthese von (Aminoorgano)aminosilanen beschrieb.^[130] Dieses Patent beinhaltet die Darstellung der (Aminomethyl)silazane **39**, **41**, **42** und **44** durch Umsetzung von (Chlormethyl)chlorosilanen mit primären Aminen oder Natriumamiden (Schema 2.5). Verbindungen **39**, **41** und **42** weisen zudem eine SiN(R)H-Funktion auf. Der Großteil an Verbindungen mit dieser Funktionalität sind Disilazane.



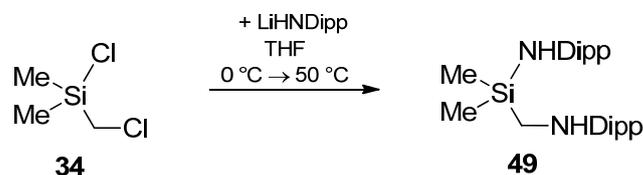
Schema 2.5 Synthese verschiedener (Aminomethyl)aminosilane **39**, **41**, **42** und **44** nach patentierten Vorschriften von *Würminghausen et al.*^[130]

Shipov et al. beschrieben die Synthese von *N*-(Dimethylsuccinimidosilylmethyl)-succinimid **45** durch die Reaktion von (Chlormethyl)dimethylchlorosilan (**34**) mit Succinimid und Hexamethyldisilazan (Schema 2.6).^[131] Zudem gelang ihnen auch die Synthese des gemischten 1-(Dimethylmorpholinosilylmethyl)-2-pyrrolidons (**48**).^[132,133] Unter Anwendung dieser Synthesestrategie wurden weitere strukturell ähnliche (Aminomethyl)silazane dargestellt, welche jedoch meist nicht vollständig charakterisiert wurden.^[134]



Schema 2.6 Synthese von *N*-(Dimethylsuccinimidosilylmethyl)succinimid (**45**)^[131] und 1-(Dimethylmorpholinosilylmethyl)-2-pyrrolidon (**48**)^[132].

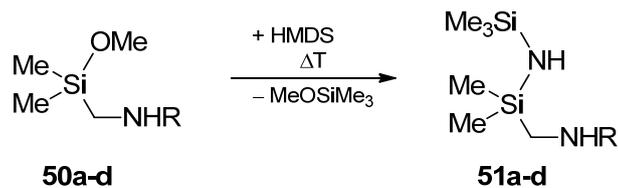
Wang *et al.* publizierten und patentierten 2008 die Darstellung von (2,6-Di-*iso*-propylanilinomethyl)-2,6-Di-*iso*-propylanilinodimethylsilan (**49**) aus **34** und Lithium-2,6-di-*iso*-propylanilid (Schema 2.7).^[135,136]



Schema 2.7 Synthese von (2,6-Di-*iso*-propylanilinomethyl)-2,6-Di-*iso*-propylanilinodimethylsilan (**49**) nach Wang *et al.*^[135,136]

Im Folgenden soll die Synthese von literaturbekannten (Aminomethyl)disilazanen mit einer SiN(Si)H-Funktion beschrieben werden.

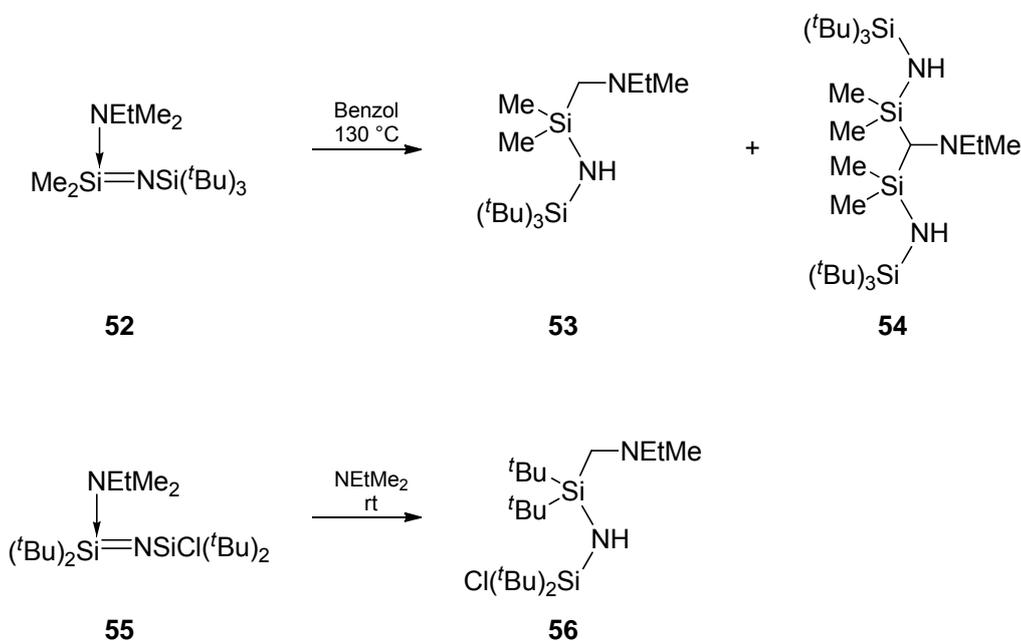
Bereits 1974 beschrieb Mironov *et al.* die Synthese der 1-(Aminomethyl)disilazane **51a-d** durch Umsetzung der entsprechenden (Aminomethyl)dimethylmethoxysilane **50a-d** mit Hexamethyldisilazan (Schema 2.8).^[137] Die Umsetzung erfolgte jedoch nur in geringen Ausbeuten ohne vollständige Charakterisierung der Produktverbindungen. Die Aminierung von (Chlormethyl)alkoxysilanen im Gegensatz zu (Chlormethyl)aminosilanen wurde erfolgreich von Andrianov und Volkova durchgeführt.^[138]



R = *i*Pr (a), *i*Bu (b), *t*Bu (c), Ph (d)

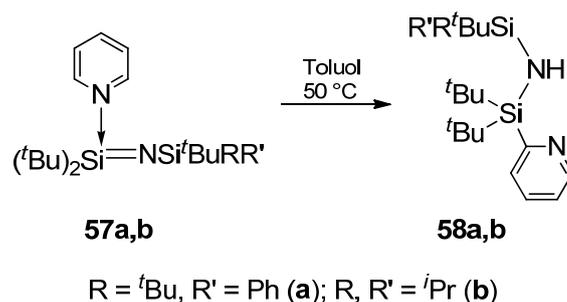
Schema 2.8 Synthese der 1-(Aminomethyl)disilazane **51a-d** nach Mironov et al.^[137]

Wiberg et al. gelang die Darstellung der in Schema 2.9 dargestellten (Aminomethyl)disilazane **53**, **54** und **56** durch Thermolyse von Aminaddukten sterisch überfrachteter Silanimine.^[139-141]



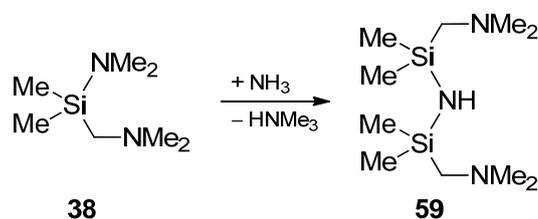
Schema 2.9 Synthese der (Aminomethyl)disilazane **53**, **54** und **56** nach *Wiberg*.^[139-141]

Unter Anwendung derselben Synthesestrategie war es *Klingebiel et al.* möglich, die (Aminomethyl)disilazane **58a,b** darzustellen.^[142]



Schema 2.10 Synthese der (Aminomethyl)disilazane **58a,b** nach Klingebiel.^[142]

Fryzuk *et al.* synthetisierten Verbindung **59** durch Umsetzung von (Dimethylaminomethyl)dimethylaminodimethylsilan mit Ammoniak (Schema 2.11).^[143]



Schema 2.11 Synthese des (Aminomethyl)disilazans **59** nach Fryzuk.^[143]

2.4 Problematik der Synthese von (Aminomethyl)silazanen mit unterschiedlichen Organylfunktionen

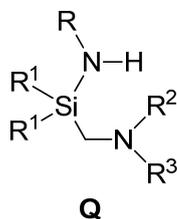
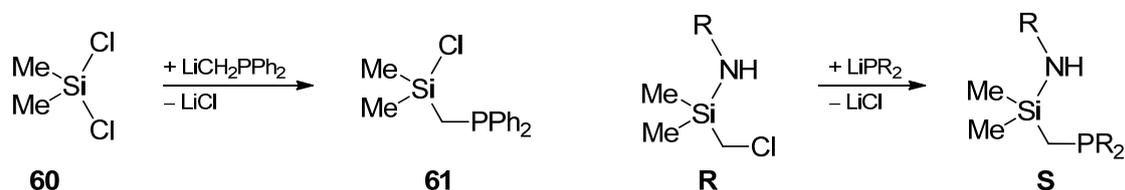


Abb. 2.17 Allgemeines Schema eines (Aminomethyl)silazans (R, R¹, R², R³ = Organyl; R ≠ R², R³).

Die Darstellung eines (Aminomethyl)silazans nach Abb. 2.17 mit einer SiN(R)H-Funktion und unterschiedlichen, variablen Organylresten R und R₂ bzw R₃ ist eine synthetische Herausforderung. Vergleichbare Hybridliganden mit einer (Phosphinomethyl)-Funktion lassen sich nach den in Schema 2.12 dargestellten Synthesewegen darstellen. Hierbei wird Dichlordimethylsilan mit (Lithiomethyl)phosphanen zu **61** umgesetzt^[144], welches anschließend mit einem primären

Amin zu einem (Phosphinomethyl)silazan reagieren könnte. Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung eines (Chlormethyl)aminosilans (**R**) mit Lithiumorganylphosphid zu einem (Phosphinomethyl)silazan (**S**).^[128,145]

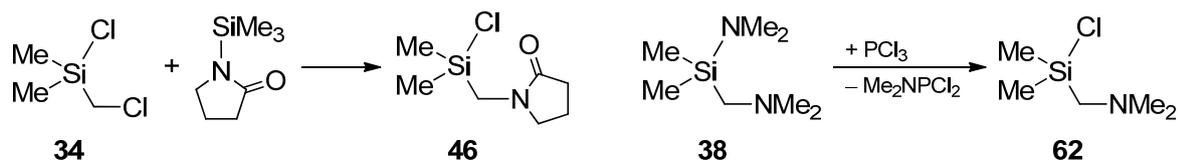


Schema 2.12 Synthese von (Phosphinomethyl)silazanen (R = Organyl).

Die Umsetzung von (Chlormethyl)aminosilanen mit stärker basischen Lithiumamiden würde jedoch zur Deprotonierung der SiN(R)H-Funktion führen, wodurch wohl ein entsprechendes Cyclisierungsprodukt entstünde. Zudem besteht bei Umsetzung mit starken Basen wie Lithiumamiden die Möglichkeit, dass die Methyleneinheit der (Chlormethyl)-Funktion deprotoniert wird und damit unerwünschte Nebenreaktionen eintreten.

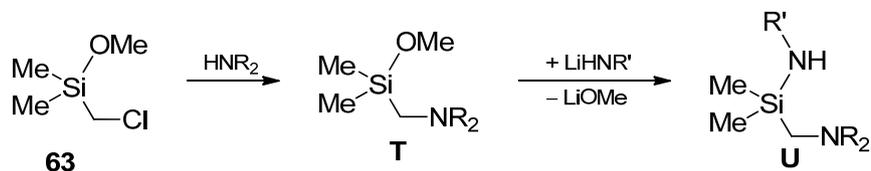
(Lithiomethyl)amine zur Umsetzung mit Dichlordimethylsilan lassen sich im Gegensatz zu (Lithiomethyl)phosphanen nur schwer synthetisieren. Zudem ist eine Mehrfachsubstitution bei der Substitution von Dichlordimethylsilan mit (Lithiomethyl)aminen denkbar.

Die Synthese von (Aminomethyl)chlorsilanen nach *Baukov et al.*^[146] ist nur auf Lactame und Carbamate anwendbar, wobei Reaktionsprodukte dieser Synthese oft nicht eindeutig charakterisiert sind. Die Darstellungsmethode nach *Grobe und Heyer*^[128] aus **38** und Phosphortrichlorid ist aufgrund der starken Acidität dieses Reagenzes nur mit wenigen funktionellen Gruppen und Aminen vereinbar (Schema 2.13). Zu Beachten ist auch, dass zur Darstellung von mit **38** vergleichbaren Ausgangssubstanzen eine große Menge des Amins verbraucht wird, was die Übertragbarkeit dieser Synthese auf kostbare Amine einschränkt. Zudem sind (Aminomethyl)chlorsilane durch Kombination einer Amin- und Si-Cl-Funktion extrem empfindliche Reagenzien.



Schema 2.13 Synthese von (Aminomethyl)chlorosilanen nach *Baukov et al.*^[146] (links) und nach *Grobe und Heyer*^[128] (rechts).

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von (Aminomethyl)silazanen aus (Chlormethyl)alkoxysilanen ist in Schema 2.14 dargestellt. Zunächst erfolgt eine Aminierung der (Chlormethyl)-Funktion zu Verbindung **T**, welche anschließend mit Lithiumamid zu Verbindung **U** umgesetzt werden kann.



Schema 2.14 Synthese von (Aminomethyl)silazanen aus (Aminomethyl)alkoxysilanen.

Dieser Syntheseweg ist jedoch auf einfache nukleophile Amine beschränkt, da sonst keine Aminierung der (Chlormethyl)-Funktion stattfindet. Zudem ist die Substitution einer Alkoxygruppe mit Lithiumamiden nicht experimentell erprobt.

3 Zielsetzung

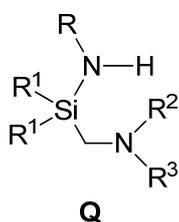


Abb. 3.1 Allgemeines Schema eines (Aminomethyl)silazans (R, R¹, R², R³ = Organyl; R ≠ R², R³).

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von (Aminomethyl)silazanen des Typs **Q** (Abb. 3.1) und deren Umsetzung mit Metallalkylen. Die Untersuchung dieser Deprotonierungsreaktionen stand im Mittelpunkt dieser Arbeit, wobei der Einfluss von sterischen Effekten, zusätzlich verfügbaren Koordinationsstellen sowie die Art des Metallalkyls auf die Reaktivität und Produktbildung betrachtet werden sollte. Hierbei sollten vor allem die strukturelle Analyse der dargestellten Metallsilylamide sowie quantenchemische Berechnungen zur Kinetik und Thermodynamik dieser Deprotonierungsreaktionen einen Einblick in deren Struktur-Reaktivitätsbeziehung geben.

A Darstellung von (Aminomethyl)silazanen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Syntheseroute zur Darstellung von (Aminomethyl)silazanen sollte besonders auf die Möglichkeit zur gezielten Variation der organischen Reste R und R² bzw. R³ ausgelegt sein. Zudem ist eine (Aminomethyl)-Funktion für eine Steigerung der Reaktivität zur nachfolgenden Deprotonierung eines Silazans unerlässlich.^[23]

Zur Darstellung dieser Liganden sollte unter anderem eine bereits im eigenen Arbeitskreis von *Bors C. Abele* erprobte Synthesestrategie, die Einführung einer durch Lithiumamide substituierbaren Dihydrofuranylgruppe, angewendet werden.^[147] Hierbei erschien vor Allem die Übertragbarkeit dieses Syntheseweges auf wenig nukleophile Amine und Amine mit zusätzlichen funktionellen Gruppen von besonderem Interesse.

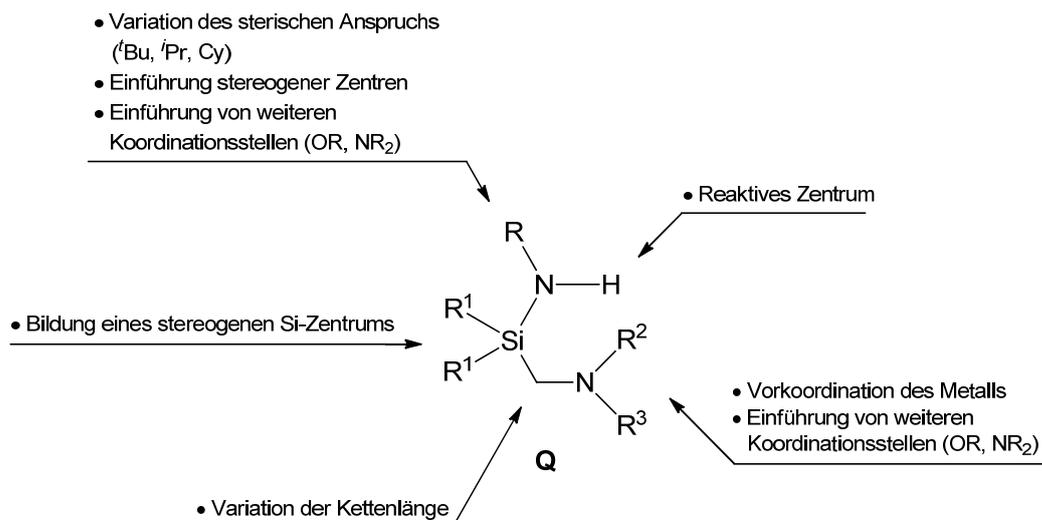


Abb. 3.2 Im Rahmen dieser Arbeit darzustellende neuartige (Aminomethyl)silazane zur Untersuchung spezifischer Deprotonierungsreaktionen.

Im Besonderen sollten sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Organylgruppen in dieses Ligandensystem eingeführt werden. Zudem sollte die Möglichkeit gegeben sein, weitere Koordinationsstellen in diesem Ligandensystem zur Verfügung zu stellen (Abb. 3.2). Die Einführung von Chiralitätszentren, z. B. am Organylrest R, sollte erreicht werden, um die Möglichkeit enantioselektiver Folgereaktionen zu untersuchen. Weitere synthetische Variationen, z. B. die Kettenverlängerung der (Aminoalkyl)-Gruppe oder die Darstellung siliciumchiraler Verbindungen sollten ebenfalls erprobt werden.

B Betrachtung kinetischer und thermodynamischer Aspekte bei Deprotonierungen von (Aminomethyl)silazanen mittels quantenchemischer Berechnungen

Neben vergleichenden, experimentellen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von (Aminomethyl)silazanen mit Metallalkylen sollten auch quantenchemische Berechnungen zur Illustration der ablaufenden Reaktionen durchgeführt werden. Hierbei erschien die Quantifizierung der Reaktivität der eingesetzten Metallorganyle für die Deprotonierung des vorliegenden Systems von besonderem Interesse. Dies sollte durch Berechnung von Reaktionsbarrieren der Deprotonierung unterschiedlicher Silazane erreicht werden.

Zudem sollten vor allem sterische Einflüsse auf die Produktstruktur durch Berechnung einer Vielzahl möglicher Strukturen abgeschätzt werden.

C Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen mit Metallorganyle

Die Umsetzung der dargestellten (Aminomethyl)silazane mit Lithiumalkylen, Dibutylmagnesium, Diethylzink und Trimethylaluminium unter Darstellung der entsprechenden Metallsilylamide sollten Einblicke in den Verlauf dieser Deprotonierungsreaktionen geben.

Ein durch Metallalkyle unterschiedlicher Wertigkeit und variierender Reaktivität hervorgerufener Effekt auf die Produktbildung sollte hierbei durch die Strukturbestimmung der dargestellten Metallsilylamide ermittelt werden. Speziell bei den zweiwertigen Metallalkylen, Dibutylmagnesium und Diethylzink, erschien die selektive Substitution einer oder beider Alkylfunktionen durch Variation der Reaktionsbedingungen oder des Ligandensystems erstrebenswert.

Von besonderem Interesse schien auch die Isolation von Intermediaten vor Ablauf der Deprotonierungsreaktion, wie beispielsweise in Abb. 3.3 gezeigt. Dies könnte zu einem besseren Verständnis der beobachteten Reaktivitäten führen.

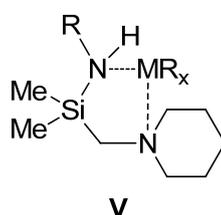


Abb. 3.3 Intermediat vor Ablauf der Deprotonierungsreaktion.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Synthese von Silazanen zur Deprotonierung mit Metallalkylen

Die Synthese von in Abb. 4.1 allgemein skizzierten Silazanen mit einer zusätzlichen Koordinationsstelle durch einen (Aminomethyl)-Henkel wurde von *Bors C. Abele* im Arbeitskreis *Strohmann* entwickelt, wobei speziell der Aufbau von unterschiedlich substituierten Aminfunktionen ($R \neq R'$) zu beachten ist.^[147] Der im Folgenden vorgestellte

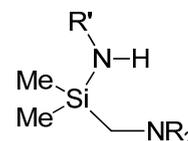
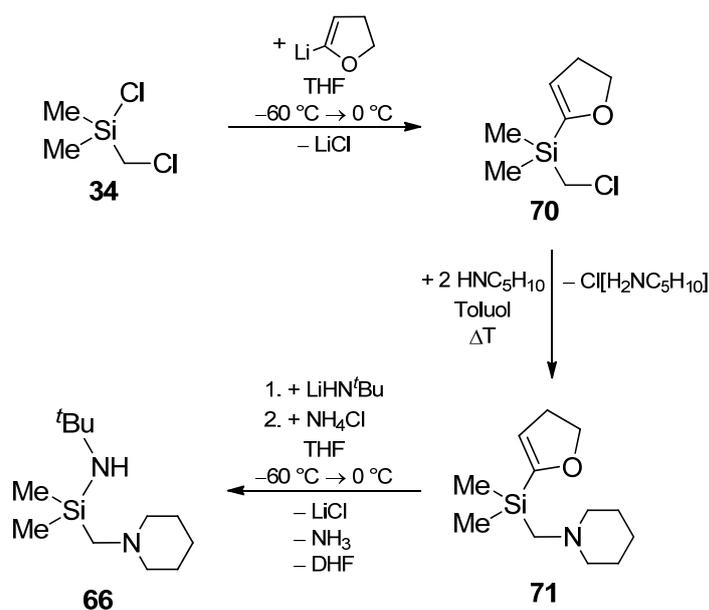


Abb. 4.1 Allgemeine Struktur der dargestellten Silazane

Syntheseweg eröffnet einen neuen Zugang zu unterschiedlich substituierten Silazanen. Durch diese Methode ist es nun möglich, gezielt sterisch anspruchsvolle Gruppen einzuführen, um die Oligomerisierung bzw. Produktbildung von Metallsilylamiden zu steuern. Zudem kann durch Vorkoordination von Metallorganyleen an entsprechende Donorfunktionen im (Aminomethyl)-Henkel die Reaktivität sowohl des Silazans als auch des durch Deprotonierung der N-H-Funktion gebildeten Metallsilylamids beeinflusst werden.

Grundlage für diese Synthese ist die durch *Chan et al.* vorgestellte Dihydrofuran-yl-Schutzgruppe, welche mit Lithiumorganyleen oder Lithiumaluminiumhydrid wieder abgespalten werden kann.^[148]



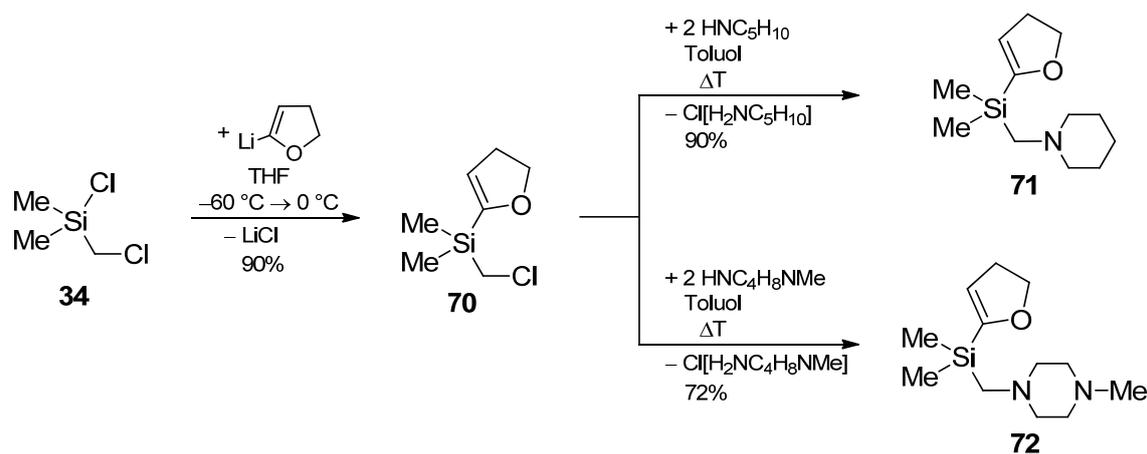
Schema 4.1 Silazansynthese am Beispiel von Verbindung **66**.

Aufbauend auf diesen Arbeiten ist in Schema 4.1 die Komplettsynthese der in dieser Arbeit untersuchten Silazane am Beispiel von Verbindung **66** dargestellt.

Eine genauere Diskussion der einzelnen Synthesestufen und dargestellten Verbindungen erfolgt in den folgenden Kapiteln, wobei die Verbindungen **72** und **89** bereits in der Diplomarbeit von *Bors C. Abele* vorgestellt wurden.

4.1.1 Darstellung von 2-(4,5-Dihydrofuranyl)(aminomethyl)alkylsilanen

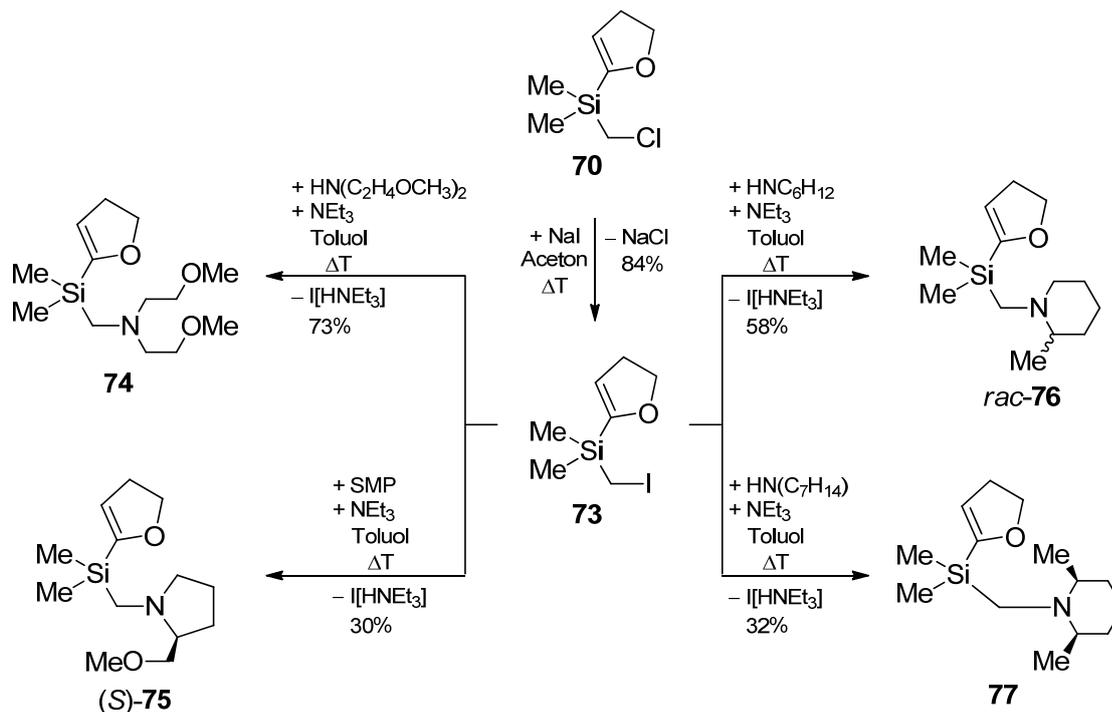
Der erste Reaktionsschritt ist eine vereinfachte Variante der von *Chan et al.* vorgestellten Synthese von (2,3-Dihydrofuryl)(chlormethyl)dimethylsilan (**70**). Dieses wird durch Umsetzung von $n\text{BuLi}$ mit 2,3-Dihydrofuran in THF und anschließender Zugabe von (Chlormethyl)dimethylchlorsilan (**34**) bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Hierbei ist ein Überschuss an $n\text{BuLi}$ zu vermeiden, da sonst ein butylsubstituiertes Silan entsteht. Anschließend folgt eine Aminierung der Chlormethyl-Einheit in Toluol, wobei ein zweites Äquivalent desamins als Säurefänger zugesetzt wird. Auf diese Weise lassen sich die Verbindungen **71** und **72** in guter Ausbeute darstellen (Schema 4.2).



Schema 4.2 Synthese der [2-(4,5-Dihydrofuranyl)]dimethyl(aminomethyl)silane **71** und **72** aus [2-(4,5-Dihydrofuranyl)]dimethyl(chlormethyl)silan (**70**).

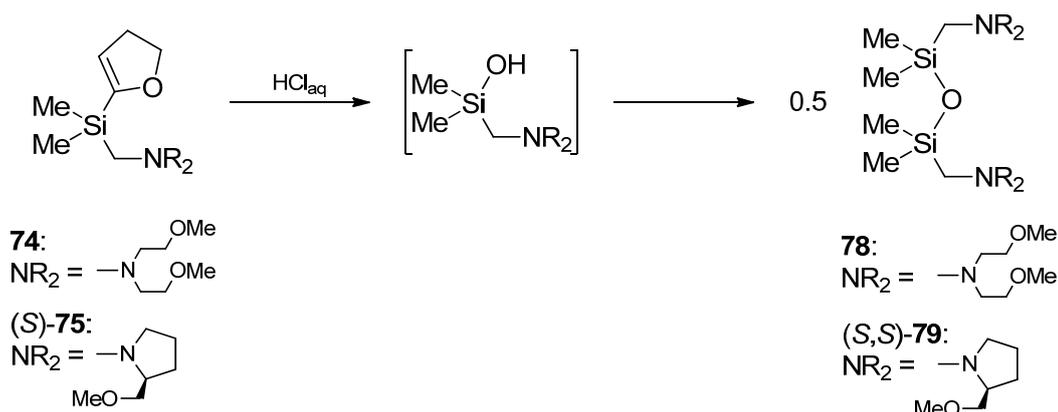
Um diese Aminierung mit sterisch anspruchsvollen Aminen oder Aminen mit zusätzlichen Donorfunktionen durchführen zu können, muss in Verbindung **70** zunächst Chlor durch die bessere Abgangsgruppe Iod ersetzt werden (Finkelsteinreaktion^[149]). Ausgehend von

Verbindung **73** verlaufen diese Aminierungen dennoch nur mit deutlich geringeren Ausbeuten (siehe Schema 4.3), da meist keine vollständige Umsetzung erzielt werden kann und erhöhte Reaktionszeiten zur langsamen Zersetzung des Amins führen. Zudem ist die Trennung von Edukt und Produkt nur durch mehrfache destillative Aufarbeitung möglich, wobei stets auch Mischphasen aus Edukt und Produkt erhalten werden.



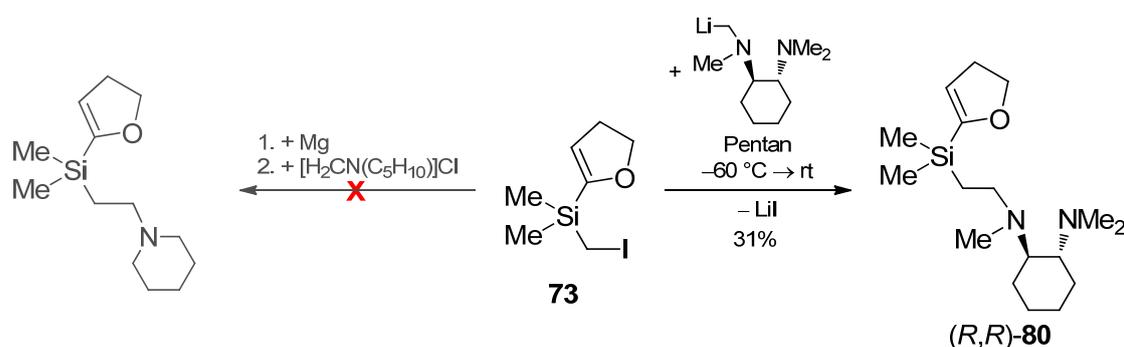
Schema 4.3 Synthese von [2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)]dimethyl(aminomethyl)silanen mit zusätzlichen Koordinationsstellen (**74**, **75**) oder sterisch anspruchsvollen (Aminomethyl)-Henkeln (**76** und **77**) aus [2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)]dimethyl(iodmethyl)silan (**73**).

Hierbei ist noch anzumerken, dass zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung kein Ethertrennungsgang^[150] angewendet werden kann, da die Dihydrofuran-yl-Schutzgruppe bei Zugabe von 1 M HCl_{aq} -Lösung abgespalten wird. Es entsteht aus den Verbindungen **74** und **(S)-75** das entsprechende Siloxan **78** bzw. **(S,S)-79** (siehe Schema 4.4), und aus **71** ein nicht identifizierbares Produktgemisch.



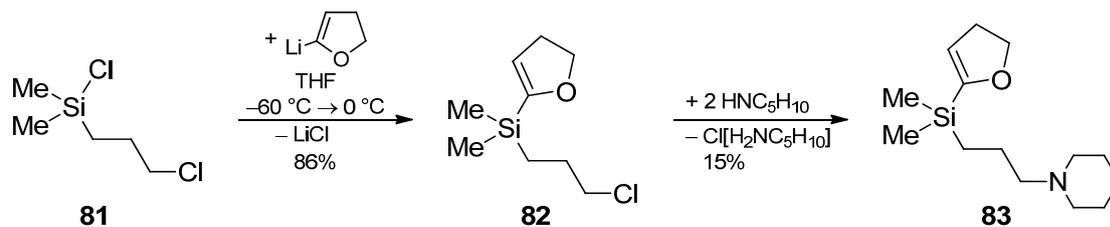
Schema 4.4 Abspaltung der Schutzgruppe durch HCl_{aq} und Bildung der Siloxane **78** und (S,S)-**79**.

Um eine höhere Flexibilität des Silazans zu erreichen, wurde die Kettenlänge des (Aminoalkyl)-Henkels verlängert. Hierzu wurde zunächst versucht, Verbindung **73** mit Magnesium zu dem entsprechenden Grignardreagenz umzusetzen und anschließend mit einem Iminiumsalz abzufangen. Diese Synthese lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt (Schema 4.5). Die Substitution von **73** mit lithiiertem TMCDA [(*R,R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin] lieferte Verbindung (*R,R*)-**80** mit einer Ausbeute von 31%, wobei mehrmals mittels Kugelrohrdestillation fraktionierend destilliert werden musste, um die entstandenen Nebenprodukte abzutrennen.



Schema 4.5 Synthese des Silans (*R,R*)-**80** mit einem (Aminoethyl)-Henkel.

Zudem wurde in (3-Chlorpropyl)dimethylchlorsilan (**81**) zunächst Chlor durch die Dihydrofuranyl-Schutzgruppe ersetzt und anschließend mit Piperidin umgesetzt, wobei 2-(4,5-Dihydrofuranyl)(3-piperidinopropyl)dimethylsilan (**83**) dargestellt werden konnte (Schema 4.6). Eine Aminierung des (Chlorpropyl)silans **81** erfolgte allerdings nur mit einer geringen Ausbeute von 15%.

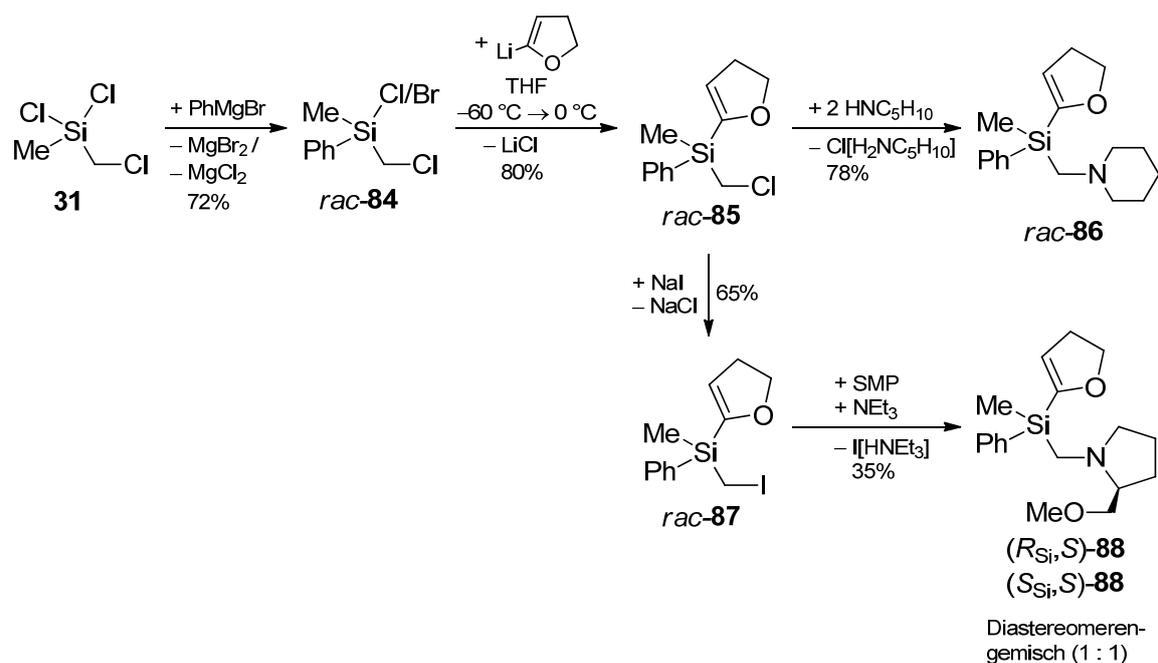


Schema 4.6 Synthese des Silans **83** mit einem (Piperidinopropyl)-Henkel.

Eine weitere Umsetzung dieser Amine zu verschiedenen substituierten Silazanen wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

4.1.2 Darstellung von 2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)(aminomethyl)silanen mit asymmetrischem Si-Zentrum

Die Synthese einer enantiomerenreinen Verbindung mit einem asymmetrischen Siliciumzentrum zur Darstellung von Metallsilylamiden und zur Untersuchung der Stereochemie von Si-C-Substitutionen erwies sich auf dem im Folgenden dargestellten Syntheseweg als äußerst schwierig. Zunächst wurde Dichloro(chlormethyl)methylsilan (**31**) mit einem Äquivalent Phenylmagnesiumbromid zur racemischen Verbindung *rac*-**84** umgesetzt und anschließend die Dihydrofuran-2-yl-Schutzgruppe eingeführt. Daraufhin erfolgte die Aminierung mit Piperidin zum Racemat **86** (siehe Schema 4.7). Weder eine Racematspaltung durch fraktionierende Kristallisation bei Umsetzung mit einer Auswahl an optisch aktiven Säuren [(*1S*)-(+)-Campher-10-sulfonsäure, (*S*)-(+)-Mandelsäure, (*2R,3R*)-(+)-Weinsäure, (*2R,3R*)-(-)-Di-*O*-benzoyl-weinsäure, (*2S,3S*)-(+)-Di-*O*-*p*-toluoyl-*D*-weinsäure, L-(-)-Äpfelsäure] noch die Trennung der Enantiomere durch eine chirale HPLC (IPA/Hexan) konnte erfolgreich durchgeführt werden.



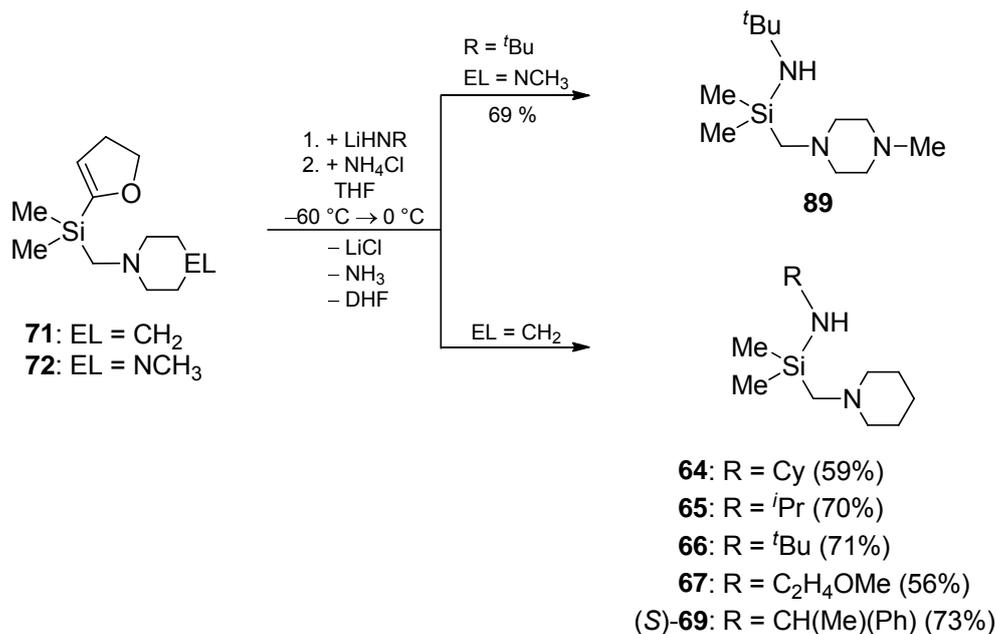
Schema 4.7 Synthese der racemischen 2-(4,5-Dihydrofuranyl)phenyl(aminomethyl)methylsilane *rac*-86 und *rac*-88 mit einem Stereozentrum am Siliciumatom.

Um eine Trennung zu vereinfachen, wurde (*S*)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin eingeführt [Verbindungen (*R*_{Si},*S*)-88 und (*S*_{Si},*S*)-88], aber auch dieses Diastereomergemisch ließ sich weder mittels fraktionierender Kristallisation noch durch chirale oder achirale HPLC (IPA/Hexan) trennen.

4.1.3 Synthese von (Aminomethyl)alkylsilazanen

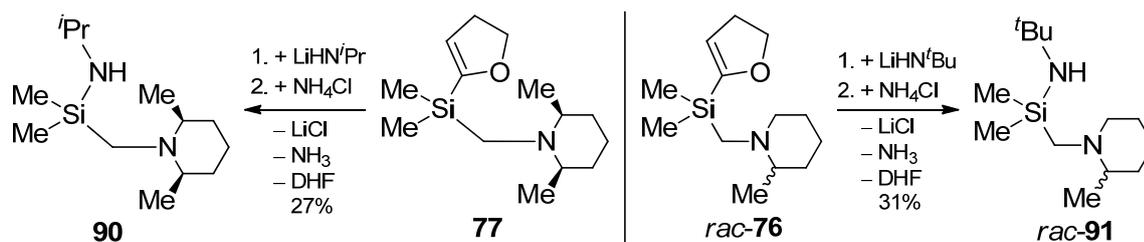
4.1.3.1 Darstellung ausgehend von 2-(4,5-Dihydrofuranyl)(aminomethyl)alkylsilanen

Die Substitution der Dihydrofuranyl-Schutzgruppe durch primäre Lithiumamide bei 0 °C in THF und anschließende Protonierung mit Ammoniumchlorid liefert die gewünschten Silazane (Schema 4.8) in Ausbeuten bis zu 73%. Hierbei wurden vor allem die Alkylgruppen am Silazanstickstoff variiert, um Verbindungen mit unterschiedlichem sterischen Anspruch (64-66), zusätzlichen Koordinationsstellen (67, 89) und einem Chiralitätszentrum in Nähe zur Si-NH-Funktion (69), dem reaktiven Zentrum, zu erhalten.



Schema 4.8 Synthese der Silazane **64-67**, **(S)-69** und **89** aus den 2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)dimethyl(aminomethyl)silanen **71** und **72**.

Bei erhöhtem sterischen Anspruch des Aminomethyl-Henkels verläuft diese Substitution nur unvollständig oder gar nicht. Ein Lösemittelwechsel von THF auf Diethylether und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 22 °C lieferte neben Edukt und dem Folgeprodukt aus Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (Siloxan) die Silazane **90** und *rac*-**91** in mäßigen Ausbeuten (siehe Schema 4.9).



Schema 4.9 Synthese der Silazane **90** und *rac*-**91** aus den sterisch anspruchsvollen 2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)dimethyl(aminomethyl)silanen **77** und *rac*-**76**.

Um einen genaueren Einblick in die thermodynamischen Verhältnisse der Substitution von 4,5-Dihydrofuran-2-yl durch ein primäres Lithiumamid zu erhalten, wurden die entsprechenden Anionen von Edukt und Produkt mittels der DFT-Methode B3LYP/6-31+G(d) berechnet.

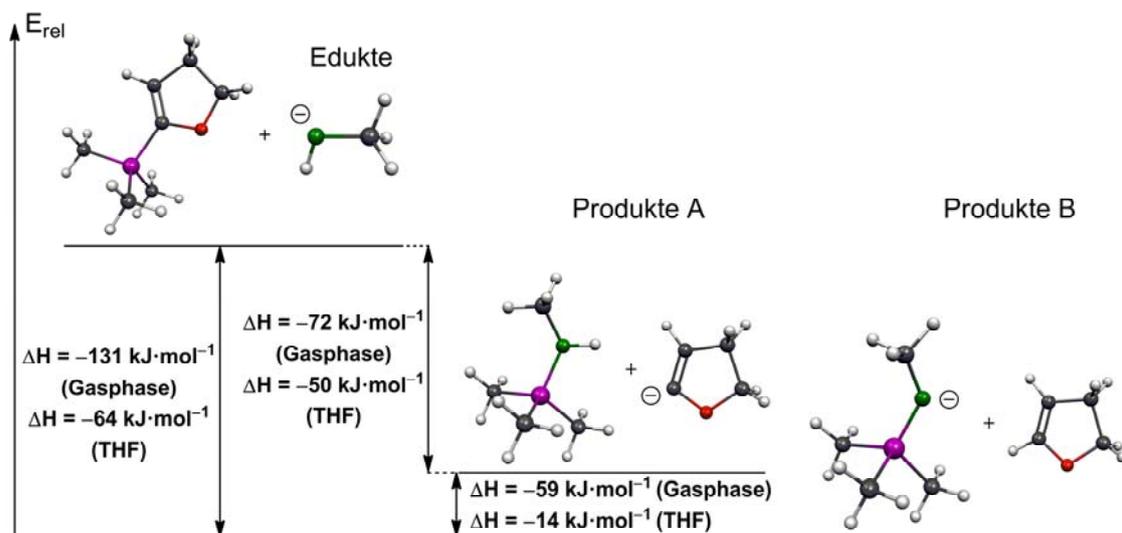
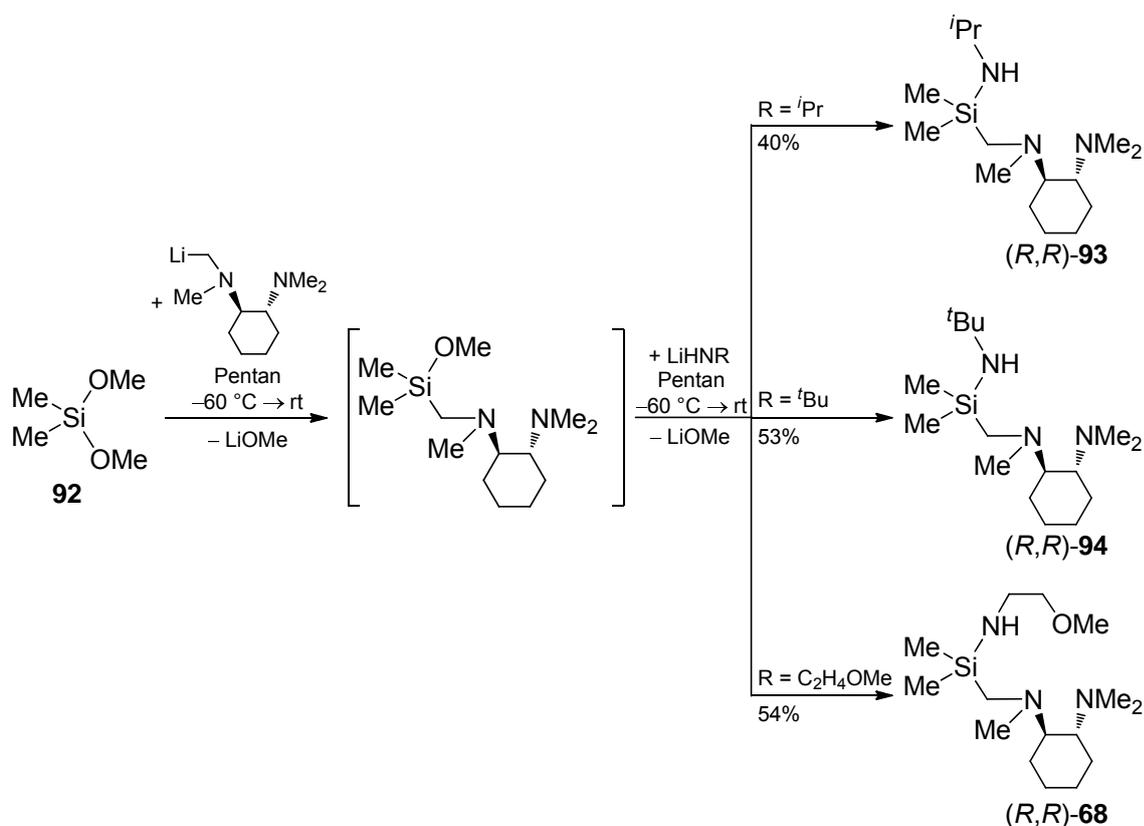


Abb. 4.2 Berechnete Reaktionsenthalpien der Substitution von 4,5-Dihydrofuran mit Methylamid unter Bildung eines Silylamids oder Carbanions [B3LYP/6-31+G(d)].

Aus Abb. 4.2 ist ersichtlich, dass die Substitution exotherm verläuft und die Bildung der Kombination von Silylamid und 4,5-Dihydrofuran (Produkte B) um $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase bzw. $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in THF (PCM-Kalkulation) günstiger ist als die Bildung des Silazans und 4,5-Dihydrofurananions (Produkte A). Da hier „freie Anionen“ betrachtet werden beschreibt die Berechnung der Reaktionsenthalpien mittels Solvensmodell die energetischen Verhältnisse dieser Anionen besser. Da jedoch zusätzliche Effekte, wie beispielsweise Entropieänderungen des Lösemittels nicht berücksichtigt werden, müssen die absoluten Werte kritisch betrachtet werden. Aufgrund des stabilisierenden α -Effekts von Silicium und der größeren Elektronegativität von Stickstoff wäre eine deutlichere Präferenz des Silylamidanions im Vergleich zum Carbanion zu erwarten gewesen. Dennoch zeigen die berechneten Reaktionsenthalpien, dass tendentiell die Bildung des erwarteten Produktes - ein Silylamid anstelle eines Carbanions - bevorzugt wird. Folglich ist zur Isolation eines Silazans die Zugabe eines Protonierungsreagenzes (hier: NH_4Cl) nötig.

4.1.3.2 Direktsynthese von Silazanen aus Dimethyldimethoxysilan

Arbeiten von *Tacke et al.*, selektiv Methoxygruppen durch Grignardreagenzien oder Lithiumalkyle zu ersetzen, konnten auch für die Silazansynthese erfolgreich angewendet werden.^[151,152] Ausgehend von Dimethyldimethoxysilan wurden die in Schema 4.10 dargestellten chiralen Silazane (*R,R*)-**93**, (*R,R*)-**94** und (*R,R*)-**68** in einer Eintopfsynthese direkt dargestellt. Hierbei erfolgt zunächst die selektive Substitution einer Methoxyfunktion von Dimethyldimethoxysilan durch lithiiertes TMCDA. Die verbleibende Methoxygruppe wird anschließend mit lithiiertem primärem Amin substituiert. Die Entfernung von Lithiummethanolat aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Filtration über Celite, wobei das Produkt in der löslichen Phase verbleibt und keine Hydrolyse des Silazans beobachtet wurde. Um diese Synthesevariante auch auf andere tertiäre Amine als (Aminomethyl)-Henkel anzuwenden zu können (1. Stufe der Eintopfsynthese) muss jedoch deren Lithiierung in α -Position zum Stickstoffatom möglich sein.



Schema 4.10 Direktsynthese der Silazane (*R,R*)-**93**, (*R,R*)-**94** und (*R,R*)-**68** aus Dimethoxydimethylsilan.

4.1.4 NaI-Koordinationspolymere

Die als Finkelsteinreaktion bekannte Substitution von Chloriden durch Reaktion mit Natriumiodid in Aceton ist schon seit 1910 bekannt. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch die geringere Löslichkeit von Natriumchlorid in Aceton, welches dadurch aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, auf die Produktseite verschoben. In der Praxis gilt Iodid als starkes Nukleophil und als gute Abgangsgruppe in Substitutionsreaktionen. Im Folgenden werden strukturelle Aspekte dieser Reaktion geklärt, welche diese Beobachtungen unterstützen.

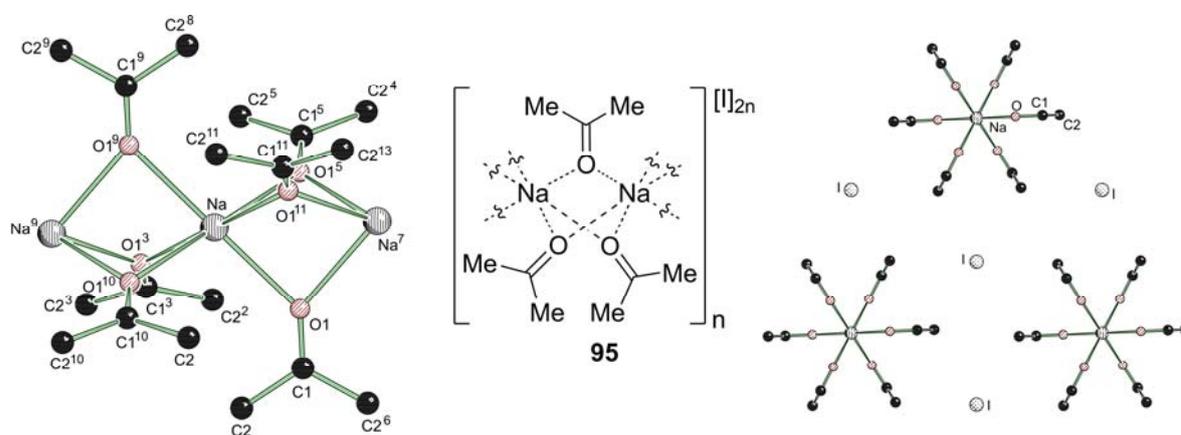


Abb. 4.3 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des NaI-Aceton-Koordinationspolymers **95** (links) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (Mitte), sowie Lage der Iodatome und Aufbau des Kristallgitters (rechts, Sicht entlang 001). Symmetrieoperationen: $x-y, x, -z$ (2); $x-y, x, z-1/2$ (3); $-y, x-y, -z+1/2$ (4); $-y, x-y, z$ (5); $x, y, -z+1/2$ (6); $-x, -y, z+1/2$ (7); $-x, -y, -z$ (8); $-x, -y, z-1/2$ (9); $y, -x+y, z-1/2$ (10); $-x+y, -x, z$ (11); $y, -x+y, -z$ (12); $-x+y, -x, -z+1/2$ (13). Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoff- und Iodatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **95**: Na-O1 2.392(1), O1-C1 1.218(3), C1-C2 1.481(2), Na-Na⁷ 3.279(1), O1-Na-O1⁹ 180.0, O1-Na-O1⁵ 78.17(4), O1-Na-O1³ 101.83(4), Na-O1-Na⁷ 86.56(5), O1-C1-C2 121.00(10), C2-C1-C2⁶ 118.0(2).

Bei der Umsetzung des (chlormethyl)substituierten Silazans **70** zum (iodmethyl)substituierten Silazan **73** müssen für eine vollständige Substitution von Chlor durch Iod in guter Ausbeute zwei Äquivalente NaI zugesetzt werden. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von NaCl in Aceton wird dieses zunächst durch Filtration entfernt. Durch das Waschen mit Pentan erfolgt eine Verdünnung der Natriumiodid enthaltenden Acetonlösung, wobei die zwischenzeitliche Fällung des kristallinen orange- oder gelbgefärbten Koordinationspolymers **95** zu beobachten ist. Abb.4.3 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **95**, Tabelle 4.1 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Verbindung **95** kristallisiert

im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/m$. Die Elementarzelle enthält $\text{NaI} \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, wobei mit Ausnahme von C2 alle Atome spezielle Lagen besetzen, wodurch die asymmetrische Einheit die Formeleinheit $\text{Na}_{1/6}\text{I}_{1/6}\text{O}_{1/2}\text{C}_{1/2}\text{C}_2$ enthält. Im linearen Koordinationspolymer **95** werden die Natriumkationen durch je drei verbrückende Acetonmoleküle verbunden [$\text{Na}-\text{O}1-\text{Na}^7$ 86.56(5)°], wobei deren Anordnung alternierend um 180° gedreht ist. Dadurch ergibt sich eine trigonal antiprismatische Anordnung um das sechsfach koordinierte Natriumzentrum mit einer Na-O1-Bindungslänge von 2.392(1) Å. Im Kristallgitter kann keine Wechselwirkung der Iodzentren mit dem Koordinationspolymer beobachtet werden, wodurch die gute Nukleophilie des „nackten“ Iodids zu erklären ist. Durch das schnelle Verdampfen der Acetonmoleküle zerfällt das Koordinationspolymer jedoch schon nach kurzer Zeit. Für die gute Löslichkeit des NaI in Aceton, welche ausschlaggebend für die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Produktseite ist, sind analoge Strukturen verantwortlich. Aufgrund der größeren Differenz der Ionenradien in NaI und daraus resultierende schwache Gitterenergie im Vergleich zu NaCl, kann das Lösemittel Iodid als „Ligand“ verdrängen.

Paul Piret et al. publizierten bereits 1963 die Kristallstruktur von $\text{NaI} \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, welche jedoch bei 10 °C gemessen wurde und von Verbindung **95** abweichende Gitterparameter aufweist. Diese Struktur konnte nur mit einem R -Wert von 9.7 in der Raumgruppe $P6_3$ gelöst werden.^[154a] Von *R. Alan Howie et al.* wurde eine verwandte Kristallstruktur mit ähnlichen Gitterkonstanten publiziert, in welcher ein zusätzliches Iodatomb zur Ausbildung von [I-I]-Ketten führt. Hierbei ist der kationische Teil der Struktur analog zu Verbindung **95**.^[154b]

Tabelle 4.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Koordinationspolymere **95** und **96**.

Strukturbezeichnung	95	96
Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{I}\text{NaO}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{Na}_2\text{O}_8$
Formelmasse	324.12 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	632.21 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Hexagonal	Triklin
Raumgruppe	$P6_3/m$	$P\bar{1}$
Zelldimension	$a = 11.2497(4)$ Å	$a = 6.0295(2)$ Å

	$b = 11.2497(4) \text{ \AA}$	$b = 13.2116(5) \text{ \AA}$
	$c = 6.5585(3) \text{ \AA}$	$c = 18.0698(6) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 91.139(3)^\circ$
	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 94.936(3)^\circ$
	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 99.316(3)^\circ$
Zellvolumen	$718.81(5) \text{ \AA}^3$	$1414.33(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte	$1.498 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.485 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	2.242 mm^{-1}	2.282 mm^{-1}
F(000)	320	624
Kristallgröße	$0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	3.62 bis 26.96°	2.26 bis 27.00°
Indexbereich	$-12 < h < 14$ $-14 < k < 14$ $-8 < l < 8$	$-7 < h < 7$ $-16 < k < 16$ $-23 < l < 23$
Anzahl gemessener Reflexe	5702	21785
Unabhängige Reflexe	571 [$R_{\text{int}} = 0.0226$]	6174 [$R_{\text{int}} = 0.0389$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	571 / 0 / 30	6174 / 0 / 283
Goodness-of-fit on F^2	1.117	0.966
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0166$ $wR2 = 0.0436$	$R1 = 0.0244$ $wR2 = 0.0429$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0186$ $wR2 = 0.0438$	$R1 = 0.0478$ $wR2 = 0.0443$
Restelektronendichte	0.590 und $-0.223 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.654 und $-0.407 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Aceton durch ähnliche Carbonylverbindungen, wie 4-Methylcyclohexanon Benzophenon oder Acetophenon, zu ersetzen gelangen nicht. Jedoch konnten durch Lösen von NaI in 4-Methylcyclohexanon und Abkühlen dieser Lösung auf -30°C in Gegenwart von Wasser farblose, nadelförmige Kristalle des Koordinationspolymers **96** dargestellt werden. Abb. 4.4 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **96**, Tabelle 4.1 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

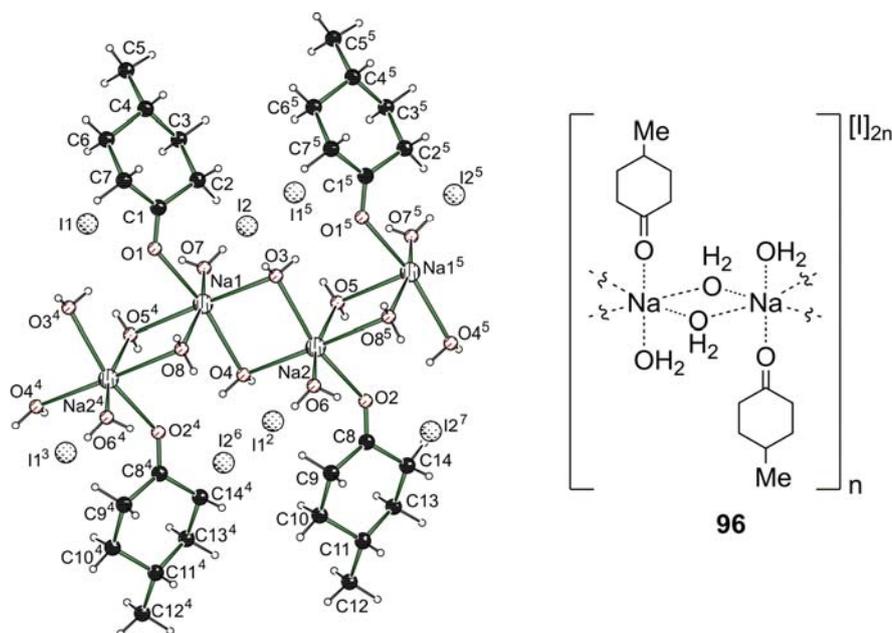


Abb. 4.4 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des NaI-Cyclohexanon-Koordinationspolymers **96** (links) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Symmetrieoperationen: $-x+1, -y+2, -z$ (2); $-x, -y+2, -z$ (3); $x-1, y, z$ (4); $x+1, y, z$ (5); $-x+1, -y+1, -z$ (6); $-x+2, -y+1, -z$ (7). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **96**: C1–O1 1.223(4), C8–O2 1.204(4), Na1–O1 2.373(3), Na1–O4 2.387(3), Na1–O8 2.405(4), Na1–O7 2.421(4), Na1–O3 2.465(4), Na1–O5⁴ 2.468(3), Na1–Na2 3.5936(13), Na2–O2 2.362(3), Na2–O3 2.387(3), Na2–O5 2.397(4), Na2–O6 2.412(3), Na2–O4 2.431(3), Na2–O8⁵ 2.473(3), O1–C1–C7 122.9(4), O1–C1–C2 121.9(4), C7–C1–C2 115.2(3), O2–C8–C9 123.7(4), O2–C8–C14 120.9(4), C9–C8–C14 115.2(3), O1–Na1–O4 160.29(13), O1–Na1–O8 81.14(11), O4–Na1–O8 79.15(12), O1–Na1–O7 97.44(12), O4–Na1–O7 101.39(12), O8–Na1–O7 163.64(13), O1–Na1–O3 95.03(11), O4–Na1–O3 86.50(12), O8–Na1–O3 93.57(12), O7–Na1–O3 102.79(14), O4–Na1–O5⁴ 92.04(11), O8–Na1–O5⁴ 84.91(11), O7–Na1–O5⁴ 78.73(12), O3–Na1–O5⁴ 178.07(13), C1–O1–Na1 132.8(3), C8–O2–Na2 135.0(3), Na2–O3–Na1 92.70(11), Na1–O4–Na2 93.55(10), Na2–O5–Na1⁵ 95.23(12), Na1–O8–Na2⁴ 94.89(12).

Verbindung **96** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In diesem eindimensionalen Koordinationspolymer sind die Natriumatome jeweils durch zwei verbrückende Wassermoleküle mit Na–O-Bindungslängen von 2.387(3)-2.473(3) Å verknüpft. Durch die zusätzliche Koordination eines weiteren Wassermoleküls und 4-Methylcyclohexanon entsteht eine verzerrt trigonal antiprismatische Anordnung um die Natriumatome.

Im Gegensatz zu Verbindung **95** sind in diesem Koordinationspolymer starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Iodid und den zusätzlich an das Natriumion gebundenen Wassermolekülen zu beobachten (Tabelle 4.2). Die verbrückenden Wassermoleküle bilden nur schwache Wasserstoffbrücken zum Iodid aus.

Tabelle 4.2 Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **95**.

O–H...I	O–H [Å]	H...I [Å]	O...I [Å]	O–H...I [°]
O6–H61...I2 ⁶	0.803(45)	2.641(46)	3.438(3)	172(4)
O7–H71...I1 ⁵	0.763(34)	2.659(34)	3.418(3)	173(3)
O3–H32...I2	0.658(50)	2.903(50)	3.525(3)	158(5)
O7–H72...I1	0.685(60)	2.916(59)	3.592(4)	169(6)
O6–H62...I2 ⁷	0.743(42)	2.871(42)	3.611(3)	173(4)
O5–H52...I1 ⁵	0.761(39)	2.873(37)	3.610(3)	164(4)
O8–H82...I2 ⁶	0.806(38)	2.886(36)	3.673(3)	166(3)
O4–H42...I1 ²	0.739(29)	2.808(29)	3.535(3)	168(3)

4.2 Vergleichende quantenchemische Untersuchungen zur Kinetik der Darstellung von Metallsilylamiden

In der Synthesechemie hat sich gezeigt, dass Metallorganyle zum Teil sehr gute Basen sind, aber oft auch wenige oder gar keine Deprotonierungseigenschaften aufweisen. So wird *n*-Butyllithium häufig zur Deprotonierung eingesetzt, während Trimethylaluminium hier deutlich weniger geeignet ist. Solche kinetischen Effekte und die dadurch beobachteten Reaktivitäten der verwendeten Metallorganyle (*n*-Butyllithium, Dibutylmagnesium, Diethylzink und Trimethylaluminium) sollten zunächst auch durch Berechnungen des entsprechenden Reaktionsverlaufes für die in dieser Arbeit studierten Silazane abgeschätzt werden.

Hierzu wurden die Reaktionsbarrieren der Deprotonierung von Verbindung **66** in Abhängigkeit vom verwendeten Metallalkylreagenz mittels DFT-Methoden [B3LYP/6-31+G(d)] berechnet. Für die Berechnung wurden die organischen Reste der Metallalkyle angeglichen, um besser vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Es wurde ein Ethylrest gewählt, da der *n*-Butylrest zu viele Konformere und damit verbundene Fehlerquellen ermöglicht. Um mögliche sterische Effekte nicht zu vernachlässigen, wurde der organische Rest nicht auf Methyl vereinfacht. Zudem wurde die Reaktionsbarriere immer ausgehend vom Addukt aus Metallorganyl und Ligand berechnet, wobei beide Stickstoffatome an das Metallzentrum koordinieren.

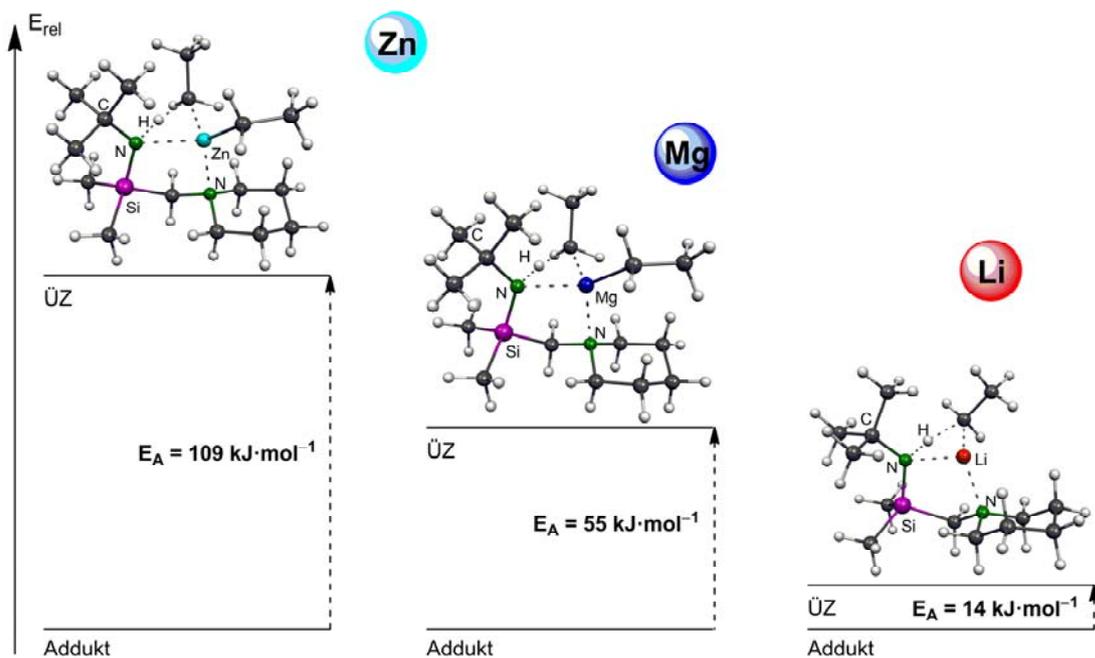


Abb. 4.5 Berechnete Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung von Verbindung **66** mit Diethylzink, Diethylmagnesium und Ethyllithium [B3LYP/6-31+G(d)] (ÜZ = Übergangszustand).

