

UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT DIVALENTER, CARBAZOLYL-BASIERTER SILIZIUMVERBINDUNGEN

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Pauline Hädinger

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. Referent: | Dr. Alexander Hinz |
| 2. Referent: | Prof. Dr. Thorsten Stumpf |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 22.04.2024 |

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2021 bis März 2024 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Dr. Alexander Hinz angefertigt.

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht zu haben. Darüber hinaus versichere ich, dass die in der Arbeit verwendeten Ergebnisse in dieser Form noch nicht Teil eines anderen Prüfungsverfahrens waren.

Pauline Hädinger

*We would be so happy, you and me,
No one there to tell us what to do.
I'd like to be under the sea,
In an octopus's garden with you.*

Ringo Starr, The Beatles, 1969

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Silylene	3
1.1.1	Reaktivität von Silylenen	9
1.1.2	Übergangsmetall-Silylenkomplexe	11
1.2	Silyliumylidene	16
1.3	Sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme	19
2	ZIELSETZUNG	23
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	25
3.1	Synthese und Reaktivität von Carbazolylsilaimidoylbromiden	25
3.1.1	Einleitung	25
3.1.2	Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{dtbp}CbzSiBr$ gegenüber Carbodiimiden	26
3.1.3	Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{dtbp}CbzSiBr$ gegenüber Organoaziden	39
3.1.4	Zusammenfassung	50
3.2	Carbazolylbromosilylen-Übergangsmetallkomplexe	53
3.2.1	Einleitung	53
3.2.2	Synthese von Cobalt- und Rhodiumkomplexen des Silylens $^{dtbp}CbzSiBr$	53
3.2.3	Synthese von Platinkomplexen des Silylens $^{dtbp}CbzSiBr$ und deren Reaktivität gegenüber Ethen ..	60
3.2.4	Zusammenfassung	72
3.3	Reaktivität des Silyliumylidens $[^{dtbp}CbzSi]^+$	75
3.3.1	Einleitung	75
3.3.2	Synthese cyclischer Silyliumionen	75
3.3.3	Reaktivität des Silyliumylidens $[^{dtbp}CbzSi]^+$ gegenüber Halogenidquellen	80
3.3.4	Reaktivität des Silyliumylidens $[^{dtbp}CbzSi]^+$ gegenüber $Pt(PCy_3)_2$	87
3.3.5	Zusammenfassung	90
4	EXPERIMENTALTEIL	93
4.1	Allgemeine Bemerkungen	93
4.1.1	Arbeitstechniken	93
4.1.2	Lösungsmittel	93
4.1.3	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	93
4.1.4	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	94
4.1.5	Elementaranalyse	94
4.1.6	UV-Vis-Spektroskopie	94
4.1.7	Quantenchemische Rechnungen	95
4.2	Synthesevorschriften und Analytische Daten	95
4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen	95

4.2.2	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(CN}^t\text{Bu)}_2\text{N}^t\text{Bu}$ (1A) & $^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(N}^t\text{Bu)}_2\text{CN}^t\text{Bu}$ (1B)	96
4.2.3	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp}$ (2)	98
4.2.4	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (3)	100
4.2.5	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(N}^t\text{Bu)}_2\text{CNDipp}$ (4)	102
4.2.6	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiOCPh}_2\text{NDipp}$ (5)	104
4.2.7	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiNHAdNHDipp(-H)}$ (6)	106
4.2.8	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)(N}_3\text{)SiNDipp(SiMe}_3\text{)}$ (7)	108
4.2.9	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiNDipp}$ (8)	110
4.2.10	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si('Pr}_2\text{Me}_2\text{Im)NDipp}$ (9)	111
4.2.11	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(DMAP)NDipp}$ (10)	113
4.2.12	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiNHTer}$ (11)	114
4.2.13	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiCo(CO)Cp}$ (12)	116
4.2.14	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiClBrRh(CO)}$ (13A)	117
4.2.15	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiCl}_2\text{Rh(CO)}$ (13B)	118
4.2.16	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSi(Br)Si(C}_2\text{H}_4\text{)Pt(PPH}_3\text{)}_2$ (14)	120
4.2.17	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiPt(PCy}_3\text{)}_2$ (15)	122
4.2.18	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiPt(PCy}_3\text{)}_2\text{-Dec}$ (16)	123
4.2.19	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(C}_2\text{H}_4\text{)}_2\text{Pt(PCy}_3\text{)}_2$ (17)	124
4.2.20	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(C}_2\text{H}_4\text{)}_2\text{Pt(PCy}_3\text{)}_2$ (18)	125
4.2.21	$[\text{dtbp}\text{CbzSi}][\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ (19)	126
4.2.22	$[\text{dtbp}\text{CbzSiC}_2\text{Ph}_2][\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ (20)	127
4.2.23	$[\text{dtbp}\text{CbzSiC}_2\text{PhH}][\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ (21)	127
4.2.24	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiC}_2\text{Ph}_2\text{Cl}$ (22)	128
4.2.25	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiC}_2\text{PhHCl}$ (23)	129
4.2.26	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiF}_3$ (24)	130
4.2.27	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiCl}$ (25)	131
4.2.28	$[\text{dtbp}\text{CbzSiPt(PCy}_3\text{)}_2][\text{Al(OC}_4\text{F}_9\text{)}_4]$ (26)	132
5	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG	133
5.1	Datensammlung und Verfeinerung	133
5.2	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(CN}^t\text{Bu)}_2\text{N}^t\text{Bu}$ (1A) & $^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(N}^t\text{Bu)}_2\text{CN}^t\text{Bu}$ (1B)	134
5.3	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp}$ (2)	135
5.4	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (3)	136
5.5	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si(N}^t\text{Bu)}_2\text{CNDipp}$ (4)	137
5.6	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiOCPh}_2\text{NDipp}$ (5)	138
5.7	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiNHAdNHDipp(-H)}$ (6)	139
5.8	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)(N}_3\text{)SiNDipp(SiMe}_3\text{)}$ (7)	140
5.9	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)Si('Pr}_2\text{Me}_2\text{Im)NDipp}$ (9)	141
5.10	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz(Br)SiNHTer}$ (11)	142

5.11	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiCo}(\text{CO})\text{Cp}$ (12)	143
5.12	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiClBrRh}(\text{CO})$ (13A)	144
5.13	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiCl}_2\text{Rh}(\text{CO})$ (13B).....	145
5.14	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSi}(\text{Br})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (14).....	146
5.15	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2$ (15)	147
5.16	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2\text{-Dec}$ (16)	148
5.17	$^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ (17)	149
5.18	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiC}_2\text{Ph}_2\text{Cl}$ (22).....	150
5.19	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiC}_2\text{PhHCl}$ (23).....	151
5.20	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiF}_3$ (24)	152
5.21	$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiCl}$ (25).....	153
5.22	[$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2\text{][Al(OC}_4\text{F}_9)_4$] (26)	154
6	ZUSAMMENFASSUNG	155
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	161
8	ANHANG	171
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	173
	PERSÖNLICHE ANGABEN	179
	DANKSAGUNG.....	183

1 Einleitung

„Even after a very short experience, it was evident that corresponding derivatives of the two elements in question showed very considerable differences in their chemical properties...“^[1]

Dies schreibt FREDERIC S. KIPPING, einer der Pioniere der Organosiliziumchemie, 1937 über die beiden Elemente Kohlenstoff und Silizium. Da Silizium in der Gruppe 14 des Periodensystems das nächstschwerere Homolog des Kohlenstoffs ist, bestand seit jeher das Interesse, chemische Gemeinsamkeiten der beiden Tetrade zu finden.^[2] Neben Analogien treten jedoch auch bemerkenswerte Diskrepanzen hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse und des chemischen Verhaltens auf.^[3]

Kohlenstoff ist ein wesentlicher Bestandteil aller lebenden Organismen. Auf Kohlenstoff basierende Ressourcen wie Kohle, Erdöl und Erdgas bilden die Grundlage des alltäglichen Lebens. Allerdings beträgt der Kohlenstoffanteil auf der Erde lediglich 0.05 Gewichtsprozent. Diesbezüglich sind Diamant und Graphit die beiden natürlich vorkommenden, elementaren Modifikationen, während die Hauptmenge des irdischen Kohlenstoffs chemisch gebunden vorliegt. Unter den Elementen besitzt Kohlenstoff die größte Tendenz zur Verkettung gleichartiger Atome und bildet daher, abgesehen von Wasserstoff, mehr Verbindungen als alle anderen Elemente, welche im Fokus der organischen Chemie stehen.^[4]

Auch Silizium ist aus dem modernen Leben nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise findet hochreines Silizium in Photovoltaik- und Halbleitertechnik einen ständig wachsenden Anwendungsbereich. Die beim Silizium ebenfalls ausgeprägte Veranlagung zur Bildung von Elementketten, -ringen und -netzwerken ist die Grundlage für Organosiliziumpolymere, die eine bedeutende technische Rolle spielen und beispielsweise als Baustoffe oder in der Biomedizin eingesetzt werden. Darunter sind Polysiloxane, auch Silikone genannt, die bekannteste Gruppe.^[5,6] Silizium tritt natürlicherweise nicht elementar auf, sondern ist in Form anorganischer Verbindungen mit Sauerstoff, beispielsweise Silica und Silikaten, als zweithäufigstes Element in der Erdkruste zu finden. Die Darstellung von elementarem technischem Silizium erfolgt durch Reduktion von Quarz (SiO_2) mit Koks bei Temperaturen über 1800 °C in elektrischen Öfen. Hochreines Silizium kann aus technischem Silizium mittels Zonenschmelzverfahren oder Czochralski-Verfahren gewonnen werden.^[5]

Einleitung

Als Mitglieder der Gruppe 14 besitzen Kohlenstoff und Silizium beide eine s^2p^2 -Valenzelektronenkonfiguration. Allerdings weist die Schalenstruktur des Siliziums einige Unterschiede zu der des Kohlenstoffs auf, wobei insbesondere die größere radiale Ausdehnung der 3p-Orbitale verglichen mit den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs zu nennen ist. Das Siliziumatom ist somit ungefähr 50% größer^[7] und signifikant elektropositiver (1.90; Kohlenstoff 2.55)^[8] als sein Homolog der zweiten Periode. Für Silizium resultiert relativ zu Kohlenstoff eine verringerte Neigung des s-Valenzorbitals zur Hybridisierung sowie eine geringere Tendenz zur Bildung von π -Mehrfachbindungen. Zudem besteht für Silizium die Möglichkeit zur Ausbildung hyperkoordinierter Verbindungen.^[9]

Diese Faktoren sind unter anderem dafür verantwortlich, dass zu Kohlenstoff analoge Siliziumverbindungen oft konträre strukturelle, elektronische und chemische Eigenschaften zeigen. Beispielsweise sind die meisten Kohlenstoffverbindungen metastabil gegenüber Sauerstoff und Wasser, während viele Siliziumverbindungen Sauerstoff- und Wasserlabilität zeigen. Der Vergleich des Kohlenstoffdioxids mit seinem Siliziumanalogon SiO_2 ist ein eingängiges Beispiel für den Kontrast der Bindungsverhältnisse. Während CO_2 ein monomeres Gas ist, bei dem das Kohlenstoffatom π -Bindungen zu den Sauerstoffatomen ausbildet, tritt SiO_2 als Polymer auf, welches aus Ecken-verknüpften SiO_4 -Tetraedern mit Si–O-Einfachbindungen besteht (Abbildung 1.1).^[5]

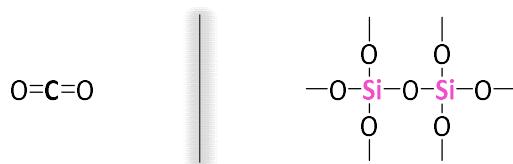


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in CO_2 und SiO_2 .

Die Abneigung des Siliziums zur Ausbildung von Mehrfachbindungen verhinderte lange Zeit die Isolierung schwerer Homologen der Alkene. Erste Versuche zur Darstellung solcher Spezies unternahm KIPPING bereits im frühen 20. Jahrhundert, jedoch isolierte er lediglich oligomere oder polymere Verbindungen mit Silizium-Einfachbindungen.^[10,11] Experimente mit anderen Hauptgruppenelementen wie Phosphor und Arsen lieferten ähnliche Ergebnisse.^[12] Den gescheiterten Versuchen geschuldet entstand die allgemeine Annahme, dass Hauptgruppenelemente, die der dritten oder höheren Perioden angehören, keine stabilen

Doppelbindungen mit sich selbst oder anderen Elementen ausbilden können. Dieses Konzept ist als „Doppelbindungsregel“ bekannt und wurde mehrere Jahrzehnte akzeptiert.^[13]

Aufgrund der geringen thermodynamischen Stabilität von Siliziummehrfachbindungen sind Siliziumanaloga der Alkene, Nitrile oder Carbonyle hoch reaktive Spezies.^[14] Erst die Erkenntnis, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten Verbindungen dieser Art stabilisieren können, ermöglichte zu Beginn der 1980er Jahre die Isolierung von Silenen ($\text{Si}=\text{C}$)^[15] und Disilenen ($\text{Si}=\text{Si}$).^[16,17] Thermisch stabile Silanone ($\text{Si}=\text{O}$), Siliziumanaloga der Carbonyle, wurden erst über 30 Jahre später synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[18,19] Sperrige Ligandsysteme bieten die Möglichkeit zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Spezies und erlaubten, in Kombination mit der elektronischen Stabilisierung, auch die Isolierung von Silylenen R_2Si . Diese sind schwere Analoga der zweiwertigen Carbene R_2C und gehören zu den niedervalenten Siliziumverbindungen.

Niedervalente Siliziumverbindungen sind Gegenstand aktueller Forschung, insbesondere aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität und Eignung als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuartiger Verbindungsklassen.^[20] Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene zweiwertige Siliziumspezies untersucht. Dementsprechend werden in den folgenden Kapiteln einige grundlegende Aspekte bezüglich solcher Verbindungen erläutert.

1.1 Silylene

Silylene zeichnen sich durch ihren neutralen Charakter und ein formelles Elektronensextett am Zentralatom aus. Die zweiwertigen Siliziumspezies waren bis zu Beginn der 1990er Jahre ausschließlich als kurzlebige Intermediate in Reaktionen mit Organosiliziumverbindungen bekannt und konnten nur spektroskopisch in der Gasphase sowie in Tieftemperaturmatrizen oder durch Abfangreaktionen beobachtet werden.^[21,22] Eine Ausnahme bildet das Decamethylsilicocen Cp^*_2Si (**I-1**), welches durch die beiden η^5 -koordinierenden Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten (Cp^*) bereits 1986 von JUTZI *et al.* stabilisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert wurde (Abbildung 1.2).^[23] Im Festkörper liegt Cp^*_2Si sowohl linear als auch gewinkelt vor. Wie kürzlich von STALKE und Mitarbeitern berichtet wurde ist die Konformation der Silicocen-Moleküle temperaturabhängig und bei

Einleitung

Temperaturen unter 80 K ist ausschließlich die gewinkelte Anordnung präsent.^[24] Durch seine große Koordinationszahl weist das Decamethylsilicocen **I-1** allerdings ein unterschiedliches Verhalten zu den klassischerweise zweifach koordinierten Silylenen auf.



I-1

Jutzi
1986

Abbildung 1.2: Das Decamethylsilicocen in linearer sowie gewinkelten Konformation.^[23]

Carbene weisen in Abhängigkeit von den kohlenstoffgebundenen Substituenten Triplett- oder Singulett-Grundzustände auf. Im Gegensatz dazu liegen Silylene generell in einem Singulett-Grundzustand vor. Zur Veranschaulichung sind die Grundzustände des Carbens CH_2 und Silylens SiH_2 in Abbildung 1.3 dargestellt. In CH_2 liegen die beiden Elektronen im Grundzustand ungepaart in verschiedenen Orbitalen lokalisiert vor, woraus ein Triplett-Zustand resultiert. Im Falle von SiH_2 befindet sich das Elektronenpaar am Silizium in einem Orbital mit σ -Symmetrie (HOMO), während das 3p-Orbital (LUMO) unbesetzt bleibt. Der Grundzustand entspricht demnach einem geschlossenschaligen Singulett-Zustand. Die Ursache hierfür liegt unter anderem in der oben genannten geringeren Hybridisierungsbereitschaft des Valenz-s-Orbitals des Siliziums. Demzufolge besitzt das σ -Typ Orbital im Falle von Silylenen einen höheren s-Charakter und wird im Vergleich zu Carbenen durch eine größere Energielücke vom p-Orbital getrennt.

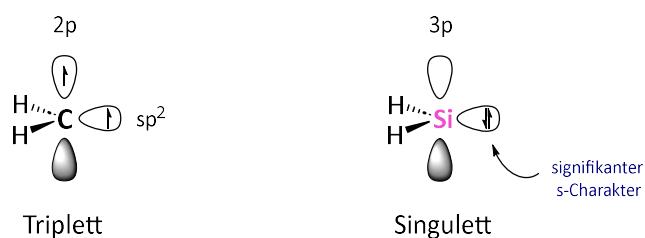


Abbildung 1.3: Vereinfachte Darstellung der elektronischen Grundzustände von CH_2 und SiH_2 .

Dieser Energieunterschied, die sogenannte HOMO-LUMO-Lücke, ist für Silylene größer als die Spinpaarungsenergie, weshalb meist ein Singulett-Zustand resultiert.^[25] Während dies eine

vereinfachte Betrachtung ist, müssen zur Bestimmung der Multiplizität von Silylenen zusätzlich elektronische und geometrische Effekte der Substituenten am Silizium beachtet werden.^[4] Beispielsweise wurde das Bis(tritertbutylsilyl)silylen 2003 von SEKIGUCHI und Mitarbeitern als erstes Silylen mit einem Triplet-Grundzustand in einer Tieftemperaturmatrix beobachtet.^[26]

Silylene zeigen aufgrund ihres Lewis-basischen Elektronenpaars und des freien p-Orbitals, welches eine Lewis-acide Funktion darstellt, einen ambiphilen Charakter.^[27] Die niedervalenten Spezies weisen demnach eine hohe Reaktivität gegenüber anderen Molekülen auf und neigen zudem zu Dimerisierung. Um die reaktiven Carbenanaloga unter Normalbedingungen zu isolieren, müssen Konzepte zur thermodynamischen und kinetischen Stabilisierung angewendet werden (Abbildung 1.4). Heteroatomsubstituenten am Silizium wie beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff verringern durch negative induktive Effekte die Energie des HOMOs. Gleichzeitig können die π -Donorsubstituenten durch mesomere Effekte die Energie des LUMOs anheben und somit die Elektrophilie des zweiwertigen Siliziums verringern. Kinetische Stabilisierung wird durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten gewährleistet, welche das freie p-Orbital am Silizium vor nucleophilen Angriffen abschirmen und gleichzeitig die Dimerisierung zweier Silylenspezies verhindern.^[28] Des Weiteren tragen Dispersionswechselwirkungen zwischen sterisch anspruchsvollen Liganden zusätzlich zur thermodynamischen Stabilisierung bei.^[29,30]

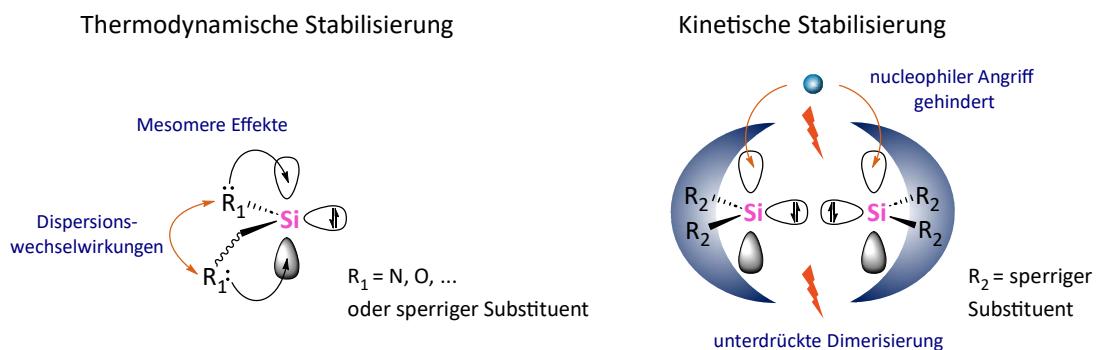


Abbildung 1.4: Konzepte zur thermodynamischen und kinetischen Stabilisierung von Silylenen.

Nachdem ARDUENGO 1991 das erste stabile N-heterocyclische Carben^[31] (NHC) durch Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Imidazolin-2-yliden-Gerüsts isolierte, folgte 1994 schließlich die Darstellung des ersten, bei Raumtemperatur stabilen, zweifach koordinierten N-heterocyclischen Silylens (NHSi) **I-2** durch DENK und WEST (Abbildung 1.5).^[32] In Verbindung

I-2 ist das divalente Siliziumatom durch zwei π -elektronenschiebende Amidofunktionen mit *Tert*butylresten stabilisiert. Das fünfgliedrige Ringsystem wurde durch Reduktion des entsprechenden Dichlorosilans mit elementarem Kalium synthetisiert und zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität bis zu 220 °C im Festkörper. Des Weiteren wurde für das Silylen **I-2** keine Reaktivität gegenüber Lewis-Basen oder Substraten, die typischerweise mit *in situ* erzeugten Silylenen reagieren, beobachtet. Die ungewöhnliche Stabilität des NHSis **I-2** wird der Stabilisierung des freien p-Orbitals durch die π -elektronenschiebenden Stickstoffatome und dem durch Delokalisierung der sechs π -Elektronen auftretenden aromatischen Charakter zugeschrieben.^[33,34] Ein gesättigtes Analogon zu Verbindung **I-2**, das N-heterocyclische Silylen **I-3** (Abbildung 1.5), wurde wenige Zeit später ebenfalls von Denk und West durch Reduktion des entsprechenden Dibromosilans synthetisiert.^[33,34] Das Silylen **I-3** ist signifikant reaktiver als das ungesättigte Derivat **I-2**, was sich durch die Koordination von Lewis-Basen und eine langsame Tetramerisierung im Festkörper sowie in konzentrierter Lösung äußert.^[35] Neben fünfgliedrigen Systemen existiert mittlerweile eine Vielzahl verschiedener NHSis. Das erste sechsgliedrige NHSi **I-4** (Abbildung 1.5) wurde 2006 durch Reduktion eines β -Diketiminatodibromosilans mit KC₈ von Driess und Mitarbeitern erhalten.^[36] Im gleichen Jahr berichtete die Gruppe von HERBERT W. ROESKY über die Synthese des dreifach koordinierten Chlorosilylens **I-5**, in dem das Siliziumzentrum durch ein Amidinatorückgrat stabilisiert ist (Abbildung 1.5).^[37]

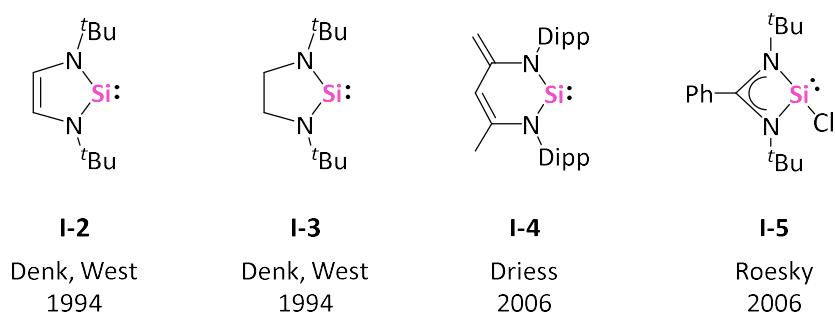


Abbildung 1.5: Ausgewählte Beispiele isolierbarer, N-heterocyclischer Silylene. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

NHSis dominieren die Verbindungsklasse der cyclischen Silylene und ihr Potential zur Anwendung in chemischen Prozessen wie beispielsweise der Katalyse wurde ausgiebig studiert.^[38,39] Beispiele für Kohlenstoff-substituierte Silylene sind dagegen wenig in der Literatur zu finden. Das erste carbocyclische Dialkylsilylen **I-6** (Abbildung 1.6) wurde 1999 von KIRA *et al.* durch Reduktion des entsprechenden Dialkyldibromosilans mit KC₈ in THF bei –50 °C

dargestellt.^[40] Verbindung **I-6** enthält ein bidentates, Silyl-substituiertes Butandiylderivat zur kinetischen Stabilisierung des Siliziumzentrums und belegt somit, dass der elektronische Einfluss zweier π -Donorsubstituenten nicht zwingend zur Stabilisierung des divalenten Tetrels notwendig ist. Allerdings zeigt das Silylen **I-6** eine geringe thermische Stabilität und lagert sich in Lösung bereits bei Raumtemperatur *via* 1,2-Silylmigration zum entsprechenden Silen um. Ein zu den von BERTRAND entwickelten cyclischen Alkylaminocarbenen^[41] (CAACs) analoges Silylen (CAASi) **I-7** (Abbildung 1.6) wurde 2016 von IWAMOTO und Mitarbeitern durch Reduktion der Alkylaminodichlorid-Vorstufe mit Natrium-Kalium-Legierung synthetisiert. Verbindung **I-7** vereint die strukturellen Eigenschaften des NHSi **I-3** und des Dialkylsilylens **I-6**, weist jedoch verglichen mit Verbindung **I-6** eine wesentlich höhere thermische Stabilität bis zu 150 °C ohne Zersetzung auf.



Abbildung 1.6: Erste Beispiele isolierbarer, Alkyl-substituierter Silylene. Ad = Adamantyl.

Neben den Beispielen cyclischer Silylene sind auch einige acyclische Silylene bekannt. Die Isolierung von Dihalosilylenen gilt in dieser Hinsicht als besondere synthetische Herausforderung. Gasförmiges SiCl₂ wurde zwar schon in den 1960er Jahren untersucht, bei Raumtemperatur ist es jedoch instabil gegenüber Disproportionierung und Polymerisierung.^[42] 2009 gelang der Gruppe von HERBERT W. ROESKY die Isolierung des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Dichlorosilylens **I-8**, in dem das Siliziumatom durch einen NHC-Liganden stabilisiert ist und dreifach koordiniert vorliegt (Abbildung 1.7).^[43] Die Synthese erfolgte durch eine Basen-induzierte α -Eliminierung von HCl aus Trichlorosilan in der Gegenwart von zwei Äquivalenten des NHCs. Gleichzeitig berichteten FILIPPOU und Mitarbeiter von der Darstellung des analogen Dibromosilylens **I-9** (Abbildung 1.7).^[44] CUI *et al.* synthetisierten wenig später das NHC-stabilisierte Amidochlorosilylen **I-10** (Abbildung 1.7) *via* Dehydrohalogenierung eines Aminodichlorosilans.^[45]

Ein Meilenstein der Silylenchemie wurde 2012 unabhängig von den Gruppen von ALDRIDGE und POWER mit der Stabilisierung acyclischer, zweifach koordinierter Silylene erreicht. Das Borylamidosilylen **I-11** (Abbildung 1.7) wurde durch Reduktion eines Amidotribromosilans mit zwei Äquivalenten einer sterisch anspruchsvollen Boryl-Lithiumverbindung erhalten.^[46] Letztere diente dabei nicht nur als Reduktionsmittel, sondern lieferte zusätzlich den σ -elektronenschiebenden Borylsubstituenten. Verbindung **I-11** zeigt eine thermische Stabilität bis zu 130 °C im Festkörper und reagiert bereits bei 0 °C mit Diwasserstoff zum entsprechenden Dihydrosilan. Als Schlüsselement zur H₂-Aktivierung wird die enge HOMO-LUMO-Lücke angeführt, die mitunter aus der Valenzwinkelauflaufweitung der sperrigen Amido- und Borylsubstituenten (N–Si–B 109.7°) resultiert. Das Dithiolatosilylene **I-12** (Abbildung 1.7) wurde *via* Reduktion des entsprechenden Dibromosilans mit Hilfe der von JONES entwickelten β -Diketiminat-basierten, dimeren Magnesium(I)-Verbindung ($\{\text{Mes}^{\text{BDI}}\text{Mg}\}_2$)^[47] (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, BDI = β -Diketiminat) dargestellt.^[48] Verbindung **I-12** zeigt verglichen mit **I-11** eine geringfügig erhöhte thermische Stabilität, reagiert jedoch unter Normalbedingungen nicht mit H₂. Die Abneigung gegenüber dieser Reaktion wird durch die große HOMO-LUMO-Lücke von 4.30 eV begründet, die von den elektronegativen Thiolatosubstituenten induziert wird und somit eine Wechselwirkung mit den Grenzorbitalen des H₂-Moleküls weniger wahrscheinlich macht.

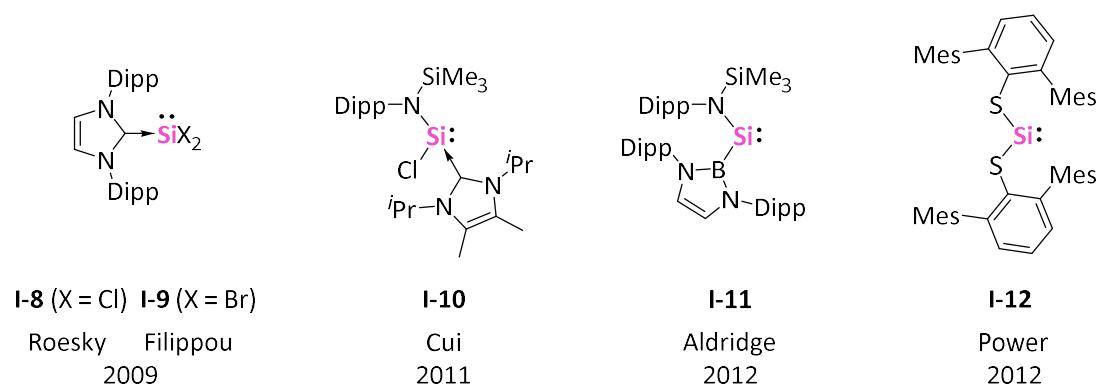


Abbildung 1.7: Ausgewählte Beispiele isolierbarer, acyclischer Silylene. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

2020 wurden von HINZ die ersten zweifach koordinierten Halosilylene **I-13** und **I-14** isoliert, welche zur Stabilisierung ein sterisch anspruchsvolles Carbazolgerüst tragen (Abbildung 1.8).^[49] Die Darstellung erfolgte *via* Reduktion der Carbazolyltrihalosilane mit JONES' Magnesium(I)-Dimer ($\{\text{Mes}^{\text{BDI}}\text{Mg}\}_2$). Beide Halosilylene sind im Festkörper stabil und

zeigen eine thermische Stabilität von bis zu 100 °C (**I-13**) beziehungsweise 70 °C (**I-14**) in Lösung. Ein weiteres basenfreies Halosilylen ist das Boryloxybromosilylen **I-15**, welches kürzlich von GUTHARDT und JONES durch Reduktion des entsprechenden Tribromosilans mit $\{\text{^MesBDI}\text{Mg}\}_2$ synthetisiert wurde (Abbildung 1.8).^[50]

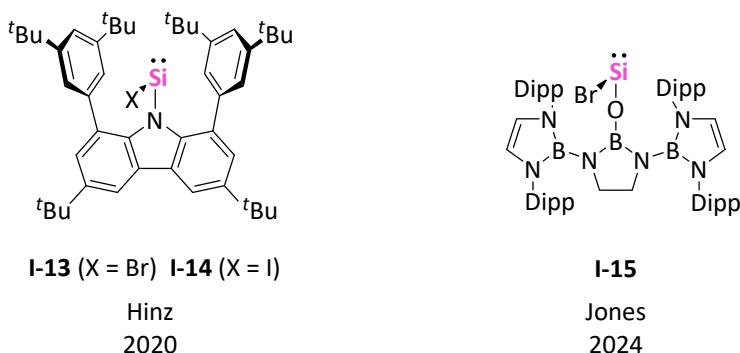
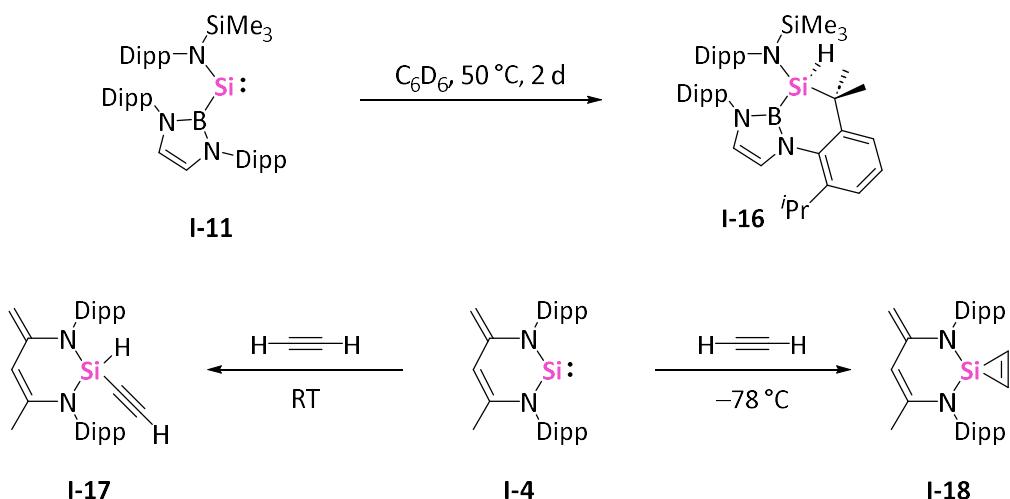


Abbildung 1.8: Erste Beispiele zweifach koordinierter Halosilylene. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

1.1.1 Reaktivität von Silylenen

Heutzutage existiert eine beachtliche Zahl isolierbarer Silylene deren diverse Reaktivität ausführlich untersucht wurde. Zu den charakteristischen Reaktionen zählen Insertionen in σ -Bindungen, Cycloadditionen, Oxidationen und die Koordination an Lewis-Basen sowie an Übergangsmetalle.^[51] Durch ihre Lewis-ambiphile Natur reagieren viele Silylene zudem mit kleinen Molekülen wie H_2 , C_2H_4 , NH_3 oder CO_2 und bieten somit Zugang zu Reaktionen, die vor allem für Übergangsmetallkomplexe typisch sind.^[52–54]

Die Aktivierung von C–H-Bindungen wurde für einige acyclische und cyclische Silylene berichtet und kann sowohl thermisch als auch photochemisch induziert werden.^[51] Beispielsweise reagiert das Silylen **I-11** bei 50 °C in Benzollösung *via* intramolekularer C–H-Insertion des Siliziumatoms in eine Methingruppe des Boryl-Dipp-Substituenten (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) zu Produkt **I-16** (Schema 1.1, oben).^[46] Die Reaktion von Silylen **I-4** mit Acetylen liefert abhängig von der Reaktionstemperatur zwei unterschiedliche Produkte (Schema 1.1, unten). Während bei Raumtemperatur die acetylenische C–H-Bindung aktiviert und Verbindung **I-17** generiert wird, reagiert das Silylen bei –78 °C *via* [2+1] Cycloaddition zum entsprechenden Silacyclopropen **I-18**.^[55] Neben Insertionen in C–H-Bindungen, sind auch Aktivierungen von O–H-,^[21] C–X- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[56–59] und Si–X-Bindungen ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$)^[59–61] durch Silylene bekannt.

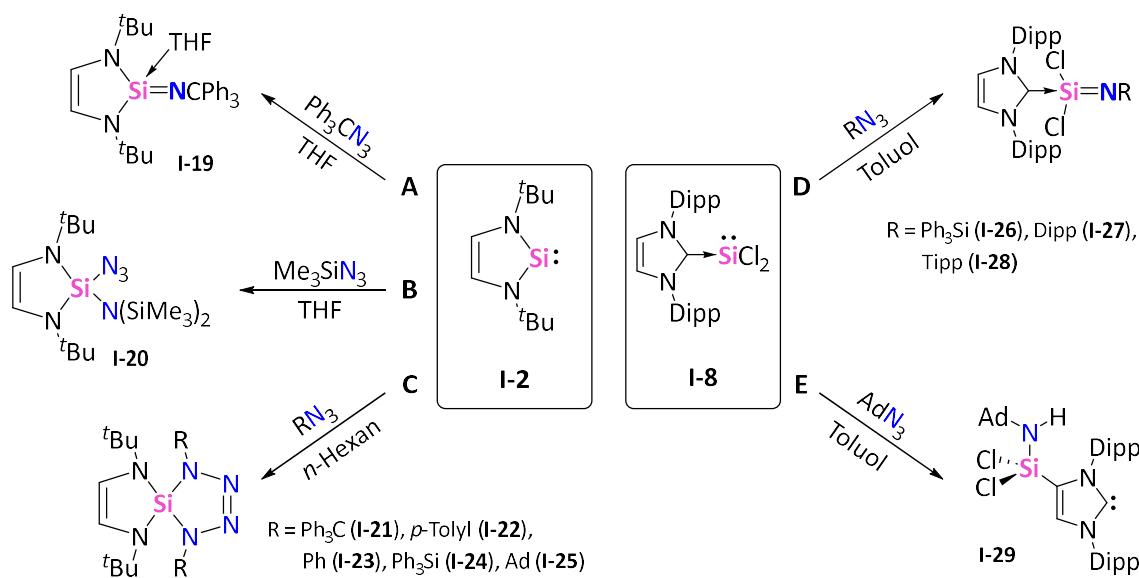


Schema 1.1: C–H-Insertion des Silylens I-11^[62] und temperaturabhängige Reaktivität des Silylens I-4 gegenüber Acetylen.^[55] Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die [2+1] Cycloaddition von Silylenen an ungesättigte Kohlenstoffbindungen wurde historisch zum Abfangen transienter Silylenspezies genutzt. ISHIKAWA und KUMADA zeigten bereits 1974, dass das photochemisch generierte Phenylmethylsilylen [MePhSi] mit Cyclohexen zum entsprechenden Silacyclopropan (Siliran) reagiert.^[63] Mit C–C-Dreifachbindungen reagieren Silylene in der Regel zu den entsprechenden Cyclopropenderivaten (Silirene, Schema 1.1, unten rechts). Die Reaktion zwischen Silylenen und 1,3-Dienen verläuft meist *via* [4+1] Cycloaddition und generiert Silacyclopentene.^[51]

Während Cycloadditionen an Kohlenstoffmehrfachbindungen vorwiegend die entsprechenden Cycloaddukte liefern, ist die Reaktivität von Silylenen gegenüber ungesättigten C–N-, C–O- oder N–N-Bindungen komplexer.^[51] Diesbezüglich werden oft diverse Reaktionsprodukte erhalten, deren Konstitution sowohl von den sterischen Ansprüchen der Substrate als auch von den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Silylene abhängt. Dies soll anhand von Reaktionen der Silylene I-2 und I-8 mit verschiedenen organischen Aziden verdeutlicht werden (Schema 1.2). Die Reaktion zwischen dem NHSi I-2 und Triphenylmethylazid in THF verläuft unter N_2 -Entwicklung und führt zu dem THF-stabilisierten Silaimin I-19, einer Verbindung mit einer Si–N-Doppelbindung (Schema 1.2, A).^[64] Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylsilylazid reagiert I-2 in THF zum Azidoaminosilan I-20 (Schema 1.2, B). Der vorgeschlagene Mechanismus verläuft *via* Bildung eines intermediären Silaimins im ersten Schritt, gefolgt von der Addition eines zweiten Äquivalents Trimethylsilylazid an die Si–N-Doppelbindung.^[64] Um lösungsmittelfreie Silaimine

zu erzeugen, wurde THF gegen ein nicht koordinierendes Lösungsmittel ersetzt. Allerdings reagiert das NHSi **I-2** mit Aryl-, Silyl- und Alkylaziden in *n*-Hexan unter Freisetzung von N_2 zu den entsprechenden Silatetrazolinen **I-21** bis **I-25** (Schema 1.2, **C**).^[33,65] Im Kontrast dazu ergibt die Reaktion von Silylen **I-8** mit sperrigen Aryl- oder Silylaziden in Toluol die entsprechenden NHC-stabilisierten Silaimine **I-26** bis **I-28** (Schema 1.2, **D**).^[66,67] Mit Adamantylazid reagiert Verbindung **I-8** zu einem Silyl-substituierten NHC **I-29** (Schema 1.2, **E**).^[68] Der vermutete Mechanismus involviert zunächst die Bildung eines instabilen Silaimins, welches ein Proton aus dem NHC-Rückgrat abstrahiert und durch anschließende Silylgruppenwanderung das funktionalisierte NHC liefert. Dieses kann mit einem weiteren Äquivalent Adamantylazid zu einem Triazen umgesetzt werden. Neben den hier aufgeführten Beispielen wurden einige weitere Strukturmotive aus den Reaktionen zwischen Silylenen und organischen Aziden erhalten.^[38]



Schema 1.2: Verschiedenartige Reaktivität der Silylene **I-2** und **I-8** gegenüber organischen Aziden. Ad = Adamantyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Tipp = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

1.1.2 Übergangsmetall-Silylenkomplexe

Durch ihr freies Elektronenpaar können Silylene als σ -Donoren fungieren und an Lewis-Säuren sowie Übergangsmetalle koordinieren. Übergangsmetall-Silylenkomplexe erhielten bereits in den 1960er Jahren besonderes Interesse, da diese Spezies mutmaßlich wichtige Intermediate

in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen von Organosiliziumverbindungen darstellen.^[69,70] Des Weiteren motivierte die Isolierung erster Carbenkomplexe^[71] mit Kohlenstoff-Metall-Doppelbindungen die Suche nach analogen Siliziumverbindungen, insbesondere um die Eigenschaften der Komplexe im Hinblick auf potentielle Kohlenstoff-Silizium-Analogien zu untersuchen.^[72]

Im Allgemeinen kann die Silizium-Metall-Bindung in Übergangsmetall-Silylenkomplexen, wie in Carbenkomplexen, durch eine σ -Hinbindung und eine π -Rückbindung beschrieben werden (Abbildung 1.9, links).^[73] Jedoch ist der Anteil der π -Rückbindung auch von den am Silylen gebundenen Substituenten und eventuell vorhandenen Donoren abhängig. Sind Lewis-Basen an das Siliziumatom koordiniert, fällt die π -Rückbindung schwächer aus, da das p-Orbital bereits teilweise durch Elektronendichte der Base gefüllt ist. Demnach weisen die resultierenden Donor-Komplexe eher Metall-Silyl-Charakter auf (Abbildung 1.9, rechts).^[74] Aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen dem Silizium und den gebundenen Metallen ist die Si-M-Bindung in Silylen-Übergangsmetallkomplexen in Richtung des Siliziumatoms positiv polarisiert. Durch das am Siliziumzentrum resultierende Elektronendefizit weisen Silylenkomplexe daher oft charakteristische ^{29}Si -NMR-Resonanzen bei chemischen Verschiebungen über $\delta = 200$ ppm auf.^[72]

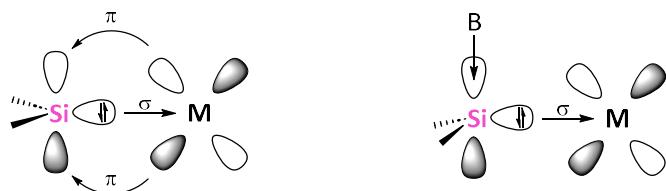


Abbildung 1.9: Hin- und Rückbindung in typischen (links) und donorstabilisierten Übergangsmetall-Silylenkomplexen (rechts). B = Lewis-Base.