Aus Abb. 4.5 ist ein deutlicher Reaktivitätszuwachs beim Übergang von Zink- über Magnesium- zu Lithiumalkylen erkennbar. So ist die Reaktionsbarriere von $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Deprotonierung mit Ethyllithium, wie für polare Lithiumalkylreagenzien erwartet, sehr gering. Wird Diethylmagnesium als Deprotonierungsreagenz eingesetzt, so erhöht sich die Aktivierungsenergie auf $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt in einem Bereich in dem durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen der Reaktionsverlauf beeinflusst werden kann, um beispielsweise selektiv ein- oder zwei Butylgruppen abzuspalten. Eine für Metallorganyle, welche zur Deprotonierung eingesetzt werden sollen, vergleichsweise hohe Reaktionsbarriere von $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurde für Diethylzink berechnet. Dieser Anstieg der Aktivierungsenergie beim Übergang von sehr polaren Metallorganylen zu weniger polaren Metallorganylen korreliert mit der erwarteten Verminderung der Reaktivität als Deprotonierungsreagenz. Durch die abnehmende Elektronegativität der Metalle von Lithium über Magnesium zu Zink wird die M-C-Bindung homogener und folglich die heterogene Bindungsspaltung, welche bei der Deprotonierung eintritt, erschwert. Die Auswirkungen dieser Reaktivitätsbeziehung auf Produktbildung und -struktur werden in den folgenden Kapiteln am Beispiel von Lithium-, Magnesium- und Zinksilylamiden näher diskutiert.

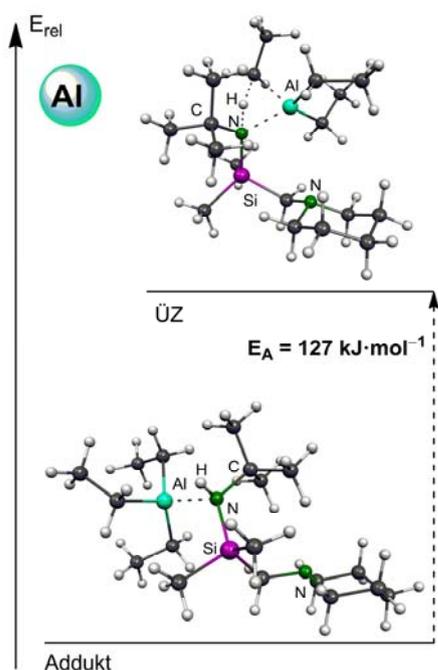


Abb. 4.6 Berechnete Reaktionsbarriere für die Deprotonierung von Verbindung **66** mit Triethylaluminium [B3LYP/6-31+G(d)] (ÜZ = Übergangszustand).

Ein direkter Vergleich zur Reaktionsbarriere der Deprotonierung mit Triethylaluminium ist nicht möglich, da aus sterischen Gründen keine stabile Adduktstruktur berechnet werden konnte, in welcher beide Stickstoffatome des Liganden an das Aluminiumatom koordinieren. Bei weniger sterisch überfrachteten Strukturen zeigen Berechnungen eine Verminderung der Reaktionsbarriere um ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Vorkoordination an einen (Piperidinomethyl)-Henkel. Genauere Werte sind in den entsprechenden Kapiteln (Seiten 72 und 94) zu finden. Zur Berechnung der Reaktionsbarriere für die Deprotonierung mit Triethylaluminium wurde sowohl dessen Addukt an das Silazanstickstoffatom als auch das Piperidinstickstoffatom berechnet. Obwohl die Koordination an den Piperidinstickstoff um $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt ist, konnte aus diesem Addukt kein Übergangszustand für die Deprotonierung des Silazans berechnet werden. Ausgehend von dem Addukt von Triethylaluminium an das Silazanstickstoffatom wurde eine Aktivierungsenergie von $127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Deprotonierung des Silazans **66** berechnet. Bei Berechnung desselben Reaktionsverlaufs mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylaluminium anstelle von Triethylaluminium erfolgte ebenfalls keine Vorkoordination an beide Stickstoffatome zugleich. Die Differenz der beiden möglichen Addukte - Koordination von AlMe_3 an Silazanstickstoff oder Piperidinstickstoff - beträgt hierbei $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei ebenfalls die Koordination an den (Piperidinomethyl)-Henkel bevorzugt ist. Für die Deprotonierung mit Trimethylaluminium wird eine Aktivierungsenergie von $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt. In beiden Fällen sind sterische Effekte und die fehlende Koordination des (Piperidinomethyl)-Henkels für diese hohen Reaktionsbarrieren und folglich auch für eine schlechte Deprotonierungsfähigkeit bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen verantwortlich. Deswegen konnten nur wenige Aluminiumsilylamidverbindungen in dieser Arbeit dargestellt werden.

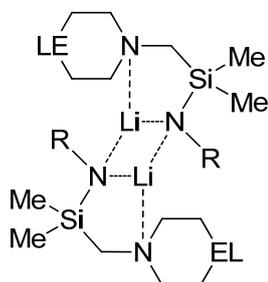
Ein direkter Vergleich zur Reaktionsbarriere der Deprotonierung mit Triethylaluminium ist nicht möglich, da aus sterischen Gründen keine stabile Adduktstruktur berechnet werden konnte, in welcher beide Stickstoffatome des Liganden an das Aluminiumatom koordinieren. Bei weniger sterisch überfrachteten Strukturen zeigen Berechnungen eine Verminderung der Reaktionsbarriere um ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Vorkoordination an einen (Piperidinomethyl)-Henkel. Genauere Werte sind in den entsprechenden Kapiteln (Seiten 72 und 94) zu finden. Zur Berechnung der Reaktionsbarriere für die Deprotonierung mit Triethylaluminium wurde sowohl dessen Addukt an das Silazanstickstoffatom als auch das

4.3 Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Lithiumsilylamiden

Neben Anwendungen als Vorstufe für im CVD-Verfahren dargestellte Funktionsmaterialien, wäre die heutige Synthesechemie ohne Lithiumamide als Reagenz zur Deprotonierung nicht mehr denkbar. Vor allem im Bereich der asymmetrischen organischen Synthese oder für Ligandentransferreaktionen sind Lithiumamide unersetzliche Reagenzien.^[155] Diese zentrale Stellung in der Synthesechemie führte aufgrund der geringen Nukleophilie und starken Basizität von Lithiumamiden im Vergleich zu den gängigen Lithiumalkylen zu zahlreichen Untersuchungen der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung von Lithiumamidreagenzien, wie zum Beispiel des häufig eingesetzten Lithiumdiisopropylamids (LDA).^[156] Hierbei wurden als Hauptfaktoren zur Steuerung der Reaktivität in Lösung unter anderem Lösemittelleffekte und Art des Aggregats bestimmt. Dabei ist analog zu Lithiumorganyle ein geringer reaktiver Aggregationsgrad durch sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme erreichbar. Auf diese Weise und durch Einfluss von Solvatationseffekten lässt sich der Aggregationsgrad vom Monomer bis zum Tetramer und auch höhere Aggregate variieren.^[39,157,158]

In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss von Sterik und Zähigkeit auf den Aggregatzustand und die Reaktivität von Lithiumsilylamiden, welche durch Deprotonierung von in dieser Arbeit untersuchten Silazanen hergestellt wurden, präsentiert.

4.3.1 Darstellung und Molekülstruktur von Lithiumsilylamid-Dimeren



- 97:** R = Cy und EL = CH₂
98: R = ⁱPr und EL = CH₂
99: R = ^tBu und EL = CH₂
100: R = ^tBu und EL = NCH₃

Abb. 4.7 Schematische Darstellung der Molekülstruktur der Lithiumsilylamide **97-100**.

Durch Umsetzung der Silazane **64-66** und **89** mit einem Äquivalent ⁿBuLi-Lösung werden die entsprechenden Lithiumsilylamide **97-99** und **100**^[147] in Form von farblosen Kristallen dargestellt. Abb. 4.7 zeigt eine schematische Darstellung der Molekülstruktur, in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **97-100** dargestellt, Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Verbindung **97** kristallisiert als Zwillings, wobei sich kein Zwillingsgesetz ermitteln ließ, weswegen die Geometrieparameter dieser Verbindung

in der folgenden Diskussion nicht einbezogen werden. Die Verbindungen **98** und **100** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen *C2/c* (**98**), wobei die asymmetrische Einheit aus einem Monomer besteht, und *P2₁/c* (**100**). Die Verbindungen **97** und **99** kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$.

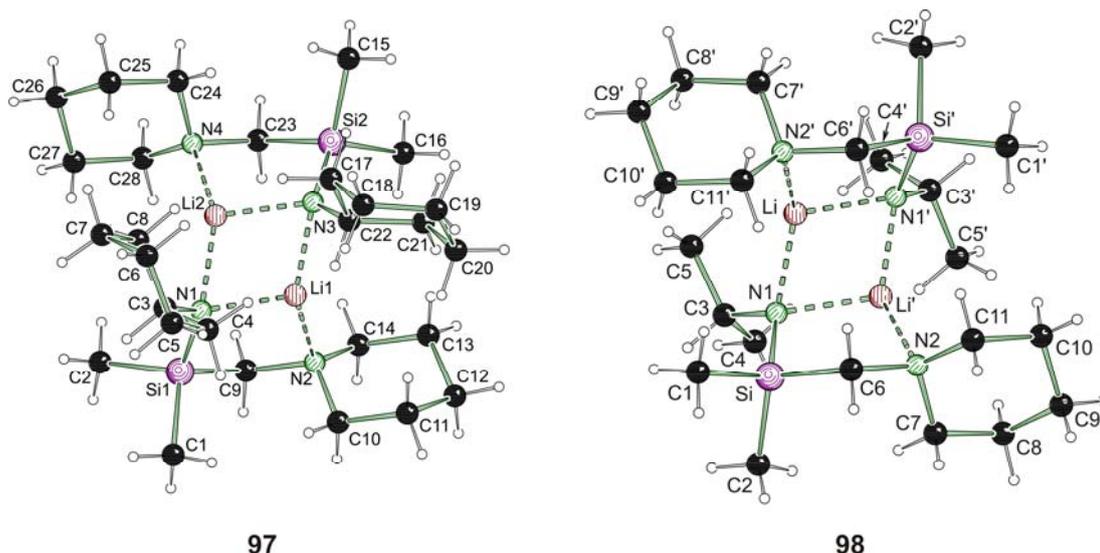


Abb. 4.8 Molekülstrukturen und Nummerierungsschema der Lithiumsilylamide **97** und **98** (Symmetrioperation: $-x+1, y, -z+3/2$) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **98**: C3-N1 1.481(2), Li-N1 2.021(4), Li-N1' 2.055(3), Li-N2' 2.117(3), N1-Si 1.698(2), N1-Li-N1' 107.61(15), N1-Li-N2' 130.43(17), N1'-Li-N2' 102.58(14), C3-N1-Si 114.86(12), C3-N1-Li 104.19(14), Si-N1-Li 129.98(12), C3-N1-Li' 131.64(15), Si-N1-Li' 101.74(11), Li-N1-Li' 70.72(15); Kristalldaten von **97**: a = 9.655(2) Å, b = 12.394(3) Å, c = 15.130(4) Å, α = 76.49(2)°, β = 74.28(2)°, γ = 69.53(2)°, V = 1613.3(6) Å³.

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass alle vier Verbindungen in dimerer Form vorliegen und die Dimerisierung in einer C_2 - (**98**) oder *pseudo*- C_2 -Symmetrie (**97**, **99** und **100**) erfolgt. Dadurch entsteht als zentrales Strukturelement ein raute-förmiger Li–N–Li–N-Vierring mit Innenwinkeln von $107.61(15)^\circ$ und $70.72(15)^\circ$ (**98**) sowie $108.71(18)^\circ$, $108.20(18)^\circ$, $71.21(15)^\circ$ und $71.70(16)^\circ$ (**99**), aus welchen ersichtlich ist, dass bei Verbindung **99** aufgrund der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppe die N–Li–N–Winkel aufgeweitet werden. Zudem ist durch die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen in **99** und **100** die Abknickung des Li–N–Li–N-Vierrings deutlich geringer [Schnittwinkel der Normalen: $3.9(3)^\circ$ und $0.7(5)^\circ$] im Vergleich zu den Lithiumsilylamiden **97** und **98** [$21.6(3)^\circ$ und $16.6(1)^\circ$]. Die Li–N-Bindungs-längen variieren leicht in einem Bereich von $2.009(4)$ – $2.055(3)$ Å, was mit ähnlichen literaturbekannten Lithiumamiden vergleichbar ist.^[159]

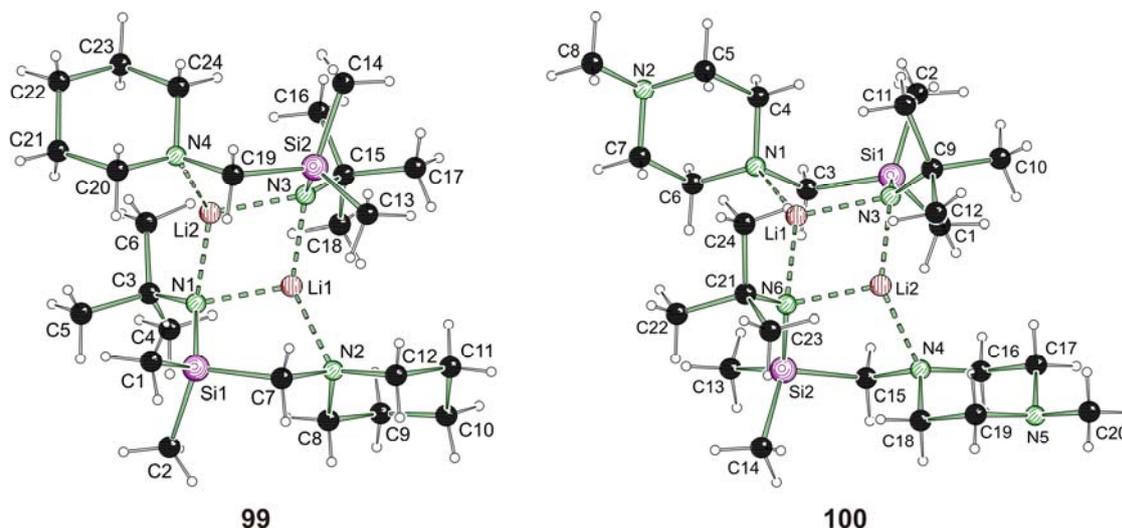


Abb. 4.9 Molekülstrukturen und Nummerierungsschema der Lithiumsilylazide **99** und **100** im Kristall (Schakaldarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **99**: Li1–N3 2.009(4), Li1–N1 2.037(4), Li1–N2 2.064(4), Li2–N1 2.028(4), Li2–N3 2.031(4), Li2–N4 2.076(4), N1–Si1 1.687(2), N3–Si2 1.687(2), C3–N1 1.479(3), C15–N3 1.475(3), N3–Li1–N1 108.71(18), N3–Li1–N2 134.6(2), N1–Li1–N2 105.20(17), N1–Li2–N3 108.20(18), N1–Li2–N4 136.0(2), N3–Li2–N4 104.63(17), C3–N1–Si1 123.39(15), C3–N1–Li2 100.12(17), Si1–N1–Li2 126.13(14), C3–N1–Li1 129.69(17), Si1–N1–Li1 97.86(13), Li2–N1–Li1 71.21(15), C15–N3–Si2 124.14(14), C15–N3–Li1 99.81(17), Si2–N3–Li1 125.35(14), C15–N3–Li2 128.47(17), Si2–N3–Li2 98.41(13), Li1–N3–Li2 71.70(16); **100**: C9–N3 1.476(5), C21–N6 1.474(5), N1–Li1 2.074(8), N3–Si1 1.687(3), N3–Li2 2.037(8), N3–Li1 2.039(8), N4–Li2 2.057(8), N6–Si2 1.692(3), N6–Li1 2.027(8), N6–Li2 2.036(7), C9–N3–Si1 123.9(3), C9–N3–Li2 101.7(3), Si1–N3–Li2 124.8(3), C9–N3–Li1 127.1(3), Si1–N3–Li1 98.7(2), Li2–N3–Li1 71.3(3), C21–N6–Si2 123.2(3), C21–N6–Li1 101.4(3), Si2–N6–Li1 125.3(3), C21–N6–Li2 128.2(3), Si2–N6–Li2 98.5(2), Li1–N6–Li2 71.5(3), N6–Li1–N3 108.7(4), N6–Li1–N1 134.3(4), N3–Li1–N1 103.7(3), N6–Li2–N4 104.7(3), N3–Li2–N4 132.7(4), N6–Li2–N3 108.5(4).

Alle Lithiumatome besitzen eine trigonal-pyramidale Anordnung mit Winkelsummen zwischen $340.62(17)^\circ$ und $348.83(20)^\circ$, wobei Verbindung **98** etwas stärker abgewinkelt ist. Nur in Verbindung **98** ist auch ein deutlicher Unterschied der Bindungslängen innerhalb des Ringes zwischen einer kürzeren Lithiumamidbindung und einer längeren koordinativen Bindung erkennbar [Li-N1 2.021(4) Å, Li-N1' 2.055(3) Å]. Sowohl Verbindung **98** als auch Verbindung **99** zeigen eine deutlich längere koordinative Bindung des Piperidin-Stickstoffs zum Lithiumatom [**98**: Li-N2' 2.117(3) Å; **99**: Li1-N2 2.064(4) Å, Li2-N4 2.076(4) Å]. Aufgrund mäßiger Kristallstrukturdaten (mäßige Beugung des Einkristalls und wenige, aber ausreichende Reflexe) von Verbindung **100** lassen sich hier die koordinative Li-N-Bindung und die Lithiumamidbindung nicht differenzieren. Durch Deprotonierung des Silazans und Ausbildung einer Lithiumamidbindung erhöht sich der ionische Bindungsanteil der Si-N-Bindung, was sich in einer Verkürzung der Bindungslänge im Vergleich zu einem freien Silazan bemerkbar macht [**98**: N1-Si 1.698(2) Å; **99**: N1-Si1 1.687(2) Å, N3-Si2 1.687(2) Å; **100**: N3-Si1 1.687(3) Å, N6-Si2 1.692(3) Å].^[10] Dieser Effekt konnte unter anderen auch von *Lappert et al.* an Lithiumsilylamiden beobachtet werden.^[160]

Tabelle 4.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Lithiumsilazide **98**, **99** und **100**.

Strukturbezeichnung	98	99	100
Summenformel	C ₂₂ H ₅₀ Li ₂ N ₄ Si ₂	C ₂₄ H ₅₄ Li ₂ N ₄ Si ₂	C ₂₄ H ₅₆ Li ₂ N ₆ Si ₂
Formelmasse	440.72 g·mol ⁻¹	468.77 g·mol ⁻¹	498.81 g·mol ⁻¹
Temperatur	193(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Zelldimension	a = 22.239(4) Å b = 8.340(2) Å c = 17.941(4) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 122.498(18)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 11.1011(16) Å b = 11.1191(19) Å c = 14.389(2) Å $\alpha = 81.72(3)^\circ$ $\beta = 71.41(3)^\circ$ $\gamma = 63.21(3)^\circ$	a = 10.2658(16) Å b = 15.331(2) Å c = 20.688(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97.673(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2806.8(10) Å ³	1502.7(4) Å ³	3226.8(9) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	2	4
Berechnete Dichte	1.043 Mg·m ⁻³	1.036 Mg·m ⁻³	1.027 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.141 mm ⁻¹	0.135 mm ⁻¹	0.131 mm ⁻¹
F(000)	976	520	1104

Kristallgröße	0.40 x 0.40 x 0.30 mm ³	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.17 bis 26.00°	1.49 bis 26.00°	1.66 bis 25.00°
Indexbereich	-27 < h < 27 -10 < k < 10 -22 < l < 22	-13 < h < 13 -13 < k < 13 -17 < l < 17	-11 < h < 12 -18 < k < 18 -24 < l < 23
Anzahl gemessener Reflexe	13062	26667	17115
Unabhängige Reflexe	2757 [R _{int} = 0.0582]	5912 [R _{int} = 0.0855]	5655 [R _{int} = 0.0995]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2757 / 0 / 140	5912 / 0 / 322	5655 / 0 / 319
Goodness-of-fit on F ²	1.025	1.029	1.015
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0611 wR2 = 0.1620	R1 = 0.0539 wR2 = 0.1130	R1 = 0.0686 wR2 = 0.1262
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0690 wR2 = 0.1705	R1 = 0.0822 wR2 = 0.1271	R1 = 0.1338 wR2 = 0.1722
Restelektronendichte	0.500 und -0.428 e·Å ⁻³	0.250 und -0.252 e·Å ⁻³	0.270 und -0.257 e·Å ⁻³

Da die gezeigten Festkörperstrukturen alle C₂- oder annähernd C₂-symmetrisch dimerisieren und nicht, wie ebenfalls denkbar, inversionssymmetrisch wurde die Energiedifferenz dieser beiden Konfigurationsisomere in Abhängigkeit von dem sterischen Anspruch der Verbindung berechnet.

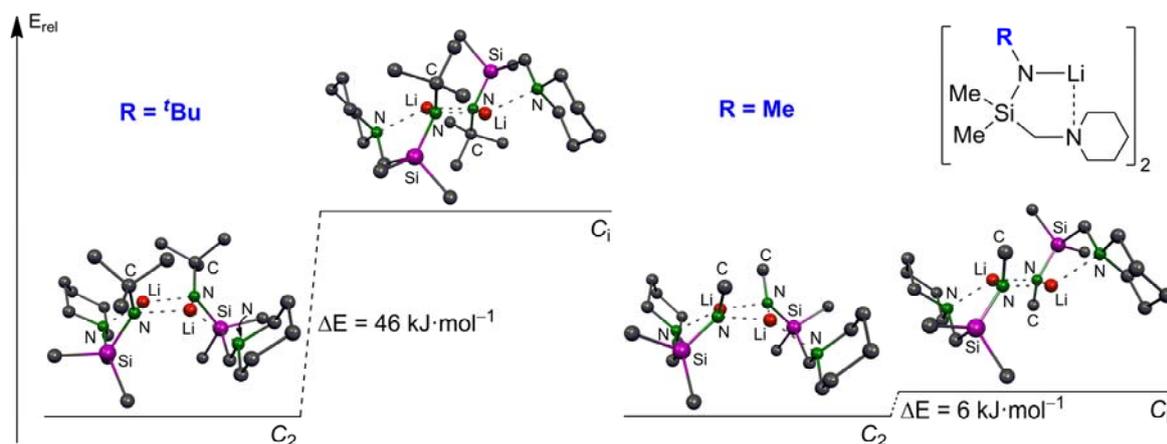


Abb. 4.10 Vergleich von C₂- und C₁-symmetrischen Konfigurationsisomeren in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Verbindung [B3LYP/6-31+G(d)]. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

Abb. 4.10 zeigt die dabei ermittelten Energiedifferenzen, wobei ersichtlich ist, dass eine sterisch anspruchsvolle Verbindung (links, R = ^tBu) das C₂-symmetrische Dimer bevorzugt ($\Delta E = 46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Bei Verringerung des sterischen Anspruchs (rechts, R = Me) sinkt die

energetische Differenz der beiden Konfigurationsisomere ($\Delta E = 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wobei auch hier das rotationssymmetrische Isomer begünstigt ist.

4.3.1.1 Vergleichende Untersuchung des Verhaltens in Lösung mittels NMR-Spektroskopie

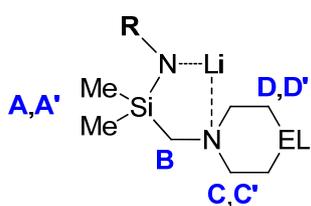


Abb. 4.11 Schema der monomeren Lithiumsilylamid-Einheit mit Kennzeichnung funktioneller Gruppen

Eine Analyse der ^{13}C - und ^1H -NMR Spektren der gezeigten Lithiumsilylamide ergab einen unterschiedlichen Signalsatz für die *tert*-butylsubstituierten ($\text{R} = \text{tBu}$) Lithiumsilylamide **99** und **100**^[147] im Vergleich zu den Verbindungen **97** ($\text{R} = \text{Cy}$) und **98** ($\text{R} = \text{iPr}$). Eine Gegenüberstellung signifikanter ^1H -Resonanzsignale am Beispiel der Verbindungen **98** und **99** ist in Abb. 4.12 dargestellt, Abb. 4.13 zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum dieser Verbindungen und Abb. 4.11 eine schematische Darstellung mit Beschriftung zugeordneter Signale.

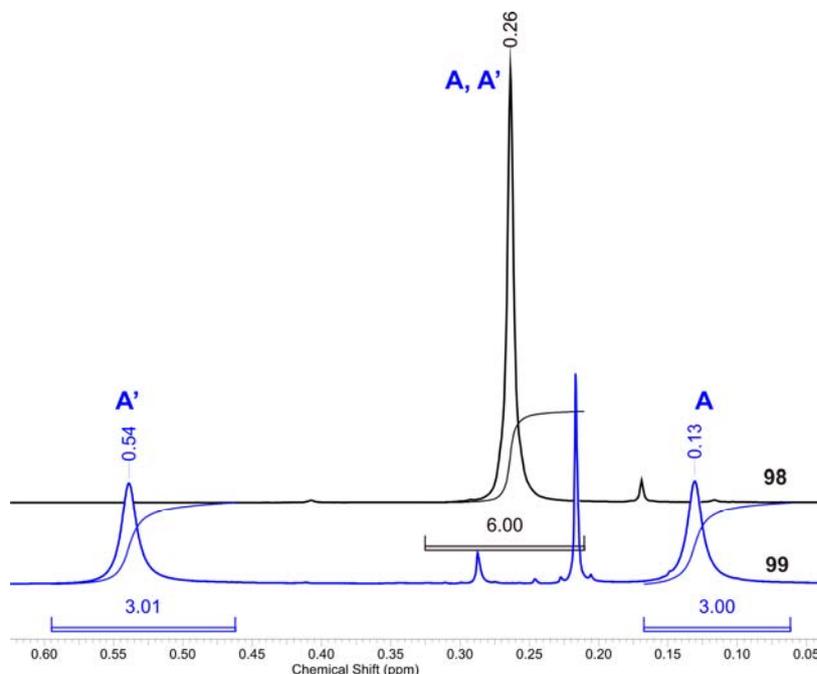


Abb. 4.12 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum der Verbindungen **98** und **99**, welcher die Resonanzsignale der Methylgruppen am Siliciumatom zeigt. Das zusätzliche Resonanzsignal kann einem Hydrolyseprodukt, dem freien Silazan, zugeordnet werden.

Bei den Verbindungen **97** und **98** fallen die Resonanzen der Methylgruppen am Silicium (**A**, **A'**) und der Protonen der Methyleninheit (**B**) jeweils auf ein Singulettssignal zusammen. Zudem ergeben je zwei CH₂-Gruppen (**C**, **C'** und **D**, **D'**) des Piperidinringes ein Signal im ¹³C-NMR Spektrum. Bei den *tert*-butylsubstituierten Lithiumsilylamiden kann den Methyl- bzw. Methylengruppen **A**, **A'**, **C**, **C'**, **D** und **D'** im ¹³C-NMR Spektrum je ein einzelnes breites Singulettssignal zugeordnet werden; im ¹H-NMR Spektrum werden ebenfalls zwei breite Singulettssignale für die Methylgruppen **A** und **A'**, das Signalmuster eines AB-Systems für die Protonen der Methylengruppe **B** sowie unterschiedliche chemische Verschiebungen für alle Protonen des Piperidinringes beobachtet. Hier ist ebenfalls anzumerken, dass vor allem im ¹H-NMR Signale des freien Silazans sichtbar sind, welches durch Hydrolyse des Lithiumsilylamids entsteht.

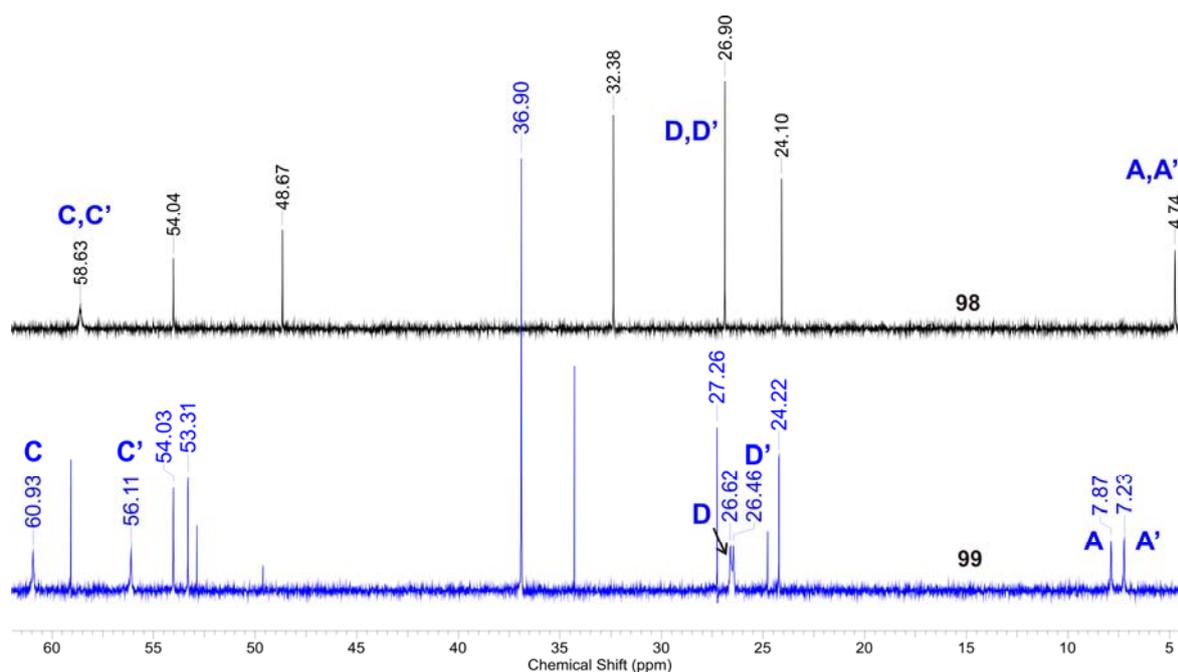


Abb. 4.13 ¹³C-NMR Spektrum der Verbindungen **98** und **99**. Die zusätzlichen Resonanzsignale ohne Angabe der chemischen Verschiebung können einem Hydrolyseprodukt, dem freien Silazan, zugeordnet werden.

In Lösung sind dynamische Prozesse, z. B. Gleichgewichtsreaktionen zwischen Monomer und Dimer, Konformationsänderungen des Piperidin- bzw. N-Methyl-Piperazinringes oder das An- und Ablösen des koordinierenden (Aminomethyl)-Henkels denkbar. Solch dynamische Reaktionen können im Falle der *tert*-butylsubstituierten Lithiumsilylamide durch sterische Effekte gehemmt sein. So wurde von *Bors C. Abele* beim Erwärmen von Verbindung **100** ein Zusammenfallen der beschriebenen Resonanzsignale beobachtet.^[147]

In Abb. 4.14 sind Reaktionsenthalpien für die Spaltung in Monomere und das Ablösen eines (Piperidinomethyl)-Henkels in der Gasphase und in Benzol (CPCM-Methode) dargestellt. Da nach dem Hammond-Postulat bei endothermen Reaktionen der Übergangszustand produktähnlich ist, stellen diese Werte eine Annäherung der entsprechenden Reaktionsbarrieren dieser Reaktionen dar. Die Reaktionsbarrieren dieser dynamischen Reaktionen von mindestens $98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind in einem Bereich, welcher durch NMR Spektroskopie erfassbar ist.^[161]

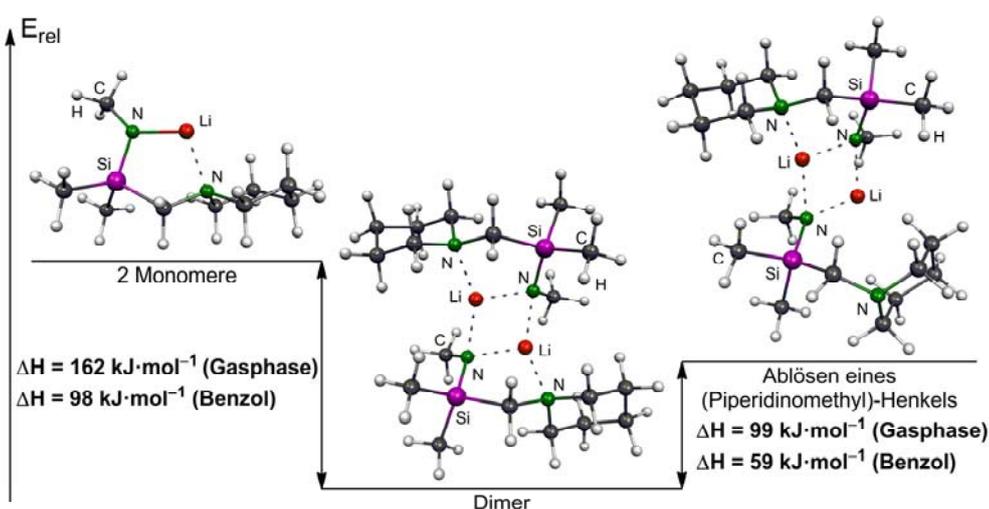


Abb. 4.14 Reaktionsenthalpien der Dimerspaltung in zwei Monomere sowie des Ablöses eines (Piperidinomethyl)-Henkels. Hierbei wurde zur Berechnung das methylsubstituierte Dimer ohne nennenswerte sterische Einflüsse gewählt [B3LYP/6-31+G(d)].

4.3.2 Darstellung und Molekülstruktur eines gemischten Lithiumsilylamid-Dimers

Durch Variation des sterischen Anspruchs wurde selbst mit den *tert*-butylsubstituierten Silazanen keine Änderung des Aggregationsgrades erreicht. Es wurde stets ein dimeres Lithiumsilylamid gebildet, weswegen zusätzliche entropische Effekte durch Bereitstellung weiterer Koordinationsstellen im Seitenarm ausgenutzt wurden, um somit eine monomere Struktur auch in nicht koordinierenden Lösemitteln zugänglich zu machen. So konnte durch Umsetzung des dreizähligen Silazans (*R,R*)-**94** mit MeLi bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ und Lagerung bei zunächst $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von drei Monaten und anschließender Aufbewahrung bei Raumtemperatur für weitere zwei Wochen Verbindung ($R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N$)-**101** in Form von farblosen Kristallen dargestellt werden. Abb. 4.15

zeigt die Molekülstruktur der Verbindung $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101**, Tabelle 4.4 enthält zusätzliche Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

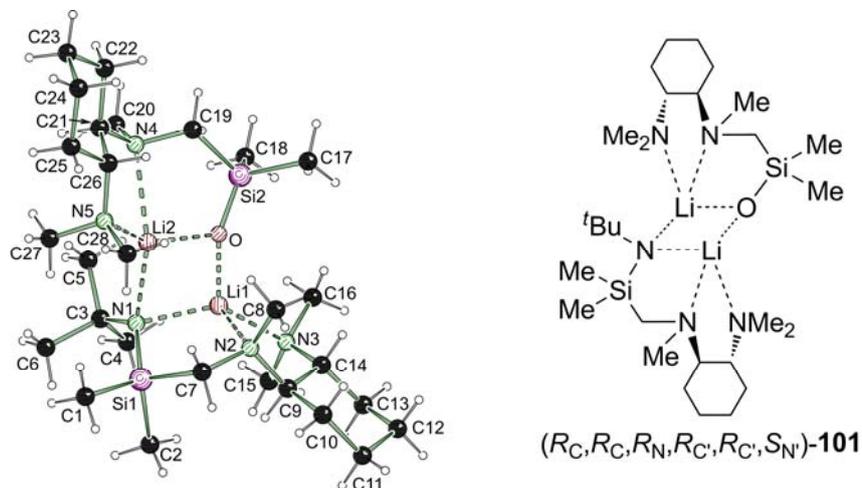


Abb. 4.15 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumsilazids $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101** im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101**: C1–Si1 1.886(2), C2–Si1 1.898(2), C3–N1 1.471(2), C7–N2 1.480(2), C7–Si1 1.898(2), C8–N2 1.456(2), C9–N2 1.482(2), C14–N3 1.487(2), C15–N3 1.466(3), C16–N3 1.458(2), C17–Si2 1.864(2), C18–Si2 1.873(2), Li1–O 1.813(3), Li1–N2 2.102(3), Li1–N3 2.196(3), Li2–O 1.893(3), Li2–N1 2.148(3), Li2–N5 2.205(3), Li2–N4 2.472(3), N1–Si1 1.681(2), O–Si2 1.576(1), O–Li1–N2 113.88(16), O–Li1–N1 101.35(14), N2–Li1–N1 99.62(13), O–Li1–N3 118.14(16), N2–Li1–N3 83.62(12), N1–Li1–N3 135.28(16), O–Li2–N1 97.11(14), O–Li2–N5 135.73(18), N1–Li2–N5 114.72(15), O–Li2–N4 89.20(13), N1–Li2–N4 154.85(17), N5–Li2–N4 75.02(10), C3–N1–Si1 122.18(12), C3–N1–Li1 118.59(14), Si1–N1–Li1 99.84(11), C3–N1–Li2 104.13(14), Si1–N1–Li2 128.70(12), Li1–N1–Li2 73.00(12), C8–N2–C7 110.85(14), C8–N2–C9 113.80(15), C7–N2–C9 112.38(14), C8–N2–Li1 107.87(14), C7–N2–Li1 103.82(13), C9–N2–Li1 107.47(13), C16–N3–C15 109.03(16), C16–N3–C14 111.35(16), C15–N3–C14 113.08(15), C16–N3–Li1 104.79(14), C15–N3–Li1 113.14(14), C14–N3–Li1 105.13(13), Si2–O–Li1 154.87(12), Si2–O–Li2 117.90(12), Li1–O–Li2 86.02(14).

Verbindung $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101** ist eine Kombination aus einem Lithiumsilylamid und einem Lithiumsiloxid. Letzteres entsteht durch langsame Hydrolyse des Silazans (R, R) -**94**. Neben den kürzlich von *Leznoff et al.* dargestellten Lithium-silanolat-silylamid-Mischverbindungen durch Umlagerung eines Diamidosiloxans ist Verbindung $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101** das einzige Beispiel einer solchen Mischverbindung.^[162] Eine reine Lithiumsilylamidverbindung konnte nicht kristallin isoliert werden. Dies könnte durch eine hohe Anzahl möglicher Isomere in Lösung bedingt sein, welche bekanntermaßen die Kristallisation hindern. Verbindung $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Durch die Lithierung ist sowohl die Si–N- [1.681(2) Å] als auch die Si–O-Bindung [1.576(1) Å] im Vergleich zum entsprechend protonierten Silazan beziehungsweise Silanol

verkürzt.^[10,163] Die Umgebung des verbrückenden Sauerstoffs ist planar, die des verbrückenden Stickstoffatoms annähernd tetraedrisch, wobei das Stickstoffatom des zentralen Li-O-Li-N-Vierrings um $16.6(1)^\circ$ aus der Ebene abgewinkelt ist. Durch die Koordination des zweizähligen [(*R,R*)-*N,N,N'*-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-Henkels wird eine Koordinationszahl von vier an den Lithiumatomen erreicht. Durch diese zusätzliche Koordinationsstelle sind die verbrückenden Li-N-Bindungen mit Werten von $2.102(3)$ Å für Li1-N1 und $2.148(3)$ Å für Li2-N1 im Vergleich zu den Li-N-Bindungen der dreifach koordinierten Lithiumsilylamid-Dimere im vorherigen Kapitel leicht gestreckt und liegen in einem zu den koordinierenden Bindungen Li1-N2 [$2.101(3)$ Å] und Li1-N3 [$2.196(3)$ Å] ähnlichen Bereich. Die Li1-O-Bindungslänge mit $1.813(3)$ Å und die Li2-O-Bindungslänge mit $1.893(3)$ Å sind mit verbrückenden Li-O-Bindungen literaturbekannter Verbindungen vergleichbar.^[164] Ein Vergleich der ermittelten Bindungsabstände [Li2-N5: $2.205(3)$ Å, Li2-N4: $2.472(3)$ Å] des koordinierenden [(*R,R*)-*N,N,N'*-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-Henkels der Silanolateinheit mit bekannten Koordinationsverbindungen von (*R,R*)-TMCDA an Lithiumzentren mit einer Koordinationszahl von vier zeigt, dass nur eine schwache Wechselwirkung in Verbindung (*R_C,R_C,R_N,R_C,R_C,S_{N'}*)-**101** vorliegt, da diese Bindungen deutlich verlängert sind.^[165] Während das stereogene Stickstoffzentrum (N2) der Silylamideinheit *S*-Konfiguration annimmt, indem der sterisch anspruchsvollere Rest äquatoriale Position einnimmt und dem sterischen Anspruch des Cyclohexanringes ausweicht, wird ein gegenteiliges Verhalten für das stereogene Stickstoffzentrum (N4) der Silanolateinheit beobachtet (*R*-Konfiguration). Dieses Verhalten wurde auch in strukturell ähnlichen *N,N,O*-Liganden basierend auf (*R,R*)-TMCDA beobachtet.^[166]

Eine genaue Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren konnte aufgrund von sehr komplexen Signalsätzen, welche durch die Dissoziation der Verbindung in Monomere (Silanolat, Silylamid) sowie unterschiedliche Stereoisomere hervorgerufen werden, nicht erfolgen.

4.3.3 Darstellung und Molekülstruktur eines Lithiumsilylamid-Monomers

Nach allgemeiner Lehrmeinung sind kleine Aggregate (Monomere) immer entsprechend reaktiver als größere Aggregate (Dimer, Tetramer). Es hat sich jedoch gezeigt, dass auch monomere Lithiumspezies durch starke sterische Überfrachtung unreaktiv werden, wie beispielsweise das monomere $[t\text{BuLi}(-)\text{-Sparteil}]$.^[167], da für reaktive Synthesereagenzien freie oder labile Koordinationsstellen am Lithiumatom nötig sind. Im Folgenden wird ein, trotz dieser Erkenntnisse unerwartet stabiles, monomeres Lithiumsilylamid vorgestellt, welches nicht durch Donorsolvenzien stabilisiert ist.

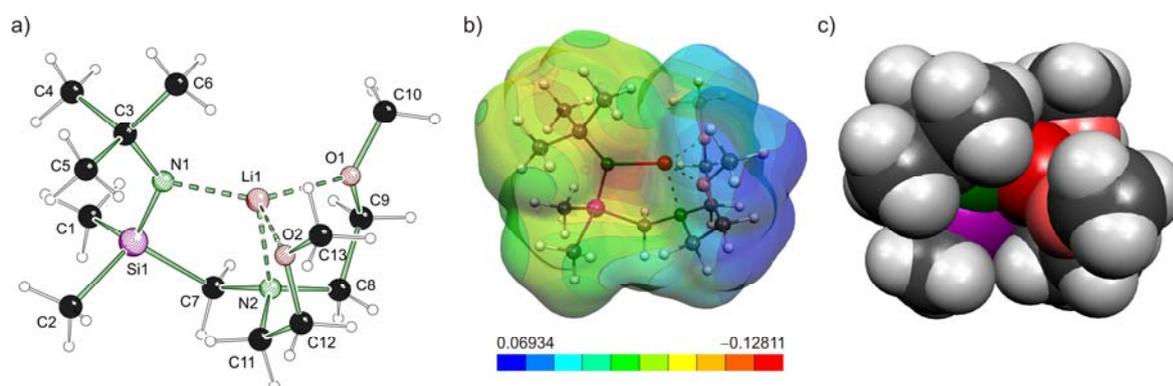
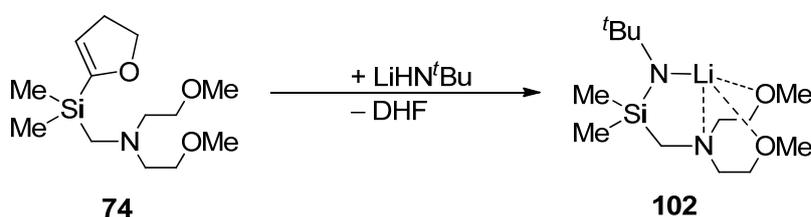


Abb. 4.16 a) Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Lithiumsilylamids **102** im Kristall (Schakalmodell)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **102**: C3–N1 1.434(3), Li1–N1 1.913(4), Li1–O2 2.028(4), Li1–N2 2.033(4), Li1–O1 2.045(4), N1–Si1 1.660(2), N1–Li1–O2 121.67(18), N1–Li1–N2 99.61(15), O2–Li1–N2 85.93(16), N1–Li1–O1 134.71(19), O2–Li1–O1 103.62(17), N2–Li1–O1 82.67(16), C3–N1–Si1 128.72(14), C3–N1–Li1 119.50(17), Si1–N1–Li1 109.16(15), C8–N2–C11 114.01(17), C8–N2–C7 113.37(17), C11–N2–C7 112.36(15), C8–N2–Li1 109.91(15), C11–N2–Li1 101.84(15), C7–N2–Li1 104.22(18), C9–O1–C10 112.22(16), C9–O1–Li1 109.67(14), C10–O1–Li1 129.99(18), C12–O2–C13 112.43(18), C12–O2–Li1 109.19(16), C13–O2–Li1 130.36(15), N1–Si1–C7 104.43(9), N2–C7–Si1 113.28(15), O2–C12–C11 108.26(19), N2–C11–C12 111.24(15), O1–C9–C8 107.70(17), N2–C8–C9 109.55(19); b) Fast surface mit farblicher Darstellung des elektrostatischen Potentials ($V_{\min} = -0.128$; $V_{\max} = 0.069$) (*Molekel*)^[168] c) Kalottenmodell der Molekülstruktur (*Molekel*)^[168].

Nach Aufarbeitung (Kugelrohrdestillation) des Rohprodukts der geplanten Synthese von {Bis(methoxyethyl)aminomethyl}-*tert*-butylamino-dimethylsilan befanden sich in der Hauptfraktion neben dem gewünschten Produkt hauptsächlich farblose Kristalle von Verbindung **102**. Dieses Lithiumsilylamid wurde demnach intakt über die Gasphase transportiert, was auch den Einsatz als molekulare Vorstufe in der Materialsynthese mittels CVD unter milden Bedingungen möglich macht. Abb. 4.16 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **102**, Tabelle 4.4 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Zudem ist ein Kalottenmodell der Verbindung sowie

die Verteilung des elektrostatischen Potentials dargestellt. Anhand des Kalottenmodells wird die Abschirmung des Lithiumzentrums deutlich, welche die hohe Stabilität dieses Monomers begründet. Die Verteilung des elektrostatischen Potentials zeigt keine vom Lithiumzentrum nach außen wirkende positive Partialladung, folglich wird für dieses monomere Lithiumsilylamid eine geringe Reaktivität erwartet und beobachtet. Eine gezielte Synthese der Verbindung **102** aus **74**, durch Umsetzung mit Lithium-*tert*-Butylamid in THF und mehrfacher Umkristallisation aus Pentan, konnte ebenfalls mit einer Ausbeute von 52% durchgeführt werden.



Schema 4.11 Synthese des monomeren Lithiumsilylamids **102**.

Das monomere Lithiumsilylamid **102** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Lithiumatom wird durch den {Bis(methoxyethyl)aminomethyl}-Henkel chelatisiert und ist dadurch trigonal-pyramidal von je zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen koordiniert, wobei das Atom N2 die Spitze und die Atome N1, Li1, O1 sowie O2 die Basis der Pyramide bilden. Die im Vergleich zum Dimer verkürzte Lithiumamidbindung (Li1-N1), mit einer Länge von 1.913(4) Å, ist kürzer als die koordinative Li1-N2-Bindung mit einem Abstand von 2.033(4) Å. Die zu Literaturdaten vergleichsweise großen Bindungslängen der koordinierenden Etherfunktionen betragen 2.045(4) Å (Li1-O1) und 2.028(4) Å (Li1-O2).^[157] Die Summe der äquatorialen Bindungswinkel um das Lithiumatom – 121.67(18)° (N1-Li1-O2), 134.71(19)° (N1-Li1-O1) und 103.62(17)° (O2-Li1-O1) – beträgt 360°, wobei die sterische Abstoßung zwischen der *tert*-Butylgruppe und den Methylgruppen der Etherfunktionen für eine Aufweitung der Bindungswinkel verantwortlich ist. Im Gegensatz zum pyramidalen sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom N2 (Die Winkelsumme beträgt 340°) ist das durch die Si-N-Bindung sp^2 -hybridisierte Stickstoffatom N1 aufgrund des erhöhten ionischen Bindungsanteils mit einer Winkelsumme von 357° annähernd trigonal-planar. Auch das monomere Lithiumsilylamid besitzt eine verkürzte Si-N-Bindung [1.6597(15) Å] aufgrund des erhöhten ionische Bindungsanteils.

Tabelle 4.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des dimeren Lithiumsilylamids **97**, der dimeren Mischverbindung **101** und des monomeren Lithiumsilylamids **102**.

Strukturbezeichnung	97*	101	102
Summenformel	C ₂₈ H ₅₈ Li ₂ N ₄ Si ₂	C ₂₈ H ₆₃ Li ₂ N ₅ OSi ₂	C ₁₃ H ₃₁ LiN ₂ O ₂ Si
Formelmasse	520.84 g·mol ⁻¹	555.89 g·mol ⁻¹	282.43 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 9.655(2) Å b = 12.394(3) Å c = 15.130(4) Å α = 76.49(2)° β = 74.28(2)° γ = 69.53(2)°	a = 8.3553(4) Å b = 17.7254(6) Å c = 11.8129(5) Å α = 90° β = 99.415(4)° γ = 90°	a = 8.4867(10) Å b = 9.1182(10) Å c = 12.9775(12) Å α = 87.737(8)° β = 77.741(9)° γ = 64.186(11)°
Zellvolumen	1613.3(6) Å ³	1725.94(12) Å ³	881.82(16) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	2	2	2
Berechnete Dichte	1.072 Mg·m ⁻³	1.070 Mg·m ⁻³	1.064 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.132 mm ⁻¹	0.129 mm ⁻¹	0.133 mm ⁻¹
F(000)	576	616	312
Kristallgröße	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.09 bis 25.00°	2.47 bis 26.00°	2.49 bis 24.99°
Indexbereich	-11 < h < 11 -14 < k < 14 -17 < l < 17	-10 < h < 9 -21 < k < 21 -12 < l < 14	-10 < h < 10 -10 < k < 10 -12 < l < 15
Anzahl gemessener Reflexe	16396	10408	5587
Unabhängige Reflexe	5563 [R _{int} = 0.0623]	6373 [R _{int} = 0.0235]	3085 [R _{int} = 0.0359]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5563 / 0 / 329	6373 / 1 / 356	3085 / 0 / 179
Goodness-of-fit on F ²	1.470	1.019	0.959
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.1343 wR2 = 0.4164	R1 = 0.0329 wR2 = 0.0654	R1 = 0.0441 wR2 = 0.0495
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1652 wR2 = 0.4204	R1 = 0.0414 wR2 = 0.0665	R1 = 0.0897 wR2 = 0.0519
Absoluter Strukturparameter		0.05(7)	
Restelektronendichte	1.986 und -0.511 e·Å ⁻³	0.224 und -0.225 e·Å ⁻³	0.257 und -0.259 e·Å ⁻³

* Verbindung **97** kristallisiert als Zwilling, es konnte jedoch kein passendes Zwillingsgesetz gefunden werden. Genauere Angaben sind in Kapitel 6.3 zu finden.

4.4 Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Magnesiumsilylamiden

Als zur Deprotonierung von Silazanen eingesetztes Reagenz kann Dibutylmagnesium entweder nur eine oder beide Butylgruppen unter Ausbildung einer oder zwei Magnesiumamidbindungen abspalten. Wie bereits zuvor dargestellt, ist die Aktivierungsenergie der ersten Deprotonierung im Vergleich zu Lithiumalkylen deutlich höher. Es ist also anzunehmen, dass durch experimentelle Begebenheiten, vor allem Temperatureinflüsse und Stöchiometrie, selektiv der Deprotonierungsgrad eingestellt werden kann. Durch eine verbleibende funktionelle Butylgruppe sind Verbindungen dieser Art interessante Alkylierungs- oder Deprotonierungsreagenzien, deren Struktur und Reaktivität selektiv eingestellt werden könnte. Dennoch konnten bisher nur wenige Metallamidverbindungen ähnlicher zweizähliger Stickstoffliganden dargestellt werden, welche noch eine Butylgruppe am Magnesium besitzen.^[51,169–172] Diese zeigen jedoch vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel als enantioselektive Alkylierungsreagenzien für Aldehyde.^[169] Zudem sind mit β -Diketiminatliganden*, welche eine mit den in dieser Arbeit untersuchten Silazanliganden nicht vergleichbare elektronische Struktur besitzen, ebenfalls Alkylmagnesiumamide dargestellt und charakterisiert worden.^[173–175]

Durch eine zweifache Deprotonierung von Aminen mit mindestens einer zusätzlichen koordinierenden Stickstofffunktion können kleine vierfach-koordinierte Magnesiumverbindungen erhalten werden, welche als molekulare Vorstufen für die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Magnesiumnitrid eingesetzt werden können.^[63,67,69,176]

Obwohl gezeigt werden konnte, dass abhängig vom angewendeten Liganden beide Deprotonierungsstufen selektiv dargestellt werden können, ist ein Ligandensystem, mit welchem gezielt eine oder beide Butylgruppen abgespalten werden können, bisher unbekannt.

* $\text{Ar}-\text{N}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{Ar}$ Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃

4.4.1 Darstellung und Molekülstruktur von Magnesiumdisilylamiden

Bei Umsetzung der Silazane **64-66** und **89** mit 0.5 Äquivalenten Dibutylmagnesium in der Kälte und Lagerung bei 0 °C oder Raumtemperatur konnten die Magnesiumsilylamide **103-105** und **106**^[147] dargestellt werden. Abb. 4.17 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen **103** und **104**, Tabelle 4.5 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Abb. 4.18 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen **105** und **106**, Tabelle 4.6 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

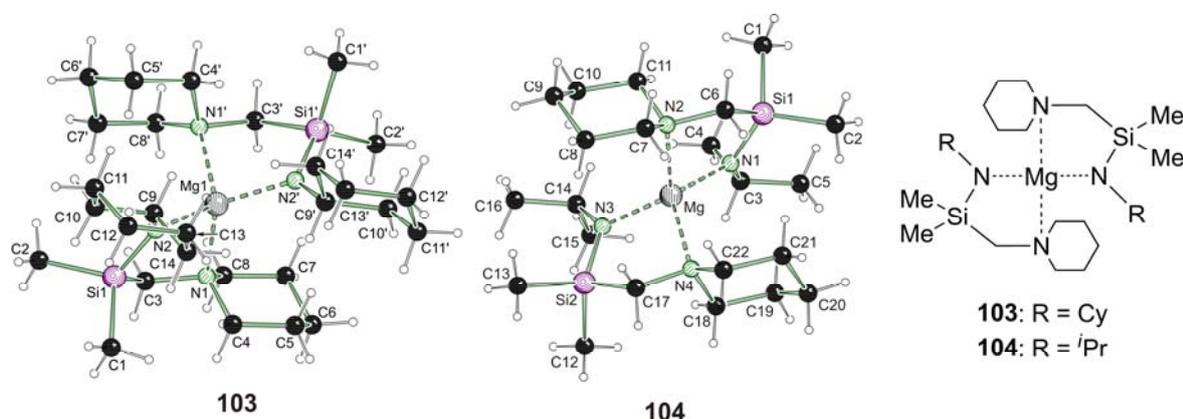


Abb. 4.17 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Magnesiumsilylamide **103** (links, Symmetrieoperation: $-x+3/2, y, -z+1/2$) und **104** (Mitte) im Kristall (Schakaldarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **103**: Mg–N2 2.014(2), Mg–N1 2.232(2), Si1–N2 1.689(2), N2–C9 1.455(3), N1–Mg–N2 92.30(6), N2–Mg–N2' 130.25(10), N1–Mg–N1' 110.07(10), N2–Mg–N1' 116.23(6); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **104**: Mg–N2 2.223(1), Mg–N4 2.250(1), Mg–N1 2.004(1), Mg–N3 2.014(1), Si1–N1 1.692(1), Si2–N3 1.683(1), C3–N1 1.469(2), C14–N3 1.475(2), N1–Mg–N2 92.57(5), N1–Mg–N3 126.18(5), N1–Mg–N4 116.30(5), N2–Mg–N3 119.04(5), N2–Mg–N4 111.37(5), N3–Mg–N4 92.66(5).

Alle Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/n$ (**103**), $P2_1/c$ (**104**), $P2_1/n$ (**105**) und $C2/c$ (**106**). Die asymmetrische Einheit der Verbindung **106** beinhaltet nur ein halbes Molekül während in Verbindung **103** zwei halbe Moleküle die asymmetrische Einheit bilden. Da das zweite Molekül keine deutlichen Abweichungen der Bindungslängen und -winkel zeigt, wurde in Abb. 4.17 nur eines der beiden Moleküle dargestellt.

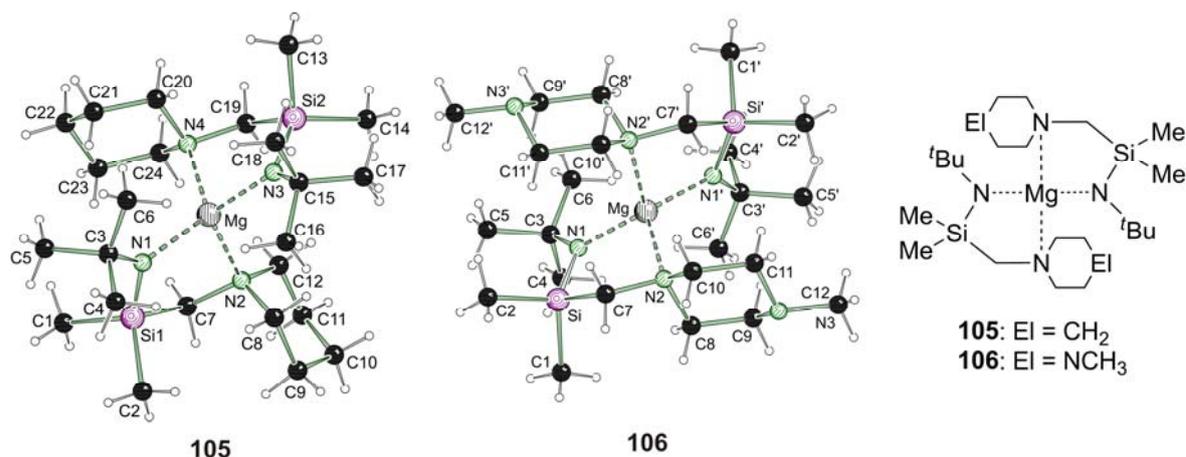


Abb. 4.18 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Magnesiumsilylamide **105** (links) und **106** (Mitte, Symmetrieoperation: $-x+1, y, -z+3/2$) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **105**: Mg–N2 2.252(2), Mg–N4 2.219(2), Mg–N1 2.030(2), Mg–N3 2.033(2), Si1–N1 1.689(2), Si2–N3 1.691(2), N1–C3 1.479(3), N3–C15 1.476(3), N1–Mg–N2 93.06(7), N1–Mg–N3 137.60(8), N1–Mg–N4 110.53(7), N2–Mg–N3 116.01(7), N2–Mg–N4 103.61(7), N3–Mg–N4 92.71(7); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **106**: Mg–N2 2.262(1), Mg–N1 2.032(1), Si–N1 1.694(1), N1–C3 1.482(1), N1–Mg–N2 94.15(4), N1–Mg–N1' 132.82(6), N1–Mg–N2' 115.33(4), N2–Mg–N2' 102.66(5).

In allen Strukturen ist das zentrale Magnesiumatom an jeweils beide Stickstoffatome zweier Liganden gebunden. Die dativen Mg–N-Bindungen [2.219(2)-2.262(1) Å] der intramolekular koordinierenden Piperidinomethyl- bzw. Piperazinomethylgruppen sind deutlich länger als die Magnesiumamidbindungen [2.004(1)-2.033(2) Å]. Durch Deprotonierung des Silazans und Ausbildung einer Magnesiumamidbindung erhöht sich zudem der ionische Bindungsanteil der Si–N-Bindung, was sich in einer Verkürzung dieser Bindung bemerkbar macht [1.683(1)-1.694(1) Å]. Die sterische Abstoßung der Substituenten und die durch die Chelatisierung ausgebildeten Fünfringe verursachen eine starke Verzerrung der idealen Tetraedergeometrie am Magnesiumzentrum. Die erhaltenen Strukturdaten ähneln vergleichbaren literaturbekannten Silylamiden mit einer zusätzlichen Donorfunktion.^[64,67,69]

Tabelle 4.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Magnesiumsilylamide **103** und **104**.

Strukturbezeichnung	103	104
Summenformel	C ₂₈ H ₅₈ MgN ₄ Si ₂	C ₂₂ H ₅₀ MgN ₄ Si ₂
Formelmass	531.27 g·mol ⁻¹	451.15 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>

Zelldimension	a = 15.5428(6) Å	a = 16.189(4) Å
	b = 10.1316(4) Å	b = 10.5506(13) Å
	c = 20.2967(10) Å	c = 16.739(3) Å
	$\beta = 102.192(4)^\circ$	$\beta = 101.37(2)^\circ$
Zellvolumen	3124.1(2) Å ³	2803.1(9) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte	1.130 Mg·m ⁻³	1.069 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.156 mm ⁻¹	0.164 mm ⁻¹
F(000)	1176	1000
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.40 x 0.30 mm ³
Messbereich θ	2.26 bis 26.00°	2.29 bis 27.00°
Indexbereich	-19 < h < 19	-20 < h < 20
	-12 < k < 12	-13 < k < 13
	-24 < l < 25	-21 < l < 21
Anzahl gemessener Reflexe	33942	28963
Unabhängige Reflexe	6143 [R _{int} = 0.0497]	6069 [R _{int} = 0.0454]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6143 / 0 / 321	6069 / 0 / 270
Goodness-of-fit on F ²	1.025	1.054
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0412 wR2 = 0.0855	R1 = 0.0519 wR2 = 0.1419
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0815 wR2 = 0.0892	R1 = 0.0560 wR2 = 0.1464
Restelektronendichte	0.281 und -0.531 e·Å ⁻³	0.287 und -0.397 e·Å ⁻³

Die hier dargestellten Magnesiumdisilylamid-Verbindungen zeigen ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in nicht koordinierenden Lösemitteln wie D₆-Benzol. So sind die Verbindungen **104** und **105** in D₆-Benzol relativ gut löslich. Dahingegen zeigt Verbindung **106** eine deutlich geringere Löslichkeit und Verbindung **103** ist kaum noch löslich. Folglich konnten ¹³C- und ²⁹Si-NMR Verschiebungen von Verbindung **103** nur über Protonenkorrelationsspektren ermittelt werden. Die im nächsten Kapitel vorgestellten Butylmagnesiumsilylamide zeigen keine Löslichkeit in D₆-Benzol. Es ist also anzunehmen, dass größere aliphatische Einheiten die Löslichkeit dieser Verbindungen in D₆-Benzol herabsetzen.

Tabelle 4.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Magnesiumsilylamide **105** und **106**.

Strukturbezeichnung	105	106
Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ MgN ₄ Si ₂	C ₂₄ H ₅₆ MgN ₆ Si ₂
Formelmasse	479.20 g·mol ⁻¹	509.24 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimension	a = 9.8598(12) Å b = 17.856(2) Å c = 17.272(2) Å β = 106.098(2)°	a = 21.683(4) Å b = 9.0286(16) Å c = 16.311(1) Å β = 102.174(3)°
Zellvolumen	2921.6(6) Å ³	3121.4(10) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte	1.089 Mg·m ⁻³	1.084 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.161 mm ⁻¹	0.156 mm ⁻¹
F(000)	1064	1128
Kristallgröße	0.60 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.60 x 0.60 x 0.50 mm ³
Messbereich θ	2.16 bis 26.00°	1.92 bis 27.00°
Indexbereich	-12 < h < 12 -19 < k < 22 -21 < l < 21	-27 < h < 27 -11 < k < 11 -20 < l < 20
Anzahl gemessener Reflexe	15169	37203
Unabhängige Reflexe	5735 [R _{int} = 0.0428]	3404 [R _{int} = 0.0276]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5735 / 0 / 290	3404 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.069	1.069
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0521 wR2 = 0.1170	R1 = 0.0343 wR2 = 0.1034
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0769 wR2 = 0.1319	R1 = 0.0367 wR2 = 0.1064
Restelektronendichte	0.313 und -0.202 e·Å ⁻³	0.262 und -0.193 e·Å ⁻³

4.4.2 Darstellung und Molekülstruktur von Butylmagnesiumsilylamiden

Werden die Silazane **64**, **65** und **66** jeweils mit einem Äquivalent Dibutylmagnesium bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gelagert so bildet sich zunächst ein Produktgemisch. Dieses enthält jeweils neben den zuvor gezeigten Verbindungen **104**, **105** und **106**, welche Produkte der Abspaltung beider Butylgruppen darstellen, auch die Verbindungen **107**, **108** und **109**, in welchen nur eine Butylgruppe abgespalten ist. Durch langsame Zugabe einer mit Pentan verdünnten Silazanlösung zu Dibutylmagnesium bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ können jedoch auch selektiv die Verbindungen **107**, **108** und **109** dargestellt werden. Abb. 4.20 zeigt die Molekülstruktur und Abb. 4.19 eine schematische Darstellung der Verbindungen **107** und **108**, Tabelle 4.7 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Abb. 4.21 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **109**, Tabelle 4.7 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

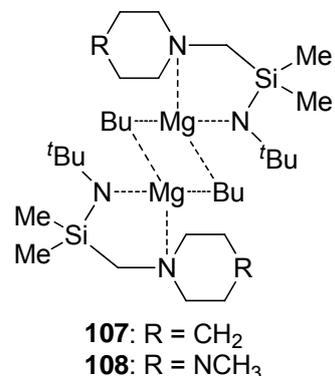


Abb. 4.19 Schematische Darstellung der Molekülstruktur von **107** und **108**.

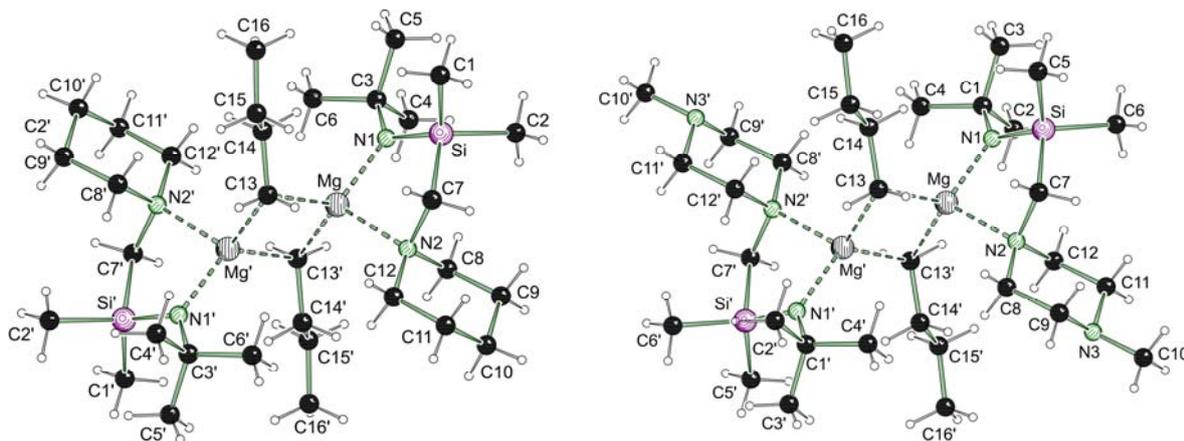


Abb. 4.20 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Alkylmagnesiumsilylamide **107** (links, Symmetrieoperation: $-x+1, -y+2, -z+1$) und **108** (rechts, Symmetrieoperation: $-x+1, -y+1, -z$) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **107**: Mg–N1 2.000(2), Mg–N2 2.185(2), Mg–C13 2.276(3), Mg–C13' 2.260(3), Si–N1 1.688(2), N1–C3 1.468(3), Mg–C13–Mg' 75.28(9), C13–Mg–C13' 104.72(9), N1–Mg–N2 92.17(7), N1–Mg–C13 119.04(9), N1–Mg–C13' 121.91(9), C13–Mg–N2 106.61(8), C13'–Mg–N2 110.72(9); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **108**: Mg–N1 1.999(1), Mg–N2 2.185(2), Mg–C13 2.280(2), Mg–C13' 2.276(2), Si–N1 1.684(2), N1–C1 1.470(2), Mg–C13–Mg' 74.49(6), C13–Mg–C13' 105.51(6), N1–Mg–N2 91.54(6), N1–Mg–C13 117.96(7), N1–Mg–C13' 122.23(7), C13–Mg–N2 108.96(7), C13'–Mg–N2 109.00(7).

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **107**, **108** und **109** besteht aus inversionssymmetrischen Dimeren, welche im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Die Dimerisierung von Verbindung **109** unterscheidet sich jedoch wesentlich von den Verbindungen **107** und **108**. In Verbindung **109** besteht der zentrale Vierring aus zwei Magnesium- und zwei Stickstoffatomen, während in den Verbindungen **107** und **108** eine Verbrückung der Magnesiumatome durch zwei Butylgruppen erfolgt.

Tabelle 4.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Alkylmagnesiumsilazide **109**, **107** und **108**.

Strukturbezeichnung	107	108	109
Summenformel	$C_{32}H_{72}Mg_2N_4Si_2$	$C_{32}H_{74}Mg_2N_6Si_2$	$C_{30}H_{68}Mg_2N_4Si_2$
Formelmasse	617.74 g·mol ⁻¹	647.77 g·mol ⁻¹	589.68 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimension	a = 9.121(2) Å b = 10.235(2) Å c = 10.943(2) Å $\alpha = 97.28(4)^\circ$ $\beta = 102.20(4)^\circ$ $\gamma = 92.947(4)^\circ$	a = 8.6756(8) Å b = 10.3234(10) Å c = 12.1747(12) Å $\alpha = 72.8032(17)^\circ$ $\beta = 76.1558(17)^\circ$ $\gamma = 85.8206(17)^\circ$	a = 8.5742(14) Å b = 10.2417(17) Å c = 10.7960(18) Å $\alpha = 83.090(3)^\circ$ $\beta = 88.234(3)^\circ$ $\gamma = 74.707(3)^\circ$
Zellvolumen	987.2(4) Å ³	1011.38(17) Å ³	907.8(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	1	1	1
Berechnete Dichte	1.039 Mg·m ⁻³	1.064 Mg·m ⁻³	1.079 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.146 mm ⁻¹	0.147 mm ⁻¹	0.156 mm ⁻¹
F(000)	344	360	328
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.30 mm ³	0.30 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.60 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	1.92 bis 26.00°	1.80 bis 27.00°	1.90 bis 27.00°
Indexbereich	-11 < h < 11 -12 < k < 12 -13 < l < 13	-11 < h < 11 -13 < k < 13 -15 < l < 15	-10 < h < 10 -13 < k < 12 -13 < l < 13
Anzahl gemessener Reflexe	8729	25006	9322
Unabhängige Reflexe	3823 [R _{int} = 0.0318]	4412 [R _{int} = 0.0392]	3863 [R _{int} = 0.0258]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3823 / 0 / 195	4412 / 0 / 205	3863 / 0 / 185
Goodness-of-fit on F ²	1.020	1.066	1.069

Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0507$ $wR2 = 0.1302$	$R1 = 0.0484$ $wR2 = 0.1271$	$R1 = 0.0503$ $wR2 = 0.1281$
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0656$ $wR2 = 0.1436$	$R1 = 0.0571$ $wR2 = 0.1348$	$R1 = 0.0628$ $wR2 = 0.1388$
Restelektronendichte	0.337 und $-0.194 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.391 und $-0.164 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.397 und $-0.192 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

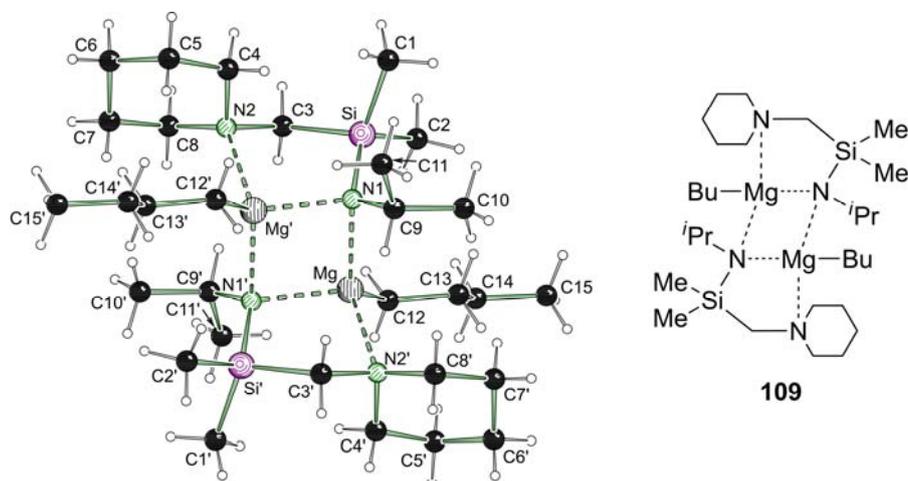


Abb. 4.21 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Alkylmagnesiumsilylamids **109** im Kristall (links, Symmetrieoperation: $-x, -y+2, -z+1$) (Schakaldarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **109**: Mg–N1 2.184(2), Mg–N1' 2.151(2), Mg–N2' 2.298(2), Mg–C12 2.148(2), Si–N1 1.728(2), C9–N1 1.491(2), C12–Mg–N1' 121.36(7), C12–Mg–N1 120.95(8), N1'–Mg–N1 92.19(6), C12–Mg–N2' 110.45(8), N1'–Mg–N2' 93.02(6), N1–Mg–N2' 114.84(6), C9–N1–Si 119.40(12), C9–N1–Mg' 115.35(11), Si–N1–Mg' 108.49(8), C9–N1–Mg 104.90(11), Si–N1–Mg 116.77(8), Mg'–N1–Mg 87.81(6).

Wie für Magnesiumamide dieser Art erwartet, sind aufgrund des verbrückenden Koordinationsverhaltens die Mg–N1/Mg–N1'-Bindungslängen der Amidstickstoffatome in Verbindung **109** mit 2.184(2) Å und 2.151(2) Å geringfügig länger als die nicht verbrückenden Mg–N1-Bindungen der Verbindungen **107** [2.000(2) Å] und **108** [1.999(1) Å]. Die Mg–N2-Bindungen des koordinierenden (Aminomethyl)-Henkels sind entsprechend am längsten [2.185(2) - 2.298(2) Å].^[169,171,177] Auch die verbrückenden Mg–C13-Bindungen [2.260(3) - 2.280(2) Å] der Alkylmagnesiumsilylamide **107** und **108** sind länger als die Mg–C12-Bindung [2.148(2) Å] der Verbindung **109**. Obwohl keine direkt vergleichbaren Systeme mit verbrückendem Kohlenstoff bekannt sind, wurden kohlenstoffverbrückte Dimere von β -Diketiminato Alkylmagnesiumamiden dargestellt, welche ähnliche Mg–C-Bindungslängen aufweisen.^[173–175] Durch eine Zunahme des ionischen Bindungsanteils bei Ausbildung einer Magnesiumamidbindung verkürzt sich zudem die Si–N-Bindungslänge [1.688(2) Å (**107**), 1.684(2) Å (**108**)]. In Verbindung **109** ist jedoch durch die Verbrückung des Dimers über das Stickstoffzentrum und der daraus resultierenden sp^3 -Konfiguration desselben eine etwas verlängerte Si–N-Bindung

[1.728(2) Å] zu beobachten. Sowohl die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- und *iso*-Propyl-Substituenten als auch die durch Chelatisierung gebildeten Fünfringsysteme verzerren die ideale Tetraedergeometrie am Magnesiumzentrum.

4.4.3 Quantenchemische Berechnungen zur Bildung und Struktur von Butylmagnesiumsilylamiden

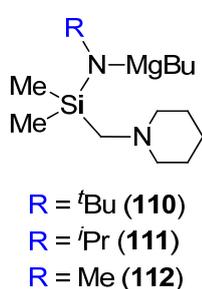


Abb. 4.22 Monomer von berechneten Butylmagnesiumsilylamiden.

Da die Dimerisierung von Alkylmagnesiumamiden mit ähnlichen Liganden stets über das Stickstoffatom erfolgt^[51,169–172,178], wurde die Ursache der Kohlenstoffbrücke genauer analysiert. Hierzu wurden entsprechend die relativen Energien der Monomere (M) und der beiden möglichen Verbrückungsmodi (C, N) für verschieden substituierte Alkylmagnesiumsilylamide (siehe Abb. 4.22) mittels der DFT-Methode B3LYP/6-31+G(d) berechnet.

Durch verschieden große Substituenten (R) werden sterische Einflüsse auf die Produktbildung betrachtet.

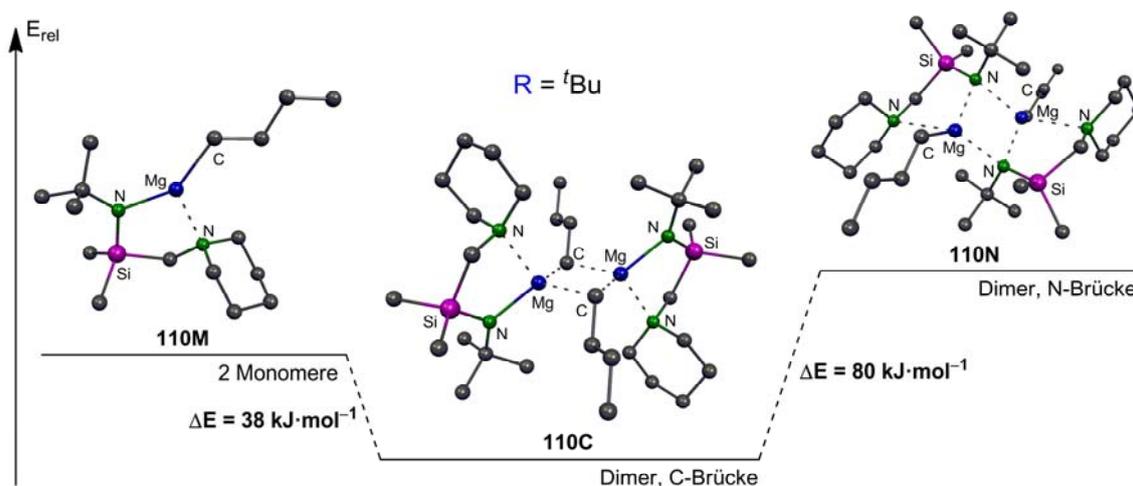


Abb. 4.23 Berechnete Energiedifferenzen der Alkylmagnesiumsilylamide **110M** (Monomer), **110C** (C-Brücke) und **110N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

Aus Abb. 4.23 ist ersichtlich, dass die sterisch sehr anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe deutlich eine Dimerisierung via einer Kohlenstoffbrücke (**110C**) anstelle der Stickstoffverbrückung (**110N**) bevorzugt (Differenz von $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dies ist im Einklang mit dem für die Verbindungen **107** und **108** ermittelten Verbrückungsmodus in der Kristallstruktur. Wird der sterische Anspruch verringert und die *tert*-Butylgruppe durch *iso*-Propyl ersetzt, so wird die Dimerisierung via Stickstoffbrücke um $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ favorisiert. Entsprechend wurde auch genau dieser Dimerisierungsmodus für Verbindung **109** experimentell bestätigt.

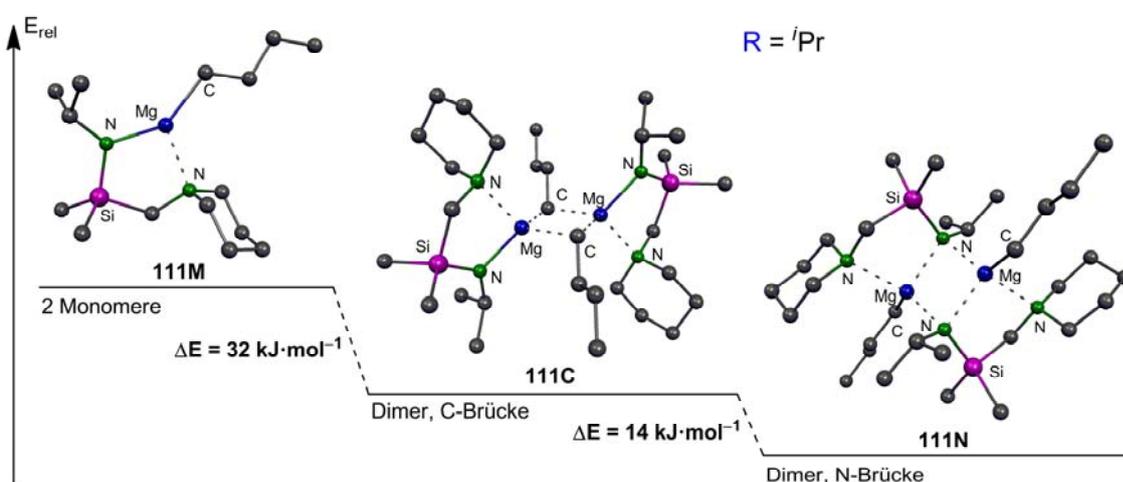


Abb. 4.24 Berechnete Energiedifferenzen der Alkylmagnesiumsilylamide **111M** (Monomer), **111C** (C-Brücke) und **111N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

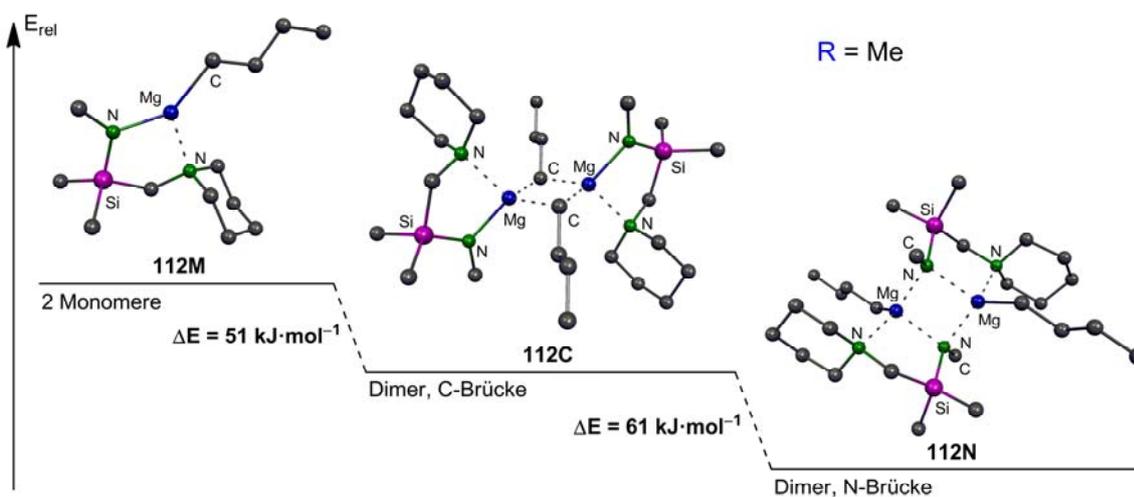


Abb. 4.25 Berechnete Energiedifferenzen der Alkylmagnesiumsilylamide **112M** (Monomer), **112C** (C-Brücke) und **112N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

Wird die sterische Abstoßung weiter minimiert und die *iso*-Propylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt, so erhöht sich die Differenz zwischen kohlenstoff- und stickstoffverbrücktem Dimer noch weiter auf $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Aus der sterischen Überfrachtung und damit einhergehender Strukturveränderung der berechneten (**110C**) und synthetisierten (**107**, **108**) Alkylmagnesiumsilylamide resultieren energiereiche Verbindungen. Folglich sollten diese kohlenstoffverbrückten Strukturen eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu sterisch weniger überfrachteten stickstoffverbrückten Dimeren besitzen. Um diese Reaktivität abschätzen zu können wurde zusätzlich auch die monomere Einheit berechnet (**110M**, **111M** und **112M**) und zwei Monomereinheiten mit dem entsprechenden stabilsten Dimer verglichen. Diese Energie entspricht der Spaltung der Dimere. Für das *tert*-Butyl-substituierte kohlenstoffverbrückte Dimer müssen $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Spaltung in Monomere aufgebracht werden. Das *iso*-Propyl-substituierte stickstoffverbrückte Dimer benötigt bereits $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und das Methyl-substituierte stickstoffverbrückte Dimer $112 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Spaltung in zwei Monomere. Diese Berechnungen unterstützen die Annahme, dass durch sterische Einflüsse die Reaktivität der Dimere gesteigert wird, was an der sehr geringen Spaltungsenergie von $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Verbindung **110C** (**107**, **108**) deutlich wird.

Zudem wurde der Verbrückungsmodus weiterer dimerer Butylmagnesiumsilylamide mit zusätzlicher sterischer Überfrachtung durch einen

(*cis*-2,6-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkel

untersucht (siehe Abb. 4.26). In allen

berechneten Strukturen nehmen die

Methylgruppen eine äquatoriale Position am

Piperidinring ein. Ist $R = \text{Me}$, ein sterisch

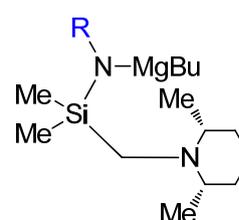
unanspruchsvoller Substituent, wird auch bei

diesem System das stickstoffverbrückte Dimer

um $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum

kohlenstoffverbrückten Dimer begünstigt, wobei hier für die Spaltung des Dimers in zwei

Monomere nur $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt werden (Abb. 4.27).



$R = \text{Me}$ (**113**)

$R = i\text{Pr}$ (**114**)

$R = t\text{Bu}$ (**115**)

Abb. 4.26

Monomer von berechneten Butylmagnesiumsilylamiden mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollem (Aminomethyl)-Henkel.

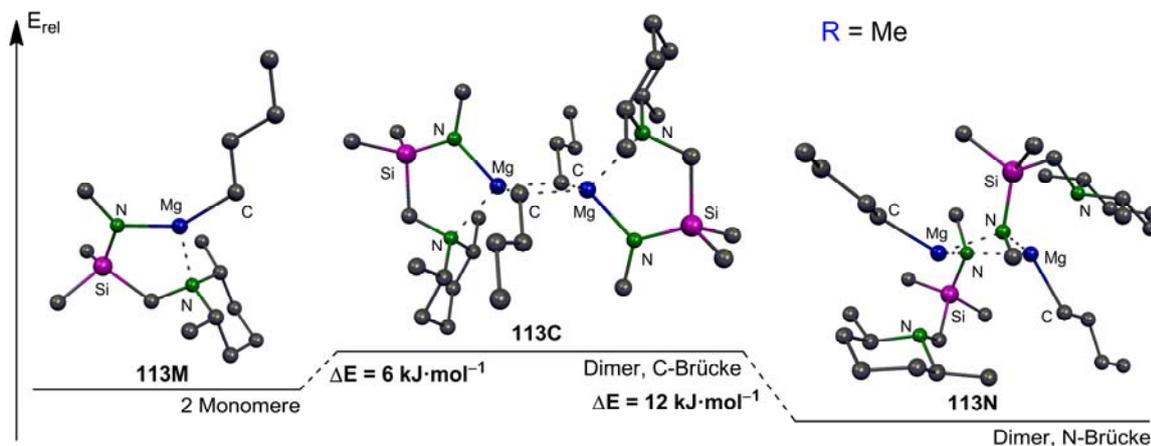


Abb. 4.27 Berechnete Energiedifferenzen der Alkylmagnesiumsilylamide **113M** (Monomer), **113C** (C-Brücke) und **113N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

Folglich verursacht bereits der sterische Einfluss der Methylgruppen des (*cis*-2,6-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkels selbst beim methylsubstituierten ($R = \text{Me}$) Liganden eine gespannte und damit energiereiche Struktur. Dies zeigt sich auch an einem deutlich verlängerten Mg-N-Abstand des (Aminomethyl)-Henkels von 2.59 Å bzw. 2.44 Å in Verbindung **113N** im Vergleich zu 2.39 Å bzw. 2.33 Å in Verbindung **112N**. Bei Verbindung **113N** kann dieser Abstand nicht mehr als koordinative Bindung aufgefasst werden.

Werden nun das Monomer, das kohlenstoff- und das stickstoffverbrückte Dimer des *iso*-Propyl-substituierten Derivats berechnet und verglichen, ergibt sich als bevorzugte Struktur die monomere Einheit, welche um $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger ist als das kohlenstoffverbrückte Dimer (siehe Abb. 4.28). Die Struktur eines stickstoffverbrückten Dimers ist in diesem Fall um $64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger als eine Dimerisierung via Kohlenstoff. Für $R = \text{tBu}$ ergibt sich ein ähnliches Energiediagramm, wobei die monomere Einheit um $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger ist als das kohlenstoffverbrückte Dimer. Die stickstoffverbrückte Struktur ist deutlich ungünstiger mit einer Energiedifferenz von $112 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zum stickstoffverbrückten Dimer.

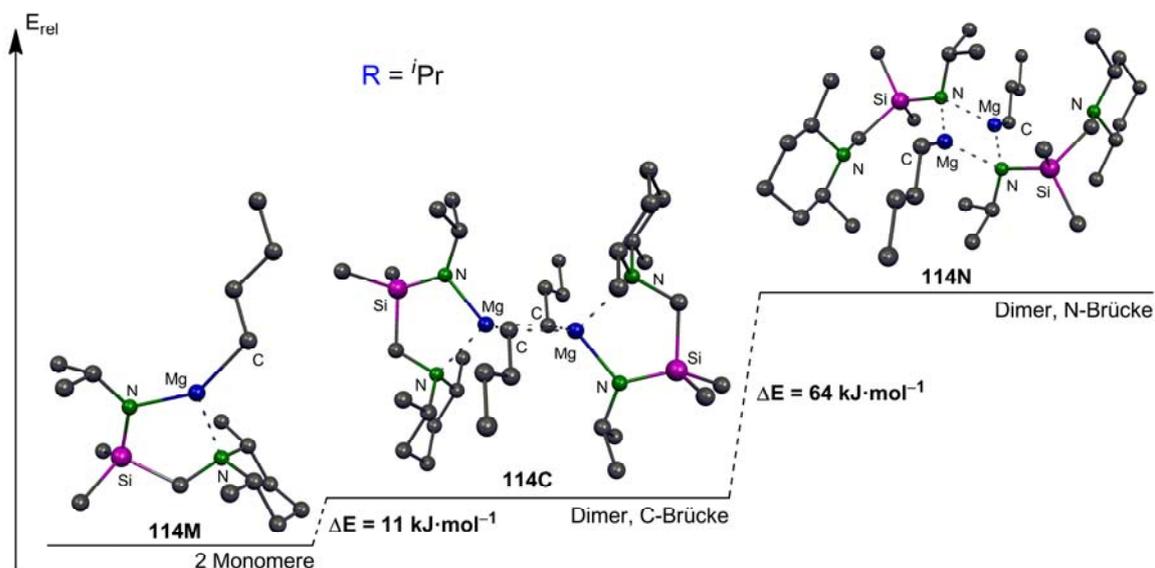


Abb. 4.28 Berechnete Energiedifferenzen der Alkylmagnesiumsilylamide **114M** (Monomer), **114C** (C-Brücke) und **114N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Synthese und Strukturbestimmung von Alkylmagnesiumsilylamiden mit dem dargestellten iso-Propyl substituierten Silazan **90** nicht gelungen, weswegen die vorgestellten Berechnungen nicht experimentell bestätigt werden können. Hierbei könnten jedoch auch kinetische Effekte eine Rolle spielen, welche eine Deprotonierung dieses Silazans mit Dibutylmagnesium hindern. Um solch kinetische Effekte auf den Ablauf der Deprotonierung abschätzen zu können wurde die Aktivierungsenergie dieser Reaktion mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Silazanen berechnet.

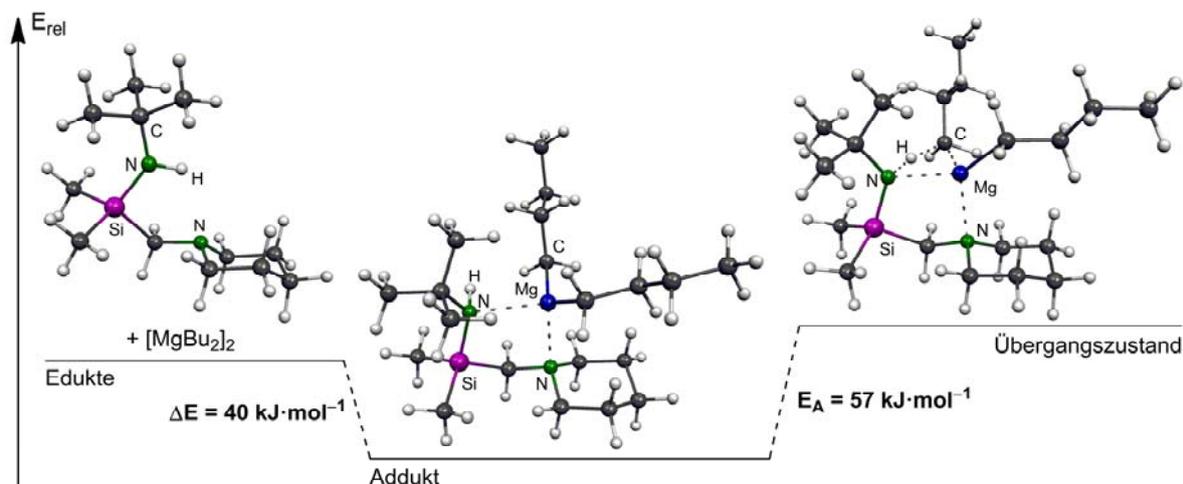


Abb. 4.29 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von **66** mit Dibutylmagnesium sowie Energiegewinn bei Ausbildung eines Addukts aus den Reagenzien, wobei ein halbes Dimer Dibutylmagnesium in dieser Berechnung verwendet wurde [B3LYP/6-31+G(d)].

In Abb. 4.29 und Abb. 4.30 sind entsprechende Energiediagramme der Adduktbildung aus den Reagenzien (Silazan und 0.5 Äq $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ -Dimer) sowie des Übergangszustandes der Deprotonierung der Verbindungen **66** und **116** beispielhaft dargestellt. Tabelle 4.8 enthält von einer Auswahl an Silazanen die berechneten Enthalpien der Adduktbildung sowie die Aktivierungsenergie der Deprotonierung ausgehend von diesem Addukt.

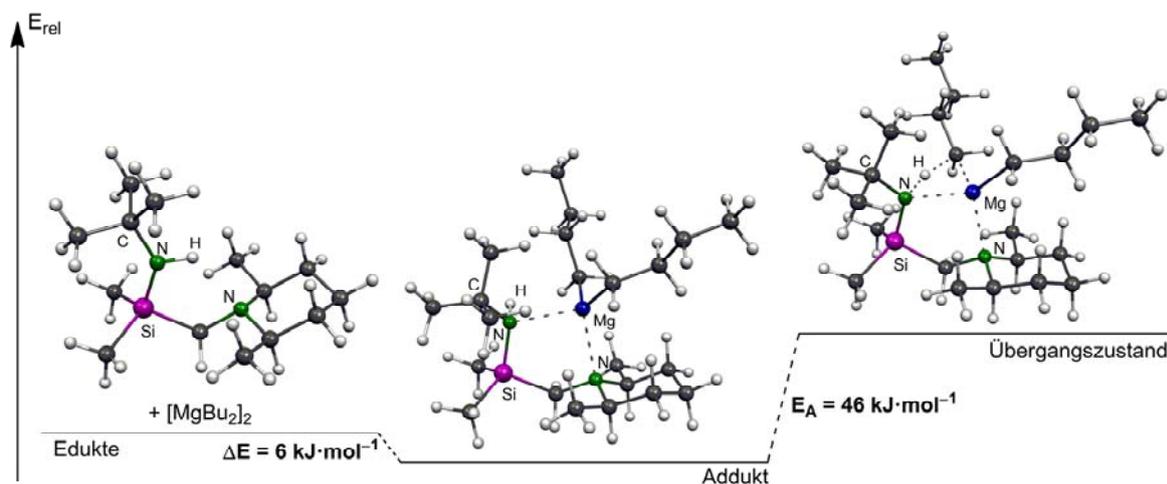
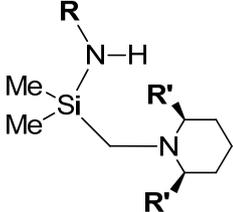


Abb. 4.30 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von (2,6-Dimethylpiperidinomethyl)-*tert*-butylamino-dimethylsilan (**116**) mit Dibutylmagnesium sowie Energiegewinn bei Ausbildung eines Addukts aus den Reagenzien, wobei ein halbes Dimer Dibutylmagnesium in dieser Berechnung verwendet wurde [B3LYP/6-31+G(d)].

Zudem ist ebenfalls, ausgehend von dem entsprechend gebildeten Addukt, die Bildungsenthalpie des zuvor ermittelten stabilsten Butylmagnesiumsilylamids unter

Abspaltung von Butan aufgelistet. Diese Berechnungen zeigen, dass bei Zunahme des sterischen Anspruchs des Silazans der Energiegewinn bei Koordination von Dibutylmagnesium abnimmt. Zudem ist deutlich der elektronische Einfluss der stabilisierenden Phenylgruppe erkennbar, welche die Koordinationsfähigkeit des Amins herabsenkt und damit zu einer vergleichsweise geringen Adduktbildungsenergie führt. Entsprechend wird durch das acidere Proton auch die Aktivierungsenergie der Deprotonierung herabgesetzt. Zudem ist eine Senkung der Reaktionsbarriere der Deprotonierung durch den sterischen Einfluss des (*cis*-2,6-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkels erkennbar. Die Reaktionsenthalpie der Deprotonierung des Addukts unter Ausbildung der zuvor ermittelten stabilsten Struktur der Alkylmagnesiumsilylamide sinkt mit Zunahme des sterischen Anspruchs bei Silazanen mit einem (Piperidinomethyl)-Henkel. Ein gegenteiliger Effekt, eine steigende Reaktionsenthalpie bei Zunahme des sterischen Anspruchs, ist bei Silazanen mit einem (*cis*-2,6-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkel zu beobachten.

Tabelle 4.8 Vergleich der Adduktbildungsenergie, Aktivierungsenergie der Deprotonierung und Reaktionsenthalpie der Deprotonierung des Addukts verschieden sterisch anspruchsvoller Silazane mit Dibutylmagnesium.

	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Adduktbildung)	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Deprotonierung)	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Deprotonierung des Addukts)
(1) $\mathbf{R} = \text{Me}, \mathbf{R}' = \text{H}$	-57	50	-132 (Dimer, N-Brücke)
(2) $\mathbf{R} = \textit{i}\text{Pr}, \mathbf{R}' = \text{H}$ (65)	-40	46	-114 (Dimer, N-Brücke)
(3) $\mathbf{R} = \textit{t}\text{Bu}, \mathbf{R}' = \text{H}$ (66)	-40	57	-105 (Dimer, C-Brücke)
(4) $\mathbf{R} = \text{Ph}, \mathbf{R}' = \text{H}$	-31	37	<i>nicht berechnet</i>
(5) $\mathbf{R} = \text{CH}(\text{Me})(\text{Ph}), \mathbf{R}' = \text{H}$ [(<i>S</i>)- 69]	-49	56	<i>nicht berechnet</i>
(6) $\mathbf{R} = \text{Me}, \mathbf{R}' = \text{Me}$	-32	45	-113 (Dimer, N-Brücke)
(7) $\mathbf{R} = \textit{i}\text{Pr}, \mathbf{R}' = \text{Me}$ (90)	-20	38	-119 (Monomer)
(8) $\mathbf{R} = \textit{t}\text{Bu}, \mathbf{R}' = \text{Me}$ (116)	-6	46	-128 (Monomer)

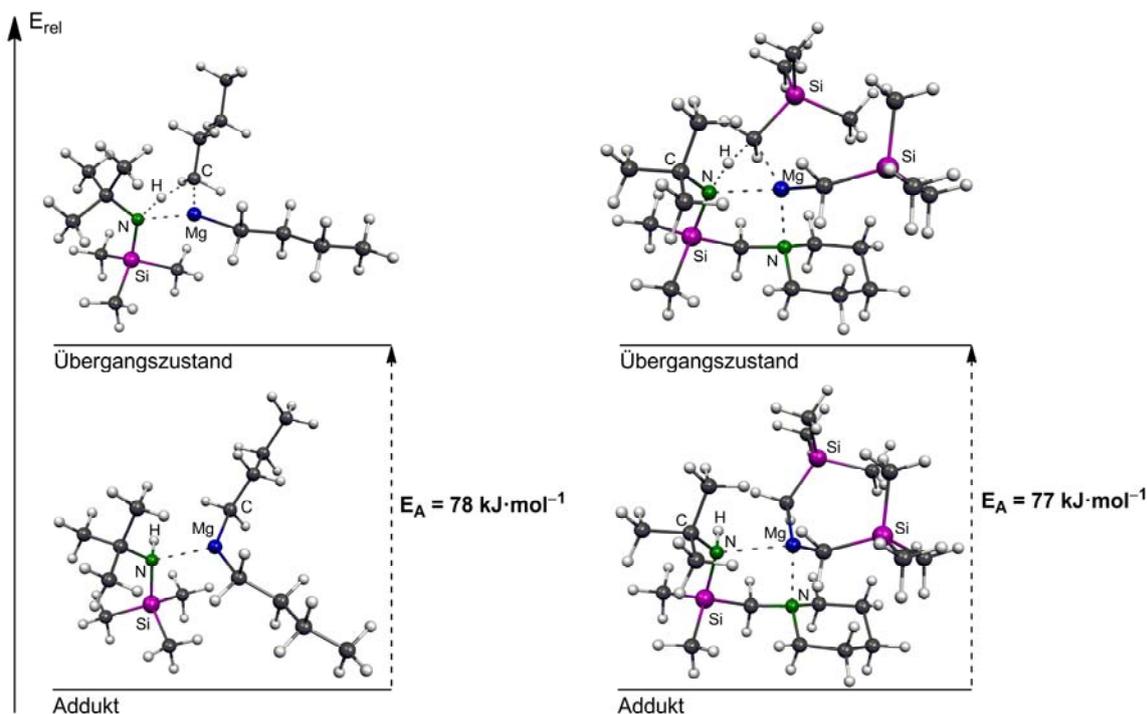


Abb. 4.31 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von (*tert*-Butylamino)(trimethyl)silan mit Dibutylmagnesium und der Deprotonierung von **66** mit Bis[(trimethylsilyl)methyl]magnesium [B3LYP/6-31+G(d)].

Abb. 4.31 zeigt die Reaktionsbarriere für die Deprotonierung von (*tert*-Butylamino)(trimethyl)silan mit Dibutylmagnesium. Durch den fehlenden (Piperidinomethyl)-Henkel wird die Reaktionsbarriere um $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhöht. Eine Steigerung der Reaktionsbarriere auf $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lässt sich durch Bis[(trimethylsilyl)methyl]magnesium als Deprotonierungsreagenz erreichen. Durch den α -Effekt des Siliciums wird die Abspaltung von Tetramethylsilan erschwert.

Durch diese erhöhte Aktivierungsenergie lässt sich möglicherweise der Verlauf der Deprotonierung „einfrieren“. So könnte bei tiefen Temperaturen die Vorstufe der Deprotonierung, das Addukt von Diorganylmagnesium an einen Silazanliganden, isoliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten solche Addukte mit Diethylzink dargestellt werden, welche im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

4.5 Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Zinksilylamiden und deren Vorstufen

Aufgrund ihrer Strukturvielfalt und vielseitiger Anwendungsmöglichkeiten sind Zinkamide seit Mitte des 19. Jahrhunderts ein weitreichend erforschtes Gebiet der Metallorganik. So wurde die Katalysatoraktivität von Zinkamiden, vor allem β -Diketiminato Zinkamide, bei der Ringöffnungs-Polymerisation von Lactid oder Copolymerisation von CO_2 und Epoxid in den letzten Jahren weitreichend untersucht.^[91,179–183] Zudem können Alkylzinkamide oder deren Addukte als Katalysatoren für die enantioselektive Addition von Et_2Zn an Aldehyde oder die enantioselektive Reduktion von Ketonen mit Polymethylhydrosiloxan eingesetzt werden.^[184,185] *Kemp et al.* untersuchten die CO_2 -Insertion in die Zn-N-Bindung zur Darstellung nützlicher Syntheseintermediate und *Jansen et al.* beschrieb die Darstellung einer ZnSiN_2 -Keramik aus Zinkamid-Einkomponentenvorstufen.^[186] Aufgrund der kinetischen Hemmung von Diethylzink als Deprotonierungsreagenz^[187] untersuchten unter anderem *Westerhausen et al.* C-C-Kupplungsreaktionen mit Zinkamiden.^[58,92]

Die, im Vergleich zu Lithium- und Magnesiumorganylen, deutlich höhere Reaktionsbarriere (Kapitel 4.2 auf Seite 41) für die Deprotonierung der in dieser Arbeit untersuchten Silazanverbindungen mit Diethylzink zeigt, dass auch hier eine kinetische Hemmung zu erwarten ist. Auswirkungen dieser Erkenntnisse auf die durch Umsetzung von Diethylzink mit zwei- und mehrzähligen Silazanliganden erhaltenen strukturell charakterisierten Verbindungen werden in den folgenden Kapiteln näher diskutiert.

4.5.1 Darstellung und Molekülstruktur von Zinkdibromid-Addukten

Die Koordinationsverbindungen **117** und **118** – Adduktstrukturen der zweizähligen Silazanliganden **65** und **66** an Zinkdibromid – können als unreaktive Modellstrukturen für den Verlauf von Deprotonierungsreaktionen angesehen werden, da sie die Vorstufe zu entsprechenden Übergangszuständen darstellen. Deren Synthese erfolgt durch Zugabe der entsprechenden Silazane zu einer gesättigten Zinkdibromid-Lösung in Acetonitril. Nach 24 h Aufbewahrung bei Raumtemperatur konnten die ZnBr_2 -Addukte kristallin erhalten werden. Abb. 4.32 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen **117** und **118**, Tabelle 4.9 enthält weitere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

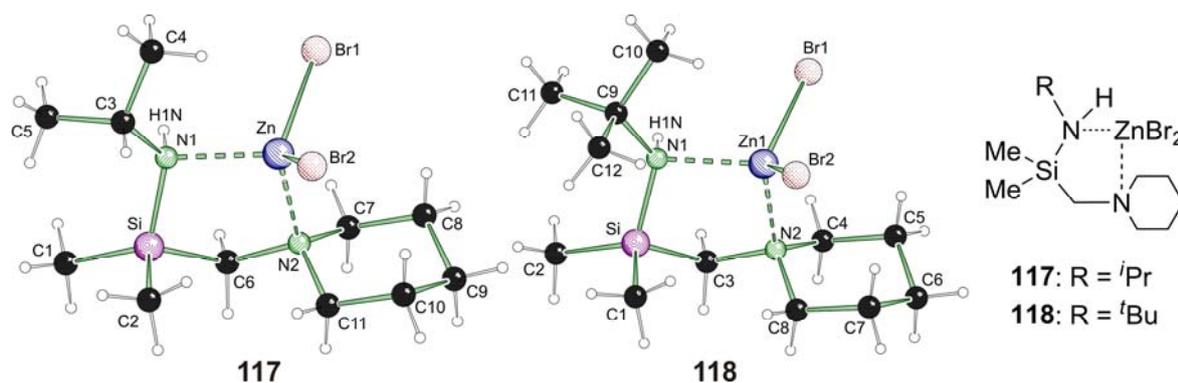


Abb. 4.32 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Zinkdibromidkaddukte **117** (links) und **118** (Mitte) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **117**: Br1–Zn 2.379(1), Br2–Zn 2.365(1), C3–N1 1.530(7), N2–Zn 2.114(4), N1–Si 1.777(5), N1–Zn 2.108(6), N1–H1N 0.91(8), C3–N1–Si 119.8(4), C3–N1–Zn 116.9(4), Si–N1–Zn 103.7(3), C3–N1–H1N 108(6), Si–N1–H1N 109(5), Zn–N1–H1N 97(6), N1–Zn–N2 96.1(2), N1–Zn–Br2 110.6(1), N2–Zn–Br2 114.8(1), N1–Zn–Br1 106.2(1), N2–Zn–Br1 109.4(1), Br2–Zn–Br1 117.4(1); **118**: Br1–Zn 2.389(1), Br2–Zn 2.362(1), C9–N1 1.526(3), N1–Si 1.791(2), N1–Zn 2.128(2), N2–Zn 2.110(2), N1–H1N 0.85(2), C9–N1–Si 124.6(2), C9–N1–Zn 120.3(1), Si–N1–Zn 102.3(1), C9–N1–H1N 102.9(15), Si–N1–H1N 105.6(14), Zn–N1–H1N 96.6(16), N2–Zn–N1 95.6(1), N2–Zn–Br2 115.5(1), N1–Zn–Br2 112.0(1), N2–Zn–Br1 108.0(1), N1–Zn–Br1 106.7(1), Br2–Zn–Br1 116.8(1).

Tabelle 4.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Zinkdibromidaddukte **117** und **118**.

Strukturbezeichnung	117	118
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{SiZn}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{SiZn}$
Formelmasse	$439.62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$453.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	193(2) K	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin

Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Zelldimension	a = 11.703(2) Å	a = 12.0284(4) Å
	b = 10.628(2) Å	b = 10.6505(3) Å
	c = 14.620(3) Å	c = 14.5633(5) Å
	β = 107.06(3)°	β = 109.752(4)°
Zellvolumen	1738.4(6) Å ³	1755.91(10) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte	1.680 Mg·m ⁻³	1.716 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	6.064 mm ⁻¹	6.006 mm ⁻¹
F(000)	880	912
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.75 bis 27.00°	2.42 bis 26.00°
Indexbereich	-14 < h < 14	-14 < h < 14
	-4 < k < 12	-13 < k < 13
	-18 < l < 13	-17 < l < 17
Anzahl gemessener Reflexe	3760	17826
Unabhängige Reflexe	2399 [R _{int} = 0.0531]	3440 [R _{int} = 0.0341]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2399 / 0 / 162	3440 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.038
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0404 wR2 = 0.1079	R1 = 0.0196 wR2 = 0.0342
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0507 wR2 = 0.1130	R1 = 0.0298 wR2 = 0.0346
Restelektronendichte	0.472 und -0.548 e·Å ⁻³	0.560 und -0.430 e·Å ⁻³

Die Verbindungen **117** und **118** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die N1-H1N-Bindungslängen von 0.91(8) Å (**117**) und 0.85(2) Å (**118**) liegen im erwarteten Bereich, wobei H1N zusätzlich eine schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu Br1^c [generiert durch Symmetrieoperationen: $-x+2, -y+2, -z+2$ (**117**), $-x, -y+1, -z+1$ (**118**)] ausbildet. Der H1N-Br1^c-Bindungsabstand [2.76(9) Å (**117**), 2.83(2) Å (**118**)] und der N1-H1N-Br^c-Bindungswinkel [157.9(70)° (**117**), 166.1(20)° (**118**)] sind typisch für solche Wasserstoffbrückenbindungen.^[188] Mit einem Wert von 1.777(5) Å (**117**) und 1.791(2) Å (**118**) ist die Si-N1-Bindungslänge im oberen Bereich weiterer vergleichbarer literaturbekannter Systeme.^[189] Die Bindungslängen von 2.108(6) Å (**117**) und 2.128(2) Å (**118**) für Zn-N1, beziehungsweise 2.114(4) Å (**117**) und 2.110(2) Å (**118**) für Zn-N2 gleichen weiteren beschriebenen koordinativen Zn-N-Bindungen.^[185,190]

4.5.2 Darstellung und Molekülstruktur von Diethylzink-Addukten

Durch die bereits in Kapitel 4.2 diskutierte hohe Reaktionsbarriere für die Deprotonierung der in dieser Arbeit beschriebenen Silazanliganden mit Diethylzink ist auch die Isolation einer reaktiven Zwischenstufe der Deprotonierungsreaktion möglich. So können analog zu den im vorigen Kapitel beschriebenen unreaktiven Adduktstrukturen mit Zinkdibromid auch entsprechend reaktive Addukte mit Diethylzink strukturell charakterisiert werden. Diese stellen einige der wenigen Beispiele von Diorganylzink-Addukten an Stickstoff-Liganden mit einem aciden Proton dar.^[180,185,191]

Die Diethylzinkaddukte **119-121**, (S_C, R_N)-**122**, **123** und (R_C, R_C, R_N)-**124** konnten durch Zugabe einer Diethylzinklösung zu den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Silazanen **64-66**, **67**, (S)-**69**, und **94** und anschließender Lagerung bei -78 °C in sehr guten

Ausbeuten dargestellt werden. Eine schematische Darstellung der Adduktstruktur ist in Abb. 4.33 dargestellt.

Die Vielfalt der Adduktstrukturen von Diethylzink an die in dieser Arbeit dargestellten Silazane ermöglicht nun die Diskussion von strukturellen Einflüssen bei Variation unterschiedlicher Parameter. So können im Folgenden sterische Abstoßungseffekte und strukturelle Veränderungen durch verschiedene zusätzliche Koordinationsstellen beurteilt werden.

Zunächst soll am Beispiel der Verbindungen **119** ($R = \text{Cy}$), **120** ($R = \textit{i}\text{Pr}$) und **121** ($R = \textit{t}\text{Bu}$) die strukturelle Auswirkung auf die Diethylzinkadduktstruktur bei sterischer Überfrachtung betrachtet werden, wobei der räumliche Platzbedarf der Substituenten in dieser Reihe stetig abnimmt. Abb. 4.34 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen **119-120**, Tabelle 4.10 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Verbindungen **119** und **120** kristallisieren im triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Verbindung **121** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In diesen Strukturen koordiniert der zweizählige Silazanligand mit beiden Stickstoffatomen an Diethylzink. Eine Gegenüberstellung

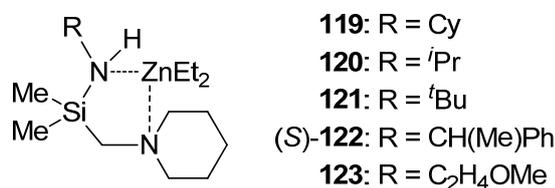


Abb. 4.33 Schematische Darstellung der Molekülstruktur der Addukte von Diethylzink an Silazane.

verschiedener Bindungslängen der dargestellten Adduktstrukturen findet sich in Tabelle 4.12 auf Seite 83.

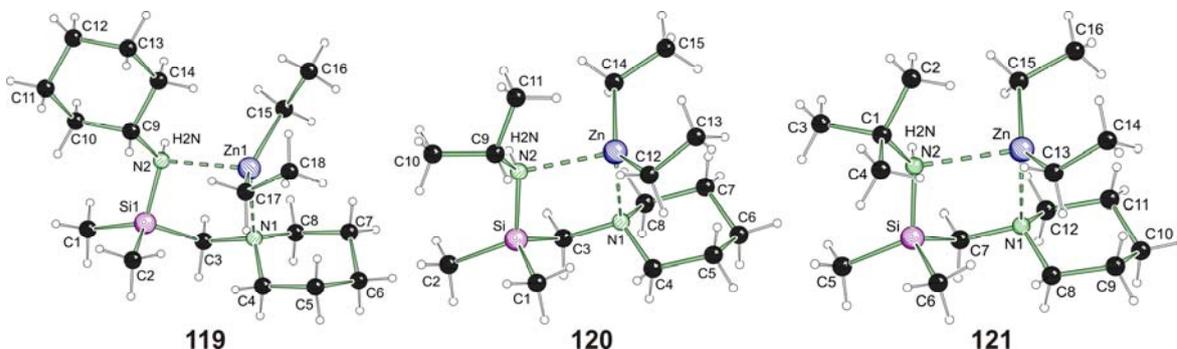


Abb. 4.34 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Diethylzinkaddukte **119** (links), **120** (Mitte) und **121** (rechts) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **119**: C9–N2 1.479(2), C15–Zn1 2.012(1), C17–Zn1 2.003(1), N1–Zn1 2.294(1), N2–Si1 1.743(1), N2–Zn1 2.352(1), N2–H2N 0.76(2), C9–N2–Si1 122.0(1), C9–N2–Zn1 112.1(1), Si1–N2–Zn1 102.6(1), C9–N2–H2N 107.1(14), Si1–N2–H2N 111.8(14), Zn1–N2–H2N 98.8(14), C17–Zn1–C15 133.1(1), C17–Zn1–N1 109.7(1), C15–Zn1–N1 108.6(1), C17–Zn1–N2 103.6(1), C15–Zn1–N2 104.0(1), N1–Zn1–N2 87.8(1); **120**: C9–N2 1.483(2), C12–Zn 2.012(1), C14–Zn 2.011(1), N1–Zn 2.320(1), N2–Si 1.748(1), N2–Zn 2.397(1), N2–H2N 0.79(2), C9–N2–Si 121.7(1), C9–N2–Zn 113.3(1), Si–N2–Zn 101.8(1), C9–N2–H2N 107.7(12), Si–N2–H2N 113.1(12), Zn–N2–H2N 96.4(12), C14–Zn–C12 134.8(1), C14–Zn–N1 105.4(1), C12–Zn–N1 110.7(1), C14–Zn–N2 101.8(1), C12–Zn–N2 105.5(1), N1–Zn–N2 88.3(1); **121**: C1–N2 1.501(2), C13–Zn 2.004(2), C15–Zn 2.008(2), N1–Zn 2.326(2), N2–Si 1.751(2), N2–Zn 2.565(2), N2–H2N 0.81(2), C1–N2–Si 128.1(1), C1–N2–Zn 119.5(1), Si–N2–Zn 98.9(1), C1–N2–H1N 107.2(13), Si–N2–H1N 110.2(13), Zn–N2–H1N 84.6(12), C13–Zn–C15 139.4(1), C13–Zn–N1 110.0(1), C15–Zn–N1 104.7(1), C13–Zn–N2 104.1(1), C15–Zn–N2 98.5(1), N1–Zn–N2 86.4(1).

Durch die verringerte Basizität des siliciumgebundenen Stickstoffatoms ist die koordinative Bindung zum Zink schwächer. Dies zeigt sich an einem im Vergleich zur koordinativen Zn–N–Bindung [**121**: 2.326(2) Å] an den (Piperidinomethyl)-Henkel verlängerten Zn–N_{Si}-Bindungsabstand [**121**: 2.565(2) Å]. Da bisher keine Addukte von Dialkylzink an Silazane strukturell charakterisiert wurden, welche eine N–H-Funktionalität aufweisen, kann kein Vergleich der Zn–N_{Si}-Bindungslänge mit literaturbekannten Verbindungen erfolgen. Die in den Verbindungen **119-121** erfassten Differenzen der koordinativen Zn–N-Bindungslängen [Zn–N_{Si}–N–Zn = Δ(Zn–N): 0.239 (*t*Bu) > 0.077 (*i*Pr) > 0.058 (Cy)] korrelieren mit dem sterischen Anspruch des Organylrestes. Es wird eine Verringerung der Differenz Δ(Zn–N) beim Übergang zu weniger sterisch anspruchsvollen Alkylresten beobachtet. Zudem ist eine deutliche Streckung der N_{Si}–C-Bindung [1.501(2) Å] bei der *tert*-butylsubstituierten Verbindung **121** zu beobachten, welche bei den weniger sterisch überfrachteten Addukten wieder abnimmt [**119**: 1.479(2) Å, **120**: 1.483(2) Å]. Die von *Robertson et al.* ermittelten geometrischen Daten aus der Kristallstruktur von *N,N*-Dimethyl(trimethylsilyl)amine ergeben einen durchschnittlichen

Bindungsabstand von 1.448 Å für eine N_{Si}-C-Bindung.^[10] Durch die Koordination von Diethylzink an das siliciumgebundene Stickstoffatom, welches dadurch sp³-hybridisiert vorliegt, wird die Si-N-Bindung geschwächt. Dies verursacht eine Verlängerung der Si-N-Bindung auf 1.743(1) Å (**119**), 1.748(1) Å (**120**) und 1.751(2) Å (**121**) im Vergleich zu einer Bindungslänge von 1.694(2) Å (siehe Verbindung (R_C,R_C,R_N)-**124**) oder 1.719(1) Å für das freie Silazan N,N-Dimethyl(trimethylsilyl)amine in welchem das Stickstoffatom nur schwach pyramidalisiert und folglich annähernd sp²-hybridisiert vorliegt.^[10]

Tabelle 4.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Diethylzinkaddukte **119-121**.

Strukturbezeichnung	119	120	121
Summenformel	C ₁₈ H ₄₀ N ₂ SiZn	C ₁₅ H ₃₆ N ₂ SiZn	C ₁₆ H ₃₈ N ₂ SiZn
Formelmasse	377.98 g·mol ⁻¹	337.92 g·mol ⁻¹	351.94 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension	a = 8.8960(4) Å b = 10.3232(5) Å c = 12.6013(6) Å α = 97.838(4)° β = 106.366(4)° γ = 107.152(4)°	a = 8.4594(9) Å b = 10.3206(10) Å c = 11.8318(12) Å α = 107.3476(15)° β = 92.5766(16)° γ = 101.4816(15)°	a = 12.126(5) Å b = 10.691(5) Å c = 16.231(7) Å β = 106.918(7)°
Zellvolumen	1030.12(8) Å ³	960.24(17) Å ³	2013.3(15) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	2	2	4
Berechnete Dichte	1.219 Mg·m ⁻³	1.169 Mg·m ⁻³	1.161 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.251 mm ⁻¹	1.334 mm ⁻¹	1.275 mm ⁻¹
F(000)	412	368	768
Kristallgröße	0.60 x 0.60 x 0.30 mm ³	0.70 x 0.50 x 0.40 mm ³	0.60 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.55 bis 26.99°	1.81 bis 27.00°	2.31 bis 26.99°
Indexbereich	-11 < h < 11 -12 < k < 13 -15 < l < 14	-10 < h < 10 -13 < k < 12 -15 < l < 15	-15 < h < 15 -13 < k < 13 -20 < l < 20
Anzahl gemessener Reflexe	9784	23583	43766
Unabhängige Reflexe	4436 [R _{int} = 0.0178]	4181 [R _{int} = 0.0283]	4390 [R _{int} = 0.0417]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4436 / 0 / 207	4181 / 0 / 182	4390 / 0 / 192

Goodness-of-fit on F^2	1.057	1.058	1.054
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0234$ $wR2 = 0.0624$	$R1 = 0.0243$ $wR2 = 0.0662$	$R1 = 0.0272$ $wR2 = 0.0723$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0285$ $wR2 = 0.0634$	$R1 = 0.0261$ $wR2 = 0.0671$	$R1 = 0.0324$ $wR2 = 0.0757$
Restelektronendichte	0.390 und $-0.224 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.464 und $-0.218 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.503 und $-0.163 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Durch Koordination von Diethylzink an die in dieser Arbeit untersuchten Silazane bildet sich ein stereogenes Stickstoffzentrum (N_{Si}) aus. Die bisher vorgestellten Addukte kristallisieren als Racemat, da keine absolute Konfiguration induziert wird. Wird jedoch Diethylzink an ein chirales Silazan, z. B. Verbindung (S)-**69**, unter Ausbildung einer Adduktstruktur [(S_C, R_N)-**122**] koordiniert, besteht die Möglichkeit selektiv ein Diastereomer durch Kristallisation zu isolieren. Durch die niedrige Kristallisationstemperatur von $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ und folglich die schnelle Auflösung des Produktes war es jedoch nur möglich einen Einkristall zu vermessen. Folglich ist aus dieser Kristallstruktur die Ausbildung eines weiteren Diastereomers nicht auszuschließen. Berechnungen verschiedener Konformere des (S_C, S_N)-Diastereomers zeigen jedoch, dass diese um mindestens $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger sind, so dass eine selektive Bildung des (S_C, R_N)-Diastereomers wahrscheinlich ist. Abb. 4.35 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (S_C, R_N)-**122**, Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Verbindung (S_C, R_N)-**122** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Wie auch bei den zuvor diskutierten Strukturen ist die Zn-N1-Bindung mit $2.422(2) \text{ \AA}$ länger als die Zn-N2-Bindung von $2.324(2) \text{ \AA}$. Auch die lange Si-N1-Bindungslänge von $1.741(2) \text{ \AA}$ gleicht den zuvor beschriebenen Adduktstrukturen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht gelungen, einen Einkristall des Deprotonierungsproduktes zu erhalten. Dennoch eignet sich Verbindung (S)-**69** prinzipiell als Additiv für stereoselektive Alkylierungen oder Deprotonierungen mit Diethylzink.

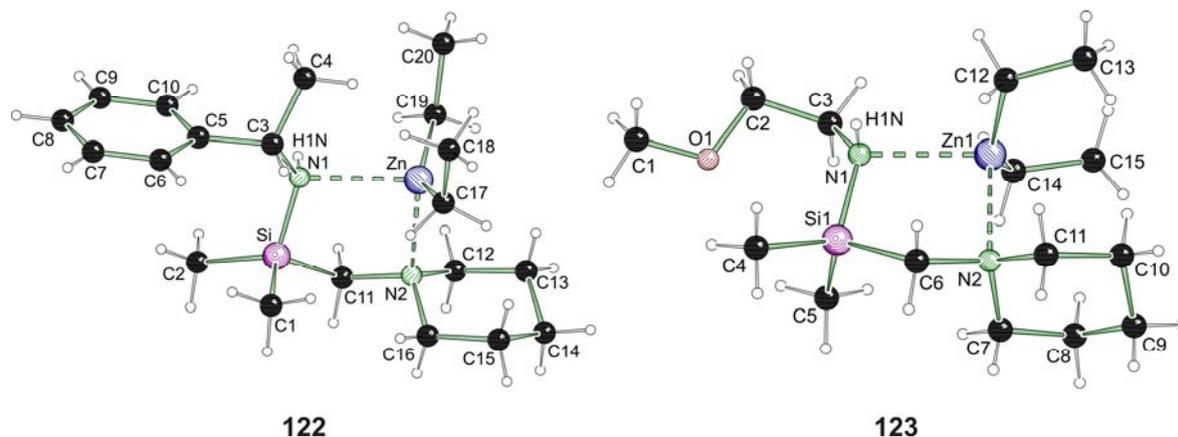


Abb. 4.35 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Diethylzinkaddukte ($S_C R_N$)-**122** (links) und **123** (rechts) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von ($S_C R_N$)-**122**: C19–Zn 2.008(3), C17–Zn 1.997(3), C3–N1 1.481(3), N1–Si 1.741(2), N1–Zn 2.422(2), N2–Zn 2.324(2), N1–H1N 0.73(2), C3–N1–Si 122.46(15), C3–N1–Zn 112.23(12), C3–N1–H1N 111(2), Si–N1–H1N 109.2(18), Zn–N1–H1N 93.8(18), Si–N1–Zn 104.54(9), C17–Zn–N2 108.01(12), C19–Zn–N2 100.90(11), C17–Zn–C19 143.07(8), C17–Zn–N1 105.29(12), C19–Zn–N1 98.44(11), N2–Zn–N1 87.28(6); **123**: C3–N1 1.476(5), C12–Zn1 2.015(3), C14–Zn1 1.997(3), N1–Si1 1.740(3), N1–Zn1 2.404(3), N2–Zn1 2.293(3), N1–H1N 0.81(4), C3–N1–Si1 122.9(2), C3–N1–Zn1 109.1(2), Si1–N1–Zn1 104.52(14), C3–N1–H1N 109(3), Si1–N1–H1N 111(3), Zn1–N1–H1N 96(3), C14–Zn1–C12 139.67(15), C14–Zn1–N2 111.20(12), C12–Zn1–N2 103.06(12), C14–Zn1–N1 105.17(13), C12–Zn1–N1 96.25(12), N2–Zn1–N1 88.33(10).

Die Auswirkung zusätzlicher Koordinationsstellen auf die Struktur von Diethylzinkaddukten ist ein weiterer Aspekt, den es zu untersuchen gilt. Zu diesem Zweck eignen sich besonders die Silazane **67**, **68**, **93** und **94**, welche durch den [(*R,R*)-*N,N,N'*,-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-Henkel oder durch eine zusätzliche Methoxyethylfunktion am Silazan-Stickstoff weitere Koordinationsstellen aufweisen. Durch Umsetzung von Diethylzink mit den Silazanen **67** und **94** konnten die Adduktstrukturen **123** und ($R_C R_C R_N$)-**124** erhalten werden. Abb.4.35 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **123**, Abb. 4.36 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung ($R_C R_C R_N$)-**124**, Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Tabelle 4.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Diethylzinkaddukte (S_C,R_N)-**122**, **123** und (R_C,R_C,R_N)-**124**.

Strukturbezeichnung	(S_C,R_N)- 122	123	(R_C,R_C,R_N)- 124
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ SiZn	C ₁₅ H ₃₆ N ₂ O ₂ SiZn	C ₂₀ H ₄₇ N ₃ SiZn
Formelmasse	399.98 g·mol ⁻¹	353.92 g·mol ⁻¹	423.07 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$	C2
Zelldimension	a = 8.7295(9) Å b = 12.2948(9) Å c = 11.0044(13) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110.129(13)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 7.527(5) Å b = 11.211(5) Å c = 12.221(5) Å $\alpha = 104.948(5)^\circ$ $\beta = 92.883(5)^\circ$ $\gamma = 106.699(5)^\circ$	a = 14.7303(5) Å b = 10.1126(3) Å c = 17.4314(6) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.870(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1108.93(19) Å ³	945.7(8) Å ³	2471.35(13) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	2	2	4
Berechnete Dichte	1.198 Mg·m ⁻³	1.243 Mg·m ⁻³	1.137 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.166 mm ⁻¹	1.361 mm ⁻¹	1.050 mm ⁻¹
F(000)	432	384	928
Kristallgröße	0.50 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.20 x 0.10 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³
Messbereich θ	2.48 bis 26.00°	2.85 bis 27.00°	2.46 bis 26.00°
Indexbereich	-10 < h < 10 -15 < k < 15 -13 < l < 13	-9 < h < 9 -14 < k < 8 -15 < l < 15	-18 < h < 18 -12 < k < 12 -21 < l < 21
Anzahl gemessener Reflexe	21319	6869	22745
Unabhängige Reflexe	4357 [R _{int} = 0.0384]	4088 [R _{int} = 0.0384]	4845 [R _{int} = 0.0312]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4357 / 1 / 226	4088 / 0 / 190	4390 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F ²	1.009	0.943	1.037
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0245 wR2 = 0.0520	R1 = 0.0493 wR2 = 0.1176	R1 = 0.0238 wR2 = 0.0542
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0293 wR2 = 0.0525	R1 = 0.0692 wR2 = 0.1217	R1 = 0.0266 wR2 = 0.0546
Absoluter Strukturparameter	-0.005(8)		0.010(7)
Restelektronendichte	0.248 und -0.185 e·Å ⁻³	1.245 und -1.031 e·Å ⁻³	0.364 und -0.184 e·Å ⁻³

Verbindung **123** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe PT . Die Molekülstruktur von Verbindung **123** zeigt, dass Diethylzink, wie auch bei den zuvor gezeigten Strukturen, an die beiden Stickstoffatome koordiniert. Eine mögliche Koordination des Methoxyethylarms findet nicht statt. Diethylzink, welches nach Vorgaben des HSAB-Konzepts als weiche Säure zu klassifizieren ist, bevorzugt Bindungen zu weichen Basen, wie hier die Stickstoffzentren im Gegensatz zum harten Sauerstoff der Etherfunktion. Obwohl auch Zinkverbindungen mit Koordinationszahlen von fünf oder sechs bekannt sind, findet, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, keine weitere Koordination statt.^[192] Wie auch bei den zuvor vorgestellten Adduktstrukturen ist die Zn-N2-Bindung deutlich kürzer [2.293(3) Å] als die Zn-N1-Bindung [2.404(3) Å] und die Si-N1-Bindung etwas gestreckt [1.740(3) Å].

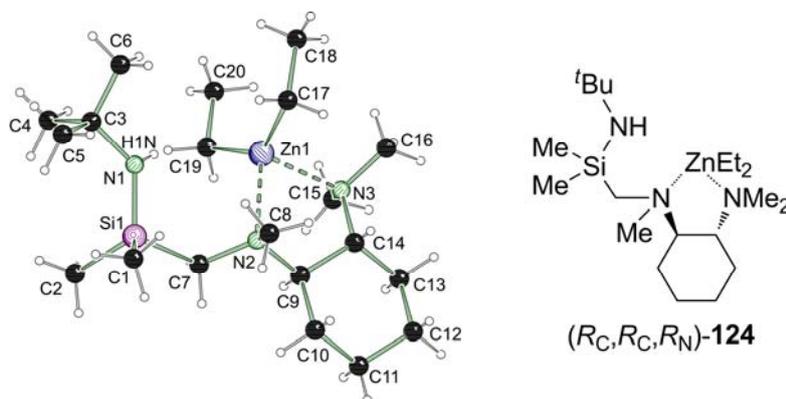


Abb. 4.36 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Diethylzinkaddukts (R_C,R_C,R_N) -**124** im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (R_C,R_C,R_N) -**124**: C3–N1 1.468(3), N1–Si1 1.694(2), N1–H1N 0.74(2), N2–Zn1 2.238(2), N3–Zn1 2.231(2), C19–Zn1 2.028(2), C17–Zn1 2.016(2), C3–N1–Si1 132.72(17), C3–N1–H1N 108.6(19), Si1–N1–H1N 113.4(19), C8–N2–C7 110.40(16), C8–N2–C9 112.69(15), C7–N2–C9 110.41(15), C8–N2–Zn1 106.28(12), C7–N2–Zn1 110.32(11), C9–N2–Zn1 106.58(10), C16–N3–C15 108.53(18), C16–N3–C14 110.55(16), C15–N3–C14 113.67(16), C16–N3–Zn1 107.19(12), C15–N3–Zn1 109.10(14), C14–N3–Zn1 107.59(11), N1–Si1–C2 116.05(11), N1–Si1–C1 111.49(13), C2–Si1–C1 106.52(15), N1–Si1–C7 107.79(9), C2–Si1–C7 102.51(11), C1–Si1–C7 112.26(10), C17–Zn1–C19 134.03(10), C17–Zn1–N3 105.38(8), C19–Zn1–N3 105.17(8), C17–Zn1–N2 107.57(7), C19–Zn1–N2 110.44(8), N3–Zn1–N2 81.08(6).

Verbindung (R_C,R_C,R_N) -**124** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Im Gegensatz zum Koordinationsverhalten der bisherigen Adduktstrukturen wird Diethylzink hier allein durch den [(*R,R*)-*N,N,N'*,-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-Henkel vorkoordiniert. Es bildet sich keine dative Bindung zwischen dem siliciumgebundenen Stickstoff- und dem Zinkatom aus. Folglich verbleibt der Si1–N1-Abstand bei 1.694(2) Å und beide koordinativen Zn–N-Bindungen weisen mit

2.238(2) Å und 2.231(2) Å ähnliche Längen auf, welche im Bereich literaturbekannter Addukte von Dialkylzinkreagenzien an Diamine liegen.^[185] Dieses Koordinationsbild erklärt sich durch die geringere Basizität des siliciumgebundenen Stickstoffatoms. Verglichen mit der ebenfalls *tert*-butylsubstituierten Verbindung **121** ist der N_{Si}-C-Abstand deutlich kürzer [1.468(3) Å]. Wie auch in Arbeiten von *P. Eckert* und *V. Geßner* beobachtet und untersucht, kristallisiert nur eines der beiden möglichen Diastereomere, Verbindung (*R_C,R_C,R_N*)-**124**, in welchem der sterisch anspruchsvollere Rest an N2 pseudo-äquatoriale Position einnimmt und dem sterischen Anspruch des Cyclohexanringes ausweicht.^[193]

Obwohl eine Auswertung von NMR-spektroskopischen Daten durch schnell fortschreitende Hydrolyseprozesse und Folgereaktionen (Deprotonierung) erschwert ist, kann Anhand der ²⁹Si-Verschiebung und der ¹H- sowie ¹³C-Verschiebung der Ethylgruppen am Zinkatom auch in Lösung die Koordination von Diethylzink an das Silazan festgestellt werden. Aufgrund des andersgearteten Koordinationsmusters der Verbindung (*R_C,R_C,R_N*)-**124** ist dieses auch bei Raumtemperatur sehr stabil, da Hydrolyseprozesse nur langsam stattfinden und keine Deprotonierungsreaktion beobachtet werden konnte.

Tabelle 4.12 Vergleich verschiedener Bindungslängen [Å] der dargestellten Diethylzinkaddukte und Zinksilylamide.

Verbindung	Zn-N	Zn-N _{Si}	N _{Si} -H	Si-N _{Si}	N _{Si} -C
119	2.294(1)	2.352(1)	0.76(2)	1.743(1)	1.479(2)
120	2.320(1)	2.397(1)	0.79(2)	1.748(1)	1.483(2)
121	2.326(2)	2.565(2)	0.81(2)	1.751(2)	1.501(2)
(<i>S_C,R_N</i>)- 122	2.324(2)	2.422(2)	0.73(2)	1.741(2)	1.481(3)
123	2.293(3)	2.404(3)	0.81(4)	1.740(3)	1.476(5)
124	2.238(2), 2.231(2)	–	0.74(2)	1.694(2)	1.468(3)
125	2.265(1), 2.215(1)	1.939(1), 1.933(1)	–	1.688(1), 1.684(1)	1.467(2), 1.471(2)
126	2.224(2)	1.879(2)	–	1.689(2)	1.460(3)
127	2.167(1)	1.905(1)	–	1.696(1)	1.477(2)
128	–	2.040(1), 2.101(1)	–	1.725(1)	1.488(2)
129	2.216(2)	2.068(2), 2.197(2)	–	1.733(2)	1.496(3)
130	2.240(4)	2.058(3), 2.182(3)	–	1.723(4)	1.505(5)

4.5.3 Darstellung und Molekülstruktur von Zinksilylamiden

Bei Isolation der Adduktverbindung in der Kälte durch Entnahme des Lösemittels und Lagerung bei Raumtemperatur können Deprotonierungsprodukte in kristalliner Form dargestellt werden. Hierbei entsteht trotz abweichender stöchiometrischer Verhältnisse aus dem Addukt **120** Verbindung **125**. Abb. 4.37 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **125**, Tabelle 4.13 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

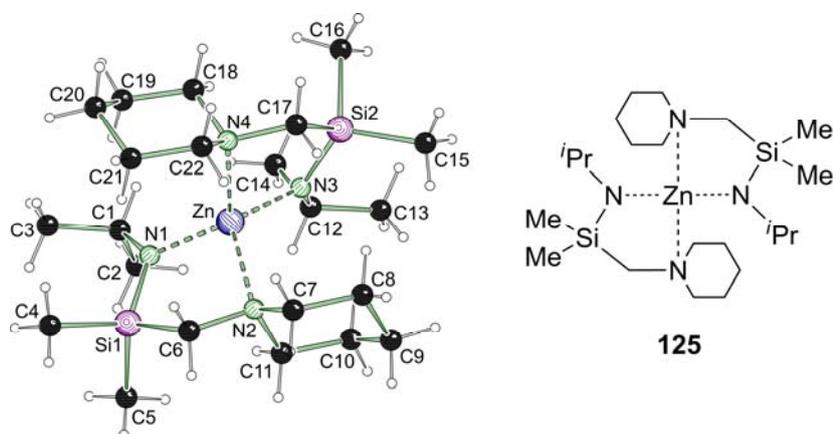


Abb. 4.37 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinksilylamids **125** im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **125**: C1–N1 1.467(2), C12–N3 1.471(2), N1–Si1 1.684(1), N1–Zn 1.939(1), N2–Zn 2.265(1), N3–Si2 1.688(1), N3–Zn 1.933(1), N4–Zn 2.215(1), C1–N1–Si1 124.88(11), C1–N1–Zn 119.24(10), Si1–N1–Zn 114.68(7), C12–N3–Si2 125.79(11), C12–N3–Zn 119.44(10), Si2–N3–Zn 114.26(7), N3–Zn–N1 130.91(6), N3–Zn–N4 92.77(5), N1–Zn–N4 117.49(5), N3–Zn–N2 114.49(6), N1–Zn–N2 92.72(5), N4–Zn–N2 108.30(5).