Die ersten isolierten Übergangsmetall-Silylenkomplexe sind die basenstabilisierten Ruthenium- beziehungsweise Eisenkomplexe **I-30**^[75] und **I-31**,^[76] die 1987 unabhängig von den Gruppen von TILLEY und ZYBILL synthetisiert wurden (Abbildung 1.10). Anhand der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften sind die Metall-Silizium-Bindungen der Komplexe jedoch eher als Metall-Silyl-Bindungen mit σ -Charakter und einem sp^3 -hybridisierten Siliziumatom einzuordnen.^[74]

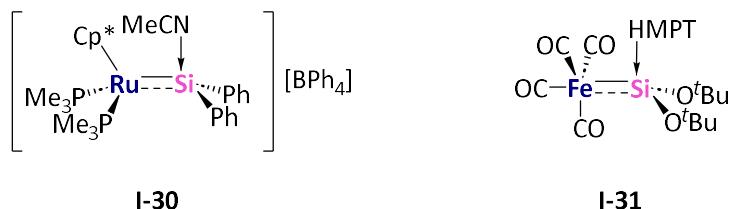
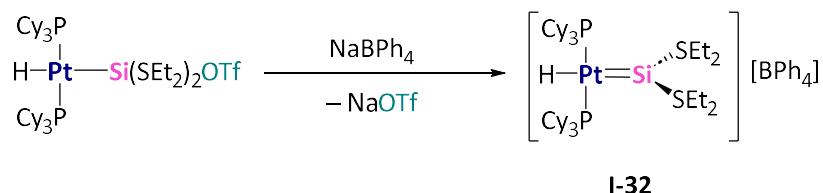


Abbildung 1.10: Erste Beispiele basenstabilisierter Übergangsmetall-Silylenkomplexe.^[75,76]
 Cp^* = Decamethylcyclopentadienyl, MeCN = Acetonitril, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

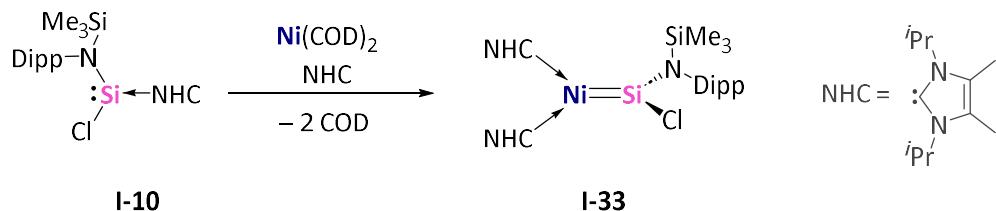
Die Isolierung erster basenfreier Übergangsmetall-Silylenkomplexe folgte drei Jahre später durch Verwendung elektronenreicher Ruthenium- beziehungsweise Platinfragmente und π -Donor-substituierten Siliziumatomen, um deren Lewis-Acidität zu verringern. TILLEY und Mitarbeiter nutzten dabei die Abstraktion einer Triflatgruppe aus den jeweiligen Silyl-Metallverbindungen zur Bildung der kationischen Komplexe, wie anhand des Platinderivats **I-32** in Schema 1.3 gezeigt ist.^[77,78] Die röntgendiffraktometrische Untersuchung des Komplexes **I-32** zeigt eine trigonal planare Koordinationsgeometrie des Siliziumatoms und indiziert damit eine sp^2 -Hybridisierung desselben. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz des Komplexes erscheint im charakteristischen Hochfrequenzbereich bei $\delta = 309$ ppm.



Schema 1.3: Synthese eines Platin-Silylenkomplexes durch Abstraktion einer Triflatgruppe.^[78] Cy = Cyclohexyl.

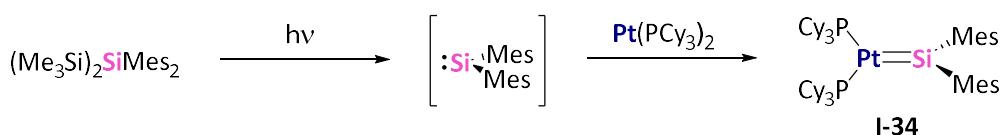
Mit der Entwicklung erster isolierbarer Silylene stellt die Koordination eines freien Silylens an ein Übergangsmetallfragment mit vakanten Koordinationsstellen oder labilen Liganden eine weitere Syntheseroute zu Silylenkomplexen dar. Beispielsweise können Carbonyl-, Phosphan- oder Olefin-Übergangsmetallverbindungen als Ausgangsmaterialien dienen und durch Substitution der labilen Liganden die entsprechenden Silylenkomplexe generiert werden. Verbindungen dieser Art wurden mit einigen stabilen Silylenen und Metallen der Gruppen 5 bis 10 synthetisiert.^[79–81] Die Substitution der Cyclooctadieneinheiten am Nickel durch das Silylen **I-10** generiert den Nickel-Silylenkomplex **I-33** (Schema 1.4).^[82] Durch Koordination an das Nickelfragment zeigt Verbindung **I-33** eine typische Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz

zu höheren Frequenzen ($\delta(^{29}\text{Si}) = 123 \text{ ppm}$) verglichen mit der Ausgangsverbindung **I-10** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 3.10 \text{ ppm}$).



Schema 1.4: Synthese eines Aminochlorosilylen-Nickelkomplexes durch Koordination eines stabilen Silylens an ein Nickelfragment.^[82] Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, COD = Cyclooctadien.

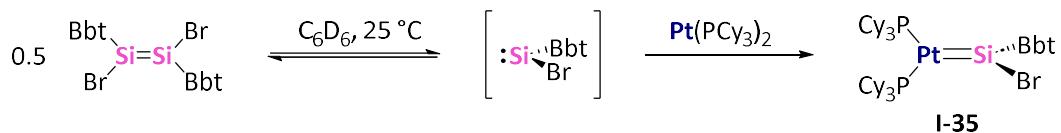
Des Weiteren können auch transiente Silylene durch Koordination an Metallzentren abgefangen und stabilisiert werden, wie TILLEY und Mitarbeiter erstmals 1998 berichteten. In ihrem Ansatz wurde das durch Photolyse generierte, instabile Silylen $[\text{Mes}_2\text{Si}]$ mit $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ abgefangen und somit der erste neutrale Platin-Silylenkomplex **I-34** dargestellt (Schema 1.5).^[83] In Verbindung **I-34** liegen sowohl das Silizium- als auch das Platinatom trigonal planar koordiniert vor, der Si–Pt-Abstand beträgt $2.210(2)$ Å. Die Ebenen, die die beiden Atome mit ihren jeweiligen Bindungspartnern einschließen, schneiden sich in einem Winkel von ungefähr 69° . Ein für die π -Rückbindung optimaler Winkel von 90° wird hier vermutlich durch sterische Hinderung der Substituenten unterbunden. Während der Komplex **I-34** im Festkörper stabil ist, zersetzt er sich innerhalb einiger Tage zu freiem $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ und nicht charakterisierbaren siliziumhaltigen Produkten.



Schema 1.5: Synthese eines neutralen Platin-Silylenkomplexes durch Abfangen eines transienten Silylens.^[83]
 Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

SASAMORI und TOKITOH synthetisierten 2012 den Bromosilylen-Übergangsmetallkomplex **I-35** durch die Dissoziation eines Disilens und Koordination der monomeren Silylenspezies an $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ (Schema 1.6).^[84] Das Siliziumatom nimmt in Verbindung **I-35** eine T-Form mit den Winkeln $\text{Pt}-\text{Si}-\text{Br}$ $109.88(6)^\circ$ und $\text{Pt}-\text{Si}-\text{C}_{\text{Bbt}}$ $151.86(17)^\circ$ ein. Die Abweichung von der trigonalen Geometrie wird der sterischen Abstoßung zwischen dem sperrigen Bbt-Substituenten (Bbt = 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4[tris-(trimethylsilyl)methyl]-

phenyl) und den Cyclohexylgruppen zugeschrieben. Die Präsenz eines Halogens eröffnet Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung, beispielsweise durch Salzmetathesen.



Schema 1.6: Synthese eines Bromosilylen-Platinkomplexes.^[84] $Bbt = 2,6\text{-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4[tris(trimethylsilyl)-methyl]phenyl}$, $Cy = Cyclohexyl$.

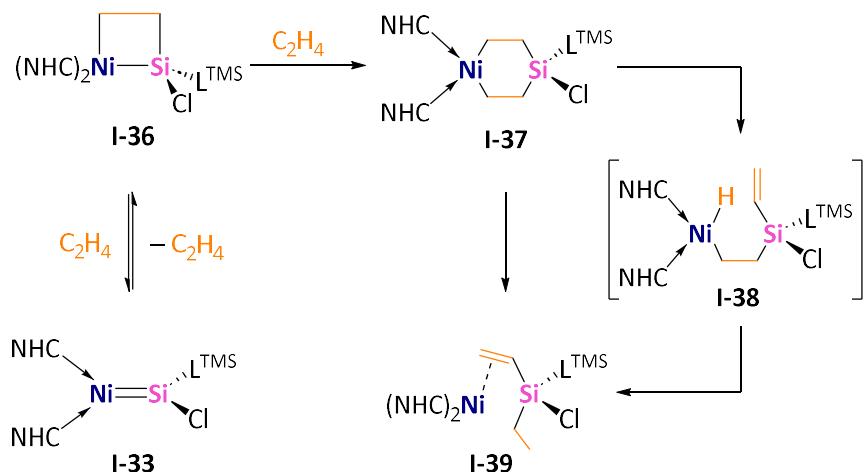
Zahlreiche Syntheserouten ermöglichen heutzutage den Zugang zu diversen Übergangsmetall-Silylenkomplexen, welche großes Potential zur Anwendung in chemischen Transformationen besitzen. Die Koordination an ein Metallfragment verringert in der Regel die HOMO-LUMO-Lücke am Siliziumatom, wodurch sich dessen Reaktivität erhöht. Zusätzlich steht das Metall als zweites aktives Zentrum zur Verfügung, sodass elementare Reaktionen entweder am Silizium, am Metall oder an beiden Zentren stattfinden können (Abbildung 1.11). Typische Reaktionen von Silylenkomplexen umfassen Insertionen, oxidative Additionen, Migrationen und Cycloadditionen.^[85] Auch als Katalysatoren zeigen einige Übergangsmetall-Silylenkomplexe eine hohe Effizienz.^[86,87]



Abbildung 1.11: Mögliche Modi zur Bindungsaktivierung in Übergangsmetall-Silylenkomplexen.

Beispielsweise reagiert der Silylen-Nickelkomplex **I-33** reversibel mit Ethen in einer [2+2] Cycloaddition zu einem Nickelasilacyclobutan **I-36** (Schema 1.7).^[88] Laut quantenchemischen Berechnungen verläuft der Mechanismus über einen η^2 -Ethen-Nickelkomplex im ersten Schritt mit anschließender Ringerweiterung zu Cycloaddukt **I-36**. Im Gegensatz dazu wurde für die [2+2] Cycloaddition von Komplex **I-33** mit polaren Substraten wie Iminen und Ketonen ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen. Verbindung **I-36** zersetzt sich innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur zur Ausgangsverbindung **I-33** und dem Alken-Nickel- π -Komplex **I-39**. Der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von Verbindung **I-39** involviert mehrere Schritte. Zunächst addiert

ein frei gewordenes Äquivalent Ethen an das Cyclobutanderivat **I-36**, wodurch der sechsgliedrige Heterocyclus **I-37** gebildet wird. Es folgt eine β -Hydrideliminierung am Nickelzentrum zu Intermediat **I-38**. Eine anschließende reduktive Eliminierung am Nickelatom gibt den Ethen-Komplex **I-39** frei.^[88]



Schema 1.7: Reversible Cycloaddition von Ethen an den Silylen-Nickelkomplex **I-33**.^[88]
 L^{TMS} = Diisopropyl(trimethylsilyl)amid.

1.2 Silyliumylidene

Silyliumylidene sind divalente, kationische Spezies des Typs $[RSi]^+$ mit vier Elektronen in der Valenzschale (Abbildung 1.12, Mitte). Silyliumylidene vereinen durch ihre Lewis-Ambiphilie und ihre ausgesprochen hohe Elektrophilie die Eigenschaften von Silylenen (Abbildung 1.12, links) und vierwertigen Siliziumkationen des Typs $[R_3Si]^+$, sogenannten Silyliumionen (Abbildung 1.12, rechts).^[89] Letztere sind Siliziumanaloge der häufig in organischen Reaktionen intermediär auftretenden Carbeniumionen $[R_3C]^+$.^[90] Verglichen mit den Carbeniumionen besitzen Silyliumionen eine verstärkte Lewis-Acidität und wechselwirken mit fast allen σ - und π -Elektronendonoren. Folglich bedarf ihre Isolierung maßgeschneiderte Liganden und Gegenionen.^[91] Der röntgendiffraktometrische Beweis eines gänzlich freien, dreifach koordinierten Silyliumions^[92] wurde letztlich erst über ein Jahrhundert nach der Entdeckung des ersten stabilen Carbeniumions^[93] erbracht. Das Trimesitylsilyliumion^[92] ist bis dato das einzige Beispiel eines dreifach koordinierten Silizium(IV)-Kations.

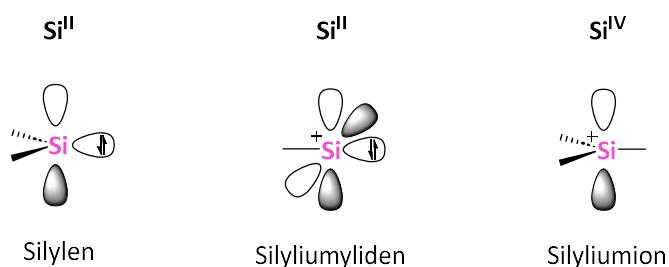


Abbildung 1.12: Vereinfachte Darstellung der Grenzorbitale eines Silylens, eines Silyliumylidens und eines Silyliumions.

Silyliumylidene besitzen ein lokalisiertes Elektronenpaar und zwei freie p-Orbitale am Zentralatom. Aufgrund dessen enthält der Großteil der bisher isolierten Spezies dieses Typs ein oder zwei Donorliganden, die das elektrophile Siliziumatom elektronisch und kinetisch stabilisieren. Das erste Silizium(II)-Kation **I-40** wurde 2004 von JUTZI und Mitarbeitern durch Protonierung des Decamethylsilicocens **I-1** mit Hilfe des Salzes $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dargestellt (Abbildung 1.13).^[94] Der Halbsandwichkomplex **I-40** wird durch Elektronendelokalisierung über die SiC_5 -Einheit stabilisiert und zeigt eine diverse Reaktivität gegenüber anionischen und neutralen Nucleophilen, begleitet von Haptizitätsänderungen des Cp^* -Liganden.^[95] Die Synthese eines zweifach koordinierten Silyliumylidens **I-41** (Abbildung 1.13) gelang DRIESS *et al.* durch Protonierung des β -Diketiminatosilylens **I-4** mit der Brønsted-Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[96] Das Kation **I-41** beinhaltet eine planare, cyclische SiC_3N_2 -Einheit und kann als aromatisches 6π -Elektronensystem beschrieben werden. Eine Vielzahl der in der Literatur zu findenden Silyliumylidene tragen NHC-Liganden zur Stabilisierung des elektronenarmen Siliziumzentrums. NHCs eignen sich hierfür besonders, da sie neben ihrer σ -Donorfunktion auch die Möglichkeit zur Delokalisierung der positiven Ladung bieten.^[89] Beispielsweise gelang So und Mitarbeitern durch den Einsatz von NHCs die Stabilisierung und Isolierung des Wasserstoff-substituierten Silizium(II)-Kations **I-42** (Abbildung 1.13).^[97]

Das erste monokoordinierte Silyliumyliden **I-43** wurde 2020 von HINZ dargestellt und röntgendiffraktometrisch charakterisiert (Abbildung 1.13).^[49] Die Synthese erfolgte durch Abstraktion des Iodids aus dem Iodosilylen **I-14** mit Hilfe des Silbersalzes $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$.^[98,99] Das Siliziumatom in Verbindung **I-43** trägt das sterisch anspruchsvolle Carbazolgerüst dtbpCbz ($\text{dtbpCbz} = 1,8\text{-Bis}(3,5\text{-ditertbutylphenyl})\text{-}3,6\text{-ditertbutylcarbazolyl}$, *vide infra*, Abschnitt 1.3) als einzigen σ -Substituenten und wird zusätzlich durch Wechselwirkungen mit den flankierenden Arylgruppen stabilisiert.

Weitergehend können kationische Silizium(II)-Zentren auch in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert werden. Ein Beispiel ist das Nickel(0)-koordinierte Silyliumyliden **I-44** das von KATO *et al.* durch Chloridabstraktion aus der entsprechenden Silylenvorstufe synthetisiert wurde (Abbildung 1.13).^[100] Während in Silylen-Übergangsmetallkomplexen das Siliziumatom meist durch eine σ -Bindung an das Metallatom gebunden ist, ist die Bindungssituation in Komplex **I-44** umgekehrt und das elektronenarme Siliziumatom wird durch eine σ -Bindung vom Nickel(0)-Fragment ausgehend stabilisiert.

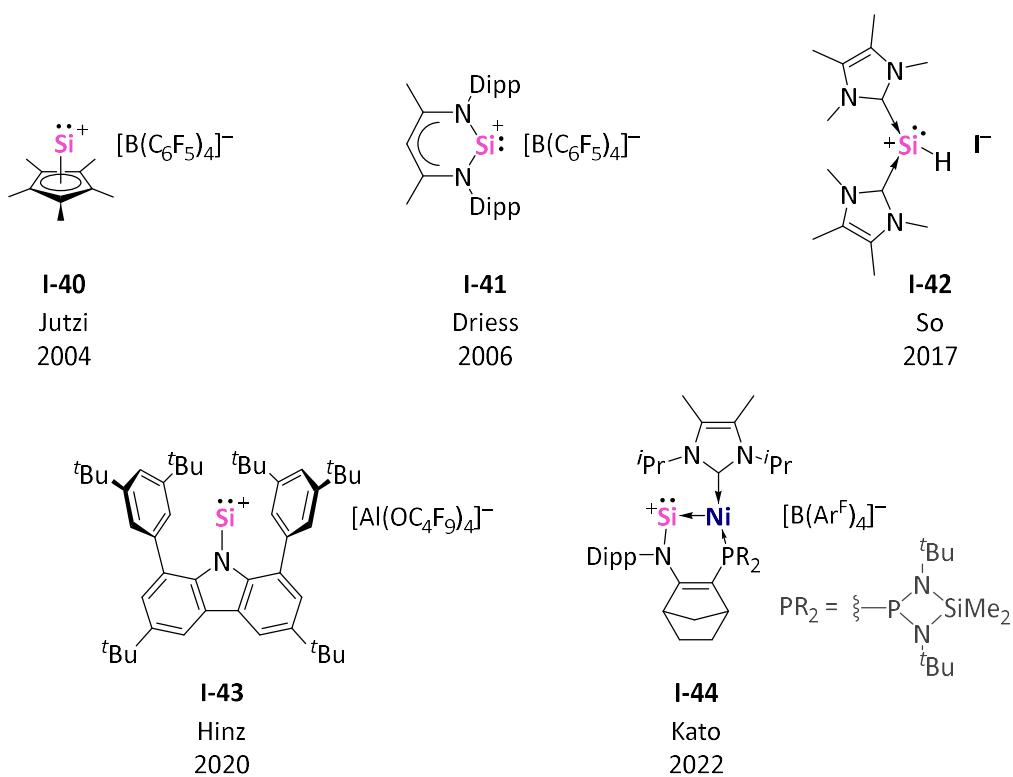


Abbildung 1.13: Ausgewählte Beispiele von Silyliumylidenen. Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl. Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃.

Durch ihre außergewöhnliche elektronische Struktur besitzen Silyliumylidene vielseitiges synthetisches Potential. Einige Silyliumylidene zeigen Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen^[101] oder dienten als Ausgangsmaterialien für die Darstellung neuer, niedervalenter Siliziumverbindungen.^[102] Das Kation **I-42** fand bereits Anwendung als Katalysator in metallfreien Formylierungsreaktionen und zur selektiven Hydroborierung.^[103,104]

1.3 Sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme

Wie aus den vergangenen Kapiteln hervor geht, werden zur kinetischen Stabilisierung niedervalenter Siliziumspezies sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme benötigt. Dies gilt nicht nur für das Silizium, sondern trifft auf viele Elemente mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen oder Bindungssituationen zu. Durch die sperrigen Substituenten wird die Aggregation der koordinativ ungesättigten Spezies zu Dimeren oder Oligomeren unterdrückt und die Reaktion mit Lewis-Basen verhindert (*vide supra*, Abbildung 1.4).^[13,105] Heutzutage existiert eine Vielzahl sterisch anspruchsvoller Liganden die monodentater, chelatisierender oder aromatischer Natur sein können. Typische Beispiele monodentater Systeme, die zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen eingesetzt werden, sind *meta*-Terphenyle (Abbildung 1.14, **A**),^[106] Mesityle (**B**)^[106] sowie Arylsilylamide (**C**).^[107,108] Kürzlich wurde zudem der sterisch anspruchsvolle ^tBu-M^sFluind-Ligand (**D**, M^sFluind = 3',3',5',5'-Tetramethyl-2',3',5',6'-tetrahydrodispiro-(fluoren-9,1'-s-indacen-7',9''-fluoren)-8'-yl) eingeführt, der die Stabilisierung von Mehrfachbindungssystemen schwerer Gruppe 14 und 15 Elemente und eines Bismuthinidens mit einem Triplett-Grundzustand ermöglichte.^[109–111]

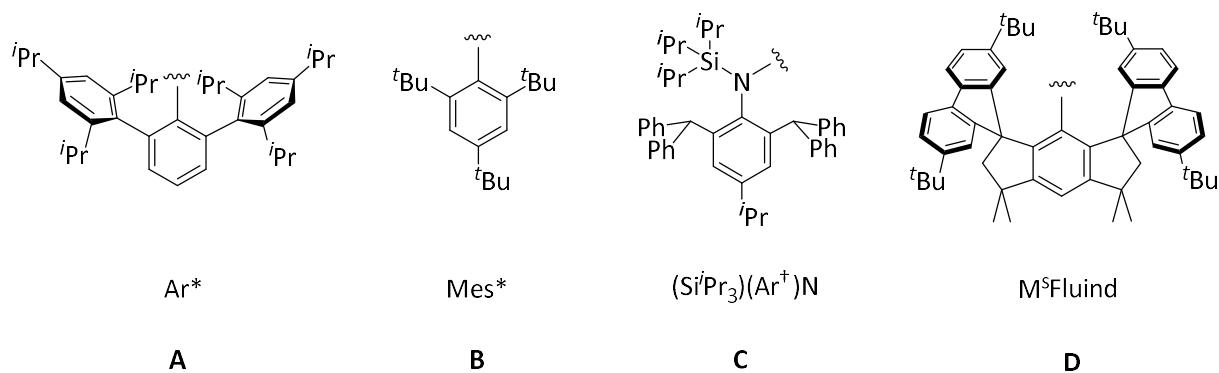


Abbildung 1.14: Ausgewählte Beispiele monodentater Ligandensysteme zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen. $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})\text{phenyl}$, $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$, $\text{Ar}^+ = 2,6\text{-}\{C(H)Ph_2\}_2\text{-}4\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_2$.

Zu den monodentaten Liganden zählen auch Carbazol-basierte Systeme. Das Carbazol ist ein aromatischer Heterocyclus, der aus einer zentralen Pyrroleinheit und zwei anellierten Benzolringen besteht. Durch die Wahl der Substituenten an der 1- und 8-Position des Carbazolgerüsts kann der sterische Anspruch des Liganden individuell variiert werden.^[112] Experimentellen Studien zufolge bieten strukturell vergleichbare Carbazolsysteme eine

größere sterische Abschirmung als ihre Terphenylenanaloge. Des Weiteren ermöglicht die flexible Drehung um die $C_{1/8}$ – C_{ipso} -Bindungen zwischen dem Carbazolgerüst und den flankierenden Arylgruppen die Ausbildung schwacher Wechselwirkungen mit dem N-gebundenen Element, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung gewährleistet wird.^[113] Durch seine Redoxaktivität unterscheidet sich der Carbazolyligand zudem von den oben genannten Substituenten **A** bis **C**, die zu den „Redox-unschuldigen“ Liganden zählen.^[114]

Verschiedene Aryl-funktionalisierte Carbazolyliganden wurden bereits für die Synthese von Aluminium-^[115] und Galliumverbindungen,^[113] sowie Kalium- und Magnesiumkomplexen eingesetzt.^[116] Diese Verbindungen besitzen Phenyl-, Mesityl- oder Xylylgruppen (Xylyl = 3,5-Dimethylphenyl) an der 1- und 8-Position des Carbazolgerüsts.

Der von HINZ entwickelte 1,8-Bis(3,5-ditertbutylphenyl)-3,6-ditertbutylcarbazolyligand (Abbildung 1.15), im Folgenden ^{dtbp}Cbz abgekürzt, wurde erstmals 2019 zur Stabilisierung der basenfreien Chlorotetrylene $^{dtbp}CbzECl$ ($E = Ge, Sn, Pb$) und der entsprechenden formal monokoordinierten Tetryliumionen $[^{dtbp}CbzE][wca]$ ($wca = weakly coordinating anion$, schwach koordinierendes Anion; $[B(C_6F_5)_4]^-$ oder $[Al(OC_4F_9)_4]^-$) eingesetzt.^[117]

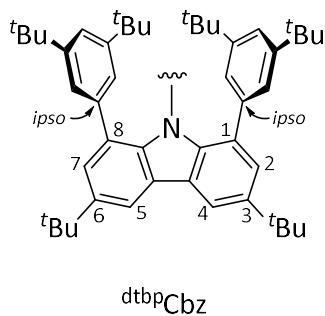


Abbildung 1.15: Der von HINZ entwickelte ^{dtbp}Cbz -Ligand.^[117]

Der sterische Anspruch des ^{dtbp}Cbz -Liganden hängt einerseits vom N-koordinierten Metallzentrum und andererseits von dessen Positionierung relativ zur Carbazolebene ab. Dies kann anhand der verdeckten Volumina (*buried volume*, V_{bur}) verdeutlicht werden. Das verdeckte Volumen beschreibt den Anteil des Gesamtvolumens einer Kugel, das ein Ligand einnimmt und wird aus kristallografischen Daten berechnet.^[118] Während der protonierte Ligand $^{dtbp}CbzH$ ein verdecktes Volumen von 74.8% aufweist, sinkt die sterische Abschirmung für $^{dtbp}CbzGeCl$ auf ein verdecktes Volumen von 61.6%, da ein Arylrest durch die elektronische Repulsion mit dem freien Elektronenpaar am Germaniumatom zur Seite gedreht vorliegt.^[117]

Das durch Chloridabstraktion erhaltene Kation $[\text{dtbp}^{\text{t}}\text{CbzGe}]^+$ besitzt hingegen wieder ein größeres verdecktes Volumen von 73.7%,^[119] da das Germaniumatom nun zentral in der Carbazoltasche positioniert ist und stärkere π -Wechselwirkungen mit den Arylgruppen möglich sind.

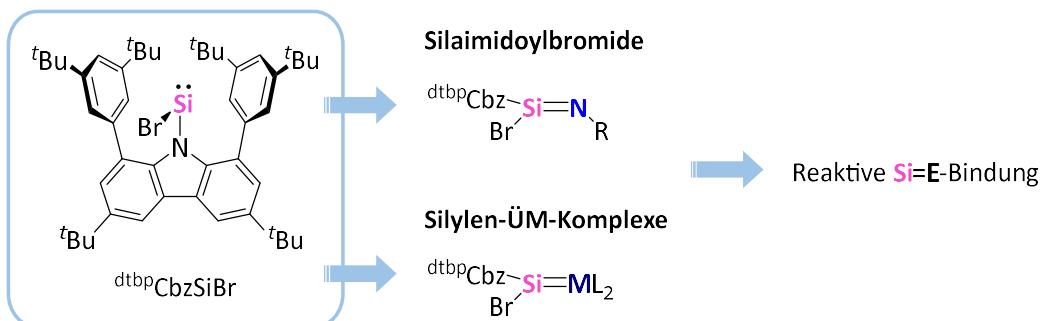
Durch seinen erheblichen sterischen Anspruch und die Flexibilität der flankierenden Arylgruppen besitzt der $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Ligand ein ausgesprochen großes synthetisches Potential zur Stabilisierung niedervalenter Elementzentren sowie ungewöhnlicher Bindungssituationen. So gelang die Darstellung der basenfreien Halosilylene $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiX}$ (X = Br **I-13**, X = I **I-14**, *vide supra*, Abbildung 1.8) und des Silyliumylidenkations $[\text{dtbp}^{\text{t}}\text{CbzSi}]^+$ (**I-43**, *vide supra*, Abbildung 1.13) durch den Einsatz dieses Ligandensystems. Des Weiteren fand das $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Gerüst beispielsweise Anwendung in der Stabilisierung zweifach koordinierter Kupfer(II)-Komplexe,^[120] der Darstellung von Phosphaketenyltetrylenen^[121] sowie in der Erdalkalimetallchemie.^[122]

Wie die vorhergegangen Abschnitte bereits durchblicken ließen, zeigen zweiseitige Siliziumverbindungen eine vielseitige Reaktivität und stellen häufig geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung neuer Verbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder Bindungsmodi dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene divalente Siliziumverbindungen auf Basis des $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Liganden bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten untersucht.

2 Zielsetzung

Die Stabilisierung reaktiver Spezies ist eine grundlegende Herausforderung der synthetischen Chemie, die häufig durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Ligandsysteme bewältigt wird. Die vorliegende Arbeit thematisiert die Reaktivität zweiseitiger Siliziumverbindungen, welche den sterisch anspruchsvollen 1,8-Bis(3,5-ditertbutylphenyl)-3,6-ditertbutylcarbazolyl-liganden (^{dtbp}Cbz) tragen, im Hinblick auf die Darstellung neuer, reaktiver Spezies. Dazu werden das basenfreie Carbazolylbromosilylen $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ sowie das Silyliumylidenkation $[\text{CbzSi}]^+$ als Ausgangsmaterialien verwendet. Da die hier eingesetzten Carbazolylsiliziumspezies keine am Siliziumatom koordinierten Lewis-Basen aufweisen, heben sie sich von den meisten bekannten zweiseitigen Siliziumverbindungen ab. Weitergehend ist das Silylen **I-13** durch den Bromidsubstituenten eines weniger Beispiele dieser Art. Demnach wird für $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ und $[\text{CbzSi}]^+$ ein verändertes Reaktionsverhalten erwartet, das im Rahmen dieser Arbeit eingehender betrachtet wird.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Siliziumverbindungen, in denen das Siliziumatom eine Doppelbindung zu einem weiteren Element ausbildet. Da solche Systeme eine geringe thermodynamische Stabilität aufweisen gilt es zu untersuchen, ob deren Stabilisierung mit dem ^{dtbp}Cbz -System zu bewerkstelligen ist (Schema 2.1). In dieser Hinsicht wird zunächst die Synthese basenstabilisierter und basenfreier Silaimidoylbromide thematisiert, die durch Umsetzen des Carbazolylbromosilylens $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ mit Carbodiimiden und organischen Aziden zugänglich sind. Dabei wird der sterische Anspruch der eingesetzten Substrate variiert, um die Produktbildung in Abhängigkeit der Sterik zu evaluieren. Die polare Silizium-Stickstoff-Doppelbindung wird anschließend eingehender auf ihre Folgechemie untersucht.

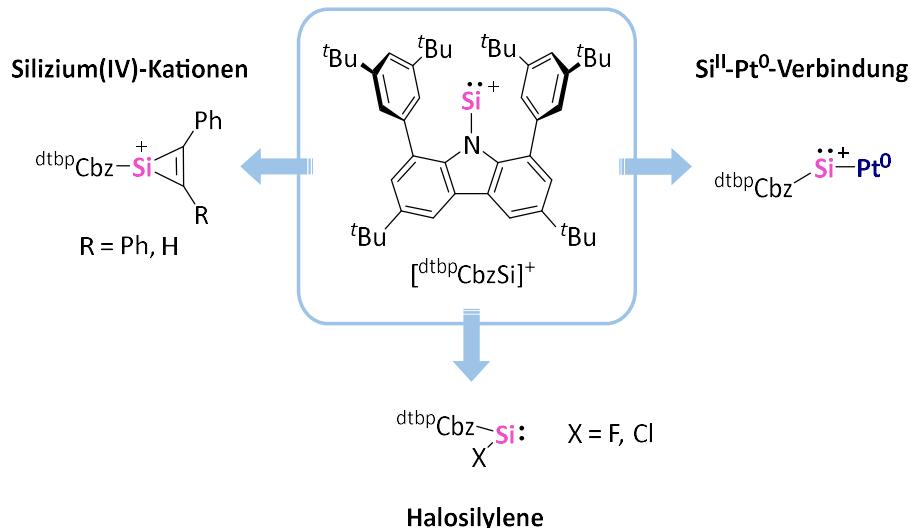


Schema 2.1: Geplante Darstellung von Silizium-Element-Mehrfachbindungssystemen ausgehend von $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$.

Zielsetzung

Weitergehend wird die Eignung des Silylens $^{dtbp}CbzSiBr$ zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen der Gruppe 9 sowie des Platins geprüft. Typischerweise enthalten solche Komplexe Silizium-Metall-Doppelbindung, die in Cycloadditionsreaktionen partizipieren können. Dementsprechend wird die Reaktivität der synthetisierten Platin-Silylenkomplexe gegenüber Ethen erörtert.

Das Reaktionsverhalten monokoordinierter Silyliumylidene ist bisher wenig erforscht. Demnach behandelt das zweite Themengebiet dieser Arbeit die Darstellung neuer, reaktiver Siliziumverbindungen, die ausgehend vom zweiwertigen Silyliumylidenkation $[^{dtbp}CbzSi]^+$ synthetisiert werden (Schema 2.2). Diesbezüglich wird zunächst untersucht, ob cyclische Silizium(IV)-Kationen, sogenannte Silyliumionen, durch Cycloadditionen des Silyliumylidens mit Alkinen zugänglich sind. Da Silyliumionen eine hohe Lewis-Acidität besitzen, bedarf ihre Stabilisierung ausgewählte Substituenten, Gegenionen und Lösungsmittel. Des Weiteren soll die Reihe der bereits bekannten, basenfreien Halosilylene ($X = Br, I$)^[49] um die Fluor- und Chlorderivate erweitert werden, indem das Kation $[^{dtbp}CbzSi]^+$ mit verschiedenen Halogenidquellen umgesetzt wird. Zuletzt wird die Reaktivität des Silizium(II)-Kations gegenüber einer Platin(0)-Verbindung untersucht.



Schema 2.2: Geplante Darstellung neuer, reaktiver Verbindungen ausgehend von $[^{dtbp}CbzSi]^+$.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Reaktivität von Carbazolylsilaimidoylbromiden

Teile der im folgenden Kapitel diskutierten Ergebnisse sind bereits in einer Peer-Review Fachzeitschrift publiziert unter:

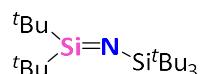
P. Hädinger, M. P. Müller, A. Hinz, Synthesis and Reactivity of Base-Stabilized and Base-Free Silaimidoyl Bromides, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 1997–2004.

Die die Verbindung **11** betreffenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit *Maximilian Müller* arbeitsgruppenintern entstanden.

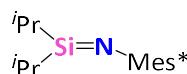
Quantenchemische Rechnungen wurden von *Dr. Alexander Hinz* durchgeführt.

3.1.1 Einleitung

Die Vielfalt der organischen Chemie ist mitunter auf die Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Ausbildung von stabilen Mehrfachbindungen mit sich selbst oder anderen Elementen zurückzuführen. Im Gegensatz dazu besitzen Spezies, die mehrfachgebundene Siliziumatome enthalten eine weitaus geringere thermodynamische Stabilität.^[14] Verbindungen mit einer Si–N-Doppelbindung werden Silaketimine, Iminosilane oder Silaimine genannt. Aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen Silizium (1.90)^[8] und Stickstoff (3.04)^[123] ist die Si–N-Bindung stark polarisiert und somit anfällig für Oligomerisierungen. Erste Beispiele von Silaiminen sind die Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ (**III-1**) und $^i\text{Pr}_2\text{Si}=\text{NMes}^*$ (**III-2**, Mes* = 2,4,6-Tritertbutylphenyl), die auf Arbeiten von WIBERG und KLINGEBIEL zurückgehen (Abbildung 3.1).^[124–126] Die beiden Verbindungen wurden durch Dehydrohalogenierungen oder thermische Salzeliminierungsreaktionen aus den entsprechenden Aminosilanen dargestellt.^[127]



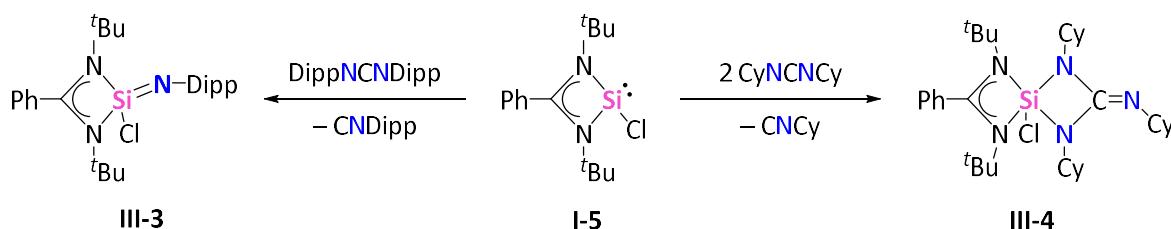
III-1
Wiberg
1985



III-2
Klingebiel
1986

Abbildung 3.1: Erste Beispiele von Silaiminen.^[124–126] Mes* = 2,4,6-Tritertbutylphenyl.

Seit stabile Silylene synthetisch zugänglich sind, ist die Umsetzung der Silizium(II)-Spezies mit organischen Aziden eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Silaiminen. Allerdings führen diese Reaktionen nicht ausschließlich zu Spezies mit Si–N-Doppelbindungen, sondern liefern abhängig vom sterischen Anspruch der Ausgangsmaterialien diverse Reaktionsprodukte (*vide supra*, Schema 1.2). Die Reaktion von Silylenen mit Carbodiimiden erwies sich als alternative Syntheseroute zu Silaiminen, bei der die Verwendung der risikobehafteten Organoazide vermieden wird. Beispielsweise reagiert das Amidinatochlorosilylen **I-5** mit Diisopropylphenylcarbodiimid (im Folgenden $(\text{DippN})_2\text{C}$) unter Eliminierung eines Äquivalents Isonitril zum entsprechenden Silaimin **III-3** (Schema 3.1).^[128] Jedoch hängt die Konstitution der Reaktionsprodukte auch in dieser Art von Reaktion von der Sterik der Substrate ab, wie aus der Reaktion von **I-5** mit Dicyclohexylcarbodiimid (im Folgenden $(\text{CyN})_2\text{C}$) ersichtlich ist. Diesbezüglich wird mit dem kleineren Carbodiimid keine Silizium–Stickstoff-Doppelbindung gebildet. Stattdessen reagiert das Silylen **I-5** mit zwei Äquivalenten $(\text{CyN})_2\text{C}$ unter Abspaltung einer Isonitrileinheit zur bicyclischen Verbindung **III-4** (Schema 3.1).^[129]



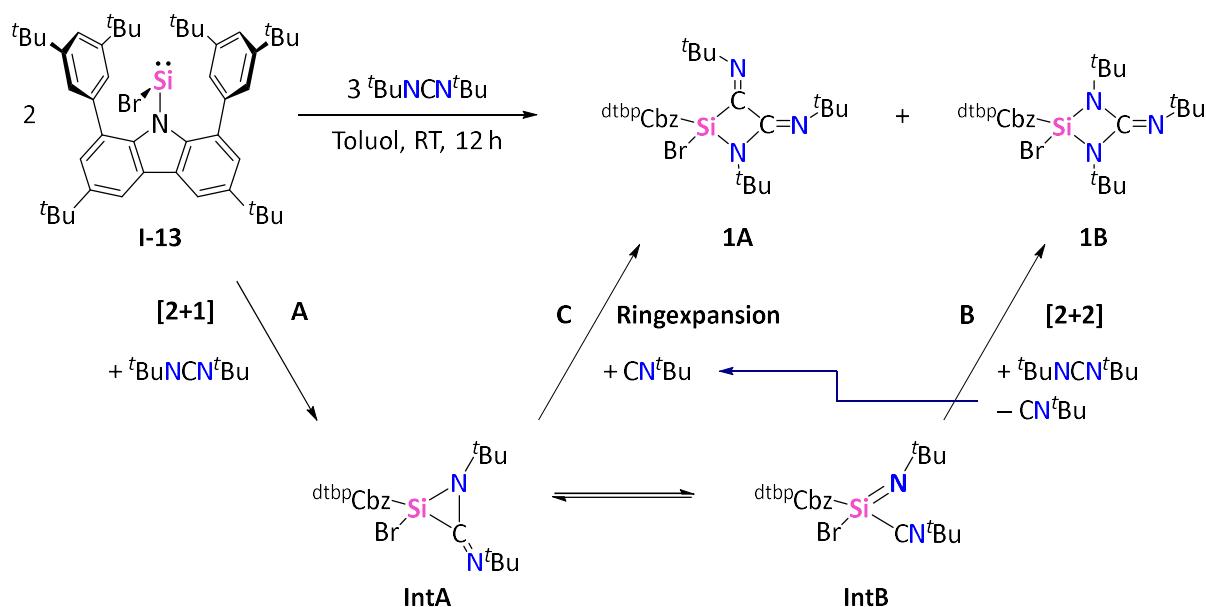
Schema 3.1: Reaktivität des Silylens **I-5** gegenüber $(\text{DippN})_2\text{C}$ ^[128] und $(\text{CyN})_2\text{C}$.^[129] Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Cy = Cyclohexyl.

3.1.2 Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ gegenüber Carbodiimiden

Carbonsäurechloride und Imidoylchloride zeigen eine signifikant höhere Reaktivität als Imine.^[130] Gleichermaßen sollte demnach für deren basenfreie Siliziumanaloga, sogenannte Silaimidoylchloride, gelten. Solche Spezies sind jedoch nach aktuellem Stand der Forschung noch unbekannt. Im Zuge von Reaktivitätsstudien bezüglich des Carbazolylbromosilylens $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) stand die Darstellung von Silaimidoylchloriden der Form $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}=\text{NR}$ im Fokus. Dazu wurde $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ zunächst mit verschiedenen Carbodiimiden umgesetzt.

Die Reaktion von Silylen **I-13** mit Diterbutylcarbodiimid (im Folgenden $(^{\text{t}}\text{BuN})_2\text{C}$) benötigte zwei Äquivalente des Carbodiimids zur vollständigen Umsetzung des Silylens (Schema 3.2), wie mittels NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Ein größerer Überschuss $(^{\text{t}}\text{BuN})_2\text{C}$

beeinflusste die Reaktion nicht. Jedoch wurden im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Röhren der Reaktionsmischung für 12 Stunden bei Raumtemperatur zwei Produkte identifiziert, die Resonanzen mit nahezu gleicher Intensität bei $\delta = -36.5$ und -42.6 ppm aufweisen. Durch Einengen der Reaktionslösung in *n*-Hexan wurden Einkristalle erhalten, die die kokristallisierten Verbindungen $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{N}^t\text{Bu}$ (**1A**) und $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CN}^t\text{Bu}$ (**1B**) enthielten. Folglich zeigt $^{\text{dtb}p}\text{CbzSiBr}$ eine zu Silylen **I-5** vergleichbare Reaktivität gegenüber Carbodiimiden mit kleinen Alkylsubstituenten (*vide supra*, Schema 3.1, rechts).



Schema 3.2: Synthese von $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{N}^t\text{Bu}$ (**1A**) und $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CN}^t\text{Bu}$ (**1B**).

Die simultane Bildung von **1A** und **1B** kann mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen (PBE1PBE, def2SVP, GD3BJ) nachvollzogen werden. Diesen zufolge wäre der erste Schritt der Reaktionsabfolge eine [2+1] Cycloaddition zwischen dem Silylen **I-13** und einer C–N-Bindung des Carbodiimids, wobei der intermediäre Heterocyclus **IntA** entsteht (Schema 3.2, A). Eine ähnliche Ringexpansion, in die Cyclotrisilene involviert sind, wurde von SCHESCHKEWITZ und Mitarbeiter berichtet.^[131] Für **IntA** besteht die Möglichkeit eines Gleichgewichts mit dem isomeren basenstabilisierten Silaimin **IntB**. Letzteres kann in einer [2+2] Cycloaddition mit einem Äquivalent Carbodiimid zu Diazasiletan **1B** reagieren und gleichzeitig ein Äquivalent *Tert*butylisonitril ($^t\text{BuNC}$) freigeben (Schema 3.2, B). Dieses Isonitril kann schließlich durch Insertion in den gespannten Silacyclus **IntA** das Produkt **1A** liefern (Schema 3.2, C). Verwandte Ringerweiterungen von Carbazol-basierten Siliziumheterocyclen mit Isonitrilen wurden kürzlich von unserer Arbeitsgruppe veröffentlicht.^[132]

Ergebnisse und Diskussion

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1A** und **1B** im Festkörper sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Wie aus der Strukturanalyse hervorgeht, enthält Verbindung **1A** einen SiC₂N-heterocyclischen Kern, wohingegen **1B** eine zentrale SiN₂C-Einheit besitzt. Aufgrund von Fehlordnungen im Kristall werden die Strukturdaten nicht detailliert diskutiert, sie erlauben jedoch die Bestimmung der Konnektivitäten. Alle Versuche, die Produkte **1A** und **1B** einzeln zu isolieren scheiterten.

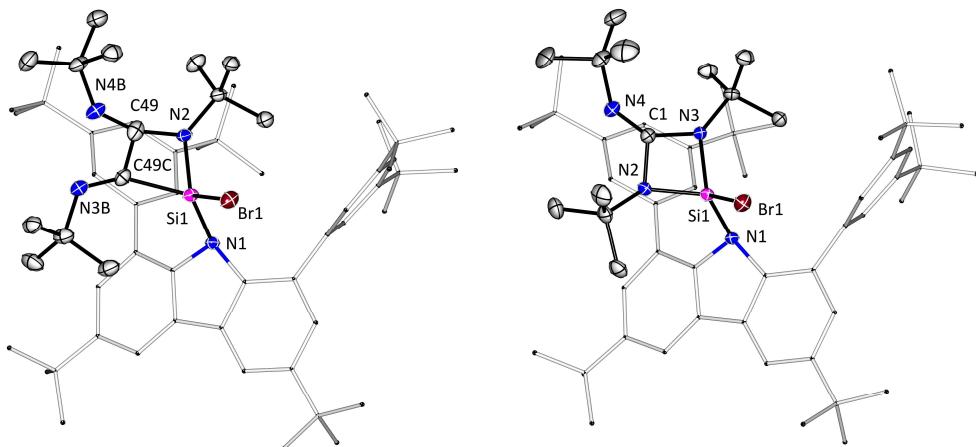
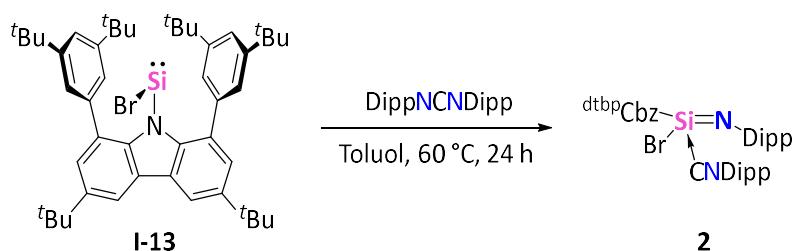


Abbildung 3.2: Molekülstrukturen von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CN^tBu)_2N^tBu$ (**1A**, links) und $^{dtbp}Cbz(Br)Si(N^tBu)_2CN^tBu$ (**1B**, rechts) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Aufgrund von Fehlordnungen im Einkristall sind keine Strukturparameter angegeben.

Um die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Carbodiimid zu verhindern, wurde das sterisch anspruchsvollere, Aryl-funktionalisierte (DippN)₂C mit Silylen **I-13** umgesetzt (Schema 3.3). Das Rühren einer Lösung beider Ausgangsmaterialien in Toluol für 24 Stunden bei 60 °C wurde von einem Farbumschlag von gelb nach dunkelrot begleitet. Die ²⁹Si-NMR-Resonanz der neuen Verbindung **2** wurde nach vollständig abgelaufener Reaktion bei $\delta = -126.8$ ppm detektiert und ist relativ zu Silylen **I-13** ($\delta(^{29}Si) = 129.2$ ppm)^[49] signifikant zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben.



Schema 3.3: Synthese von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (**2**).

Einengen der Reaktionslösung lieferte rote Einkristalle, die mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (**2**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie aus der Molekülstruktur in Abbildung 3.3 ersichtlich ist, stellt Verbindung **2** das Isonitriladdukt eines Silaimins beziehungsweise Silaimidoylbromids dar und ähnelt damit dem postulierten Intermediat **IntB** (*vide supra*, Schema 3.2). Entgegen den Literaturbeispielen, in denen das Isonitril freigesetzt wird, fungiert es in diesem Fall als Donor am Siliziumatom. Dies suggeriert, dass das Siliziumatom in Verbindung **2** verglichen mit den bereits bekannten Beispielen eine erhöhte Lewis-Acidität aufweist und demnach das freigesetzte Isonitril zur Stabilisierung benötigt. Dementsprechend liegt das Siliziumatom im Silaimidoylbromid **2** vierfach koordiniert vor. Allerdings ist die Koordinationsgeometrie, die durch den Carbazolyliganden, das Bromatom und das Imid-Stickstoffatom zustande kommt, mit einer Winkelsumme von 349° nahezu trigonal planar und es tritt nur eine leichte Pyramidalisierung des Siliziumatoms auf. Weiterhin fällt auf, dass das Siliziumatom aus der durch das Carbazolrückgrat aufgespannten Ebene herausragt, während die flankierenden Arylgruppen zur Seite gedreht vorliegen. Die Abwinkelung des Siliziums beträgt ungefähr 40° relativ zu einer planaren Koordination an das Carbazol-Stickstoffatom. Dies kann der Minimierung sterischer Hinderungen zwischen den sperrigen Arylsubstituenten der Imid-, Isonitril- und Carbazoleinheiten zugeschrieben werden. Die kurze $\text{Si}–\text{N1}_{\text{Dipp}}$ -Bindungslänge von $1.556(2)$ Å suggeriert Doppelbindungscharakter im Festkörper und steht in Übereinstimmung mit der Literatur.^[133] Der Abstand zwischen dem Siliziumatom und dem C1-Atom des Isonitrils von $1.930(3)$ Å liegt im Bereich ähnlicher dativer $\text{Si}–\text{C}$ -Bindungen.^[134] Die $\text{Si}–\text{N3}_{\text{Cbz}}$ -Bindung ist mit $1.758(2)$ Å gegenüber der entsprechenden Bindung im freien Silylen **I-13** ($\text{Si}–\text{N}_{\text{Cbz}}$ $1.802(2)$ Å)^[49] verkürzt, was auf stabilisierende Wechselwirkungen des Carbazol-Stickstoffatoms mit dem Siliziumatom hinweist. Diese π -Donorwechselwirkung ist in Verbindung **2**, aufgrund der vierwertigen Oxidationsstufe und der folglich erhöhten Lewis-Acidität am Siliziumatom, stärker ausgeprägt als im zweiwertigen Silylen **I-13**. Die $\text{Si}–\text{N1}–\text{C14}$ - und $\text{Si}–\text{C1}–\text{N2}$ -Bindungswinkel betragen $164.9(2)^\circ$ beziehungsweise $160.1(2)^\circ$ und weichen um ungefähr 20° von der linearen Koordination ab. Auch hier sind vermutlich sterische Gründe anzuführen.

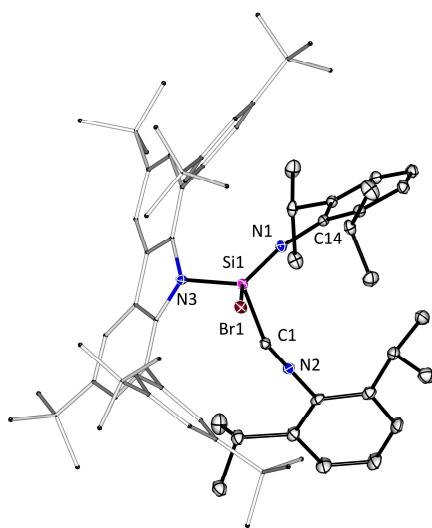


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (**2**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si-N1 1.556(2), Si-N3 1.758(2), Si-C1 1.930(3), C1-N2 1.153(3), N1-Si-Br 121.35(8), N1-Si-N3 117.87(10), N3-Si-Br 109.30(7), Si-N1-C14 164.9(2), Si-C1-N2 160.1(2).

Aufgrund der roten Farberscheinung des Isonitril-stabilisierten Silaimidoylbromids **2** wurde ein UV-Vis-Spektrum der Verbindung aufgenommen (Abbildung 3.4). Dieses zeigt eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, die bis zu einer Wellenlänge von ungefähr 640 nm ausgedehnt ist.

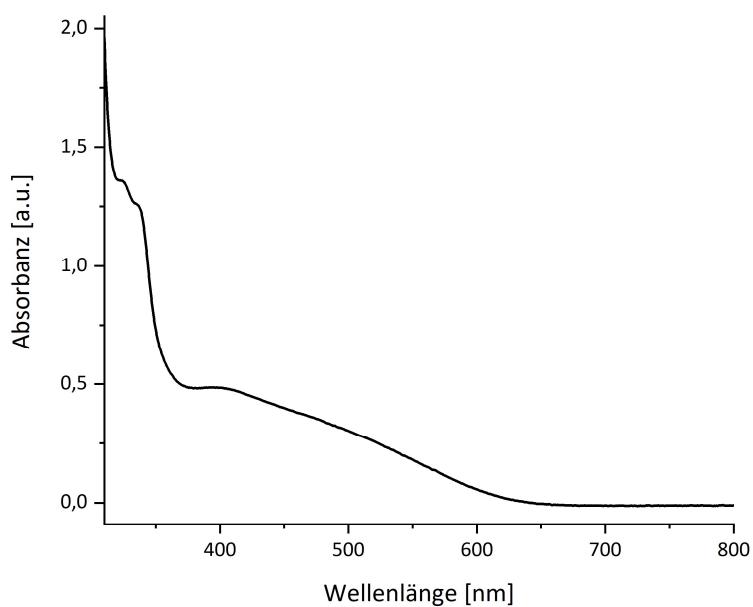


Abbildung 3.4: UV-Vis-Spektrum von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (**2**) in *n*-Hexan bei 25 °C.

Zur Aufklärung der elektronischen Situation wurden die Grenzorbitale von $\text{dtb}^{\text{p}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (**2**) quantenchemisch berechnet (Abbildung 3.5, PBE1PBE, def2SVP, GD3BJ). Diesen zufolge wird das HOMO hauptsächlich durch Beiträge der $\pi(\text{Si}=\text{N})$ -Bindung sowie des konjugierten π -Systems der Imid-Dipp-Gruppe dominiert. Im LUMO leistet die Isonitril-Donoreinheit den größten Beitrag. Die Übergänge mit der geringsten Energie finden laut DFT-Rechnungen bei 609 nm statt, was mit dem UV-Vis-Spektrum und der makroskopisch beobachteten Farbe übereinstimmt.

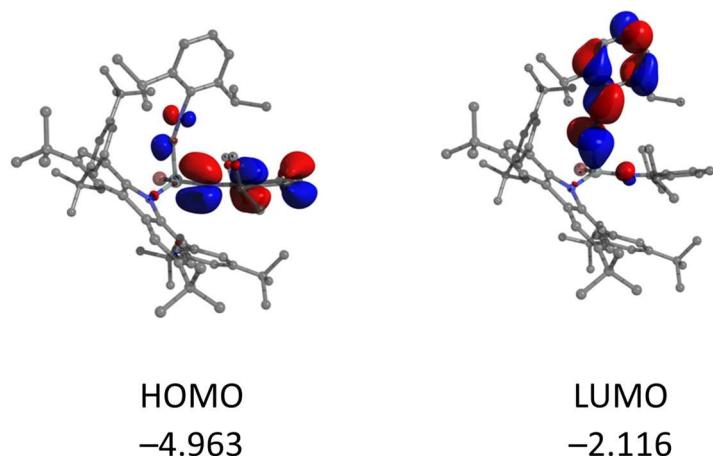
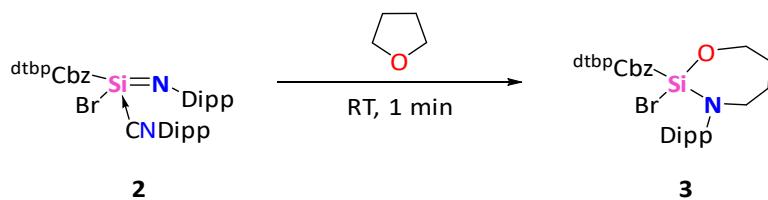


Abbildung 3.5: Molekülorbitale von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (2). Molekülorbitalenergien sind in eV angegeben.

Die Si–N-Doppelbindung macht das basenstabilisierte Silaimidoylbromid **2** zu einem geeigneten Ausgangsmaterial für Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Substraten. In dieser Hinsicht ist die Dissoziation der Donoreinheit essenziell. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Versuche zur Abstraktion des Isonitrils aus der Verbindung **2** im folgenden Kapitel beschrieben werden (*vide infra*, Kapitel 3.1.3). Der Verlust des Isonitrils wurde bereits bei Zugabe von THF zu Verbindung **2** beobachtet, die von einer vollständigen Entfärbung der ursprünglich roten Lösung innerhalb weniger Minuten begleitet wurde (Schema 3.4).



Schema 3.4: Synthese von $^{dtbp}Cbz(Br)SiC_4H_8ONDipp$ (3).

Ergebnisse und Diskussion

Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen offenbarten, ist die stark polarisierte Si–N-Bindung des Silaimidoylbromids **2** gegenüber polaren Lösungsmitteln wie THF instabil und reagiert in einer Ringöffnungsreaktion zu $^{dtb}p\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (**3**). In ^1H - und ^{13}C -DEPT-NMR-Experimenten wurden die charakteristischen Resonanzen der vier CH_2 -Gruppen eindeutig identifiziert. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz der Verbindung **3** erscheint in der für Silizium(IV)-Verbindungen charakteristischen Region bei $\delta = -48.2$ ppm.

Durch langsames Einengen einer Lösung von **3** in Toluol wurden farblose Einkristalle erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper des cyclischen Produkts **3** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt und ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Siliziumatom ist tetraedrisch koordiniert, wie anhand der Bindungswinkel bestimmt wurde. Die Si–O- und Si–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für die entsprechenden Bindungen.^[135] Die endocyclischen C–C-Abstände innerhalb der SiOC_4N -Einheit bewegen zwischen 1.507(3) und 1.531(3) Å und liegen in der typischen Region für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen.^[135]

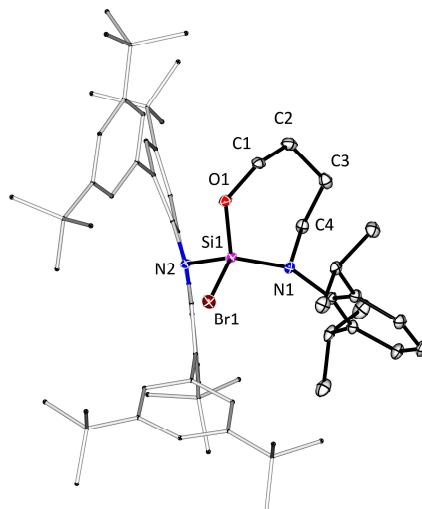
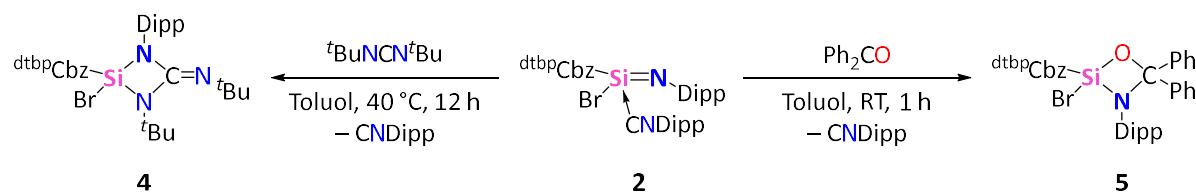


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von $^{dtb}p\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (**3**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.708(2), Si–N2 1.770(2), Si–O 1.599(2), N1–Si–O 110.17(9), N2–Si–O 103.32(8), N1–Si–N2 111.07(8), O–Si–Br 106.02(6), N2–Si–Br 108.90(6).

Im Kontrast zu dem hier diskutierten Silaimidoylbromid **2** zeigt das von WEST und DENK dargestellte Silaimin **I-19** (*vide supra*, Schema 1.2) keine Reaktivität gegenüber THF. Dies suggeriert, dass der Bromidsubstituent einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität der

Silaimidoylbromide ausübt und letztere somit eine erhöhte Reaktionsbereitschaft im Vergleich zu Silaiminen besitzen.

In Abwesenheit starker Donorlösungsmittel reagiert Silaimidoylbromid **2** mit diversen Substraten. Wie erwartet zeigt das sperrige $(\text{DippN})_2\text{C}$ keine Reaktion gegenüber der Si–N-Doppelbindung in Verbindung **2**, was vermutlich sterischen Gründen geschuldet ist. Aus der [2+2] Cycloaddition zwischen **2** und dem kleineren, Alkyl-substituierten $(^t\text{BuN})_2\text{C}$ wurde das viergliedrige $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CNDipp}$ (**4**) in Analogie zu Verbindung **1B** isoliert (Schema 3.5). Gleichermaßen reagierte Silaimidoylbromid **2** mit Benzophenon (Ph_2CO) unter Bildung des formalen Cycloaddukts $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiOCPH}_2\text{NDipp}$ (**5**, Schema 3.5). Strukturell verwandte viergliedrige Heterocyclen wurden erstmals zu Beginn der 1990er Jahre durch Cycloadditionen an Silaiminen dargestellt und charakterisiert.^[136,137] Dahingehend wird die Ähnlichkeit des Silaimidoylbromids **2** mit Silaiminen deutlich.



Schema 3.5: Synthese von $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CNDipp}$ (**4**) und $^{\text{dtb}p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiOCPH}_2\text{NDipp}$ (**5**).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **4** und **5** wurden durch langsames Einengen konzentrierter Lösungen in *n*-Hexan erhalten. Abbildung 3.7 zeigt die Molekülstrukturen im Festkörper. Die Cycloaddukte **4** und **5** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die SiN_2C - beziehungsweise SiNCO -Cyclen sind nahezu planar, wie anhand der Diederwinkel bestimmt wurde. Die Siliziumatome liegen in beiden Fällen vierfach koordiniert vor, allerdings ist die tetraedrische Koordinationsgeometrie durch die Präsenz der cyclischen Einheiten stark verzerrt. Obwohl die $\text{N}_{\text{Cbz}}\text{--Si--Br}$ -Winkel von $109.08(3)^\circ$ (**4**) und $107.77(8)^\circ$ (**5**) nahe dem idealen Tetraederwinkel liegen, sind die SiN_2C - beziehungsweise SiNCO -Ringe beinahe senkrecht zur Ebene, die durch die N_{Cbz} , Si- und Br-Atome aufgespannt wird, angeordnet. Die Diederwinkel zwischen den entsprechenden Ebenen betragen ungefähr 85° . Die Si–O- und Si–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine signifikanten Abweichungen.^[135]

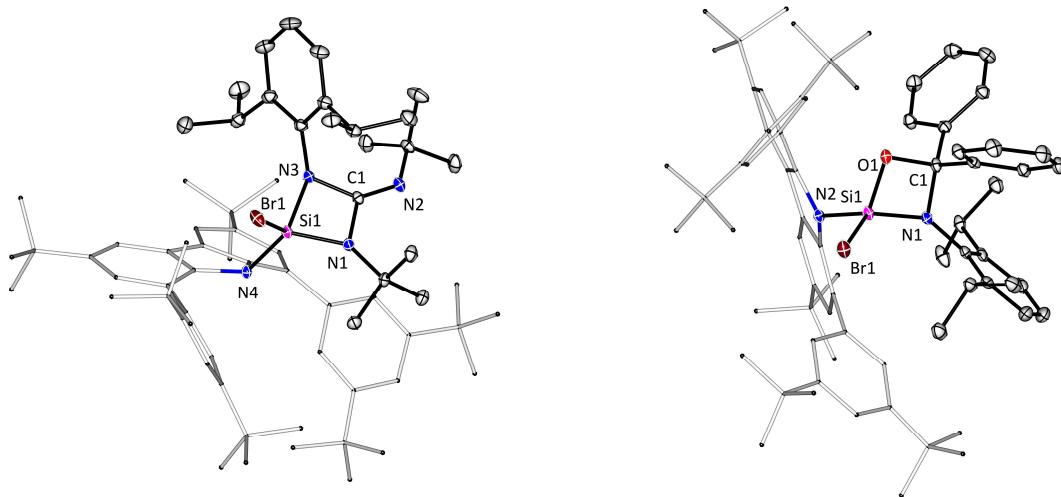
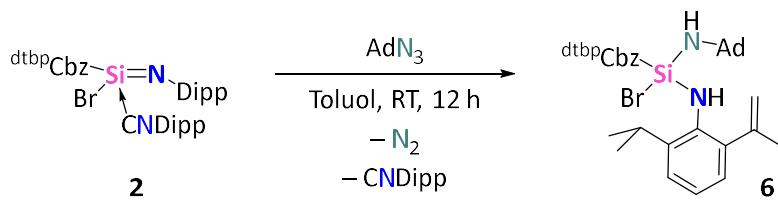


Abbildung 3.7: Molekülstrukturen von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(N^tBu)_2CNDipp$ (**4**, links) und $^{dtbp}Cbz(Br)SiOCPh_2NDipp$ (**5**, rechts) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **4** Si-N1 1.7037(1), Si-N3 1.7524(10), Si-N4 1.7599(10), N1-C1 1.427(2), C1-N3 1.456(2), C1-N2 1.260(2), N4-Si-Br 109.08(3), N1-Si-N3 78.94(5), N1-C1-N3 99.34(9). **5** Si-N1 1.704(2), Si-N2 1.748(2), Si-O 1.643(2), N1-C1 1.526(3), C1-O 1.452(3), N2-Si-Br 107.77(8), N1-Si-O 82.58(10), N1-C1-O 95.8(2).

Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen erscheinen für die beiden heterocyclischen Verbindungen **4** und **5** bei jeweils $\delta = -37.8$ beziehungsweise -46.0 ppm. Der geringfügigen Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz von Verbindung **5** zu einer geringeren Resonanzfrequenz relativ zu Verbindung **4** nach zu urteilen, weist die $OCPh_2$ -Einheit etwas mehr elektronenschiebenden Charakter auf als die $(^t\text{BuN})_2\text{C}$ -Einheit. Für Diazasiletan **4** konnten zusätzlich die ^{15}N -NMR-Resonanzen der Carbodiimid-Stickstoffatome bei $\delta = 119.6$ und 212.7 ppm mit Hilfe des ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Experiments detektiert werden.

Für die Reaktion zwischen Silaimidoylbromid **2** und Adamantylazid (im Folgenden AdN_3) sind verschiedene Reaktionswege denkbar. Eine [3+2] Cycloaddition würde ein Silatetrazolin analog zu Verbindung **I-25** generieren, während *via* [2+1] Cycloaddition und N_2 -Eliminierung eine Verbindung mit einer cyclischen, dreigliedrigen SiN_2 -Einheit gebildet werden könnte. Des Weiteren wäre auch eine 1,2-Addition an die Si-N-Doppelbindung möglich. Die Reaktion von Verbindung **2** mit AdN_3 verläuft nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei Raumtemperatur selektiv zu einem neuen Produkt **6** (Schema 3.6), wie anhand von NMR-Experimenten ersichtlich wurde. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6** zeigt eine einzige Resonanz bei $\delta = -48.9$ ppm, jedoch wurden im ^1H -NMR-Spektrum zwei sekundäre Aminofunktionen detektiert.



Schema 3.6: Synthese von *dtbpcbz(Br)SiNHAdNHDipp(-H)* (6).

Durch Einengen der Reaktionslösung in Toluol wurden farblose Einkristalle erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Molekülstruktur von *dtbpcbz(Br)SiNHAdNHDipp(-H)* (6) im Festkörper ist in Abbildung 3.8 gezeigt und gibt Aufschluss über die Herkunft der beiden Wasserstoffatome. Verbindung 6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie aus der Molekülstruktur im Festkörper hervorgeht, besitzt Verbindung 6 ein vierfach koordiniertes Siliziumatom mit drei Amino- und einem Bromsubstituenten. Zunächst fällt auf, dass die C7–C8-Bindung der ehemaligen *Isopropyl*gruppe am Dipp-Substituenten einen verkürzten C–C-Abstand von 1.334(4) Å besitzt und damit die Präsenz einer *Isopropenyl*gruppe andeutet. Die Zersetzung von Dipp-Gruppen durch eine Hauptgruppenelementverbindung wurde erstmals 2021 von FULTON und Mitarbeitern berichtet.^[138] Zuvor wurde solch eine Reaktivität für niedervalente Übergangsmetallspezies beobachtet.^[139] Die Si–N₁_{Dipp}[–] und Si–N₂_{Ad}-Bindungslängen sind mit 1.696(2) und 1.684(2) Å gegenüber dem Si–N₃_{Cbz}-Abstand von 1.788(2) Å verkürzt. Durch die sperrigen Aminosubstituenten ist der N₁–Si–N₂-Bindungswinkel mit 114.27(10)° etwas aufgeweitet, der N₃–Si–Br-Winkel liegt dagegen verengt vor und beträgt 104.77(7)°.

Während die Reaktionen literaturbekannter Silylene mit AdN₃ meist, vermutlich *via* intermediär gebildeten Silaiminen und anschließenden [3+2] Cycloadditionen, zu Silatetrazolinen verlaufen (*vide supra*, Schema 1.2, C),^[133] wurde aus der oben beschriebenen Reaktion kein Cycloaddukt isoliert. Ein möglicher Grund hierfür, wäre die sterische Überfrachtung des Siliziumatoms durch die sperrigen *dtbpcbz*- und Dipp-Substituenten, die eine [3+2] Cycloaddition verhindern. Stattdessen könnte eine [2+1] Cycloaddition des AdN₃ an die Si–N-Bindung stattfinden und der, nach der Eliminierung von N₂ resultierende, dreigliedrige Ring unter Deprotonierung der Dipp-Isopropylgruppe zu Produkt 6 reagieren.

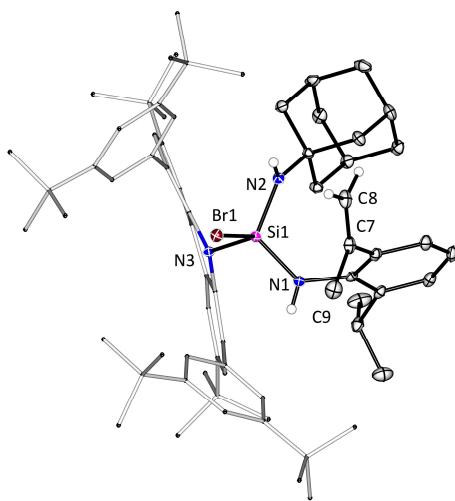
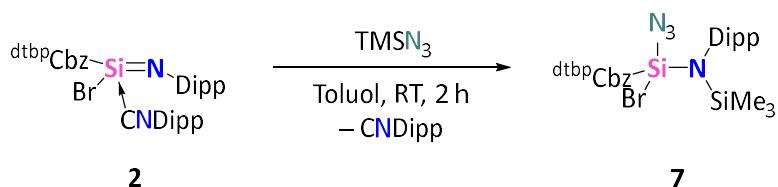


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von $^{dtbpcbz(Br)SiNHAdNDipp(-H)}$ (6) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si-N1 1.696(2), Si-N2 1.684(2), Si-N3 1.788(2), C7-C8 1.334(4), C7-C9 1.497(4), N1-Si-N2 114.27(10), N3-Si-Br 104.77(7), Si-N1-C1 128.5(2), Si-N2-C13 134.6(2).

Im ^1H -NMR-Spektrum des Aminobromosilans **6** kann die Resonanz der Isopropenyl- CH_2 -Gruppe als breites Signal bei $\delta = 5.07$ ppm detektiert werden. Die entsprechende ^{13}C -NMR-Resonanz erscheint bei $\delta = 117.4$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die beiden NH-Protonen ergeben jeweils eine breite Resonanz bei $\delta = 1.34$ und 4.36 ppm, wie zusätzlich durch ein ^1H - ^{15}N -HSQC-NMR-Experiment bestätigt wurde. Die zugehörigen ^{15}N -NMR-Korrelationssignale erscheinen bei $\delta = 71.6$ und 61.6 ppm.

Wird Silaimidoylbromid **2** mit Trimethylsilylazid (im Folgenden TMN_3) umgesetzt, erfolgt eine 1,2-Addition an die polare Si-N-Doppelbindung, die das Aminoazidosilan $^{dtbpcbz(Br)(N_3)SiNDipp(SiMe_3)}$ (**7**) generiert (Schema 3.7). Diese Art von Reaktivität wurde ebenfalls für die NHSiS **I-2** und **I-3** berichtet, die mit zwei Äquivalenten TMN_3 *via* einem intermediären Silaimin zu den entsprechenden 1,2-Additionsprodukten reagieren (*vide supra*, Schema 1.2).^[64,65]



Schema 3.7: Synthese von $^{dtbpcbz(Br)(N_3)SiNDipp(SiMe_3)}$ (**7**).

Farblose Einkristalle der Verbindung **7** wurden durch Lagerung einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan nach 12 Stunden bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **7** im Festkörper ist in Abbildung 3.9 abgebildet. Das Silan **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie aufgrund der jeweiligen formalen Ladungen erwartet, wurde die Azideinheit an das Silaimidoylbromid-Siliziumatom addiert, während die TMS-Gruppe an das Imid-Stickstoffatom gebunden ist. Im Festkörper liegen die beiden Gruppen in *anti*-Stellung zueinander vor. Das zentrale Siliziumatom in Aminoazidosilan **7** ist tetraedrisch von seinen Substituenten umgeben. Die enthaltenen Si–N-Bindungslängen zeigen keine signifikanten Abweichungen von typischen Werten für die jeweiligen Einfachbindungen. Der Bindungswinkel der Azidgruppe an das Siliziumatom beträgt $132.1(2)^\circ$. Die interatomaren Abstände innerhalb der Azideinheit belaufen sich auf N1–N2 $1.25(2)$ und N2–N3 $1.117(8)$ Å, der N1–N2–N3-Bindungswinkel weicht mit $171.6(2)^\circ$ um ungefähr 9° von der linearen Geometrie ab. Im Allgemeinen stehen die Strukturparameter der Verbindung **7** in Übereinstimmung mit denen des strukturell verwandten Silans **I-19** (*vide supra*, Schema 1.2).

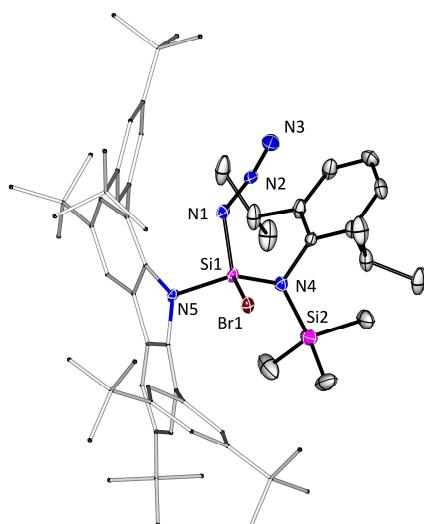


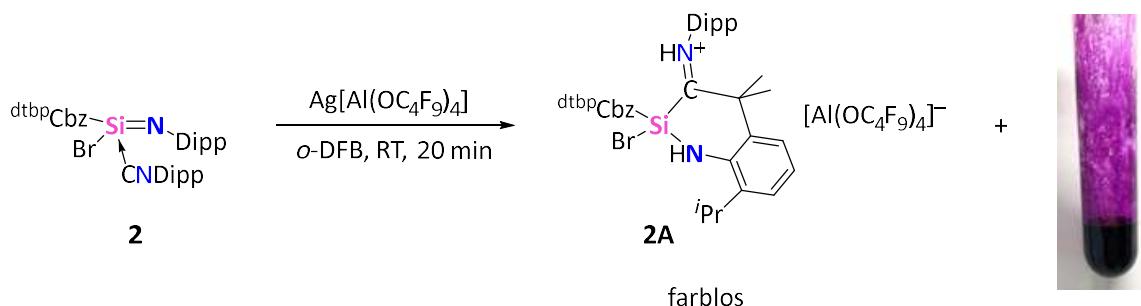
Abbildung 3.9: Molekülstruktur von $^{dtbpcbz}(Br)(N_3)SiNDipp(SiMe_3)$ (**7**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–N1 $1.75(2)$, N1–N2 $1.25(2)$, N2–N3 $1.117(8)$, Si1–N4 $1.713(3)$, Si1–N5 $1.765(3)$, Si2–N4 $1.788(3)$, Si–N1–N2 $132.1(2)$, N1–N2–N3 $171.6(2)$, Si1–N4–Si2 $133.0(2)$.

Verbindung **7** weist im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei $\delta = 9.80$ und -52.0 ppm auf, die jeweils der Trimethylsilylgruppe und dem vormaligen

Ergebnisse und Diskussion

Silaimidoyl-Siliziumatom zuzuordnen sind. Durch ein $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Experiment konnte zudem die ^{15}N -NMR-Resonanz des SiMe_3 -gebundenen Stickstoffatoms sowie des Carbazol-Stickstoffatoms detektiert werden. Die entsprechenden Korrelationssignale erscheinen bei $\delta = 61.0$ und 111.9 ppm. Das Aminoazidosilan **7** wurde zusätzlich IR-spektroskopisch untersucht und weist eine starke Absorptionsbande der N_3 -Valenzschwingung bei 2179 cm^{-1} auf.