Verbindung **125** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Strukturell ähnelt Verbindung **125** den bereits in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Magnesiumdisilylamiden, in welchen das Metallatom mit jeweils beiden Stickstoffatomen von zwei Silazanmolekülen eine Bindung eingeht. Es sind also bereits beide Ethylgruppen des Zinkatoms durch eine Deprotonierungsreaktion von zwei Äquivalenten Silazan abgespaltet. Das Zinkzentrum ist annähernd tetraedrisch von den Stickstoffatomen umgeben, wobei durch die durch Chelatisierung ausgebildete Fünfringstruktur ein verkleinerter Bindungswinkel erzwungen wird [92.72(5)° und 92.77(5)°]. Eine tabellarische Gegenüberstellung signifikanter Bindungslängen der in diesem Kapitel vorgestellten Deprotonierungsprodukte ist auf Seite 83 (Tabelle 4.12) zu finden. Die

Zinkamidbindungen Zn-N1 und Zn-N3 [1.939(1) Å und 1.933(1) Å] sind deutlich kürzer als die koordinativen Bindungen Zn-N2 und Zn-N4 [2.265(1) Å und 2.215(1) Å]. Vergleichbare Bindungslängen wurden auch in strukturell verwandten, literaturbekannten Zinkdisilylamiden beobachtet.^[87] Bei Betrachtung der koordinierenden Zn-N-Bindung des (Piperidinomethyl)-Henkels in der Adduktstruktur **120** ist diese nach der Deprotonierung leicht verkürzt. Im Vergleich zu einer gestreckten Si-N-Bindungslänge der Adduktstruktur sind in Verbindung **125** die Bindungsabstände Si1-N1 [1.684(1) Å] und Si2-N3 [1.688(1) Å] durch die sp²-Hybridisierung der Stickstoffatome wiederum kurz.

Tabelle 4.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Zinksilylamide **125-127**.

Strukturbezeichnung	125	126	127
Summenformel	C ₂₂ H ₅₀ N ₄ Si ₂ Zn	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ SiZn	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ SiZn
Formelmasse	492.21 g·mol ⁻¹	347.91 g·mol ⁻¹	321.88 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 15.9901(7) Å b = 10.4695(4) Å c = 16.5787(8) Å α = 90° β = 100.962(5) ° γ = 90°	a = 12.8272(5) Å b = 12.2662(3) Å c = 12.0255(4) Å α = 90° β = 90.649(3) ° γ = 90°	a = 8.3337(2) Å b = 9.9823(2) Å c = 11.3766(2) Å α = 100.862(18)° β = 91.5344(17)° γ = 109.845(2)°
Zellvolumen	2724.8(2) Å ³	1891.98(11) Å ³	870.03(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	4	2
Berechnete Dichte	1.200 Mg·m ⁻³	1.221 Mg·m ⁻³	1.229 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.005 mm ⁻¹	1.356 mm ⁻¹	1.469 mm ⁻¹
F(000)	1072	752	348
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.60 x 0.40 x 0.40 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.31 bis 26.00°	2.37 bis 26.00°	2.22 bis 27.00°
Indexbereich	-19 < h < 19 -12 < k < 12 -20 < l < 20	-13 < h < 15 -15 < k < 15 -14 < l < 14	-10 < h < 10 -12 < k < 12 -14 < l < 14
Anzahl gemessener Reflexe	26926	19988	46205
Unabhängige Reflexe	5361 [R _{int} = 0.0371]	3718 [R _{int} = 0.0351]	3799 [R _{int} = 0.0296]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²

149.05(8)°, 92.20(7)° und 118.74(8)° für Verbindung **126**. Der Cyclohexylrest von Verbindung **126** ist von der Ethylzinkeinheit weggedreht, so dass das Proton an C9, welches die axiale Position einnimmt, in Richtung der siliciumgebundenen Methylgruppen zeigt. Wie auch bei den zuvor gezeigten Strukturen unterscheidet sich die Bindungslänge der koordinativen Zn-N-Bindung mit 2.224(2) Å (**126**) und 2.167(1) Å (**127**) deutlich von der kürzeren Zinkamidbindung, welche 1.879(2) Å (**126**) und 1.905(1) Å (**127**) beträgt. Diese Bindungslängen liegen in demselben Bereich einer strukturell ähnlichen Verbindung von *Hagadorn et al.*, welche ebenfalls eine der wenigen Beispiele dreifach koordinierter Zinkverbindungen darstellt.^[194] Hier sei noch angemerkt, dass Zinkamide mit einer Koordinationszahl von drei am Zinkatom in den seltensten Fällen monomer vorliegen sondern meist dimer oder Aggregate höherer Ordnung sind.^[91,182,183,195] Im Vergleich zu den Si-N-Bindungen der Adduktstrukturen ist diese nach der Deprotonierung wieder verkürzt und beträgt 1.689(2) Å für Verbindung **126** beziehungsweise 1.696(1) Å für Verbindung **127**. Durch die Deprotonierung des Silazanliganden und Abspaltung einer Ethylgruppe wird der sterische Anspruch im Vergleich zur Adduktstruktur verringert, weswegen die Streckung der N_{Si}-C-Bindung wieder nachlässt und somit Bindungslängen von 1.460(3) Å (**126**) und 1.477(2) Å (**127**) beobachtet werden.

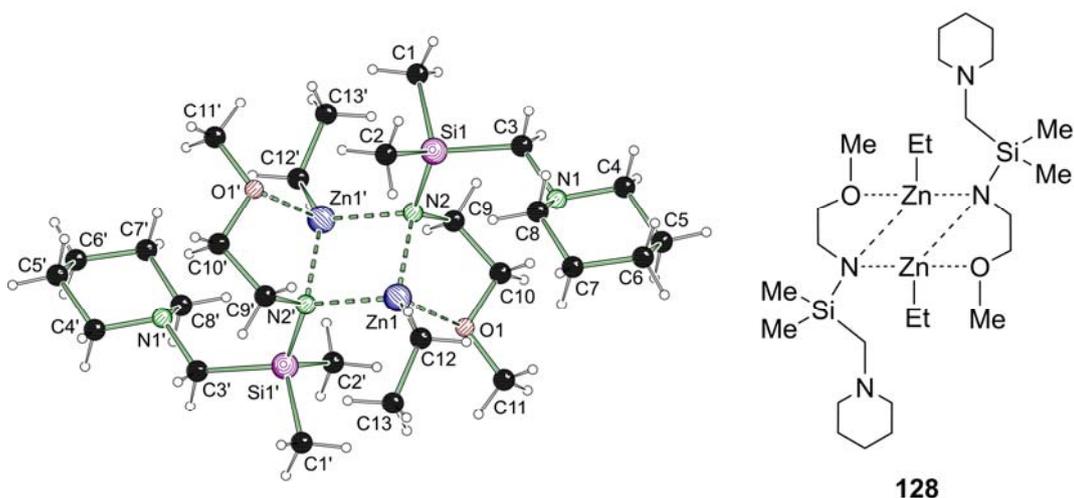


Abb. 4.39 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ethylzinksilylamids **128** (Symmetrieeoperation: $-x+1, -y, -z+1$) im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **128**: C9–N2 1.488(2), N2–Si1 1.725(1), N2–Zn1 2.040(1), N2–Zn1' 2.101(1), O1–Zn1 2.207(1), C12–Zn1 1.983(2), C9–N2–Si1 114.88(11), C9–N2–Zn1 108.92(10), Si1–N2–Zn1 118.18(8), C9–N2–Zn1' 103.38(10), Si1–N2–Zn1' 120.73(8), Zn1–N2–Zn1' 86.84(5), C11–O1–C10 112.40(16), C11–O1–Zn1 118.58(13), C10–O1–Zn1 105.10(10), C12–Zn1–N2 136.15(7), C12–Zn1–N2' 121.13(7), N2–Zn1–N2' 93.16(5), C12–Zn1–O1 108.22(7), N2–Zn1–O1 82.07(5), N2'–Zn1–O1 108.55(5).

Durch Reduzierung des Lösemittelgehaltes einer 1:1 Mischung aus Diethylzink (1 M Lösung in Hexan) und Verbindung **67** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte ebenfalls das Deprotonierungsprodukt **128** in kristalliner Form dargestellt werden. Abb. 4.39 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **128**, Tabelle 4.15 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Verbindung **128** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Auch in dieser Struktur wurde nur eine der beiden Ethylgruppen abgespalten. Im Kontrast zu den zuvor beschriebenen Strukturen liegt Verbindung **128** als inversionssymmetrisches Dimer vor, ein für Verbindungen dieser Art häufig beobachtetes Aggregat, wobei Zink eine Koordinationszahl von vier besitzt. Ein besonderer Aspekt ist der Einfluss zusätzlicher Koordinationsstellen und die Donorkonkurrenz zwischen einem (Piperidinomethyl)- und einem (Methoxyethyl)-Henkel, welcher durch die Strukturaufklärung des Addukts **123** und dessen Folgeprodukt **128** näher betrachtet werden kann. Wie bereits im vorigen Unterkapitel beschrieben gibt es in Verbindung **123**, der Adduktstruktur vor Ablauf der Deprotonierung, keine zusätzliche Koordination des (Methoxyethyl)-Henkels an das Zinkzentrum, da bereits der (Piperidinomethyl)-Henkel, welcher den besseren Donorliganden darstellt, an das Zinkatom koordiniert. In Verbindung **128** hingegen koordiniert der (Methoxyethyl)-Henkel an das Zinkatom, während keine Wechselwirkung zwischen dem (Piperidinomethyl)-Henkel und dem Zinkzentrum zu erkennen ist. Dieser Wechsel des Koordinationsmodus ist auf sterische Effekte zurückzuführen, denn ein Methoxyrest ist deutlich kleiner als ein Piperidylrest und durch die Dimerisierung ist der verbleibende Raum in der Koordinationssphäre um das Zinkatom bereits eingeschränkt. Durch die Verbrückung zum Dimer liegen die Bindungslängen der Zn-N-Bindungen mit $2.040(1)\text{ \AA}$ und $2.101(1)\text{ \AA}$ zwischen einer reinen Zinkamid- und koordinativen Bindung. Zudem ist die Si-N-Bindung von $1.725(1)\text{ \AA}$ im Vergleich zu den monomeren Spezies, in welchen das Stickstoffatom sp^2 -hybridisiert vorliegt, nicht so stark verkürzt, da durch die Dimerisierung ein sp^3 -hybridisiertes Stickstoffatom erzeugt wird. Folglich ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Geometrie um dieses Stickstoffatom. Der Zn-O- und Zn-C-Bindungsabstand liegt in demselben Bereich vergleichbarer bekannter Zinkamidstrukturen.^[55] Hierbei liegt eine leicht pyramidale Anordnung am Sauerstoffatom vor (Winkelsumme beträgt ca. 336°), wobei die Werte der Bindungswinkel zwischen den Idealwerten eines Tetraeders und einer trigonal-planaren Struktur liegen. Das vierfach gebundene Zinkatom nimmt durch die Dimerisierung und die Chelatisierung des

(Methoxyethyl)-Henkels eine Geometrie zwischen der eines idealen Tetraeders und einer trigonalen Pyramide an.

4.5.4 Quantenchemische Berechnungen zur Struktur und Kinetik von Zinksilylamiden

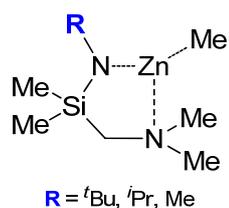


Abb. 4.40 Schematische Darstellung des Monomers der berechneten Methylzinksilylamide

Die Vielfalt der dargestellten strukturell verschiedenen Zinksilylamidstrukturen wird im Folgenden mittels DFT-Berechnungen qualitativ betrachtet. So wurde bei Butylmagnesiumsilylamiden vorwiegend eine dimere Struktur beobachtet und berechnet, während bei Ethylzinksilylamiden sowohl monomere als auch dimere Verbindungen vorliegen. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, wurde jeweils eine dimere und monomere Form sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Methylzinksilylamide berechnet (siehe Abb. 4.40). Um den Rechenaufwand gering zu halten, wurden die Strukturen vereinfacht, indem der (Piperidinomethyl)-Henkel durch einen (Dimethylaminomethyl)-Henkel und die Ethylgruppe am Zinkatom durch eine Methylgruppe ersetzt wurden. Die erhaltenen Differenzen zwischen zwei Monomeren und dem entsprechenden Dimer sind in Abb. 4.41 und Abb. 4.42 dargestellt.

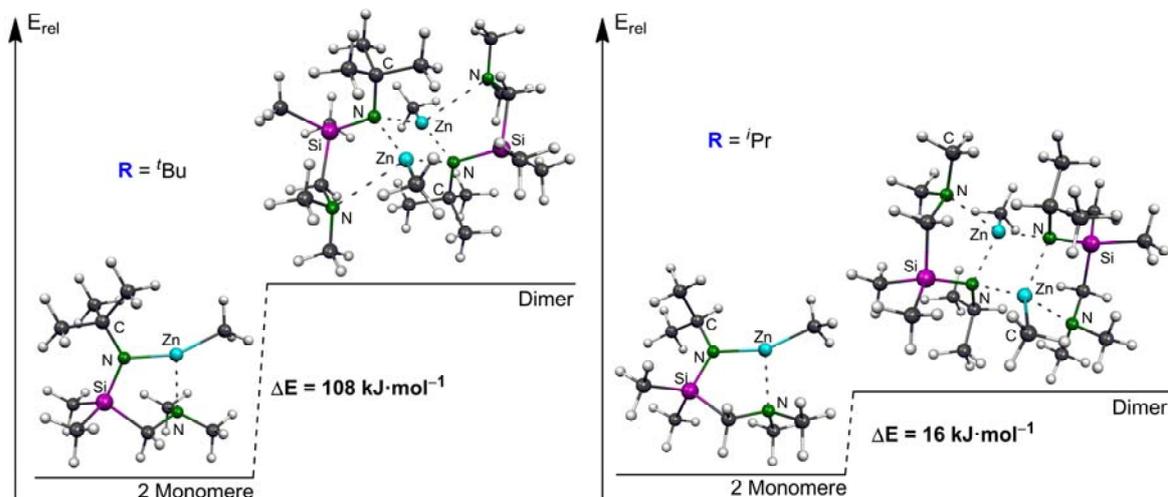


Abb. 4.41 Berechnete Energiedifferenzen von monomeren und dimeren Alkylzinksilylamiden mit unterschiedlichem sterischen Anspruch.

Das *tert*-butylsubstituierte Alkylzinksilylamid bevorzugt hierbei eine um $108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich günstigere monomere Struktur. Beim Übergang zur sterisch weniger anspruchsvollen *iso*-propylsubstituierten Verbindung verringert sich die energetische Differenz zwischen Monomer und Dimer auf nur noch $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei ebenfalls das Monomer bevorzugt ist. Im Gegensatz dazu favorisiert ein methylsubstituiertes Alkylzinksilylamid eine dimere Struktur mit einem energetischen Unterschied von $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zum Monomer.

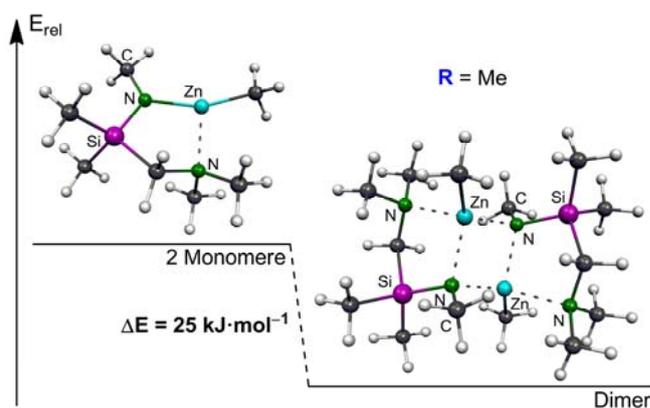
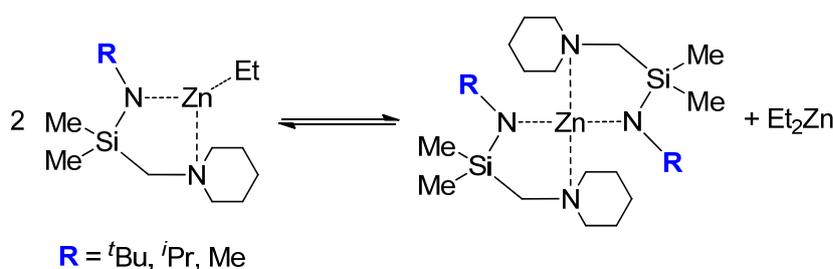


Abb. 4.42 Berechnete Energiedifferenz eines monomeren und dimeren Alkylzinksilylamids mit geringem sterischen Anspruch.

Beim Vergleich der Alkylmetallsilylamide von Magnesium und Zink fällt auf, dass Alkylmagnesiumsilylamide eher zur Dimerisierung neigen und nur durch erhebliche sterische Überfrachtung monomere Verbindungen ermöglicht werden könnten. Der Einfluß von sterischen Effekten

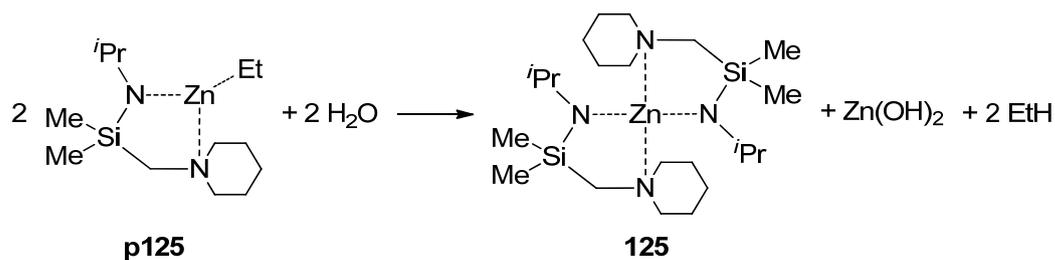
ist bei Alkylzinksilylamiden deutlicher. Trotz ähnlicher Ionenradien von Zink und Magnesium (Mg^{2+} : 0.71 \AA , Zn^{2+} : 0.74 \AA) besteht eine deutliche Differenz der Bindungslängen zu benachbarten Atomen von Zink beziehungsweise Magnesium. Das elektroneivere Zinkatom bildet stärker kovalente und kürzere Bindungen aus, wodurch der Raum für an das Zinkatom gebundene Elemente kleiner wird. Vor allem Metall-Kohlenstoff-Bindungen verdeutlichen dies. So wurden auch für die Di-*tert*-butylmetallreagenzien unterschiedliche M-C-Bindungslängen ermittelt. Im monomeren ${}^t\text{Bu}_2\text{Zn}$ beträgt der Zn-C-Abstand $1.977(4) \text{ \AA}$ und im dimeren $[{}^t\text{Bu}_2\text{Mg}]_2$ wurden Mg-C-Abstände von durchschnittlich 2.30 \AA zur verbrückenden *tert*-Butyleinheit und 2.14 \AA zur nicht verbrückenden *tert*-Butyleinheit bestimmt.^[46,77] Auch die in dieser Arbeit dargestellten Alkylmetallsilylamide zeigen diese Differenz der Bindungslänge. Im Butylmagnesiumsilylamid **109** beträgt beispielsweise der Mg-C-Bindungsabstand $2.148(2) \text{ \AA}$, während im Ethylzinksilylamid **126** die Zn-C-Bindung nur $1.960(2) \text{ \AA}$ aufweist.

Ungewöhnlich erscheint die direkte Abspaltung beider Ethylgruppen unter Ausbildung von Verbindung **125** bei Raumtemperatur, da bisherige Untersuchungen u.a. von *Westerhausen et al.* gezeigt haben, dass eine weitere Deprotonierung erschwert ist.^[97] Die generelle experimentelle Vorgehensweise zur Darstellung eines Zinkdiamids erfolgt entweder durch Deprotonierung von Aminen mit Dialkylzink, wobei vergleichsweise lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen nötig sind, oder durch die Umsetzung eines Lithiumamids mit einem Zinkhalogenid.^[58,87,196] Da auch mit dem cyclohexylsubstituierten Silazan **64** nur eine Ethylgruppe abgespalten wurde, scheinen sterische Effekte hier nicht ausschlaggebend zu sein. Dennoch wurde von verschiedenen sterisch anspruchsvollen Zinksilylamiden das in Schema 4.12 dargestellte Reaktionsgleichgewicht zwischen Ethylzinksilylamid und Zinkdisilylamid berechnet.



Schema 4.12 Reaktionsgleichgewicht zwischen Ethylzinksilylamid und Zinkdisilylamid.

Für alle drei Systeme, ob *tert*-butyl-, *iso*-propyl- oder methylsubstituiert, ist eine Ethylzinksilylamidstruktur (linke Seite des Reaktionsgleichgewichts) thermodynamisch günstiger. Allein die energetische Differenz zwischen linker und rechter Seite dieser Gleichgewichtsreaktion wird mit abnehmendem sterischen Anspruch ebenfalls geringer (${}^t\text{Bu}$: 73 kJ·mol⁻¹, ${}^i\text{Pr}$: 52 kJ·mol⁻¹, Me: 24 kJ·mol⁻¹). Unter Einbezug von Lösemittelleffekten durch die PCM-Methode werden diese Werte nur unwesentlich beeinflusst. Eine weitere Methode zur Darstellung eines Zinkdisilylamids aus einem Alkylzinksilylamid stellt die Methanolyse letzteren dar, wie z. B. von *Lappert et al.* gezeigt.^[197] Verbindung **125** könnte in ähnlicher Weise durch langsame Hydrolyse entstanden sein, wie in Schema 4.13 dargestellt.



Schema 4.13 Darstellung des Zinkdisilylamids **125** durch langsame Hydrolyse des Ethylzinksilylamids **p125**.

Um sterische und elektronische Einflüsse auf die Kinetik der Deprotonierungsreaktion abschätzen zu können, wurde die Aktivierungsenergie dieser Deprotonierung mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Silazanen berechnet. In Abb. 4.43 und Abb. 4.44 sind entsprechende Energiediagramme der Adduktbildung aus den Reagenzien (Silazan und Et_2Zn), sowie des Übergangszustandes der Deprotonierung der Verbindungen **64** und **66** beispielhaft dargestellt. Tabelle 4.14 enthält die berechneten Enthalpien der Adduktbildung von einer Auswahl an Silazanen sowie die Aktivierungsenergie der Deprotonierung ausgehend von diesem Addukt. Zudem ist, ebenfalls ausgehend von dem entsprechend gebildeten Addukt, die Bildungsenthalpie des entsprechenden Ethylzinksilylamids unter Abspaltung von einem Äquivalent Ethan aufgelistet.

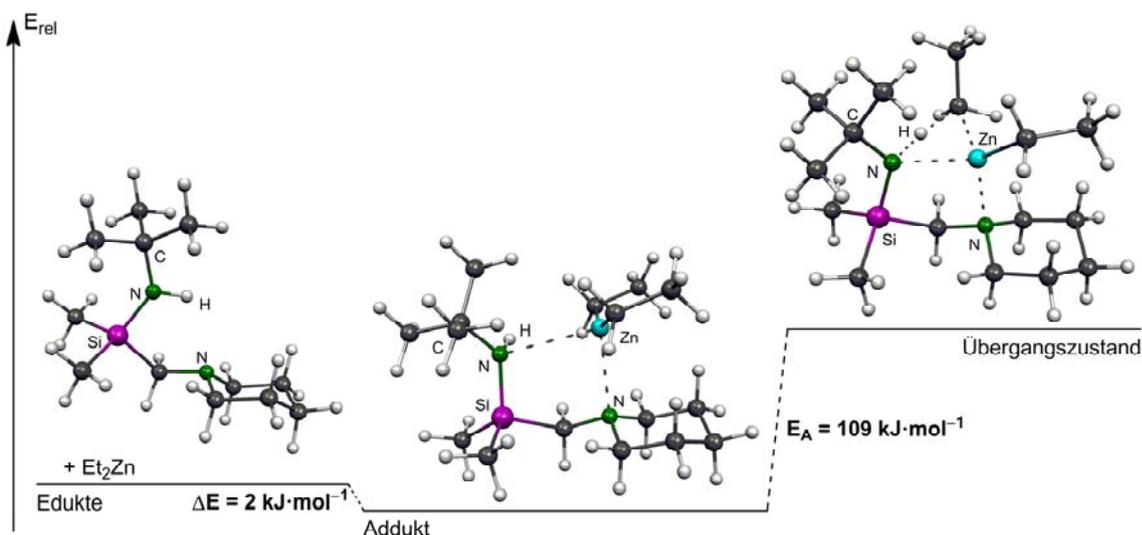
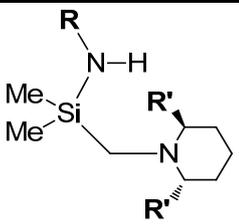


Abb. 4.43 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von **66** mit Diethylzink sowie Energiegewinn bei Ausbildung eines Addukts aus den Reagenzien [B3LYP/6-31+G(d)].

Der Betrag der Bildungsenthalpie der Adduktstruktur sinkt bei zunehmendem sterischen Anspruch des Silazanliganden. Hierbei ist die Koordination eines Silazans mit einem

(Piperidinomethyl)-Henkel an Diethylzink exotherm und die Koordination eines Silazans mit einem (*trans*-2,5-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkel endotherm. Bei den durchgeführten Berechnungen konnte kein stationärer Punkt für eine Adduktstruktur von Diethylzink und einem Silazan mit einem (*cis*-2,5-Dimethylpiperidinomethyl)-Henkel gefunden werden. Ein eindeutiger Zusammenhang von sterischen Abstoßungseffekten auf den Betrag der Aktivierungsenergie ist nicht erkennbar. Die Reaktionsbarriere für die Deprotonierung der in dieser Arbeit untersuchten Silazanliganden schwankt zwischen ca. 90 kJ·mol⁻¹ und 110 kJ·mol⁻¹, wobei ein stabilisierender elektronischer Einfluß der Phenylgruppe zu einer vergleichsweise niedrigen Reaktionsbarriere von 92 kJ·mol⁻¹ führt. Die Reaktionsenthalpie der Deprotonierung des Addukts unter Ausbildung eines Ethylzinksilylamids und Ethan steigt geringfügig mit Zunahme des sterischen Anspruchs des Liganden, wobei mit Ausnahme des Deprotonierungsprodukts des Silazans **67**, welches mit einem halben Äquivalent des Dimeres in die Rechnung einging, das monomere Ethylzinksilylamid für die Berechnung verwendet wurde.

Tabelle 4.14 Vergleich der Adduktbildungsenergie, Aktivierungsenergie der Deprotonierung und Reaktionsenthalpie der Deprotonierung des Addukts verschieden sterisch anspruchsvoller Silazane mit Diethylzink.

	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Adduktbildung)	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Deprotonierung)	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Deprotonierung des Addukts)
(1) R = Me, R' = H	-14	100	-72 (Monomer)
(2) R = C ₂ H ₄ OMe, R' = H (67)	-12	111	-79 (Dimer)
(3) R = CH(Me)(Ph), R' = H [(S)- 69]	-7	109	nicht berechnet
(4) R = Cy, R' = H (64)	-6	109	-81 (Monomer)
(5) R = ⁱ Pr, R' = H (65)	-5	102	-80 (Monomer)
(6) R = Ph, R' = H	-5	92	nicht berechnet
(7) R = ^t Bu, R' = H (66)	-2	109	-82 (Monomer)
(8) R = ⁱ Pr, R' = Me	2	98	nicht berechnet
(9) R = ^t Bu, R' = Me	13	106	nicht berechnet

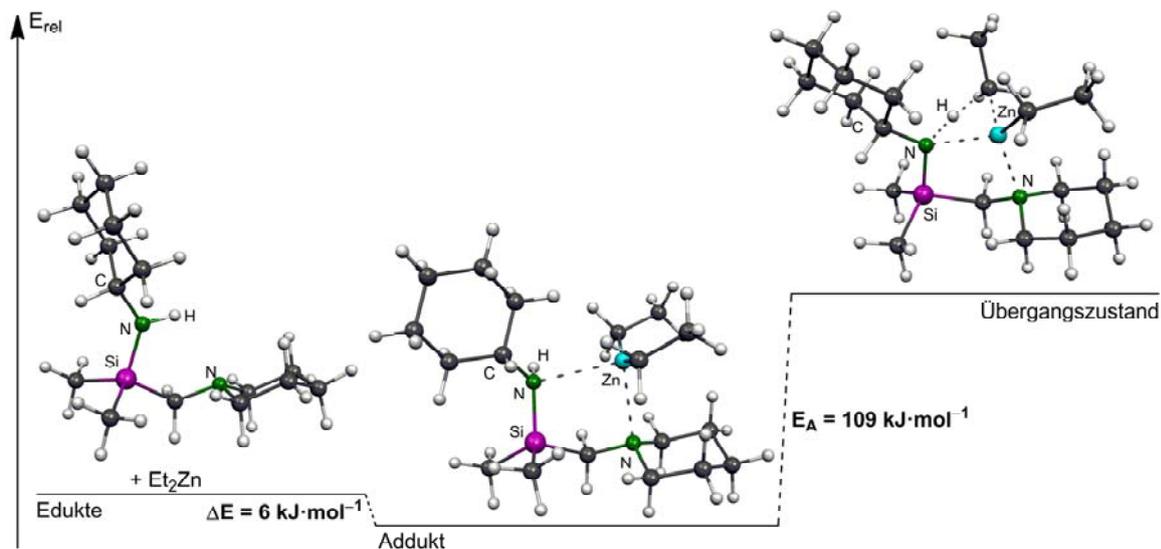


Abb. 4.44 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von **64** mit Diethylzink sowie Energiegewinn bei Ausbildung eines Addukts aus den Reagenzien [B3LYP/6-31+G(d)].

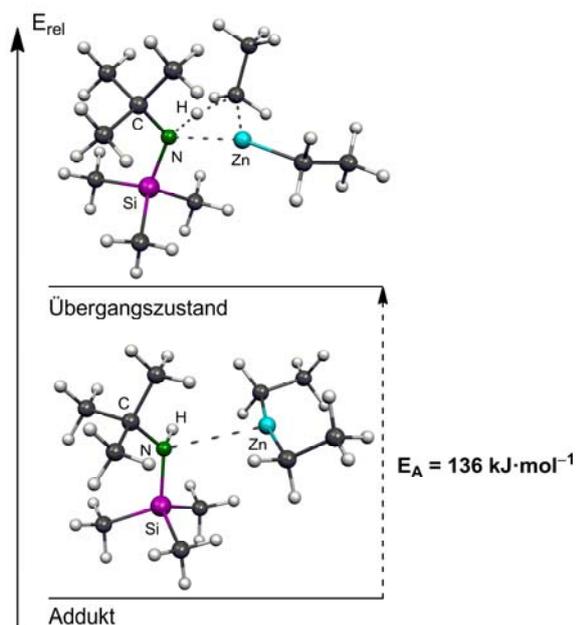


Abb. 4.45 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von *tert*-butylamino)trimethylsilan mit Diethylzink [B3LYP/6-31+G(d)].

Für die Deprotonierung von *tert*-butylamino)trimethylsilan, ein Ligand welcher keine Vorkoordination an ein weiteres Stickstoffatom erlaubt, wurde eine Reaktionsbarriere von $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet (siehe Abb. 4.45). Die Aktivierungsenergie für die Deprotonierung eines Silazans wird folglich durch einen koordinierenden Seitenarm um $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ herabgesetzt.

4.5.5 Darstellung und Molekülstruktur von Zink-silylamid-amid-mischverbindungen

Durch Deprotonierung einer 1:1 Mischung aus *tert*-Butylamin und jeweils dem *tert*-butylsubstituierten Silazan **66** oder **89** mit Diethylzink konnten die Mischverbindungen **129** und **130** in kristalliner Form isoliert werden. Abb. 4.46 zeigt die Molekülstruktur der Verbindungen **129** und **130**, Tabelle 4.15 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Verbindungen **129** und **130** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und bestehen aus einer Kombination von Ethylzinksilylamid und Ethylzinkamid. Da nur das Silylamid einen chelatisierenden Seitenarm trägt entsteht eine Kombination eines planaren dreifach- und verzerrt tetraedrischen vierfachkoordinierten Zinkzentrums; wobei solch gemischte Koordinationszahlen nur bei wenigen Zinkoxid-Verbindungen beobachtet wurden.^[90,198]

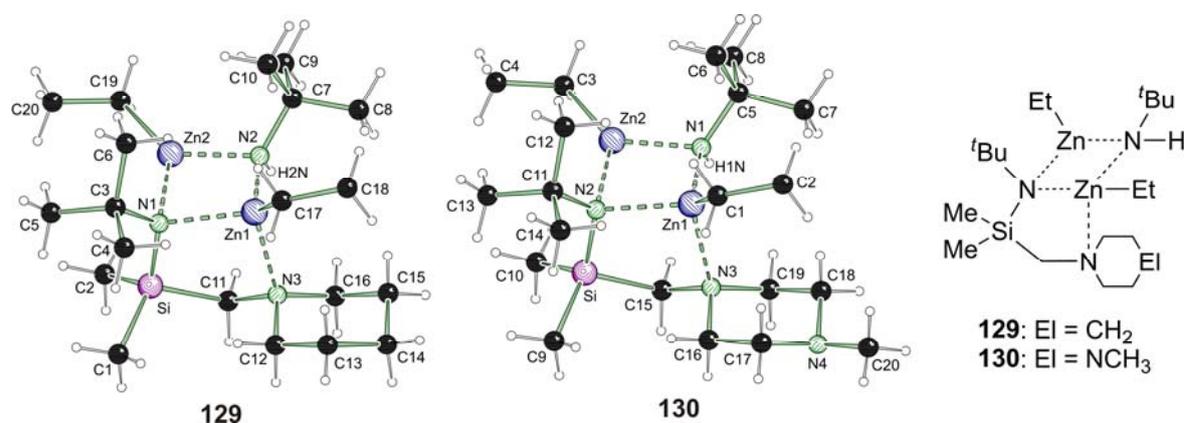


Abb. 4.46 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Ethylzinksilylamid-amid-Mischverbindungen **129** (links) und **130** (Mitte) im Kristall (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **129**: C3–N1 1.496(3), C7–N2 1.488(3), C17–Zn1 2.012(2), C19–Zn2 1.982(3), N1–Si 1.733(2), N1–Zn2 2.068(2), N1–Zn1 2.197(2), N2–Zn2 2.009(2), N2–Zn1 2.041(2), N2–H2N 0.77(3), N3–Zn1 2.216(2), C3–N1–Si 121.39(15), C3–N1–Zn2 110.92(15), Si–N1–Zn2 106.38(9), C3–N1–Zn1 117.87(14), Si–N1–Zn1 108.43(10), Zn2–N1–Zn1 85.54(7), C7–N2–Zn2 118.47(16), C7–N2–Zn1 122.41(16), Zn2–N2–Zn1 91.36(8), C7–N2–H2N 106(2), Zn2–N2–H2N 105(2), Zn1–N2–H2N 112(2), C17–Zn1–N2 129.45(9), C17–Zn1–N1 120.10(9), N2–Zn1–N1 88.36(8), C17–Zn1–N3 119.55(9), N2–Zn1–N3 98.07(8), N1–Zn1–N3 91.82(7), C19–Zn2–N2 128.80(10), C19–Zn2–N1 138.31(10), N2–Zn2–N1 92.89(8); **130**: C1–Zn1 2.007(4), C3–Zn2 1.979(4), C5–N1 1.482(6), C11–N2 1.505(5), N1–Zn2 2.012(4), N1–Zn1 2.041(4), N1–H1N 0.69(5), N2–Si 1.723(4), N2–Zn2 2.058(3), N2–Zn1 2.182(3), N3–Zn1 2.240(4), C5–N1–Zn2 119.6(3), C5–N1–Zn1 122.6(3), Zn2–N1–Zn1 91.17(14), C5–N1–H1N 108(4), Zn2–N1–H1N 102(4), Zn1–N1–H1N 111(4), C11–N2–Si 121.1(3), C11–N2–Zn2 110.3(3), Si–N2–Zn2 108.43(17), C11–N2–Zn1 116.8(3), Si–N2–Zn1 108.44(17), Zn2–N2–Zn1 86.06(12), C1–Zn1–N1 130.09(18), C1–Zn1–N2 120.35(16), N1–Zn1–N2 88.23(14), C1–Zn1–N3 120.17(16), N1–Zn1–N3 96.45(14), N2–Zn1–N(3) 91.66(12), C3–Zn2–N1 130.30(17), C3–Zn2–N2 137.12(17), N1–Zn2–N2 92.57(14).

Aufgrund der kleineren Koordinationszahl sind die Bindungsabstände zu Zn2 etwas kürzer als zu Zn1, zum Beispiel die Zinksilylamidbindungen mit 2.068(2) Å (N1-Zn2) und 2.197(2) Å (N1-Zn1) für **129** sowie 2.058(3) Å (N2-Zn2) und 2.182(3) Å (N2-Zn1) für **130** oder die Zn-C-Bindungen in **129** mit 1.982(3) Å (C19-Zn2) und 2.012(2) Å (C17-Zn1). Auch in diesen Strukturen zeigt sich eine deutliche Differenz zwischen dativer und kovalenter Zn-N-Bindung, mit Bindungslängen von 2.216(2) Å (**129**) und 2.240(4) Å (**130**) für die Zn-N-Bindung des koordinierenden Seitenarms. Eine, durch die Verbrückung des siliciumgebundenen Stickstoffatoms bedingte sp³-Hybridisierung resultiert in einer im Vergleich zu den monomeren Ethylzinksilylamiden langen Si-N-Bindung von 1.733(2) Å (**129**) beziehungsweise 1.723(4) Å (**130**).

Tabelle 4.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Zinksilylamide **128-130**.

Strukturbezeichnung	128	129	130
Summenformel	C ₂₆ H ₆₀ N ₄ O ₂ Si ₂ Zn ₂	C ₂₀ H ₄₇ N ₃ SiZn ₂	C ₂₀ H ₄₈ N ₄ SiZn ₂
Formelmasse	647.70 g·mol ⁻¹	488.44 g·mol ⁻¹	503.45 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimension	a = 9.5113(4) Å b = 9.8591(5) Å c = 10.1035(4) Å α = 95.249(4)° β = 100.799(4)° γ = 114.878(4)°	a = 8.5775(8) Å b = 29.171(3) Å c = 10.6078(10) Å α = 90° β = 109.8007(16)° γ = 90°	a = 8.907(3) Å b = 29.414(10) Å c = 10.841(4) Å α = 90° β = 114.26° γ = 90°
Zellvolumen	828.73(6) Å ³	2497.3(4) Å ³	2589.7(16) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	1	4	4
Berechnete Dichte	1.298 Mg·m ⁻³	1.299 Mg·m ⁻³	1.291 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	1.547 mm ⁻¹	1.978 mm ⁻¹	1.910 mm ⁻¹
F(000)	348	1048	1080
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.50 x 0.20 x 0.10 mm ³	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.44 bis 25.99°	1.40 bis 27.00°	2.06 bis 26.00°
Indexbereich	-11 < h < 11 -12 < k < 12 -12 < l < 12	-10 < h < 10 -37 < k < 37 -13 < l < 13	-10 < h < 10 -36 < k < 36 -13 < l < 13
Anzahl gemessener Reflexe	11015	16771	27622
Unabhängige Reflexe	3267 [R _{int} = 0.0265]	5352 [R _{int} = 0.0322]	5128 [R _{int} = 0.0571]

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3267 / 0 / 167	5352 / 0 / 249	5128 / 0 / 260
Goodness-of-fit on F^2	1.039	1.067	1.014
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0247$ $wR2 = 0.0644$	$R1 = 0.0324$ $wR2 = 0.0804$	$R1 = 0.0405$ $wR2 = 0.0973$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0293$ $wR2 = 0.0652$	$R1 = 0.0412$ $wR2 = 0.0902$	$R1 = 0.0432$ $wR2 = 0.0988$
Restelektronendichte	0.457 und $-0.238 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.589 und $-0.336 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.462 und $-0.764 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Deprotonierung von *tert*-Butylamin zeigt, warum die Darstellung dieser 1:1 Mischverbindung aus Ethylzinksilylamid und Ethylzinkamid erfolgt. Die Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung des Silazans **66** oder von zwei Äquivalenten *tert*-Butylamin (zweites Äquivalent wirkt nur stabilisierend durch Koordination, was ein realistischeres Bild des ÜZ darstellt) mit Diethylzink sind mit $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ identisch (siehe Abb. 4.43 und Abb. 4.47).

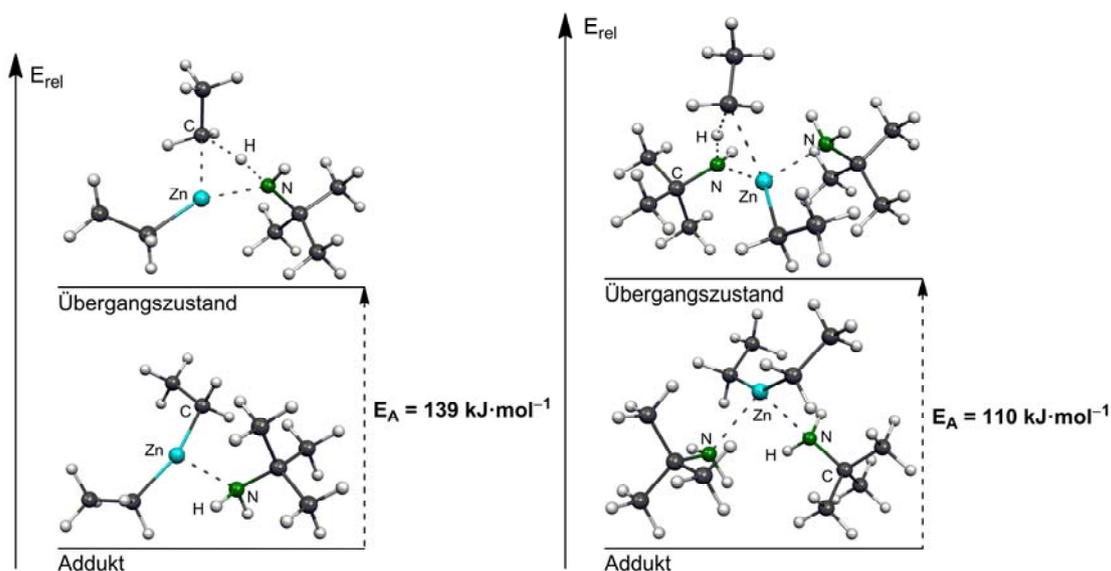


Abb. 4.47 Berechnung der Aktivierungsenergie der Deprotonierung von *tert*-Butylamin mit Diethylzink ohne (links) und mit (rechts) einem zusätzlich an das Zinkzentrum koordinierenden *tert*-Butylamin [B3LYP/6-31+G(d)].

4.6 Darstellung, Struktur und quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Aluminiumsilylamiden und Aluminiumsilanolaten

Das derzeitige Interesse an strukturell sehr vielseitigen Aluminiumorganyle wird durch deren weitreichenden Nutzen angeregt. So werden Aluminiumalkyle beispielsweise als Vorstufen für die Darstellung von Halbleitermaterialien durch MOVPE (Metallorganische Gasphasenepitaxie) untersucht.^[199] Zudem sind Aluminiumorganyle als Polymerisationskatalysatoren vor allem für die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Estern wie Lactid einsetzbar und wurden hinsichtlich ihrer Struktur und der Auswirkung dieser Struktur auf die Katalysatoraktivität erforscht.^[91,179,180,200]^[201] Im Bereich der organischen Synthese sind Aluminiumorganyle vielseitig eingesetzte funktionelle Reagenzien, z. B. für Hydridtransferreaktionen^[202] oder in Alkylierungsreaktionen^[203], wobei auch chirale Aluminiumorganyle für die asymmetrische Synthese dargestellt wurden.^[204]

4.6.1 Darstellung und Struktur von Aluminiumsilylamiden

Wie bereits in Kapitel 4.2 auf Seite 41 beschrieben ist die Deprotonierung von in dieser Arbeit untersuchten Silazanen mit Trimethylaluminium mit einer hohen Reaktionsbarriere (ca. $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verbunden. Unter mit Lithium-, Magnesium- und Zinkalkylen vergleichbaren Reaktionsbedingungen (Temperaturbereich von $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur) für die Deprotonierung konnten demnach nur selten Aluminiumsilylamide in kristalliner Form zur strukturellen Analyse dargestellt werden.

Durch Umsetzung des Silazans (S)-**69** mit Trimethylaluminium bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ und Lagerung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte Verbindung (S)-**131** in kristalliner Form synthetisiert werden. Abb. 4.48 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (S)-**131**, Tabelle 4.16 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Verbindung (S)-**131** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$, wobei die asymmetrische Einheit zwei Moleküle beinhaltet, wovon eines einen fehlgeordneten Piperidinring aufweist.

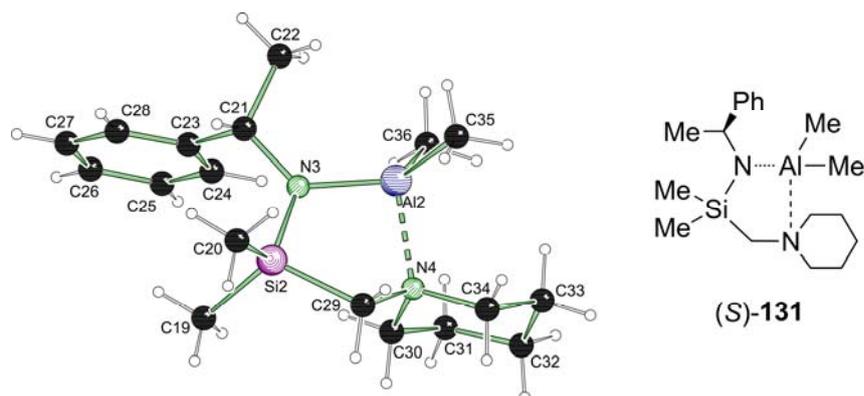


Abb. 4.48 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinksilylamids (*S*)-**131** im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] sowie schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von einem Molekül der asymmetrischen Einheit von (*S*)-**131**: C21–N3 1.468(5), C19–Si2 1.863(4), C20–Si2 1.873(4), N3–Si2 1.711(4), Al2–N3 1.840(3), Al2–C35 1.966(4), Al2–C36 1.986(5), Al2–N4 2.062(4), N3–Al2–C35 117.41(17), N3–Al2–C36 117.18(17), C35–Al2–C36 109.6(2), N3–Al2–N4 94.10(15), C35–Al2–N4 103.56(18), C36–Al2–N4 113.20(17), C21–N3–Si2 117.1(3), C21–N3–Al2 127.2(3), Si2–N3–Al2 114.50(18), C34–N4–C30 109.1(3), C34–N4–C29 107.4(3), C30–N4–C29 108.9(3), C34–N4–Al2 115.6(3), C30–N4–Al2 113.6(2), C29–N4–Al2 101.6(2).

Das chirale monomere Dimethylaluminiumsilylamid (*S*)-**131** zeigt typische Al–N-Bindungslängen mit 1.840(3) Å für die Aluminiumsilylamidbindung und 2.062(4) Å für die dative Aluminiumaminbindung. Das Stickstoffatom N3 ist annähernd trigonal planar umgeben und somit sp^2 -hybridisiert (Winkelsumme: 359°). Die N3–Si2-Bindungslänge mit einem Wert von 1.711(4) Å liegt im unteren Bereich im Vergleich zu literaturbekannten Aluminiumsilylamiden.^[205] Das Aluminiumzentrum mit einer typischen Koordinationszahl von vier besitzt eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Verbindung (*S*)-**131** stellt ein vielversprechendes Methylierungsreagenz in der asymmetrischen organischen Synthese dar.

Tabelle 4.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Aluminiumsilylamids (*S*)-**131** und des Paladiumthiophenolats **136** (siehe Kapitel 4.7).

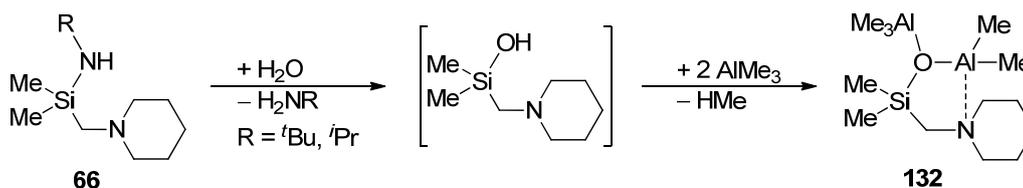
Strukturbezeichnung	(<i>S</i>)- 131	136*
Summenformel	C ₁₈ H ₃₃ AlN ₂ Si	C ₂₈ H ₄₉ Cl ₁₄ N ₂ Pd ₂ S ₂
Formelmasse	332.53 g·mol ⁻¹	832.41 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Zelldimension	a = 8.464(5) Å b = 10.053(5) Å	a = 21.7802(8) Å b = 18.9769(5) Å

	$c = 13.649(5) \text{ \AA}$	$c = 27.3397(11) \text{ \AA}$
	$\alpha = 73.416(5)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 82.395(5)^\circ$	$\beta = 107.521(4)^\circ$
	$\gamma = 65.989(5)^\circ$	$\gamma = 69.53(2)^\circ$
Zellvolumen	$1016.6(9) \text{ \AA}^3$	$10775.8(7) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	2	12
Berechnete Dichte	$1.086 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.539 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.159 mm^{-1}	1.435 mm^{-1}
F(000)	364	5076
Kristallgröße	$0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$	$0.40 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	2.29 bis 25.00°	2.15 bis 25.00°
Indexbereich	$-10 < h < 10$	$-25 < h < 25$
	$-11 < k < 11$	$-22 < k < 22$
	$-16 < l < 16$	$-32 < l < 32$
Anzahl gemessener Reflexe	12722	193165
Unabhängige Reflexe	6577 [$R_{\text{int}} = 0.0437$]	18970 [$R_{\text{int}} = 0.1061$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6577 / 3 / 407	18970 / 0 / 1047
Goodness-of-fit on F^2	1.027	1.470
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0524$ $wR2 = 0.1059$	$R1 = 0.1343$ $wR2 = 0.4164$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0714$ $wR2 = 0.1094$	$R1 = 0.1652$ $wR2 = 0.4204$
Absoluter Strukturparameter	$-0.04(12)$	
Restelektronendichte	0.431 und $-0.443 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.986 und $-0.511 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

* Im Kristall der Verbindung **136** sind teilweise fehlgeordnete Butylgruppen vorzufinden, wodurch ein hoher R -Wert ermittelt wird.

4.6.2 Darstellung und Struktur von Aluminiumsilanolaten und deren Vorstufen

Durch langsame Hydrolyse der Silazane **65** bzw. **66** in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylaluminium-Lösung wurden farblose Kristalle von **132** erhalten, das Deprotonierungsprodukt des zwischenzeitlich gebildeten Silanols (Schema 4.14). Abb. 4.49 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **132**, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.14 Synthese des Aluminiumsilanolats **132** durch langsame Hydrolyse eines Silazans.

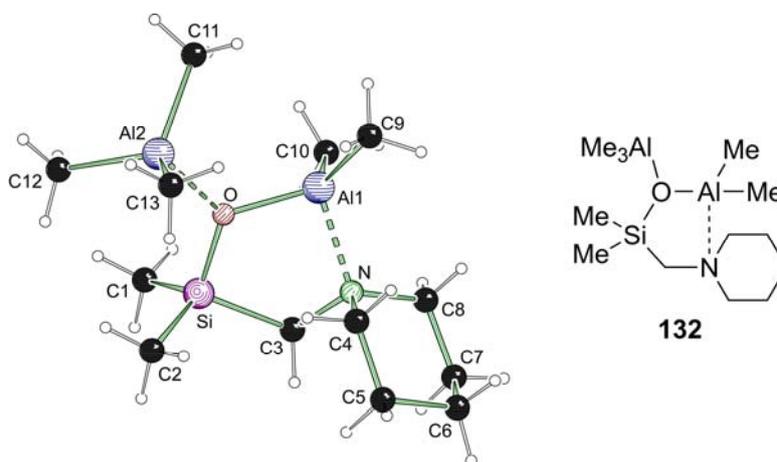


Abb. 4.49 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aluminiumsilanolats **132** im Kristall (links) (Schakaldarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **132** im monoklinen und *orthorhombischen* Kristallgitter: Al1–C9 1.944(2) 1.948(2), Al1–C10 1.947(2) 1.947(2), Al1–N 2.009(1) 2.007(1), Al1–O 1.828(1) 1.826(1), Al2–C11 1.973(2) 1.973(2), Al2–C12 1.971(2) 1.971(2), Al2–C13 1.973(2) 1.968(2), Al2–O 1.894(11) 1.8981(1), Si–C1 1.840(2) 1.844(2), Si–C2 1.846(2) 1.849(2), Si–C3 1.890(2) 1.885(2), Si–O 1.667(1) 1.670(1), C3–N 1.500(2) 1.496(2), N–C4 1.495(2) 1.499(2), N–C8 1.496(2) 1.497(2), Si–O–Al1 113.92(6) 114.37(6), Si–O–Al2 123.62(6) 124.84(6), Al1–O–Al2 122.39(5) 120.67(6), O–Al1–N 91.81(5) 91.59(5), O–Si–C3 99.95(6) 99.72(6), C1–Si–O 111.60(7) 111.60(7), C1–Si–C2 113.34(8) 113.22(8), C1–Si–C3 108.01(7) 108.53(8), C2–Si–C3 113.10(7) 112.49(8), O–Si–C2 110.08(6) 110.51(7), N–C3–Si 110.24(10) 109.87(10), C3–N–Al1 103.48(9) 103.58(9), O–Al1–C10 109.86(7) 109.87(6), O–Al1–C9 115.77(6) 115.85(7), C9–Al1–N 109.35(6) 108.54(6), C9–Al1–C10 119.95(7) 119.81(8), C10–Al1–N 105.92(6) 107.07(7).

Auf diesem Syntheseweg kristallisiert **132** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das zentrale Strukturelement besteht aus einem Si–O–Al–N–C-Fünfring, welcher durch die Koordination des (Piperidinomethyl)-Henkels an das Aluminiumatom des Silanolats entsteht. Der Al1–O-Bindungsabstand von 1.828(1) Å ähnelt bekannten Aluminiumalkoholaten, die Al1–N-Bindungslänge von 2.009(1) Å ist jedoch geringfügig kürzer als vergleichbare koordinative Bindungen.^[206,207] Die zusätzliche Bindung einer weiteren Trimethylaluminiummoleküls an das Sauerstoffatom der Silanolatereinheit mit einem nur geringfügig verlängerten Al2–O-Abstand von 1.894(11) Å verhindert die übliche Dimerisierung, wobei auch dieser Strukturtyp bei Metallalkoholaten beobachtet wird.^[208] Die Atome Al2 und N besitzen ein annähernd tetraedrisches Koordinationsmuster, im Gegensatz dazu weicht die Geometrie

sowohl vom Aluminiumatom Al1 als auch von Siliciumatom aufgrund der Starrheit des 5-Ringes deutlich von der Idealgeometrie des Tetraeders ab [O-Al1-N 91.81(5)°, O-Al1-C9 115.77(6)°, C9-Al1-C10 119.95(7)°, O-Si-C3 99.95(6)°, C1-Si-C2 113.34(8)°, C2-Si-C3 113.10(7)°]. Das Sauerstoffatom ist trigonal-planar koordiniert und weist eine Winkelsumme von 359.9° auf.

Verbindung **132** lässt sich auch auf einem anderen Syntheseweg darstellen (Schema 4.14), so werden zunächst durch Umsetzung des gekühlten Siloxans **134** mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium sofort farblose Kristalle des Trimethylaluminium-Addukts **133** gebildet (Schema 4.14). Abb. 4.50 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **133**, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

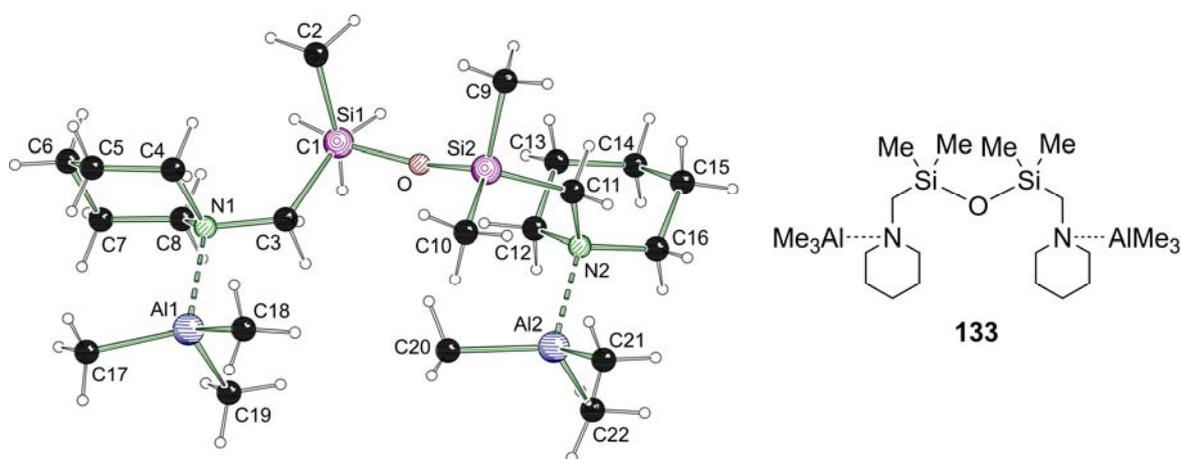


Abb. 4.50 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Trimethylaluminium-Adduktes **133** im Kristall (links) (Schakalardarstellung)^[153] und schematische Darstellung der Molekülstruktur (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-Al1 2.091(1), N2-Al2 2.045(1), Si1-C1 1.846(2), Si1-C2 1.848(1), Si1-C3 1.896(1), Si1-O 1.630(1), Si2-C9 1.852 (2), Si2-C10 1.851(2), Si2-C11 1.890(1), Si2-O 1.619(1), N1-C3 1.507(2), N1-C4 1.490(2), N1-C8 1.494(2), N2-C11 1.498(2), N2-C12 1.497(2), N2-C16 1.503(17), Si-O-Si 155.15(7), N1-C3-Si1 125.36(9), N2-C11-Si2 125.51(9), N1-C3-Si1-O 177.07(11), N2-C11-Si2-O -43.81(13).

Das Trimethylaluminium-Addukt **133** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Je ein Trimethylaluminium ist mit einer Al-N Bindungslänge von 2.091(1) Å bzw. 2.045(1) Å an das N-Atom des Piperidinringes koordiniert. Ähnliche literaturbekannte Verbindungen zeigen, dass Bindungslängen dieser Al-N-Addukte in einem Bereich von 1.97-2.12 Å variieren können.^[180,209] Hervorgerufen durch sterische Überfrachtung liegt der Si-O-Si-Winkel mit 155.15(7)° eher im niedrigen Bereich der erwarteten Si-O-Si-Bindungswinkel.^[210] Die beiden unterschiedlichen Torsionswinkel N-C-Si-O von 177.07(11) und -43.81(13)° zeigen das ein Methylpiperidinhenkel *pseudo-*

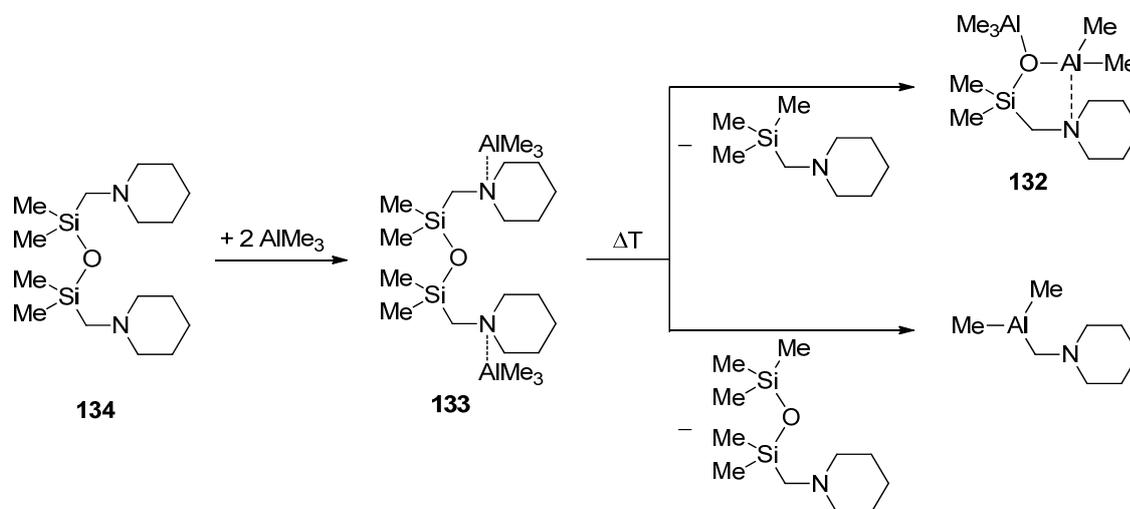
trans und einer *pseudo*-cis angeordnet ist. Zudem nehmen die koordinierenden Trimethylaluminium-Einheiten einmal die äquatoriale (Al2) und einmal die axiale (Al1) Position am Piperidinring ein. Sowohl die ungünstigere *pseudo*-cis Anordnung als auch die ungünstigere axiale Koordination von Trimethylaluminium finden ihre Ursache in einer sterisch extrem überfrachteten Struktur.

Tabelle 4.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Trimethylaluminium-Adduktes **133** und zwei Polymorphe dessen Substitutionsprodukts **132**, welches je nach Syntheseweg in zwei unterschiedlichen Kristallgittern kristallisiert.

Strukturbezeichnung	132	132	133
Summenformel	C ₁₃ H ₃₃ Al ₂ NOSi	C ₁₃ H ₃₃ Al ₂ NOSi	C ₂₂ H ₅₄ Al ₂ N ₂ OSi ₂
Formelmasse	301.45 g·mol ⁻¹	301.45 g·mol ⁻¹	472.81 g·mol ⁻¹
Temperatur	173(2) K	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> bcn	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 9.4913(4) Å b = 12.1669(4) Å c = 16.2813(5) Å β = 96.063(3)°	a = 12.1844(5) Å b = 16.2796(5) Å c = 19.1077(8) Å	a = 8.3207(3) Å b = 12.8136(5) Å c = 15.1894(5) Å α = 66.150(4)° β = 81.659(3)° γ = 88.460(3)°
Zellvolumen	1869.65(11) Å ³	3790.1(3) Å ³	1464.60(9) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	4	8	2
Berechnete Dichte	1.071 Mg·m ⁻³	1.057 Mg·m ⁻³	1.072 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.212 mm ⁻¹	0.209 mm ⁻¹	0.196 mm ⁻¹
F(000)	664	1328	524
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.40 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.60 x 0.30 x 0.20 mm ³
Messbereich θ	2.52 bis 27.00°	2.34 bis 26.50°	2.48 bis 26.99°
Indexbereich	-11 < h < 11 -15 < k < 15 -20 < l < 20	-13 < h < 15 -20 < k < 20 -23 < l < 23	-10 < h < 10 -16 < k < 16 -19 < l < 19
Anzahl gemessener Reflexe	15985	46414	21450
Unabhängige Reflexe	4052 [R _{int} = 0.0320]	3930 [R _{int} = 0.0445]	6368 [R _{int} = 0.0265]

	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4052 / 0 / 170	3930 / 0 / 170	6368 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	1.088	0.992	1.017
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326 wR2 = 0.0828	R1 = 0.0303 wR2 = 0.0823	R1 = 0.0321 wR2 = 0.0887
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0463 wR2 = 0.0845	R1 = 0.0445 wR2 = 0.0847	R1 = 0.0434 wR2 = 0.0911
Restelektronendichte	0.345 und -0.212 e·Å ⁻³	0.357 und -0.193 e·Å ⁻³	0.350 und -0.199 e·Å ⁻³

Das Erwärmen von Verbindung **133** unter Vakuum ($8.4 \cdot 10^{-2}$ mbar) bis zur Schmelze (155 °C) führt zu einem Farbumschlag nach braunrot. Wird diese Schmelze langsam abgekühlt, so kristallisiert erneut Verbindung **132** als Substitutionsprodukt, jedoch im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcn* (siehe Schema 4.15). Durch Kühlung der Gasphase wurde die bei dieser Substitutionsreaktion anfallende Abgangsgruppe (Piperidinomethyl)trimethylsilan mittels GC-MS Analyse beobachtet. Ein weiteres Signal konnte als Pentamethyl(piperidinomethyl)disiloxan identifiziert werden, welches ein Produkt der Nebenreaktion, in welcher nicht die Siloxanfunktion sondern der (Piperidinomethyl)-Henkel gespalten wird, darstellt. Abb. 4.50 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **133**, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Bindungslängen und -winkel weichen nur unwesentlich von den bereits zuvor diskutierten Geometrieparametern ab.



Schema 4.15 Synthese des Aluminiumsilanolats **132** aus dem Trimethylaluminiumaddukt **133**.

4.6.3 Quantenchemische Studien zur Bildung und Molekülstruktur von Aluminiumsilanolaten und deren Vorstufen

Zur Erklärung der Produktbildung, des möglichen Reaktionsweges einer Substitution und insbesondere des Koordinationsverhaltens von Trimethylaluminium an die Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome der dargestellten Verbindungen **132** und **133** wurden quantenchemische Studien auf dem B3LYP/6-31+G(d) Niveau durchgeführt. Diese beleuchten jedoch ausschließlich thermodynamische Aspekte verschiedener Reaktionsmöglichkeiten und Produkte, welche im Folgenden gezeigt sind.

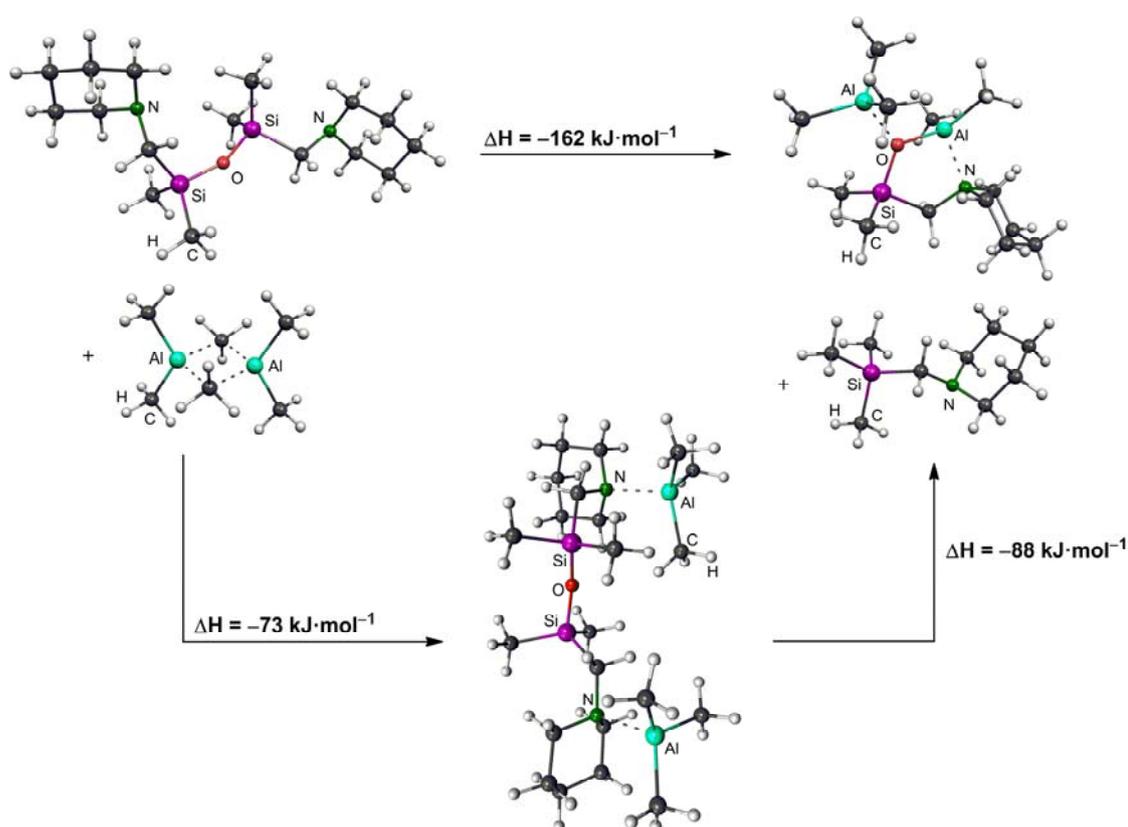


Abb. 4.51 Berechnete Reaktionsenthalpien der Darstellung des Aluminiumsilanolats **132** und des Trimethylaluminium-Adduktes **133** ausgehend vom Siloxan **134** [B3LYP/6-31+G(d)] (Die Differenz der Reaktionsenthalpie zwischen der direkten und indirekten Reaktion entstehen durch Rundung auf Ganze Zahlen).