Neben der Si–N-Bindung stellt der Bromidsubstituent eine zweite reaktive Seite im Silaimidoylbromid **2** dar. Beispielsweise besteht prinzipiell die Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung durch Salzmetathesen oder zur Synthese kationischer Silizium(IV)-Spezies durch Halogenidabstraktion. Um die Tauglichkeit des Silaimidoylbromid **2** zur Darstellung eines Silizium(IV)-Kations (*vide supra*, Abschnitt 1.2) zu untersuchen, wurde Verbindung **2** mit dem Silbersalz $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ in *ortho*-Difluorbenzol (*o*-DFB) umgesetzt. Bei Behandlung der Reaktionsmischung im Ultraschallbad wurde innerhalb von 20 Minuten eine Violettfärbung sowie das Ausfallen eines Niederschlags beobachtet (Schema 3.8).



Schema 3.8: Reaktion von Verbindung **2** mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$.

Nach Filtration und Einengen der Reaktionsmischung konnten farblose Einkristalle erhalten und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht werden (Abbildung 3.10). Aufgrund einer geringen Kristallqualität dient der erhaltene Datensatz an dieser Stelle jedoch nur zu einer qualitativen Analyse der Konnektivität. Die isolierte Verbindung **2A** ist ein Salz aus einem silizium- und bromhaltigen Kation und dem eingesetzten Alkoxyaluminatanion. Anstatt einer Bromidabstraktion fand eine C–H-Insertion des Isonitril-Kohlenstoffatoms in die Dipp-Gruppe der Imideinheit statt. Die C–H-Aktivierung ist möglicherweise auf durch das Silberkation induzierte, oxidierende Prozesse zurückzuführen. Demnach könnte der ausgefallene Niederschlag elementares Silber darstellen, was aufgrund der tiefvioletten gefärbten Lösung

nicht anhand der Farbe des Niederschlags erkannt werden konnte. Da die isolierten Kristalle farblos waren, bleibt anzunehmen, dass in der violetten Lösung eine weitere Verbindung enthalten ist. Diese Verbindung ist eventuell radikalischer Natur, da solche Spezies aufgrund freier Elektronen häufig stark gefärbt sind. Des Weiteren zeigen die ^1H - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (gemessen in *ortho*-Difluorbenzol/ C_6D_6) keine Resonanzen, was ebenfalls auf eine paramagnetische Verbindung hinweist. Zur weiteren Erörterung der Reaktionsabläufe sollen EPR-Messungen (*electron paramagnetic resonance*, Elektronenspinresonanz) im Anschluss an diese Arbeit folgen.

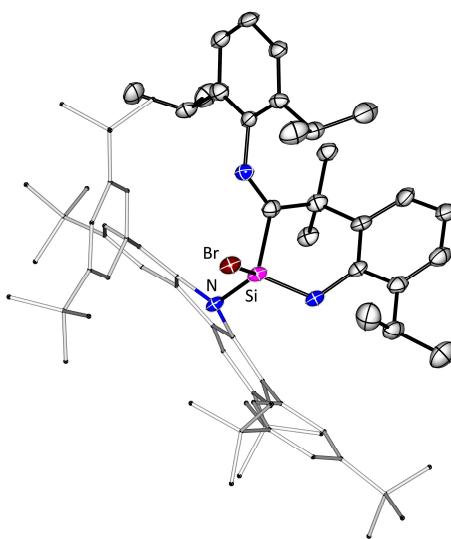


Abbildung 3.10: Vorläufige Molekülstruktur von **2A** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Aufgrund der geringen Einkristallqualität sind keine Strukturparameter angegeben.

3.1.3 Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ gegenüber Organoaziden

Um synthetischen Zugang zu basenfreien Silaimidoylbromiden zu erlangen, musste eine alternative Strategie zu den oben diskutierten Reaktionsrouten gewählt werden. In dieser Hinsicht erschien die Umsetzung des Carbazolylbromosilylens **I-13** mit Organoaziden geeignet.

Da sich der 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituent (im Folgenden Mesityl oder Mes) bereits zur Darstellung von Silaiminen aus basenstabilisierten Halosilylenen erfolgreich zeigte,^[140] wurde zunächst MesN_3 mit $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion wurde von einer Orangefärbung der Reaktionslösung sowie einer Gasentwicklung begleitet. Allerdings wiesen die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Messungen der Reaktionsmischungen nach einer halben Stunde auf die Bildung mehrerer silizium- und carbazolhaltiger Produkte hin. Um zu untersuchen, ob

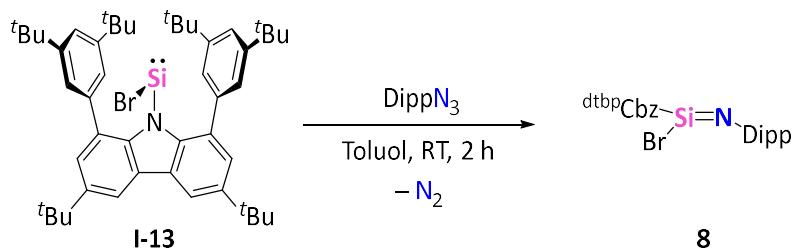
Ergebnisse und Diskussion

die Reaktion zwischen MesN₃ und dem Silylen **I-13** bei niedrigen Temperaturen selektiv verläuft, wurde eine Lösung von MesN₃ bei -78 °C zu einer Lösung von ^{dtbp}CbzSiBr getropft. Dabei wurde zunächst ein Farbumschlag von gelb zu hellgrün beobachtet (Schema 3.9). Bei Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur änderte sich die Farbe allerdings sukzessive über dunkelgrün und gelb zu orange, begleitet von einer Gasentwicklung. Die NMR-Messungen dieses Experiments ließen ebenfalls keine Schlüsse über die Geschehnisse der Reaktion zu, da das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum keine und das ¹H-NMR-Spektrum vorwiegend breite, uneindeutige Resonanzen zeigte. Bezuglich der Grünfärbung der Lösung bei -78 °C können lediglich Vermutungen geäußert werden. Möglicherweise ist das Azid bei niedrigen Temperaturen an das Siliziumatom koordiniert, wobei entweder ein nucleophiler Angriff des Silylen-Elektronenpaares an das terminale N-Atom des Azids oder ein elektrophiler Angriff des Silylen-p-Orbitals an das Azid in Frage kämen. Die Erhöhung der Temperatur induziert anschließend die Freisetzung von N₂. Im vorliegenden Fall könnte an dieser Stelle, möglicherweise aufgrund einer zu geringen kinetischen Stabilisierung durch den Mes-Substituenten, eine Dissoziation der intermediär gebildeten Silizium-Stickstoff-Doppelbindung eintreten und somit zur Zersetzung der Reaktionsmischung führen. Mögliche Mechanismen für die Bildung von Silaiminen wurden von Kira *et al.* mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht.^[141]



Schema 3.9: Versuchte Darstellung eines Silaimidoylbromids mit MesN₃.

Angesichts der Bildung des basenstabilisierten Silaimidoylbromids **2** mit dem sperrigen Dipp-Substituenten wurde das entsprechende Diisopropylphenylazid (im Folgenden DippN₃) als weiteres Substrat gewählt. Die Reaktion von ^{dtbp}CbzSiBr mit DippN₃ erfolgte in Toluol innerhalb weniger Minuten, wie durch den Farbumschlag von gelb zu orange und die Bildung von N₂ angezeigt wurde (Schema 3.10).



Schema 3.10: Synthese von $^{dtbp}\text{CbzSiBrNDipp}$ (8).

Durch Entfernen des Lösungsmittels und Einengen einer Lösung in *n*-Hexan wurde die neuartige Verbindung **8** in der Form eines mikrokristallinen Feststoffs erhalten. Allerdings zeigt das Produkt in Lösung schnelle Zersetzungerscheinungen, die unselektiv mit einer Halbwertszeit von ungefähr 24 Stunden ablaufen. Aufgrund dessen konnten von Verbindung **8** keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Stattdessen erfolgte die Charakterisierung und Identifizierung der Zielverbindung $^{dtbp}\text{CbzSiBrNDipp}$ anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** zeigt alle für die Protonen des Carbazolyligganden erwarteten Signale (Abbildung 3.11). Diesbezüglich sind für die *Tert*butylprotonen zwei Resonanzen bei $\delta = 1.19$ und 1.35 ppm sichtbar, während die aromatischen Protonen des Carbazolrückgrats einen Satz an Multipletts ergeben. Somit kann eine ungehinderte Rotation um die Si–N_{Cbz}-Bindung angenommen werden. Die *ortho*- und *para*-Protonen der Arylgruppen überlagern sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.59$ ppm. Die für den Dipp-Substituenten charakteristischen Resonanzen sind wie folgt im ^1H -NMR-Spektrum identifizierbar. Die Methylprotonen der *Isopropyl*gruppen ergeben ein Dublett bei $\delta = 0.95$ ppm mit einer $^{2}\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.9 Hz. Das Proton des *tertiären Isopropyl*-Kohlenstoffatoms erscheint als Septett bei $\delta = 3.04$ ppm mit der entsprechenden Kopplungskonstante. Zuletzt sind die aromatischen Protonen des Dipp-Arylrings bei $\delta = 6.99$ ppm detektierbar. Des Weiteren tritt die ^{29}Si -NMR-Resonanz der Verbindung **8** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -87.0$ ppm auf und liegt somit relativ zum Isonitril-stabilisierten Silaimidoylbromid **2** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -126.8$ ppm) bei signifikant höheren Resonanzfrequenzen vor. Das Elektronendefizit des Siliziumatoms in Verbindung **8** indiziert die Abwesenheit eines Donors und deutet darauf hin, dass das basenfreie Silaimidoylbromid $^{dtbp}\text{CbzSiBrNDipp}$ vorliegt.

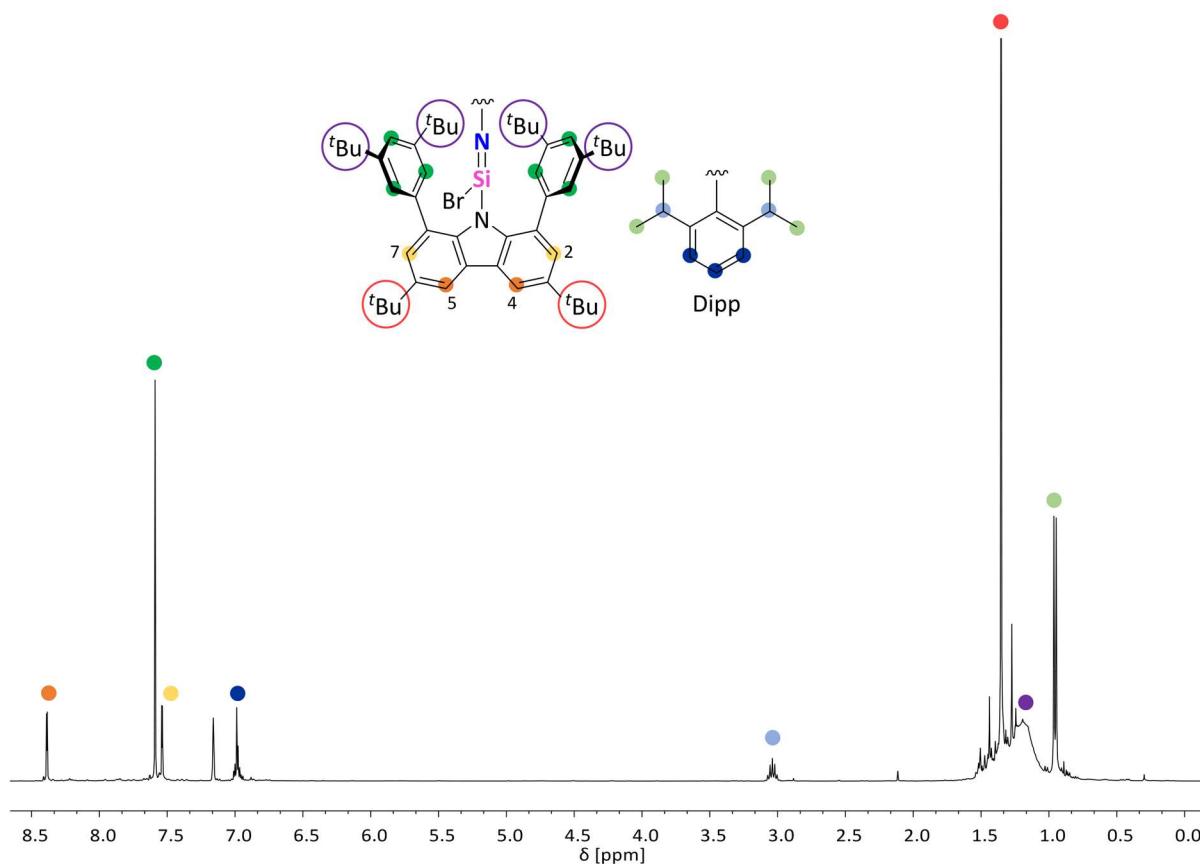


Abbildung 3.11: ^1H -NMR-Spektrum von dtbpcbzSiBrNDipp (**8**) in C_6D_6 bei 25 °C.

Die Silylene **I-4** und **I-6** reagieren mit verschiedenen Aziden zu donorfreien Silaiminen, die als stabil unter inerter Atmosphäre eingestuft wurden.^[67,141] Im Gegensatz dazu ist für Verbindung **8** eine deutlich geringere Stabilität zu verzeichnen. Dies suggeriert, dass der Bromidsubstituent einen erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur der angestrebten Silaimidoylbromide und folglich deren Stabilität besitzt. Dementsprechend gestaltet sich die Isolierung donorfreier Silaimidoylbromide schwieriger als für entsprechende Silaimine mit Alkyl- oder BDI-Substituenten.

Im Kontrast zur dunkelroten Farbe des donorstabilisierten Silaimidoylbromids **2** erscheint Verbindung **8** blassgelb und weist im UV-Vis-Spektrum kein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich auf. Die blassgelbe Farbe könnte demnach auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sein. Den berechneten Molekülorbitalen (PBE1PBE, def2SVP, GD3BJ) zu Folge wird das HOMO der Verbindung **8**, ebenso wie in Verbindung **2**, durch Beiträge der $\pi(\text{Si}=\text{N})$ -Orbitale sowie des konjugierten π -Systems der Dipp-Gruppe dominiert (Abbildung 3.12). Die Energie des HOMOs in **8** liegt hierbei um 0.52 eV tiefer als in **2**.

Unterschied zwischen den beiden Verbindungen zeigt sich bei Betrachtung des LUMOs. Während das LUMO in Silaimidoylbromid **2** durch die Isonitril-Einheit dominiert wird, enthält das LUMO in Verbindung **8** Beiträge der Si=N-anitbindenden π^* -Orbitale sowie des Carbazolgerüsts. Das LUMO des donorfreien Silaimidoylbromids **8** liegt energetisch um 0.83 eV höher als in der Verbindung **2**. Die Elektronenübergänge der niedrigsten Energie finden in der Verbindung **8** bei 360 nm statt und liegen folglich außerhalb des sichtbaren Bereichs.

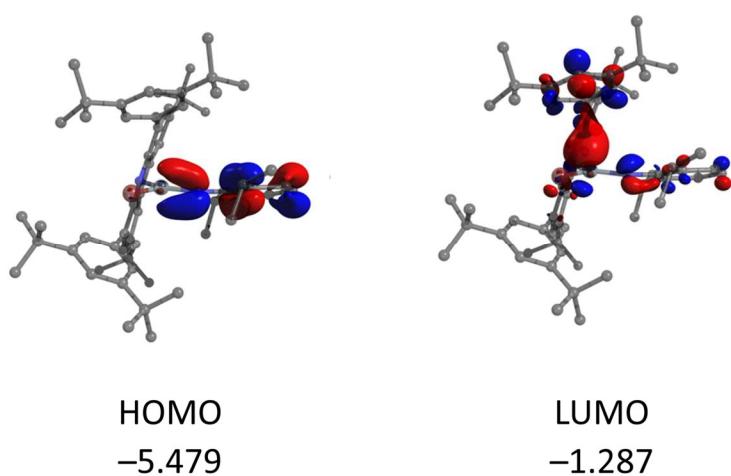


Abbildung 3.12: Molekülorbitale von $^{dtbp}CbzSiBrNDipp$ (**8**). Molekülorbitalenergien sind in eV angegeben.

Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung des basenfreien Silaimidoylbromids **8** ist die Abstraktion des Isonitrils aus Verbindung **2** mit Hilfe einer Lewis-Säure. In einem NMR-Experiment konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (**2**) mit der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ unter Bildung des $DippNC \cdot B(C_6F_5)_3$ Komplexes das freie Silaimidoylbromid **8** liefert (Abbildung 3.13). Allerdings zersetzt sich letzteres auch in diesem Fall schnell in der NMR-Probe und konnte auf diese Weise nicht isoliert werden.

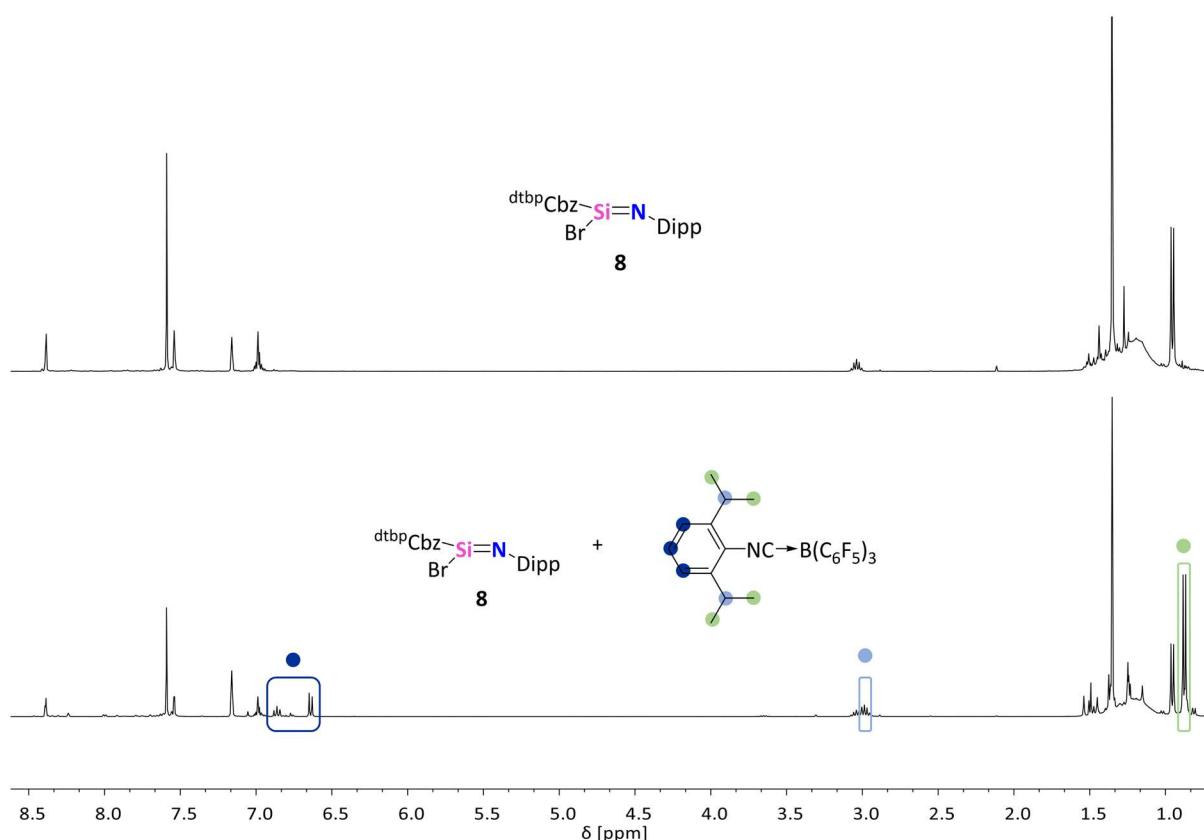
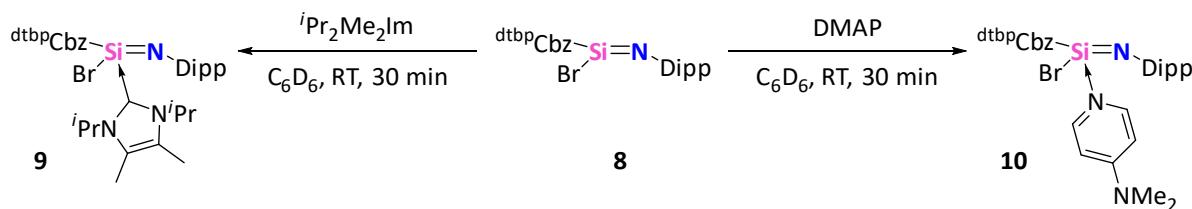


Abbildung 3.13: ^1H -NMR-Spektren von $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBrNDipp}$ (**8**) (oben) und der Reaktionsmischung von $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBr(CNDipp)NDipp}$ (**2**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (unten) jeweils in C_6D_6 bei 25°C .

Um die Identität des Silaimidoylbromids **8** weitergehend zu verifizieren, wurde dieses zunächst mit $(^{\text{t}}\text{BuN})_2\text{C}$ und Ph_2CO umgesetzt, wobei die [2+2] Cycloaddukte **4** und **5** entsprechend erhalten wurden. Außerdem reagiert **8** mit dem kleinen NHC 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden (im Folgenden $^{\text{i}}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}$) sowie mit N,N -Dimethylpyridin-4-amin (im Folgenden DMAP) zu den jeweiligen Lewis-Säure-Base-Addukten $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBrSi}(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{Im})\text{NDipp}$ (**9**) und $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBrSi}(\text{DMAP})\text{NDipp}$ (**10**, Schema 3.11).



Schema 3.11: Synthese von $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBrSi}(\text{iPr}_2\text{Me}_2\text{Im})\text{NDipp}$ (**9**) und $^{\text{dtbpcbz}}\text{SiBrSi}(\text{DMAP})\text{NDipp}$ (**10**). $\text{Im} = \text{Imidazolin-2-yliden}$, $\text{DMAP} = \text{N,N-Dimethylpyridin-4-amin}$.

Verbindung **9** wurde in der Form gelber Einkristalle durch Einengen einer konzentrierten Lösung in Benzol isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.14 dargestellt. $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}('Pr_2\text{Me}_2\text{Im})\text{NDipp}$ (**9**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Koordinationsgeometrie am Siliziumatom ist tetraedrisch mit einem engen $\text{N}_4\text{Cbz}-\text{Si}-\text{Br}$ -Winkel von $103.70(8)^\circ$ und einem weiten $\text{Br}-\text{Si}-\text{N}1_{\text{Dipp}}$ -Winkel von $115.47(9)^\circ$. Der $\text{Si}-\text{N}1_{\text{Dipp}}$ -Bindungslänge von $1.589(2)$ Å kann Doppelbindungscharakter im Festkörper zugeschrieben werden, sie ist jedoch relativ zur Isonitril-stabilisierten Verbindung **2** etwas verlängert ($\text{Si}-\text{N}1_{\text{Dipp}}$ $1.556(2)$ Å). Die $\text{Si}-\text{N}4\text{Cbz}$ -Bindung von $1.800(2)$ Å und die $\text{Si}-\text{C}13_{\text{NHC}}$ -Bindung von $1.955(3)$ Å sind ebenfalls gegenüber den entsprechenden Bindungen der Verbindung **2** ($\text{Si}-\text{N}4\text{Cbz}$ $1.758(2)$ Å, $\text{Si}-\text{C}13_{\text{NHC}}$ $1.930(3)$ Å) verlängert, was auf geringere Bindungsstärken innerhalb der Verbindung **9** hinweist.

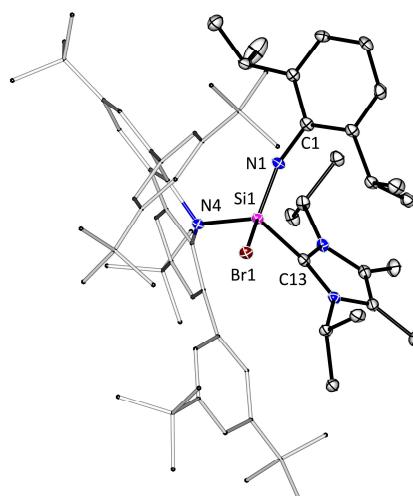


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}('Pr_2\text{Me}_2\text{Im})\text{NDipp}$ (**9**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Si}-\text{N}1$ $1.589(2)$, $\text{Si}-\text{N}4$ $1.800(2)$, $\text{Si}-\text{C}13$ $1.955(3)$, $\text{N}4-\text{Si}-\text{Br}$ $103.70(8)$, $\text{Br}-\text{Si}-\text{N}1$ $115.47(9)$, $\text{N}1-\text{Si}-\text{N}4$ $113.64(12)$, $\text{Br}-\text{Si}-\text{C}13$ $107.12(9)$, $\text{C}13-\text{Si}-\text{N}4$ $107.58(11)$, $\text{C}13-\text{Si}-\text{N}1$ $108.86(13)$.

Das NHC-koordinierte Silaimidoylbromid weist eine ^{29}Si -NMR-Resonanz bei $\delta = -109.0$ ppm auf. Demnach besitzt das NHC $'\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}$ einen geringeren Donorcharakter als das Diisopropylphenylisonitril in Verbindung **2**. In Übereinstimmung zu den analytischen Daten zeigt **9** in Lösung Labilität und zersetzt sich mit einer Halbwertszeit von ungefähr fünf Tagen zu einer nicht identifizierbaren Produktmischung. Auch im Festkörper konnte eine, wenn auch langsamere, Zersetzung beobachtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Adduktbildung des basenfreien Silaimidoylbromids **8** mit dem Stickstoffdonormolekül DMAP wurde mittels NMR-Experimenten untersucht und der resultierende Donor-Akzeptor-Komplex **10** entsprechend NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{DMAP})\text{NDipp}$ (**10**) ist in Abbildung 3.15 gezeigt und weist alle erwarteten Resonanzen auf. Obwohl eine stöchiometrische Menge DMAP eingesetzt wurde, ist zusätzlich freies DMAP im Spektrum der Probe sichtbar. Dies könnte auf eine zum Zeitpunkt der DMAP-Zugabe bereits eingetretene Zersetzung der Verbindung **8** hindeuten.

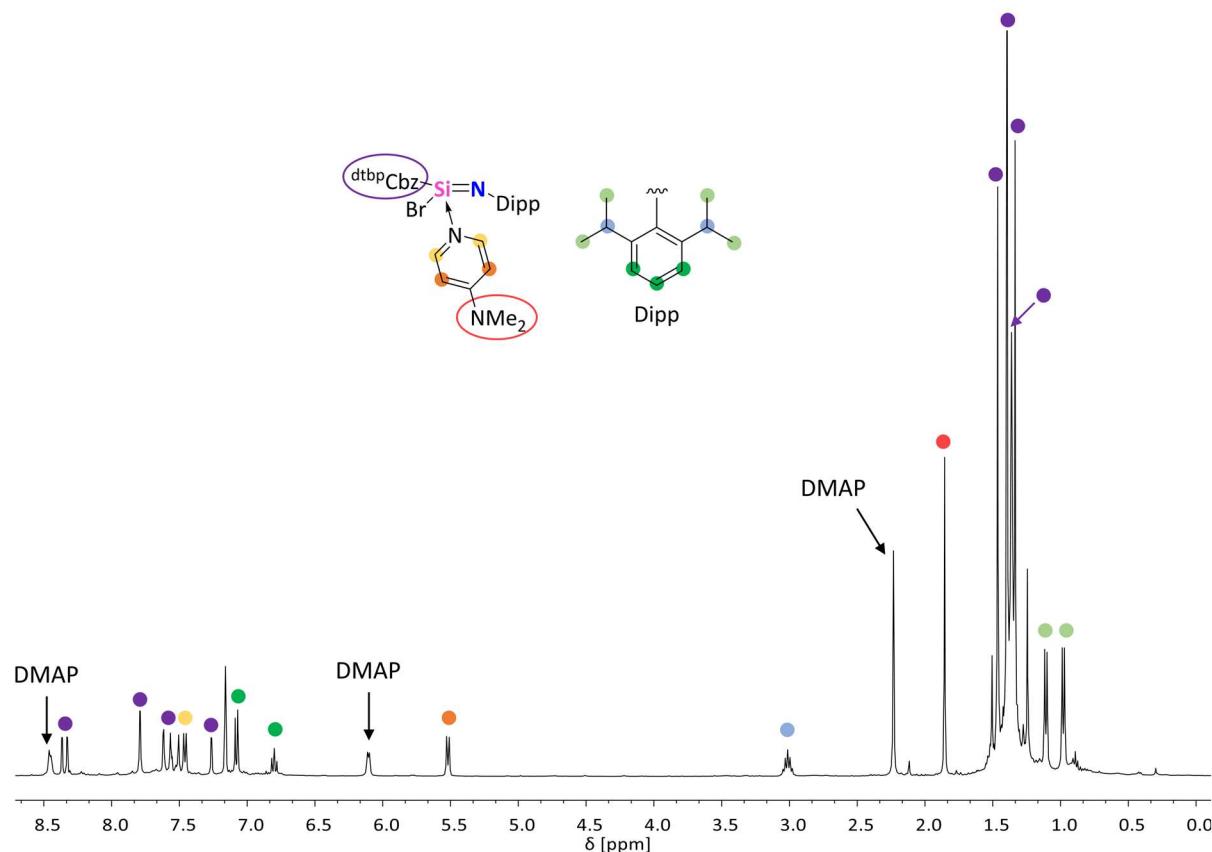


Abbildung 3.15: ^1H -NMR-Spektrum von $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{DMAP})\text{NDipp}$ (**10**) in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die ^{29}Si -NMR-Resonanz des DMAP-Silaimidoylbromidkomplexes **10** ist bei $\delta = -99.3\text{ ppm}$ zu finden. Wie auch der NHC-Komplex **9** zersetzt sich Verbindung **10** in Lösung zu einer nicht identifizierbaren Produktmischung. Allerdings ist die Zersetzung in diesem Fall schneller, wobei die Halbwertszeit ungefähr zwei Tage beträgt.

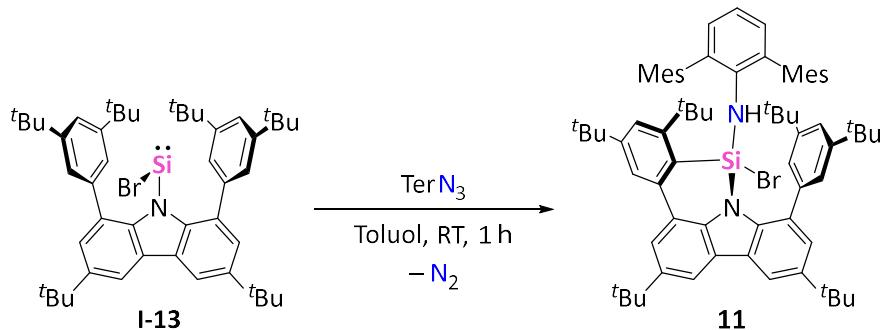
Obwohl sich das reaktive Silaimidoylbromid **8** durch die Koordination von Lewis-Basen geringfügig stabilisieren lässt, stellen die isolierten Donor-Komplexe **9** und **10** keine stabilen Verbindungen dar, was sich in ihrer Zersetzung in Lösung und im Festkörper äußert. Hier ist erneut ein Kontrast zu bisher publizierten Silaiminen mit Alkyl-, Aryl-, Silyl- oder Halogenid-Substituenten zu verzeichnen, die einige Beispiele stabiler NHC-Komplexe^[133] sowie auch stabile DMAP-^[142] sowie Pyridin-Addukte^[143] umfassen.

Anhand der ²⁹Si-NMR-Resonanzen der stabilisierten Silaimidoylbromide **2**, **9** und **10** lässt sich ein Trend der Donorstärke erkennen, die von DippNC über *i*Pr₂Me₂Im zu DMAP stetig abnimmt (Tabelle 1). Die ²⁹Si-NMR-Resonanz der donorfreien Verbindung **8** ist zum Vergleich zusätzlich aufgeführt. Die beobachtete Abnahme des Donorcharakters führt außerdem zu einer Verringerung der Si–N_{Dipp}-Bindungslänge in Verbindung **9** relativ zu Verbindung **2**. Zusammenfassend lässt sich aus den experimentellen Daten ableiten, dass die Stärke der jeweiligen Donoren mit der Stabilität der entsprechenden Verbindungen **2**, **8**, **9** und **10** korreliert.

*Tabelle 1: Vergleich der ²⁹Si-NMR-Resonanzen der Verbindungen **2**, **8**, **9** und **10** sowie der Si–N_{Dipp}-Bindungslängen der Verbindungen **2** und **9**.*

	2	9	10	8
Donor	DippNC	<i>i</i> Pr ₂ Me ₂ Im	DMAP	–
$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	–126.8	–109.0	–99.3	–87.0
d(Si–N _{Dipp}) [Å]	1.556(2)	1.589(2)	–	–

Neben DippN₃ wurde zusätzlich das sterisch anspruchsvollere 2,6-Dimesitylphenylazid (im Folgenden Terphenylazid oder TerN₃) in der Reaktion mit Carbazolylbromosilylen **I-13** getestet. Langsames Zugeben einer Toluol-Lösung des Azids zu einer Lösung des Silylens in Toluol verlief unter N₂-Entwicklung (Schema 3.12) und die selektive Bildung eines neuen Produkts (**11**) wurde anhand von ¹H- und ²⁹Si-NMR-Experimenten beobachtet. Diesbezüglich wies die Präsenz einer NH-Resonanz im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 4.36 ppm auf das Vorliegen einer Aminogruppe hin. Die ²⁹Si-NMR-Resonanz wurde bei δ =–37.8 ppm detektiert und suggeriert ein vierfach koordiniertes Siliziumatom.



Schema 3.12: Synthese von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHTer}$ (**11**).

Langsames Einengen einer Lösung des Produkts in *n*-Hexan lieferte farblose Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Anhand der Molekülstruktur im Festkörper wurde das Produkt als Aminosilan **11** identifiziert (Abbildung 3.16). Dieses ist vermutlich durch die C–H-Aktivierung einer der Carbazol-Arylgruppen durch ein transientes Silaimidoylbromid entstanden. Zusätzlich zur stark polarisierten Si–N-Bindung ist der sterische Druck, der durch den großen Terphenylsubstituenten zustande kommt, ein möglicher Grund für die Insertion des Siliziumatoms in die flankierende Arylgruppe.

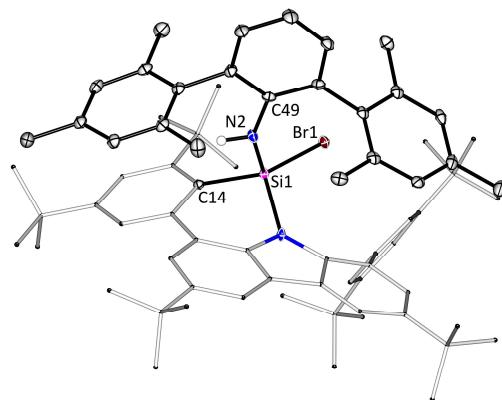


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHTer}$ (**11**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si–N1 1.762(2), Si–N2 1.722(2), Si–C14 1.898(2), N2–C49 1.412(3), N1–Si–N2 114.19(10), N1–Si–Br 107.50(7), N1–Si–C14 100.30(10), Br–Si–C14 124.66(8), N2–Si–C14 100.46(10), N2–Si–Br 109.70(8).

$^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHTer}$ (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Siliziumatom liegt vierfach koordiniert vor, jedoch ist die tetraedrische Koordinationsgeometrie durch die Insertion in die Arylgruppe des Carbazolyliganden verzerrt. Die Si–N2_{Ter}– und Si–N1_{Cbz}–Bindungslängen liegen mit

1.722(2) und 1.762(2) Å im erwarteten Bereich für Silizium-Stickstoff-Einfachbindungen. Der Abstand zwischen dem Siliziumatom und dem Kohlenstoffatom der Arylgruppe beträgt 1.898(2) Å und ist aufgrund der Torsion innerhalb des Moleküls gegenüber typischen Si–C-Einfachbindungen verlängert.^[135]

Zur Evaluierung, ob das hypothetische Silaimidoylbromid $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}=\text{N}^+$ bei tiefen Temperaturen eine stabile Verbindung darstellt, wurden Tieftemperatur-NMR-Experimente durchgeführt. Dazu wurde ein Young-NMR-Rohr mit den Ausgangsmaterialien befüllt und Toluol-D₈ einkondensiert. Beginnend bei 213 K wurden ¹H-NMR-Spektren im Abstand von 30 K beziehungsweise 25 K im letzten Schritt aufgenommen (Abbildung 3.17). Wie aus den Spektren ersichtlich ist, beginnt die Reaktion zwischen dem Silylen **I-13** und TerN_3 erst bei Temperaturen zwischen 273 K und 298 K, wobei unmittelbar das isolierte Aminosilan **11** generiert wird. Dies kann anhand der charakteristischen NH-Resonanz bei $\delta = 4.26$ ppm verifiziert werden.

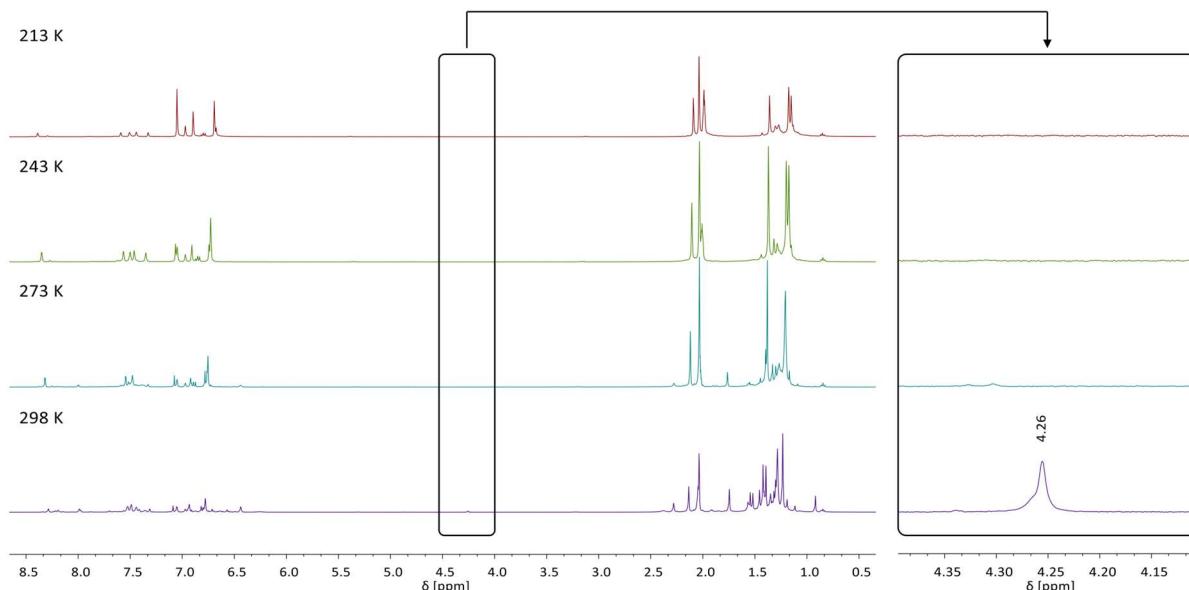


Abbildung 3.17: ¹H-NMR-Spektren der Tieftemperatur-Experimente zur Reaktion zwischen $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) und TerN_3 in C_6D_6 .

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass bei der Zersetzung des labilen Silaimidoylbromids **8** sowie dessen Lewis-Basen-Komplexen **9** und **10** keinerlei Hinweise für die Bildung von zu Verbindung **11** analogen Produkten erhalten wurden. Wie die Tieftemperatur-NMR-Experimente suggerieren, induziert der größere sterische Anspruch des Terphenylsubstituenten die selektive Bildung des Aminosilans. Im Gegensatz dazu sind durch

den kleineren Dipp-Rest in den Verbindungen **8**, **9** und **10** eventuell verschiedene Zersetzungsmechanismen möglich, die anhand von ^1H - und ^{29}Si -NMR-Messungen nicht nachvollzogen werden konnten.