Aus Abb. 4.51 ist ersichtlich, dass die Koordination von zwei Trimethylaluminium-Einheiten an die Stickstoffatome der (Piperidinomethyl)-Henkel des Siloxans mit einem Energiegewinn von $-73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist. Die folgende Substitutionsreaktion (mechanistische Untersuchungen werden später erläutert) ausgehend von diesem Addukt

zum Aluminiumsilanolat **132** und (Piperidinomethyl)trimethylsilan erfolgt mit einer Reaktionsenthalpie von $-88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass im berechneten Silanolat die Bindungslänge des koordinativ gebundenen Trimethylaluminiums deutlich länger (2.00 \AA) als die Aluminiumamidbindung (1.86 \AA) ist. Diese Differenz ist aus den Kristallstrukturdaten in dieser Deutlichkeit nicht erkennbar.

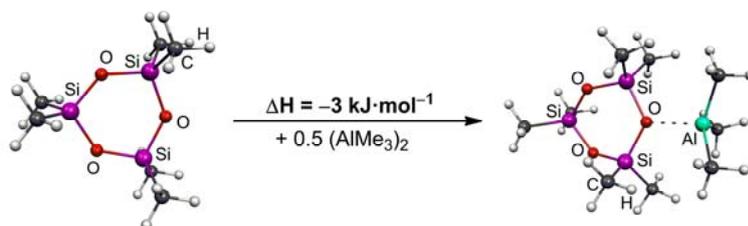


Abb. 4.52 Reaktionsenthalpie der Koordination von AlMe_3 an *cyclo*-Hexamethyltrisiloxan.

Barron et al. konnten bereits 1990 NMR-spektroskopisch die Koordination von Trimethylaluminium an ein Sauerstoffatom in *cyclo*-Hexamethyltrisiloxan nachweisen.^[211] Es stellt sich also die Frage, ob Trimethylaluminium nicht nur an die deutlich lewisbasischeren Stickstoffatome sondern auch an das Sauerstoffatom des Siloxans **134** koordinieren kann. In Abb. 4.53 ist die Reaktionsenthalpie für beide Koordinationsmodi dargestellt, woraus ersichtlich ist, dass im Falle des Siloxans **134** keine Sauerstoffkoordination möglich ist, da dies mit Energieaufwand von $+24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden wäre. Die Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Koordination von Trimethylaluminium an *cyclo*-Hexamethyltrisiloxan auf demselben Niveau ergab einen Wert von $-3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abb. 4.52). Hier wird allerdings durch die cyclische Struktur bereits ein ungünstiger Si-O-Si-Winkel von 133° im Vergleich zu idealen 154° vorgegeben, welcher durch eine Koordination von Trimethylaluminium nur unwesentlich verändert wird. Eine Lewisäure-Lewisbase-Wechselwirkung zwischen Si-O-Si und AlMe_3 der Verbindung **134** würde jedoch eine Winkelverengung von 157° auf 122° verursachen, weswegen hier keine Adduktbildung erfolgt.

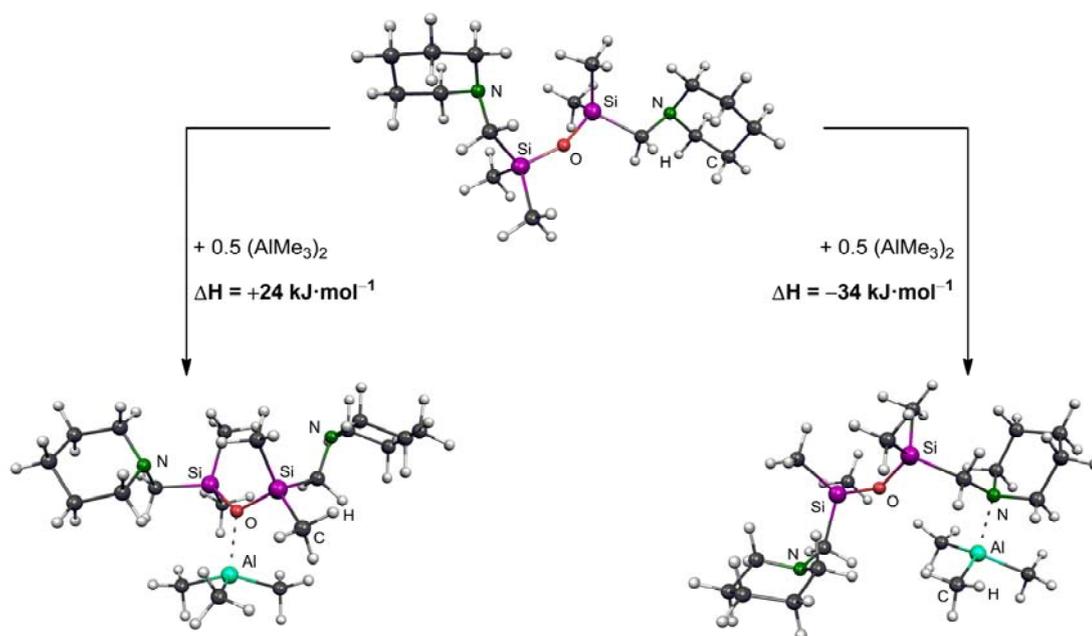


Abb. 4.53 Vergleich der berechneten Reaktionsenthalpien der Koordination von Trimethylaluminium an das Sauerstoff- bzw. an das Stickstoffatom des Siloxans **134** [B3LYP/6-31+G(d)].

Um den Einfluß einer bereits koordinierenden AlMe_3 -Einheit abschätzen zu können musste das Siloxan vereinfacht werden, da eine zweite Koordination an das Sauerstoffatom in **134** aus sterischen Gründen unmöglich war. Folglich wurde ein (Piperidinomethyl)-Henkel durch eine Methylgruppe ersetzt und die Reaktionsenthalpien der ein- und mehrfachen AlMe_3 -Koordination berechnet (Abb. 4.54).

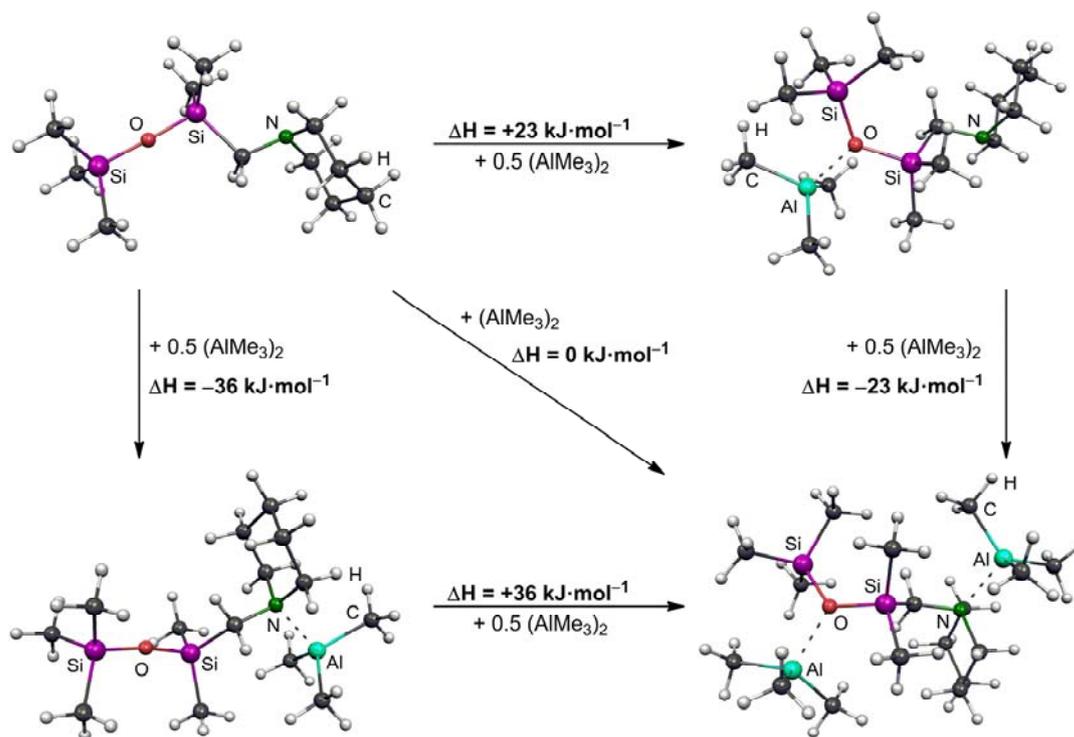
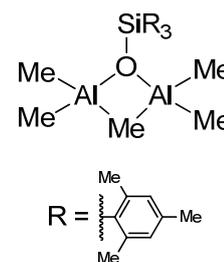


Abb. 4.54 Vergleich der berechneten Reaktionsenthalpien der Ein- und Mehrfachkoordination von Trimethylaluminium an das Sauerstoff- und Stickstoffatom eines vereinfachten Siloxans [B3LYP/6-31+G(d)].

Eine weitere Koordination von Trimethylaluminium hebt den Effekt einer bereits koordinierenden AlMe_3 -Gruppe auf. Auch bei diesem vereinfachten Siloxan ist eine Al-O-Wechselwirkung mit einer ungünstigen Verkleinerung des Si-O-Si-Winkels verbunden, wodurch ein endothermer Reaktionsenthalpiewert von $+23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zustande kommt. Die zusätzliche Koordination von Trimethylaluminium an den Piperidinomethyl-Stickstoff erfolgt mit einer Reaktionsenthalpie von entsprechend $-23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wie bereits zuvor wurde ein exothermer Reaktionsenthalpiewert von $-36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für eine Al-N-Wechselwirkung berechnet, welche durch die Koordination von AlMe_3 an das Sauerstoffatom wieder entfällt.

Es stellt sich nun die Frage, welche Reaktionsenthalpie bei der Koordination von Trimethylaluminium an das Sauerstoffatom des Silanolats in Verbindung **132** entsteht. Wie bereits erwähnt tritt dieser Strukturtyp durchaus bei Alkoholaten auf, es sind allerdings keine vergleichbaren Silanolate ohne verbrückenden Alkylrest (wie im Beispiel rechts) bekannt. Vergleichbare Verbindungen liegen üblicherweise in dimerer Form vor.^[207] Aus diesem Grund wurde die Reaktionsenthalpie



der Dimerisierung eines Aluminiumsilanolatmonomers und der Koordination von Trimethylaluminium an dieses berechnet (Abb. 4.55).

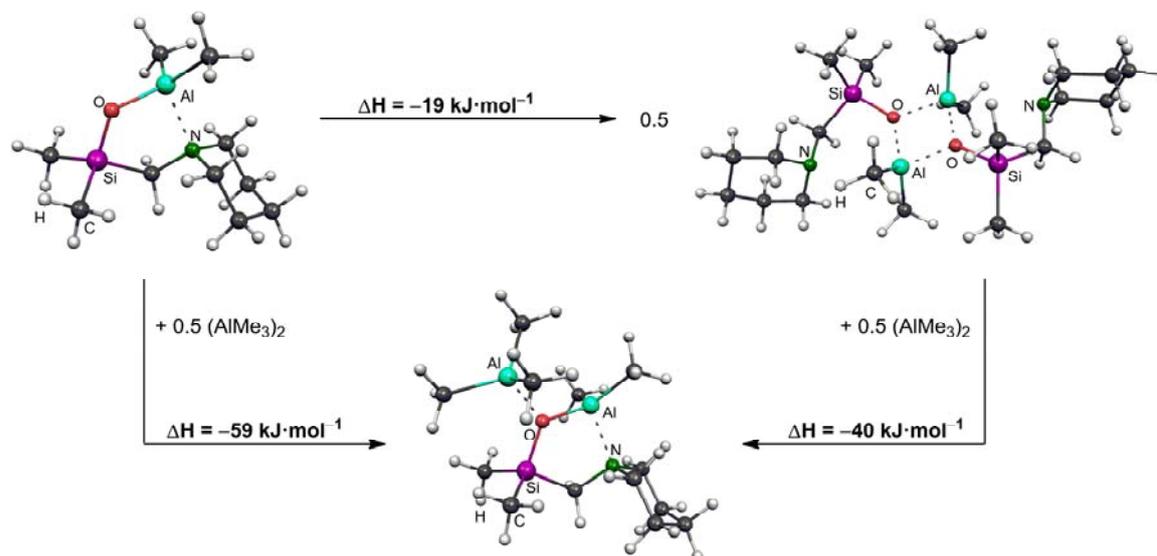


Abb. 4.55 Berechnete Reaktionsenthalpien der Koordination von Trimethylaluminium und der Dimerisierung ausgehend von einer monomeren Silanolat-Struktur sowie die Spaltung des Dimers durch Koordination von Trimethylaluminium [B3LYP/6-31+G(d)].

Die Dimerisierung einer monomeren Silanolateinheit verläuft mit einer Reaktionsenthalpie von $-19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Synthese dieses Dimers, ausgehend von einem Silazan und der zwischenzeitlichen Hydrolyse dessen in Gegenwart von nur einem Äquivalent Trimethylaluminium, könnte also ebenfalls möglich sein. Überschüssiges Trimethylaluminium-Reagenz führt jedoch zur Ausbildung eines monomeren Strukturtyps welches als Lewisbase an Trimethylaluminium koordiniert. Diese Koordination erbringt einen Energiegewinn von $-59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Im Folgenden sollen mögliche Reaktionsmechanismen der Spaltung eines Disiloxans mit AlMe_3 genauer erläutert werden. In Abb. 4.56 sind zwei denkbare Reaktionspfade schematisch gezeigt. Ein Reaktionsverlauf zeigt die direkte Substitution ausgehend von einem $\text{Me}_3\text{Al-O}$ -Addukt (untere Reaktionspfad). Rechnungen zur Ermittlung eines derartigen Übergangszustandes waren nicht erfolgreich, zumal zuvor gezeigt werden konnte, dass die Ausbildung eines $\text{Me}_3\text{Al-O}$ -Addukts thermodynamisch ungünstig ist. Folglich wurde ein zweistufiger Reaktionsverlauf untersucht (Abb. 4.56, oben), in welchem zunächst ein nukleophiler Angriff einer an das Aluminiumatom gebundenen

Methylgruppe am benachbarten Siliciumatom erfolgt und dabei die Si-O-Bindung spaltet, wobei es zunächst zu einer Ladungstrennung kommt. Im nächsten Schritt greift das so gebildete Silanolat an der entstandenen Me_2Al^+ -Einheit an, wodurch das Aluminiumsilanolat-Strukturelement gebildet wird. Der Übergangszustand der ersten Stufe dieses Reaktionsmechanismus konnte berechnet werden (**Abb. 4.57**).

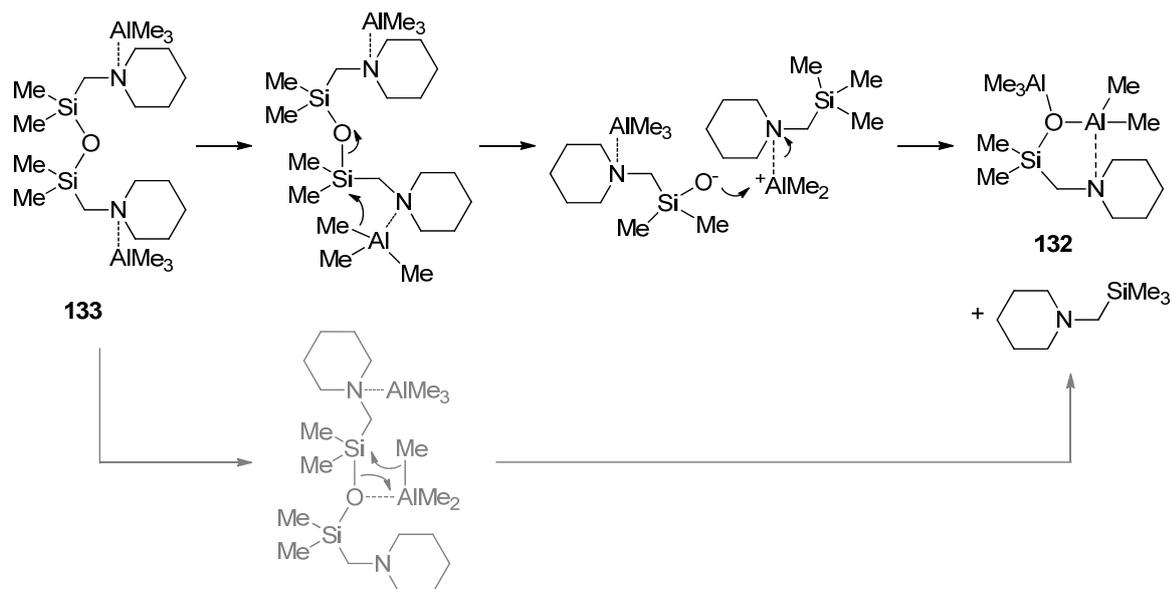


Abb. 4.56 Mögliche Reaktionswege der Substitution eines Siloxans mit Trimethylaluminium. Oben: Zweistufiger Substitutionsmechanismus mit zwischenzeitlicher Ladungstrennung, Unten: Einstufige Substitution.

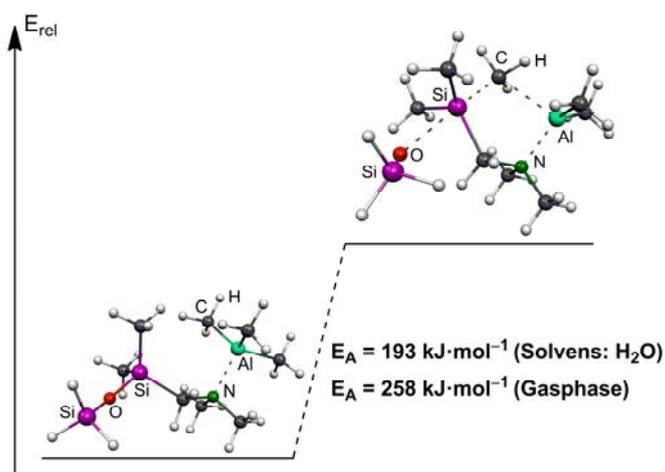


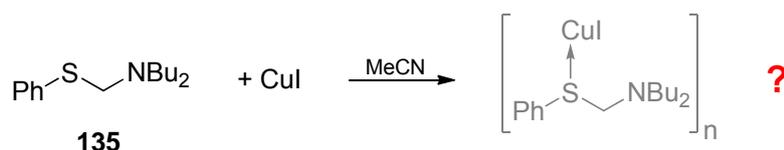
Abb. 4.57 Reaktionsbarriere des ersten Schrittes eines zweistufigen Substitutionsmechanismus [B3LYP/6-31+G(d)].

Die Reaktionsbarriere für diese Substitution beträgt $258 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase und $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unter Einbezug eines Solvens (H_2O) mit Hilfe der PCM-Methode. Diese

Werte der Reaktionsbarrieren können jedoch aufgrund der Ladungstrennung im Übergangszustand mit einem relativ großen Fehler behaftet sein, da solche Übergangszustände leicht durch die äußere Umgebung beeinflusst werden. Dies wird auch durch die starke Herabsetzung der Reaktionsbarriere bei Anwendung eines Solvensmodells deutlich. Dennoch kann diese Reaktionsbarriere durch die Synthese aus der Schmelze, also bei hohen Temperaturen, durchaus überwunden werden. Die Anwendung der PCM-Methode mit H_2O , welches das höchste elektrostatische Potential besitzt, dient hierbei als Modell für intermolekulare Wechselwirkungen der in der Schmelze gebildeten Ionen. Eine starke Rotfärbung, welche während des Schmelzvorganges beobachtet wurde, unterstützt ebenfalls die Annahme einer Ladungstrennung und somit den postulierten Reaktionsmechanismus.

4.7 Sonstige Kooperationsprojekte

Durch Umsetzung von Übergangsmetallhalogeniden mit (Aminomethyl)thiophenol sollten Koordinationspolymere, als potentielle Funktionsmaterialien^[212] dargestellt werden.



Schema 4.16 Synthesestrategie von CuI-Koordinationspolymeren^[213] mit (Aminomethyl)thiophenol.

So lieferte die Umsetzung von verschiedenen (Aminomethyl)phenylsulfan Verbindungen mit CuI stets einen in sämtlichen organischen Lösemitteln schwerlöslichen gelben Niederschlag (Schema 4.16), welcher lumineszierende Eigenschaften zeigte (siehe Kapitel 8.4). Da eine Elementaranalyse jedoch keinen Stickstoffanteil in diesen Verbindungen feststellen konnte, muss davon ausgegangen werden, dass sich der (Aminomethyl)phenylsulfan Ligand während der Reaktion zersetzt.

Dies konnte auch durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse eines bei der Umsetzung von Cl_2PdCOD mit (Dibutylaminomethyl)phenylsulfan erhaltenen Einkristalls von Dibutylammonium-dichlorido-(thiophenolato)-palladat(II) (**136**) bestätigt werden. Abb. 4.58 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **136**, Tabelle 4.16 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Verbindung **136** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ und stellt ein Dibutylammoniumsalz von Dichlorido-thiophenolato-palladat(II) dar. Hierbei dimerisiert das Anion über zwei verbrückende Thiophenolat-Einheiten, welche in *cis*-Stellung zueinander positioniert sind. Diese Konstellation wird auch in strukturell ähnlichen literaturbekannten Verbindungen beobachtet.^[214,215] In der asymmetrischen Einheit finden sich drei solcher Dichlorido-thiophenolato-palladat(II)-Dimere und entsprechend sechs Dibutylammoniumionen, welche unterschiedliche Konformationen der Butylgruppen aufweisen und teilweise fehlgeordnet sind.

Verbindung **136** zeigt Pd-Cl-Bindungslängen von durchschnittlich 2.34 Å und Pd-S-Bindungslängen von durchschnittlich 2.28 Å welche mit den entsprechenden Strukturdaten vergleichbarer Verbindungen korrelieren.^[215] Mit einer Winkelsumme von

360° besitzen die Palladiumzentren eine quadratisch-planare Anordnung mit Bindungswinkeln von annähernd 90°.

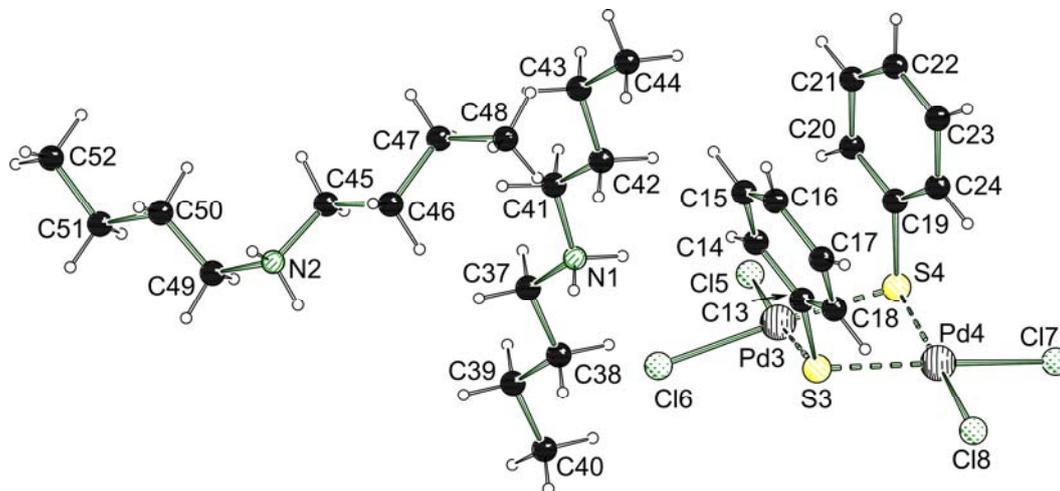


Abb. 4.58 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Dibutylammonium-dichloro-(phenylthio)-palladat(II) **136** im Kristall (Schakalardarstellung)^[153]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **136**: Pd3–S4 2.273(1), Pd3–S3 2.282(1), Pd4–S4 2.271(1), Pd4–S3 2.284(1), Cl5–Pd3 2.342(1), Cl6–Pd3 2.348(1), Cl7–Pd4 2.340(1), Cl8–Pd4 2.349(1), C13–S3 1.778(4), C19–S4 1.770(4), S4–Pd3–S3 82.38(3), S4–Pd3–Cl5 92.25(4), S3–Pd3–Cl6 93.77(4), Cl5–Pd3–Cl6 91.56(4), S4–Pd4–S3 82.36(3), S4–Pd4–Cl7 91.18(4), S3–Pd4–Cl8 93.26(4), Cl7–Pd4–Cl8 93.96(4), Pd3–S3–Pd4 94.81(4), Pd4–S4–Pd3 95.40(4), C13–S3–Pd3 106.44(14), C13–S3–Pd4 106.01(13), C19–S4–Pd4 103.67(16), C19–S4–Pd3 102.35(14).

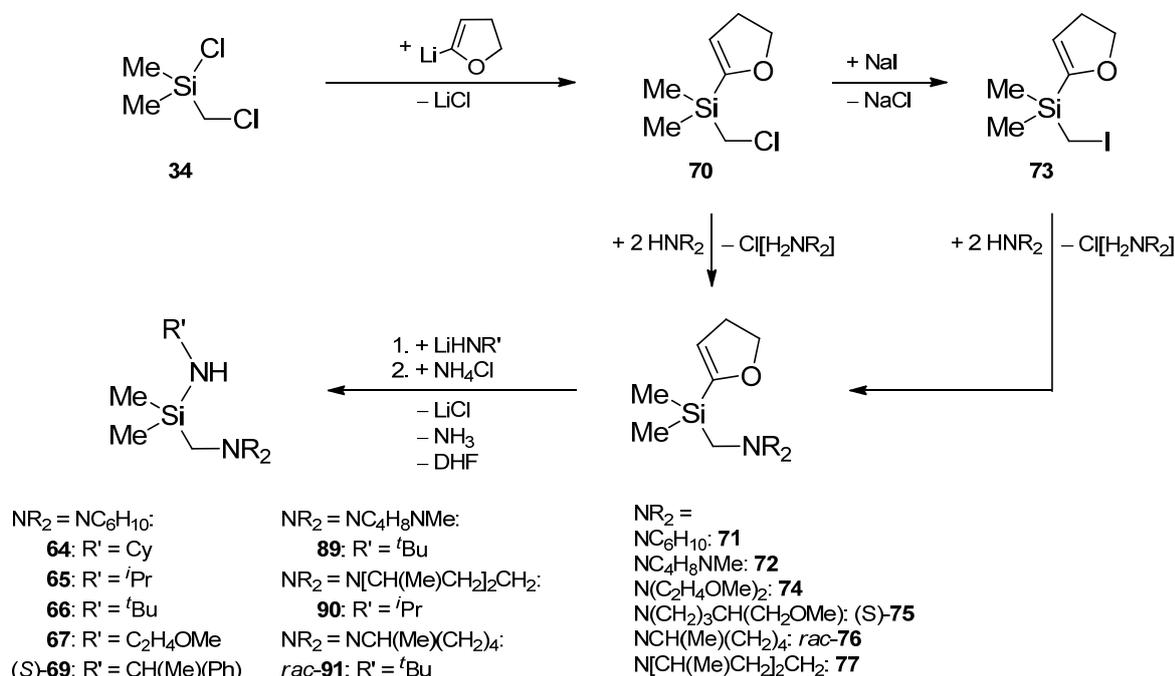
Aufgrund dieser beobachteten Instabilität des Liganden wurden keine weiteren Untersuchungen zur Darstellung von Übergangsmetallkoordinationspolymeren mit (Aminomethyl)phenylsulfan.

5 Zusammenfassung und Summary

5.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten außergewöhnlich vielfältig substituierte (Aminomethyl)silazane durch Anwendung neuer Synthesestrategien dargestellt werden. Bei der Umsetzung dieser (Aminomethyl)silazane mit Metallalkylen konnten durch Deprotonierung strukturell verschiedene Metallsilylamide erhalten werden. Durch vergleichende strukturelle Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen zur Reaktivität der eingesetzten Metallalkyle und Stabilität der erhaltenen Produkte konnten neue Kenntnisse zur Struktur-Reaktivitäts-Beziehung bei besagten Deprotonierungsreaktionen gewonnen werden.

A Darstellung von (Aminomethyl)silazanen



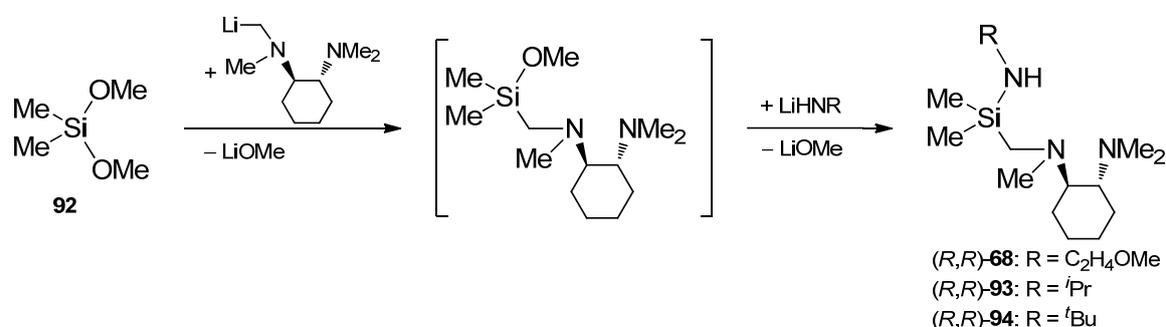
Schema 5.1 Syntheseweg zu in der vorliegenden Arbeit dargestellten (Aminomethyl)silazanen basierend auf einer Vorschrift von Bors C. Abele.^[147]

Die Anwendung und Erweiterung einer von *Bors C. Abele*^[147] entwickelten Synthesestrategie zur Darstellung von (Aminomethyl)silazanen lieferte eine Reihe von vielfältig substituierten neuen Verbindungen (Schema 5.1).

Ausgehend von (Chlormethyl)dimethylchlorsilan erfolgte zunächst die Einführung einer Dihydrofuranylschutzgruppe. Eine anschließende Aminierung der (Chlormethyl)-Funktion, welche durch eine Finkelsteinreaktion in eine reaktivere (Iodmethyl)-Funktion überführt werden konnte, gelang auch mit wenig nukleophilen Aminen, wie beispielsweise Bis(methoxyethyl)amin. Der letzte Reaktionsschritt beinhaltet die Substitution der Dihydrofuranylschutzgruppe mit lithiierten primären Aminen, welcher die in Schema 5.1 aufgelisteten (Aminomethyl)silazane liefert.

Zudem konnte gezeigt werden, dass diese Synthesestrategie auch auf (Chlorpropyl)dimethylchlorsilan angewendet werden kann, wodurch eine Kettenverlängerung des (Aminoalkyl)-Henkels erzielt wird. Ausgehend von racemischem (Chlormethyl)methylphenylchlorsilan konnten siliciumchirale Enantiomeren- bzw. Diastereomerenmischungen von (Aminomethyl)(dihydrofuranyl)methylphenylsilanen dargestellt werden, welche jedoch nicht getrennt werden konnten.

Ein weiterer synthetischer Zugang zu [(*R,R*)-*N,N,N'*-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituierten (Aminomethyl)silazanen ist in Schema 5.2 dargestellt. Hierbei wird zunächst Dimethyldimethoxysilan mit lithiiertem TMCDA umgesetzt. Anschließend erfolgt ohne vorangegangene Aufarbeitung die Zugabe eines lithiierten primärenamins. Der erste Schritt dieses Synthesewegs ist jedoch auf Amine beschränkt, welche sich in α -Position zum Stickstoffzentrum lithiierten lassen.



Schema 5.2 Syntheseweg zu in der vorliegenden Arbeit dargestellten [(*R,R*)-*N,N,N'*-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituierten (Aminomethyl)silazanen.^[151]

B Allgemeine Betrachtung kinetischer Aspekte bei der Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen mittels quantenchemischer Berechnungen

Die Reaktivität von in der Laborpraxis standardmäßig eingesetzten Metallorganyle konnte anhand der berechneten Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung des (Aminomethyl)silazans **66** mit Ethyllithium, Diethylmagnesium und Diethylzink abgeschätzt und für diese Beispielreaktion quantifiziert werden (Abb. 5.1). So deprotonieren Lithiumalkyle bereits bei sehr tiefen Temperaturen, was sich in einer niedrigen Reaktionsbarriere von $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ widerspiegelt. Etwas weniger reaktiv sind Magnesiumalkyle, welche in diesem konkreten Beispiel einer Deprotonierungsreaktion eine Aktivierungsenergie von $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu überwinden haben. Werden Zinkalkyle für diese Deprotonierung eingesetzt, so erfolgt diese erst bei Raumtemperatur mit einer Aktivierungsenergie von $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese berechneten Reaktionsbarrieren lassen für Zinkalkyle die Isolation von Intermediaten erwarten, was in der vorliegenden Arbeit auch gelang. Am Beispiel dieser Deprotonierungsreaktion konnte auch gezeigt werden, welchen Einfluss ein (Aminomethyl)-Henkel auf die Reaktivität des Silazans hat. So beträgt die Reaktionsbarriere für die Deprotonierung von (*tert*-Butylamino)trimethylsilan mit Diethylzink bereits $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

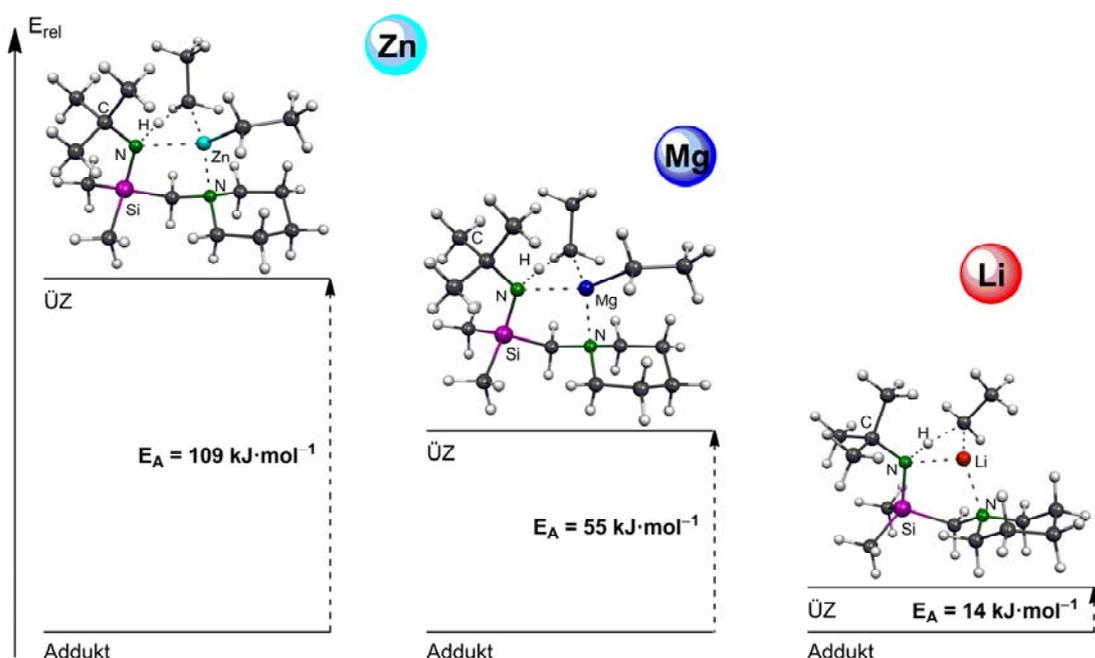


Abb. 5.1 Berechnete Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung von Verbindung **66** mit Diethylzink, Diethylmagnesium und Ethyllithium [B3LYP/6-31+G(d)] (ÜZ = Übergangszustand).

C Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen mit Metallorganyle

Durch Umsetzung der in dieser Arbeit dargestellten (Aminomethyl)silazane mit Alkyllithiumreagenzien, Dibutylmagnesium und Diethylzink konnten 18 Metallsilylamid-Verbindungen sowie sechs Metallalkyl-Silazan-Addukte erstmals dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

Eine Auswahl synthetisierter Lithiumsilylamide und ihrer Festkörperstrukturen sind in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 dargestellt. Diese demonstrieren den Einfluss zusätzlicher Koordinationsstellen im Liganden auf die Aggregatbildung und der damit einhergehenden Änderung der Koordinationszahl am Lithiumzentrum.

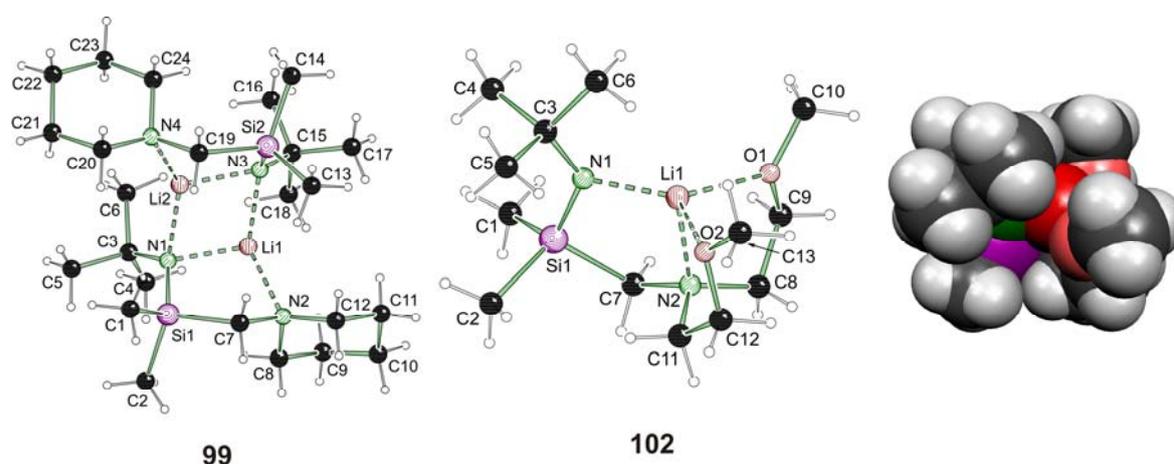


Abb. 5.2 Auswahl dargestellter Lithiumsilylamide, das Dimer **99** und das Monomer **102** inklusive Kalottenmodell der optimierten Verbindung **102**.

So werden mit (Piperidinomethyl)silazanen dimere Lithiumsilylamide gebildet, in welchen die Lithiumzentren dreifach-koordiniert vorliegen (siehe Verbindung **99**, Abb. 5.2).

Die [(*R,R*)-*N,N,N'*-Trimethylcyclohexan-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituierte Verbindung (*R,R*)-**94** ergibt bei Zugabe von Methyllithium und durch eine langsame Hydrolyse dieses Silazans ein gemischtes „Dimer“, Verbindung ($R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N$)-**101**, in welchem die Lithiumzentren vierfach-koordiniert vorliegen (Abb. 5.3).

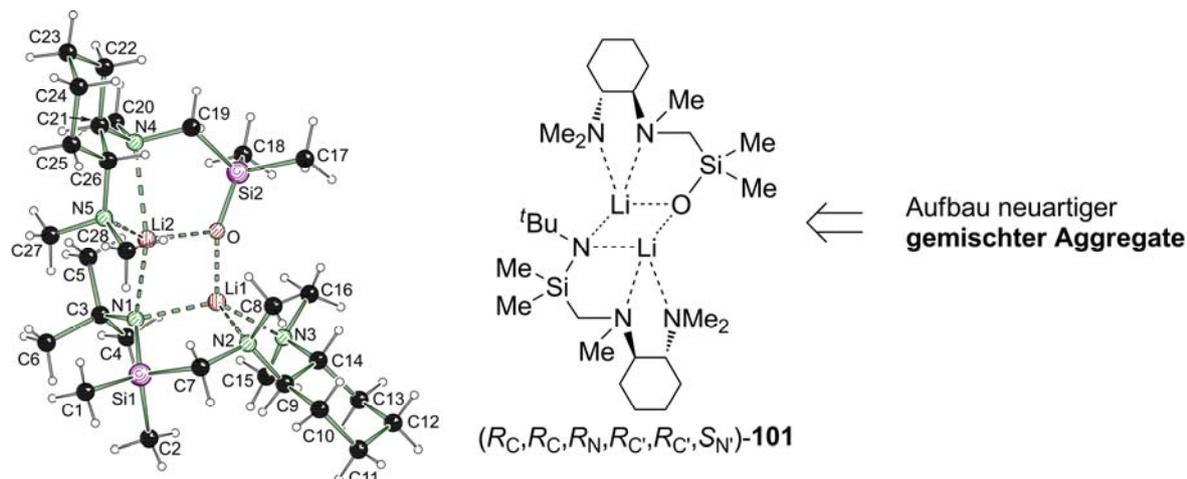
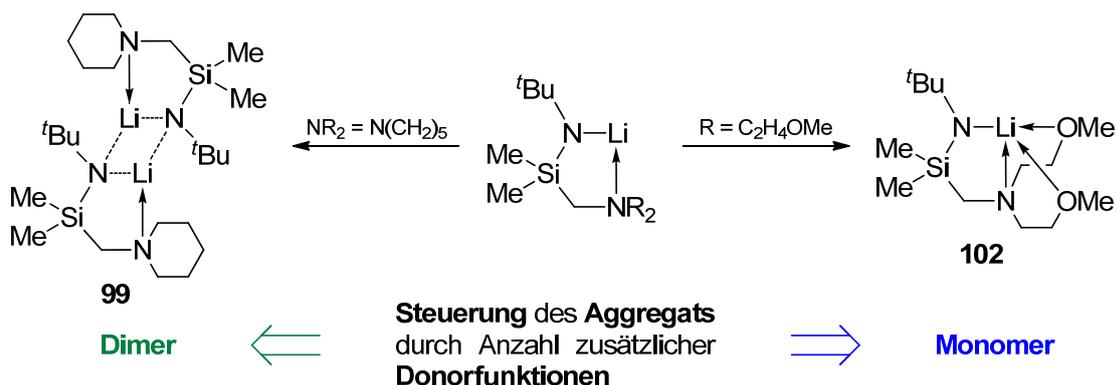


Abb. 5.3 Ein gemischtes Aggregat, das Lithiumsilylamid $(R_C, R_C', R_N, R_C'', R_C''', S_{N'})$ -**101**.

Wird eine weitere Koordinationsstelle im Liganden zur Verfügung gestellt, so ändert sich der Aggregationsgrad zu einem Monomer (**102**), welches direkt aus der dihydrofuranylsubstituierten Vorstufe synthetisiert werden konnte (Abb. 5.2). Diese Verbindung ist unerwartet stabil, was in der sterischen Abschirmung des Lithiumzentrums begründet ist (siehe Kalottenmodell).

Diese Strukturbeispiele zeigen, dass durch Variation der Anzahl an Donorfunktionen in Kombination mit sterischen Effekten die Art der Aggregation von Lithiumsilylamiden kontrolliert werden kann (Schema 5.3).



Schema 5.3 Selektive Steuerung der Art des Aggregats durch Anzahl der im Liganden zur Verfügung stehenden Donorfunktionen

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch Variation der Stöchiometrie und Reaktionstemperatur das Metallierungsreagenz Dibutylmagnesium gezielt als einfache oder zweifache Base zur Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen eingesetzt werden kann.

Diese Selektivität wird durch eine im Vergleich zu Lithiumalkylen erhöhte Reaktionsbarriere für die Deprotonierung mit Magnesiumalkylen ermöglicht.

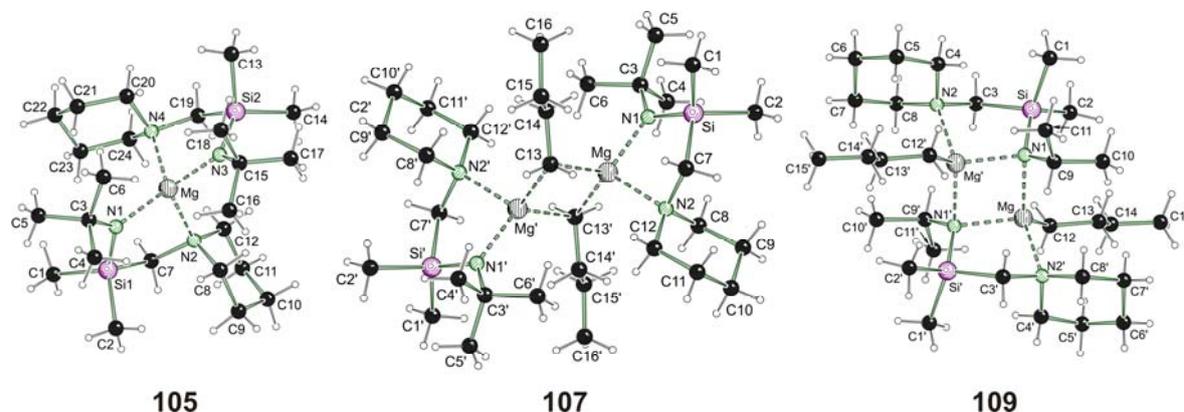
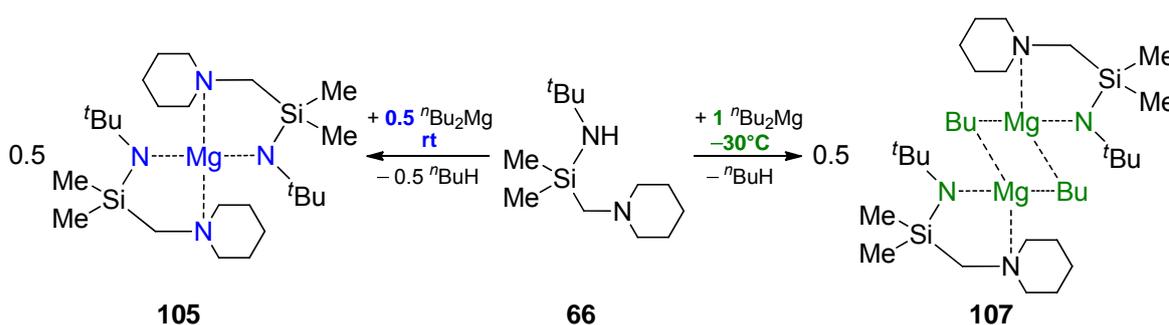


Abb. 5.4 Auswahl dargestellter Magnesiumsilylamide.

So konnte durch die Deprotonierung von zwei Äquivalenten (Piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilan (**66**) mit Dibutylmagnesium gezielt Verbindung **105** synthetisiert werden (Schema 5.4). Abb. 5.4 zeigt die Kristallstruktur dieser und weiterer Magnesiumsilylamide. Dagegen liefert die Umsetzung eines Äquivalents (Piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilan (**66**) mit Dibutylmagnesium bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die dimere Verbindung **107**, in welcher das Magnesiumzentrum noch eine Butylgruppe trägt (Schema 5.4).



Schema 5.4 Deprotonierung mit Dibutylmagnesium, welches selektiv als ein- oder zweifache Base fungiert.

Bei Anwendung dieser Reaktionsparameter auf das sterisch weniger anspruchsvolle (Piperidinomethyl)(*iso*-propylamino)dimethylsilan (**65**) wird ebenfalls nur eine Butylgruppe des Metallierungsreagenzes abgespalten und ein dimeres Alkylmagnesiumsilylamid (**109**) isoliert (Abb. 5.4). Ein struktureller Vergleich dieser

Dimere (**107** und **109**) zeigt einen durch sterische Effekte bedingten, unterschiedlichen Verbrückungsmodus. So wird bei sterisch anspruchsvolleren Ligandensystemen ein kohlenstoffverbrücktes und ohne sterische Überfrachtung ein stickstoffverbrücktes Dimer gebildet (Abb. 5.5).

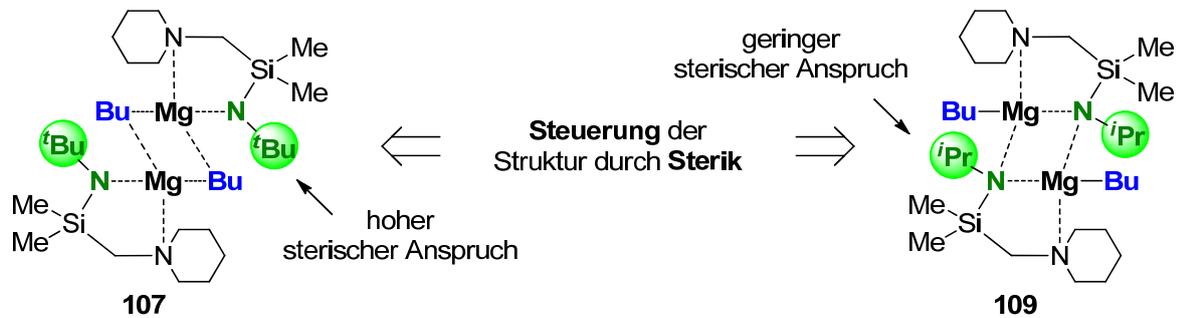


Abb. 5.5 Steuerung der Dimerverbrückung durch Änderung des sterischen Anspruchs im Ligandensystem.

Der durch quantenchemische Berechnungen ermittelte energetisch günstigste Verbrückungsmodus stimmt mit den experimentell beobachteten Strukturen überein. So wäre ein stickstoffverbrücktes Dimer ausgehend vom Liganden **66** um $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger und ein kohlenstoffverbrücktes Dimer ausgehend vom Liganden **65** um $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ungünstiger (Abb. 5.6). Eine Dimerisierung dieser Art erfolgt üblicherweise über das elektronegativste Element des Liganden. In dem oben dargestellten Fall (**107**) wird jedoch das weniger elektronegative Element im Ligand (Kohlenstoff anstelle von Stickstoff) durch sterische Faktoren zum Überbrücken „gezwungen“.

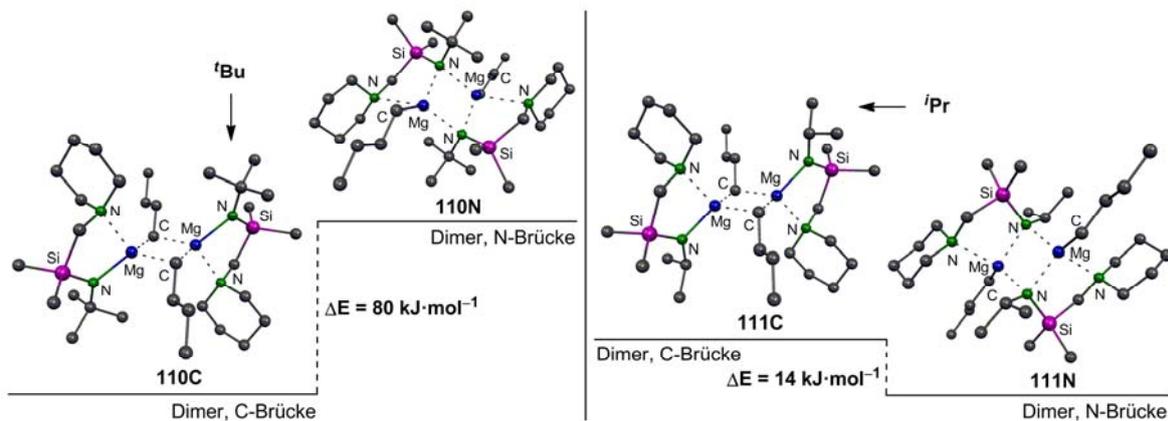
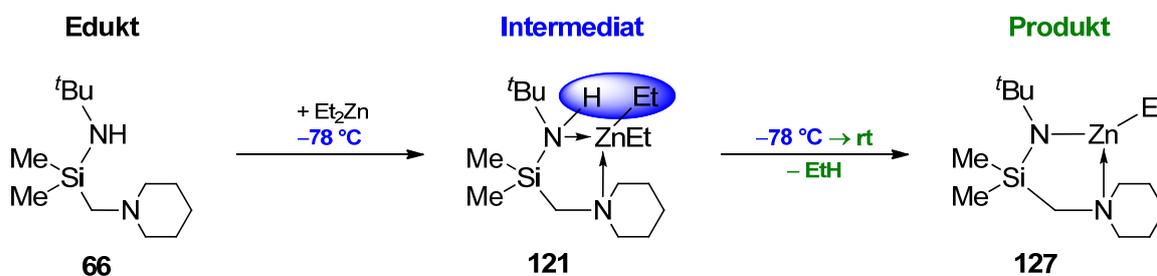


Abb. 5.6 Berechnete Energiedifferenzen der dimeren Alkylmagnesiumsilylamide **110C** (C-Brücke) und **110N** (N-Brücke) sowie **111C** (C-Brücke) und **111N** (N-Brücke) [B3LYP/6-31+G(d)]. Zur besseren Übersicht wurden keine Protonen dargestellt.

Bedingt durch eine hohe Reaktionsbarriere von $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen mit Diethylzink lassen sich Reaktionsintermediate vor Ablauf dieser Reaktion isolieren. So konnten durch „Einfrieren“ der Reaktion bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ zahlreiche Adduktstrukturen strukturell charakterisiert werden (Schema 5.5).



Beobachtung des Reaktionsverlaufs

Schema 5.5 Reaktionsverlauf der Deprotonierung von (Aminomethyl)silazanen mit Diethylzink.

Einige Beispiele solcher Adduktstrukturen sind in Abb. 5.7 dargestellt. Hierbei kann beobachtet werden, dass die Koordination des Zinkzentrums nach dem HSAB-Konzept von Pearson^[216] erfolgt, wonach die Donorfähigkeit in der Reihe Amin > Silazan > Ether abnimmt.

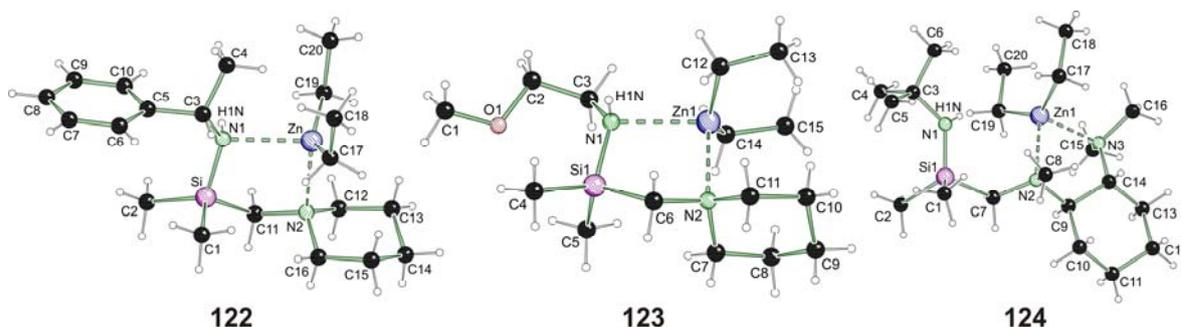


Abb. 5.7 Auswahl dargestellter Diethylzinkaddukte an (Aminomethyl)silazane.

In der vorliegenden Arbeit konnte zudem beobachtet werden, dass sich die Strukturen der durch Ablauf der Deprotonierungsreaktion gebildeten Zinksilylamide leicht durch nur geringe Variation des Silazans beeinflussen lassen. Dies ist aus den erhaltenen strukturell charakterisierten Reaktionsprodukten ersichtlich. So konnten seltene monomere Alkylzinksilylamide mit dreifach-koordiniertem Zinkzentrum synthetisiert werden, wie beispielsweise Verbindung **126**. Verbindung **128** stellt ein Beispiel für ein dimeres

Alkylzinksilylamid dar, welches durch die zusätzliche Koordination einer sterisch wenig anspruchsvollen Methoxyfunktion ermöglicht wird.

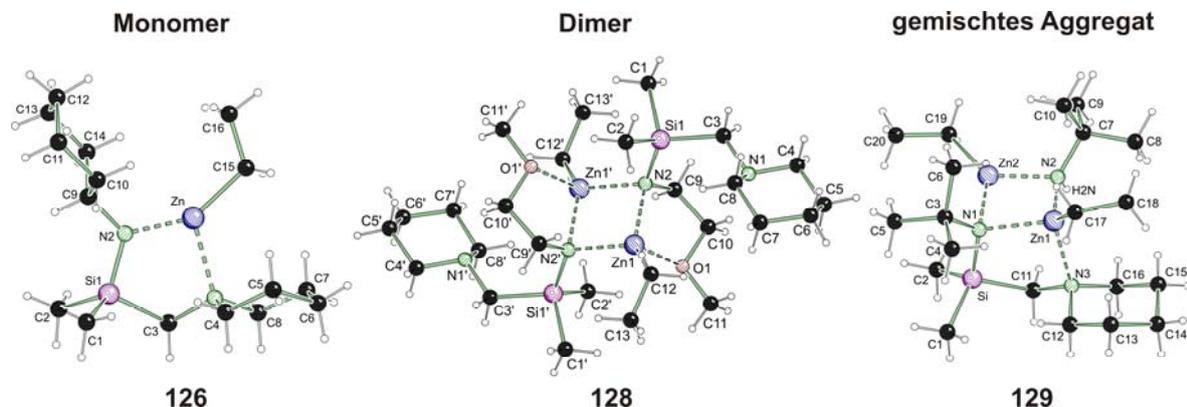


Abb. 5.8 Auswahl dargestellter Zinksilylamide, welche als Monomer, Dimer oder gemischtes Aggregat isoliert werden konnten.

Außerdem gelang die selektive Darstellung eines gemischten Aggregats aus Alkylzinkamid und Alkylzinksilylamid (129) aufgrund ähnlicher Reaktionsbarrieren für die Deprotonierung des (Piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilans und *tert*-Butylamin.

Quantenchemische Rechnungen zur Stabilität verschiedener Alkylzinksilylamide zeigen, dass diese im Vergleich zu Alkylmagnesiumsilylamiden wesentlich empfindlicher auf sterische Einflüsse reagieren und bei sterischer Überfrachtung monomer und nicht dimer vorliegen (Abb. 5.9).

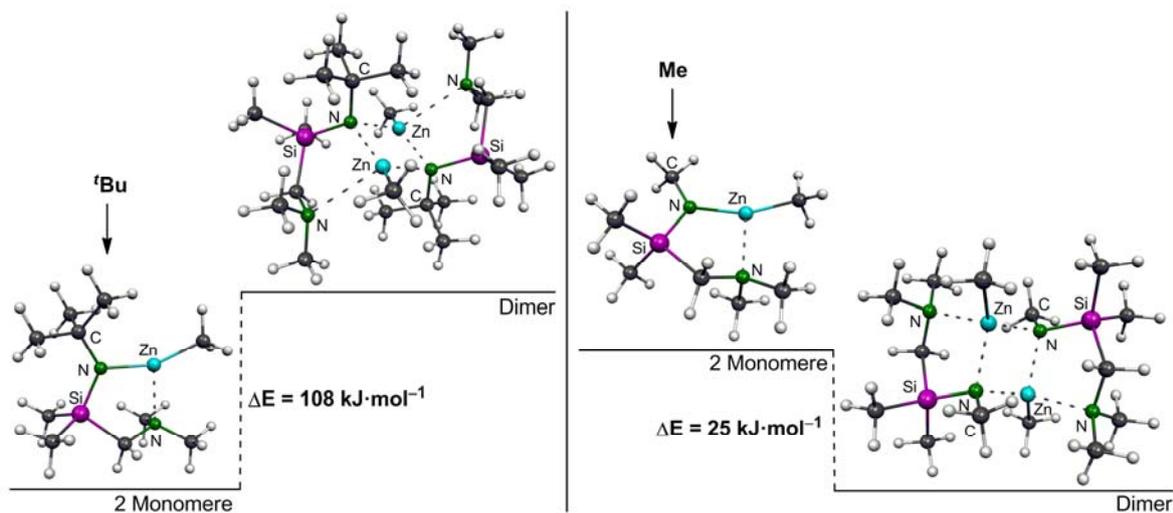
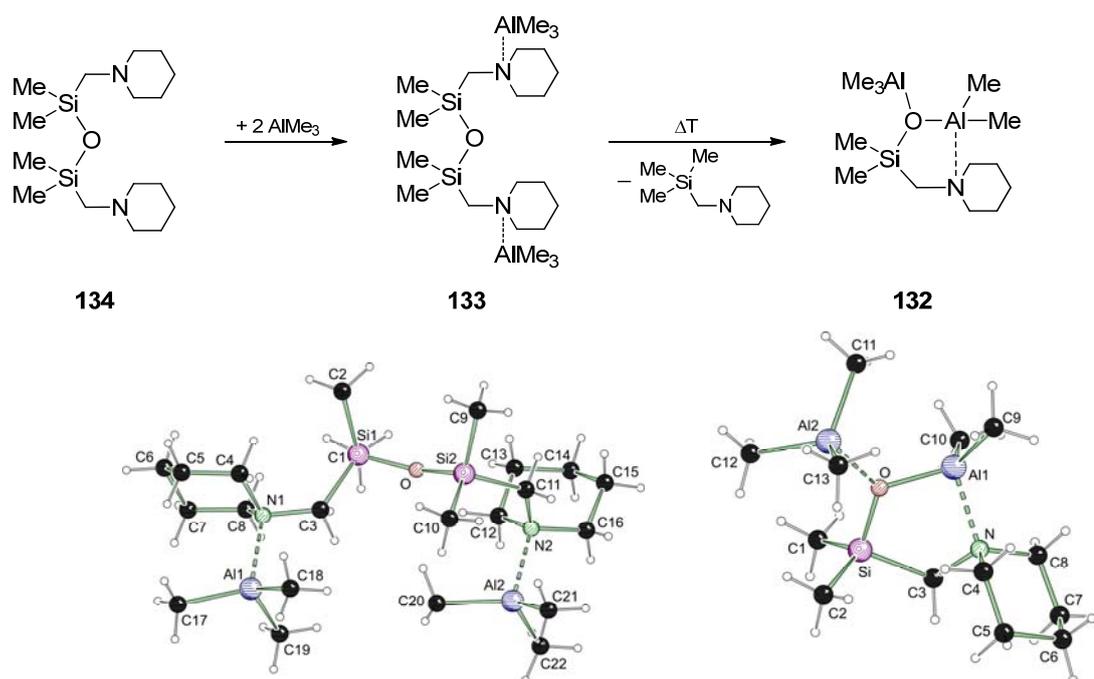


Abb. 5.9 Berechnete Energiedifferenzen zwischen monomerem und dimerem Aggregat verschieden sterisch anspruchsvoller Alkylzinksilylamide [B3LYP/6-31+G(d)].

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zur Aktivierungsenergie einer Deprotonierungsreaktion zeigen eine Senkung derselben um ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Vorkoordination eines (Aminomethyl)-Henkels.

So konnte unter Anwendung dieser Erkenntnis und Umsetzung des Bis(piperidinomethyl)tetramethylsiloxans mit Trimethylaluminium zunächst die Adduktverbindung **133** isoliert werden. Durch den hiermit erreichten CIP-Effekt und damit verbundener Senkung der Reaktionsbarriere reagiert dieses Addukt bei Wärmezufuhr unter anderem zum Substitutionsprodukt **132** weiter. Dieses strukturell charakterisierte Aluminiumsilanolat, welches als Lewisbase ein weiteres Trimethylaluminium koordiniert, konnte ebenfalls durch die langsame Hydrolyse eines (Piperidinomethyl)silazans in Gegenwart von Trimethylaluminium dargestellt werden. Einer Substitutionsreaktion von Siloxanen mit Aluminiumalkylen wurde in der Siliciumchemie aufgrund hoher Reaktionsbarrieren bisher wenig Beachtung geschenkt.



Schema 5.6 Synthese des Aluminiumsilanolats **132** aus dem Trimethylaluminiumaddukt **133**.

Quantenchemische Berechnungen zur Thermodynamik dieses Reaktionsverlaufs ergeben einen Energiegewinn von $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch die Koordination von Trimethylaluminium an die Stickstoffzentren der (Piperidinomethyl)-Henkel des Siloxans **134** unter Ausbildung von Verbindung **133** und weitere $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ durch Reaktion zum thermodynamisch

günstigsten Produkt **132** (Abb. 5.10). Eine ebenfalls denkbare Lewisäure-Lewisbase-Wechselwirkung von Trimethylaluminium mit dem Sauerstoffzentrum des Siloxans **134** findet nicht statt und würde einen Energieaufwand von $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfordern.

Die unter Anwendung der PCM-Methode und der Dielektrizitätskonstante von H_2O berechnete Reaktionsbarriere eines ersten Substitutionsschrittes, welcher unter Ladungstrennung erfolgt, liegt mit $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem sinnvollen Bereich (Abb. 5.11). Diese Barriere kann durchaus bei Zufuhr von Wärme überwunden werden, was in der vorliegenden Arbeit experimentell beobachtet werden konnte.

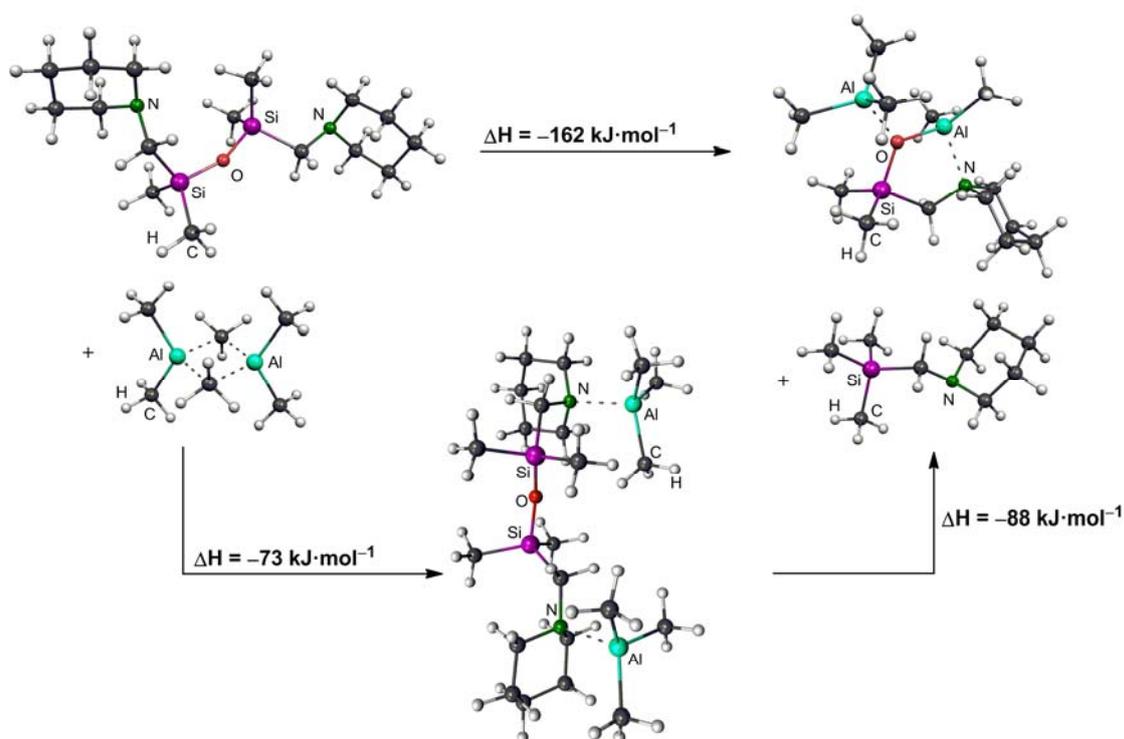


Abb. 5.10 Berechnete Reaktionsenthalpien der Darstellung des Aluminiumsilanolats **132** und des Trimethylaluminium-Adduktes **133** ausgehend vom Siloxan **134** [B3LYP/6-31+G(d)] (Die Differenz der Reaktionsenthalpie zwischen der direkten und indirekten Reaktion entstehen durch Rundung auf „ganze Zahlen“).

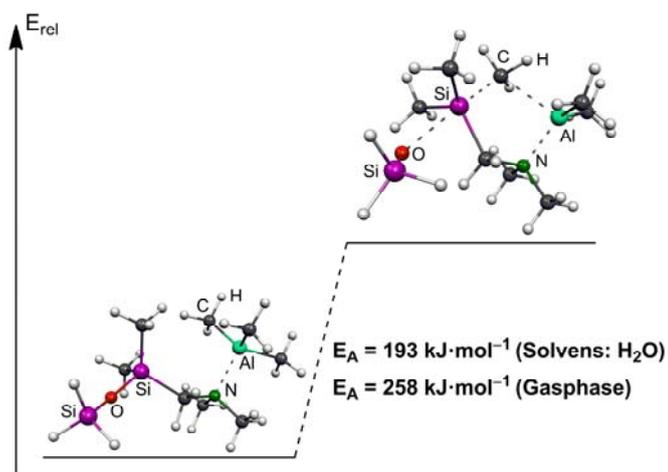


Abb. 5.11 Reaktionsbarriere des ersten Schrittes eines zweistufigen Substitutionsmechanismus [B3LYP/6-31+G(d)].