3.1.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Reaktivität des basenfreien Carbazolylbromosilylens $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) gegenüber Carbodiimiden und organischen Aziden beschrieben. Dabei galt es zu untersuchen, ob Verbindungen mit einer Silizium-Stickstoff-Doppelbindung, sogenannte Silaimidoylbromide, durch Kombination des $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}$ -Liganden mit verschiedenen Arylgruppen stabilisiert werden können. Anhand der erhaltenen Verbindungen ließ sich feststellen, dass der sterische Anspruch der eingesetzten Substrate die Produktbildung beeinflusst und lediglich der Dipp-Substituent zur Stabilisierung von Carbazolylsilaimidoylbromiden geeignet ist. Mit dem weniger sterisch anspruchsvollen *Ditertbutylcarbodiimid* reagiert $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ zu einer Mischung aus zwei Verbindungen (**1A** und **1B**), die jeweils eine cyclische SiNC_2 - beziehungsweise SiCN_2 -Einheit aufweisen. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion zwischen Silylen **I-13** und dem sperrigen Terphenylazid auch bei tiefen Temperaturen keine Spezies mit Silizium-Stickstoff-Doppelbindung, sondern reagiert zu einem Aminosilan (**11**).

Das durch Umsetzen des Silylens **I-13** mit *Diisopropylcarbodiimid* erhaltene Isonitril-koordinierte Silaimidoylbromid **2** zeigt eine im Vergleich zu literaturbekannten Silaiminen erhöhte Reaktivität, die sich vor allem in der Reaktion mit THF äußert. Durch Behandeln der Verbindung **2** mit einem Silbersalz sollte die Synthese eines Silizium(IV)-Kations *via* Bromidabstraktion erfolgen. Jedoch wurden aus der resultierenden, violett gefärbten Lösung lediglich farblose Kristalle eines ionischen Zersetzungsprodukts isoliert. Die genauen Abläufe innerhalb der Reaktion konnten bisher nicht eindeutig aufgeklärt werden.

Die Umsetzung des Carbazolylbromosilylens mit *Diisopropylphenylazid* ermöglichte den synthetischen Zugang zu einem basenfreien Silaimidoylbromid (**8**), das jedoch Labilität und Zersetzung in Lösung zeigt. Durch Koordination der Donormoleküle $^{\text{i}}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}$ und DMAP an das elektrophile Siliziumzentrum der Verbindung **8** ließen sich die Donor-Akzeptor-Komplexe **9** und **10** isolieren. Die Lewis-Basen sind allerdings nur geringfügig zur Stabilisierung des Silaimidoylbromids befähigt und die Verbindungen **9** und **10** zersetzen sich ebenfalls in Lösung. Anhand der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Komplexe **2**, **8**, **9** und **10** wurde ein Trend

der Donorstärke der jeweiligen Lewis-Basen gefunden, die von DMAP über das NHC $^1\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}$ zu DippNC zunimmt.

Die in diesem Kapitel behandelten Reaktionen zeigen, dass das basenfreie Bromosilylen $\text{dtbp}^1\text{CbzSiBr}$ zwar mit Carbodiimiden und Aziden reagiert, die Darstellung von Silaimidoylbromiden jedoch nur mit ausgewählten organischen Resten erzielt werden kann. Des Weiteren besitzt die Halogenidfunktion des Silylens **I-13** einen spürbaren Einfluss auf die elektronische Situation der Silaimidoylbromide. Diese sind demnach reaktive und schwer zu isolierende Verbindungen.

3.2 Carbazolylbromosilylen-Übergangsmetallkomplexe

Teile der im folgenden Kapitel diskutierten Ergebnisse sind bereits in einer Peer-Review Fachzeitschrift publiziert unter:

P. Hädinger, A. Hinz, Reactivity of Pt⁰ Bromosilylene Complexes towards Ethylene, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 2214–2218.

Die die Verbindung **16** betreffenden Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit *Maximilian Müller* arbeitsgruppenintern entstanden.

3.2.1 Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden sind seit mehr als sechzig Jahren bekannt und stellen bedeutsame Katalysatoren für eine Vielzahl verschiedener chemischer Prozesse dar.^[144] Beispielsweise sind Cycloadditionen von ungesättigten Substraten an Metall-Carbenspezies grundlegende Reaktionen in Alkenmetathesen oder Cyclopropanierungen und wurden ausgiebig studiert.^[145] Werden statt Carbenen die homologen Silylene als Liganden eingesetzt, resultieren Komplexe mit veränderten Eigenschaften und Reaktivitäten. Silylenliganden können beispielsweise die Effizienz eines Metall-basierten Katalysators erhöhen sowie die Chemo-, Regio und Stereoselektivität in Transformationen organischer Substrate begünstigen.^[87]

Die folgenden Kapitel widmen sich der Reaktivität des basenfreien Bromosilylens ^{dtbp}CbzSiBr **I-13** im Hinblick auf die Darstellung von Cobalt-, Rhodium- und Platinkomplexen. Die synthetisierten Platinverbindungen wurden bezüglich ihrer Cycloadditionschemie gegenüber Ethen untersucht.

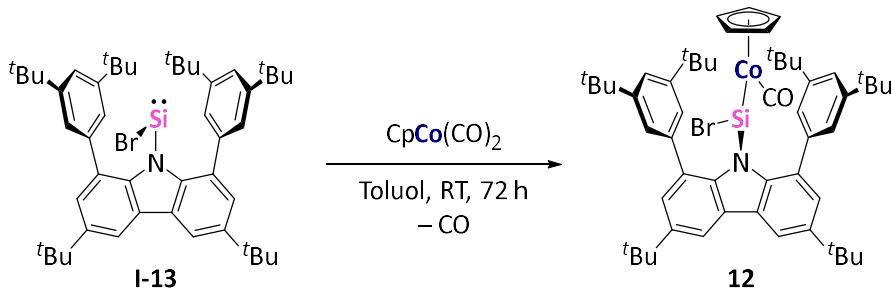
3.2.2 Synthese von Cobalt- und Rhodiumkomplexen des Silylens ^{dtbp}CbzSiBr

Um stabile Silylene in die Koordinationsphäre von Übergangsmetallen einzuführen, müssen geeignete Metallvorstufen verwendet werden. Dafür kommen entweder koordinativ ungesättigte Übergangsmetallfragmente oder solche mit labilen Liganden in Frage. Zunächst wurde die Komplexbildung des Carbazolylbromosilylens **I-13** mit Metallen der Gruppe 9 untersucht. Als Metallvorläufer wurden die Carbonylverbindungen CpCo(CO)₂

Ergebnisse und Diskussion

(Cp = Cyclopentadienyl) und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ausgewählt, da die Substitution einer CO-Einheit durch das stärker σ -elektronendonierende Silylen generell möglich sein sollte.

$^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) reagiert mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ innerhalb von 72 Stunden bei Raumtemperatur unter Verlust eines CO-Moleküls zur Zielverbindung $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiCo}(\text{CO})\text{Cp}$ (**12**, Schema 3.13).



Schema 3.13: Synthese von $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiCo}(\text{CO})\text{Cp}$ (**12**).

Mittels NMR-Spektroskopie wurde der Komplex **12** zunächst in Lösung charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich für die Protonen der Aromaten-gebundenen *Tert*butylgruppen zwei Singulets, da die Nähe zum Cobaltatom deren magnetische Äquivalenz aufhebt. Dahingegen ist für die aromatischen Protonen des Carbazolyliganden jeweils nur ein Satz an Multipletts detektierbar. Die fünf magnetisch äquivalenten Protonen des Cp-Rings ergeben eine breite Resonanz bei $\delta = 4.75$ ppm. Für die zugehörigen Kohlenstoffatome ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 82.3$ ppm zu sehen, während für das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe eine Resonanz bei $\delta = 196.8$ ppm detektierbar ist. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz des Cobaltkomplexes **12** ist als breites Signal bei $\delta = 152.1$ ppm zu finden und liegt im Vergleich zum freien Silylen **I-13** ($\delta^{(29)\text{Si}} = 129.2$ ppm)^[49] zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben vor. Die Entschirmung des ^{29}Si -Kerns ist typisch für Übergangsmetall-Silylenkomplexe und indiziert den Verlust an Elektronendichte am Silizium durch Koordination an das Cobaltfragment.

Im IR-Spektrum von Verbindung **12** erscheint die Valenzschwingung des verbleibenden CO-Moleküls bei 1946 cm^{-1} und zeigt damit eine geringfügige Verringerung der CO-Bindungsstärke gegenüber des Ausgangsmaterials $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ($\nu(\text{CO}) = 2023$ und 1957 cm^{-1}).^[146] Dies deutet darauf hin, dass das Cobaltatom in Verbindung **12** durch die Koordination des Silylens mehr Elektronendichte besitzt, die in die antibindenden π^* -Orbitale der CO-Einheit verschoben wird und demnach die CO-Bindung schwächt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Cobalt-Bromosilylenkomplexes wurden durch langsames Einengen einer Lösung in *n*-Hexan erhalten. Verbindung **12** kristallisiert in der Form dunkelroter Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *C*2/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Das Siliziumzentrum liegt im Komplex **12** durch den Carbazolyliganden, das Bromatom und das Cobaltatom dreifach koordiniert vor. Die Winkelsumme um das Siliziumatom beträgt 359.9°. Allerdings ist die trigonal planare Geometrie leicht verzerrt, wobei der N1–Si–Co-Winkel von 134.2(2)° aufgeweitet und der N1–Si–Br-Winkel von 101.1(2)° verengt vorliegt. Des Weiteren fällt auf, dass die flankierenden Arylgruppen mit Torsionswinkel von ungefähr 80° zur Ebene des Carbazolgerüsts angeordnet sind. So können zusätzlich schwache Wechselwirkungen zwischen den Aromaten und dem elektronenarmen Siliziumatom ermöglicht werden. Die Silizium-Cobalt-Bindungslänge beträgt 2.062(2) Å und ist damit kürzer als die entsprechende Bindung in einem ähnlichen Komplex des Silylens **I-8**.^[79] Das Cobaltatom trägt neben dem Silylenliganden den η^5 -gebundenen Cp-Ring mit Co–C_{Cp}-Bindungslängen zwischen 2.059(8) und 2.091(10) Å sowie eine verbleibende Carbonylgruppe.

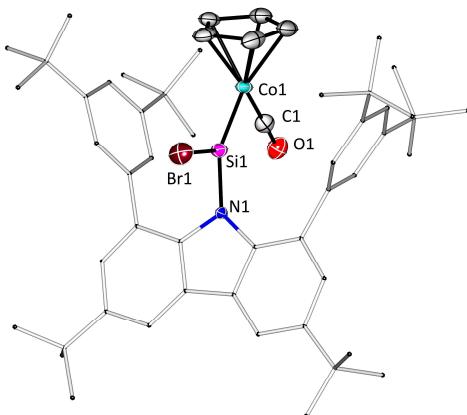
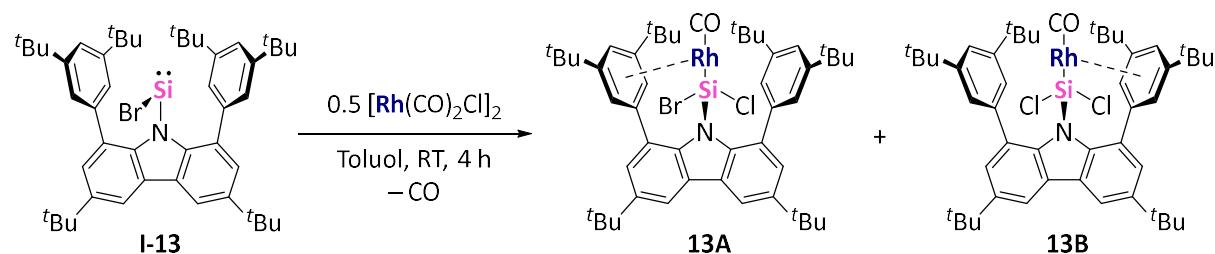


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiCo}(\text{CO})\text{Cp}$ (**12**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–Co 2.062(2), Co–C1 1.717(10), C1–O 1.161(9), N1–Si–Co 134.2(2), N1–Si–Br 101.1(2), Br–Si–Co 124.67(11).

Die Reaktion von zwei molaren Äquivalenten $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) mit dem dimeren $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ liefert nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur eine Mischung aus zwei Verbindungen in einem nahezu gleichen Verhältnis (Schema 3.14), wie mittels ^1H -NMR-Experiment

Ergebnisse und Diskussion

bestimmt wurde. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt zwei Dubletts bei $\delta = 16.9$ und 26.7 ppm. Da das ^{103}Rh -Isotop mit $I = 1/2$ und einer natürlichen Häufigkeit von 100% einen NMR-aktiven Kern darstellt, besteht die Möglichkeit zur Kopplung mit dem ^{29}Si -Kern. Die Präsenz der Dubletts deutet daher auf zwei verschiedene silizium- und rhodiumhaltige Verbindungen hin. Allerdings liegen die ^{29}Si -NMR-Resonanzen nicht im erwarteten Bereich für Übergangsmetall-Silylenkomplexe, sondern treten bei niedrigeren Resonanzfrequenzen auf.



Schema 3.14: Synthese von $^{dtbp}\text{CbzSiClBrRh}(\text{CO})$ (**13A**) und $^{dtbp}\text{CbzSiCl}_2\text{Rh}(\text{CO})$ (**13B**).

Durch Überschichten der Reaktionslösung in Benzol mit *n*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten. Gezieltes Aussuchen verschiedener Kristalle ermöglichte die Bestimmung der Molekülstrukturen von $^{dtbp}\text{CbzSiClBrRh}(\text{CO})$ (**13A**) und $^{dtbp}\text{CbzSiCl}_2\text{Rh}(\text{CO})$ (**13B**) im Festkörper (Abbildung 3.19). Wie die Röntgenstrukturanalyse aufzeigte, handelt es sich bei beiden Verbindungen um Silizium(IV)-Spezies, in denen das Siliziumatom neben dem Carbazolyliganden ein Rhodiumatom und zwei Halogenatome trägt. Diesbezüglich verbleibt das Bromid in der Silylverbindung **13A** am Siliziumatom, wobei zusätzlich ein Chlorid aus der Rhodiumvorstufe gebunden ist. Im Gegensatz dazu enthält das Siliziumatom in Verbindung **13B** zwei Chloridsubstituenten.

Eine ähnliche Reaktivität wurde 2020 von RADIUS *et al.* bei der Synthese von NHSi -Komplexen mit Mangan- und Nickelchloroverbindungen beobachtet.^[147] RADIUS und Mitarbeiter postulierten für den Mechanismus die Insertion des NHSi s in die Metall-Chlor-Bindung. Für die Verbindungen **13A** und **13B** käme jedoch auch ein zweistufiger Reaktionsweg in Frage. In diesem würde das Silylen zunächst unter Verlust eines CO-Moleküls an das Rhodiumfragment koordinieren, wodurch die Lewis-Acidität am Siliziumatom zunimmt. Anschließend erfolgt die Abstraktion eines Chlorids vom Rhodiumatom, wobei die Koordinationssphäre des Rhodiums durch die Arylgruppe des Carbazols abgesättigt wird. Da das Chlorid nach dem

HSAB-Prinzip^[148] (*hard soft acid base*) einen härteren Charakter aufweist, ist ein Halogenaustausch mit dem weicheren Bromid am harten Silizium(IV)-Zentrum der Verbindung **13A** naheliegend. Das Silylen I-**13** wurde im Laufe der Reaktion vollständig umgesetzt wie mittels ¹H-NMR-Experimenten verfolgt wurde. Allerdings wurde aus der Reaktionsmischung keine Verbindung mit einem SiBr₂-Substitutionsmuster isoliert. Demnach ist die Ausbeute dieser Reaktion generell limitiert, was die ausgesprochen geringe Kristallausbeute von 8% erklärt. Der Verbleib der übrigen Komponenten des Rhodiumdimers sowie des Bromids konnte nicht eruiert werden.

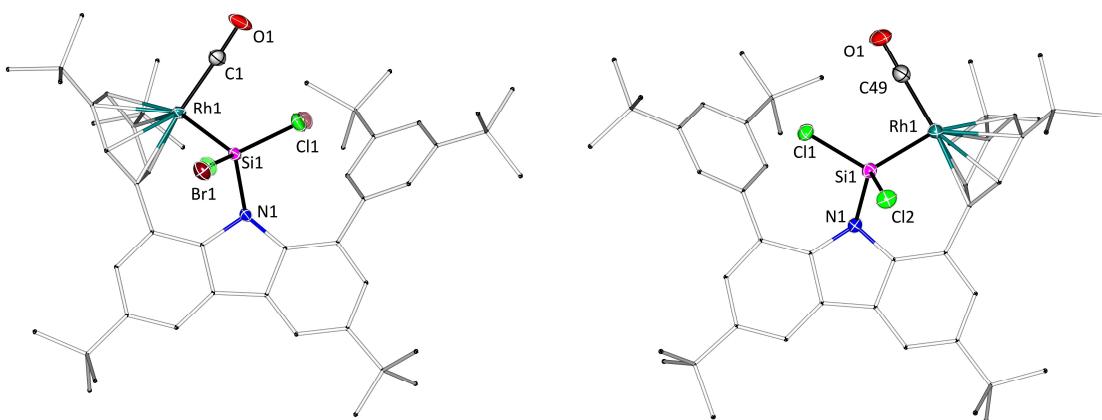


Abbildung 3.19: Molekülstrukturen von ^{dtbp}CbzClBrSiRh(CO) (**13A**) und ^{dtbp}CbzCl₂SiRh(CO) (**13B**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Für **13A** sind die fehlgeordneten Halogenide jeweils leicht transparent dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **13A** Si-Rh 2.2647(9), Si-Cl 1.997(7), Si-Br 2.231(2), N-Si-Rh 110.99(9), N-Si-Cl 109.7(7), N-Si-Br 102.28(11), Si-Rh-C1 87.82(12). **13B** Si-Rh 2.2630(5), Si-Cl 2.0511(6), Si-Cl2 2.0952(6), N-Si-Rh 110.49(5), N-Si-Cl1 109.67(5), N-Si-Cl2 102.53(5), Si-Rh-C49 87.25(7).

Die Rhodiumsilylverbindungen **13A** und **13B** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.19). Die Koordinationsgeometrie am Silizium ist tetraedrisch mit leichten Abweichungen. In Verbindung **13A** liegen die Halogenidsubstituenten bezüglich ihrer Position am Siliziumatom fehlgeordnet vor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Si-Cl- beziehungsweise Si-Br-Abstände stimmen mit Literaturwerten ähnlicher Halosilane überein.^[149] Die Rhodium-Silizium-Abstände betragen 2.2647(9) Å in **13A** und 2.2630(5) Å in **13B**. Diese Bindungslängen sind somit etwas kürzer als diejenigen in bekannten Rhodium(I)-Silylkomplexen (2.32 bis 2.37 Å).^[150] Die Rhodiumatome weisen in **13A** und **13B** eine verzerrt quadratisch planare Anordnung auf. Sie liegen durch die Silylgruppe, eine

Ergebnisse und Diskussion

Carbonyleinheit und eine der flankierenden Carbazol-Arylgruppen koordiniert vor. Anhand der Rh–C_{Aryl}-Abstände (2.23 bis 2.38 Å) kann eine Haptizität von sechs angenommen werden.^[151] Die Si–Rh–C_{CO}-Winkel liegen bei ungefähr 87°.

*Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **13A** und **13B**. Im Falle von **13A** sind für die fehlgeordneten Halogenide jeweils beide Werte angegeben.*

Bindungsparameter	13A	13B
Rh–Si	2.2647(9)	2.2630(5)
Si–Cl1	1.997(7)/ 2.005(9)	2.0511(6)
Si–Br oder Si–Cl2	2.231(2)/ 2.174(9)	2.0952(6)
N–Si–Rh	110.99(9)	110.49(5)
N–Si–Cl1	109.7(7)/ 104.4(5)	109.67(5)
N–Si–Br oder N–Si–Cl2	102.28(11)/ 109.5(8)	102.53(5)
Cl1–Si–Br oder Cl1–Si–Cl2	100.9(8)/ 98.0(9)	100.73(3)
Cl1–Si–Rh	121.2(6)/ 110.7(5)	120.58(3)
Br–Si–Rh oder Cl2–Si–Rh	109.74(7)/ 121.3(7)	111.00(2)
Si–Rh–C _{CO}	87.82(12)	87.25(7)

Wie in nachfolgenden Experimenten und mittels ¹H-NMR-Messungen gezeigt wurde, entstehen die Verbindungen **13A** und **13B** in einem ungefähren Verhältnis von 1:7 bei Umsetzen der Ausgangsmaterialien **I-13** und [Rh(CO)₂Cl]₂ in äquimolaren Mengen. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum der entsprechenden Reaktionsmischung ist in Abbildung 3.20 gezeigt. Es sei angemerkt, dass das Verhältnis der Verbindungen **13A** und **13B** im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von dem obengenannten Wert abweicht, da die ²⁹Si-Kerne durch die unterschiedliche Substitution in den beiden Verbindungen verschiedene Relaxationszeiten aufweisen können und die Integrale der entsprechenden Resonanzen dieses Verhältnis folglich verfälschen.

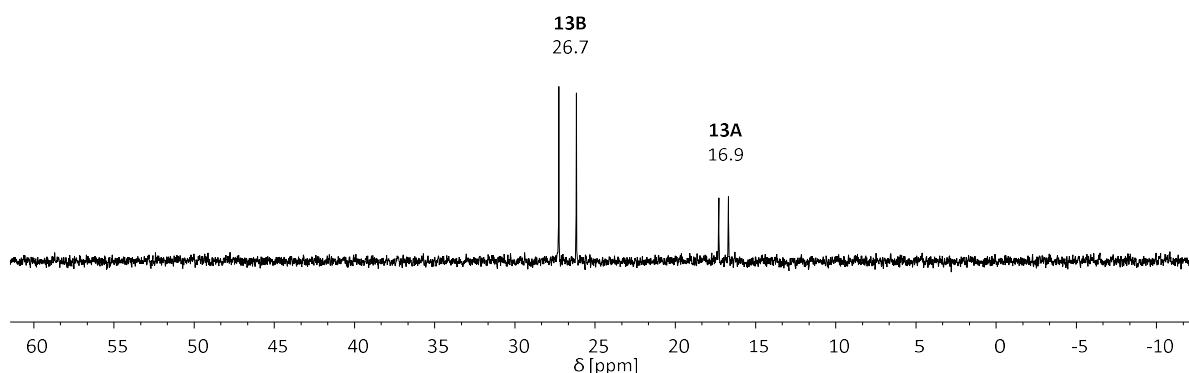


Abbildung 3.20: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach Umsetzen äquimolarer Mengen **I-13** und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in C_6D_6 bei 25 °C.

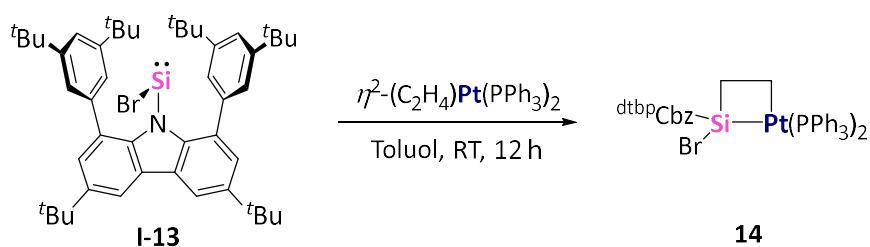
Durch fraktionierte Kristallisation kann die Rhodiumsilylverbindung **13B** in Reinform erhalten werden. Das Produkt **13A** konnte jedoch nicht getrennt von **13B** isoliert werden. Beide Rhodiumverbindungen wurden zusätzlich NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum ist den aromatischen Carbazolprotonen jeweils ein Multiplett zuzuordnen. Auch für die Protonen der *Tert*butylgruppen sind insgesamt vier (**13B**) beziehungsweise fünf (**13A**) Singuletts beobachtbar. Die magnetische Ungleicheit kommt hier vermutlich durch die einseitige Koordination des Rhodiumatoms an eine der Carbazol-Arylgruppen zustande. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment wird die Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms von **13B** als Dublett bei $\delta = 187.7$ ppm mit einer $^{1}\text{J}_{\text{CRh}}$ -Kopplung von 102.5 Hz detektiert. Die entsprechende Resonanz der Verbindung **13A** konnte aufgrund einer zu gering konzentrierten NMR-Probe nicht gefunden werden. Die gemischte Halosilylverbindung **13A** weist im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Dublett-Resonanz bei $\delta = 16.9$ ppm mit einer $^{1}\text{J}_{\text{SiRh}}$ -Kopplung von 90.3 Hz auf. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz der Chlorosilylrhodiumverbindung **13B** erscheint als Dublett bei $\delta = 26.7$ ppm, die $^{1}\text{J}_{\text{SiRh}}$ -Kopplung zum Rhodiumkern beträgt 87.0 Hz. Die Kopplungsstärke der beiden Kerne korreliert mit den Atomabständen. Die IR-Absorptionsbande der CO-Valenzschwingung erscheint für Verbindung **13B** bei 1983 cm^{-1} . Cobalt- und Rhodiumkomplexe einiger Silylene zeigten bereits Effizienz als Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktionen, wie zum Beispiel Kreuzkupplungen,^[152] Alkylierungen^[153] oder Reduktionen unter milden Bedingungen.^[154] Verbindung **12** stellt den ersten Cobaltkomplex mit einem monodentaten Silylenliganden dar, in dem das Siliziumatom keinen zusätzlichen Donor, wie beispielsweise ein koordiniertes NHC oder Donorwechselwirkung mit dem Liganden, besitzt. Demnach könnte **12** verbesserte katalytische Eigenschaften in

verschiedenen Reaktionen besitzen. Des Weiteren ist die Silizium-Metall-Bindung potentiell zur Aktivierung kleiner Moleküle befähigt, wie bereits für einige Silylen-Übergangsmetallkomplexe gezeigt wurde.^[86]

3.2.3 Synthese von Platinkomplexen des Silylens $^{dtbp}CbzSiBr$ und deren Reaktivität gegenüber Ethen

Platinkomplexe im Besonderen sind dafür bekannt verschiedene Reaktionen von Organosiliziumverbindungen zu katalysieren. Einige Beispiele sind Silandehydropolymerisierungen,^[155] Substituenten-Umverteilungsreaktionen am Silizium^[69] oder Hydrosilylierungen.^[156] In diesen Reaktionen sind Platin-Silylenspezies der Form $L_2Pt=SiR_2$ mögliche Intermediate.^[157] Verbindungen dieses Strukturmotivs wurden erstmals Anfang der 1990er Jahre im Festkörper charakterisiert, jedoch ist ihre Cycloadditionschemie bisher wenig untersucht. Arbeiten zu Cycloadditionsreaktionen an Silizium-Metall-Doppelbindungen beschränken sich auf die Übergangsmetalle Titan,^[158–160] Ruthenium^[161] und Nickel.^[88] Auf die Reaktion des Nickel-Silylenkomplexes **I-33** mit Ethen wurde in Abschnitt 1.1.2 näher eingegangen (*vide supra*, Schema 1.7).

Das Koordinationsverhalten von $^{dtbp}CbzSiBr$ (**I-13**) wurde weitergehend gegenüber verschiedenen Platinverbindungen untersucht. Zunächst diente $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ als Metallvorstufe, da das Silylen durch seine σ -Donorstärke und die erhöhte π -Akzeptorfähigkeit in der Lage sein sollte, das π -gebundene Ethen-Molekül zu ersetzen. Nach der Reaktion von **I-13** und $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ in Toluol für zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines neuen Produktes **14** mittels ^1H -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimenten beobachtet (Schema 3.15). Allerdings deutete die signifikante Verschiebung der detektierten $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von $\delta = 129.2$ ppm in $^{dtbp}CbzSiBr$ zu $\delta = -35.9$ ppm in der Reaktionsmischung die Präsenz eines vierfach koordinierten Siliziumatoms an.



Schema 3.15: Synthese von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (**14**).

Orangefarbene Einkristalle wurden durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (**14**) im Festkörper ermittelt (Abbildung 3.21). Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Silizium-Platinverbindung weist einen viergliedrigen Platinasilacyclobutan-Kern mit einem vierfach koordinierten Siliziumatom auf. **14** stellt somit das formale Cycloaddukt einer [2+2] Cycloaddition zwischen $^{dtbp}Cbz(Br)Si=Pt(PPh_3)_2$ und einem Molekül Ethen dar. Viergliedrige Platinasilacyclen wurden erstmals Anfang der 2000er Jahre von OSAKADA und Mitarbeitern isoliert.^[162–164] Allerdings erfolgte die Darstellung ausgehend von Silizium(IV)-Platinvorläufern und die cyclischen Verbindungen enthalten vorwiegend ungesättigte Doppelbindungen. Zum Vergleich der Strukturparamater der Verbindung **14** soll deshalb zusätzlich der von DRIESS *et al.* dargestellte Nickelasilacyclus **I-36** (*vide supra*, Schema 1.7) dienen.

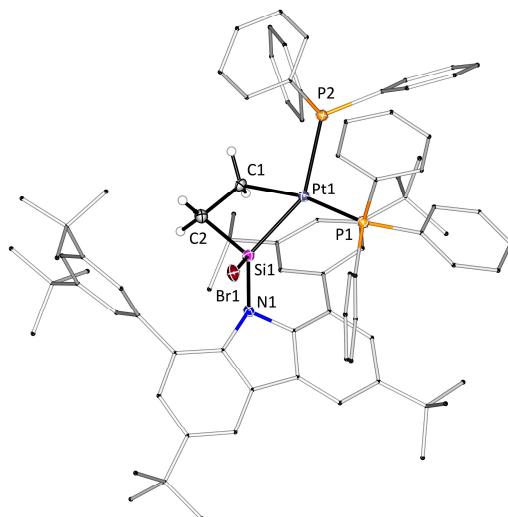


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (**14**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind nur ausgewählte Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-Pt 2.3065(7), Pt-C1 2.143(2), C1-C2 1.560(4), C2-Si 1.853(3), Si-N1 1.793(2), Si-Pt-C1 64.64(8), C1-C2-Si 88.1(2), C2-Si-Pt 91.97(9), C1-Pt-P2 88.11(8), P2-Pt-P1 102.93(2), P1-Pt-Si 103.25(2), Pt-C1-C2 107.6(2), Pt-Si-N1 127.27(8), N1-Si-Br 106.04(8), Br-Si-C2 109.31(10).

Verbindung **14** besitzt eine Pt–Si-Bindungslänge von 2.3065(7) Å, die mit der Pt–Si-Bindungslänge einer ähnlichen Verbindung von OSAKADA (Pt–Si 2.367(3) Å) vergleichbar ist.^[162] Der C1–C2-Abstand ist mit 1.560(4) Å gegenüber dieser Bindungslänge in der

Ausgangsverbindung $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ^[165] verlängert, zeigt jedoch einen vergleichbaren Wert wie die entsprechende C–C-Einfachbindung in der Nickelasilaverbindung **I-36** (C–C 1.556(3) Å).^[88] Innerhalb des Metallacyclus der Verbindung **14** schneiden sich die beiden Ebenen, die jeweils durch die Si–Pt–C1 und Pt–Si–C2 Atome aufgespannt werden, in einem Winkel von 17.1(1)°. Wie daraus und anhand der Bindungswinkel um das Silizium- beziehungsweise Platinatom bestimmt wurde, besitzt die cyclische Einheit eine verdrehte Konformation. Dementsprechend sind auch die tetraedrische Koordination um das Siliziumatom und die quadratisch planare Geometrie um das Platinatom leicht deformiert.

Das Platinasilacyclobutanderivat **14** wurde mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht. Durch die geringe Symmetrie erscheint im ^1H -NMR-Spektrum für jedes aromatische Proton des Carbazolgerüsts eine einzelne Resonanz. Für die Resonanzen der Aryltertbutylgruppen wurden vier Singuletts detektiert. Die ^1H -NMR-Resonanzen der Silizium- beziehungsweise Platin-gebundenen CH_2 -Gruppen erscheinen jeweils bei δ = 1.25 und 2.08 ppm. Die zugehörigen ^{13}C -NMR-Resonanzen können im ^{13}C -DEPT-NMR-Experiment eindeutig bei δ = 33.3 und 33.4 ppm identifiziert werden. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **14** sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint die ^{29}Si -NMR-Resonanz als Dublett bei δ = –35.9 ppm durch die Kopplung des ^{29}Si -Kern zu nur einem der Phosphoratome ($^2J_{\text{SiP}1} = 263.4$ Hz). Die magnetische Ungleichheit der Phosphoratome ist vermutlich auf gehinderte Rotationen um die Pt–P-Bindungen zurückzuführen, bedingt durch die cyclische SiC_2P -Einheit sowie durch sterische Effekte der Substituenten. Des Weiteren ist im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die Kopplung zwischen dem ^{29}Si - und dem ^{195}Pt -Kern ein Satz an ^{195}Pt -Satelliten ($^1J_{\text{SiPt}} = 1510$ Hz) sichtbar. Da die beiden Phosphoratome magnetisch nicht äquivalent sind, weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Platinasilaverbindung **14** ein Dublett von Dubletts bei δ = 26.4 ppm auf. Dieses kommt durch die P1–P2-Kopplung ($^2J_{\text{P}1\text{P}2} = 9.8$ Hz) und die zwei verschiedenen Phosphor–Platin–Kopplungen ($^1J_{\text{P}1\text{Pt}} = 1505$ Hz, $^1J_{\text{P}2\text{Pt}} = 2076$ Hz) zustande. Entsprechend zeigt das ^{195}Pt -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei δ = –4618 ppm mit den jeweiligen Kopplungskonstanten.

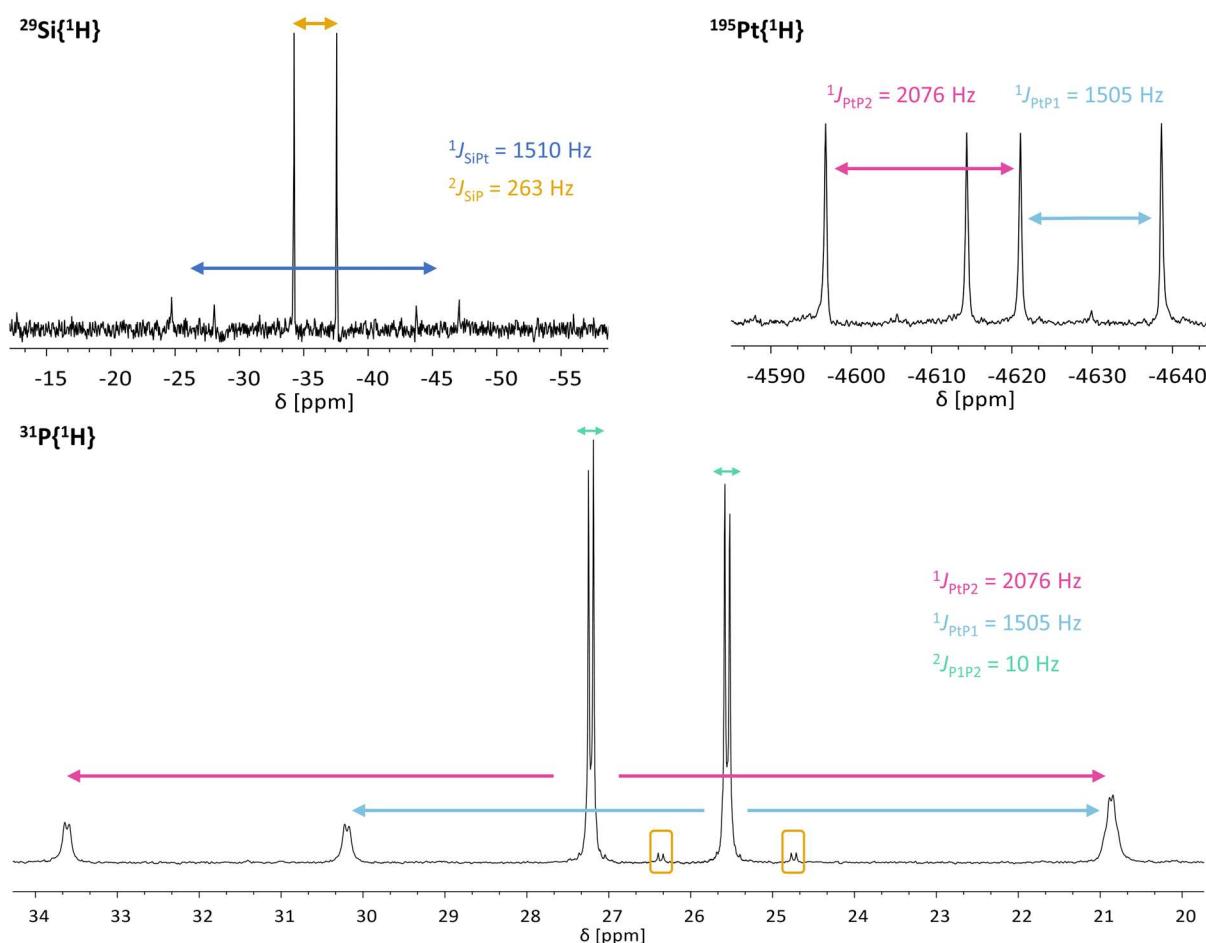
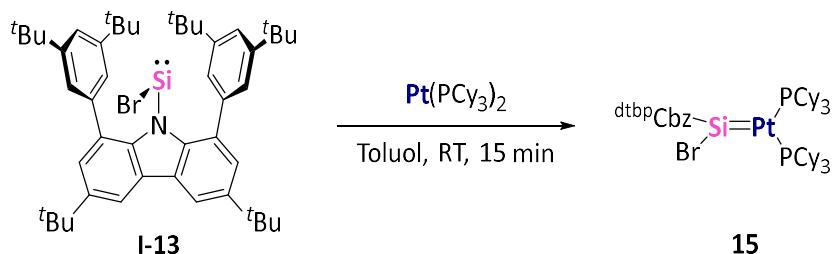


Abbildung 3.22: Multinukleare NMR-Spektren von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (**14**) jeweils in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Weitergehend wurde die Reaktion des Carbazolylbromosilylens **I-13** mit der Platinverbindung $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ getestet, da in dieser Platinvorstufe keine potentiell reaktive Einheit am Platin vorkoordiniert ist. Bei Behandlung einer Lösung beider Ausgangsmaterialien in Toluol für 15 Minuten im Ultraschallbad wurde ein Farbumschlag von gelb zu orange beobachtet (Schema 3.16). In diesem Fall deutete die charakteristische Verschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz von $\delta = 129.2$ ppm in $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**) in den Hochfrequenzbereich zu $\delta = 235.5$ ppm auf die Bildung eines Silylen-Platinkomplexes hin. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch umgehendes Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 Stunden erhalten. Zusätzlich wurden auf diese Weise gelbe Kristalle erhalten, die als $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ identifiziert wurden.



Schema 3.16: Synthese von $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2$ (**15**).

Die Verbindung $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2$ (**15**) kristallisiert in der Form orangefarbener Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Das Siliziumatom liegt durch den Carbazolyliganden, das Bromid und das Platinfragment dreifach koordiniert vor. Der Silizium-Platin-Abstand ist mit 2.1858(5) Å kürzer als in den Komplexen **I-32**, **I-34** und **I-35** (Si–Pt 2.21 bis 2.27 Å)^[78,83,84] und suggeriert Si–Pt-Doppelbindungscharakter im Festkörper. Der Vergleich mit Verbindung **14** (Si–Pt 2.3065(7) Å) verdeutlicht zudem die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse. Laut der Bindungswinkel um das Siliziumatom nimmt der Silylenligand eine Y-förmige Geometrie ein. Eine ähnliche Anordnung wurde für den Komplex $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ (**I-34**) gefunden, während das Silylen im Bromosilylenkomplex **I-35** eine T-Form aufweist.^[84] Die Winkelsummen um das Silizium- (358.3°) und Platinatom (359.4°) in Verbindung **15** bestätigten die planare Geometrie beider Atome. Die Ebene des Silylenliganden, die durch die Br-, N- und Si-Atome aufgespannt wird und die Koordinationsebene des Platins, definiert durch die Pt-, P1- und P2-Atome, schneiden sich in einem Winkel von 83°. Der für eine π -Rückbindung vom Platin zum Silizium ideale Diederwinkel von 90° wird demnach nahezu erreicht. Die Si–N-Bindungslänge von 1.822(2) Å ist gegenüber dem freien Silylen **I-13** (Si–N 1.802(2) Å)^[49] verlängert. Dies deutet auf π -Rückbindungsanteile aus den d-Orbitalen des Platins in das p-Orbital des Siliziums hin, durch welche die p-p-Wechselwirkungen zwischen dem Carbazol-N- und dem Siliziumatom verringert werden.