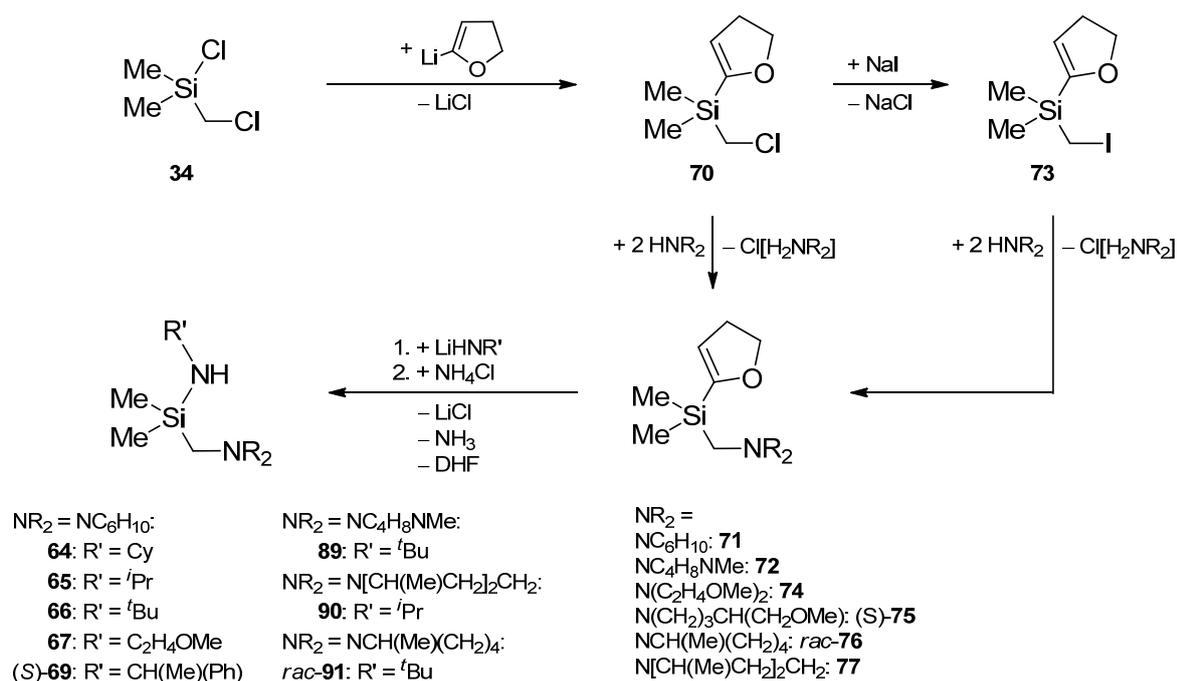
In dieser Arbeit konnte mit modellhaften (Aminomethyl)silazanen die kinetische Hemmung bei Deprotonierungsreaktionen mit wenig polaren Metallalkylen näher untersucht werden. So ist durch eine hohe Reaktionsbarriere bei Deprotonierung mit Diethylzink die Isolation von Intermediaten (Addukt) möglich. Zudem konnte neben sterischen Einflüssen die Auswirkung eines Henkels mit zusätzlichen Koordinationsstellen gezeigt werden. Diese senken die Reaktionsbarriere einer Deprotonierungsreaktion durch Vorkoordination des Metallorganyls. Hierdurch wird auch der Wechsel von koordinierenden polaren Lösemitteln zu unpolaren Lösemitteln, welche oft eine höhere Reaktionstemperatur erlauben, ermöglicht. Die Fähigkeit eines (Aminomethyl)-Henkels zur Koordination ersetzt demnach die Notwendigkeit eines koordinierenden Lösemittels. Zudem hat sich gezeigt, dass oft auch nur mit wenig oder keinem Lösemittel eine Deprotonierungsreaktion herbeigeführt werden kann.

Zahlreiche aktuelle Forschungen zeigen ein großes Potential für Deprotonierungsreagenzien, welche aus gemischten Aggregaten bestehen, da diese Reaktivität und Selektivität vereinen. So werden neben unterschiedlichen Liganden oft auch unterschiedliche Metalle in einem Deprotonierungsreagenz kombiniert. Auf Basis dieser Arbeit, welche die Individualität der untersuchten Metallorganyle in Bezug auf die bevorzugte Koordinationszahl und Ausbildung spezifischer Aggregate zeigt, ist die gezielte Darstellung solcher Mischverbindungen in Zukunft denkbar. Eine unterschiedliche Anzahl und Art von Koordinationsstellen in einem Liganden sollten ein gezieltes Design gemischtmetallischer, definierter Reagenzien eröffnen.

5.2 Summary

Using a new synthetic approach, numerous (aminomethyl)silazanes could be synthesised, which display an exceptionally varied substitution pattern. Via a deprotonation reaction with alkyl metal reagents, different metal silylamide compounds with varied structural features were prepared from these (aminomethyl)silazanes. Using X-ray crystal structure analysis in combination with quantum chemical calculations, the reactivity of the employed metal alkyl reagents and the stability of the obtained products was evaluated. These investigations provided new insight into the driving forces of structure dependent reactivities of such deprotonation reactions.

A Preparation of (aminomethyl)silazanes



Scheme 5.1 Synthetic approach to obtain (aminomethyl)silazanes based on a procedure by *Bors C. Abele*.^[147]

Using and extending the synthetic approach developed by *Bors C. Abele*^[147], numerous (aminomethyl)silazanes with varied substitution patterns could be prepared (Scheme 5.1).

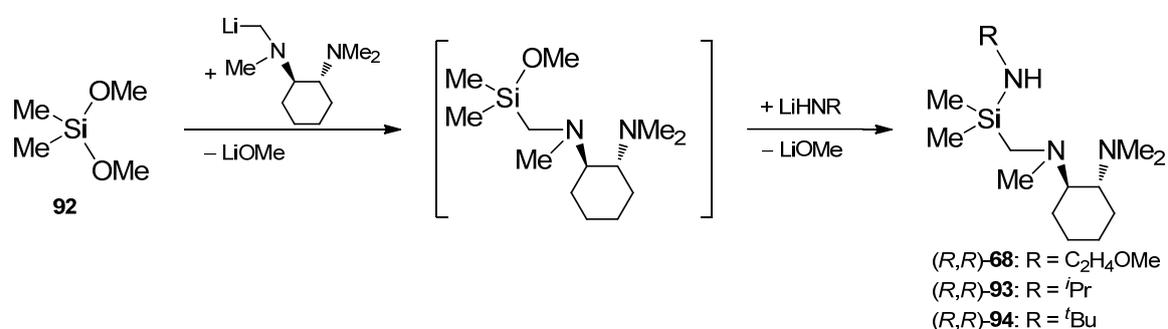
In a first step, (chloromethyl)dimethylchlorosilane was reacted with lithiated 2,3-dihydrofuran, which acts as a protecting group. This was followed by the amination of the (chloromethyl) function, which could also be converted to a more reactive

(iodomethyl) group via a Finkelstein reaction, with a large selection of different amines. Even bis(methoxyethyl)amine, which displays a rather low nucleophilicity, could be employed in this reaction. Using lithiated primary amines, the protecting group could be removed in the last step of this synthesis, leading to the (aminomethyl)silazanes listed in Scheme 5.1.

This synthetic strategy could also be extended to (chloropropyl)dimethylchlorosilane in order to obtain a longer chain length of the (aminomethyl) sidearm.

Starting from racemic (chloromethyl)methylphenylchlorosilane, (aminomethyl)(dihydrofuranyl)methylphenylsilanes with a stereogenic silicon centre were prepared, although the obtained enantiomers or diastereomers could not be separated.

Additionally, Scheme 5.2 shows a different approach in the synthesis of [(*R,R*)-*N,N,N'*-trimethylcyclohexane-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituted (aminomethyl)silazanes. In a one-pot synthesis, dimethyldimethoxysilane was reacted first with lithiated (*R,R*)-TMCDAs and afterwards with a lithiated primary amine. However, the first step of this synthesis involves the α -lithiation of an amine, which is not easily achieved. Only selected amines can be deprotonated in α -position using the CIP-effect.



Scheme 5.2 Synthesis of [(*R,R*)-*N,N,N'*-trimethylcyclohexane-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituted (aminomethyl)silazanes.^[151]

B General investigation of the kinetics involved in the deprotonation of (aminomethyl)silazanes using quantum chemical calculations

The reactivity of commonly used alkyl metal reagents such as lithium-, magnesium- and zincalkyls was assessed and quantified by calculating reaction barriers for the deprotonation of the (aminomethyl)silazane **66** (Fig. 5.1). It was shown that alkyl lithium reagents will readily deprotonate silazane **66** even at very low temperatures, which is illustrated by the low activation energy of $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Alkyl magnesium reagents are slightly less reactive, as demonstrated by an activation energy of $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for this particular example of a deprotonation reaction. Deprotonation with alkyl zinc reagents, however, will only occur at room temperature. This high temperature is needed at least to overcome the reaction barrier of $109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This rather high activation energy suggests the possibility of isolating reaction intermediates, which was indeed achieved in the studies presented herein. Furthermore, this exemplary deprotonation reaction demonstrates the influence of an (aminomethyl) side arm on the reactivity of the silazane ligand. The reaction barrier for the deprotonation of (*tert*-butylamino)trimethylsilane with diethyl zinc amounts to $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This is $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than the barrier calculated for the deprotonation of a silazane containing an (aminomethyl) group.

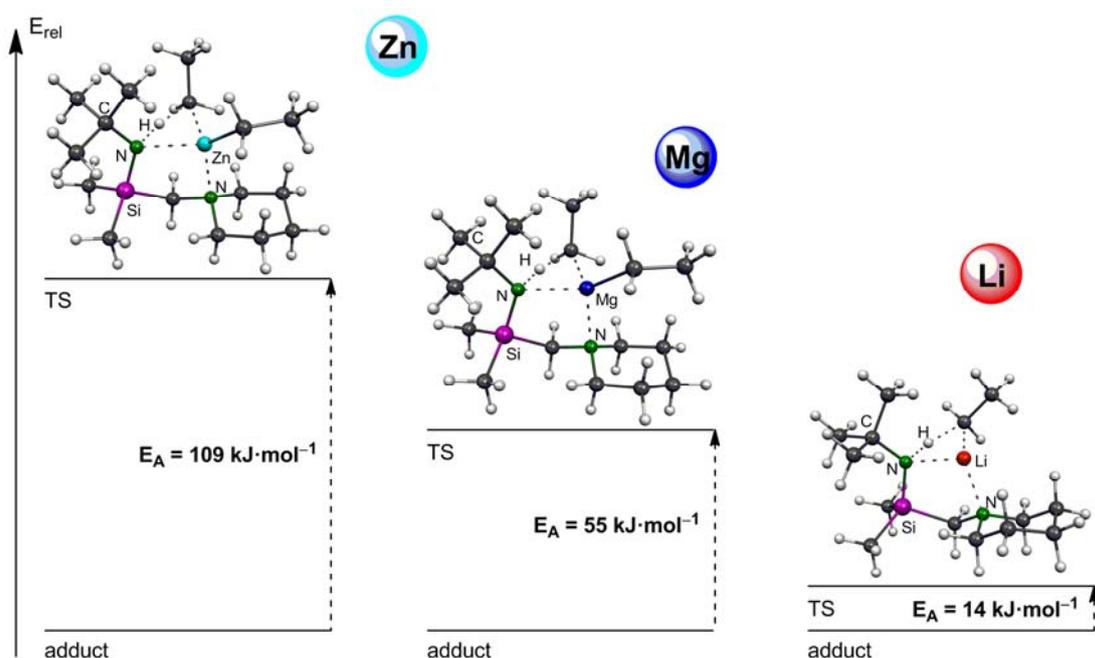


Fig. 5.1 Reaction barrier for the deprotonation of compound **66** with diethylzinc, diethylmagnesium and ethyllithium [B3LYP/6-31+G(d)] (TS = transition state).

C Deprotonation reactions of (aminomethyl)silazanes with metal alkyl reagents

Upon reaction of (aminomethyl)silazanes with different alkyl lithium reagents as well as dibutylmagnesium and diethylzinc, 18 metal silylamides and six coordination complex of the reagent and the silazane ligand were obtained and structurally characterised.

A selection of synthesised lithium silylamides and their solid state structures are presented in Fig. 5.2 and Fig. 5.3. These structures not only demonstrate the influence of additional coordination sites in the silazane ligand on aggregation, but also along with these the rearrangement of the coordination number at the lithium centre.

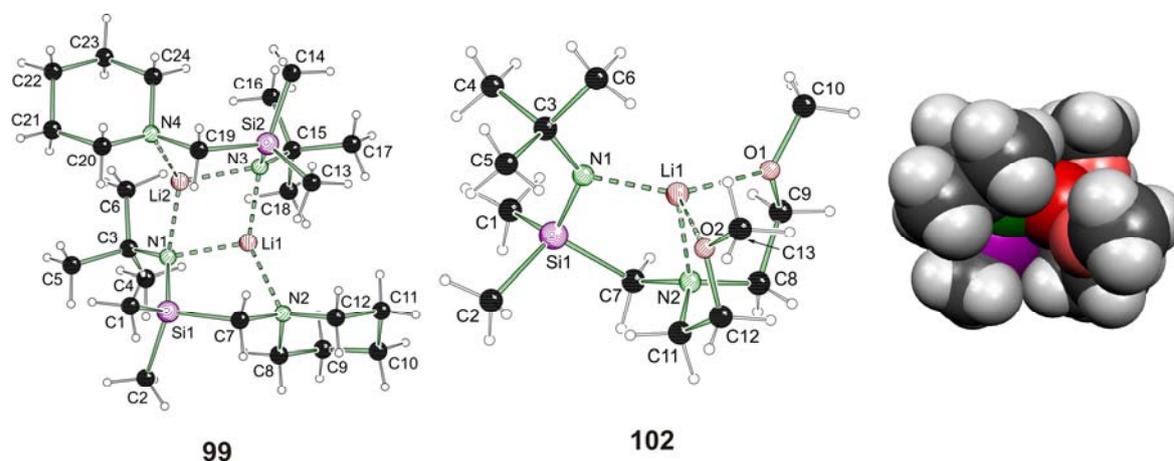


Fig. 5.2 Selection of lithium silylamides prepared in this study, the dimeric compound **99** and the monomeric compound **102** including a space-filling model of its optimised structure.

Firstly, the deprotonation of (piperidinomethyl)silazanes with butyllithium leads to dimeric lithium silylamides featuring three-coordinate lithium centres (see compound **99**, Fig. 5.2).

Upon reaction with methyllithium, (*R,R*)-**94**, a [(*R,R*)-*N,N,N'*-trimethylcyclohexane-1,2-diamino-*N'*-methyl]-substituted silazane formed a mixed “dimer” of lithium silylamide and lithium silanolate [(*R_C,R_C,R_N,R_C,R_C,S_{N'}*)-**101**] (Fig. 5.3). The silanolate part of this “dimer” is obtained by the slow hydrolysis of the silazane ligand (*R,R*)-**94** yielding the intermediate silanol. The lithium centres in this mixed aggregate are four-coordinate.

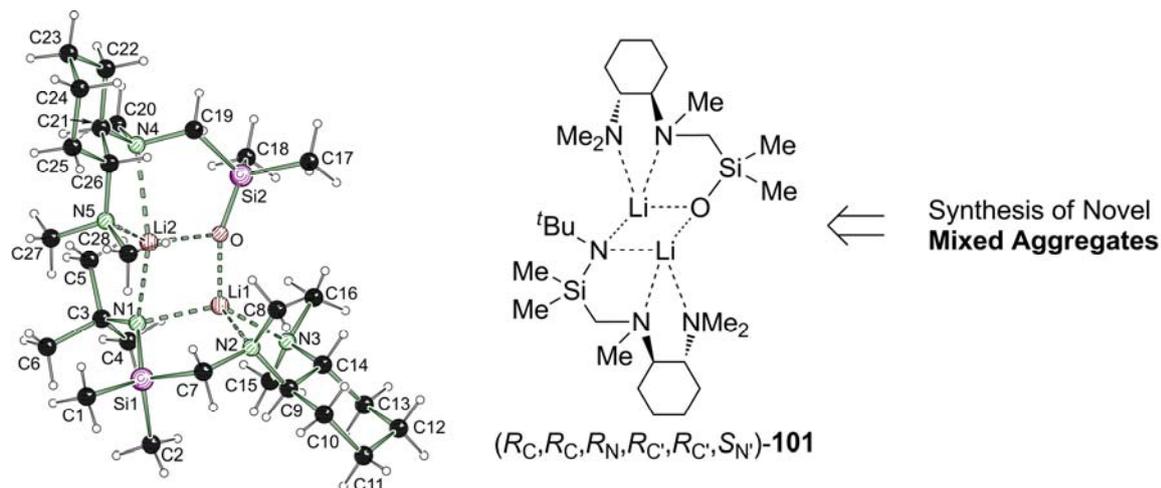
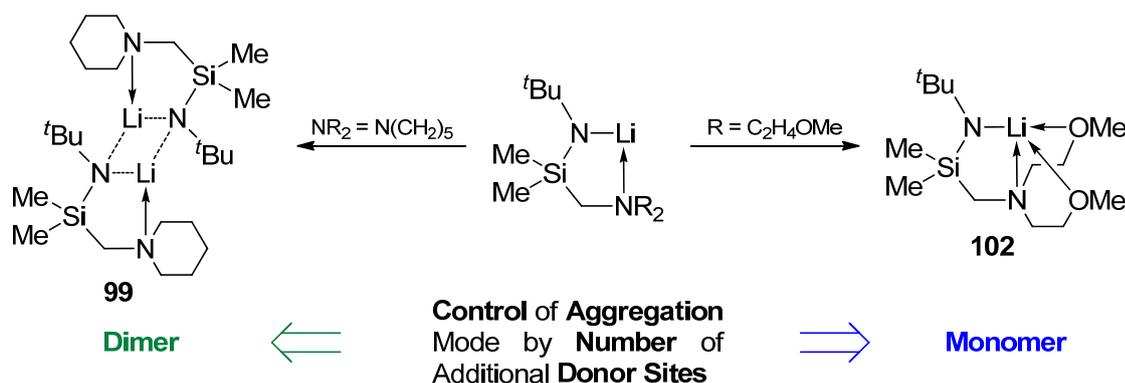


Fig. 5.3 A mixed aggregate of lithium silylamide and lithium silanolate, $(R_C, R_C, R_N, R_C', R_C', S_N)$ -101.

If the ligand incorporates another additional coordination site with a total of three donor functions in the (aminomethyl) side arm a monomeric lithium silylamide (**102**) is formed (Fig. 5.2). This compound could be prepared directly from the dihydrofuranyl-substituted silane. As can be seen in the space-filling model of this structure the lithium ion is mostly shielded by the ligand, which explains the remarkable stability of this compound.

As shown in these examples, the variation of donor sites in combination with steric effects controls the aggregation state of a lithium silylamide (Scheme 5.3).



Scheme 5.3 Selective control of the aggregation mode by the number of additional coordination sites provided in the ligand.

As presented in this research, dibutylmagnesium can be selectively utilised as both a one- and twofold base for the deprotonation of (aminomethyl)silazanes. Whether the one- or twofold deprotonation takes place depends on the stoichiometric parameters and the

temperature of the reaction. This selectivity of alkyl magnesium reagents originates in their higher activation energy for deprotonation reactions in contrast to alkyl lithium reagents.

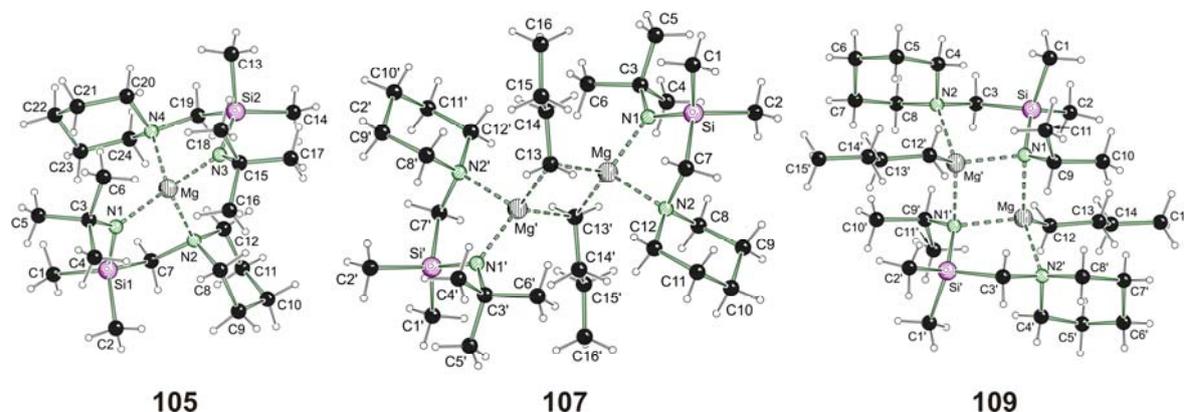
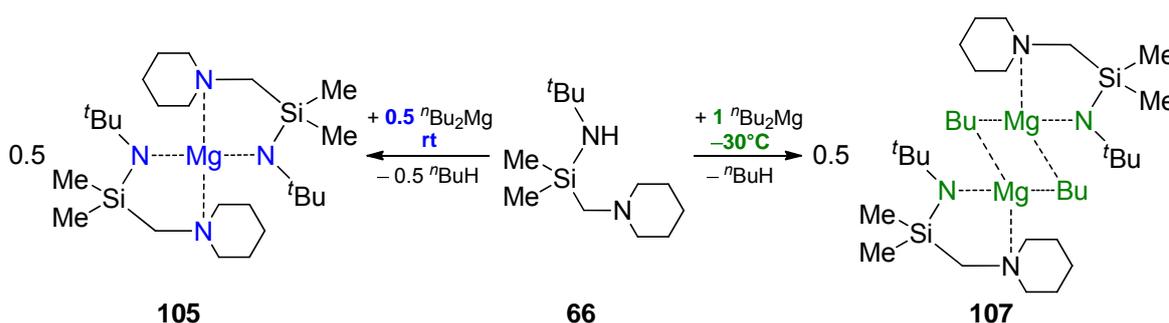


Fig. 5.4 Selection of magnesium silylamide structures presented in this work.

Hence, compound **105** could be synthesised selectively by the deprotonation of two equivalents of (piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilane (**66**) with one equivalent dibutylmagnesium (Scheme 5.4). Fig. 5.4 shows the structure of this and other magnesium silylamides in the crystal. The deprotonation of one equivalent (piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilane (**66**) with one equivalent dibutylmagnesium at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, however, results in the formation of the dimeric compound **107** in which the magnesium centres are still bearing one butyl group each (Scheme 5.4).



Scheme 5.4 Selective deprotonation reactions with the one- and twofold base dibutylmagnesium.

Applying these reaction conditions to the deprotonation of the sterically less demanding (piperidinomethyl)(*iso*-propylamino)dimethylsilane (**65**) using dibutylmagnesium as a onefold base, yields the dimeric alkylmagnesium silylamide compound **109** (Fig. 5.4). The comparison of the two solid state structures of the alkylmagnesium silylamide dimers **107**

and **109**, however, reveals a differing bridging mode caused by steric effects. The sterically more demanding ligand system forms a carbon-bridged dimer and the sterically less demanding ligand system forms a nitrogen-bridged dimer (Fig. 5.5).

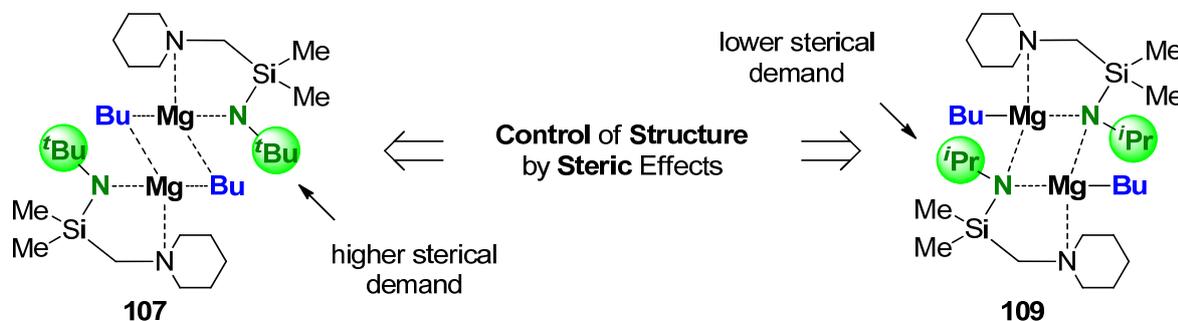


Fig. 5.5 Control of dimerisation mode using the steric influence of the silazane ligand.

The calculation of each carbon- and nitrogen-bridged dimer confirms these experimental results. The dimerisation of the butylmagnesium silylamid prepared from the ligand **66** via the nitrogen centre would be $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher in energy. Likewise, a carbon-bridged dimer built from the ligand **65** is $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher in energy than its nitrogen-bridged dimer (Fig. 5.6). Typically, the most electronegative atom is used as the bridging unit in these kind of dimers. In this special case (**107**), however, the system is forced to dimerise via the carbon centre instead of the nitrogen centre due to sterical demands.

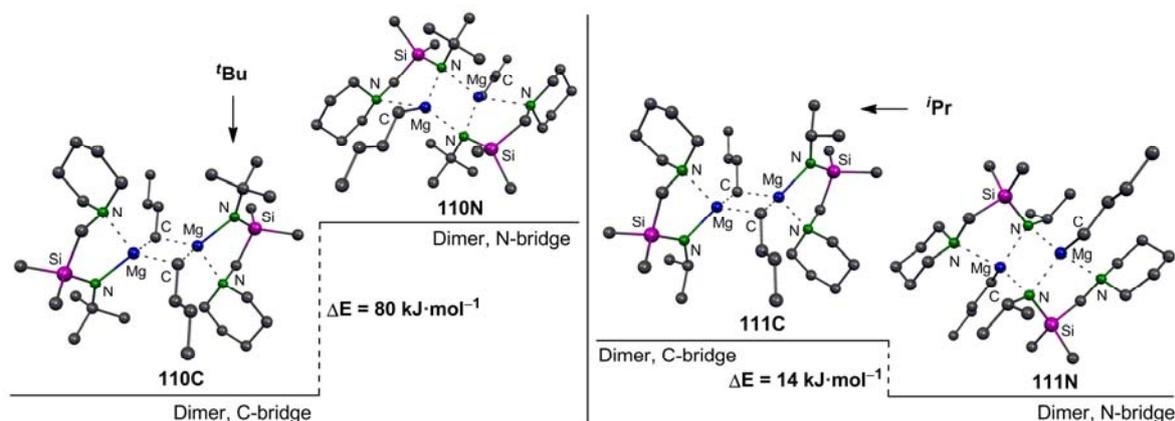


Fig. 5.6 Relative difference in energy for the dimeric alkylmagnesium silylamides **110C** (C-bridge) and **110N** (N- bridge) as well as **111C** (C- bridge) and **111N** (N- bridge) [B3LYP/6-31+G(d)] (Hydrogens omitted for clarity).

sterically less demanding in contrast to a (piperidinomethyl) group, makes this dimerisation possible.

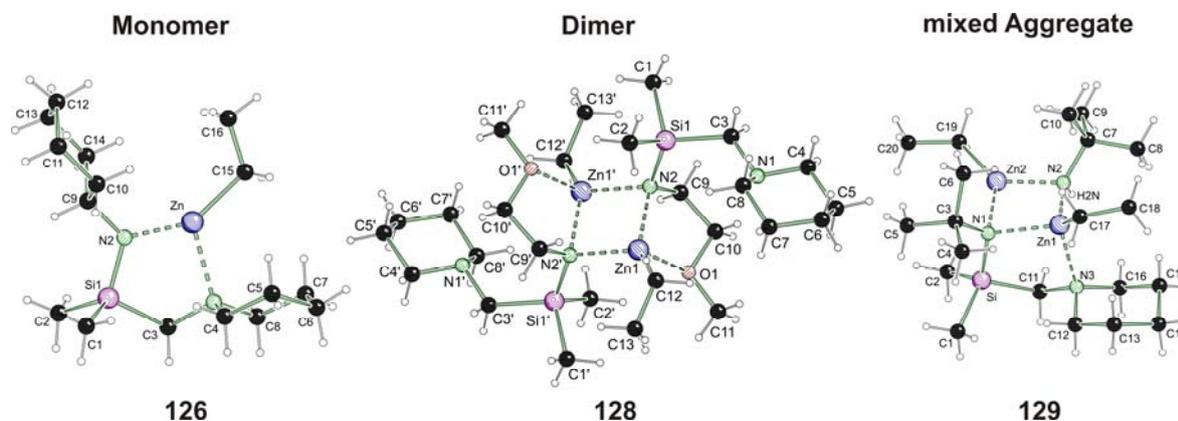


Fig. 5.8 Selection of ethylzinc silylamide compounds prepared during this study, which were isolated as monomers, dimers or mixed aggregates.

Additionally it was feasible to prepare a mixed aggregate of an ethylzinc silylamide and an ethylzinc amide (**129**) due to a similar activation energy for the deprotonation of both (piperidinomethyl)(*tert*-butylamino)dimethylsilane and *tert*-butylamine.

In contrast to alkylmagnesium silylamides, the comparable alkylzinc silylamides proved to be much more sensitive towards sterical influences. As shown by quantum chemical calculations, alkylzinc silylamides easily form monomeric structures instead of dimers if sterically demanding groups are present (Fig. 5.9).

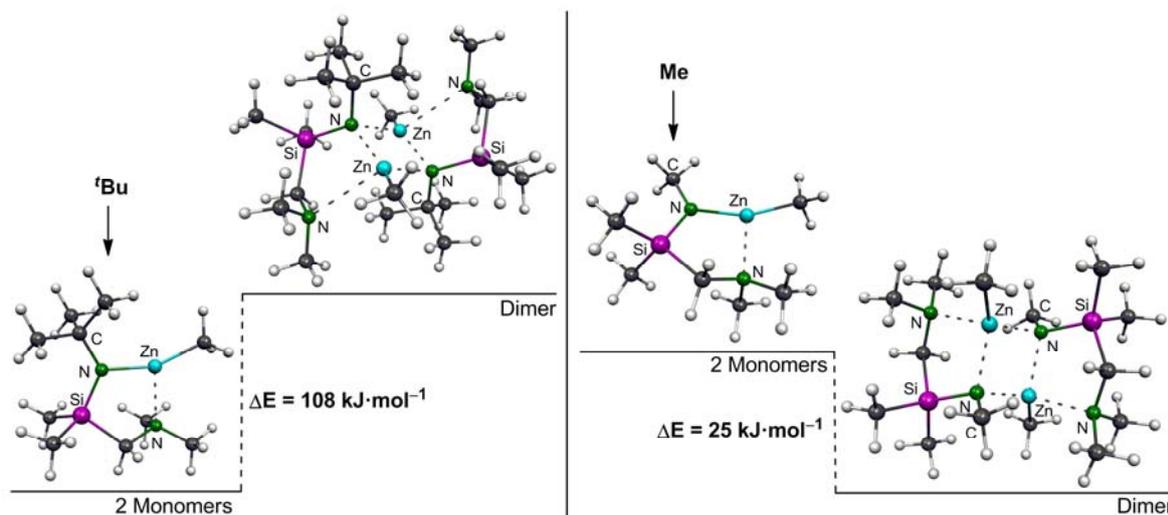
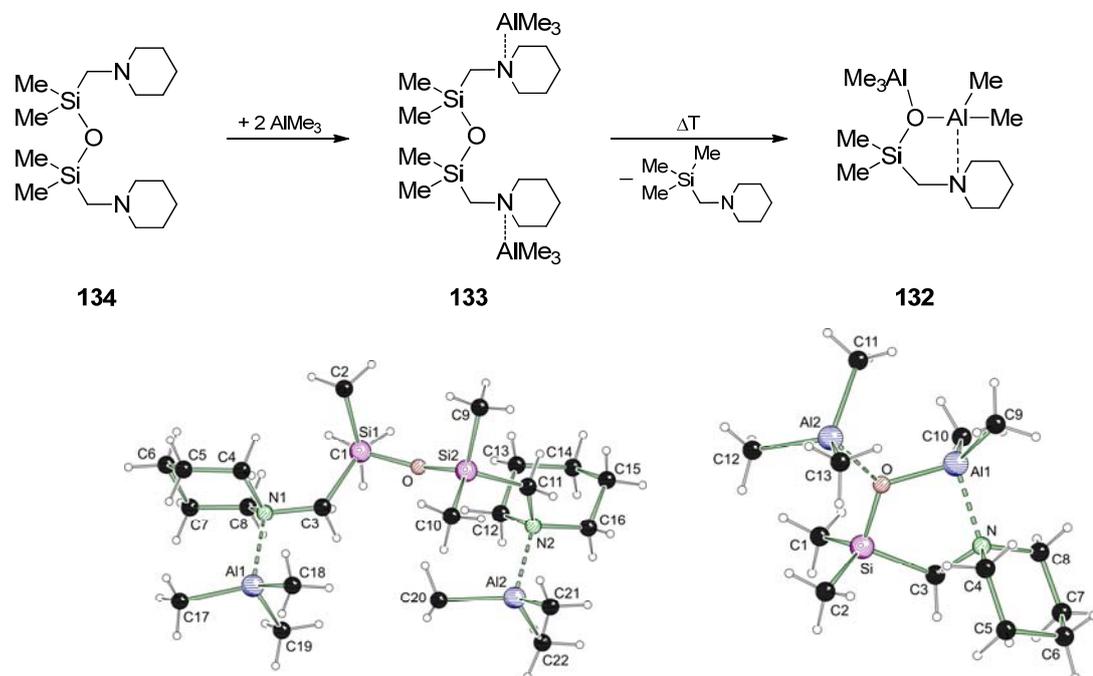


Fig. 5.9 Relative difference in energy for the dimeric and monomeric alkylzinc silylamides with different sterically varied substituents (*t*Bu and Me) [B3LYP/6-31+G(d)].

The calculation of activation energies for the deprotonation of (aminomethyl)silazanes with metal alkyls indicate an energy reduction of approximately 20 kJ·mol⁻¹ for this barrier due to the coordination to an (aminomethyl) side arm.

Using this knowledge, bis(piperidinomethyl)tetramethylsiloxane was reacted with trimethylaluminium, initially yielding the adduct compound **133** (Scheme 5.6). The coordination of the (piperidinomethyl) side arms to the alkyl aluminium reagents results in a CIP-effect. Consequently, a decreased reaction barrier leads to a substitution reaction upon application of heat. Thereby, compound **132** was obtained and structurally characterised as an aluminium silanolate acting as a Lewis base to coordinate another trimethylaluminium. This substitution product was also prepared by slow hydrolysis of a (piperidinomethyl)silazane in the presence of excess trimethylaluminium reagent. Until now the substitution of siloxane compounds with alkyl aluminium reagents was rarely considered as a synthetic tool in silicon chemistry due to a rather high activation energy for these reactions. As shown in this work, the substitution of siloxanes with alkyl aluminium reagents is possible.



Scheme 5.6 Synthesis of the aluminium silanolate **132** starting from a trimethylaluminium adduct **133**.

Quantum chemical calculations were used to determine thermodynamic relations between the starting material and the obtained products of this substitution reaction. The formation

of the adduct compound **133** from the siloxane **134** and trimethylaluminium results in an energy gain of $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Additional $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ are gained by the conversion to the thermodynamically most stable product **132** (Fig. 5.10). A possible lewis base-lewis acid interaction between trimethylaluminium and the oxygen atom of the siloxane **134**, however, would result in the loss of $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The reaction barrier for the first part of a substitution mechanism involving two steps was calculated to be $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ using the pcm-method with the dielectric constant of H_2O since this step of the reaction involves the separation of charge (Fig. 5.11). This reaction barrier seems to be feasible upon application of heat, which was also demonstrated experimentally in this work.

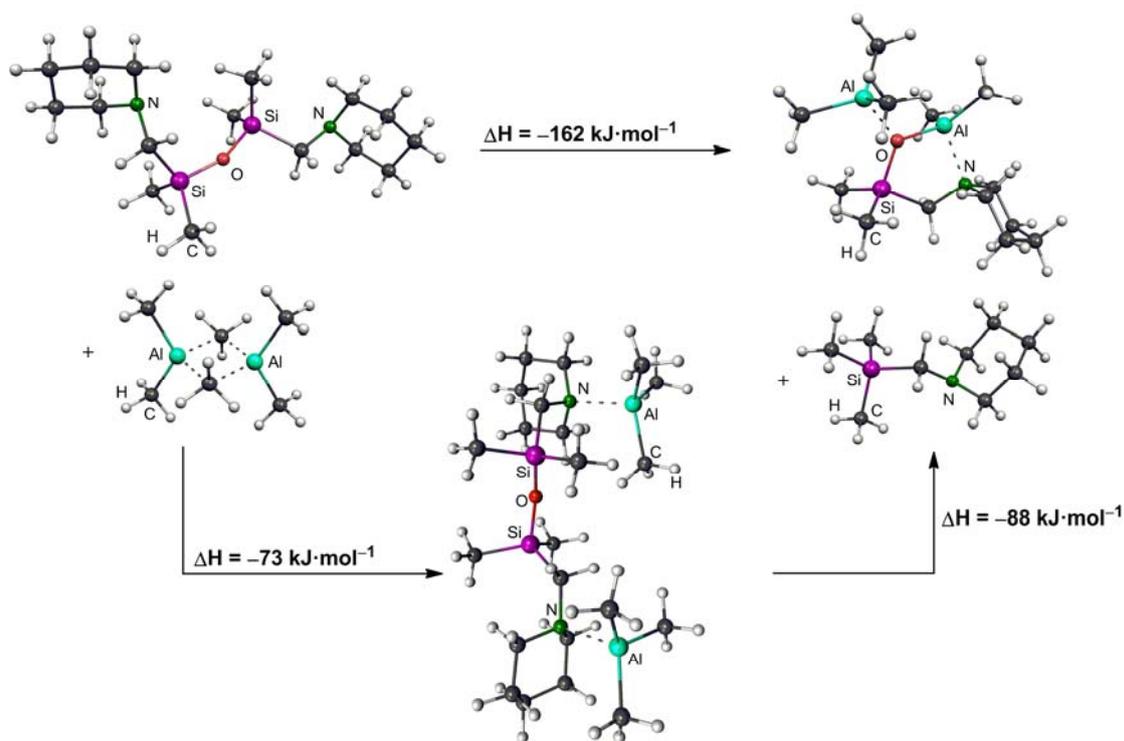


Fig. 5.10 Calculated reaction enthalpies for the synthesis of the aluminium silanolate **132** and the trimethylaluminium adduct **133** from the siloxane **134** [B3LYP/6-31+G(d)] (Differences between the direct and indirect reaction pathways are caused by rounding to whole numbers).

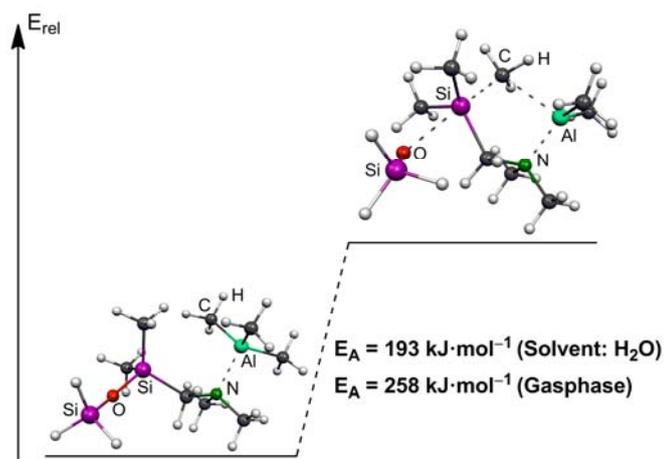


Fig. 5.11 Activation energy for the first part of a substitution mechanism involving two steps [B3LYP/6-31+G(d)].

Part of this research was the investigation of the kinetic hindrance of deprotonation reactions with (aminomethyl)silazanes as model compounds. Using alkyl metal reagents with weak polarity was of special interest since high activation energies for deprotonation reactions with diethylzinc makes the isolation of reaction intermediates (adducts) possible. Apart from steric effects the influence of an (aminomethyl) side arm with additional coordination sites was demonstrated. These coordination sites are able to lower the activation energy of a deprotonation reaction by coordinating to the alkyl metal reagent. This also allows a change of solvent, because coordinating solvents are no longer necessary since the (aminomethyl) side arm takes their place. Therefore, apolar solvents can be used, which usually also allow a higher reaction temperature. It was further observed, that these kind of deprotonation reactions very often require only small amounts or no solvent at all. Presently, numerous studies illustrate the great potential of deprotonation reagents consisting of mixed aggregates, since they are able to combine two major features: sufficient reactivity and selectivity. These deprotonation reagents often incorporate different ligand systems or different metals. Moving forward from the knowledge gained from this research, which demonstrates the individuality of metal alkyls with regard to their preferred number of coordination sites and favoured aggregation states, a selective synthesis of such mixed aggregates might be feasible in the near future. The synthetic possibility of using a different number of coordination sites in the ligand should open a new pathway for obtaining selective reagents which contain a definite mixture of metals.

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien (Lithium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumorganyle) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Argon 5.0 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre. Bei Reaktionen ohne luftempfindliche Reagenzien wurde auf diese Maßnahmen verzichtet.

Lösungsmittel

Die für Reaktionen mit Metallorganyle und Metallamiden verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, THF und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen von *n*-Butyllithium, Dibutylmagnesium, Diethylzink und Trimethylaluminium waren Produkte der Firma *Sigma-Aldrich GmbH*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel D₂O, D-Toluol, D-Benzol und D-Chloroform waren Produkte der Firma *Eurisotop* oder *Deutero*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

Kugelrohrdestillation

Zur destillativen Aufreinigung geringer Mengen wurden Kugelrohrverdampfer GKR-51 und B-580 mit Glasrohröfen der Firma *Büchi AG* verwendet. Die angegebenen Temperaturen entsprachen der jeweiligen Innentemperatur des Ofens.

6.2 Analytische Methoden

Zur Auswertung und Bearbeitung der Spektren wurde das Programm *ACDLABS 12.0 NMR Processor* verwendet. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^7Li - und ^{27}Al -NMR Spektren wurden mit den Spektrometern Avance-500, DRX 500, Avance-400, DRX 400 und DPX 300 der Firma Bruker sowie Varian Inova 500 gemessen.

^1H -NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): D-Chloroform ($\delta = 7.27$), D_2O ($\delta = 4.75$); D_6 -Benzol ($\delta = 7.16$); D_8 -Toluol ($\delta = 6.98$), D_8 -THF ($\delta = 3.58, 1.73$); externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. $22\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signalzuordnungen der ^1H -NMR Spektren wurden durch COSY- und HSQC-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoff-Atome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{\text{XY}}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, q = Quartet, m = Multiplett, b = breites Signal.

^{13}C -NMR-Spektren

Locksubstanzen (interner Standard): D-Chloroform ($\delta = 77.00$); D_6 -Benzol ($\delta = 128.39$); D_8 -Toluol ($\delta = 20.4$), D_8 -THF ($\delta = 67.57, 25.37$); externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. $22\text{ }^\circ\text{C}$. Alle ^{13}C -NMR Spektren wurden ^1H -Breitbandenkoppelt ($\{^1\text{H}\}$) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ^{13}C -NMR Spektren wurden durch DEPT-135- und HSQC-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Angaben der chemischen

Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

²⁹Si-NMR-Spektren

Locksubstanzen: D-Chloroform; D₆-Benzol; D₈-THF; externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR Spektren wurden ¹H-Breitbandenkoppelt (¹H) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

⁷Li-NMR-Spektren

Locksubstanzen: D₂O; interner Standard: LiCl in D₂O ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ⁷Li-NMR Spektren wurden ¹H-Breitbandenkoppelt (¹H) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

²⁷Al-NMR-Spektren

Locksubstanzen: D₂O; interner Standard: Al(NO₃)₃ · 9 H₂O in D₂O ($\delta = 0.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁷Al-NMR Spektren wurden ¹H-Breitbandenkoppelt (¹H) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell HP 6890 der Firma HP, HP-5 MS-Kapillarsäule (Firma J. & W. Scientific; Länge 25 m, ID 0.2 mm); Trägergas Helium bei konstantem Druck von 2.06 bar. Zugrunde liegendes Temperaturprogramm: 50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min); *EI(+)*MS: Gerät HP Mass Selective Detector 5973 der Firma HP (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Moleküle und den angegebenen ausgewählten Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ³⁵Cl, ¹²⁷I).

Elementaranalysen

Die Elementaranalyse wurde an einem Gerät der Firma *Leco* (*Leco CHNS-932* und *O-Analysator VTF-900*) durchgeführt. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Spezifische Optische Drehung

Polarimeter: Perkin-Elmer 241, Küvettenlänge $l = 1.00$ dm, Messtemperatur 19 °C, Wellenlänge des polarisierten Lichts $\lambda = 289$ nm (Na). Die Probenkonzentration ist bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Flächenzähler-Diffraktometer IPDS der Firma *Stoe & Cie GmbH*, Bruker APEX-CCD (D8 Dreikreis-Goniometer) der Firma *Bruker Analytical X-Ray Systems* und Oxford Diffraction Xcalibur S der Firma *Oxford Diffraction Ltd.*

Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden implementierten Programme benutzt:

Stoe IPDS: Expose (*Stoe & Cie*, 1997; Datensammlung), Cell (*Stoe & Cie*, 1997; Zellbestimmung und -verfeinerung), Integrate (*Stoe & Cie*, 1999; Integration), Faceit (*Stoe & Cie*, 1997; numerische Absorptionskorrektur).

Apex-CCD: SMART (Bruker, 2001; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Oxford Diffraction Xcalibur S: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung); CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur.

Die Einkristalle wurden direkt der (unter Umständen gekühlten) Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Einkristalle erfolgte bei -80 °C oder -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage X-TEMP 2^[217] unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten der Firma *ABCR*) auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt. Die Lösung der Einkristall-Röntgenstrukturen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[218] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL97^[219] durchgeführt. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Tabellen der Atomkoordinaten sind dem

Anhang zu entnehmen, wobei U_{eq} als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert ist. Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des SHELXL-Programms verwendet mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_2 , CH und CH_{arom} und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich ebenfalls im Anhang, wobei der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors die Form $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$ hat. Die Aufklärung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen über den absoluten Strukturparameter (Flack-Parameter). Zusätzlich sind Ortep-Darstellungen aller Strukturen im Anhang dargestellt.

6.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Bei allen Verbindungen welche auf dem *Bruker APEX* und auf dem *Oxford CrysAlis* Diffraktometer gemessen wurden, ist eine empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes erfolgt; bei allen Verbindungen die auf dem *Stoe IPDS* Diffraktometer gemessen wurden, wurde eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes durchgeführt. Nachfolgend ist zu allen Einkristallen genannt, auf welchem Gerät sie gemessen wurden, bei welcher Temperatur der Einkristall selektiert wurde und welche Wasserstoffatome frei verfeinert wurden. Alle nicht genannten Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

95: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, -80 °C. Aus den Kristalldaten ist die Anwesenheit eines zusätzlichen fehlgeordneten Wassermoleküls zu erkennen, welches jedoch nicht als solches verfeinert werden konnte und somit auch nicht berücksichtigt wurde.

96: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, -80 °C. Die Wasserstoffatome H31, H32, H41, H42, H51, H52, H61, H62, H71, H72, H81 und H82 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert, wobei die Temperaturfaktoren von H41 und H42 auf das 1,2-fache von O4 festgesetzt wurden. Ein zusätzliches fehlgeordnetes 4-Methylcyclohexanonmolekül wurde mit Hilfe des Kristalldatenbearbeitungsprogramms SQUEEZE entfernt.

97: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verbindung **97** kristallisiert als Zwillings, was an aufgespaltenen Reflexprofilen zu erkennen war. Ein Zwillingsgesetz ließ sich nicht ermitteln. Eine Integration der Reflexdaten über die aufgespaltenen Reflexprofile ergab einen Datensatz, welcher eine Verfeinerung der Struktur zu einem sinnvollen Modell erlaubte. Die beobachteten und gemessenen Reflexe zeigten jedoch aufgrund der Ausbildung eines Zwillings große Abweichungen, die in einem schlechten R-Wert resultierten. Bei der Vermessung eines weiteren Kristalls zeigte sich dieselbe Problematik.

98: Diffraktometer: *Stoe IPDS*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

99: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Wasserstoffatome H6a, H6b, H6c, H18a, H18b und H18c wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

100: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -**101:** Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

102: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

103: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

104: Diffraktometer: *Stoe IPDS*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

105: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

106: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

107: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Wasserstoffatome H13a und H13b wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

108: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Wasserstoffatome H13a und H13b wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

109: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Wasserstoffatome H12a und H12b wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

117: Diffraktometer: *Stoe IPDS*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

118: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

119: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

120: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H2N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

121: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

(S_C, R_N)-**122:** Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

123: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

(R_C, R_C, R_N)-**124:** Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die *tert*-Butylgruppe ist rotationsfehlgeordnet. Mit Hilfe eines Splitmodells ließ sich jedoch kein besseres Strukturmodell finden.

125: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reflexe 1, 0, 2 und -5, 0, 2 wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

126: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

127: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

128: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

129: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H2N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert.

130: Diffraktometer: *Bruker APEX*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die Reflexe 0, 2, 0 und -5, 3, 4 wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Verbindung **130** kristallisiert als Zwillings, wofür ein passendes Zwillingsgesetz gefunden werden konnte $[(-1\ 0\ 0)(0\ -1\ 0)(1\ 0\ 1)]$, basf 0.71540].

(S)-**131:** Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. In einem der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit ist der Piperidinring fehlgeordnet.

132: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, Raumtemperatur

133: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

136: Diffraktometer: *Oxford CrysAlis*, rt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Prof. Dr. Carsten Strohmann durchgeführt.

6.4 Angaben zu den quantenmechanischen Studien

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian 03 Revision E 0.1^[220] auf dem theoretischen Niveau B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d). Die Gaussian Job Files (gjf, Eingabedateien) wurden mit dem Interface ChemBio3D Ultra 12.0 (Firma *Cambridge Soft*, 2010) erstellt.

Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzoptimierung lieferte keine imaginären Frequenzen. Die berechneten Grundzustandsenergien wurden jeweils ohne (SCF) und mit (ZPE) der auf demselben Niveau berechneten Nullpunktsenergie angegeben. Zum Vergleich von Energien wurden stets nullpunktskorrigierte Energien (ZPE) herangezogen.

Übergangszustände wurden ebenfalls mit ChemBio3D Ultra 12.0 konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnung lieferte eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach.

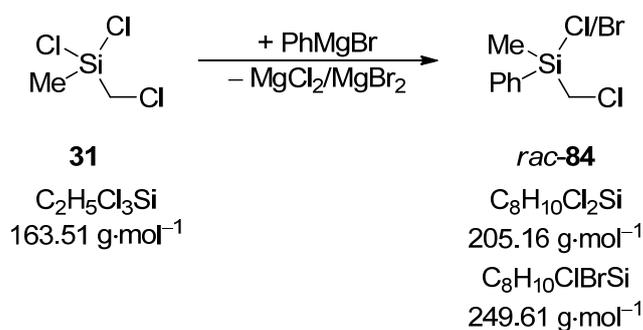
Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView (Firma *Semichem, Inc.*, 2003) und MOLEKEL V. 4.3.^[168]

Alle Koordinaten der optimierten Strukturen, ihre Energien mit und ohne Nullpunktskorrektur sowie die entsprechenden Ausgabedateien sind im Anhang auf DVD zu finden. Zudem finden sich dort Graphiken optimierter Verbindungen, welche nicht in dieser Arbeit abgebildet sind.

6.5 Synthesevorschriften

6.5.1 Mehrstufige Synthese von Silazanen

6.5.1.1 Darstellung von $(\text{ClCH}_2)(\text{Cl}/\text{Br})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$



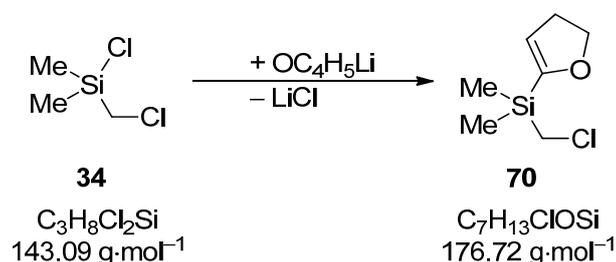
Zu einer Suspension von 1.2 g (50 mmol) Magnesium (Späne) und 8 ml Et₂O wurden zunächst 0.3 ml reines Brombenzol von insgesamt 7.8 g (50 mmol) getropft. Nach dem Start der Reaktion wurde das übrige Brombenzol, gelöst in 50 ml Et₂O, zugetropft und die Reaktionsmischung noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Magnesium wurde abgetrennt und die tiefbraune Reaktionslösung in Abwandlung einer Vorschrift von *K. Tamao*^[221] bei 0 °C zu einer Lösung von 8.0 g (49 mmol) Dichlor(chlormethyl)methylsilan **31** in 30 ml Et₂O getropft. Anschließend wurde 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung der entstandenen Magnesiumsalze konnte das Produkt durch fraktionierende Destillation (109 °C, 5·10⁻¹ mbar) als eines farblosen Öl erhalten werden (6.3 g, 72%). Die Darstellung von *rac-84* wurde bereits von mehreren Autoren mit Ausbeuten von 67-73% beschrieben.^[221,222]

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.57, 0.70 [s, 3H; SiCH₃], 2.78, 2.86 [bs (AB-System nicht aufgelöst), 2H; SiCH₂Cl], 7.13-7.24 [m, 3H; *H-m* & *H-p*], 7.48-7.51 [m, 2H; *H-o*].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.5, 0.8 [1C; Si(CH₃)₂], 30.0, 30.2 [1C; SiCH₂Cl], 128.8 [2C; *C-o*], 131.6 [1C; *C-p*], 134.4 [2C; *C-m*], 134.6 [1C; *C-i*].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 9.1, 12.5.

Anmerkung: Zwei Spektrensätze aufgrund einer Mischung aus (Chlormethyl)dimethylchlorsilan und (Chlormethyl)dimethylbromsilan.

6.5.1.2 Darstellung von $(ClCH_2)(C_4H_5O)Si(CH_3)_2$ 

5.5 mL (5.1 g, 72.6 mmol) 2,3-Dihydrofuran wurden in 60 mL THF gelöst und auf -60°C gekühlt. Nach Zugabe von 29.0 ml (72.5 mmol) $n\text{BuLi}$ (2.5 M in Hexan) wurde das Reaktionsgemisch langsam auf -10°C aufgetaut und 1 h gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wurde zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 9.2 g (64.3 mmol) Chlormethyldimethylchlorsilan **34** in 30 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf -10°C aufgetaut und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 70 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels konnte das Produkt durch Destillation (36°C , $1\cdot 10^{-2}$ mbar) als farbloses Öl erhalten werden (10.2 g, 58 mmol, 90%).^[147,148]

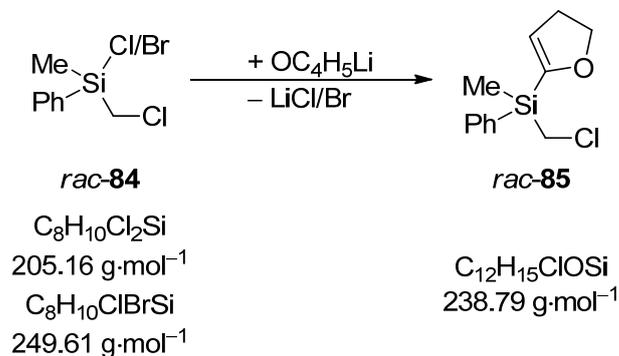
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.27$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.61 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 2.88 [s, 2H; SiCH_2Cl], 4.27 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.31 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.4$ [2C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 29.1 [1C; SiCH_2Cl], 30.7 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 70.4 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 113.4 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 158.6 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.8$.

GC/EI(+)-MS $t_{\text{R}} = 4.02$ min [50 $^\circ\text{C}$ (1 min) - 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ - 300 $^\circ\text{C}$ (5 min)]; m/z [%]: 176 (36) [M^+], 127 (35) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$], 97 (100) [(DHFSi) $^+$], 69 (29) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$].

CHN	berechnet:	C 47.58	H 7.41
	gemessen:	C 47.1	H 7.4

6.5.1.3 Darstellung von $(\text{ClCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 

8.10 ml 2,3-Dihydrofuran (106 mmol) wurden in 70 ml THF gelöst und auf -40°C abgekühlt. Anschließend wurden 42.4 ml (106 mmol) $n\text{BuLi}$ (2.5 M in Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 min auf 5°C aufgetaut. Dieses Reaktionsgemisch wurde bei -60°C innerhalb 1 h einer Lösung aus 21.4 g Bromo/Chloro(chloromethyl(methyl)(phenyl)silan *rac-84* (100 mmol) in 70 ml THF zugesetzt. Nach 1 h bei 5°C wurden 100 ml Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels konnte das Produkt durch Destillation (104°C , $1\cdot 10^{-2}$ mbar) als farbloses Öl erhalten werden (18.6 g, 78 mmol, 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59$ [s, 3H; SiCH_3], 2.66 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.11, 3.15 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz; SiCH_2Cl], 4.35 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.42 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$] 7.37-7.45 [m, 3H, *H-m* & *H-p*]; 7.63-7.66 [m, 2H, *H-o*].

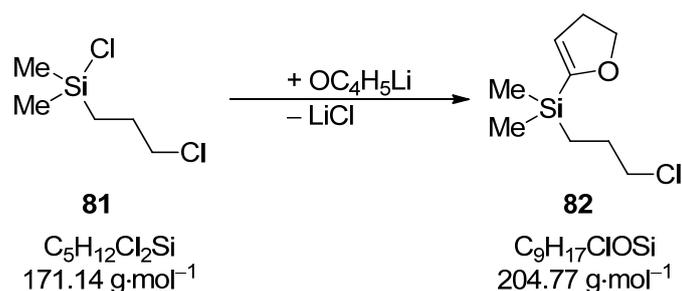
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.9$ [1C; SiCH_3], 27.9 [1C; SiCH_2Cl], 30.8 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 70.7 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 115.3 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 128.0 [2C; *C-o*], 130.1 [1C; *C-p*], 132.8 [2C; *C-i*], 134.4 [1C; *C-m*], 157.1 [1C; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.2$.

GC/EI(+)-MS $t_{\text{R}} = 6.00$ min [50°C (1 min) - $40^\circ\text{C}/\text{min}$ - 300°C (5 min)]; m/z [%]: 238 (44) [M^+], 189 (44) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$], 159 (100).

CHN	berechnet:	C 60.36	H 6.33
	gemessen:	C 59.1	H 6.3

6.5.1.4 Darstellung von $(Cl(CH_2)_3)(C_4H_5O)Si(CH_3)_2$



4.5 ml (4.2 g, 60 mmol) 2,3-Dihydrofuran wurden in 80 ml THF gelöst und auf -60°C gekühlt. Nach Zugabe von 22 ml (55 mmol) $n\text{BuLi}$ (2.5 M in Hexan) wurde das Reaktionsgemisch 1 h gerührt und langsam auf 0°C aufgetaut. Dieses Reaktionsgemisch wurde zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 10.0 g (49 mmol) Chlor(3-chlorpropyl)dimethylsilan **81** in 50 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 15°C aufgetaut. Nach Zugabe von 70 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels konnte das Produkt durch Destillation (62°C , 1·10⁻¹ mbar) als farbloses Öl erhalten werden (8.8 g, 42 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.71-0.77 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 1.76-1.86 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 2.60 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.52 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 4.27 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.22 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.1$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 12.3 [1C, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 27.5 [1C, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 30.7 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 47.8 [1C,

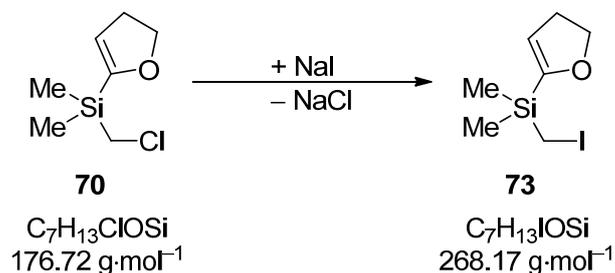
SiCH₂CH₂CH₂Cl], 70.4 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 112.0 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 160.9 [1C, SiCCHCH₂CH₂O].

²⁹Si{¹H}-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = -9.0.

GC-El(+)-MS t_R = 4.78 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 204 (17) [M⁺], 169 (12) [M⁺ - Cl], 141 (31) [M⁺ - C₂H₄Cl], 128 (37) [M⁺ - C₃H₆Cl], 123 (52) [M⁺ - C₃H₆Cl, - Me], 97 (100) [M⁺ - C₃H₆Cl, - Me₂].

CHN	berechnet:	C 52.79	H 8.37
	gemessen:	C 52.9	H 8.3

6.5.1.5 Darstellung von (ICH₂)(C₄H₅O)Si(CH₃)₂

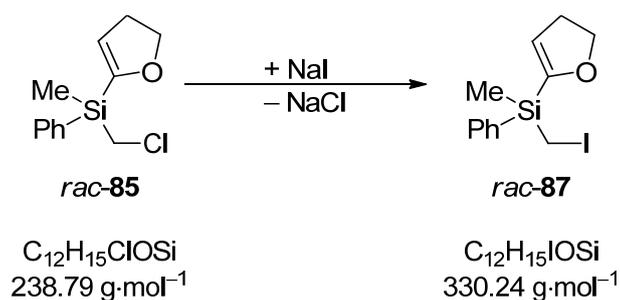


6.0 g (34 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(chlormethyl)dimethylsilan **70** wurden in 150 ml Aceton gelöst und 12 g (80 mmol) NaI hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 150 ml Pentan aufgenommen und erneut filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels konnte das Produkt durch Destillation (44 °C, 4.8·10⁻² mbar) als farbloses Öl erhalten werden (7.7 g, 29 mmol, 84%).^[223]

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.10 [s, 2H; SiCH₂I], 2.61 [td, 2H, ³J_{HH} = 9.7 Hz, ³J_{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 4.28 (t, 2H, ³J_{HH} = 9.7 Hz; SiCCHCH₂CH₂O), 5.31 (t, 1H, ³J_{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH₂CH₂O).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.3$ (1C, SiCH_2I), -3.7 [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 30.7 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 70.5 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 113.1 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 159.0 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].		
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.2$.		
GC/EI(+)-MS	$t_{\text{R}} = 4.71$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 268 (82) [M^+], 171 (66) [$\text{M}^+ - \text{DHF}$], 141 (40) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 97 (100) [(DHF) Si^+].		
CHN	berechnet:	C 31.35	H 4.89
	gemessen:	C 31.4	H 5.0

6.5.1.6 Darstellung von $(\text{ICH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ph}$

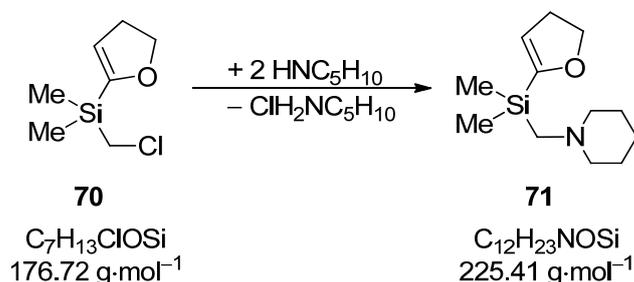


15.6 g (65 mmol) Chloromethyl-(4,5-dihydrofuran-2)(methyl)-(phenyl)silan *rac-85* und 19.6 g (131 mmol) Natriumiodid wurden in 250 ml Aceton gelöst und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand erneut in 150 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels konnte das Produkt durch Destillation (129 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) als farbloses Öl erhalten werden (14.0 g, 42 mmol, 65%).

^1H -NMR	(300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.61$ [s, 3H; SiCH_3], 2.30, 2.35 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz; SiCH_2I], 2.66 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 4.34 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.41 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 7.36-7.43 [m, 3H; <i>H-m</i> & <i>H-p</i>], 7.61-7.65 [m, 2H; <i>H-o</i>].		
-------------------	--	--	--

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.4$ (1C, SiCH_3), -5.0 (1C, SiCH_2I), 30.8 (1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.8 (1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 115.0 (1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.0 (2C; C-o), 130.0 (1C; C-p), 133.0 (1C; C-i), 134.2 (2C; C-m), 157.5 (1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR	(59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -14.4$.
GC-El(+)-MS	$t_{\text{R}} = 6.20$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 330 (88) [MH^+], 159 (100).
CHN	berechnet: C 43.64 H 4.58 gemessen: C 44.2 H 4.6

6.5.1.7 Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$



9.0 g (51 mmol) **70** wurden in 50 ml Toluol vorgelegt und 10.1 ml (8.7 g, 102 mmol) Piperidin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 55 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 100 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Destillation (60 °C, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 10.3 g (46 mmol, 90%) eines farblosen Öls erhalten werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.21$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.33-1.40 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.51-1.58 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.03 [s, 2H; SiCH_2N], 2.32-2.36 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.59 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 4.27 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.26 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

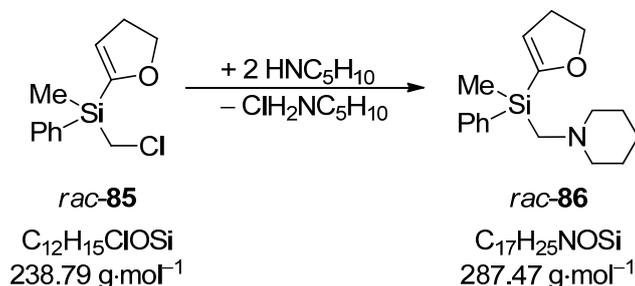
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.6$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.7 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.2 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 30.7 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 49.2 [1C, SiCH_2N], 58.2 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 70.3 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 111.8 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 161.3 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -13.0$.

GC-EI(+)-MS $t_R = 4.98$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 225 (3) [M^+], 98 (100) [$(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

CHN	berechnet:	C 63.94	H 10.28	N 6.21
	gemessen:	C 64.0	H 10.1	N 6.1

6.5.1.8 Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ph}$



5.5 g (23 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(chloromethyl)(methyl)phenylsilan *rac-85* wurden in 50 ml Toluol vorgelegt und 4.6 ml (4.0 g, 46 mmol) Piperidin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt und 32 h bei Raumtemperatur gerührt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 80 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (145 °C, $1 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 5.3 g (18 mmol, 78%) eines farblosen Öls isoliert werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.54$ [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.34-1.42 [m, 2H; NCCCH_2], 1.52-1.60 [m, 4H; NCCCH_2C], 2.35 [s, 2H; SiCH_2N], 2.39 [bs, 4H; NCH_2CC], 2.62 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 4.32 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.35 [t,

^1H , $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 7.34-7.42 [m, 3H; *H*-m & *H*-p], 7.67-7.71 [m, 2H; *H*-o].

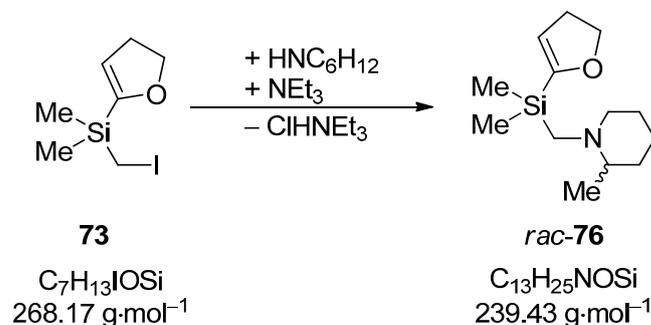
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.4$ [1C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 23.7 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.1 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 30.7 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 48.0 [1C, SiCH_2N], 58.2 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 70.4 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 113.8 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 127.7 (2C; C-o), 129.3 (1C; C-p), 134.2 (2C; C-m), 135.7 (1C; C-i), 159.6 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.1$.

GC-El(+)**MS** $t_{\text{R}} = 6.90 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 287 (9) [M^+], 98 (100) [$(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

CHN	berechnet:	C 71.03	H 8.77	N 4.87
	gemessen:	C 70.7	H 8.4	N 4.4

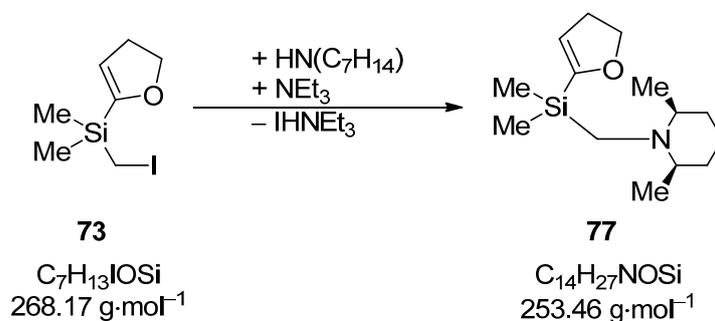
6.5.1.9 Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$



3.0 g (11 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(iodmethyl)dimethylsilan **73** wurden in 50 ml Toluol vorgelegt und 1.3 ml (1.1 g, 11 mmol) *rac*-2-Methylpiperidin sowie 1.7 ml (1.2 g, 12 mmol) Triethylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 25 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 70 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (100 °C, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 1.6 g (6 mmol, 58%) eines farblosen Öls isoliert werden.

¹H-NMR	(300.1 MHz, CDCl ₃): δ = 0.18 [s, 3H], 0.21 [s, 3H; Si(CH ₃) ₂], 1.03 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.2 Hz; NCHCH ₃], 1.22-1.35 [m, 2H; NCCCH ₂], 1.49-1.65 [m, 4H; NCH ₂ CH ₂ CH ₂], 1.81, 2.46 [AB-System, 2H, ² J _{HH} = 14.7 Hz; SiCH ₂ N], 2.1 [bs, 2H; NCH ₂ CC], 2.57 [td, 2H, ³ J _{HH} = 9.3 Hz, ³ J _{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH ₂ CH ₂ O], 2.82-2.86 [m, 1H; NCHCH ₃], 4.24 [t, 2H, ³ J _{HH} = 9.6 Hz; SiCCHCH ₂ CH ₂ O], 5.24 [t, 1H, ³ J _{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH ₂ CH ₂ O].
¹³C{¹H}-NMR	(75.5 MHz, CDCl ₃): δ = -3.5 [1C], -3.3 [1C, Si(CH ₃) ₂], 19.4 [1C, NCHCH ₃], 23.9 [1C, NCCCH ₂], 26.2 [1C, NCH ₂ CH ₂ CH ₂], 30.7 [1C, SiCCHCH ₂ CH ₂ O], 34.2 [1C, NCHCH ₂ C], 43.5 [1C, SiCH ₂ N], 55.9 [1C, NCH ₂ CC], 59.6 [1C, NCHCC], 70.3 [1C, SiCCHCH ₂ CH ₂ O], 111.8 [1C, SiCCHCH ₂ CH ₂ O], 161.5 [1C, SiCCHCH ₂ CH ₂ O].
²⁹Si{¹H}-NMR	(59.6 MHz, CDCl ₃): δ = -12.7.
GC-El(+)-MS	t _R = 5.50 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 239 (11) [M ⁺], 224 (33) [MH ⁺ - Me], 112 (100) [(CH ₂ NC ₆ H ₁₂) ⁺].
CHN	berechnet: C 65.21 H 10.52 N 5.85 gemessen: C 64.9 H 10.4 N 5.7

6.5.1.10 Darstellung von (C₇H₁₄NCH₂)(C₄H₅O)Si(CH₃)₂



10.9 g (41 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(iodmethyl)dimethylsilan **73** wurden in 200 ml Toluol vorgelegt und mit 4.5 g (45 mmol) Triethylamin und 5.1 g (45 mmol) *cis*-2,6-

Dimethylpiperidin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 96 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 300 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt (110 °C, $1 \cdot 10^{-1}$ mbar). Es konnten 3.3 g (13 mmol, 32%) eines klaren Öls, sowie 6.3 g (23 mmol, 56%) **73** isoliert werden.