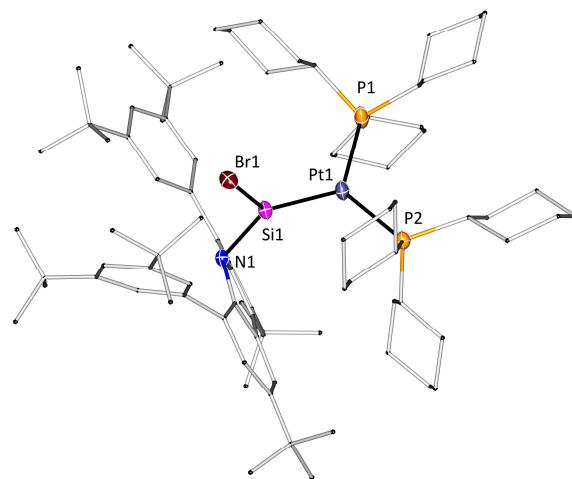


Abbildung 3.23: Molekülstruktur von $^{dtbpcbz(Br)SiPt(PCy_3)_2}$ (**15**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si-Pt 2.1858(5), Si-N1 1.821(2), N1-Si-Br 102.58(5), N-Si-Pt 135.80(6), Br-Si-Pt 119.90(2), Si-Pt-P1 121.07(2), Si-Pt-P2 117.54(2), P1-Pt-P2 120.83(2).

In Lösung wurde Verbindung **15** zunächst mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Das entsprechende UV-Vis-Spektrum ist in Abbildung 3.24 dargestellt und zeigt ein Absorptionsmaximum bei 393 nm sowie mehrere Absorptionsbanden bei Wellenlängen kleiner 360 nm. Dies steht in Übereinstimmung mit der beobachteten orangen Farbe des Komplexes.

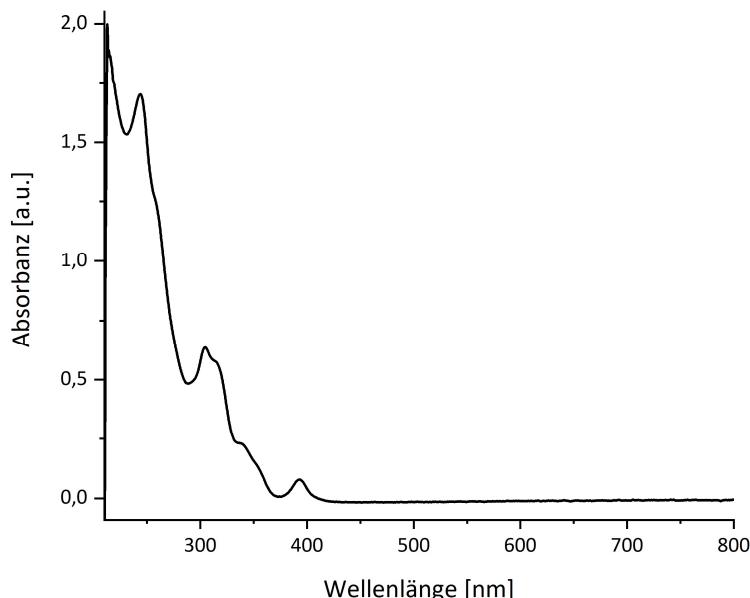


Abbildung 3.24: UV-Vis-Spektrum von $^{dtbpcbz(Br)SiPt(PCy_3)_2}$ (**15**) in *n*-Hexan bei 25 °C.

Ergebnisse und Diskussion

Weitergehend wurde der Platin-Silylenkomplex **15** NMR-spektroskopisch charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist einen Satz an Multipletts für die aromatischen Carbazolprotonen sowie je eine Resonanz für die *Tert*butylgruppen am Carbazol beziehungsweise an den flankierenden Arylresten auf. Abbildung 3.25 zeigt die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **15**. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz erscheint in der für Silylen-Übergangsmetallkomplexe charakteristischen Hochfrequenzregion bei $\delta = 235.5$ ppm als Tripplett durch die Kopplung zu den beiden ^{31}P -Kernen ($^2J_{\text{SiP}} = 145.5$ Hz). Die 1J -Kopplung des Siliziumatoms zum ^{195}Pt -Kern kann anhand der ^{195}Pt -Satelliten bestimmt werden und beträgt 3570 Hz. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die zugehörige Resonanz als Singulett bei $\delta = 59.8$ ppm mit ^{29}Si - und ^{195}Pt -Satelliten ($^1J_{\text{PPt}} = 3833$ Hz) zu finden, während das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Tripplett bei $\delta = -4645$ ppm aufweist.

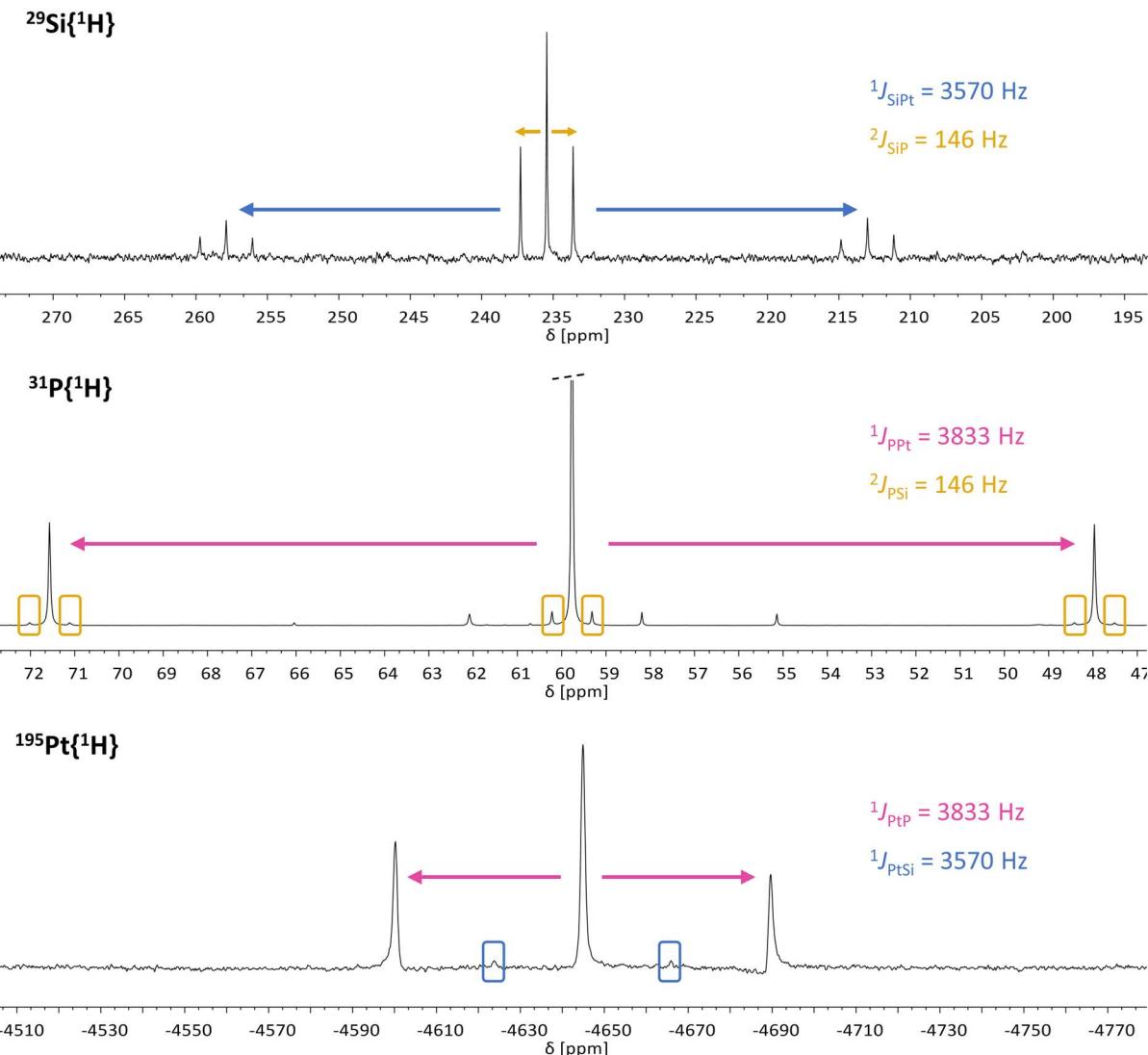
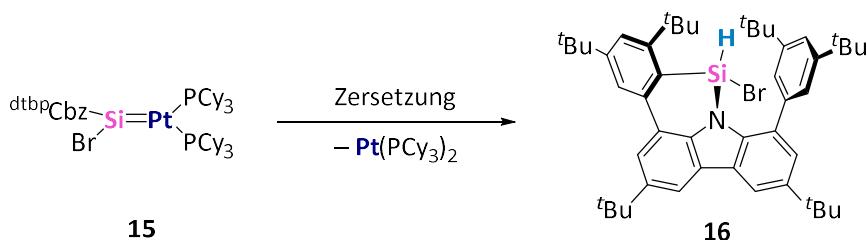


Abbildung 3.25: Multinukleare NMR-Spektren von $^{dtbpcbz(Br)SiPt(PCy_3)_2}$ (**15**) jeweils in C_6D_6 bei 25 °C.

Die NMR-spektroskopischen Parameter des Silylenkomplexes **15** stehen in Übereinstimmung mit denen des Platinkomplexes **I-35** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 298$ ppm, $^2J_{\text{SiP}} = 137$ Hz, $^1J_{\text{SiPt}} = 3660$ Hz, $^1J_{\text{PPt}} = 3300$ Hz).^[84] Verglichen mit den Komplexen **I-32** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 309$ ppm) und **I-34** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 358$ ppm) ist die ^{29}Si -NMR-Resonanz des Bromosilylenkomplexes **15** bei geringeren Frequenzen detektierbar, während die Kopplungskonstante der $^1J_{\text{SiPt}}$ -Kopplung einen größeren Wert besitzt (**I-32** $^1J_{\text{SiPt}} = 1558$ Hz, **I-34** $^1J_{\text{SiPt}} = 2973$ Hz). Der Vergleich der NMR-Daten suggeriert, dass das Silylen **I-13** relativ zu Kohlenstoff-substituierten Silylenen sowohl einen stärkeren σ -Donor- als auch π -Akzeptorcharakter aufweist. Allerdings sollten die beiden elektronegativen Substituenten in $^{dtbp}\text{CbzSiBr}$ durch negative induktive Effekte dessen HOMO absenken sowie durch mesomere Effekte das LUMO anheben und das Carbazolylbromosilylen demnach ein schlechterer σ -Donor- als auch π -Akzeptor sein.

Der Silylen-Platinkomplex **15** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur zu freiem $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ und einem siliziumhaltigen Produkt **16**, wie mittels NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. Das Zersetzungsprodukt **16** konnte nicht aus der Mischung mit $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ isoliert werden, allerdings wurde es in einem unabhängigen Experiment isoliert und strukturell charakterisiert (Schema 3.17).



Schema 3.17: Zersetzung von $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2$ (**15**) zu **16**.

Durch Vergleich der NMR-Parameter erfolgte die Identifizierung des Zersetzungsprodukts **16**. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte, handelt es sich bei Verbindung **16** um das Produkt einer intramolekularen C–H-Insertion der Bromosilylen-Ausgangsverbindung. Die Aktivierung einer C–H-Bindung der flankierenden Arylgruppen durch das Siliziumatom kann der erhöhten Lewis-Acidität am Silizium durch Koordination an das Metallfragment zugeschrieben werden. Ein möglicher Mechanismus der Zersetzung verläuft *via* π -Koordination einer Arylgruppe an das elektronenarme Siliziumzentrum mit anschließender C–H-Bindungsaktivierung durch dasselbe. Die Bildung der Silizium(IV)-Verbindung gibt folglich das zuvor eingesetzte

Ergebnisse und Diskussion

Platinfragment frei. Die charakteristische Resonanz des Si-H-Protons erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.40$ ppm (Abbildung 3.26). Die ^{29}Si -NMR-Resonanz des Zersetzungsprodukts **16** wird im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Siliziumverbindungen bei $\delta = -30.8$ ppm beobachtet.

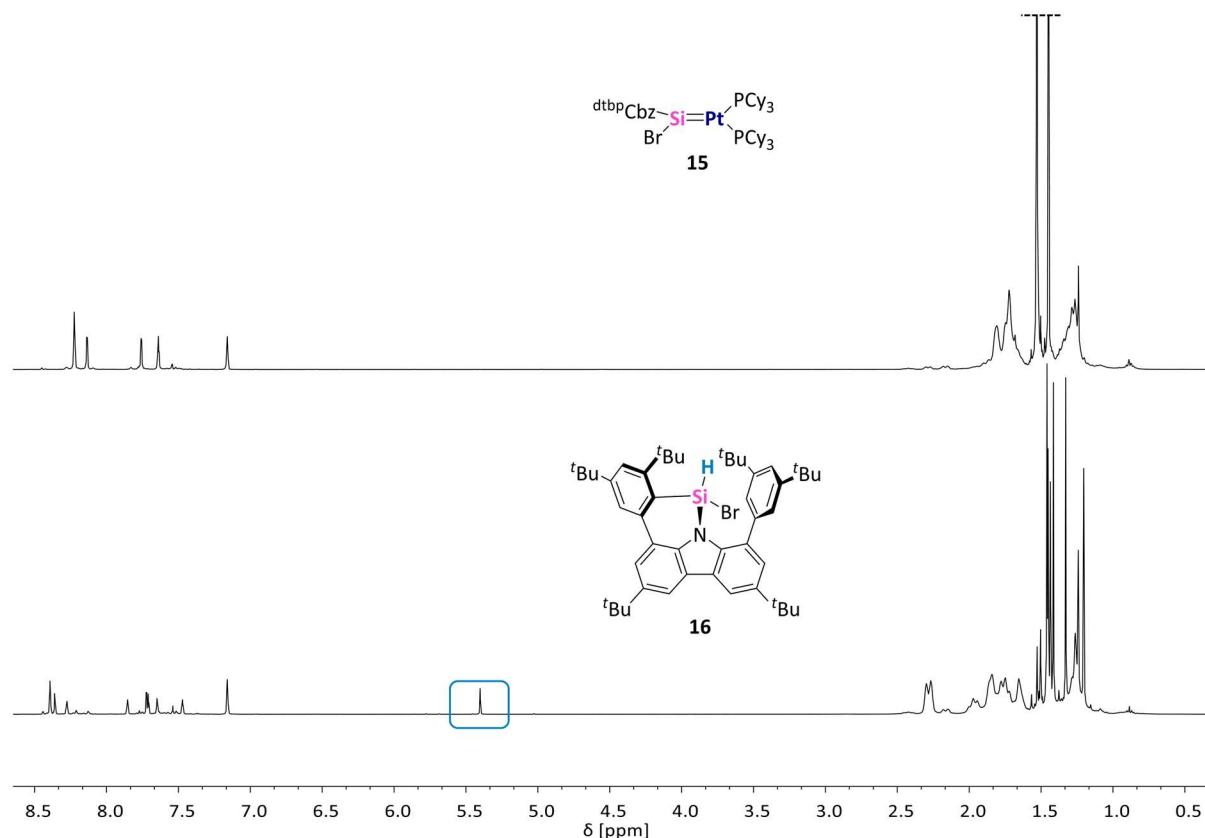
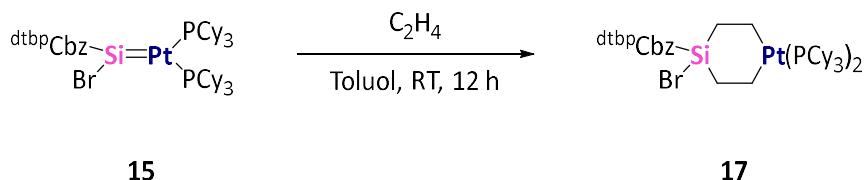


Abbildung 3.26: ^1H -NMR-Spektren von **15** (oben) und dem Zersetzungsprodukt **16** (unten) jeweils in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Bis heute existieren nur wenige Veröffentlichungen über Cycloadditionen an Platin-Silizium-Doppelbindungen. OSAKADA und Mitarbeiter berichteten über die Insertion von Alkinen in die Si–Pt-Bindung von mehrkernigen Platinkomplexen mit verbrückenden Silylenliganden.^[166,167] Die übrigen Literaturbeispiele von Platinasilacyclen beschränken sich auf frühere Arbeiten von OSAKADA und TANAKA, in denen Platin-silylverbindungen als Ausgangsmaterialien dienten.^[162–164,168] Im Hinblick auf die Formation des Platinasilacyclobutans **14** während der Reaktion von Silylen **I-13** und dem Ethen-koordinierten $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ sollte die Reaktivität des freien Platin-Silylenkomplexes **15** gegenüber Ethen untersucht werden.

Dazu wurde der frisch präparierte Komplex **15** in Toluollösung einem Bar Ethen ausgesetzt und für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein Farbumschlag von orange zu gelb deutete die Bildung der neuen Verbindung **17** an (Schema 3.18).



Schema 3.18: Synthese von $^{dtbpcbz}(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (**17**).

Das Einengen einer konzentrierten Lösung der Reaktionsmischung in *n*-Heptan lieferte farblose Kristalle. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, enthält $^{dtbpcbz}(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (**17**) einen sechsgliedrigen Platinasilacyclohexan-Kern in Sesselkonformation und zwei C–C-Einfachbindungen (Abbildung 3.27). Demnach wurden zwei Äquivalente Ethen an die Platin-Silizium-Doppelbindung des Komplexes **15** addiert. Ein sechsgliedriger Platin-Silizium-Metallacyclus wurde bereits 1992 innerhalb von Versuchen zum Auffangen transienter Silylene isoliert.^[168] Des Weiteren wurde ein Platinasilacyclohexanderivat innerhalb OSAKADAS Arbeiten zu cyclischen Pt–Si-Verbindungen strukturell charakterisiert.^[162] Verbindung **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Bindungswinkel am Siliziumatom zeigen eine nur leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie desselben auf. Am Platinatom ist der P1–Pt–P2-Winkel auf 108.96(9)° aufgeweitet, woraus eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsumgebung resultiert. Die interatomaren Abstände zwischen den C1- und C2- (1.557(11) Å) beziehungsweise C3- und C4-Atomen (1.537(11) Å) liegen im typischen Bereich für C–C-Einfachbindungen.^[135] Die Si–C-Bindungslängen von 1.846(9) und 1.850(9) Å zeigen ähnliche Werte wie die entsprechenden Abstände im literaturbekannten Platinasilacyclus von OSAKADA.^[162] Gleiches gilt für die Pt–C-Bindungslängen von 2.093(9) und 2.132(8) Å. Die Si–N-Bindung ist mit 1.783(7) Å kürzer als in der Ausgangsverbindung **15** (Si–N 1.822(2) Å). Dies kann auf den π -Donorcharakter des Carbazol-N-Atoms zurückgeführt werden, der durch die Dissoziation der Pt–Si-Bindung wieder mehr Einfluss auf die Si–N-Bindungslänge nimmt.

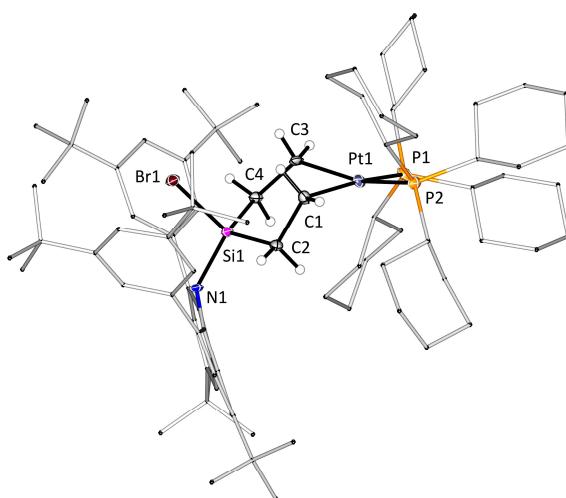
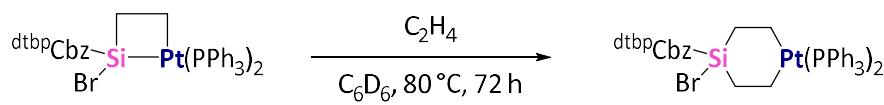


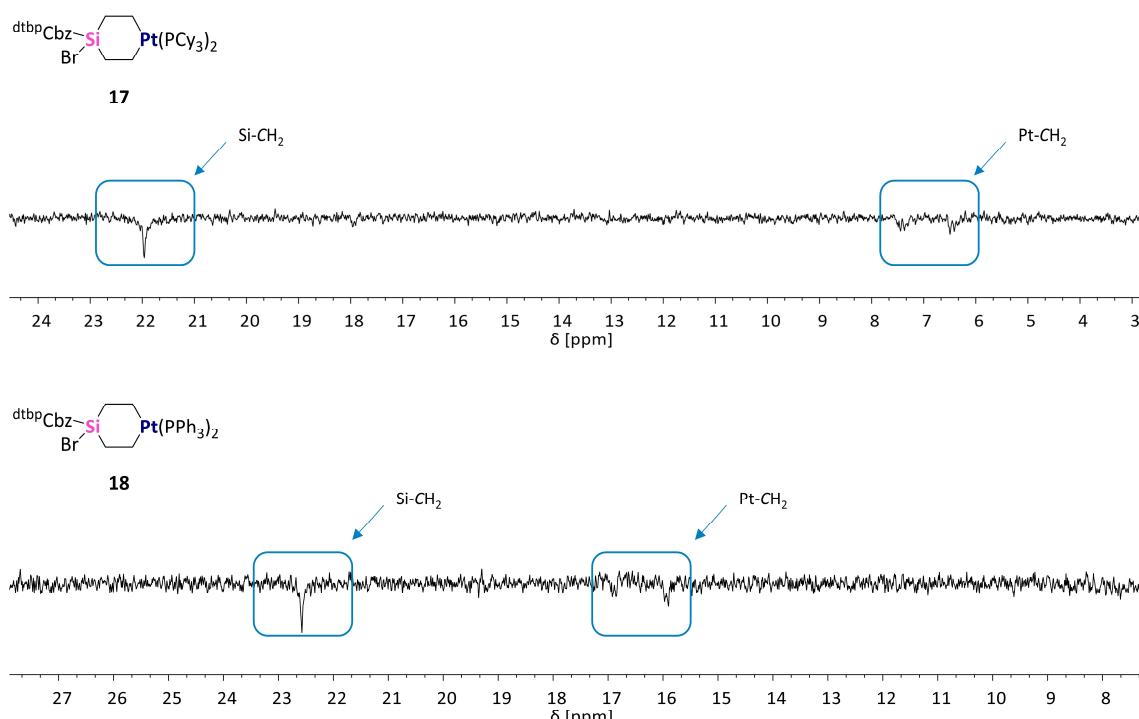
Abbildung 3.27: Molekülstruktur von $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (**17**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind nur ausgewählte Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si-N1 1.783(7), Si-C2 1.846(9), Si-C4 1.850(9), C1-C2 1.557(11), C3-C4 1.537(11), Pt-C1 2.093(9), Pt-C3 2.132(8), N-Si-C2 109.5(4), C2-Si-C4 107.5(4), C4-Si-Br 105.7(3), Br-Si-N 109.1(3), C1-Pt-P2 86.0(3), P1-Pt-P2 108.96(9), P1-Pt-C3 86.0(3), C3-Pt-C1 81.7(4).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Platinasilacyclobutanderivats **17** zeigt einen Satz an Resonanzen für die Protonen des Carbazolgerüsts. Die acht CH_2 -Protonen sind als Multipletts bei $\delta = 1.13$ ppm (Pt- CH_2) und 1.28 ppm (Si- CH_2) zu finden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen die zugehörigen Kohlenstoffatome ein Singulett bei $\delta = 22.0$ ppm (Si- CH_2) und ein Dublett bei $\delta = 7.0$ ppm (Pt- CH_2) auf. Letzteres kommt dabei durch die Kopplung mit den platingebundenen Phosphoratomen zustande. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz erscheint als Singulett bei $\delta = 15.5$ ppm. Beide in Verbindung **17** enthaltenen Phosphoratome sind magnetisch äquivalent und ergeben im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 21.0$ ppm mit ^{195}Pt -Satelliten ($^1J_{\text{PPt}} = 1642$ Hz). Die entsprechende ^{195}Pt -NMR-Verschiebung ist als Triplette bei $\delta = -4656$ ppm zu finden.

Hinsichtlich der Cycloaddition von zwei Äquivalenten Ethen an Platin-Silylenkomplex **15** sollte nun untersucht werden, ob der viergliedrige Platinasilacyclus **14** ebenfalls zu einer Cyclohexan-ähnlichen Struktur erweitert werden kann (Schema 3.19). In einem NMR-Experiment wurde Verbindung **14** demnach einem Bar Ethen ausgesetzt. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfand, wurde die Reaktionsmischung bei 80 °C gelagert. Der vollständige Umsatz von Verbindung **14** wurde nach 72 Stunden erreicht, wie anhand von ^1H -NMR-Messungen bestimmt wurde.

**14****18**Schema 3.19: Synthese von $^{dtbpcbz}BrSi(C_2H_4)_2Pt(PPh_3)_2$ (**18**).

Die entstandene Verbindung **18** wurde mittels 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Experimenten untersucht. Im 1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung sind alle Resonanzen der Carbazolprotonen, sowie freies Ethen detektierbar. Die Resonanzen der vier CH_2 -Gruppen überlagern sich mit denen der *Tert*butylgruppen und sind daher nicht eindeutig identifizierbar. Allerdings konnten durch 1H - ^{13}C -HSQC- sowie $^{13}C\{^1H\}$ -DEPT-Experimente die Resonanzen der Si- CH_2 - und Pt- CH_2 -Kohlenstoffatome als Singulett bei $\delta = 22.6$ ppm beziehungsweise Dublett bei $\delta = 16.5$ ppm detektiert werden (Abbildung 3.28).

Abbildung 3.28: Vergleich der ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren von $^{dtbpcbz}BrSi(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (**17**) und $^{dtbpcbz}BrSi(C_2H_4)_2Pt(PPh_3)_2$ (**18**) jeweils in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ C$.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist ein Singulett bei $\delta = 26.8$ ppm mit einem Satz von ^{195}Pt -Satelliten auf. Die $^1J_{PPt}$ -Kopplung zwischen den ^{31}P -Kernen und dem ^{195}Pt -Kern beträgt 1762 Hz und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechende

Kopplung der Verbindung **17** ($^1J_{\text{PPt}} = 1642$ Hz). Eine ^{29}Si -NMR-Resonanz der Verbindung **18** konnte aufgrund einer zu gering konzentrierten Probe nicht erhalten werden. Versuche die Verbindung **18** in der Form von Einkristallen zu isolieren scheiterten. Anhand der Ähnlichkeit der hier diskutierten NMR-Spektren mit denen der Verbindung **17** kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Ringerweiterung des viergliedrigen Platinasilacyclus **14** mit einem Molekül Ethen die zu **17** analoge Verbindung $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (**18**) liefert.

3.2.4 Zusammenfassung

Das obenstehende Kapitel widmete sich der Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Bromosilylens $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ (**I-13**). Dabei wurden durch die erhaltenen Reaktionsprodukte neue Einblicke in das Koordinationsverhalten von $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ gegenüber elektronenreichen d-Metallen gewonnen.

Zunächst wurden Metallvorstufen der Gruppe 9 auf ihre Tauglichkeit bezüglich der Bildung von Metall-Silylenkomplexen getestet. Mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bildet $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ unter Verlust eines CO-Moleküls den Silylen-Komplex $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiCo}(\text{CO})\text{Cp}$ (**12**), der eine für Silylen-Übergangsmetallkomplexe charakteristische ^{29}Si -NMR-Resonanz bei hohen Resonanzfrequenzen aufweist. Des Weiteren stellt die Verbindung **12** den ersten Cobalt-Komplex mit einem monodentaten, acyclischen Silylenliganden dar, in dem das Siliziumatom keinen zusätzlichen Donor enthält. Demnach könnte **12** interessante katalytische Eigenschaften aufweisen oder zur Aktivierung kleiner Moleküle geeignet sein.

Mit dem dimeren $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ reagiert das Silylen **I-13** in einer 1:2 Stöchiometrie zu den oxidierten Halosilanen **13A** und **13B**. Durch Verwendung äquimolarer Mengen $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ kann das Chlorosilan **13B** getrennt von Verbindung **13A** isoliert werden. Wie aus den erhaltenen Rhodiumverbindungen hervorgeht, eignen sich halogenhaltige Metallspezies nicht zur Darstellung von Rhodiumkomplexen des Carbazolylbromosilylens **I-13**. Dahingehend unterscheidet sich das Reaktionsverhalten des in dieser Arbeit verwendeten Carbazolylbromosilylens gegenüber dem NHSi **I-4**, das nach HCl-Addition mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ einen Chlorosilylen-Rhodium-Komplex bildet.^[154]

Da bisher nur ein Bromosilylen-Platinkomplex veröffentlicht wurde und von diesem keine Folgechemie bekannt ist,^[84] wurde die Reaktivität von $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ weitergehend gegenüber

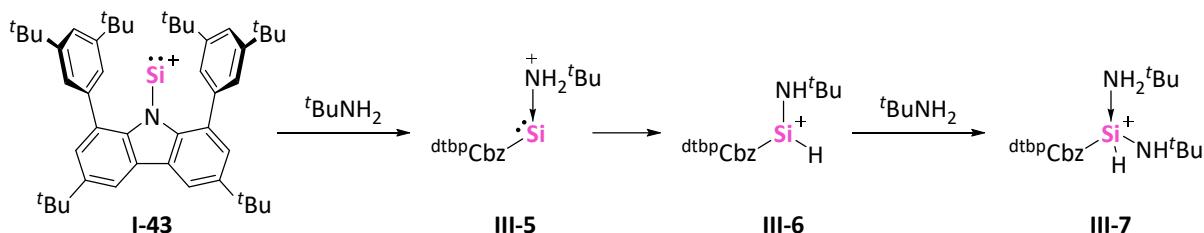
zwei verschiedenen Platin(0)-Verbindungen untersucht. Mit dem Ethen-koordinierten $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ reagiert das Silylen **I-13** zu einem viergliedrigen Platinasilacyclus (**14**). Dieser stellt das formale Cycloaddukt einer Silylen-Platinspezies mit einer Doppelbindung und Ethen dar. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion zwischen $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ und $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ den Platin-Silylenkomplex $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2$ (**15**), der eine kurze Si–Pt-Bindung mit Doppelbindungscharakter und eine bei hohen Resonanzfrequenzen beobachtete ^{29}Si -NMR-Verschiebung von $\delta = 235.5$ ppm aufweist. Verbindung **15** zeigt, wie ähnliche Platin-Silylenkomplexe der Form $\text{R}_2\text{Si}=\text{PtL}_2$, Zersetzung in Lösung und reagiert *via* C–H-Insertion in die seitliche Carbazol-Arylgruppe. Dies weist auf eine hohe Lewis-Acidität am Siliziumatom hin, die durch Koordination des Metalls zustande kommt. Die Platin-Silizium-Doppelbindung in **15** partizipiert in einer Cycloaddition mit Ethen, wobei eine sechsgliedrige, cyclische Verbindung (**17**) entsteht. Während Insertionen von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in Platin-Silizium-Bindungen bereits seit einem halben Jahrhundert untersucht wurden,^[157] stellt die hier beschriebene Cycloaddition mit Ethen das erste Beispiel einer solchen Reaktion an einen isolierten Silylen-Platin-Komplex dar. Weiterhin wurde anhand von NMR-Experimenten gezeigt, dass das viergliedrige Platinasilacyclobutan **14** mit einem Molekül Ethen ebenfalls zu einem sechsgliedrigen Ringsystem (**18**) erweitert werden kann.

3.3 Reaktivität des Silyliumylidens $[\text{dtbpCbzSi}]^+$

Quantenchemische Rechnungen wurden von *Dr. Alexander Hinz* durchgeführt.

3.3.1 Einleitung

Silyliumylidene sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen Struktur, die zwei freie, elektrophile p-Orbitale und ein nucleophiles Elektronenpaar umfasst, hoch reaktiv und in der synthetischen Chemie vielseitig anwendbar.^[169] Massenspektrometrischen Studien zufolge sind die Silizium(II)-Kationen in der Lage drei Bindungen in einem einzigen Reaktionsschritt zu bilden, weshalb ihnen der Term „Supersilylen“ zukam.^[170] Eine solche Reaktivität wurde für das Carbazolylsilyliumyliden $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ in der Reaktion mit *Tert*butylamin beobachtet (Schema 3.20).^[49] Der erwartete Reaktionsverlauf involviert zunächst die Bildung des Lewis-Säure-Base-Komplexes **III-5** mit anschließender Migration des Wasserstoffatoms zum isomeren Silyliumion **III-6**. Allerdings wiesen die NMR-Daten nach beendeter Reaktion darauf hin, dass das entstandene Produkt das Amin-Addukt des Silyliumions (**III-7**) darstellt. Das elektrophile Silyliumyliden $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ besitzt demnach die Eigenschaft, durch oxidative Addition der N-H-Bindung an das Silizium(II)-Zentrum ein Silyliumkation (**III-6**) zu generieren, das eine noch stärkere Lewis-Säure darstellt als die Ausgangsverbindung selbst. Die exzentrale Reaktivität des Silyliumylidens $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ soll in den folgenden Kapiteln weitergehend untersucht werden.

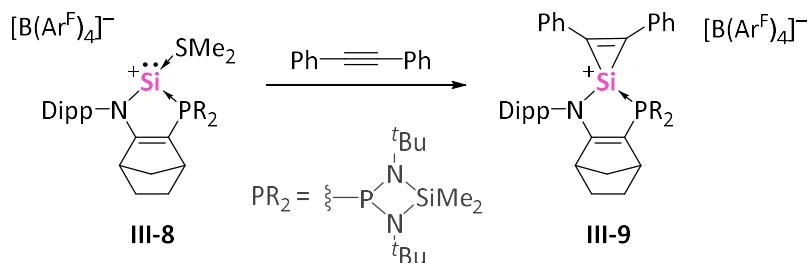


Schema 3.20: Reaktion von $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ mit $t\text{BuNH}_2$.^[49]

3.3.2 Synthese cyclischer Silyliumionen

Cyclische, dreigliedrige Silizium(IV)-Kationen sind durch die [2+1] Cycloaddition von Alkenen oder Alkinen an zweiwertige Siliziumkationen synthetisch zugänglich. Dies wurde

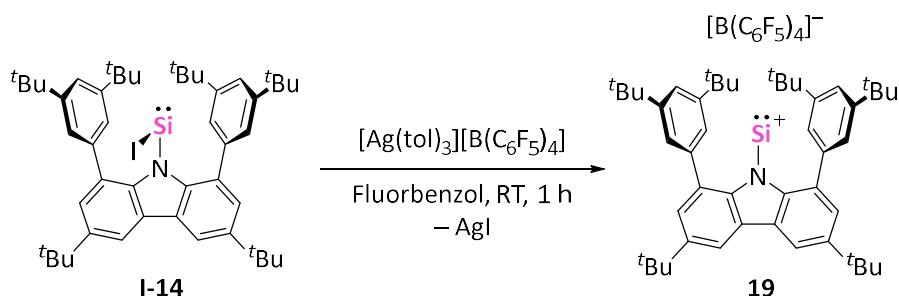
beispielsweise anhand des Basen-stabilisierten Silyliumylidens **III-8** demonstriert, das mit Diphenylacetylen zum Silacycloprenyliumion **III-9** reagiert (Schema 3.21).^[171]



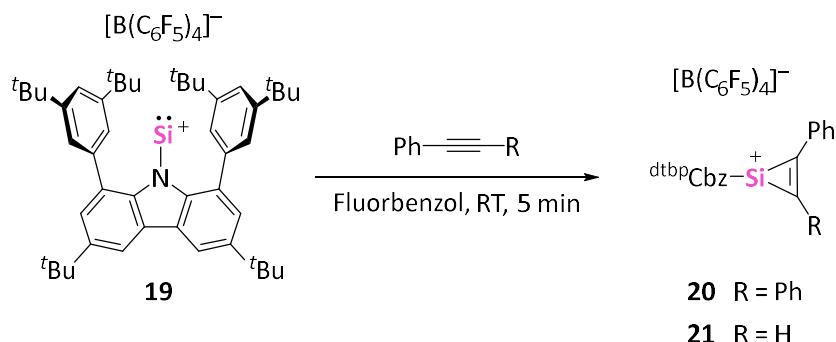
Schema 3.21: Synthese eines Silacycloprenyliumions (**III-9**).^[171] $\text{Ar}^F = 3,5\text{-Bis(trifluoromethyl)phenyl}$.

Entsprechend sollte die Reaktion des Carbazolylsilyliumylidens $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ mit Alkinen bezüglich der Bildung cyclischer Silyliumionen untersucht werden. Dazu wurde zunächst das Salz $[\text{dtbpCbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) mit Diphenylacetylen in Fluorbenzol umgesetzt, wobei eine dunkle Färbung der Reaktionsmischung eintrat. Wie anhand von ^1H - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimenten bestimmt wurde, ist eine neue silizium- und carbazolhaltige Verbindung entstanden, die eine ^{29}Si -NMR-Resonanz bei $\delta = -91.0$ ppm aufweist. Nach Lagerung der Reaktionsmischung für einige Wochen wurden Einkristalle isoliert, die allerdings das Silyliumlid **I-43** sowie das fluoridverbrückte Anion $[(\text{F}_9\text{C}_4\text{O})_3\text{Al}-[\mu\text{-F}]-\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_3]^-$ enthielten. Die Zersetzung des Anions $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ wurde zuvor von KROSSING und Mitarbeitern in Reaktionen mit stark elektrophilen Substraten beobachtet.^[172,173] Dies suggeriert, dass die Umsetzung von $[\text{dtbpCbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) mit Diphenylacetylen zunächst ein cyclisches Silyliumion liefert, welches durch seine Lewis-Acidität zur Zersetzung des Alkoxyaluminatanions führt.

Als alternatives schwach koordinierendes Anion wurde das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in Betracht gezogen. Das entsprechende Carbazolylsilyliumlid-Salz $[\text{dtbpCbzSi}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**19**) kann durch Halogenidabstraktion aus Iodosilylen **I-14** mit $[\text{Ag}(\text{tol})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ synthetisiert werden (Schema 3.22). Verbindung **19** wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und weist zu **I-43** analoge ^1H - und ^{29}Si -NMR-Resonanzen auf.

Schema 3.22: Synthese von $[^{dtbpcbz}Si][B(C_6F_5)_4]$ (19).

Die Reaktion des Silyliumylidensalzes **19** mit Diphenyl- oder Phenylacetylen in Fluorbenzol läuft innerhalb weniger Minuten unter einer Dunkelfärbung der Reaktionsmischung ab (Schema 3.23). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit *n*-Hexan wurden die Rückstände NMR-spektroskopisch untersucht. Während die beiden 1H -NMR-Spektren breite, uneindeutige Resonanzen aufweisen, zeigen die ^{29}Si -NMR-Spektren jeweils nur eine einzige Resonanz. Die ^{29}Si -NMR-Signale werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -90.7$ ppm (Diphenylacetylen) beziehungsweise $\delta = -64.5$ ppm (Phenylacetylen) detektiert. Die Resonanzen liegen somit im Bereich der berechneten Werte von $\delta = -74$ ppm für Diphenylacetylen und $\delta = -73$ (Ph *exo*) beziehungsweise -63 ppm (H *exo*) im Falle des Phenylacetylens. Die beobachteten chemischen Verschiebungen stimmen zudem mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen überein ($\delta(^{29}Si) = -85$ bis -97 ppm).^[171,174]

Schema 3.23: Synthese von $[^{dtbpcbz}Si(CPh)_2][B(C_6F_5)_4]$ (20) und $[^{dtbpcbz}Si(C_2PhH)][B(C_6F_5)_4]$ (21).

Um weitergehend zu erörtern, ob die kationischen Spezies **20** und **21** tatsächlich Silizium(IV)-Verbindungen sind, wurden die Molekülorbitale des Diphenylacetylenderivats quantenchemisch berechnet (PBE1PBE, def2SVP, GD3BJ, Abbildung 3.29). Das HOMO der Verbindung wird demnach vom Carbazolyliganden dominiert. Erste Beiträge der

Ergebnisse und Diskussion

Diphenylacetyleneinheit treten im HOMO-3 auf. Die Abwesenheit eines freien Elektronenpaares am Siliziumatom untermauert die Annahme, dass ein vierwertiges Siliziumatom vorliegt. Anhand des LUMOs kann abgelesen werden, dass eine antibindende π -Wechselwirkung zwischen dem Siliziumatom und der Carbazol-Arylgruppe auftritt. Dies spricht ebenfalls für die Präsenz eines Silizium(IV)-Zentrums, da eine solche Wechselwirkung in einer Silizium(II)-Verbindung vermutlich nicht im LUMO auftreten würde. Des Weiteren kann argumentiert werden, dass die kationische, cyclische SiC_2 -Einheit formal einen Hückel-Aromaten darstellt und eine durch die Aromatizität resultierende Stabilisierung im Falle eines Silizium(II)-Zentrums nicht gegeben wäre.

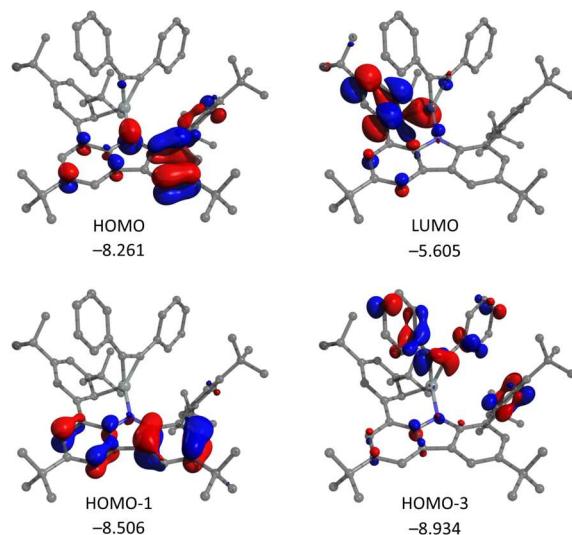
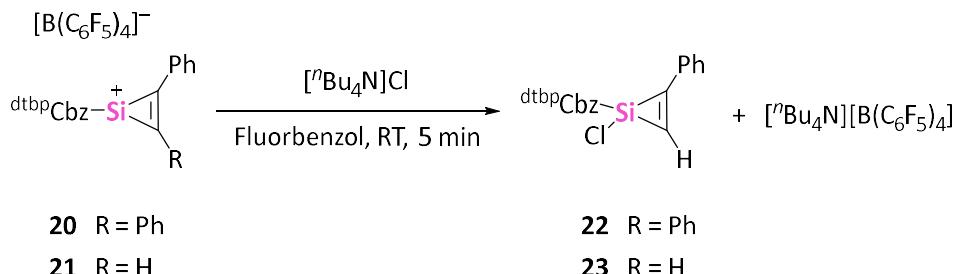


Abbildung 3.29: Molekülorbitale der Verbindung $[^{\text{dtbp}}\text{CbzSi}(\text{CPh})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**20**). Molekülorbitalenergien sind in eV angegeben.

Da vorerst keine für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Boratsalze **20** und **21** erhalten werden konnten, sollte die Identität der Kationen durch Abfangen mit einer Halogenidquelle weitergehend überprüft werden. Dementsprechend wurden Lösungen der Verbindungen **20** und **21** mit Tetrabutylammoniumchlorid $[^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ (im Folgenden TBACl) versetzt (Schema 3.24). Der auftretende Farbumschlag von dunkelbraun nach hellgelb deutete die Bildung neutraler Silizium(IV)-Spezies an. Extraktion mit *n*-Hexan und anschließendes Einengen der Lösungen lieferte Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Wie die Molekülstrukturen im Festkörper bestätigen, handelt es sich bei den Verbindungen **22** und **23** um die erwarteten Chlorosilirene (Abbildung 3.30). Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Salze **20** und **21**

21 jeweils die kationischen Zielverbindungen darstellen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Verbindungen **22** und **23** ebenfalls durch Umsetzen des Salzes **I-43** mit den entsprechenden Alkinen und direktem Abfangen der kationischen Spezies mit TBACl dargestellt werden können.



Schema 3.24: Synthese von $^{\text{dtbpcbzSi(CPh)}}_2\text{Cl}$ (**22**) und $^{\text{dtbpcbzSi(C}_2\text{PhH)}}\text{Cl}$ (**23**).

$^{\text{dtbpcbzSi(CPh)}}_2\text{Cl}$ (**22**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, während $^{\text{dtbpcbzSi(C}_2\text{PhH)}}\text{Cl}$ (**23**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. In beiden Fällen beinhaltet die asymmetrische Einheit ein Molekül. Die cyclischen C_2 -Einheiten sind jeweils in einem Winkel von 45° an das Siliziumatom gebunden und zeigen aus der Carbazoltasche heraus. Der Chloridsubstituent ist entgegengesetzt angeordnet.

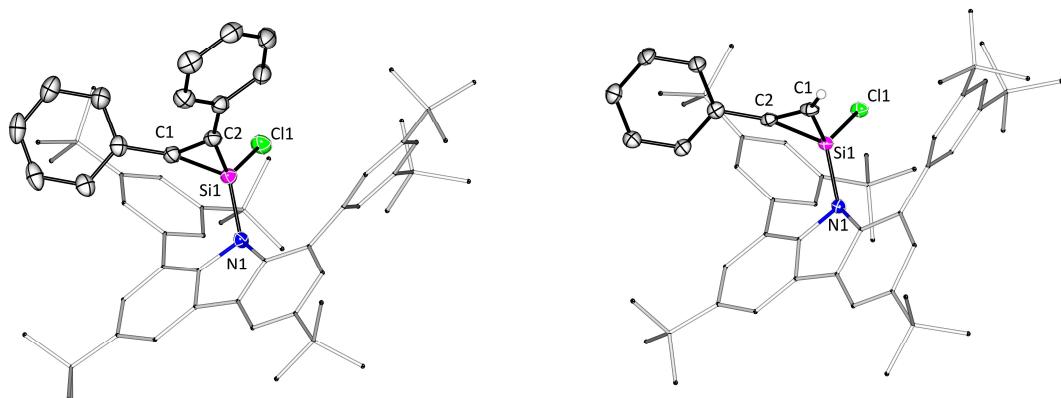


Abbildung 3.30: Molekülstrukturen von $^{\text{dtbpcbzSi(CPh)}}_2\text{Cl}$ (**22**) und $^{\text{dtbpcbzSi(C}_2\text{PhH)}}\text{Cl}$ (**23**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind nur ausgewählte Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **22** Si-N 1.755(2), Si-Cl 2.0329(6), Si-C1 1.785(2), Si-C2 1.785(2), C1-C2 1.367(2), N-Si-C1 118.08(7), N-Si-C2 125.39(7), N-Si-Cl 111.07(5), C1-Si-C2 45.04(7), C1-Si-Cl 123.37(6), C2-Si-Cl 119.20(6), Si-C1-C2 67.48(10), Si-C2-C1 67.48(10). **23** Si-N 1.749(2), Si-Cl 2.0323(11), Si-C1 1.765(3), Si-C2 1.792(3), C1-C2 1.378(5), N-Si-C1 122.8(2), N-Si-C2 120.9(2), N-Si-Cl 111.12(9), C1-Si-C2 45.56(2), C1-Si-Cl 121.10(11), C2-Si-Cl 120.78(10), Si-C1-C2 68.3(2), Si-C2-C1 66.2(2).

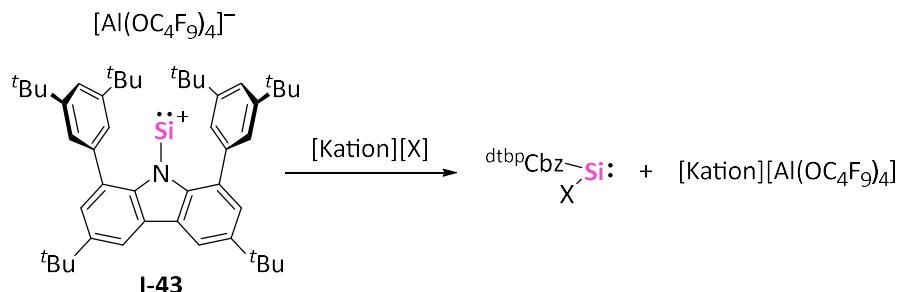
Innerhalb der Silacyclopropeneinheit weisen die C–C-Abstände mit 1.367(2) Å (**22**) und 1.378(5) Å (**23**) die erwarteten Werte für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf. Die Bindungswinkel an den endocyclischen Kohlenstoffatomen belaufen sich auf ungefähr 67°. Die Si–C-Bindungslängen betragen 1.785(2) Å (**22**) sowie 1.765(3) und 1.792(3) Å (**23**) und stehen in Übereinstimmung mit der Literatur.^[174]

Bisher existieren nur wenige Beispiele dreigliederiger, ungesättigter Silyliumionen, sogenannten Silacyclopropenyliumionen. Neben dem Kation **III-9** (*vide supra*, Schema 3.21) sind dessen Derivate sowie Wasserstoff- und Phenyl-substituierte Silacyclopropenyliumionen des Silylens **I-4** bekannt.^[171,174] In diesen Verbindungen wird das Siliziumatom intern durch Donorwechselwirkungen der entsprechenden Liganden stabilisiert und ist somit vierfach koordiniert. Dementsprechend sollte die Lewis-Acidität dieser Kationen relativ zu dreifach koordinierten Silyliumionen gemindert sein. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass die literaturbekannten Silacyclopropenyliumionen in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform gehandhabt werden können, ohne mit diesen zu reagieren. Allerdings wurde für eines der Silyliumionen bei Raumtemperatur eine Reaktivität gegenüber Diethylether berichtet.^[174] Im Gegensatz dazu liegt das Siliziumatom in den Verbindungen **20** und **21** vermutlich dreifach koordiniert vor, wobei Interaktionen mit Lösungsmittelmolekülen nicht auszuschließen sind. Folglich weisen diese Silyliumionen eine hohe Lewis-Acidität auf, die eine enorme Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen mit sich bringt und ihre Isolierung in kondensierter Materie erschwert. Dies lässt schließen, dass der ^{dtbp}Cbz-Ligand prinzipiell zur Stabilisierung von Silacyclopropenyliumionen befähigt ist. Die resultierenden Silizium(IV)-Kationen weisen jedoch eine inhärent hohe Reaktivität auf und können daher nur in Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Lösungsmitteln und unter einer strikt inertnen Atmosphäre gehandhabt werden.

3.3.3 Reaktivität des Silyliumylidens $[\text{dtbp}^{\text{C}}\text{bzSi}]^+$ gegenüber Halogenidquellen

Die basenfreien Halosilylene des Typs $[\text{dtbp}^{\text{C}}\text{bzSi}]X$ (X = Br, I) wurden bereits vor einigen Jahren durch Reduktion der entsprechenden Trihalosilane mit JONES' Magnesium(I)-Dimer darstellt.^[49] Jedoch erlaubte diese Synthesemethode keinen Zugang zu den analogen Fluoro- und Chlorosilylenen. Silyliumylidene besitzen durch ihre freien p-Orbitale eine elektrophile Seite, die für die Reaktion mit Nucleophilen zur Verfügung steht. Um die Reihe

der Carbazolylhalosilylene um die Fluor- und Chlorderivate zu ergänzen erschien es daher plausibel, das Silyliumylidensalz $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ mit geeigneten Halogenidquellen umzusetzen (Schema 3.25). Letztere sollten idealerweise in Fluorbenzol löslich sein sowie ein Kation besitzen, welches mit dem Alkoxyaluminat $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ ein schwerlösliches Salz bildet, das somit leicht aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann.



Schema 3.25: Geplante Syntheseroute zur Darstellung der Halosilylene $^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) ausgehend von $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$.

Die Schwierigkeit zweiwertige Siliziumfluoride zu stabilisieren ist deren enormer Tendenz zur Disproportionierung und Polymerisierung zuzuschreiben. Silizium(II)-Fluorid SiF_2 wurde erstmals in den 1950er Jahren als Intermediat bei hohen Temperaturen beobachtet, jedoch existieren bis heute nur wenige strukturell charakterisierte Verbindungen, die $\text{Si}^{\text{II}}-\text{F}$ -Bindungen enthalten.^[175] Beispiele beschränken sich auf Arbeiten von H. W. ROESKY und Mitarbeitern, denen die Isolierung von Fluorosilylenen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallcarbonylfragmenten^[176] sowie eines CAAC-stabilisierten Siliziumdifluorids gelang.^[177]

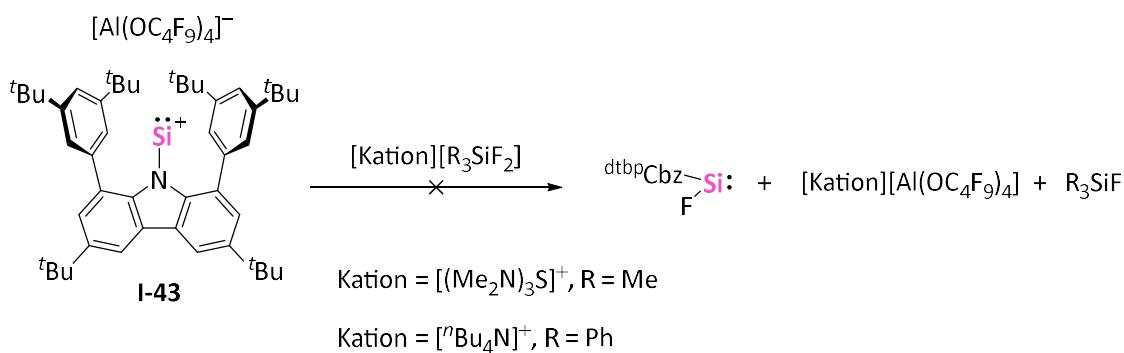
Die Auswahl passender Fluoridquellen zur Reaktion mit dem Silyliumylidenkation $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ gestaltete sich aufgrund verschiedener Faktoren schwierig. Einerseits sind anorganische Salze wie beispielsweise Cäsiumfluorid nahezu unlöslich in den meisten unpolaren, organischen Lösungsmitteln und erschweren daher die stöchiometrische Reaktion mit dem Silyliumyliden. Des Weiteren existieren einige organische Salze, zum Beispiel Tetrabutylammoniumfluorid, nur als Hydrate oder als Lösung in polaren Lösungsmitteln wie THF, deren Verwendung aufgrund der stark elektrophilen Natur des Silizium(II)-Kations ausgeschlossen ist.

In einem ersten Versuchen zur Darstellung des Carbazolylfluorosilylens $^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSiF}$ wurde Verbindung I-43 mit CsF in einer Kugelmühle in Cyclen von fünf Minuten und 1200 Umdrehungen für insgesamt 30 Minuten behandelt, um gänzlich auf Lösungsmittel zu

Ergebnisse und Diskussion

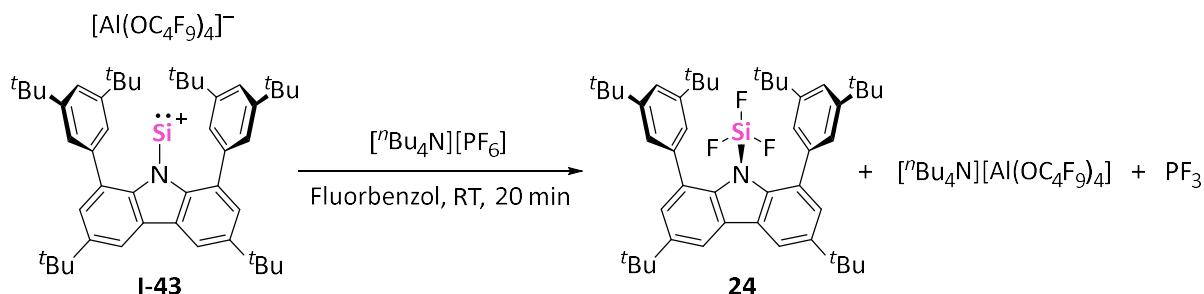
verzichten. Da sowohl das Bromo- als auch das Iodosilylen in *n*-Hexan löslich sind, wurde der Rückstand aus der Kugelmühlenreaktion mit *n*-Hexan extrahiert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Extrakts hervor ging, enthielt dieser ausschließlich protonierten Carbazolliganden $^{\text{dtcp}}\text{CbzH}$. In einem zweiten Versuch wurden $[\text{dtbp}\text{CbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) und CsF in Fluorbenzol vorgelegt und die Reaktionsmischung mit dem Kronenether 18-Krone-6 versetzt. Auf diese Weise sollte das Cäsiumkation komplexiert werden, um eine bessere Löslichkeit des Salzes zu erzielen. Allerdings färbte sich die Reaktionsmischung bei Zugabe des Kronenethers schwarz und das ^1H -NMR-Spektrum des Extrakts in Benzol zeigte ebenfalls ausschließlich Resonanzen des protonierten Liganden $^{\text{dtbp}}\text{CbzH}$.

Als weitere potenziell geeignete Fluoridquellen wurden die Salze Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluorotrimethylsilikat und Tetrabutylammoniumtriphenyldifluorosilikat in der Reaktion mit dem Silyliumylidensalz **I-43** getestet. Bei einer erfolgreichen Umsetzung sollten neben der Zielverbindung $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiF}$ die entsprechenden Salze des schwach koordinierenden Anions $[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ sowie die Nebenprodukte Trimethylfluorosilan beziehungsweise Triphenylfluorosilan entstehen (Schema 3.26). Während beide Reaktionen in Fluorbenzol bei Raumtemperatur von einer sichtbaren Gasentwicklung begleitet wurden, zeigten die ^1H -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Experimente die Bildung mehrerer carbazol- und fluorhaltiger Produkte an, die nicht den erwarteten Verbindungen entsprachen.



Das Hexafluorophosphatanion $[\text{PF}_6]^-$ ist als hyperkoordinierte Phosphor(V)-Verbindung in der Lage ein Fluoridion abzugeben. In Form des Tetrabutylammoniumsalzes $[^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ wurde es mit $[\text{dtbp}\text{CbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) in Fluorbenzol für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt (Schema 3.27). Währenddessen wurden eine Gasentwicklung und ein Farbumschlag von

orange zu hellgelb beobachtet. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nach beendeter Reaktion eine einzige Resonanz bei $\delta = -90.5$ ppm. Die geringe Resonanzfrequenz und die Quartett-Aufspaltung der ^{29}Si -NMR-Resonanz suggerierten das Vorliegen einer vierwertigen Siliziumverbindung mit drei Fluoridsubstituenten. Die $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung der ^{19}F -Kerne zum ^{29}Si -Kern beträgt 215.0 Hz.



Schema 3.27: Synthese von $^{dtbp}\text{CbzSiF}_3$ (24).

Durch Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstands mit *n*-Hexan und Einengen der resultierenden Lösung wurden farblose Einkristalle erhalten, die mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht wurden. Wie die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt, wird das Silizium(II)-Zentrum des Kations I-43 durch die Phosphor(V)-Verbindung oxidiert, wobei das Trifluorosilan $^{dtbp}\text{CbzSiF}_3$ (24) sowie das gasförmige PF_3 generiert wird (Abbildung 3.31).

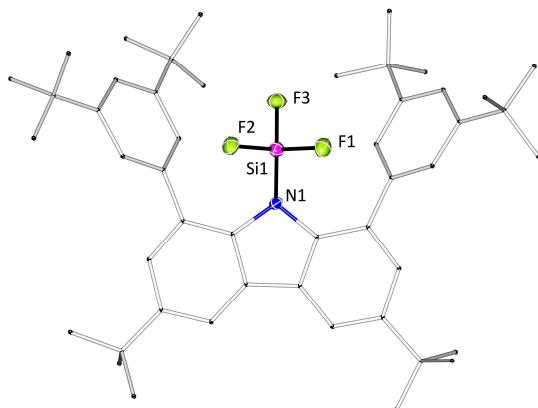


Abbildung 3.31: Molekülstruktur von $^{dtbp}\text{CbzSiF}_3$ (24) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si-N1 1.709(4), Si-F1 1.555(3), Si-F2 1.566(3), Si-F3 1.566(3), N1-Si-F1 110.1(2), N1-Si-F2 110.9(2), N1-Si-F3 114.3(2), F1-Si-F2 106.4(2), F1-Si-F3 107.7 (2), F2-Si-F3 107.0(2).

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Siliziumatom liegt durch die drei Fluorsubstituenten und den Carbazolyliganden tetraedrisch koordiniert vor. Die Silizium-Fluor-Abstände liegen zwischen 1.555(3) und 1.566(3) Å. Die Bindungslänge zwischen dem Silizium- und dem Carbazol-Stickstoffatom beträgt 1.709(4) Å.

Der Vergleich mit den Chlor-, Brom- und Iodderivaten zeigt, dass die Si–N-Bindungslänge mit steigender Massenzahl der Substituenten erwartungsgemäß zunimmt (Tabelle 3).^[49] Im Gegensatz dazu folgt die ²⁹Si-NMR-Resonanz des Carbazolyltrifluorosilans nicht dem Trend der restlichen Trihalosilane, sondern reiht sich zwischen den für ^{dtbp}CbzSiBr₃ und ^{dtbp}CbzSiI₃ gefundenen Resonanzen ein. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung wäre eine ausgeprägtere π -Rückbindung von den Fluoratomen zum Silizium relativ zu den Brom- beziehungsweise Iodsubstituenten. Die für ^{dtbp}CbzSiF₃ (**24**) detektierte ²⁹Si-NMR-Resonanz von $\delta = -90.5$ ppm steht in Übereinstimmung mit der quantenchemisch berechneten (PBE1PBE, def2SVP, GD3BJ) chemischen Verschiebung von $\delta = -83$ ppm.

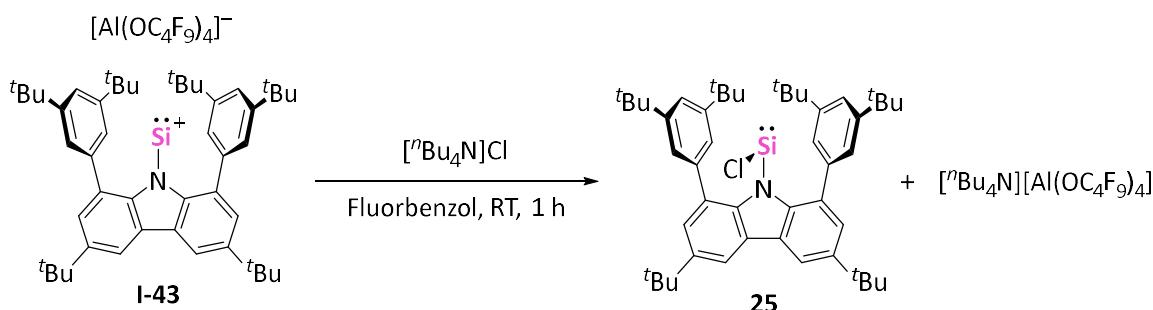
Tabelle 3: Vergleich der Si–N-Bindungslängen und ²⁹Si-NMR-Resonanzen der Trihalosilane ^{dtbp}CbzSiX₃ (X = F–I).^[49]

	^{dtbp} CbzSiF ₃ (24)	^{dtbp} CbzSiCl ₃	^{dtbp} CbzSiBr ₃	^{dtbp} CbzSiI ₃
d(Si–N) [Å]	1.709(4)	1.726(2)	1.735(4)	1.770(2)
δ (²⁹ Si) [ppm]	-90.5	-23.5	-59.5	-199.3

Um die Darstellung der Zielverbindung ^{dtbp}CbzSiF zu bewerkstelligen, sind zukünftig weitere Experimente geplant. Diesbezüglich ist die Reduktion des Trifluorosilans **24** eine mögliche Reaktionsroute, bei der verschiedene Reduktionsmittel getestet werden können. Die Reduktion von Terphenyltrifluorosilanen mit Alkalimetallen wurde bereits zu Beginn der 2000er Jahre erprobt, um ungesättigte Siliziumverbindungen zu synthetisieren.^[178] Weitergehend könnte die Reaktion des Iodosilylens **I-14** mit Thallium(I)-Fluorid *via* Halogenaustausch das angestrebte Carbazolylfluorosilylen liefern, da Thallium(I), ähnlich wie Silber(I), ein schwerlösliches Salz mit Iodid bildet. Die Umsetzung des Silyliumylidensalzes **I-43** mit Thallium(I)-Fluorid wäre ebenfalls denkbar. In Analogie zu der von ROESKY verwendeten Route zur Darstellung von Übergangsmetall-stabilisierten Fluorosilylenen^[176] wäre die Umsetzung des Chlorosilylens ^{dtbp}CbzSiCl (*vide infra*) mit Fluorotrimethylstannan eine

mögliche Methode. Zudem sind BF_4^- -Salze denkbar passende Fluoridquellen für die Reaktion mit dem Kation $[\text{dtbpCbzSi}]^+$, die unter Bildung von BF_3 reagieren könnten.

Um synthetischen Zugang zum Chlorosilylen $[\text{dtbpCbzSi}]^+\text{Cl}$ zu erlangen, sollte eine geeignete Chloridquelle mit $[\text{dtbpCbzSi}]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) umgesetzt werden. Da sich das Tetrabutylammoniumchlorid bereits zum Auffangen der Silylumionen **20** und **21** erfolgreich zeigte, wurde dieses Substrat für die Reaktion ausgewählt (Schema 3.28). Das Rühren beider Verbindungen in Fluorbenzol für eine Stunde bei Raumtemperatur wurde von einem Farbumschlag von orange nach hellgelb begleitet. Durch Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstands mit *n*-Hexan und Einengen der resultierenden Lösung wurden hellgelbe Kristalle erhalten.



Schema 3.28: Synthese von $[\text{dtbpCbzSi}]^+\text{Cl}$ (**25**).

Wie die Röntgenstrukturanalyse bestätigte, bietet die oben beschriebene Syntheseroute Zugang zur Zielverbindung $[\text{dtbpCbzSi}]^+\text{Cl}$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Das Carbazolylchlorosilylen $[\text{dtbpCbzSi}]^+\text{Cl}$ (**25**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie auch in den analogen Bromo- beziehungsweise Iodosilylenen **I-13** und **I-14** ist das Siliziumatom in Verbindung **25** in der Ebene des Carbazolliganden positioniert, wodurch die sterische Abschirmung des zweiwertigen Zentrums maximiert wird. Dabei beträgt die Winkelsumme am Carbazol-Stickstoffatom 360° . Die Silizium-Chlor-Bindungslänge von $2.1754(7)$ Å steht in Übereinstimmung mit bekannten Chlorosilylenen. ^[43]

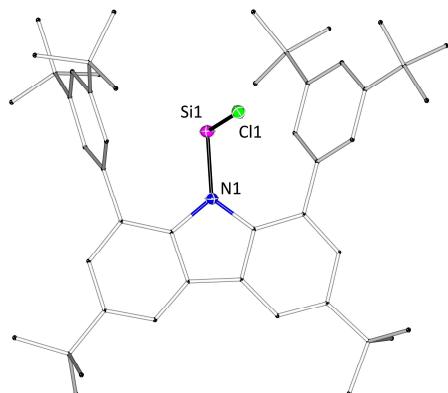


Abbildung 3.32: Molekülstruktur von $^{dtbp}CbzSiCl$ (**25**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-N 1.810(2), Si-Cl 2.1754(7), N-Si-Cl 101.41(6).

Die ^{29}Si -NMR-Resonanz des Chlorosilylens **25** liegt mit $\delta = 118.0$ ppm bei einer geringeren Resonanzfrequenz als die Resonanzen des Bromosilylens **I-14** und Iodosilylens **1-15** (Tabelle 4). Demnach sinkt die Abschirmung des Siliziumatoms mit zunehmender Masse des Halogenids, was möglicherweise auf schlechtere Orbitalüberlappungen mit den schwereren Halogeniden zurückzuführen ist.

Tabelle 4: Vergleich der ^{29}Si -NMR-Resonanzen und Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich der Halosilylene $^{dtbp}\text{CbzX}$ ($X = \text{Cl}$, Br , I).

	dtbpCbzSiCl (25)	dtbpCbzSiBr	dtbpCbzSil
δ (²⁹ Si) [ppm]	118.0	129.2	152.8
λ_{max} [nm]	400	407	428

Die Halosilylene $^{\text{dtbp}}\text{CbzX}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) wurden in Zusammenarbeit mit *Maximilian Müller* (arbeitsgruppenintern) mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Wellenlängen der jeweiligen Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie anhand der Daten erkennbar ist, sind die Absorptionsbanden mit steigender Elektronegativität des siliziumgebundenen Substituenten zunehmend hypsochrom, also in den Bereich kürzerer Wellenlängen, verschoben. Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass elektronegative Substituenten in Singulett-Silylenen die Energie des HOMOs zunehmend verringern und somit die HOMO-LUMO-Lücke vergrößern. Demnach besitzt das

Chlorosilylen die größte Energiedifferenz zwischen den Grenzorbitalen und folglich die geringste Absorptionswellenlänge für den HOMO-LUMO-Übergang.

Seit der Isolierung des Amidinatochlorosilylens **I-3** von ROESKY und Mitarbeitern wurden einige Chlor-substituierte Silizium(II)-Verbindungen veröffentlicht.^[51] Jedoch sind ausschließlich Beispiele mit dreifach koordinierten Siliziumatomen bekannt. Mit Verbindung **25** gelang die Darstellung des ersten donorfreien Chlorosilylens, in dem der sperrige ^{dtb}pbz-Ligand die Oligomerisierung und Reaktion mit Lewis-Basen verhindert.

3.3.4 Reaktivität des Silyliumylidens [^{dtb}pbzSi]⁺ gegenüber Pt(PCy₃)₂

Wie auch Silylene können Silyliumylidene durch ihr freies Elektronenpaar an Übergangsmetallzentren koordinieren. Diesbezüglich sollten die Kationen aufgrund ihrer verstärkten Lewis-Acidität bessere π -Akzeptoreigenschaften aufweisen als die neutralen Silylene. Allerdings ist anzumerken, dass die Präsenz externer Donoren am zweiwertigen Siliziumzentrum dessen π -Akzeptorfähigkeit reduziert, da die leeren p-Orbitale durch die Lewis-Basen zumindest partiell gefüllt werden.^[179] Erste Beispiele von Silyliumyliden-Übergangsmetallkomplexen, in denen ein stabiles Silizium(II)-Kation als Ausgangsmaterial diente, sind Amidinato-basierte Komplexe der Metalle Wolfram (**III-10**) und Rhodium (Abbildung 3.33).^[180]

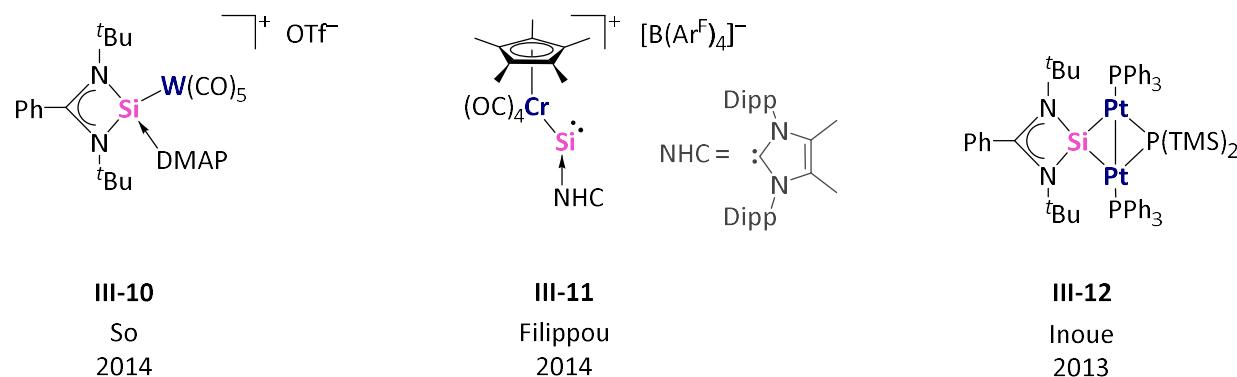


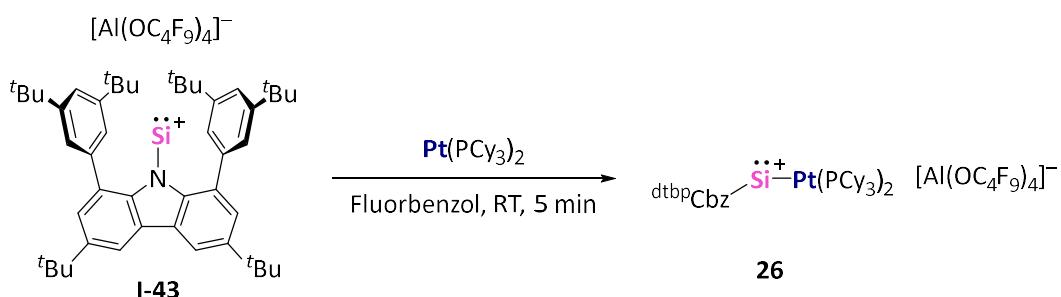
Abbildung 3.33: Beispiele isolierter Silyliumyliden-Übergangsmetallkomplexe. Ar^F = 3,5-Bis(Trifluoromethyl)-phenyl.

Die Gruppe um FILIPPOU isolierte mit dem Komplexsalz **III-11** das erste stabile Metallosilylen, das ein zweifach koordiniertes Siliziumatom enthält (Abbildung 3.33).^[101] Der synthetische Zugang erfolgte allerdings ausgehend von einem Chrom-Silylidenkomplex mit einer

Ergebnisse und Diskussion

Metall-Silizium-Dreifachbindung. Das einzige Beispiel eines platinhaltigen Silizium(II)-Komplexes ist der zweikernige Platin-Phosphid-Komplex **III-12**, der aus der Reaktion eines Phosphasilens mit $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ isoliert wurde (Abbildung 3.33).^[181] Die ^{29}Si -NMR-Resonanz der Silyliumylideneinheit erscheint in der für elektronenarme Silizium(II)-Verbindungen charakteristischen Hochfrequenzregion bei $\delta = 235$ ppm.

Im Zuge von Reaktivitätsstudien des monokoordinierten Silyliumylidens $[\text{dtbpcbzSi}]^+$ stand dessen Reaktionsverhalten gegenüber d-Metallen im Fokus. Da bisher wenige Beispiele für Silizium(II)-Komplexe mit Platin bekannt sind, wurde $[\text{dtbpcbzSi}][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**I-43**) in Fluorbenzol mit der Platin(0)-Verbindung $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ umgesetzt (Schema 3.29).



Schema 3.29: Synthese von $[\text{dtbpcbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**26**).

Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan lieferte orangefarbene Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.34 gezeigt. Verbindung **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Siliziumatom liegt durch den Carbazolyliganden und das Platinfragment zweifach koordiniert vor und nimmt eine V-förmige Anordnung an. Diese Geometrie weist auf ein freies Elektronenpaar am Siliziumatom hin. Demnach kann die entstandene Verbindung **26** in Analogie zu FILIPPOUS Chromosilylen-Komplex **III-11** als kationisches Platinasilylen der Form $[\text{dtbpcbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2]^+$ beschrieben werden. Der Bindungswinkel am Silizium von $120.9(2)^\circ$ ist im Vergleich zu **III-11** ($116.2(1)^\circ$) geringfügig aufgeweitet. Der Si–Pt-Abstand beträgt $2.2104(12)$ Å und ist mit den entsprechenden Bindungslängen des dinuklearen Komplexes **III-12** (Si–Pt $2.274(2)$ und $2.285(2)$ Å) vergleichbar.^[181] Relativ zur Si–Pt-Bindungslänge des Bromosilylen-Platinkomplexes **15** (Si–Pt $2.1858(5)$ Å, *vide supra*) ist diese im Kation **26** um ungefähr 0.25 Å verlängert. Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass eine vorwiegend dative Bindung vom Platinfragment ausgehend vorliegt. Die Winkelsumme am Platinatom beträgt 360° , allerdings

ist der P1–Pt–P2-Winkel mit $143.23(4)^\circ$ deutlich aufgeweitet, während die beiden Si–Pt–P-Winkel verengt vorliegen. Des Weiteren fällt auf, dass eine der Arylgruppen nahezu senkrecht zum Carbazolylgerüst angeordnet ist, um möglicherweise stabilisierende Wechselwirkungen zum elektronenarmen Siliziumzentrum auszubilden.

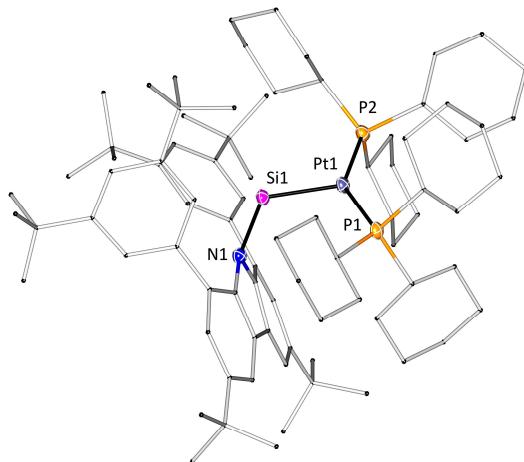


Abbildung 3.34: Molekülstruktur von $[^{dtb}p\text{CbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2]^+$ (**26**) im Festkörper. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sowie das Komplexanion sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.770(4), Si–Pt 2.2104(12), Pt–P1 2.3120(11), Pt–P2 2.3150(12), N–Si–Pt 120.9(2), Si–Pt–P1 112.92(4), Si–Pt–P2 103.54(4), P1–Pt–P2 143.23(4).

In Lösung wurde der Komplex $[^{dtb}p\text{CbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**26**) mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum weist je einen Satz an Resonanzen für die Protonen der *Tert*butylgruppen sowie für die aromatischen Carbazolprotonen auf. Demnach ist eine ungehinderte Rotation um die Si–N- sowie Si–Pt-Bindung anzunehmen. Die ^{29}Si -NMR-Resonanz ist als Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 310.9$ ppm detektierbar. Die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen relativ zur neutralen Silylen-Platinverbindung **15** ($\delta(^{29}\text{Si}) = 235.5$ ppm) erscheint aufgrund der positiven Ladung im Komplexkation **26** plausibel. Die Kopplung zu den beiden magnetisch äquivalenten ^{31}P -Kernen weist eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{SiP}} = 41.6$ Hz auf. Die zugehörige ^{31}P -NMR-Verschiebung erscheint bei $\delta = 59.8$ ppm. Die ^{31}P -NMR-Resonanz sowie die $^2J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante stehen in Übereinstimmung mit den für den Platinkomplex **III-12** publizierten Daten ($\delta(^{29}\text{Si}) = 56.0$ ppm, $^2J_{\text{SiP}(\text{Ph})} = 48.5$ Hz).^[181] Im $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment wurde die Resonanz der Verbindung **26** als Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -4099$ ppm detektiert. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante zu den Phosphoratomen beträgt

4050 Hz. Relativ zu Silylen-Platinkomplex **15** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -46445$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3833$ Hz) ist die ^{195}Pt -NMR-Resonanz des Metallasilylens **26** bei einer höheren Resonanzfrequenz zu finden, wobei die $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstante einen größeren Wert aufweist. Dies spricht ebenfalls für eine vorwiegend dative Bindung vom Platin zum Silizium, bei der das Platinatom Elektronendichte an das Siliziumatom abgibt.

Neben Metallosilylen **III-11** sind einige weitere Beispiele von Metall-substituierten Silylenen bekannt, die verschiedene Übergangsmetalle^[182-184] sowie Hauptgruppenelemente^[185] enthalten. Manche dieser Verbindungen zeigen katalytische Effizienz in C-C-Knüpfungsreaktionen oder sind zur Aktivierung kleiner Moleküle geeignet. Allerdings existieren bisher keine Platin-funktionalisierten Silylene mit einem zweifach koordinierten Siliziumatom. Demnach stellt Verbindung **26** das erste Beispiel einer solchen Spezies dar. Durch das elektronenreiche Platinfragment könnte das Silylen **26** interessante elektronische Eigenschaften und Reaktivitäten besitzen, die im Anschluss an diese Arbeit untersucht werden sollen.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Reaktivität des Carbazolylsilyliumylidenkations $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ thematisiert. Zunächst lag der Fokus auf der Synthese cyclischer Silizium(IV)-Ionen, welche durch Cycloadditionen von Alkinen an $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ erhalten wurden. Obwohl die ionischen Verbindungen $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}(\text{CPh})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**20**) und $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}(\text{C}_2\text{PhH})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**21**) nicht mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten, ließ sich ihre Identität anhand von NMR-Untersuchungen, quantenchemischen Berechnungen und Isolierung der Abfangprodukte ${}^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSi}(\text{CPh})_2\text{Cl}$ (**22**) und ${}^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSi}(\text{C}_2\text{PhH})\text{Cl}$ (**23**) bestätigen.