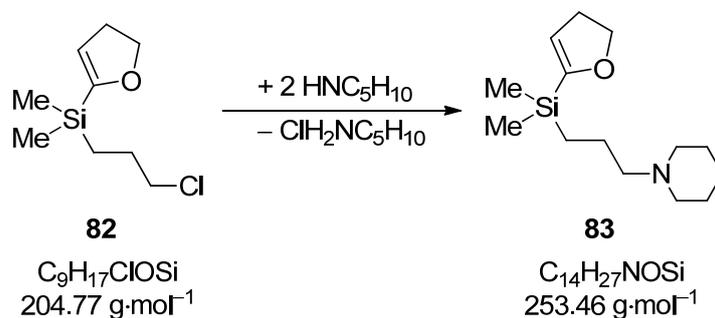
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 1.09 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz; NCHCH₃CC], 1.18-1.35 [m, 3H], 1.51-1.54 [m, 2H], 1.59-1.63 [m, 1H; NCHCH₂CH₂], 2.4-2.43 [m, 2H; NCHCC], 2.47 [s, 2H, SiCH₂N], 2.57 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz; SiCCHCH₂CH₂O] 4.25 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 5.22 [1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz; SiCCHCH₂CH₂O].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 [2C, Si(CH₃)₂], 21.9 [2C, NCHCH₃CC], 24.3 [1C, NCHCH₂CH₂], 30.7 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 35.0 [2C, NCHCH₂CH₂], 38.7 [1C, SiCH₂N], 58.2 [2C, NCHCC], 70.3 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 111.7 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 162.0 [1C, SiCCHCH₂CH₂O].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -13.6.

GC-El(+)-MS $t_{\text{R}} = 5.82$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 253 (8) [M⁺], 238 (34) [M⁺ - Me], 126 (100) [(CH₂NC₇H₁₄)⁺].

CHN	berechnet:	C 66.34	H 10.74	N 5.53
	gemessen:	C 66.4	H 10.6	N 5.4

6.5.1.11 Darstellung von $(C_5H_{10}N(CH_2)_3)(C_4H_5O)Si(CH_3)_2$ 

8.0 g (39 mmol) 2-(4,5-Dihydrofuran-2-yl)(3-chloropropyl)dimethylsilan **82** wurden in 60 ml THF vorgelegt und anschließend 7.4 ml (6.3 g, 74 mmol) Piperidin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Darauf wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 80 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch anschließende fraktionierende Destillation gereinigt. Hierbei wurden 5.3 g (42 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, 26 mmol, 66%) **82** und 1.5 g (80 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, 6 mmol, 15%) eines farblosen Öls isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.56-0.62 (m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.41-1.62 (m, 8H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2$), 2.25-2.31 (m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.37 (bs, 4H; NCH_2CC), 2.58 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.26 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.19 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

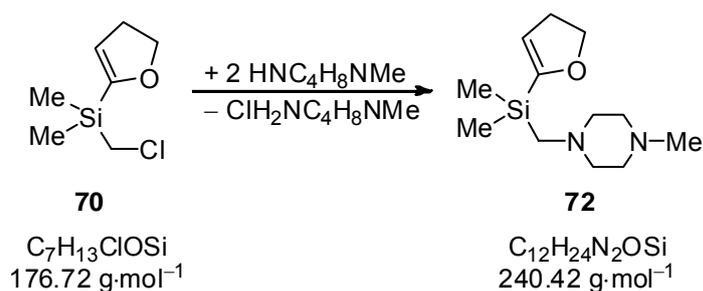
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.0$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 12.3 [1C, SiCH_2CCN], 21.1 [1C, SiCCH_2CN], 24.5 [1C, NCCCH_2], 26.0 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 30.6 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 54.6 [2C, NCH_2CC], 63.0 [1C, SiCCCH_2N], 70.3 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 111.6 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 161.5 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.0$.

GC-El(+) MS $t_{\text{R}} = 6.00$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 253 (4) [M^+], 98 (100) [$(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})^+$].

CHN	berechnet:	C 66.34	H 10.74	N 5.53
	gemessen:	C 65.8	H 10.5	N 5.4

6.5.1.12 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$



4.0 g (23 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(chloromethyl)dimethylsilan **70** wurden in 125 ml Toluol vorgelegt und 5.1 ml (4.6 g, 46 mmol) Piperazin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 100 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (140 °C, $1 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt und ergab 4.5 g (19 mmol, 83%) eines farblosen Öls.^[147]

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.17$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 2.03 [s, 2H; SiCH_2N], 2.23 [s, 3H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$], 2.40 [bs, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$], 2.55 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 4.22 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.23 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.8$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 30.7 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 46.0 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$], 48.3 [1C, SiCH_2N], 55.3 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$], 56.7 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$], 70.3 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 112.0 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 161.0 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -13.0$.

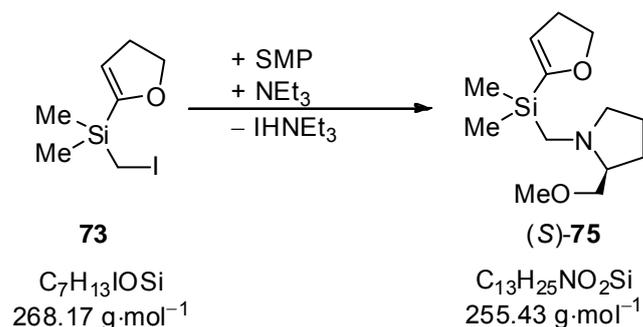
70.2 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 71.0 [2C, NCH₂CH₂O], 112.1 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 161.0 [1C, SiCCHCH₂CH₂O].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -13.0.

GC-El(+)-MS t_R = 5.55 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 273 (3) [M⁺], 228 (100) [M⁺ - 3 Me, MH⁺ - CH₂NC₄H₈O₂Me₂], 146 (51) [(CH₂NC₄H₈O₂Me₂)⁺].

CHN	berechnet:	C 57.10	H 9.95	N 5.12
	gemessen:	C 56.9	H 9.9	N 4.9

6.5.1.14 Darstellung von (SMPCH₂)(DHF)SiMe₂



13.5 g (50 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(iodomethyl)(methyl)(phenyl)silan **73** wurden in 100 ml Toluol vorgelegt und 6.5 g (50 mmol) (S)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidine sowie 7.0 ml (5.1 g, 50 mmol) Triethylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 250 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (110 °C, 5.3·10⁻² mbar) gereinigt. Es konnten 3.8 g (15 mmol, 30%) eines schwach gelben Öls isoliert werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 [s, 3H], 0.31 [s, 3H, SiCH₃], 1.48-1.88 [m, 4H; NCH₂CH₂CH₂CH], 1.99 + 2.78 [AB-System, 2H, ²J_{HH} = 14.6 Hz; SiCH₂N], 2.09-2.15 [m, 1H; NCH₂CC], 2.29 [td, 2H, ³J_{HH} = 9.5 Hz, ³J_{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 2.46-2.55 [m, 1H, NCHCH₂OCH₃],

3.11-3.19 [m, 2H; NCH₂CH₂CH₂CHCH₂OCH₃], 3.14 [s, 3H; NCHCH₂OCH₃], 3.42 [dd, 1H, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ²J_{HH} = 4.8 Hz; NCHCH₂OCH₃], 4.08 [t, 2H, ³J_{HH} = 9.5 Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 5.21 [t, 1H, ³J_{HH} = 2.6 Hz; SiCCHCH₂CH₂O].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.3 [1C, SiCH₃], -3.1 [1C, SiCH₃], 24.2 [1C, NCH₂CH₂CH₂], 29.5 [1C, NCH₂CH₂CH₂], 31.4 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 45.0 [1C, SiCH₂N], 58.1 [1C, NCH₂CC], 59.2 [1C, NCHCH₂OCH₃], 68.0 [1C, NCHCH₂OCH₃], 70.7 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 77.6 [1C, NCHCH₂OCH₃], 112.1 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 162.3 [1C, SiCCHCH₂CH₂O].

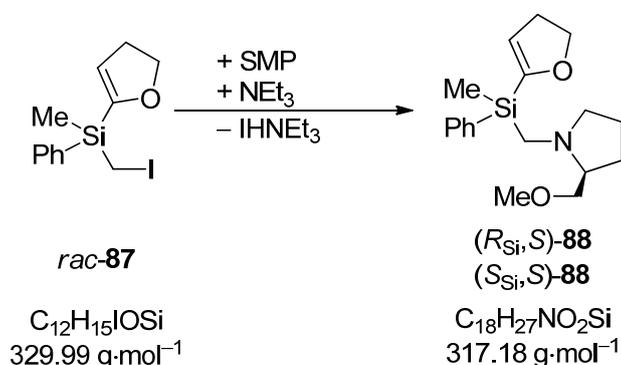
²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -12.4.

GC-El(+)-MS t_R = 5.75 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 255 (1) [M⁺], 210 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 128 (19) [(CH₂N(CH₂)₃CHCH₂OCH₃)⁺].

CHN	berechnet:	C 61.13	H 9.87	N 5.48
	gemessen:	C 59.8	H 9.7	N 5.1

Spezifischer Drehwert [α]_D¹⁹ = -66.1 (Pentan, 0.7984 g/10 ml)

6.5.1.15 Darstellung von (SMPCH₂)(DHF)SiMePh



13.2 g (40 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(iodmethyl)(methyl)(phenyl)silan *rac*-**87** wurden in 120 ml Toluol vorgelegt und 4.6 g (40 mmol) SMP sowie 5.5 ml (4.0 g, 40 mmol) Triethylamin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 40 h unter Rückfluss erhitzt. Der unlösliche Niederschlag wurde abfiltriert und mit 150 ml Pentan gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (170 °C, $1.9 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 4.3 g (14 mmol, 35%) eines schwach gelben Öls isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.58 + 0.60 [s, 3H, SiCH₃], 1.40-1.65 [m, 3H; NCH₂CH₂CH₂CH], 1.74-1.82 [m, 1H; NCH₂CH₂CH₂CH], 2.01-2.06 + 2.13-2.18 [1:1, m, 1H; NCH₂CC], 2.24-2.32 [m, 3H; SiCCHCH₂CH₂O, SiCH₂N], 2.50-2.55 [m, 1H, NCHCH₂OCH₃], 3.01 + 3.09-3.20 [m, 3H; NCH₂CH₂CH₂CHCH₂OCH₃, SiCH₂N], 3.11 + 3.13 [s, 3H; NCHCH₂OCH₃], 3.38 + 3.43 [1:1, dd, 1H, ³J_{HH} = 9.2 Hz, ²J_{HH} = 5.0 Hz; NCHCH₂OCH₃], 4.07 [t, 2H, ³J_{HH} = 9.6 Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 5.25 + 5.31 [1:1, t, 1H, ³J_{HH} = 2.5 Hz; SiCCHCH₂CH₂O], 7.19-7.26 [m, 3H, *H*-m & *H*-p], 7.81-7.82 [m, 2H, *H*-o]. Doppelter Signalsatz aufgrund zweier Diastereomere ist nicht immer eindeutig zuzuordnen.

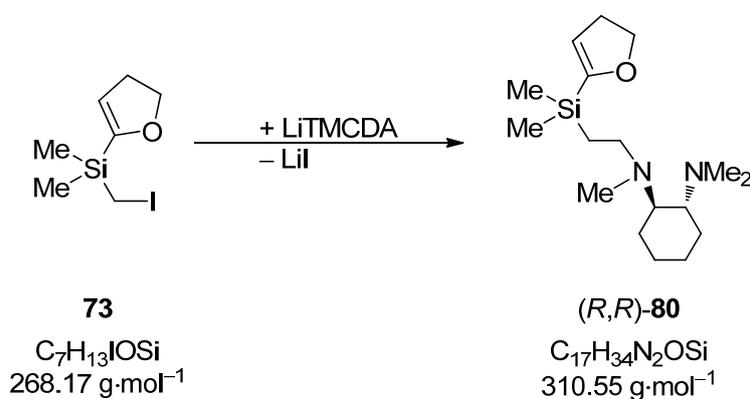
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -5.0 + -4.3 [1C, SiCH₃], 24.1 + 24.2 [1C, NCH₂CH₂CH₂], 29.4 [1C, NCH₂CH₂CH₂], 31.4 + 31.4 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 44.2 + 44.2 [1C, SiCH₂N], 58.1 + 58.3 [1C, NCH₂CC], 59.1 + 59.2 [1C, NCHCH₂OCH₃], 67.9 + 67.9 [1C, NCHCH₂OCH₃], 70.8 + 70.9 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 77.7 + 77.5 [1C, NCHCH₂OCH₃], 114.0 + 114.1 [1C, SiCCHCH₂CH₂O], 128.7 [1C, C-p], 130.0 + 130.0 [2C, C-o], 135.2 + 135.3 [2C, C-m], 136.7 + 136.8 [1C, C-i], 160.9 [1C, SiCCHCH₂CH₂O]. Doppelter Signalsatz aufgrund zweier Diastereomere ist nicht immer eindeutig erkennbar.

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -18.7 + -18.6

GC-El(+)-MS t_R = 6.86 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 317 (1) [M⁺], 272 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 128 (20) [(CH₂N(CH₂)₃CHCH₂OCH₃)⁺].

HPLC	(Hexan/IPA 90/10, 20 °C, 0.5 ml·min ⁻¹); t _R = 8.4 min, bs, Breite [min]: 0.60, Fläche [mAU*s]: 427.57, Höhe [mAU]: 10.72, Fläche [%] 100.
	(Hexan/IPA 90/10, 20 °C, 1.0 ml·min ⁻¹); t _R = 10.45 min, bs, Breite [min]: 1.95, Fläche [mAU*s]: 5377.80, Höhe [mAU]: 34.12, Fläche [%] 94.76.
	(Hexan/IPA 95/5, 20 °C, 0.5 ml·min ⁻¹); t _R = 12.16 min, bs, Breite [min]: 0.53, Fläche [mAU*s]: 166.16, Höhe [mAU]: 4.55, Fläche [%] 30.94.
	(Hexan/IPA 96/4, 20 °C, 0.5 ml·min ⁻¹); t _R = 10.17 min, bs, Breite [min]: 0.81, Fläche [mAU*s]: 358.78, Höhe [mAU]: 6.01, Fläche [%] 100.
CHN	berechnet: C 68.09 H 8.57 N 4.41
	gemessen: C 68.1 H 8.6 N 4.2

6.5.1.16 Darstellung von (TMCDACH₂)(DHF)SiMe₂



Zu einer auf -50 °C gekühlten Lösung aus 2.2 g (13 mmol) TMCDA in 30 ml Pentan wurden 6.8 ml (13 mmol) ^tBuLi (1.9 M in Pentan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 4 h gerührt. Anschließend wurde diese Lösung langsam bei 0 °C zu 3.5 g (13 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yl)(iodmethyl)dimethylsilan **73** in 30 ml Pentan getropft und dieses Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Darauf wurden 60 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung hinzugefügt und die wässrige Phase dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels (Rohprodukt: 3.3 g) konnte (R,R)-**80**

durch mehrfache Kugelrohrdestillation (140 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) als leicht verunreinigtes farbloses Öl erhalten werden (1.3 g, 4 mmol, 31%).

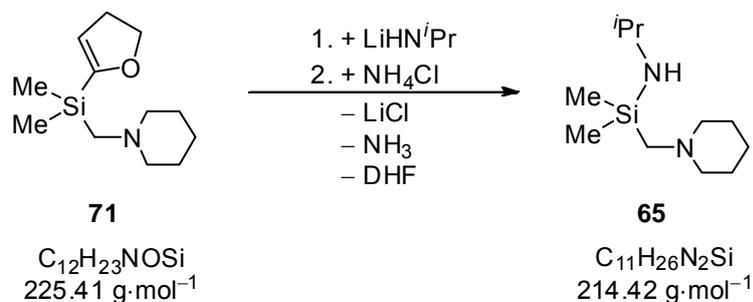
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.79-0.98 [m, 2H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 1.05-1.23 [m, 4H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.72, 1.80-1.83 [br, m, 4H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 2.20 [s, 3H; NCH_3], 2.27 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.38-2.64 [m, 4H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 2.57 [td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 4.25 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 5.19 [t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz; $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.0 + -3.9$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13.9 [1C, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 23.5 + 23.8 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 25.7 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 30.6 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 35.7 [1C, NCH_3], 40.3 [1C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 49.3 [1C, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 60.4 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 63.6 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 70.3 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 111.5 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 161.5 [1C, $\text{SiCCHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.9$.

GC-El(+) MS $t_{\text{R}} = 6.51$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z [%]: 310 (97) [M^+], 295 (70) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 127 (56) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{TMCDA}$], 97 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}^+$], 84 (53) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{NMe}^+$], 58 (44) [$\text{CH}_2\text{NMe}_2^+$].

6.5.1.17 Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2)(^i\text{Pr})\text{SiMe}_2$



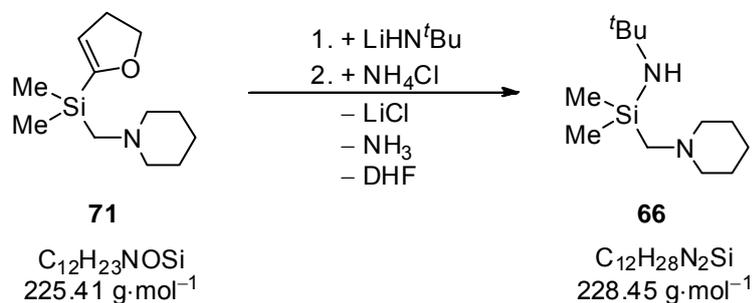
Zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung aus 5.6 ml (3.8 g, 65 mmol) *iso*-Propylamin in 50 ml THF wurden 20.0 ml (32 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.5 g (20 mmol) **71** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch aufgetaut und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 min gerührt. Darauf wurden 2.0 g (37 mmol) frisch sublimiertes ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 70 ml Pentan aufgenommen, filtriert und zweimal mit 10 ml Pentan nachgewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 3.0 g (14 mmol, 70%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.34 [br, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.01 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.28-1.36 [m, 2H; NCCCH_2], 1.51-1.59 [m, 4H; NCCH_2C], 1.85 [s, 2H; SiCH_2N], 2.36 [br, 4H; NCH_2CC], 3.01 [septd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.1$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.8 [1C, NCCCH_2], 27.3 [2C, NCCH_2C], 28.6 [2C, $\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$], 43.7 [1C, $\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$], 52.2 [1C, SiCH_2N], 59.3 [1C, NCH_2CC].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.4$.

CHN	berechnet:	C 61.62	H 12.22	N 13.06
	gemessen:	C 61.2	H 12.0	N 13.1

6.5.1.18 Darstellung von $(C_5H_{10}NCH_2)(^tBu)SiMe_2$ 

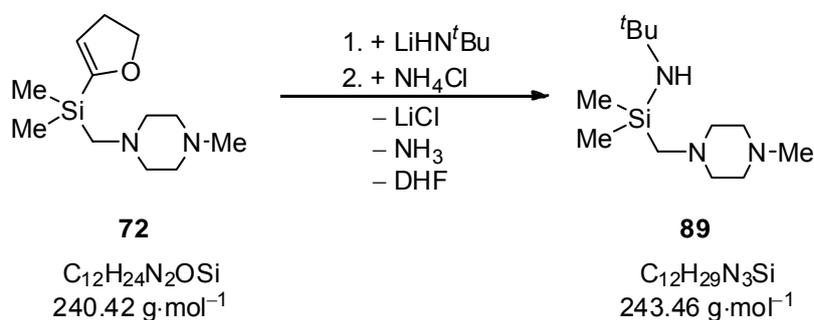
Zu einer auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung aus 3.4 ml (2.2 g, 30 mmol) *tert*-Butylamin in 50 ml THF wurden 9.3 ml (15 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 2.5 g (11 mmol) **71** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch aufgetaut und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min gerührt. Darauf wurden 0.8 g (15 mmol) frisch sublimiertes ($250\text{ }^\circ\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 70 ml Pentan aufgenommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation ($65\text{ }^\circ\text{C}$, $4.2\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 1.8 g (8 mmol, 71%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ [s, 6H; $Si(CH_3)_2$], 0.96 [br, 1H; $SiNHC(CH_3)_3$], 1.16 [s, 9H; $SiNHC(CH_3)_3$], 1.28-1.36 [m, 2H; $NCCCH_2$], 1.51-1.58 [m, 4H; $NCCH_2C$], 1.84 [s, 2H; $SiCH_2N$], 2.36 [br, 4H; NCH_2CC].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.7$ [2C, $Si(CH_3)_2$], 24.8 [1C, $NCCCH_2$], 27.3 [2C, $NCCH_2C$], 34.3 [3C, $SiNC(CH_3)_3$], 49.6 [1C, $SiNC(CH_3)_3$], 52.9 [1C, $SiCH_2N$], 59.1 [1C, NCH_2CC].

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.0$.

CHN	berechnet:	C 63.09	H 12.35	N 12.26
	gemessen:	C 62.0	H 12.1	N 12.0

6.5.1.19 Darstellung von $(\text{MeNC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)(\text{HN}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2$ 

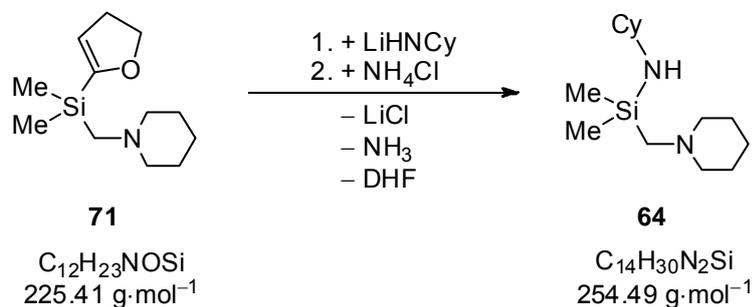
Zu einer auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung aus 8.0 ml (5.5 g, 75 mmol) *tert*-Butylamin in 80 ml THF wurden 21.0 ml (34 mmol) ^{*n*}BuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und 10 min gerührt. Anschließend wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 5.0 g (21 mmol) **72** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch aufgetaut und 10 min gerührt. Daraufhin wurden 1.9 g (36 mmol) frisch sublimiertes ($250\text{ }^\circ\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 10 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 90 ml Pentan aufgenommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation ($125\text{ }^\circ\text{C}$, $2.2\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 3.5 g (14 mmol, 69%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.^[147]

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.92 [br, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.14 [s, 9H; $\text{SiNHC}(\text{CH}_3)_3$], 1.85 [s, 2H; SiCH_2N], 2.13 [s, 3H; NCCNCH_3], 2.35 [br, 4H; NCH_2CN], 2.49 [br, 4H; NCCH_2N].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.6$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 34.3 [3C, $\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3$], 46.7 [1C, NCCNCH_3], 49.6 [1C, $\text{SiNC}(\text{CH}_3)_3$], 51.9 [1C, SiCH_2N], 56.3 [1C, NCCH_2N], 57.7 [1C, NCH_2CN].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.0$.

CHN	berechnet:	C 59.20	H 12.01	N 17.26
	gemessen:	C 59.1	H 12.1	N 17.2

6.5.1.20 Darstellung von $(C_5H_{10}NCH_2)(HNCy)SiMe_2$ 

Zu einer auf $-60^\circ C$ gekühlten Lösung aus 4.0 ml (3.5 g, 35 mmol) Cyclohexylamin in 50 ml THF wurden 17.5 ml (28 mmol) $nBuLi$ (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-10^\circ C$ aufgetaut und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei $-60^\circ C$ 4.3 g (19 mmol) **71** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch auf $-10^\circ C$ aufgetaut und 30 min gerührt. Darauf wurden 1.6 g (30 mmol) frisch sublimiertes ($250^\circ C$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 10 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation ($90^\circ C$, $1.4\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 2.8 g (11 mmol, 59%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

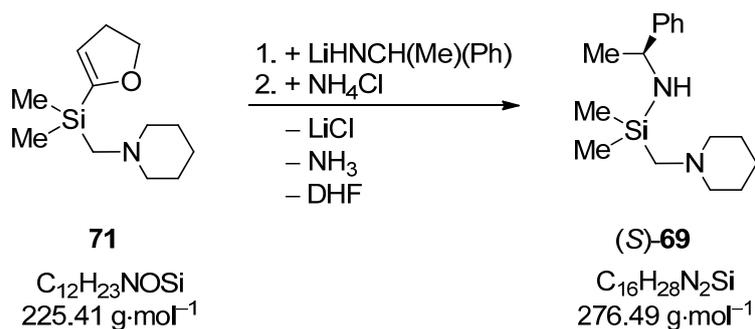
1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ [s, 6H; $Si(CH_3)_2$], 0.51 [d, 1H, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz; $SiNHCHC_6H_{10}$], 0.94-1.09 [m, 3H; $SiNHCHC_6H_{10}$], 1.16-1.25 [m, 2H; $SiNHCHC_6H_{10}$], 1.30-1.35 [m, 2H; $NCCCH_2$], 1.46-1.51 [m, 1H; $SiNHCHC_6H_{10}$], 1.54-1.58 [m, 4H; $NCCH_2C$], 1.60-1.66 [m, 2H; $SiNHCHC_6H_{10}$], 1.88 [s, 2H; $SiCH_2N$], 2.38 [br, 4H; NCH_2CC], 2.61-2.68 [m, 1H; $SiNHCHC_6H_{10}$].

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.3$ [2C, $Si(CH_3)_2$], 24.8 [1C, $NCCCH_2$], 26.3 [2C, $SiNHCHC_6H_{10}$], 26.6 [1C, $SiNHCHC_6H_{10}$], 27.3 [2C, $NCCH_2C$], 39.5 [2C, $SiNHCHC_6H_{10}$], 51.2 [1C, $SiNHCHC_6H_{10}$], 52.3 [1C, $SiCH_2N$], 59.3 [1C, NCH_2CC].

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.3$.

CHN	berechnet:	C 66.07	H 11.88	N 11.01
	gemessen:	C 65.7	H 11.6	N 10.8

6.5.1.21 Darstellung von $(C_5H_{10}NCH_2)(HNCHMePh)SiMe_2$



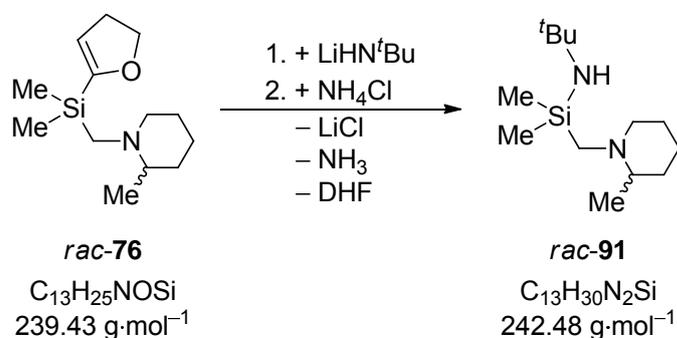
Zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung aus 3.4 ml (3.2 g, 27 mmol) (S)-(-)-1-Phenylethylamin in 50 ml THF wurden 12.5 ml (20 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 4.0 g (18 mmol) **71** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und 30 min gerührt. Darauf wurden 1.1 g (21 mmol) frisch sublimiertes ($250\text{ }^\circ\text{C}$, $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 60 min gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 70 ml Pentan aufgenommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation ($150\text{ }^\circ\text{C}$, $1.4\cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 3.6 g (13 mmol, 73%) eines farblosen Öls isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, *d*-Tol): $\delta = 0.05$ [s], 0.07 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.86 [d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$], 1.28 [d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$], 1.29-1.35 [m, 2H; NCCCH_2], 1.50-1.56 [m, 4H; NCCH_2C], 1.78 + 1.81 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz; SiCH_2N], 2.31 [br, 4H; NCH_2CC], 4.04 [dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$], 7.03-7.08 [m, 1H; *H*-p], 7.15-7.24 [m, 4H; *H*-o & *H*-m].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, *d*-Tol): $\delta = -0.5$ [2C, Si(CH₃)₂], 24.4 [1C, NCCCH₂], 26.9 [2C, NCCH₂C], 28.2 [1C, SiNHCH(CH₃)(C₆H₅)], 51.4 [1C, SiCH₂N], 51.7 [1C, SiNHCH(CH₃)(C₆H₅)], 58.8 [2C, NCH₂CC], 126.2 [2C, C-o], 126.5 [1C, C-p], 128.3 [2C, C-m], 149.5 [1C, C-i].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, *d*-Tol): $\delta = -6.2$.

6.5.1.22 Darstellung von (C₆H₁₂NCH₂)(HN^{*t*}Bu)Si(CH₃)₂



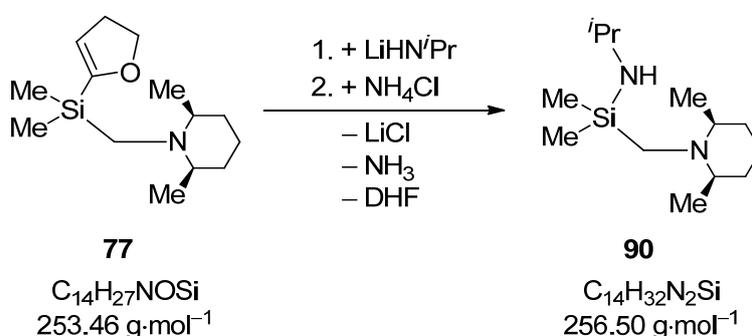
Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung aus 5.8 ml (4.0 g, 55 mmol) *tert*-Butylamin in 50 ml THF wurden 10.0 ml (25 mmol) ^{*n*}BuLi (2.5 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 5°C aufgetaut und 20 min gerührt. Anschließend wurden bei 5°C 1.3 g (6 mmol) *rac*-76 hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurden 1.3 g (25 mmol) frisch sublimiertes (250°C , $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH₄Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 70 ml Pentan aufgeommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation (120°C , $1.1\cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 0.4 g (2 mmol, 31%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.20$ [s, 3H], 0.25 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.94 [br, 1H; SiNHC(CH₃)₃], 1.03 [d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; NCHCH₃], 1.17 [s, 9H; SiNHC(CH₃)₃], 1.19-1.38 [m, 2H; NCCCH₂], 1.47 + 2.40 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz; SiCH₂N], 1.50-1.60 [m, 4H; NCCH₂CCH₂], 1.95-2.09 [m, 2H; NCH₂CCCCH], 2.97-3.03 [m, 1H; NCH₂CC].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.5$ [1C], 2.9 [1C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 19.8 [1C, NCHCH_3], 24.7 [1C, NCCCH_2], 27.5 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$], 34.3 [3C, $\text{SiNHC}(\text{CH}_3)_3$], 35.5 [1C, NCHCH_2C], 47.0 [1C, SiCH_2N], 49.6 [1C, $\text{SiNHC}(\text{CH}_3)_3$], 56.3 [1C, NCH_2CC], 60.3 [1C, NCHCC].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.2$.

6.5.1.23 Darstellung von $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCH}_2)(\text{HN}^i\text{Pr})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$



Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung aus 4.2 ml (2.9 g, 48 mmol) *iso*-Propylamin in 60 ml Diethylether wurden 9.6 ml (24 mmol) $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf -15°C aufgetaut und 10 min gerührt. Anschließend wurden bei -15°C 3.9 g (15 mmol) **77** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurden 1.6 g (30 mmol) frisch sublimiertes (250°C , $1\cdot 10^{-2}$ mbar) NH_4Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei -10°C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 25 ml Pentan aufgenommen und der Feststoff inert ab zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde entnommen und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde durch inerte Kugelrohrdestillation (105°C , $1.1\cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 1.02 g (4.2 mmol, 27%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

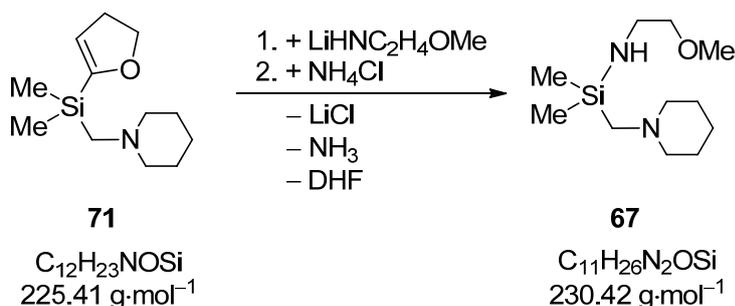
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.20$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.53 [br, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.04 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$, NCHCH_3CC], 1.09 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$, NCHCH_3CC], 1.25-1.58 [m, 6H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 2.02 [s, 2H; SiCH_2N], 2.21-2.32 [m, 2H;

NCHCH₂CH₂], 3.02 [dsept, 1H, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 6.2 Hz; SiNHCH(CH₃)₂].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.1 [2C, Si(CH₃)₂], 23.0 [2C, NCHCH₃CC], 24.3 [1C, NCHCH₂CH₂], 28.7 [2C, SiNHCH(CH₃)₂], 35.4 [2C, NCHCH₂CH₂], 43.4 [1C, SiCH₂N, SiNHCH(CH₃)₂], 43.7 [1C, SiCH₂N, SiNHCH(CH₃)₂], 60.3 [2C, NCHCC].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.0.

6.5.1.24 Darstellung von (C₅H₁₀NCH₂)(HNC₂H₄OMe)SiMe₂



Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung aus 4.6 ml (4.1 g, 54 mmol) 2-Methoxyethylamin in 50 ml Diethylether wurden 17.5 ml (28 mmol) ⁿBuLi (1.6 M in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf -10 °C aufgetaut und 30 min gerührt. Anschließend wurden bei -60 °C 4.9 g (22 mmol) **71** hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch auf -10 °C aufgetaut und 2 h gerührt. Darauf wurden 1.5 g (28 mmol) frisch sublimiertes (250 °C, 1·10⁻² mbar) NH₄Cl dazu gefügt und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen und inert filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch inerte Kugelrohrdestillation (88°C, 5.5·10⁻² mbar) gereinigt. Es konnten 2.8 g (12 mmol, 56%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.85 [br, 1H; SiNHCHC₆H₁₀], 1.27-1.35 [m, 2H; NCCCH₂], 1.50-1.57 [m, 4H;

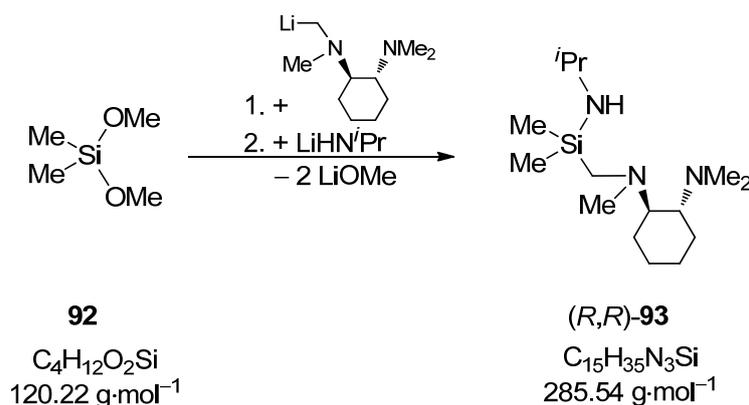
NCCH₂C], 1.84 [s, 2H; SiCH₂N], 2.35 [br, 4H; NCH₂CC], 2.84-2.90 [m, 2H; SiNHCH₂CH₂OCH₃], 3.13 [s, 3H; SiNHCH₂CH₂OCH₃].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.7 [2C, Si(CH₃)₂], 24.8 [1C, NCCCH₂], 27.3 [2C, NCCH₂C], 42.2 [1C, SiNHCH₂CH₂OCH₃], 51.9 [1C, SiCH₂N], 58.8 [1C, SiNHCH₂CH₂OCH₃], 59.2 [2C, NCH₂CC], 76.4 [1C, SiNHCH₂CH₂OCH₃].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.2.

6.5.2 Direktsynthese von Silazanen

6.5.2.1 Darstellung von (TMCDA)(*i*Pr)SiMe₂



Zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung aus 3.0 g (17 mmol) TMCDA in 25 ml Pentan wurden 9.2 ml (17 mmol) ^tBuLi (1.9 M in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 4 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam bei 0 °C zu einer Lösung aus 2.3 g (19 mmol) Dimethyldimethoxysilan **92** in 10 ml Pentan gegeben und dieses Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h gerührt (Suspension 1).

Währenddessen wurde zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung aus 2.6 ml (1.8 g, 30 mmol) *iso*-Propylamin in 25 ml Pentan 5.8 ml (15 mmol) ⁿBuLi (2.5 M in Hexan) gegeben. Diese Suspension wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 20 min gerührt (Suspension 2).

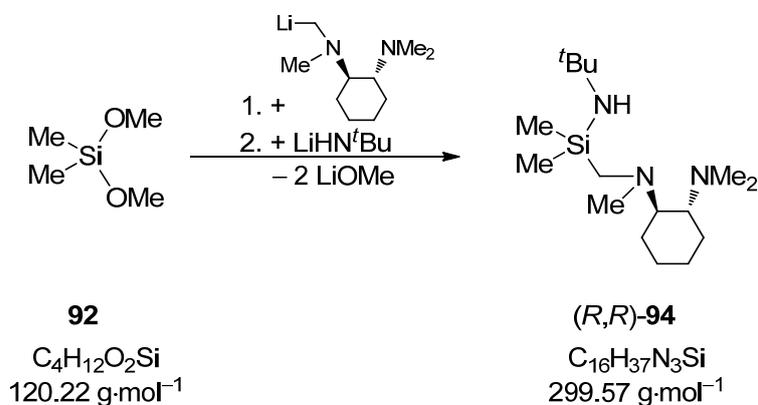
Anschließend wurde das Lösemittel der Suspension 1 entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Dann wurde bei 0 °C Suspension 2 hinzu gegeben und dieses

Reaktionsgemisch 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 80 ml Pentan aufgenommen und inert über Celite filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (125 °C, $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 1.7 g (6 mmol, 40%) eines farblosen Öls isoliert werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.22$ [s, 3H], 0.25 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.98-1.05 [m, 4H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.08 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.30 [br, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.58-1.68 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.73-1.87 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.86 + 2.15 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz; SiCH_2N], 2.26-2.36 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 2.30 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.35 [s, 3H; NCH_3], 3.10 [dsept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.5 + 0.5$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.7 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 25.1 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 26.5 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 28.6 + 28.7 [2C, $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 40.8 [2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.2 [1C, NCH_3], 43.6 [1C, $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 44.3 [1C, SiCH_2N], 64.8 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 67.6 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.9$.

6.5.2.2 Darstellung von (TMCDA)(*t*Bu)SiMe₂

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung aus 3.4 g (20 mmol) TMCDA in 25 ml Pentan wurden 10.0 ml (20 mmol) *t*BuLi (1.9 M in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 4 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam bei 0°C zu einer Lösung aus 2.7 g (22 mmol) Dimethyldimethoxysilan **92** in 10 ml Pentan gegeben und dieses Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h gerührt (Suspension 1).

Währenddessen wurde zu einer auf -80°C gekühlten Lösung aus 3.2 ml (1.8 g, 30 mmol) *tert*-Butylamin in 25 ml Pentan 5.8 ml (15 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) gegeben. Diese Suspension wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 20 min gerührt (Suspension 2).

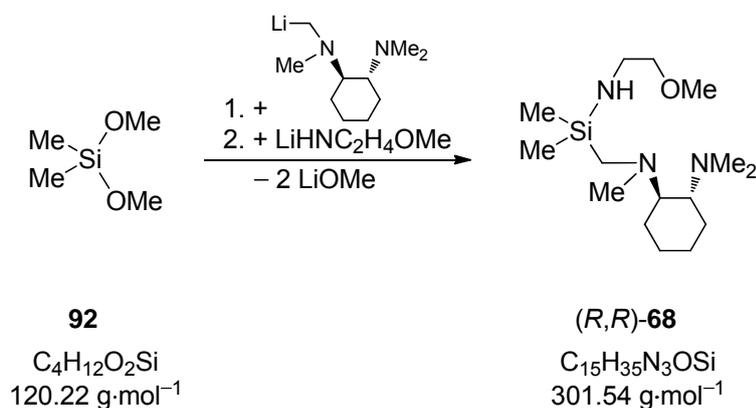
Anschließend wurde das Lösemittel der Suspension 1 entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Dann wurde bei 0°C Suspension 2 hinzu gegeben und dieses Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 80 ml Pentan aufgenommen und inert über Celite filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (125°C , $5.6\cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es konnten 2.3 g (8 mmol, 53%) eines farblosen Öls isoliert werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.27$ [s, 3H], 0.31 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.97-1.06 [m, 4H; NCHCH₂CH₂], 1.24 [s, 9H; SiNHC(CH₃)₃], 1.59-1.84 [m, 5H; NCHCH₂CH₂, SiNHC(CH₃)₃], 1.78 + 2.10 [AB-System, 2H, ²J_{HH} = 14.2 Hz; SiCH₂N], 2.23-2.31 [m, 2H; NCHCH₂CH₂], 2.28 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.33 [s, 3H; NCH₃].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.1 + 3.4$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.4 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 24.6 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 26.5 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 34.4 [3C, $\text{SiNHC}(\text{CH}_3)_3$], 40.8 [2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.2 [1C, NCH_3], 44.4 [1C, SiCH_2N], 49.4 [1C, $\text{SiNHC}(\text{CH}_3)_3$], 64.7 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 67.6 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.0$.

6.5.2.3 Darstellung von $(\text{TMCD})_2(\text{HNC}_2\text{H}_4\text{OMe})\text{SiMe}_2$



Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung aus 2.7 g (16 mmol) TMCD in 25 ml Pentan wurden 8.5 ml (16 mmol) $t\text{BuLi}$ (1.9 M in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 4 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam bei 0°C zu einer Lösung aus 2.4 g (20 mmol) Dimethyldimethoxysilan **92** in 10 ml Pentan gegeben und dieses Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h gerührt (Suspension 1).

Währenddessen wurde zu einer auf -80°C gekühlten Lösung aus 2.3 ml (2.0 g, 27 mmol) 2-Methoxyethylamin in 25 ml Pentan 5.4 ml (13 mmol) $n\text{BuLi}$ (2.5 M in Hexan) gegeben. Diese Suspension wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 20 min gerührt (Suspension 2).

Anschließend wurde das Lösemittel der Suspension 1 entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Dann wurde bei 0°C Suspension 2 hinzu gegeben und dieses Reaktionsgemisch 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in 80 ml Pentan aufgenommen und inert über Celite filtriert. Das

Lösemittel des Filtrats wurde entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (140 °C, $1.3 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es konnten 2.2 g (7 mmol, 54%) eines farblosen Öls isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.18$ [s, 3H], 0.20 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.97-1.06 [m, 4H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.19 [br, 1H; $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 1.60-1.66 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.73-1.78 [m, 1H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.18-1.84 [m, 1H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 1.87 + 2.14 [AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz; SiCH_2N], 2.24-2.32 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 2.30 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.34 [s, 3H; NCH_3], 2.95 [dt, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz; $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 3.15 [s, 3H; $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 3.24 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz; $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.5 + -0.4$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.9 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 25.3 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 26.6 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 40.8 [2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 41.1 [1C, NCH_3], 42.3 [1C, $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 44.3 [1C, SiCH_2N], 58.8 [1C, $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 64.8 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 67.6 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$], 76.6 [1C, $\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.9$.

6.5.3 Synthese von Metallsilylamiden und deren Vorstufen

6.5.3.1 Allgemeine Synthese von Lithiumsilylamid-Dimeren

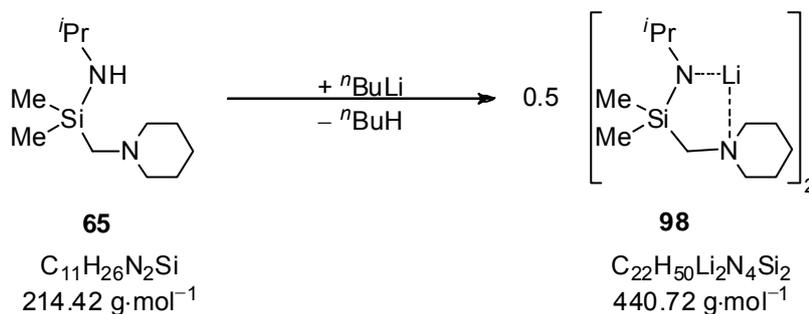
Zu 1 Äq. des auf -60 °C gekühlten Silazans wurde 1 Äq $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C aufgetaut und bei in Tabelle 6.1 aufgeführter Temperatur 20 h gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **97-100** erfolgt in *Kapitel 4.3.1*.

Tabelle 6.1 Kristallisationstemperatur und Ausbeute der synthetisierten Lithiumsilylamide.

Verbindung	Temperatur	Ansatzgröße	Ausbeute
98	Raumtemperatur	123 mg (0.57 mmol) 65	75 mg (0.17 mmol, 60%)
99	0 °C	142 mg (0.62 mmol) 66	111 mg (0.24 mmol, 76%)
97*	-30 °C	135 mg (0.57 mmol) 64	80 mg (0.15 mmol, 58%)

* Ligand wurde in 5 ml Pentan vorgelegt.

6.5.3.1.1 Verbindung 98



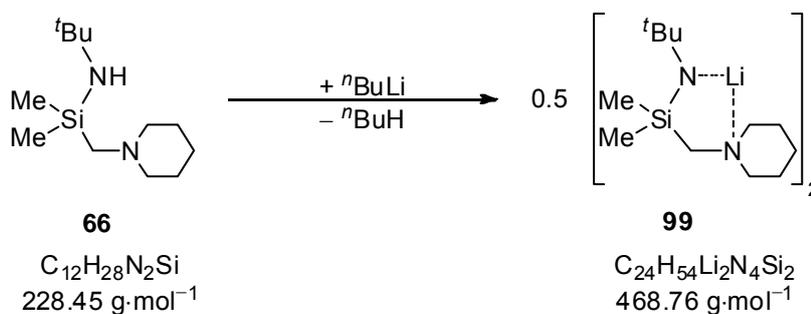
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.26$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.86-0.99 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.35-1.59 [m, 5H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.40 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.65-1.71 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.78 [s, 2H; SiCH_2N], 3.13-3.15 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.54 [sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.7$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.1 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.9 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 32.4 [2C, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 48.7 [1C, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 54.0 [1C, SiCH_2N], 58.6 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.7$.

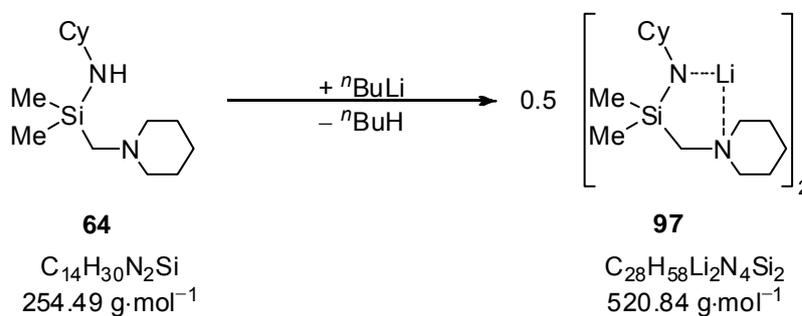
$^7\text{Li-NMR}$ (116.6 MHz, Pentan, D_2O): $\delta = 1.9$.

6.5.3.1.2 Verbindung 99



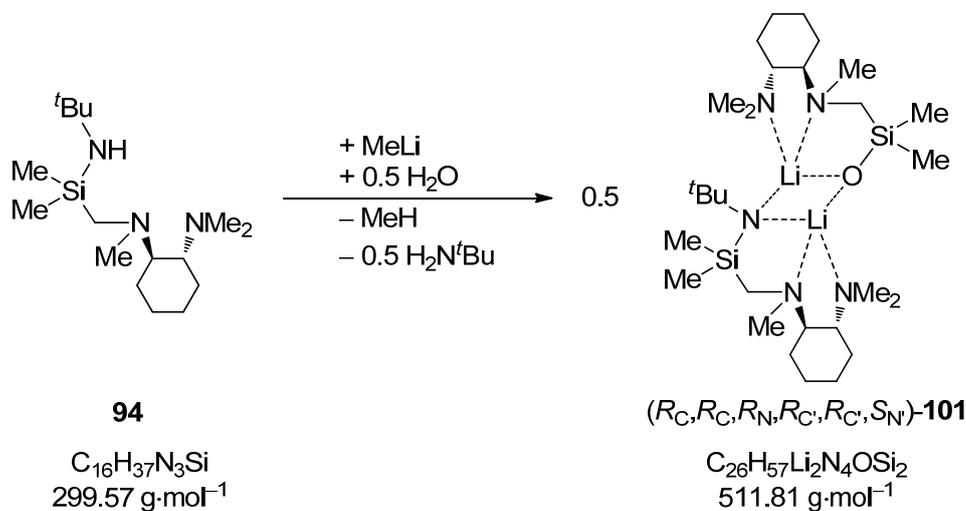
- $^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13$ [s(br), 3H], 0.54 [s(br), 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.86-1.06 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.24-1.80 [m, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, SiCH_2N], 1.52 [s, 9H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 2.15 + nicht aufgelöst [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 14.25$ Hz; SiCH_2N], 3.06-3.13 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.40-3.48 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.2 + 7.9$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.2 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.5 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.6 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 36.9 [3C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 53.3 [1C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 54.0 [1C, SiCH_2N], 56.1 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 60.9 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].
- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.7$.
- $^7\text{Li-NMR}$** (116.6 MHz, Pentan, D_2O): $\delta = 1.8$.

6.5.3.1.3 Verbindung 97



- $^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.85-1.90 [m, 18H; NCCH_2CH_2 , SiCH_2N , $\text{NCHC}_5\text{H}_{10}$], 2.05-2.07 [m, 2H; NCH_2CC], 2.84-2.93 [m, 1H; $\text{NCHC}_5\text{H}_{10}$], 3.15 [br, 2H; NCH_2CC].
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.0$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.1 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 27.1 + 27.1 + 27.6 [7C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCHC}_5\text{H}_{10}$], 43.9 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 54.3 [1C, SiCH_2N], 58.1 [1C, $\text{NCHC}_5\text{H}_{10}$].
- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.3$.
- $^7\text{Li-NMR}$** (116.6 MHz, Pentan, D_2O): $\delta = 2.5$.

6.5.3.2 Synthese eines gemischten Lithiumsilylamids

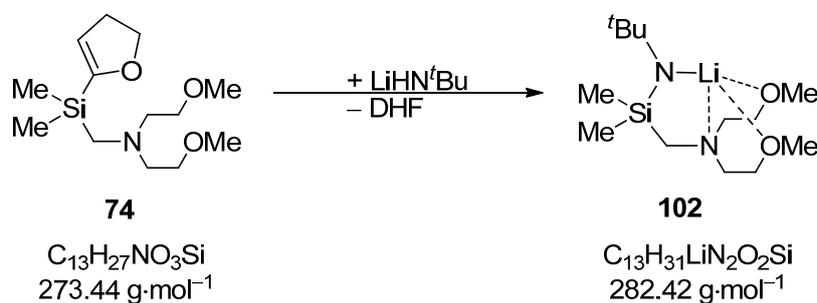


Zu 193 mg (0.64 mmol) der auf -70°C gekühlten Verbindung **94** wurden 0.4 ml (0.64 mmol) MeLi (1.6 M in Diethylether) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde drei Monate bei -78°C und anschließend zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich 51 mg (0.10 mmol, 31%) farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)\text{-101}$ erfolgt in Kapitel 4.3.2. Eine eindeutige Signalzuordnung des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums ist aufgrund dessen Komplexität durch das dynamische Verhalten der Verbindung in Lösung nicht möglich.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.8$ (br), -21.3 , -24.8 .

^7Li -NMR (116.6 MHz, 1:4 Pentan/Toluol, D_2O): $\delta = 1.0$, 1.4 , 1.6 .

6.5.3.3 Synthese des Lithiumsilylamid-Monomers



Zu einer auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.6 ml (1.1 g, 15 mmol) *tert*-Butylamin in 5 ml Pentan wurden 2.2 ml (5.5 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und 1.5 g (5.5 mmol) **74** hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min gerührt und anschließend das Lösemittel entfernt. Nach Zugabe von 5 ml Pentan wurde der Reaktionskolben bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wobei bräunliche Kristalle gebildet werden, welche mehrmals aus Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert wurden um 0.8 g (2.8 mmol, 52%) farblose Kristalle von Verbindung **102** zu erhalten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **102** erfolgt in *Kapitel 4.3.3*.

Siedepunkt $150\text{ }^\circ\text{C}$, $1.6\cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.51$ [s, 6H; $Si(CH_3)_2$], 1.63 [s, 9H; $NC(CH_3)_3$], 1.89 [s, 2H; $SiCH_2N$], 2.03-2.07 [m, 2H; $NCH_2CH_2OCH_3$], 2.24-2.28 [m, 2H; $NCH_2CH_2OCH_3$], 2.75-2.78 [m, 2H; $NCH_2CH_2OCH_3$], 2.95 [s, 6H; $NCH_2CH_2OCH_3$], 2.96-2.99 [m, 2H; $NCH_2CH_2OCH_3$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.6$ [2C, $Si(CH_3)_2$], 39.5 [3C, $NC(CH_3)_3$], 50.2 [1C, $SiCH_2N$], 52.7 [1C, $NC(CH_3)_3$], 54.4 [2C, $NCH_2CH_2OCH_3$], 58.9 [2C, $NCH_2CH_2OCH_3$], 70.5 [2C, $NCH_2CH_2OCH_3$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -26.6$.

^7Li -NMR (116.6 MHz, Pentan, D_2O): $\delta = 2.2$.

6.5.3.4 Allgemeine Synthese von Magnesiumdisilylamiden

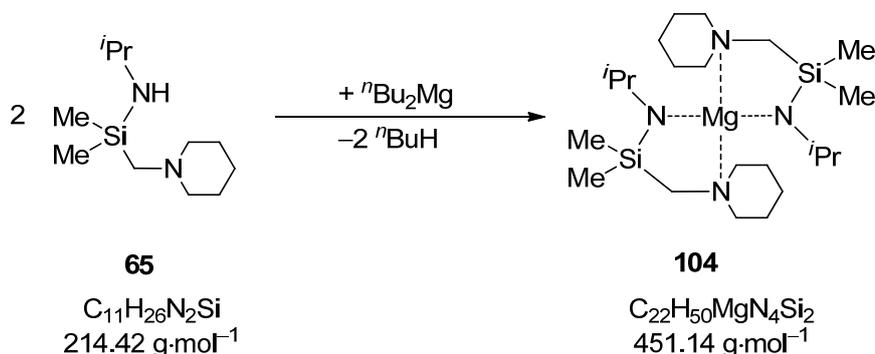
Zu 2 Äq. des auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Silazans wurde 1 Äq. ${}^n\text{Bu}_2\text{Mg}$ (1.0 M in Heptan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und bei in Tabelle 6.2 aufgeführter Temperatur 20 h gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **103-106** erfolgt in Kapitel 4.4.1.

Tabelle 6.2 Kristallisationstemperatur und Ausbeute der erhaltenen Magnesiumdisilylamide.

Verbindung	Temperatur	Ansatzgröße	Ausbeute
104	Raumtemperatur	160 mg (0.75 mmol) 65	128 mg (0.28 mmol, 75%)
105	Raumtemperatur	131 mg (0.57 mmol) 66	86 mg (0.18 mmol, 63%)
103*	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	67 mg (0.26 mmol) 64	47 mg (0.09 mmol, 69%)
106	Raumtemperatur	92 mg (0.38 mmol) 89	61 mg (0.12 mmol, 63%)

*Silazan in 5 ml Pentan vorgelegt.

6.5.3.4.1 Verbindung 104



${}^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24 + 0.42$ [s, 12H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.01-1.14 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.53-1.60 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.47 + 1.49 [d, 12H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.65-1.71 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.63 + 1.75 [AB-System, 4H, ${}^2J_{\text{HH}} = 14.2\text{ Hz}$; SiCH_2N], 1.84-2.00 [m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.58-2.64 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.40-3.44 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 3.73 [sept, 2H, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$; $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$].

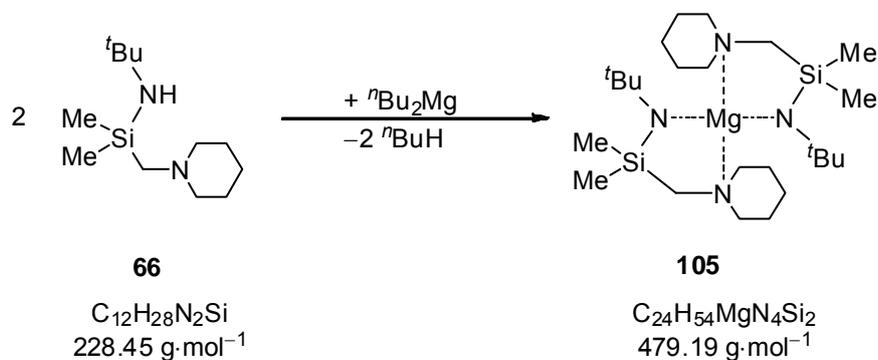
${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.5 + 6.5$ [4C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 22.8 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 24.0 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 24.3 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 31.6

[2C, NCH(CH₃)₂], 32.0 [2C, NCH(CH₃)₂], 48.5 [2C, NCH(CH₃)₂], 52.2 [2C, SiCH₂N], 56.2 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 60.7 [2C, NCH₂CH₂CH₂].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -15.7.

CHN	berechnet:	C 58.57	H 11.17	N 12.42
	gemessen:	C 58.0	H 11.9	N 12.3
		C 57.1	H 11.0	N 12.0

6.5.3.4.2 Verbindung 105



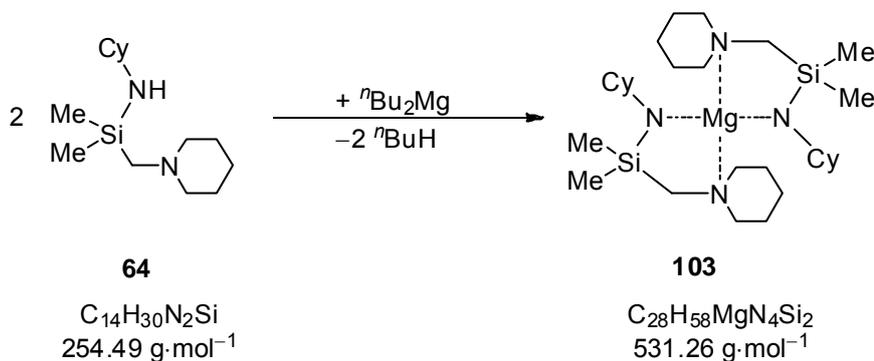
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 + 0.40 [s, 12H; Si(CH₃)₂], 1.15-1.57 [m, 12H; NCH₂CH₂CH₂], 1.59 [s, 18H; NC(CH₃)₃], 1.67 + 2.05 [AB-System, 4H, ²J_{HH} = 14.3 Hz; SiCH₂N], 2.18-2.25 [m, 2H; NCH₂CH₂CH₂], 2.74-2.87 [m, 4H; NCH₂CH₂CH₂], 3.14-3.23 [m, 2H; NCH₂CH₂CH₂].

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 6.8 + 7.5 [4C, Si(CH₃)₂], 20.1 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 20.6 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 24.7 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 38.3 [6C, NC(CH₃)₃], 47.0 [2C, SiCH₂N], 52.4 [2C, NC(CH₃)₃], 54.6 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 58.6 [2C, NCH₂CH₂CH₂].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -16.9.

CHN	berechnet:	C 60.16	H 11.36	N 11.69
	gemessen:	C 59.5	H 11.4	N 11.5

6.5.3.4.3 Verbindung 103

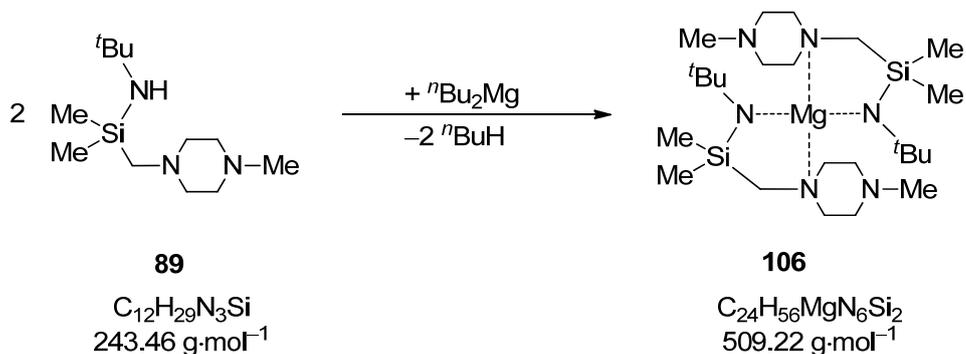


¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.26, 0.43 [s, 12H; Si(CH₃)₂], 0.88-1.93 [m, 14H; NCH₂CH₂CH₂, SiNCHC₆H₁₀], 1.60 + 1.78 [AB-System, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 4H; SiCH₂N], 2.14 [br, 2H; NCH₂CH₂CH₂], 2.60 [br, 1H; SiNCHC₆H₁₀], 3.07 [br, 1H; NCH₂CH₂CH₂], 3.48-3.53 [m, 1H; NCH₂CH₂CH₂].

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 5.9, 6.7 [4C, Si(CH₃)₂], 23.1-30.7 [12C, NCH₂CH₂CH₂, NCHCH₂CH₂CH₂], 42.5 [4C, NCHCH₂CH₂CH₂], 52.9 [2C, SiCH₂N], 56.6 [2C, NCH₂CH₂CH₂], 58.1 [2C, NCHCH₂CH₂CH₂], 61.1 [2C, NCH₂CH₂CH₂].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -16.0.

CHN	berechnet:	C 63.30	H 11.00	N 10.55
	gemessen:	C 62.8	H 11.2	N 10.3

6.5.3.4.4 Verbindung 106^[147]

- ^1H -NMR** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.27 + 0.38$ [s, 12H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.58 [s, 18H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.68 + nicht aufgelöst [AB-System, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz; SiCH_2N], 2.10 [s, 6H; NCH_3], 2.20-2.50 [m, 10H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 2.79 [br, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.01 [br, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 3.41-3.49 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$].
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.8 + 7.6$ [4C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 38.3 [6C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 46.4 [2C, NCH_3], 49.4 [2C, SiCH_2N], 52.5 [2C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 54.0 [4C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 57.5 [4C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$].
- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.9$.

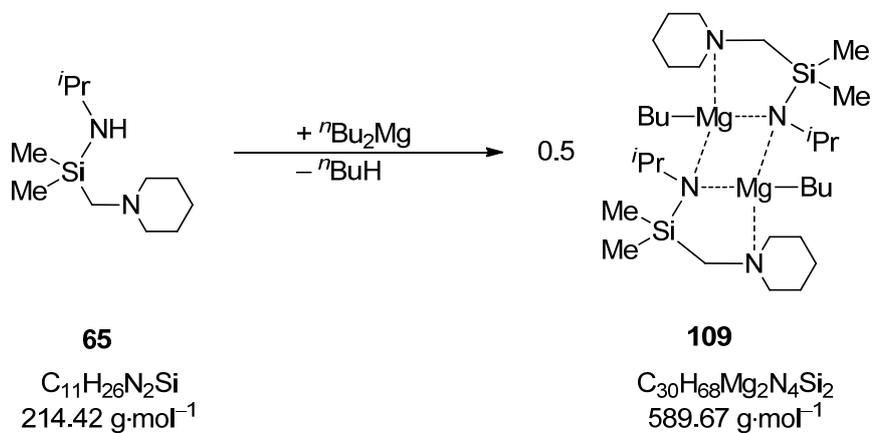
6.5.3.5 Allgemeine Synthese von Butylmagnesiumsilylamiden

Zu 1 Äq. des auf -60 °C gekühlten $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ (1.0 M in Heptan) in 5 ml Pentan wurde langsam 1 Äq. des Silazans in 5 ml Pentan gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -30 °C aufgetaut und bei dieser Temperatur 20 h gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **108** und **109** erfolgt in Kapitel 4.4.2.

Tabelle 6.3 Kristallisationstemperatur und Ausbeute der erhaltenen Butylmagnesiumsilylamide.

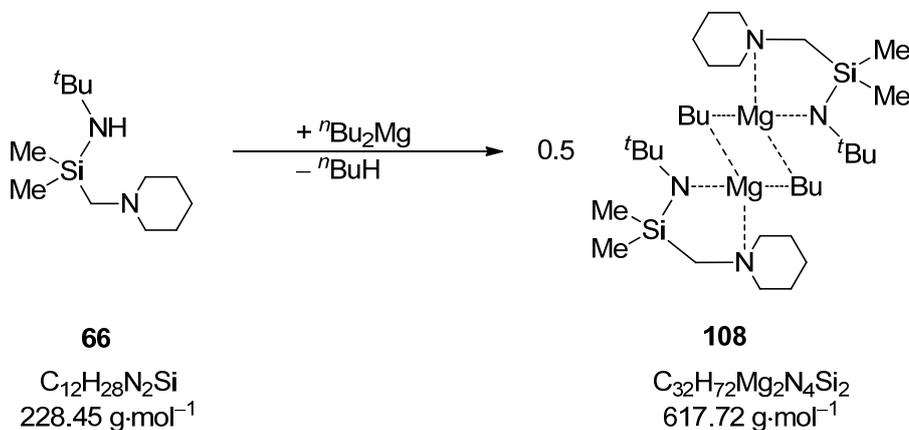
Verbindung	Temperatur	Ansatzgröße	Ausbeute
109	-30 °C	164 mg (0.77 mmol) 65	207 mg (0.35 mmol, 92%)
107	-30 °C	101 mg (0.44 mmol) 66	57 mg (0.09 mmol, 42%)

6.5.3.5.1 Verbindung 109



CHN	berechnet:	C 61.11	H 11.62	N 9.50
	gemessen:	C 59.8	H 11.6	N 9.5

6.5.3.5.2 Verbindung 107



CHN	berechnet:	C 62.22	H 11.75	N 9.07
	gemessen:	C 61.3	H 11.5	N 8.6

6.5.3.6 Allgemeine Synthese von Diethylzink-Addukten

Zu 1 Äq. des mit $N_{2,f}$ über den Gefrierpunkt gekühlten Silazans wurde 1 Äq Et_2Zn (1.0 M in Hexan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetaut und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 20 h gelagert, wobei sich farblose Kristalle von **119-124** bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **119-124** erfolgt in *Kapitel 4.5.2*.

Tabelle 6.4 Ausbeute der erhaltenen Diethylzink-Addukte.

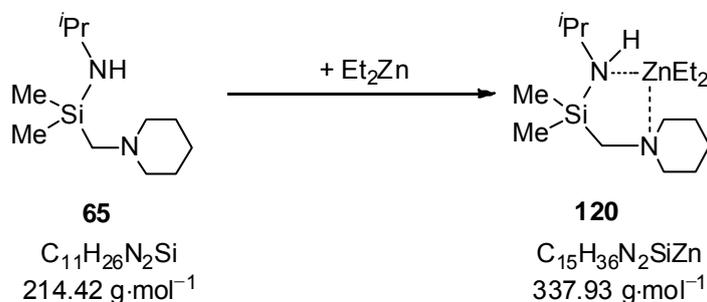
Verbindung	Ansatzgröße	Ausbeute
119 [°]	109 mg (0.43 mmol) 64	137 mg (0.36 mmol, 85%)
120 [*]	92 mg (0.43 mmol) 65	113 mg (0.33 mmol, 78%)
121 [#]	117 mg (0.51 mmol) 66	170 mg (0.48 mmol, 94%)
(R_C,R_C,R_N) - 124 [°]	193 mg (0.64 mmol) 94	243 mg (0.57 mmol, 89%)

* Addukt bei Raumtemperatur sehr instabil. Ausbeutebestimmung erfolgte von Schmelze.

Ausbeutebestimmung erfolgte von fester Verbindung in der Kälte.

° Ausbeutebestimmung erfolgte bei Raumtemperatur.

6.5.3.6.1 Verbindung 120



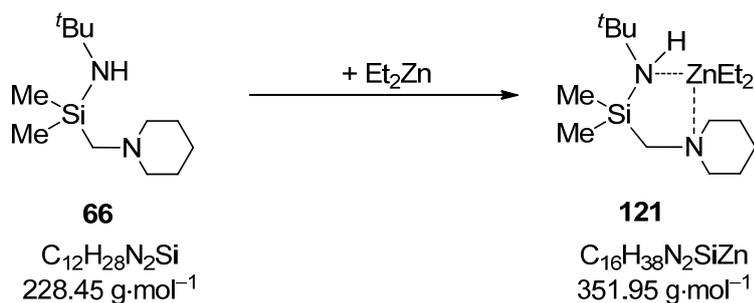
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.06$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.29 [q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; ZnCH_2CH_3], 0.44 [br, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.01 [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.46 [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 1.51-1.59 [m, 4H; NCCCH_2C], 1.73 [s, 2H; SiCH_2N], 2.32 [br, 4H; NCH_2CC], 2.09-3.06 [m, 1H; $\text{SiNHCH}(\text{CH}_3)_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.1$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 5.8 [2C, ZnCH_2CH_3], 12.7 [2C, ZnCH_2CH_3], 24.4 [1C, NCCCH_2], 26.4 [2C, NCCCH_2C], 28.2 [2C,

SiNCH(CH₃)₂], 44.4 [1C, SiNCH(CH₃)₂], 52.7 [1C, SiCH₂N], 59.6 [1C, NCH₂CC].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.0.

6.5.3.6.2 Verbindung 121

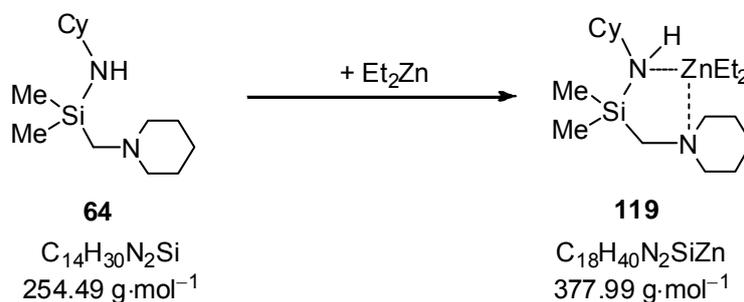


¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 [s, 6H; Si(CH₃)₂], 0.23-0.35 [br, 4H; ZnCH₂CH₃], 1.16 [s, 9H; NC(CH₃)₃], 0.80-0.97 [m, 2H; NCHCH₂CH₂], 1.23-1.58 [m, 4H; NCHCH₂CH₂], 1.51-1.58 [m, 6H; ZnCH₂CH₃], 1.81 [s, 2H; SiCH₂N], 2.35 [br, 4H; NCH₂CH₂CH₂], Signal für N-H ist nicht erkennbar.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 6.0 [2C, Si(CH₃)₂], 6.2 [br, 2C, ZnCH₂CH₃], 12.2 [br, 2C, ZnCH₂CH₃], 23.4 [1C, NCHCH₂CH₂], 27.0 [2C, NCHCH₂CH₂], 32.3 [1C, NCHCH₂CH₂], 34.4 [3C, NC(CH₃)₃], 40.0 [1C, SiCH₂N], 42.4 [2C, N(CH₃)₂], 48.8 [1C, N(CH₃)], 50.2 [1C, NC(CH₃)₃], 63.5 [1C, NC₂CH₂CH₂], 67.0 [1C, NCHCH₂CH₂].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -5.35.

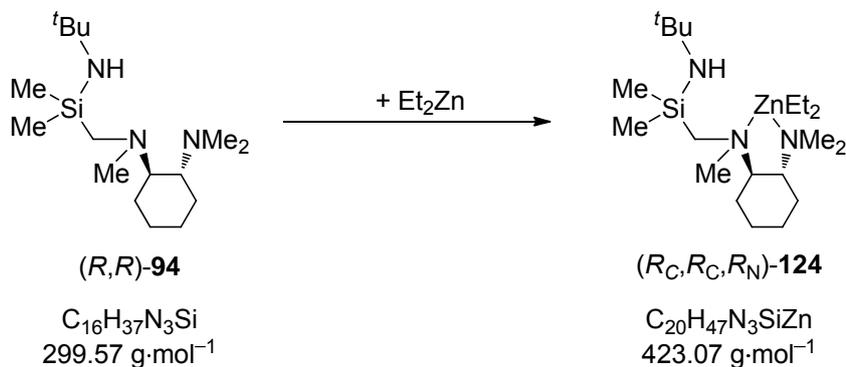
6.5.3.6.3 Verbindung 119



^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.05$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.29 [q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 0.61-0.64 [m, 1H; NH], 0.82-1.55 [m, 14H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.48 [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 1.69 [s, 2H; SiCH_2N], 1.90-1.94 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.31 [br, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.56-2.69 [m, 1H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 5.5 [2C, ZnCH_2CH_3], 12.0 [1C, ZnCH_2CH_3], 13.2 [1C, ZnCH_2CH_3], 24.2 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.1 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.3 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.4 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 29.9 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 39.0 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 52.2 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 53.7 [1C, SiCH_2N], 59.9 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.1$.

6.5.3.6.4 Verbindung (R_C,R_C,R_N)-124

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.30 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.33-0.43 [m, 4H; ZnCH₂CH₃], 0.61-0.78 [m, 4H; NCHCH₂CH₂], 1.27 [s, 9H; NC(CH₃)₃], 1.34-1.52 [m, 4H; NCHCH₂CH₂], 1.62 [br, 1H; NH], 1.84 [t, 6H, ³J_{HH} = 8.2 Hz; ZnCH₂CH₃], 1.98 + 2.13 [AB-System, 2H, ²J_{HH} = 13.9 Hz; SiCH₂N], 1.98-2.04 [m, 2H; NCHCH₂CH₂], 2.04 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.12 [s, 3H; N(CH₃)].

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.3 [1C, Si(CH₃)₂], 3.8 [2C, ZnCH₂CH₃], 4.2 [1C, Si(CH₃)₂], 15.5 [2C, ZnCH₂CH₃], 22.3 [1C, NCHCH₂CH₂], 22.6 [1C, NCHCH₂CH₂], 25.4 [1C, NCHCH₂CH₂], 25.6 [1C, NCHCH₂CH₂], 34.4 [3C, NC(CH₃)₃], 40.0 [1C, SiCH₂N], 42.4 [2C, N(CH₃)₂], 48.8 [1C, N(CH₃)], 50.2 [1C, NC(CH₃)₃], 63.5 [1C, NC₂CH₂CH₂], 67.0 [1C, NCHCH₂CH₂].

²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -5.6.

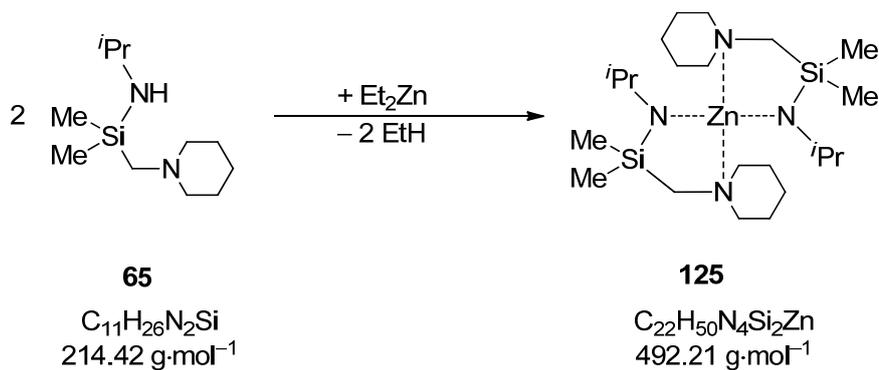
6.5.3.8 Allgemeine Synthese von Zinksilylamiden

Zu 1 Äq. des auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Silazans wurde 1 Äq Et_2Zn (1.0 M in Hexan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Das Lösemittel wurde bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ entnommen und der Rückstand bei in Tabelle 6.6 angegebener Temperatur 24 h gelagert, wobei sich aus der Schmelze erneut farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **125-128** erfolgt in *Kapitel 4.5.3*.

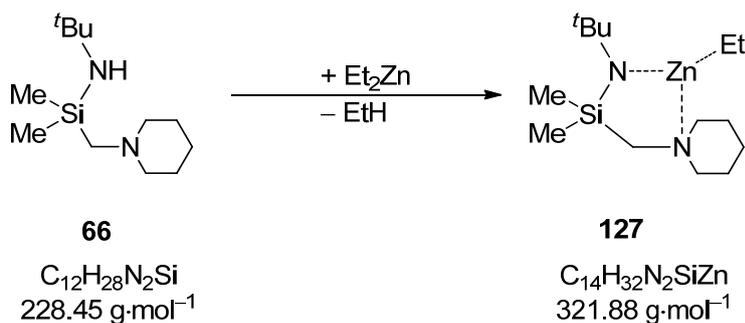
Tabelle 6.6 Kristallisationstemperatur und Ausbeute der erhaltenen Zinksilylamide.

Verbindung	Temperatur	Ansatzgröße	Ausbeute
126	$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	203 mg (0.80 mmol) 64	94 mg (0.27 mmol, 34%)
127	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	543 mg (2.38 mmol) 66	437 mg (1.36 mmol, 57%)

6.5.3.8.1 Verbindung 125

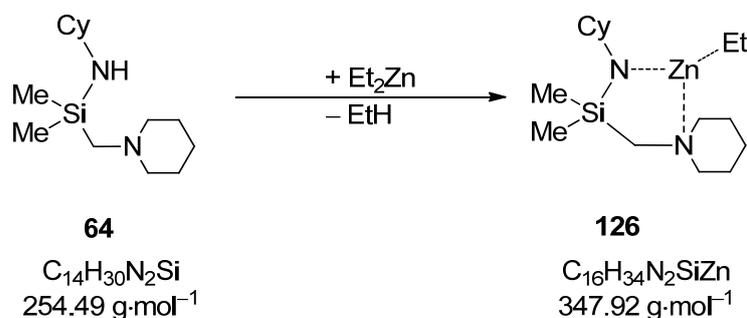


6.5.3.8.2 Verbindung 127



$^1\text{H-NMR}$	(300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.27$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.60 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 0.72-0.89 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.16-1.24 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.29-1.42 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.47 [s, 9H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.52 [s, 2H; SiCH_2N], 1.49-1.54 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.58-1.63 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.61 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 2.77-2.82 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.1$ [1C, ZnCH_2CH_3], 6.0 [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13.2 [1C, ZnCH_2CH_3], 23.6 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 25.0 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 38.3 [3C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 52.4 [1C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 54.4 [1C, SiCH_2N], 58.9 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].			
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.3$.			
CHN	berechnet:	C 52.24	H 10.02	N 8.70
	gemessen:	C 50.9	H 10.5	N 8.6

6.5.3.8.3 Verbindung 126



$^1\text{H-NMR}$	(300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.63 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; ZnCH_2CH_3], 0.73-0.88 [m, 1H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.16-1.70 [m, 16H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.55 [s, 2H; SiCH_2N], 1.66 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; ZnCH_2CH_3], 1.81-1.85 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.08-2.13 [m, 2H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.75-2.79 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.97-3.06 [m, 1H; $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].
------------------------------------	---

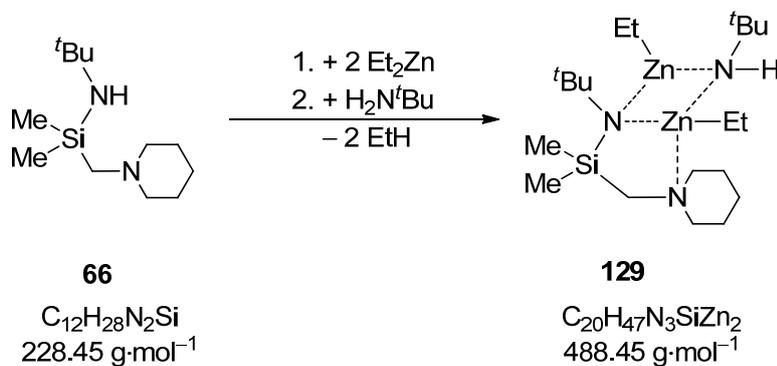
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.8$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 5.1 [1C, ZnCH_2CH_3], 13.6 [1C, ZnCH_2CH_3], 23.6 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 24.9 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 26.9 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 27.4 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 44.8 [2C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 53.6 [1C, SiCH_2N], 55.1 [1C, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 59.2 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$.

6.5.3.9 Allgemeine Synthese von Zinksilylamid-amid-Mischverbindung

Zu 1 Äq. des auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Silazans wurden 2 Äq Et_2Zn (1.0 M in Hexan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Äq. *tert*-Butylamin zugegeben. Nach 24 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich farblose Kristalle. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **129** und **130** erfolgt in Kapitel 4.5.5.

6.5.3.9.1 Verbindung 129

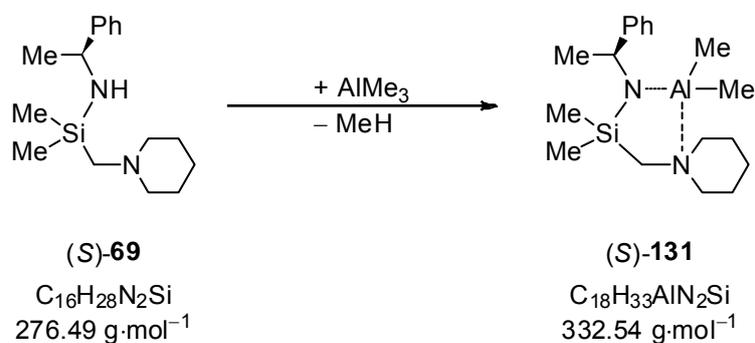


^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.40 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz; ZnCH_2CH_3], 0.59 [q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], 1.28 [s, 9H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.40 [s, 9H; $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.48 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz; ZnCH_2CH_3], 1.65 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz; ZnCH_2CH_3], restliche Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.7$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 6.6 [1C, ZnCH_2CH_3], 13.1 [1C, ZnCH_2CH_3], 15.2 [1C, ZnCH_2CH_3], 23.5 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 23.9 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 31.9 [1C, ZnCH_2CH_3], 35.2 [3C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 35.6 [3C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 51.5 [1C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 53.6 [1C, SiCH_2N], 54.7 [1C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 58.6 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

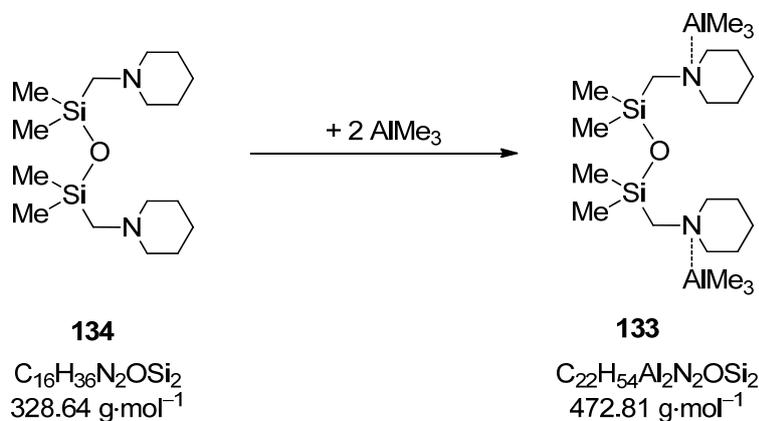
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.7$.

6.5.3.10 Synthese eines Aluminiumsilylamids



Zu 3 Äq. des auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Silazans wurde 1 Äq Me_3Al (2.0 M in Heptan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur 24 h gelagert, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (S)-131 erfolgt in *Kapitel 4.6*.

6.5.3.11 Synthese eines Trimethylaluminium-Adduktes



Zu 320 mg (1.0 mmol) des auf -60°C gekühlten Siloxans **134** wurden 1.0 ml (2.0 mmol) Me_3Al (2.0 M in Heptan) gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C erwärmt, wobei sich 344 mg (0.73 mmol, 75%) farblose Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **133** erfolgt in Kapitel 4.6.2.

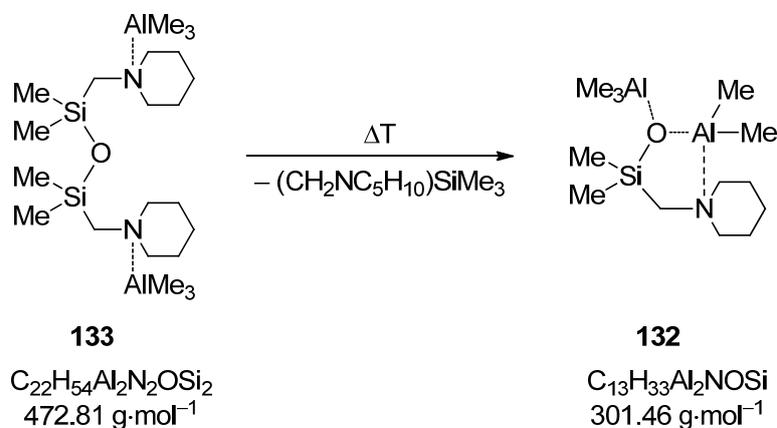
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.32$ [s, 18H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], 0.07 [s, 12H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.85-1.40 [m, 8H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.54 [br, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.38 [s, 4H; SiCH_2N], 2.35-2.46 [m, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.95 [br, 4H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.0$ [6C, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], 3.4 [4C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 21.8 [4C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 23.4 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 48.9 [2C, SiCH_2N], 55.8 [4C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.79$.

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78.2 MHz, Toluol, D_2O): $\delta = 176$ ($\nu_{1/2} = 4500 \text{ Hz}$).

6.5.3.12 Synthese eines Aluminiumsilanolats



Durch Erwärmen von Verbindung **133** unter Vakuum bis zur Schmelze und langsamen Erkalten bilden sich rote Kristalle. **132** konnte ebenfalls durch Umsetzung von 1 Äq. Silazan mit 1 Äq. Me_3Al und Aufhebung der inerten Atmosphäre in Form von farblosen Kristallen synthetisiert werden. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **132** erfolgt in *Kapitel 4.6*.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.39$ [s, 6H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$], 0.24 [s, 6H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.88-1.22 [m, 6H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 1.43 [s, 9H; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], 1.75 [s, 2H; SiCH_2N], 2.24-2.31 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 2.60-2.69 [m, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

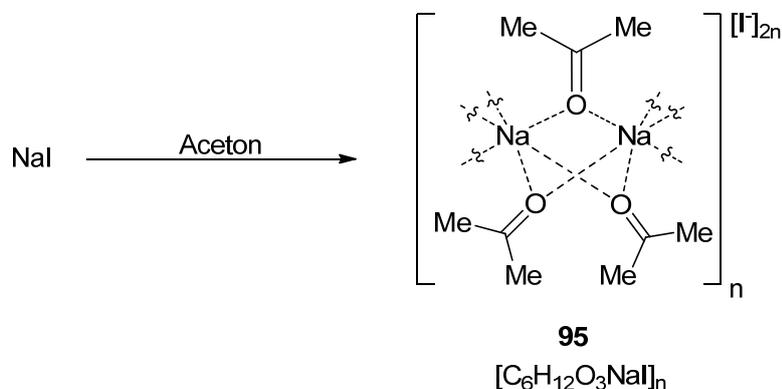
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.1$ [2C, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$], 5.6 [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 19.9 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 23.6 [1C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$], 36.1 [3C, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], 45.4 [1C, SiCH_2N], 54.8 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.0$.

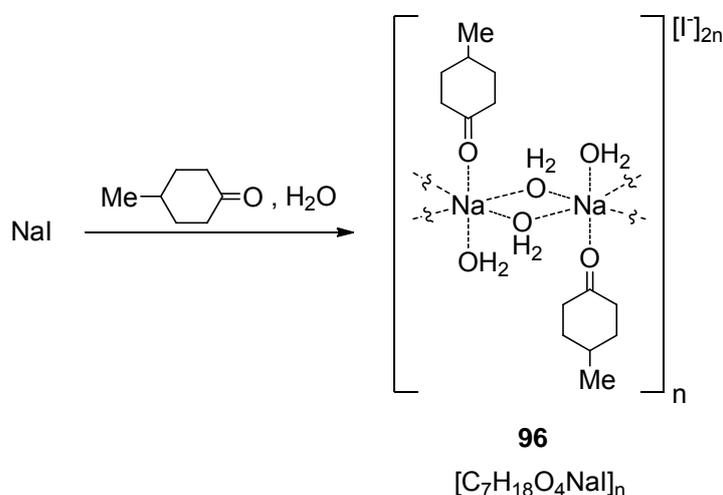
$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (78.2 MHz, Toluol, D_2O): $\delta = 181$ ($\nu_{1/2} = 4 \text{ kHz}$), 72 ($\nu_{1/2} = 3 \text{ kHz}$).

6.5.4 Synthese von Natriumiodid-Carbonyl-Koordinationspolymeren

6.5.4.1 Synthese von $[C_6H_{12}O_3NaI]_n$



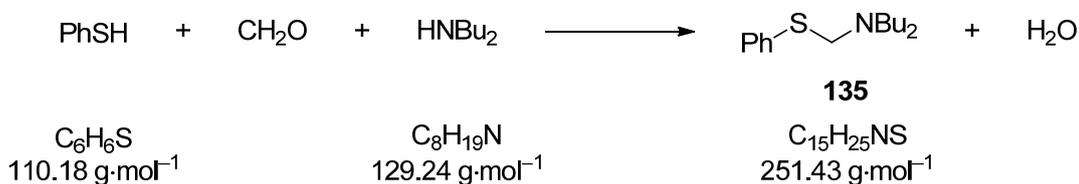
Während der Aufarbeitungsphase der Finkelsteinreaktion (siehe Kapitel 6.5.1.5) entstehen durch Verdünnung einer Lösung von Natriumiodid in Aceton mit Pentan orangefarbene nadelförmige Kristalle des Koordinationspolymers **95**. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Aceton ist Verbindung **95** nur für kurze Zeit stabil weswegen eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Koordinationspolymers nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **95** erfolgt in *Kapitel 4.1*.

6.5.4.2 Synthese von $[C_7H_{18}O_4Na]_n$ 

50 mg NaI wurden in 3 ml 4-Methylcyclohexanon gelöst und bei -30 °C offen gelagert, wobei sich farblose nadelförmige Kristalle bildeten. Da Verbindung **96** nur bei -30 °C stabil ist konnte eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Koordinationspolymers nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **96** erfolgt in *Kapitel 4.1*.

6.5.5 Synthese von Verbindungen in Kooperationsprojekten

6.5.5.1 Synthese von (dibutylaminomethyl)phenylsulfan



Es wurden 8.5 ml (6.5 g, 50 mmol) Dibutylamin tropfenweise zu 5.5 g (50 mmol) auf 0 °C gekühltes Thiophenol gegeben, wobei ein farbloser Feststoff entstand. Darauf wurden 4.1 g (50 mmol) Formaldehydlösung (36%) dazugegeben und die Lösung bei 80 °C 3.5 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit 70 ml Diethylether extrahiert. Anschließend

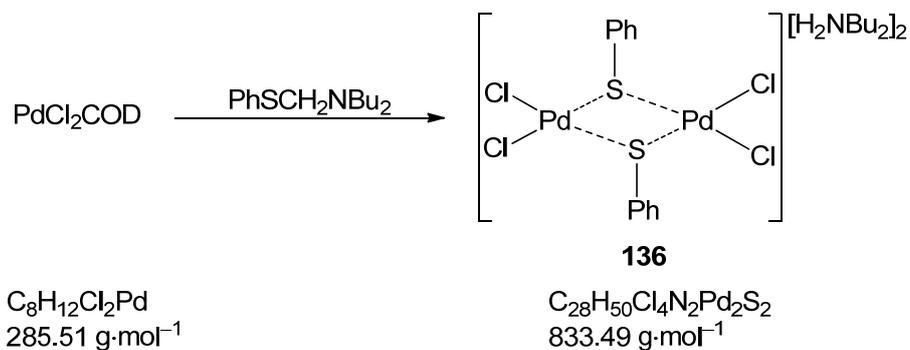
wurden die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-1} mbar) gereinigt. Es konnten 11.1 g (44 mmol, 88%) eines farblosen Öls isoliert werden.^[224]

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.86$ [t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; NCCCCCH_3], 1.21-1.40 [m, 8H; $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{C}$], 2.54-2.57 [m, 4H; NCH_2CCC], 4.60 [s, 2H; SCH_2N], 7.18-7.22 [m, 1H; *H-p*], 7.25-7.29 [m, 2H; *H-m*], 7.47-7.50 [m, 2H; *H-o*].

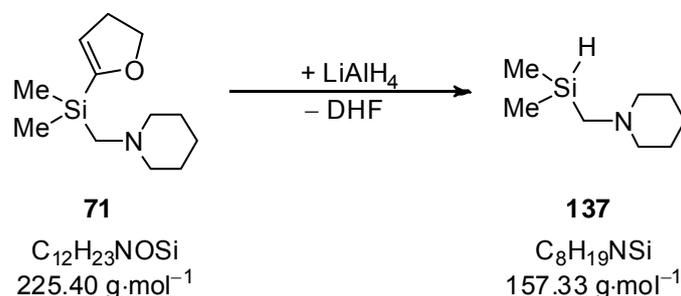
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.9$ [2C, NCCCCCH_3], 20.4 [2C, NCCCH_2C], 29.6 [2C, NCCH_2CC], 52.5 [2C, NCH_2CCC], 65.0 [1C, SCH_2N], 126.4 [1C, *C-p*], 128.8 [2C, *C-m*], 132.5 [2C, *C-o*], 137.9 [1C, *C-i*].

CHN	berechnet:	C 71.65	H 10.02	N 5.57
	gemessen:	C 71.6	H 9.9	N 5.5

6.5.5.2 Synthese von Dibutylammonium-dichlorido(thiophenolato)palladat(II)



Es wurden 20 mg (0.07 mmol) Dichloropalladium-1,5-cyclooctadien in 5 ml Acetonitril gelöst und 0.7 ml (0.07 mmol) einer 0.1 M Lösung aus (Dibutylaminomethyl)phenylsulfan in Dichlormethan hinzugegeben. Durch Verdampfung des Lösemittels entstanden rote Kristalle. Die Beschreibung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **136** erfolgt in Kapitel 4.7.

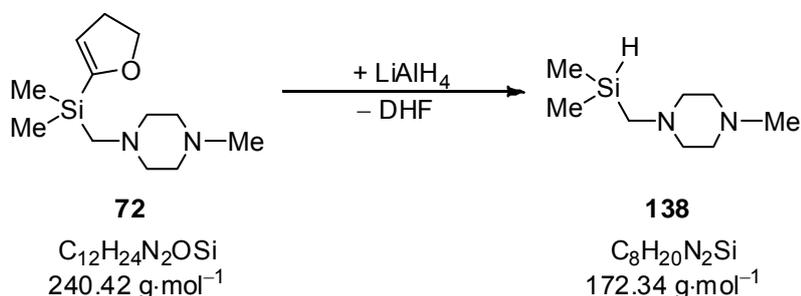
6.5.5.3 Darstellung von $(C_5H_{10}NCH_2)(H)Si(CH_3)_2$ 

Zu einer Suspension von 0.76 g (20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Diethylether wurden tropfenweise 9.0 g (40 mmol) **71** gegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wurde von der organischen Phase getrennt und dreimal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde durch Destillation bei Normaldruck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation (125 °C) gereinigt. Restlösemittel wurde durch Gefriertrocknung entfernt. Es konnten 3.6 g (23 mmol, 58%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.09$ [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 3.8 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.26-1.32 [m, 2H; NCCCH_2], 1.49-1.54 [m, 4H; NCCCH_2C], 1.88 [d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$; SiCH_2N], 2.32 [br, 4H; NCH_2CC], 4.16-4.22 [m, 1H; SiH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.4$ [2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 24.8 [1C, NCCCH_2], 27.2 [2C, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}$], 49.9 [1C, SiCH_2N], 59.0 [2C, NCH_2CC].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.2$.

6.5.5.4 Darstellung von $(\text{CH}_3\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2)(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 

Zu einer Suspension von 0.17 g (4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diethylether wurden tropfenweise 2.0 g (8 mmol) **72** gegeben und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wurde von der organischen Phase getrennt und zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde durch Destillation bei Normaldruck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Kugelrohrdestillation (130 °C) gereinigt. Restlösemittel wurde durch Gefriertrocknung entfernt. Es konnten 0.5 g (3 mmol, 38%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.07$ [d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.88 [d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.9 \text{ Hz}$; SiCH_2N], 2.33 [br, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 2.46 [br, 2H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$], 4.19 [sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$; SiH].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.3$.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Thayer in *Advances in Organometallic Chemistry* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London, **1975**.
- [2] Victor Grignard, *The use of organomagnesium compounds in preparative organic chemistry*, **1912**.
- [3] W. Schlenk, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 262–274.
- [4] K. Ziegler, H. Colonius, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1930**, *479*, 135–149.
- [5] W. Schlenk, W. Schlenk Jr., *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 920–924.
- [6] A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958–2961.
- [7] A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Science* **2009**, *326*, 706–708.
- [8] D. R. Armstrong, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6725–6730.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin; New York, **1995**.
- [10] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. E. Smith, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 91.
- [11] B. Beagley, A. R. Medwid, *J. Mol. Struct.* **1977**, *38*, 229–238.
- [12] a) O. Kwon, F. Sevin, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 913–922; b) R. Ponec, J. Roithová, X. Gironés, L. Lain, A. Torre, R. Bochicchio, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1019–1025; c) L. M. Pratt, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 290–294; d) E. D. Jemmis, G. Gopakumar in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Eds.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley-VCH, Chichester, U.K, **2004**; e) F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. F. Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923–2931.
- [13] a) N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato et al., *Phys. Rev. B* **2011**, *83*; b) J. B. Yang, X. D. Zhou, Q. Cai, W. J. James, W. B. Yelon, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 41914; c) T. Yoshida, K. Sakakibara, M. Asami, K.-H. Chen, J.-H. Lii, Allinger Norman L., *J. Comput. Chem.* **2002**, *24*, 319–327.
- [14] O. Mó, M. Yáñez, M. Eckert-Maksić, Z. B. Maksić, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4359–4365.
- [15] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akad. Verl., Berlin [u.a.], **2007**.
- [16] a) L. R. Subramanian in *Methoden der Organischen Chemie* (Ed.: Houben-Weyl), Thieme, Stuttgart, **1993**; b) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 998–1003.
- [17] B. C. Abele, C. Strohmam in *Organosilicon Chemistry III. From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1997**.

- [18] a) K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10489–10497; b) R. K. Dress, T. Rölle, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 673–677.
- [19] T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1984**, *112*, 159–167.
- [20] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229–237.
- [21] a) A. Streitwieser Jr., J. E. Williams Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 191–192; b) F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2209–2218; c) C. Lambert, P. von Ragué Schleyer in *Methoden der Organischen Chemie* (Ed.: Houben-Weyl), Thieme, Stuttgart, **1993**.
- [22] W. H. Puterbaugh, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2467–2470.
- [23] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276.
- [24] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265–268.
- [25] T. L. Brown, M. T. Rogers, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 465–465.
- [26] H. Dietrich, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 681–689.
- [27] K. Huml, *Czech. J. Phys. B* **1965**, *15*, 699–701.
- [28] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621.
- [29] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508.
- [30] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048–6055.
- [31] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [32] F. Antolini, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Merle, *Chem. Commun.* **2000**, 1301–1302.
- [33] G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, N. E. S. Nudelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1205–1207.
- [34] D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, G. R. Lamming, R. E. Mulvey, A. J. Scott, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1241–1243.
- [35] N. D. R. Barnett, W. Clegg, L. Horsburgh, D. M. Lindsay, Q.-Y. Liu, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, P. G. Williard, *Chem. Commun.* **1996**, 2321.
- [36] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 285; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 617.
- [37] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 378–379.
- [38] J. Jubb, P. Berno, S. Hao, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3563–3566.
- [39] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [40] N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8187–8188.
- [41] K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 345–351.
- [42] M. F. Lappert, *Metal amide chemistry*, Wiley, Chichester, U.K, **2009**.
- [43] FMC, Lithium Division, product development booklet, *Organometallics in Organic synthesis*.
- [44] N. D. R. Barnett, W. Clegg, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 297–300.

- [45] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Organometallics* **1995**, *14*, 3264–3267.
- [46] K. B. Starowieyski, J. Lewiński, R. Wozniak, J. Lipkowski, A. Chrost, *Organometallics* **2003**, *22*, 2458–2463.
- [47] R. J. Wehmschulte, B. Twamley, M. A. Khan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6004–6008.
- [48] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 39–44.
- [49] B. Goldfuss, P. von Ragué Schleyer, S. Handschuh, F. Hampel, W. Bauer, *Organometallics* **1997**, *16*, 5999–6003.
- [50] Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Organometallics* **2005**, *24*, 836–841.
- [51] B. Conway, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. Weatherstone, *Dalton Trans.* **2005**, 1532.
- [52] L. M. Englehardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337–1345.
- [53] C. Pi, L. Wan, Y. Gu, H. Wu, C. Wang, W. Zheng, L. Weng, Z. Chen, X. Yang, L. Wu, *Organometallics* **2009**, *28*, 5281–5284.
- [54] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6439–6444.
- [55] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273–284.
- [56] D. R. Armstrong, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 409–413.
- [57] H. Sachdev, C. Wagner, C. Preis, V. Huch, M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4709–4713.
- [58] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389–404.
- [59] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 315–333.
- [60] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 271–283.
- [61] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959–2964.
- [62] M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4862–4870.
- [63] C. Koch, A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, R. Biedermann, H. Krautscheid, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 375–382.
- [64] B. Goldfuss, P. von Ragué Schleyer, S. Handschuh, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 285–292.
- [65] a) W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5602–5608; b) Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 775–781.
- [66] H. Sachdev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2681–2685.
- [67] W. S. Rees Jr., H. A. Luten, O. Just, *Chem. Commun.* **2000**, 735–736.

- [68] J. Sebestl, T. T. Nadasdi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1289–1294.
- [69] L. M. Englehardt, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, R. E. Sue, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *14*, 930–932.
- [70] X. He, J. J. Morris, B. C. Noll, S. N. Brown, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13599–13610.
- [71] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, J. H. Schulte, *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *C57*, 1288–1289.
- [72] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4800–4803.
- [73] L. Lameyer, O. A. Salah, S. Deuerlein, T. Stey, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1801–1806.
- [74] a) D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 2940–2955; b) E. Frankland, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, *71*, 171–213.
- [75] C. R. Noller, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 594–599.
- [76] Z. Rappoport, I. Marek, *The chemistry of organozinc compounds*, John Wiley, Chichester, **2006**.
- [77] J. Lewiński, M. Dranka, W. Bury, W. Śliwiński, I. Justyniak, J. Lipkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3096–3098.
- [78] a) S. C. Cole, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2003**, 3663; b) S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, m809.
- [79] M. Westerhausen, M. W. Oßberger, J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2836–2841.
- [80] R. D. Ernst, J. W. Freeman, P. N. Swepston, D. R. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 17–25.
- [81] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 217–218.
- [82] Y. Tang, A. M. Felix, B. J. Boro, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1093–1100.
- [83] H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 747–758.
- [84] a) P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5013–5015; b) W. S. Rees Jr., D. M. Green, W. Hesse, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1697–1699.
- [85] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 137–146.
- [86] A. Malassa, C. Koch, B. Stein-Schaller, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1405–1414.
- [87] J. M. Bakker, G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, D. R. Turner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 251–255.
- [88] J. Chen, K.-N. Cao, J. Guo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m3112.

- [89] a) L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. C. Patalinghug, B. W. Skelton, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2859; b) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851–857; c) A. J. Elias, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Organometallics* **1992**, *11*, 462–464; d) G. Glatz, S. Demeshko, G. Motz, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1385–1392; e) C. Koch, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2732; f) A. Dumitrescu, B. Martin-Vaca, H. Gornitzka, J.-B. Cazaux, D. Bourissou, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1948–1951.
- [90] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2363–2366.
- [91] D. Chakraborty, E. Y.-X. Chen, *Organometallics* **2003**, *22*, 769–774.
- [92] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1425–1432.
- [93] E. Jaime, A. N. Kneifel, M. Westerhausen, J. Weston, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1027–1037.
- [94] A. J. Blake, N. L. Gillibrand, G. J. Moxey, D. L. Kays, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10837–10844.
- [95] Y. Sarazin, J. A. Wright, D. A. J. Harding, E. Martin, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1494–1501.
- [96] O. Just, D. A. Gaul, W. S. Rees Jr., *Polyhedron* **2001**, *20*, 815–821.
- [97] M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 239–244.
- [98] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323–350; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–636; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–566.
- [99] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 424.
- [100] a) R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3121–3126; b) S. K. Byram, J. K. Fawcett, S. C. Nyburg, R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 16–17; c) J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 911–912.
- [101] J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2646–2648.
- [102] a) J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2649–2652; b) J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1035–1037; c) M. Barber, D. Liptak, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 1307–1311; d) W. H. Ilsley, M. D. Glick, J. P. Oliver, J. W. Moore, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3572–3577.
- [103] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. Maqsudur Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1986**, *5*, 1812–1814.
- [104] a) M. Woski, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 269–273; b) A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, *24*, 5702–5709.

- [105] A. F. M. Maqsudur Rahman, K. F. Siddiqui, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 881–883.
- [106] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 19–25.
- [107] M. G. Gardiner, G. A. Koutsantonis, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5696–5702.
- [108] N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, *17*, 3599–3608.
- [109] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4422–4424.
- [110] K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, L. A. Hoferkamp, C. George, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, W. R. Schmidt, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 82–87.
- [111] a) W. G. Feighery, R. U. Kirss, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 47–51; b) D. W. Goebel Jr., J. L. Hencher, J. P. Oliver, *Organometallics* **1983**, *2*, 746–750.
- [112] J.-P. Bezombes, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Trans.* **2003**, 1821–1829.
- [113] J. Pinkas, T. Wang, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4202–4210.
- [114] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1135–1141.
- [115] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics* **1994**, *13*, 2792–2799.
- [116] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- [117] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 987–990.
- [118] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2649–2651.
- [119] a) D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, *11*, 529–534; b) J. J. Byers, W. T. Pennington, Robinson Gregory H. **1990**, *9*, 2205–2210; c) M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 273–294; d) W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2284–2292; e) I. Nagl, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwanger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 311–319; f) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6906–6911.
- [120] G. M. McLaughlin, G. A. Sim, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2197.
- [121] C. Rennekamp, P. Müller, J. Prust, H. Wessel, H. W. Roesky, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1861–1868.
- [122] C. Rennekamp, A. Gouzyr, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Brönnecke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 404–406.
- [123] M. Fan, E. N. Duesler, H. Nöth, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2983–2989.
- [124] H. Niederprüm, W. Simmler, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 965–975.
- [125] W. Simmler, H. Niederprüm, M. Dahm, H.-W. Patzelt, DE 1239468 (B), **1965**.

- [126] M. G. Voronkov, L. N. Alekseeva, B. Brizga, A. Zile, V. P. Kozyukov, L. Kruzmetra, E. Lukevics, I. N. Lyashenko, V. F. Mironov, N. S. Fedotov, *Pharm. Chem. J.* **1967**, *1*, 256–258.
- [127] D. Y. Zhinkin, V. B. Losev, *Russ. J. Gen. Chem.* **1968**, *28*, 864–865.
- [128] J. Grobe, G. Heyer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 133–145.
- [129] J. Grobe, G. F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *433*, 157–166.
- [130] T. Würminghausen, F. Saykowski, H. Sattlegger, EP 0074001 (A1), **1982**.
- [131] S. A. Pogozhikh, Y. E. Ovchinnikov, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetskii, A. G. Shipov, A. I. Albanov, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, Y. I. Baukov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1501–1507.
- [132] A. G. Shipov, E. P. Kramarova, T. P. Murasheva, O. B. Artamkina, V. V. Negrebetskii, Y. I. Baukov, S. A. Pogozhikh, Y. E. Ovchinnikov, M. G. Voronkov, A. R. Bassindale et al., *Russ. Chem. Bull.* **2006**, *55*, 579–582.
- [133] A. G. Shipov, E. P. Kramarova, Y. I. Baukov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1994**, *64*, 1099–1100.
- [134] a) L. K. Maslii, I. L. Dobroserdova, *Russ. J. Gen. Chem.* **1968**, *38*, 2498–2500; b) V. D. Sheludyakov, A. B. Lebedeva, A. K. Shukyurov, A. D. Kirilin, *Russ. J. Gen. Chem.* **1986**, *56*, 1155–1157; c) A. D. Kirilin, L. O. Belova, L. A. Zhvakina, E. A. Chernyshev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1539–1542.
- [135] Y. Wu, S. Wang, X. Zhu, G. Yang, Y. Wei, L. Zhang, H.-b. Song, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5503–5511.
- [136] S. Wang, Y. Wu, CN 101254474 (A), **2008**.
- [137] V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, E. S. Rodionov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1974**, *44*, 1468–1472.
- [138] K. A. Andrianov, L. M. Volkova, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR - Division of Chemical Science* **1959**, 255–259.
- [139] N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1357–1368.
- [140] H.-W. Lerner, M. Bolte, K. Schurz, N. Wiberg, G. Baum, D. Fenske, J. W. Bats, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4998–5005.
- [141] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 145–163.
- [142] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947–953.
- [143] M. D. Fryzuk, V. Hoffman, J. E. Kickham, S. J. Rettig, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3480–3484.
- [144] R. D. Holmes-Smith, R. D. Osei, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 861.
- [145] M. T. Whited, E. Rivard, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2006**, 1613.
- [146] Y. I. Baukov, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, G. I. Oleneva, O. B. Artamkina, A. I. Albanov, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, *Russ. J. Gen. Chem.* **1989**, *59*, 110–125.
- [147] B. C. Abele, *Diplomarbeit*, Universität Saarbrücken, Saarbrücken, **1995**.

- [148] D. Labrecque, K. T. Nwe, T. H. Chan, *Organometallics* **1994**, *13*, 332–335.
- [149] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1535.
- [150] Der Ethertrennungsgang ist eine gängige Methode zur Aufarbeitung von aminhaltigen Verbindungen. Hierbei wird zunächst durch mehrmaliges extrahieren mit einer HCl-Lösung das entstandene Ammoniumsalz in die wässrige Phase überführt. Anschließend wird die wässrige Lösung wieder auf einen pH von ca. 11 gebracht und mehrmals mit Ether extrahiert um das Amin erneut in die organische Phase zu überführen. Durch diesen Vorgang können Nebenprodukte ohne Aminfunktion abgetrennt werden.
- [151] persönliche Mitteilung J. O. Bauer.
- [152] a) R. Tacke, K. Rafeiner, C. Strohmam, E. Mutschler, G. Lambrecht, R. Tacke, *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 129–132; b) R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmam, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *3*, 339–353.
- [153] E. Keller, *SCHAKAL 92*, Universität Freiburg, Freiburg, **1992**.
- [154] a) P. Piret, Y. Gobillon and M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, 205–208; b) R. A. Howie, J. L. Wardell, *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, m184–m186.
- [155] a) S. G. Davies, N. M. Garrido, D. Kruchinin, O. Ichihara, L. J. Kotchie, P. D. Price, A. J. P. Mortimer, A. J. Russell, A. D. Smith, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1793–1811; b) N. S. Simpkins, M. D. Weller, *Asymmetric Deprotonations Using Chiral Lithium Amide Bases. Stereochemical Aspects of Organolithium Compounds*, Verlag Helvetica Chimica Acta, **2010**; c) T. Cailleau, J. W. B. Cooke, S. G. Davies, K. B. Ling, A. Naylor, R. L. Nicholson, P. D. Price, P. M. Roberts, A. J. Russell, A. D. Smith et al., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3922; d) Z. Rappoport, I. Marek, *The chemistry of organolithium compounds. R-Li*, Wiley, Chichester, (**2006**); e) A.-M. Sapse, P. von Ragué Schleyer, *Lithium chemistry. A theoretical and experimental overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [156] a) S. Popenova, R. C. Mawhinney, G. Schreckenbach, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3856–3864; b) D. B. Collum, A. J. McNeil, A. Ramirez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3060–3077; c) M. P. Bernstein, F. E. Romesberg, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, Q. Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5100–5110.
- [157] Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1739–1748.
- [158] D. R. Armstrong, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, W. J. Kerr, F. S. Mair, J. H. Moir, P. H. Moran, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4063–4068.
- [159] J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1401–1405.
- [160] F. Antolini, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg, *Dalton Trans.* **2004**, 3288.
- [161] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, VCH, Weinheim (Federal Republic of Germany) ;, New York, NY, **1988**.

- [162] F. Haftbaradaran, A. M. Kuchison, M. J. Katz, G. Schatte, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 812–822.
- [163] J. Beckmann, A. Duthie, G. Reeske, M. Schürmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 4630–4635.
- [164] M. J. McGearry, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2699–2709.
- [165] C. Strohmman, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [166] V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5640–5649.
- [167] C. Strohmman, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4669–4671.
- [168] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [169] K. H. Yong, N. J. Taylor, J. M. Chong, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3553–3556.
- [170] C. Strohmman, B. C. Abele, D. Schildbach, K. Strohfeltdt, *Chem. Commun.* **2000**, 865–866.
- [171] K. W. Henderson, R. E. Mulvey, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 237–250.
- [172] O. Gobley, S. Gentil, J. D. Schloss, R. D. Rogers, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, L. A. Paquette, *Organometallics* **1999**, *18*, 2531–2535.
- [173] H. Hao, H. W. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schormann, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 143–147.
- [174] P. J. Bailey, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, L. J. Yellowlees, *Dalton Trans.* **2006**, 1602.
- [175] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7120–7121.
- [176] M. J. Bassindale, J. J. Crawford, K. W. Henderson, W. J. Kerr, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4175–4179.
- [177] a) C. Strohmman, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149–158; b) K. W. Henderson, R. E. Mulvey, A. E. Dorigo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 139–146; c) K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 176–187; d) W. Clegg, L. Horsburgh, R. E. Mulvey, M. J. Ross, R. B. Rowlings, V. Wilson, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1923–1930.
- [178] V. R. Magnuson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1427–1433.
- [179] Z.-Y. Chai, C. Zhang, Z.-X. Wang, *Organometallics* **2008**, *27*, 1626–1633.
- [180] B. Lian, C. M. Thomas, O. L. Casagrande, C. W. Lehmann, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 328–340.
- [181] a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584; b) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794; c) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238; d) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2662–2672; e) M. H.

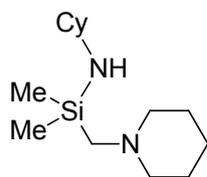
- Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–8010; f) M. H. Chisholm, K. Phomphrai, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 121–125.
- [182] M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4071–4073.
- [183] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738–8749.
- [184] K. R. K. Prasad, N. N. Joshi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3770–3771.
- [185] H. Mimoun, J. Y. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6158–6166.
- [186] a) J. Engering, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 109–115; b) Y. Tang, W. S. Kassel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 359–364.
- [187] M. L. Hlavinka, J. F. Greco, J. R. Hagadorn, *Chem. Commun.* **2005**, 5304.
- [188] L. J. Farrugia, R. J. Cross, H. R. L. Barley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, o992.
- [189] a) W. A. Herrmann, F. Dyckhoff, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2651–2656; b) H.-W. Lerner, N. Wiberg, J. W. Bats, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3898–3907.
- [190] H. Citeau, O. Conrad, D. M. Giolando, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *E57*, m5-m6.
- [191] A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, P. N. Horton, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Organometallics* **2006**, *25*, 3837–3847.
- [192] a) R. M. Fabicon, H. G. Richey, *Organometallics* **2001**, *20*, 4018–4023; b) A. Trösch, H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2031–2034.
- [193] a) P. K. Eckert, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, Würzburg, **2008**; b) V. H. Gessner, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2009**.
- [194] M. L. Hlavinka, J. R. Hagadorn, *Organometallics* **2005**, *24*, 5335–5341.
- [195] a) J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825–3828; b) S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, *28*, 4371–4376; c) L.-C. Liang, W.-Y. Lee, C.-H. Hung, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5471–5473; d) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 274–288.
- [196] H. Schumann, J. Gottfriedsen, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1881–1884.
- [197] J. D. Farwell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Luinstra, A. V. Protchenko, X.-H. Wei, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1861–1869.
- [198] a) T. Chivers, M. Krahn, M. Parvez, A. F. Armstrong, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1768–1778; b) E. Bukhaltsev, I. Goldberg, A. Vigalok, *Organometallics* **2004**, *23*, 4540–4543; c) J. Lewiński, M. Dutkiewicz, M. Lesiuk, W. Śliwiński, K. Zelga, I. Justyniak, J. Lipkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8266–8269; d) N. Kotzen, I. Goldberg, A. Vigalok, *Organometallics* **2009**, *28*, 929–932; e) P. I. Richards, R. Boomishankar, A. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2773–2779.

- [199] L. Pohl, M. Hostalek, H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Brauers, G. K. Regel, R. Hövel, P. Balk, F. Scholz, *J. Cryst. Growth* **1991**, *107*, 309–313.
- [200] a) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3403–3408; b) A. Rodriguez-Delgado, E. Y.-X. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 3911–3919; c) J. Liu, N. Iwasa, K. Nomura, *Dalton Trans.* **2008**, 3978–3988; d) A. Gao, Y. Mu, J. Zhang, W. Yao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3613–3621.
- [201] a) A. Eisenhardt, B. Heuer, W. Kaminsky, K. Köhler, H. Schumann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1299–1304; b) M. H. Chisholm, N. J. Patmore, Z. Zhou, *Chem. Commun.* **2005**, 127; c) H. Schumann, S. Dechert, S. Schutte, J.-Y. Hyeon, M. Hummert, B. C. Wassermann, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Köhler, J. Eichhorn, *Organometallics* **2003**, *22*, 1391–1401; d) J. Lewiński, P. Horeglad, K. Wójcik, I. Justyniak, *Organometallics* **2005**, *24*, 4588–4593.
- [202] B.-T. Ko, C.-C. Wu, C.-C. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1864–1869.
- [203] a) D. Gelman, G. Höhne, H. Schumann, J. Blum, *Synthesis* **2001**, *4*, 591–594; b) N. Jaber, D. Gelman, H. Schumann, S. Dechert, J. Blum, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *10*, 1628–1632; c) H. Schumann, J. Kaufmann, S. Dechert, H.-G. Schmalz, J. Velder, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5405–5408; d) H. Schumann, J. Kaufmann, S. Dechert, H.-G. Schmalz, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3507–3511.
- [204] R. Kumar, M. L. Sierra, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, *13*, 4285–4293.
- [205] J. M. Pietryga, J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. Voigt, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7713–7714.
- [206] A. Willner, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2008**, 6832.
- [207] H. Schumann, S. Dechert, F. Girgsdies, B. Heymer, M. Hummert, J.-Y. Hyeon, J. Kaufmann, S. Schutte, S. Wernik, B. C. Wassermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 251–263.
- [208] D. A. Dickie, H. Jalali, R. G. Samant, M. C. Jennings, J. A. Clyburne, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1346–1352.
- [209] a) Y. Zhang, P. H. M. Budzelaar, J. M. M. Smits, R. de Gelder, P. R. Hageman, a. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 656–665; b) N. W. Mitzel, C. Lustig, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1532–1539; c) R. M. Porter, A. A. Danopoulos, G. Reid, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6516–6522.
- [210] H. M. Cho, S. H. Jeon, H. K. Lee, J. H. Kim, S. Park, M.-G. Choi, M. E. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 471–477.
- [211] A. W. Apblett, A. R. Barron, *Organometallics* **1990**, *9*, 2137–2141.
- [212] a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276; b) R. Kato, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319–5346; c) L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 476.
- [213] H. N. Peindy, F. Guyon, A. Khatyr, M. Knorr, C. Strohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1823–1828.
- [214] a) G. B. Karet, N. M. Kostić, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1021–1027; b) D. Zhao, Z. Fei, W. Han Ang, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 279–284.
- [215] Y. Miyashita, S. Arai, Y. Yamada, K. Fujisawa, K.-i. Okamoto, *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *C57*, 1393–1394.

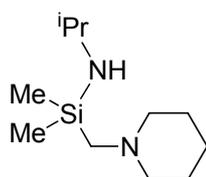
-
- [216] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 93–98.
- [217] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619.
- [218] G. M. Sheldrick, *SHELXS90. Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1990**.
- [219] G. M. Sheldrick, *SHELX97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [220] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, M. A. R. G.E Scuseria, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam et al., *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [221] K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 349–360.
- [222] a) D. Auer, *Dissertation*, Universität Würzburg, Würzburg, **2005**. b) P. F. Hudrlik, Y. M. Abdallah, A. M. Hudrlik, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6743–6746.
- [223] a) J. J. Li, *Name reactions. A collection of detailed reaction mechanisms*, Springer, Berlin; New York, **2003**; b) H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [224] G. F. Grillot, H. R. Felton, B. R. Garrett, H. Greenberg, R. Green, R. Clementi, M. Moskowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3969–3971.
-

8 Anhang

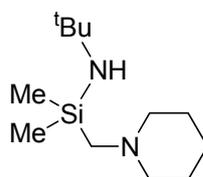
8.1 Übersicht zentraler Verbindungen



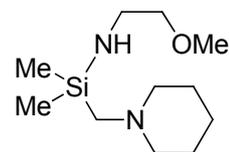
64



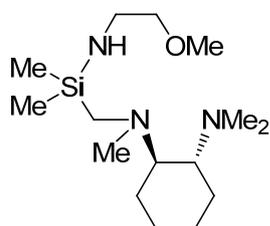
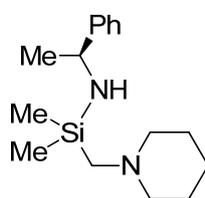
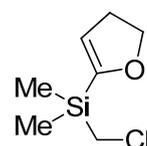
65



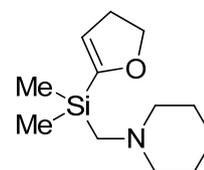
66



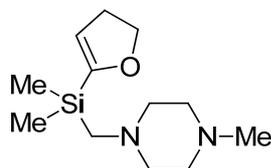
67

*(R,R)*-68*(S)*-69

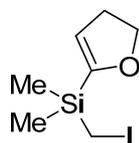
70



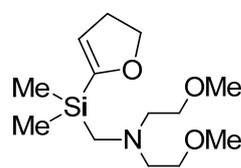
71



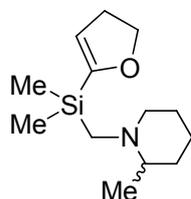
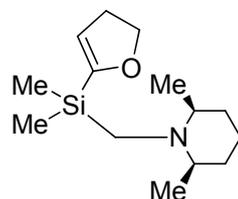
72



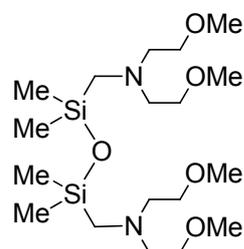
73



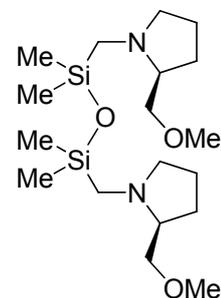
74

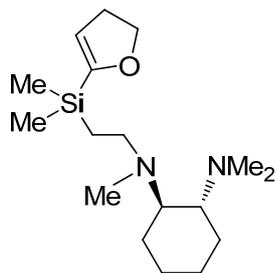
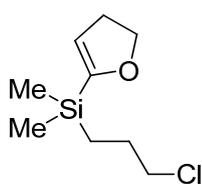
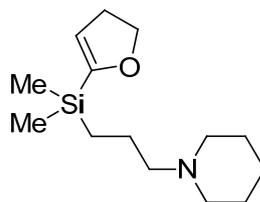
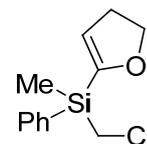
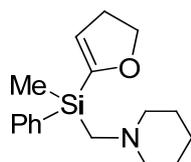
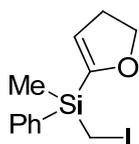
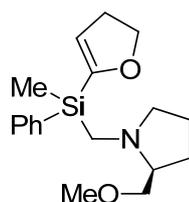
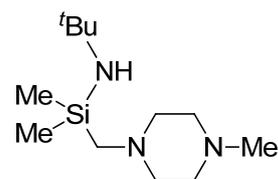
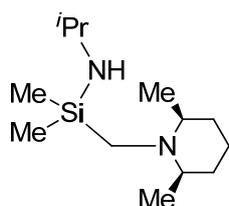
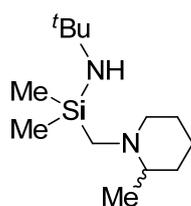
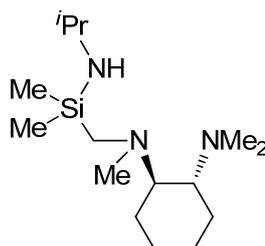
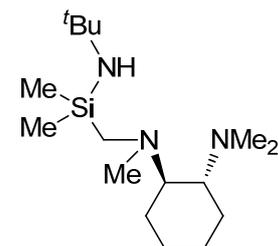
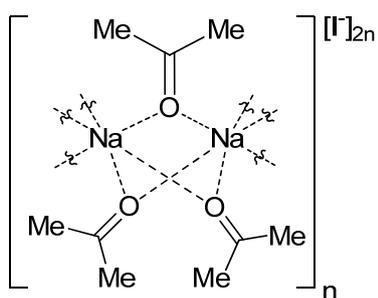
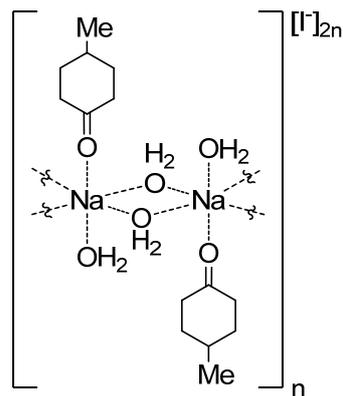
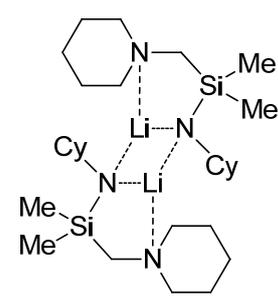
*(S)*-75*rac*-76

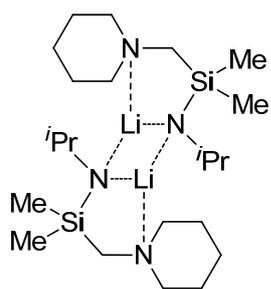
77



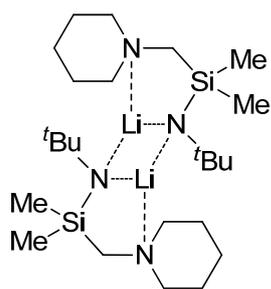
78

*(S,S)*-79

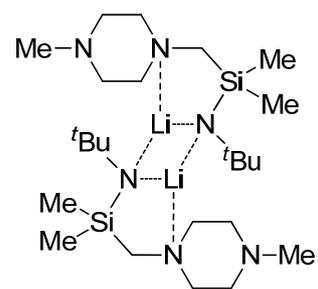
**(R,R)-80****82****83****rac-85****rac-86****rac-87****(R_{Si},S)-88****(S_{Si},S)-88****89****90****rac-91****(R,R)-93****(R,R)-94****95****96****97**



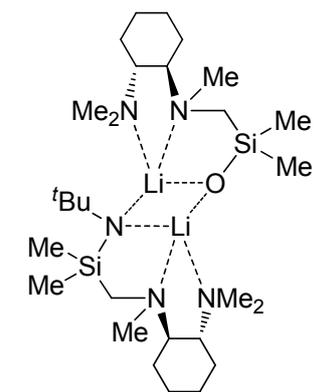
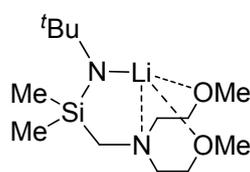
98



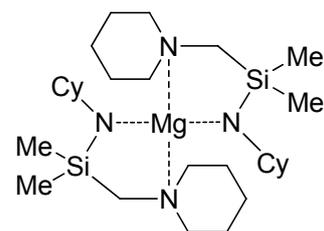
99



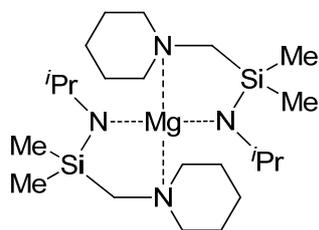
100

 $(R_C, R_C, R_N, R_C, R_C, S_N)$ -101

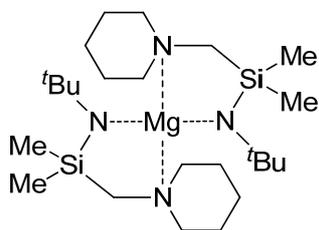
102



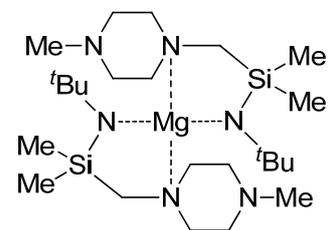
103



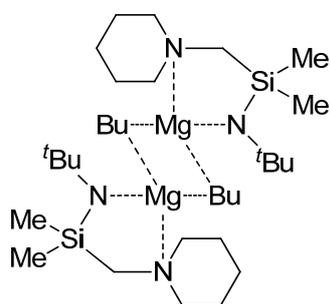
104



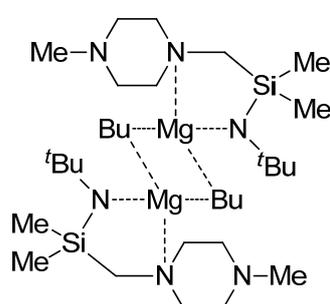
105



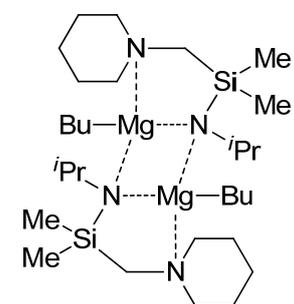
106



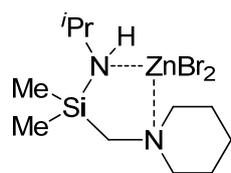
107



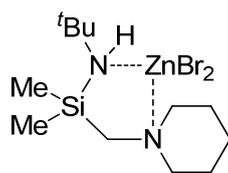
108



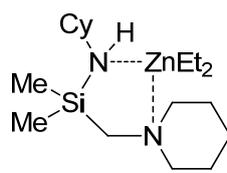
109



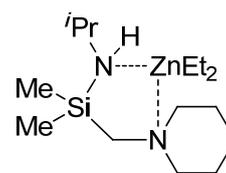
117



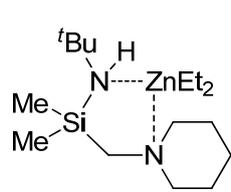
118



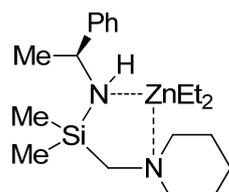
119



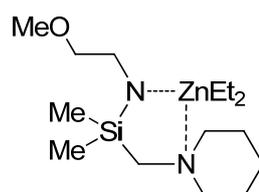
120



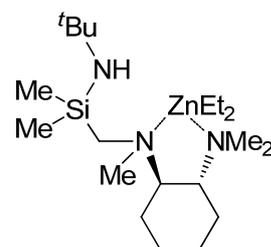
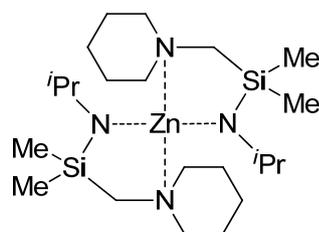
121



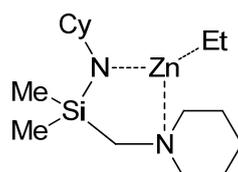
(S)-122



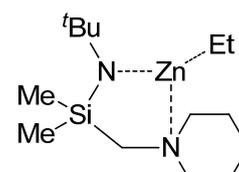
123

(R_C, R_C, R_N)-124

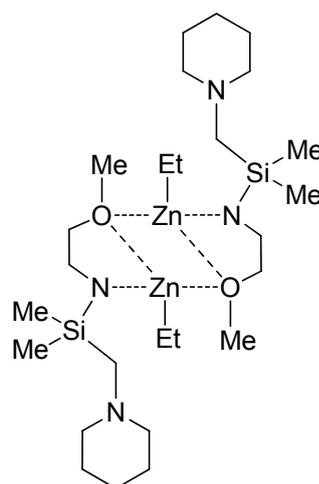
125



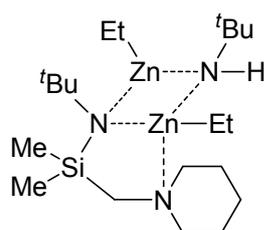
126



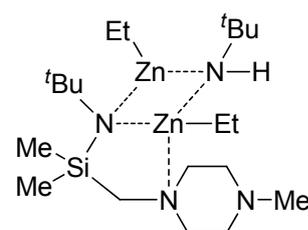
127



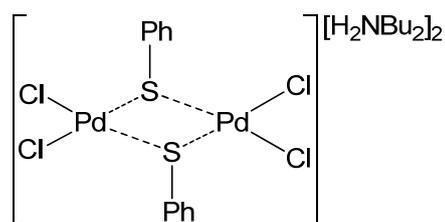
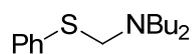
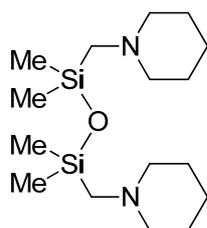
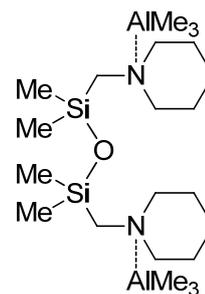
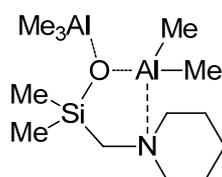
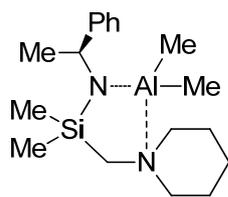
128



129



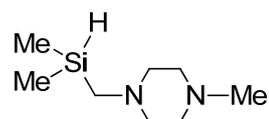
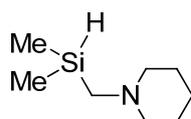
130



134

135

136



137

138

Curriculum Vitae Victoria P. Colquhoun

Zur Person

Name: Victoria Patricia Colquhoun
Geburtstag: 09.09.1982
Geburtsort: Heilbronn

Hochschulbildung

04/11/2011 Verteidigung der Dissertation, Gesamtnote: „sehr gut“
Seit 02/2008 Dissertation im Fach Chemie bei Prof. Dr. Carsten Strohmam am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg bzw. der TU Dortmund
Thema: Einblick in Deprotonierungsreaktionen mit bedeutenden Metallalkylen: Von (Aminomethyl)silazanen zu Metallsilylamiden
10/2002-12/2007 Chemiestudium an der Universität Würzburg mit Abschluss Diplom-Chemikerin (Note: 1.85)
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Sanjay Mathur
Thema: Solvothermalsynthese von Lanthanoidferraten aus Chemischen Vorstufen
10/2004 Vordiplom Chemie (Note: 1.5)

Schulbildung

09/1999-06/2002 Albert-Schweitzer-Gymnasium Neckarsulm
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note: 1.7)
09/1993-07/1999 Mörrike Progymnasium Neuenstadt
09/1989-07/1993 Grundschule Neuenstadt

Auslandsaufenthalte im Rahmen von Forschungspraktika

09/2010 Forschungspraktikum bei Prof. Dr. Michael Knorr am Institut UTINAM der Université de Franche-Comté Besançon (promotionsbegleitend)
Thema: Darstellung von Koordinationspolymeren mit (Aminomethyl)phenylsulfan
02/2006-07/2006 Forschungspraktikum im Rahmen des Sokrates-Programms bei Dr. Paul D. Lickiss am Imperial College London (studiumsleitend)
Thema: Chemistry Using Siloxanes as Solvents

07/2005-09/2005 Forschungspraktikum bei Dr. Paul J. Low an der Durham University (studiumsleitend)
Thema: Preparation and Investigation of the Organometallic Complexes $[Fe_2(CO)_6PPh_2]_2(\mu-C\equiv C-C\equiv C)$ and $[Re_2(CO)_6(\mu-H)(dppm)]_2(\mu-C\equiv C-C\equiv C)$

Industriepraktika

09/2003 Praktikum bei Thor GmbH im Bereich Forschung & Entwicklung von Bioziden (Entwicklung eines Verfahrens zur Extraktion von n-Octylamin aus Waschwässern)

Konferenzen

02/2011 4. Tag der Chemie, Dortmund, Posterpräsentation
09/2010 Wöhlertagung, 15. Vortragstagung für Anorganische Chemie, Freiburg, Posterpräsentation
04/2010 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, Posterpräsentation
03/2010 12. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Göttingen, Posterpräsentation
02/2010 6. Koordinationschemie-Treffen, Mainz, Posterpräsentation
02/2010 3. Tag der Chemie, Dortmund, Vortrag
09/2009 5th European Silicon Days, Wien, Posterpräsentation (Auszeichnung mit einem Posterpreis)
09/2009 GDCh Wissenschaftsforum, Frankfurt, Posterpräsentation
03/2009 11. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums, Essen, Posterpräsentation
02/2009 SFB 424 Abschlusstagung, Münster, Posterpräsentation
02/2009 2. Tag der Chemie, Dortmund, Posterpräsentation
12/2008 Chem-SyStM 2008, Würzburg, Posterpräsentation
12/2007 Chem-SyStM 2007, Würzburg, Posterpräsentation

Publikationen

V. P. Colquhoun, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2011**, doi:10.1039/C1DT11550B.
V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmann, *Organometallics* **2011**, 30, 5408.
A. Hameau, F. Guyon, M. Knorr, V. P. Colquhoun, C. Strohmann, *Acta Cryst. E* **2011**, 67, m389.
E. Hemmer, Y. Kohl, V. Colquhoun, H. Thielecke, K. Soga, S. Mathur, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 4358.
V. P. Colquhoun, C. Strohmann, *Acta Cryst. E* **2009**, 65, m680.
V. P. Colquhoun, A. E. Goeta, P. J. Low, *J. Cluster Sci.* **2007**, 18, 564.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation

***Einblick in Deprotonierungsreaktionen mit bedeutenden Metallalkylen:
Von (Aminomethyl)silazanen zu Metallsilylamiden***

Selbstständig durchgeführt, angefertigt und verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden hierbei von mir nicht verwendet.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Dortmund, den 26. September 2011



Victoria P. Colquhoun