Des Weiteren wurden Versuche zur Darstellung der Halosilylene ${}^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSiX}$ (X = F, Cl) durch Anbringen der entsprechenden Halogenide an das Silizium(II)-Kation $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ beschrieben. Während die Reaktion von $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat unter Oxidation des Siliziumatoms das Trifluorosilan ${}^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSiF}_3$ (**24**) lieferte, scheiterte die Synthese eines Fluorosilylens aufgrund des Mangels an geeigneten Fluoridquellen. Das Chlorosilylen ${}^{\text{dtb}^{\text{p}}}\text{CbzSiCl}$ (**25**) konnte durch Umsetzen von $[\text{dtb}^{\text{p}}\text{CbzSi}]^+$ mit Tetrabutylammoniumchlorid erhalten werden. Verbindung **25** stellt das erste basenfreie Chlorosilylen dar und wurde mit den bereits bekannten Brom- und Iodderivaten hinsichtlich ihrer ^{29}Si -NMR-Resonanzen sowie

Absorptionsmaxima im UV-Vis-Spektrum verglichen. Diesbezüglich ließ sich ableiten, dass das Siliziumatom mit steigender Masse der Halogenide zunehmend elektronenärmer wird. Des Weiteren wurde für die Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum ein hypsochromer Effekt mit zunehmender Elektronegativität der Halogenide verzeichnet. Folglich verringern die Halogenide entsprechend ihrer Elektronegativität die HOMO-Energie des jeweiligen Silylens in der Reihe Cl > Br > I.

Zuletzt wurde die Reaktion des Silyliumylidens $[\text{dtbpCbzSi}]^+$ mit $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ untersucht, aus der das Salz $[\text{dtbpCbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**26**) isoliert wurde. Das Kation, kann anhand seiner strukturellen und spektroskopischen Parameter als Donor-Akzeptor-Komplex mit einer dativen Bindung vom Platin- zum Siliziumatom beschrieben werden. Verbindung **26** ist das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines Platinasilylens.

4 Experimentalteil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

4.1.1 Arbeitstechniken

Alle Manipulationen an luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Materialien wurden unter inerter Argonatmosphäre in Schlenkgefäßen oder Gloveboxen durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden mehrere Stunden bei 150 °C im Trockenschränk gelagert, anschließend an Hochvakuumapparaturen mit Drehschieberpumpen und vorgeschalteten Kühlfallen mehrmals evakuiert, bei 630 °C ausgeheizt und mit Inertgas geflutet. Das erzeugte Endvakuum betrug im Allgemeinen $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Handhabung und Einwaage von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre in Gloveboxen der Firmen GS GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK (GS MEGA M-Line) oder MBRAUN (UniLab).

4.1.2 Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt. Die Absolutierung von Benzol, Toluol, *n*-Pantan, *n*-Hexan und THF erfolgte durch Lagerung über Kalium mit Benzophenon und anschließender Destillation. *n*-Heptan wurde durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBRAUN (SPS-800) getrocknet. Fluorbenzol und *ortho*-Dichlorbenzol wurden über Calciumhydrid gelagert und anschließend destilliert. Die Entnahme der getrockneten Lösungsmittel erfolgte unter Inertgasatmosphäre im Gegenstrom durch Kunstoffspritzen mit Stahlkanülen oder durch Teflonkanülen. Das für NMR-spektroskopische Messungen verwendete deuterierte Benzol (C_6D_6) wurde vor Verwendung über 3 Å Molekularsieb getrocknet. Nach Abtrennung vom Trockungsmittel wurde das deuterierte Lösungsmittel entgast und unter Inertgas aufbewahrt.

4.1.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf BRUKER FT-NMR-Spektrometern (*Avance III* 300 MHz, *Avance* 400 MHz oder *Avance III* 400 MHz). Die chemischen Verschiebungen δ der Signale wurden in parts per million [ppm] angegeben und extern auf Tetramethylsilan (1H , ^{13}C ,

^{29}Si), NH_3 (^{15}N), Trichlorfluormethan (^{19}F), 85% H_3PO_4 (^{31}P) und Na_2PtCl_6 in D_2O (^{195}Pt) referenziert. Für die interne Referenzierung der Spektren (^1H , ^{13}C) wurden die verbleibenden Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel genutzt.^[186] Für die Aufspaltungsmuster wurden die Bezeichnungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett) und br (verbreitert) verwendet. Die Kopplungskonstanten wurden in Hertz [Hz] angegeben. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Spektren bei 298 Kelvin [K] aufgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *MestReNova 11.0.4*. Bei der Zuordnung der Resonanzen gilt Folgendes zu beachten. Sofern nicht anders gekennzeichnet, sind alle Resonanzen ohne Präfix dem ^{dtbp}Cbz -Liganden zuzuordnen. Dahingehend bezeichnen die Präfixe Carb- ^tBuH und Ar- ^tBuH jeweils die *Tert*butylprotonen des Carbazolgerüsts beziehungsweise der flankierenden Arylgruppen.

4.1.4 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Aufnahme von Infrarotspektren erfolgte an einem BRUKER *Alpha* Spektrometer mit ATR (*attenuated total reflexion*) Technik. Alle relevanten Banden werden anhand ihrer relativen Intensität eingestuft und mit der jeweiligen Wellenzahl [cm^{-1}] angegeben. Zur Charakterisierung der Bandenintensität wurden Bezeichnungen vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und vw (sehr schwach) gewählt.

4.1.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden mit einem *vario Microcube* der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH durchgeführt. Die Angabe erfolgte in Gewichtsprozent.

4.1.6 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden in Lösung mit einem METTLER TOLEDO *UV7* Spektralphotometer in Quarzküvetten der Dicke $d = 1\text{ cm}$ aufgenommen. Um das Lösungsmittel zu subtrahieren, wurden die Proben relativ zum reinen Lösungsmittel gemessen.

4.1.7 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden von Dr. Alexander Hinz mit *Gaussian 16 D.01*^[187] (PBE1PBE Hybridfunktional, def2SVP Basissatz, GD3BJ Dispersionskorrektur) durchgeführt. Es wurden die folgenden Referenzen verwendet.

¹H – Me₄Si 31.34 ppm (absolute Verschiebung)

²⁹Si – Me₄Si 407 ppm

4.2 Synthesevorschriften und Analytische Daten

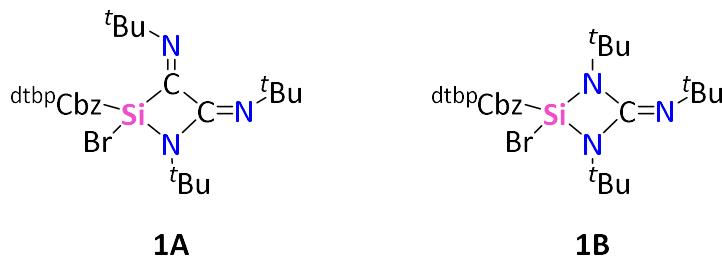
4.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

dtbpCbzSiX (X = Br, I),^[49] AdN₃,^[188] MesN₃,^[189] DippN₃,^[189] B(C₆F₅)₃,^[190] *i*Pr₂Me₂Im,^[191] TerN₃,^[192–194] Pt(PCy₃)₂,^[195] [dtbpCbzSi][Al(OC₄F₉)₄],^[49] [Ag(tol)₃][B(C₆F₅)₄].^[196,197]

Alle übrigen Edukte wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.2.2 $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{N}^t\text{Bu}$ (**1A**) & $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CN}^t\text{Bu}$ (**1B**)



121 mg ($t\text{BuN}_2\text{C}$ (0.786 mmol, 1.50 eq) wurden zu einer Lösung von 400 mg $^{dtb p}\text{CbzSiBr}$ (0.524 mmol, 1.00 eq) in 15 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in 6 mL *n*-Hexan aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung lieferte farblose Kristalle, die die kokristallisierten Verbindungen **1A** und **1B** enthielten. Kristalline Ausbeute 51.0 mg. Die Verbindungen **1A** und **1B** konnten nicht separat isoliert werden, dementsprechend sind die NMR-Daten beider Verbindungen aufgeführt.

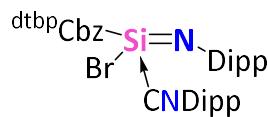
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.68 (s, 9 H, N^tBuH), 0.77 (s br, 9 H, $t\text{BuH}$), 0.97 (s br, 9 H, $t\text{BuH}$), 1.00 (s, 9 H, N^tBuH), 1.18 (s, 9 H, N^tBuH), 1.24 (s br, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz-}t\text{BuH}$), 1.28 (s, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz-}t\text{BuH}$), 1.30 (s br, 36 H, $^{dtb p}\text{Cbz-}t\text{BuH}$), 1.31 (s br, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz-}t\text{BuH}$), 1.43 (s br, 27 H, $t\text{BuH}$), 1.56 (s br, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz-}t\text{BuH}$), 1.63 (s, 9 H, N^tBuH), 7.29 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.46 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.53 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.56 (m, 6 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.59 (m, 2 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.64 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.08 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.13 (s br, 6 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.15 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 27.6 (s, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 28.2 (s, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 28.4 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 30.2 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 31.2 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 31.3 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 31.4 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 31.6 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 31.7 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 33.1 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 34.3 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 34.7 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 34.9 (s br, $\text{C(CH}_3\text{)}$), 50.2 (s br, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 50.9 (s br, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 53.0 (s br, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 53.8 (s, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 58.7 (s, $\text{N-C(CH}_3\text{)}$), 115.0 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 115.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 121.8 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 121.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 123.3 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 124.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 125.3 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 128.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 128.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 129.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 130.5 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 131.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 133.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 133.4 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 135.4 (s), 135.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 141.8 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 141.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 142.0 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 142.8 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 144.3 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 147.1 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 147.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 149.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 149.3 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 149.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 152.0 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}$), 170.3 (s, NCN).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.57 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 116.7 (s, $N\text{-}^t\text{Bu}$), 169.3 (s, $N\text{-}^t\text{Bu}$), 202.8 (s, $N\text{-}^t\text{Bu}$), 263.0 (s, $N\text{-}^t\text{Bu}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -36.5 (s), -42.6 (s).

4.2.3 $^{dtb}\text{p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (2)



Zu einer Mischung aus 1.13 g $^{dtb}\text{p}\text{CbzSiBr}$ (1.48 mmol, 1.00 eq) und 535 mg $(\text{DippN})_2\text{C}$ (1.48 mmol, 1.00 eq) wurden 40 mL Toluol gegeben und die resultierende Lösung für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Benzol aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung und Lagerung bei Raumtemperatur lieferte rote Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Pantan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 746 mg (0.664 mmol, 45%).

Bezüglich der NMR-Daten bezieht sich Dipp(A) auf die Resonanzen der Imid-Dipp-Einheit, während die Resonanzen der Isonitril-Dipp-Einheit mit Dipp(B) bezeichnet wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.45 (s br, 3 H, Dipp(B)- CH_3), 0.78 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, Dipp(A)- CH_3), 0.91 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, Dipp(A)- CH_3), 1.30 (s br, 36 H, $\text{Ar}-^t\text{Bu}$), 1.41 (s, 18 H, Carb- $-^t\text{Bu}$), 2.57 (s br, 1 H, Dipp(B)-(CH₃)₂CH), 2.84 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, Dipp(A)-(CH₃)₂CH), 3.23 (s br, 1 H, Dipp(B)-(CH₃)₂CH), 6.61 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H, Dipp(A)-CH), 6.78 (t, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H, Dipp(A)-CH), 6.85 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, Dipp(B)-CH), 7.02 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, Dipp(B)-CH), 7.49 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.51 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.58 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.59 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.66 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.01 (s br, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.28 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.39 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$).

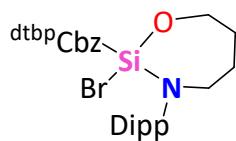
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 21.8 (s, Dipp(A)-CH₃), 23.4 (s, Dipp(A)-CH₃), 25.0 (s, Dipp(B)-CH₃), 29.9 (s, Dipp(A)-(CH₃)₂CH), 31.6 (s, Dipp(B)-(CH₃)₂CH), 32.0 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.8 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.0 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 114.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 116.4 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 117.7 (s, Dipp(B)-CH), 121.9 (s br, Dipp(B)-CH), 122.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 122.9 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 124.1 (s, Dipp(A)-CH), 127.9 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 129.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 130.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 132.0 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 132.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 132.7 (s, Dipp(A)-CH), 134.4 (s), 141.6 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 142.2 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 142.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 142.6 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 144.1 (s, Dipp(B)-C), 145.0 (s), 145.6 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 146.9 (s, Dipp(A)-C), 150.7 (s br).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -126.8 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für [C₇₃H₉₇BrN₃Si] (1124.59 g·mol⁻¹): C 77.97, H 8.69, N 3.74; gefunden: C 78.29, H 8.53, N 3.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3047 (vw), 2955 (vs), 2866 (w), 2173 (w), 1587 (w), 1482 (vs), 1390 (m), 1378 (w), 1363 (s), 1289 (w), 1247 (w), 1216 (w), 1199 (m), 1176 (m), 1152 (w), 1105 (vw), 1076 (vw), 1043 (vw), 989 (vw), 934 (w), 904 (m), 870 (s), 844 (m), 800 (w), 745 (vs), 715 (m), 704 (m), 664 (vw), 644 (w), 578 (vw), 562 (w), 538 (m), 499 (vw), 476 (vs), 401 (w), 380 (vw).

4.2.4 $^{dtb}p\text{Cbz(Br)SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (3)



215 mg $^{dtb}p\text{Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp}$ (0.191 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst, wobei sich die Lösung gelb färbte. Das Lösungsmittel wurde unter verminderterem Druck entfernt und der Rückstand in 1 mL Toluol aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute (20.0 mg, 0.019 mmol, 10%)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.78 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 0.90 (m, 1 H, thf- CH_2), 1.05 (m, 1 H, thf- CH_2), 1.09 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.27 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.30 (s, 9 H, $^{dtb}p\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.31 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.37 (s, 18 H, $^{dtb}p\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.40 (s, 18 H, $^{dtb}p\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.42 (s, 9 H, $^{dtb}p\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 2.57 (m, 1 H, thf- CH_2), 2.70 (m, 1 H, thf- CH_2), 3.04 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, Dipp-(CH_3)₂ CH), 3.33 (m, 1 H, thf- CH_2), 3.41 (m, 1 H, thf- CH_2), 3.41 (m, 1 H, Dipp-(CH_3)₂ CH), 6.97 (m, 3 H, Dipp- CH), 7.44 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 7.50 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 7.57 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 7.60 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 7.62 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 7.90 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 8.16 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 8.17 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$).

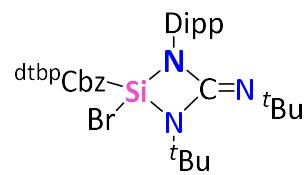
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 24.5 (s, Dipp- CH_3), 25.1 (s, Dipp- CH_3), 26.2 (s, Dipp- CH_3), 26.7 (s, thf- CH_2), 26.8 (s, Dipp- CH_3), 27.8 (s, Dipp-(CH_3)₂ CH), 28.2 (s, Dipp-(CH_3)₂ CH), 30.5 (s, thf- CH_2), 31.8 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 31.9 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.0 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.6 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.7 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.1 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.2 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 55.7 (s, thf- CH_2), 64.6 (s, thf- CH_2), 115.3 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 115.5 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 121.3 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 121.7 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 124.0 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 124.8 (s, Dipp- CH), 125.2 (s, Dipp- CH), 125.5 (s br, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 126.8 (s, Dipp- CH), 128.8 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 129.5 (s, $^{dtb}p\text{Cbz-CH}$), 132.0 (s), 133.5 (s), 134.3 (s), 143.2 (s), 143.3 (s), 144.2 (s), 144.5 (s), 145.5 (s), 146.1 (s), 146.6 (s), 147.2 (s), 149.6 (s), 150.9 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -48.2 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{BrN}_2\text{OSi}]$ (1009.41 g·mol⁻¹): C 76.15, H 8.79, N 2.78; gefunden: C 76.84, H 9.55, N 2.99.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954 (vs), 2905 (m), 2867 (m), 1593 (w), 1462 (m), 1437 (w), 1377 (w), 1362 (s), 1290 (vw), 1248 (m), 1199 (w), 1176 (w), 1134 (w), 1101 (m), 1069 (w), 1053 (m), 991 (vw), 933 (w), 903 (w), 868 (s), 833 (w), 812 (vw), 795 (m), 753 (m), 716 (s), 702 (w), 638 (w), 583 (m), 565 (s), 531 (m), 507 (w), 491 (m), 474 (m), 461 (m), 438 (m), 418 (m), 405 (w).

4.2.5 $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CNDipp}$ (4)



Zu einer Lösung von 108 mg $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (0.113 mmol, 1.00 eq) in 6 mL Toluol wurden 17.4 mg $(^t\text{BuN})_2\text{C}$ (0.113 mmol, 1.00 eq) gegeben und die resultierende Lösung für 12 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 17.5 mg (0.016 mmol, 16%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.73 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.05 (s, 9 H, N^tBuH), 1.08 (s, 9 H, N^tBuH), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.16 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.31 (s, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz}^t\text{BuH}$), 1.36 (s, 9 H, $^{dtb p}\text{Cbz}^t\text{BuH}$), 1.39 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.42 (s, 18 H, $^{dtb p}\text{Cbz}^t\text{BuH}$), 1.58 (s br, 9 H, $^{dtb p}\text{Cbz}^t\text{BuH}$), 2.21 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.28 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 6.88 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3.0 Hz, 1 H, Dipp- CH), 6.98 (m, 2 H, Dipp- CH), 7.58 (d, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.60 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.71 (s br, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.80 (s br, 2 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.06 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.07 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.22 (s br, 2 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 24.1 (s, Dipp- CH_3), 24.1 (s, Dipp- CH_3), 27.4 (s, Dipp- CH_3), 27.7 (s, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 28.5 (s, Dipp- CH_3), 29.1 (s, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 29.2 (s, $\text{N-C}(\text{CH}_3)$), 31.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 31.7 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 31.8 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 32.0 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 32.8 (s, $\text{N-C}(\text{CH}_3)$), 34.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 34.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 35.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-C}(\text{CH}_3)$), 52.9 (s, $\text{N-C}(\text{CH}_3)$), 54.2 (s, $\text{N-C}(\text{CH}_3)$), 114.7 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 115.7 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 121.1 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 123.1 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 123.6 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 124.1 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 125.7 (s), 126.1 (s, Dipp- CH), 126.6 (s, Dipp- CH), 130.7 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 133.6 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 134.1 (s), 134.7 (s), 135.2 (s), 136.1 (s), 138.0 (s), 142.5 (s br), 143.3 (s), 144.0 (s), 145.0 (s), 146.8 (s), 147.5 (s), 147.8 (s), 148.0 (s), 150.6 (s).

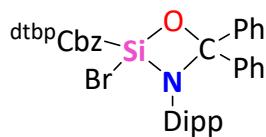
$^{15}\text{N-NMR}$ (40.57 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 119.6 (s, N^tBu), 212.7 (s, N^tBu).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -37.8 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für [C₆₉H₉₈BrN₄Si] (1091.56 g·mol⁻¹): C 75.92, H 9.05, N 5.13; gefunden: C 75.74, H 8.50, N 4.72.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3062 (vw), 2960 (vs), 2904 (m), 2868 (w), 2178 (vw), 2159 (vw), 2110 (vw), 2025 (vw), 1984 (vw), 1678 (m), 1591 (w), 1461 (m), 1438 (w), 1382 (w), 1362 (vs), 1289 (w), 1246 (s), 1203 (vs), 1152 (w), 1114 (w), 1068 (s), 1051 (w), 1023 (vw), 997 (w), 932 (w), 899 (m), 868 (vs), 849 (w), 828 (m), 794 (m), 741 (w), 715 (vs), 699 (m), 676 (vw), 665 (vw), 639 (m), 616 (vw).

4.2.6 $^{dtbp}Cbz(Br)SiOCPPh_2NDipp$ (5)



Zu einer Mischung aus 270.8 mg $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (0.241 mmol, 1.00 eq) und 43.9 mg Ph₂CO (0.241 mmol, 1.00 eq) wurden 6 mL Toluol gegeben. Die resultierende Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Entfärbung der Lösung zu beobachten war. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute (56 mg, 0.05 mmol, 21%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -0.01 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, Dipp-CH₃), 0.09 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, Dipp-CH₃), 0.19 (d, J_{HH} = 6.5 Hz, 3 H, Dipp-CH₃), 0.84 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, Dipp-CH₃), 1.21 (s, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 1.35 (s, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 1.37 (s, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 1.37 (s, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 1.44 (s br, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 1.48 (s br, 9 H, $^{dtbp}Cbz-tBu$), 2.70 (sept, J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, Dipp-CH), 6.50 (m, 2 H, Ph-CH), 6.65 (m, 2 H, Dipp-CH), 6.72 (m, 1 H, Dipp-CH), 6.80 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 1.8 Hz, 1 H, Ph-CH), 6.95 (dd, J_{HH} = 7.7 Hz, 1.8 Hz, 1 H, Ph-CH), 7.00-7.07 (m, 5 H, Ph-CH), 7.06 (s br, 1 H, Ph-CH), 7.37 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.42 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.50 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.66 (s br, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.73 (t, J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.80 (s br, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.97 (t, J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.45 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.48 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$).

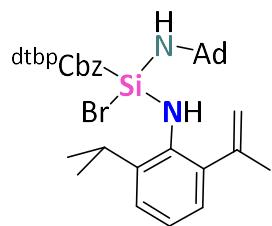
¹³C{¹H}-NMR(100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 21.9 (s, Dipp-CH₃), 24.8 (s, Dipp-CH₃), 25.8 (s, Dipp-CH₃), 29.1 (s, Dipp-CH), 29.5 (s, Dipp-CH), 30.3 (s, Dipp-CH₃) 31.8 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 31.8 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 31.9 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 32.0 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 34.7 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 34.8 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 35.1 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 101.2 (s, Ph₂CO), 114.8 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 115.7 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 123.3 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 124.1 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 124.4 (s, Ph-CH), 124.7 (s, Ph-CH), 126.2 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 126.6 (s br, $^{dtbp}Cbz-CH$), 126.9 (s br, $^{dtbp}Cbz-CH$), 127.2 (s, Dipp-CH), 127.5 (s, Dipp-CH), 127.7 (s, Ph-CH), 128.8 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 129.6 (s, Ph-CH), 129.8 (s), 130.5 (s), 130.8 (s), 132.1 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 133.9 (s), 134.9 (s), 138.2 (s), 139.4 (s), 140.7 (s), 141.3 (s), 143.4 (s), 144.0 (s), 145.8 (s), 145.9 (s), 149.2 (s), 150.1 (s), 150.6 (s br), 151.1 (s), 151.4 (s).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -46.0 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{73}H_{90}BrN_2OSi]$ ($1119.53\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 78.32, H 8.10, N 2.50; gefunden: C 78.64, H 7.84, N 2.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3059$ (vw), 2952 (m), 2867 (w), 1592 (w), 1463 (w), 1449 (w), 1392 (w), 1378 (w), 1363 (m), 1322 (vw), 1291 (vw), 1268 (vw), 1247 (w), 1216 (m), 1200 (w), 1178 (m), 1154 (vw), 1117 (vw), 1075 (vw), 1045 (vw), 1016 (m), 982 (vw), 950 (m), 936 (w), 905 (s), 869 (s), 842 (w), 826 (vw), 811 (m), 788 (s), 758 (s), 736 (vw), 704 (vs), 668 (m), 640 (s), 622 (m), 592 (m).

4.2.7 $^{dtb}\text{p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHAdNHDipp}(-\text{H})$ (6)



Zu einer Mischung aus 210 mg $^{dtb}\text{p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (0.187 mmol, 1.00 eq) und 33.0 mg AdN_3 (0.187 mmol, 1.00 eq) wurden 10 mL Toluol gegeben. Die resultierende rote Lösung wurde für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange zu beobachten war. Langsames Einengen der Lösung lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 32.0 mg (0.029 mmol, 16%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.73 (s br, 3H, Ad-CH), 0.87 (s br, 3 H, Dipp- CH_3), 1.15 (s br, 6 H, Ad-CH), 1.25 (s br, 3 H, Ad-CH), 1.28 (s br, 3 H, Dipp- CH_3), 1.34 (s br, 1 H, NH), 1.35 (s, 9H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.37 (s br, 18 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.44 (s br, 9 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.47 (s br, 18 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.63 (s br, 3 H, Ad-CH), 1.74 (s, 3 H, Dipp-C(CH_2) CH_3), 2.42 (s br, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 4.36 (s br, 1 H, NH), 5.07 (s, 2 H, Dipp-C(CH_2) CH_3), 6.81 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, Ph-H), 6.92 (m, 2 H, Ph-H), 7.51 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.57 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.65 (s br, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}$), 7.67 (s br, 1H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.96 (s br, 2H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.22 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.25 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 22.2 (s br, Ad-CH), 25.0 (Dipp- CH_3), 27.0 (s br, Ad-CH), 28.1 (s br, Ad-CH), 30.0 (s, Ad-CH), 31.9 (s, Carb-C(CH_3)), 32.0 (s, Carb-C(CH_3)), 32.1 (Carb-C(CH_3)), 34.6 (s, Carb-C(CH_3)), 34.8 (s, Carb-C(CH_3)), 35.2 (s, Carb-C(CH_3)), 35.3 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-Carb-CH}_3$), 36.0 (s, Ad-CH), 44.3 (s br, Ad-CH), 51.4 (s), 114.7 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 115.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 117.4 (s, Dipp-C(CH_2) CH_3), 122.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 123.5 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 124.2 (s br, Dipp-CH), 125.0 (s br, Dipp-CH), 129.2 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 130.9 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 131.6 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 133.8 (s), 137.9 (s), 141.3 (s br, Dipp-C), 143.3 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 144.4 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 145.2 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 145.6 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 147.7 (s br, Dipp-C), 150.1 (s br, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$), 151.7 ($^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C}$).

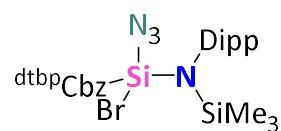
$^{15}\text{N-NMR}$ (40.57 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 61.6 (s, NH), 71.6 (s, NH).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -48.9 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für [C₇₀H₉₅BrN₃Si] (1086.54 g·mol⁻¹): C 77.38, H 8.81, N 3.87; gefunden: C 77.97, H 8.36, N 3.95.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3369 (vw), 2955 (s), 2905 (m), 1593 (w), 1478 (w), 1458 (w), 1432 (w), 1391 (w), 1361 (s), 1339 (w), 1290 (vw), 1246 (w), 1213 (w), 1198 (w), 1179 (w), 1132 (vw), 1097 (w), 1074 (vw), 1012 (w), 970 (vw), 918 (w), 895 (m), 868 (s), 848 (w), 793 (vw), 763 (vw), 746 (vw), 717 (m), 702 (w), 677 (vw), 666 (vw), 642 (vw), 616 (vw), 581 (m), 562 (w), 539 (w), 486 (vs).

4.2.8 $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})(\text{N}_3)\text{SiNDipp}(\text{SiMe}_3)$ (7)



Zu einer Lösung von 200 mg $^{dtb p} \text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{CNDipp})\text{NDipp}$ (0.178 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol wurden 20.5 mg TMN_3 (0.178 mmol, 1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand in 0.5 mL *n*-Hexan aufgenommen. Lagerung der Lösung bei Raumtemperatur für 12 Stunden lieferte farblose Kristalle. Kristalline Ausbeute 85.0 mg (0.081 mmol, 45%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -0.20 (s, 9 H, Si- CH_3), 1.00 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.05 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.12 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.22 (d, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.38 (s, 18 H, Carb- $t\text{BuH}$), 1.46 (s, 36 H, Ar- $t\text{BuH}$), 2.82 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, Dipp-(CH_3)₂ CH), 3.18 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1 H, Dipp-(CH_3)₂ CH), 6.87 (m, 3 H, Dipp- CH), 7.53 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.59 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.61 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.64 (d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.77 (s br, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.86 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 7.97 (s br, 1 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 8.16 (d, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.0 (s, Si- CH_3), 25.0 (s, Dipp- CH_3), 25.1 (s, Dipp- CH_3), 25.7 (s, Dipp- CH_3), 26.9 (s, Dipp- CH_3), 27.8 (s, Dipp-(CH_3)₂ CH), 28.5 (s, Dipp-(CH_3)₂ CH), 31.7 (s, Carb-C(CH_3)), 31.8 (s, Carb-C(CH_3)), 32.0 (s, Ar-C(CH_3)), 34.7 (s, Carb-C(CH_3)), 35.2 (s, Ar-C(CH_3)), 35.3 (s, Ar-C(CH_3)), 115.2 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 115.5 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 121.3 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 121.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 123.1 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 124.4 (s, Dipp- CH), 124.7 (s, Dipp- CH), 124.9 (s br, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 126.4 (s, Dipp- CH), 130.4 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 130.9 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-CH}$), 134.1 (s), 134.3 (s), 135.1 (s), 135.2 (s), 141.5 (s), 142.4 (s), 143.2 (s), 143.8 (s), 144.9 (s), 147.1 (s), 147.2 (s), 147.5 (s), 147.6 (s), 151.2 (s).

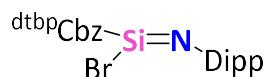
$^{15}\text{N-NMR}$ (40.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 61.0 (s, *N*- SiMe_3), 111.9 (s, *N*- Cbz)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 9.75 (s, $\text{Me}_3\text{-Si}$), -52.0 (s, $^{dtb p}\text{Cbz-Si}$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2962 (m), 2903 (vw), 2868 (vw), 2179 (m, *NNN*), 1593 (w), 1462 (w), 1435 (w), 1362 (m), 1250 (m), 1190 (w), 1152 (m), 1097 (w), 1071 (vw), 987 (vw), 944 (s), 903 (w),

863 (vs), 831 (m), 801 (m), 752 (vw), 716 (m), 642 (vw), 621 (vw), 596 (w), 582 (w), 558 (m), 540 (w), 484 (vs), 454 (m), 397 (w).

4.2.9 $^{dtbp}Cbz(Br)SiNDipp$ (8)



Zu einer Lösung von 357 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.467 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol wurde eine Lösung von 95.0 mg $DippN_3$ (0.467 mmol, 1.00 eq) in Benzol gegeben und die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und der Rückstand 6 mL *n*-Hexan aufgenommen. Langsames Einengen der Lösung lieferte einen mikrokristallinen Feststoff. Aufgrund schneller Zersetzung der Verbindung konnten keine, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Ausbeute 118 mg (0.126 mmol, 27%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.95 (d, $J_{HH} = 6.9$ Hz, 12 H, Dipp- CH_3), 1.19 (s br, 36 H, Ar- $tBuH$), 1.35 (s, 18 H, Carb- $tBuH$), 3.04 (sept, $J_{HH} = 7.0$ Hz, 2 H, Dipp-(CH_3)₂ CH), 6.99 (m, 3 H, Dipp- CH), 7.54 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H, $^{dtbp}Cbz-C^{2,7}H$), 7.59 (s br, 6 H, $^{dtbp}Cbz-o-CH$, $^{dtbp}Cbz-p-CH$), 8.39 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 2 H, $^{dtbp}Cbz-C^{4,5}H$).

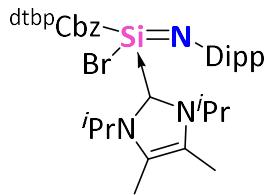
$^{13}C\{^1H\}$ -MR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 23.2 (s, Dipp- CH_3), 29.0 (s, Dipp-(CH_3)₂ CH), 31.3 (s br, Ar- $C(CH_3)$), 31.9 (s, Carb- $C(CH_3)$), 34.8 (s, Carb- $C(CH_3)$), 35.1 (s, Ar- $C(CH_3)$), 115.8 (s, $C^{4,5}H$), 122.5 (s, Dipp- CH), 122.8 (s, Dipp- CH), 125.1 (s, *o*- CH , *p*- CH), 127.4 (s, $C^{2,7}H$), 129.7 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 140.1 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 140.9 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 141.9 (s, Dipp- C), 144.2 (s, Dipp- C), 145.4 (s, $^{dtbp}Cbz-C$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -87.0 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{60}H_{81}BrN_2Si]$ (938.31 g·mol⁻¹): C 76.80, H 8.70, N 2.99; gefunden: C 76.25, H 8.17, N 3.09.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3562 (vw), 3356 (vw), 2957 (vs), 2905 (w), 2867 (w), 1592 (m), 1478 (m), 1463 (m), 1441 (m), 1393 (m), 1380 (w), 1363 (vs), 1328 (vw), 1290 (w), 1247 (m), 1214 (w), 1197 (m), 1179 (m), 1154 (w), 1106 (vw), 1075 (w), 1044 (vw), 993 (vw), 972 (w), 937 (w), 913 (w), 868 (vs), 843 (m), 794 (vw), 774 (vw), 746 (vw), 719 (s), 704 (w), 677 (vw), 645 (w), 584 (w), 562 (w).

4.2.10 $^{dtb}\text{p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im})\text{NDipp}$ (9)



Zu einer Lösung von 24.0 mg $^{dtb}\text{p}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiN}(\text{Dipp})$ (0.026 mmol, 1.00 eq) in 0.4 mL C_6D_6 wurden 4.70 mg $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}$ (0.026 mmol, 1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Lagerung der resultierenden Lösung für vier Tage bei Raumtemperatur lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 5.00 mg (0.004 mmol, 17%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 0.27 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 0.37 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 0.59 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 0.60 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 0.84 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.12 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.30 (s, 18 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.36 (s, 9 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.38 (s, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im-CH}_3$), 1.41 (s, 9 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.44 (s, 9 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.46 (s, 9 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.53 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, Dipp- CH_3), 1.56 (s, 3 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im-CH}_3$), 3.05 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.37 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 4.54 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 5.93 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 6.87 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1 H, Dipp- CH), 7.12 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1.8 Hz, 1 H, Dipp- CH), 7.20 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.27 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1.8 Hz, 1 H, Dipp- CH), 7.40 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.45 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.51 (d, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.66 (t, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 7.92 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.10 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.29 (d, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 8.32 (t, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 10.3 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im-CH}_3$), 11.4 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im-CH}_3$), 20.1 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 22.2 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 22.9 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.1 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 24.8 (s, Dipp- CH_3), 25.3 (s, Dipp- CH_3), 25.3 (s, Dipp- CH_3), 25.8 (s, Dipp- CH_3), 27.0 (s, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 28.1 (s, Dipp-($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 31.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 31.8 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.0 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.2 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.7 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.9 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.1 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.2 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 51.6 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 55.1 (s, $^{i}\text{Pr}_2\text{Me}_2\text{Im}-(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 115.0 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 115.4 (s, Dipp- CH), 115.5 (s, $^{dtb}\text{p}\text{Cbz-CH}$), 120.0 (s,

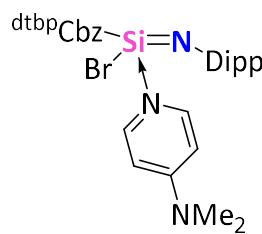
Experimentalteil

^{dtbp}Cbz-CH), 122.6 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 123.0 (^{dtbp}Cbz-CH), 123.1 (s, Dipp-CH), 123.6 (s, Dipp-CH), 123.8 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 125.1 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 126.6 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 127.3 (s, ⁱPr₂Me₂Im-C), 129.5 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 129.8 (s, ^{dtbp}Cbz-CH), 130.2 (s), 131.3 (s), 133.2 (s), 135.6 (s), 137.4 (s), 140.7 (s), 142.6 (s), 143.2 (s), 143.8 (s), 144.1 (s), 145.2 (s), 146.4 (s), 147.7 (s), 148.7 (s), 149.8 (s), 150.1 (s), 150.4 (s), 151.0 (s).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -109.0 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2865 (w), 1589 (w), 1460 (vs), 1386 (w), 1362 (m), 1290 (w), 1245 (s), 1198 (m), 1166 (m), 1075 (vw), 1057 (vw), 1026 (vw), 984 (w), 932 (vw), 891 (w), 867 (m), 838 (w), 792 (vw), 774 (vw), 742 (m), 715 (m), 701 (w), 676 (vw), 640 (w), 578 (vw), 542 (m), 462 (s), 407 (m).

4.2.11 $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{DMAP})\text{NDipp}$ (10)



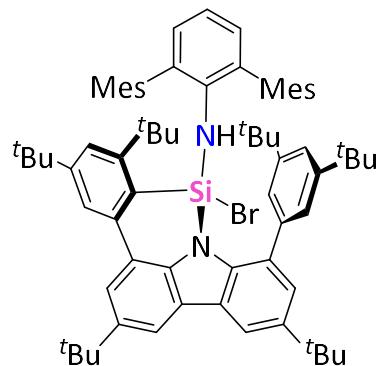
Zu einer Lösung von 22.0 mg $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiN}(\text{Dipp})$ (0.023 mmol, 1.00 eq) in 0.4 mL C₆D₆ wurden 2.90 mg DMAP (0.023 mmol, 1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindung **10** konnte diese nicht isoliert werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 0.98 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, Dipp-CH₃), 1.11 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, Dipp-CH₃), 1.34 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.36 (s br, 18 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.39 (s, 18 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.46 (s, 9 H, R $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.85 (s, 6 H, DMAP-N-(CH₃)₂), 3.00 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, Dipp-(CH₃)₂CH), 5.52 (m, 2 H, DMAP-CH), 6.80 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, Dipp-CH), 7.08 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, Dipp-CH), 7.26 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.46 (m, 2 H, DMAP-CH), 7.51 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.57 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.62 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.79 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 8.33 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 8.37 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 24.8 (s, Dipp-CH₃), 25.3 (s, Dipp-CH₃), 27.9 (s, Dipp-(CH₃)₂CH), 31.9 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.0 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.0 (s br, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.6 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.0 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 38.3 (s, DMAP-N-CH₃), 105.4 (DMAP-CH), 114.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 115.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 115.4 (s, Dipp-CH), 121.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 122.2 (s, Dipp-CH), 122.5 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 123.3 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 129.5 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 130.3 (s), 131.5 (s), 133.6 (s), 135.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C}$), 140.0 (s, Dipp-C), 142.9 (s), 143.5 (s), 144.4 (s), 144.7 (s, DMAP-CH), 144.9 (s), 145.2 (s), 145.6 (s), 147.2 (s), 150.6 (s), 155.0 (s, DMAP-C).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -99.3 (s).

4.2.12 $^{\text{dtbp}}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHTer}$ (11)



Eine Lösung von 128 mg TerN_3 (0.360 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol wurde langsam zu einer Lösung von 312 mg $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiBr}$ (0.409 mmol, 1.14 eq) in 5 mL Toluol getropft. Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Durch langsames Einengen des Filtrats wurden farblose Kristalle erhalten, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 85.0 mg (0.078 mmol, 22%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.00 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.33 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.49 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.51 (s br, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.58 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.59 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-}^t\text{BuH}$), 1.61 (s br, 3 H, Ter- CH_3), 1.66 (s br, 3 H, Ter- CH_3), 2.13 (m, 6 H, Ter- CH_3), 2.44 (s, 6 H, Ter- CH_3), 4.36 (s, 1 H, NH), 6.35 (s br, 2 H, Ter-CH), 6.67 (m, 3 H, Ter-CH), 6.82-7.07 (m, 3 H, Ter-CH), 7.12 (m, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.46 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.47 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.49 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.53 (t, 1 H, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 7.74 (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 8.03 (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 8.29 (d, , $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 8.30 (d, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 18.5 (s, Ter- CH_3), 20.5 (s, Ter- CH_3), 20.6 (s, Ter- CH_3), 21.3 (s, Ter- CH_3), 21.5 (s, Ter- CH_3), 22.0 (s, Ter- CH_3), 31.3 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 31.4 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.0 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.3 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 32.4 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 34.9 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.3 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 35.8 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C(CH}_3\text{)}$), 37.2 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C-Si}$), 115.6 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 116.3 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 120.5 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 120.6 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 121.0 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 121.4 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 122.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 123.7 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 124.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 125.1 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 125.7 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-CH}$), 128.4 (s, $^{\text{dtbp}}\text{Cbz-C}$), 128.5 (s), 128.6 (s, Ter-CH), 129.1 (s, Ter-CH), 129.2 (s), 129.3 (s), 129.8 (s), 131.8 (s), 133.7

(s), 135.7 (s br), 136.5 (s br), 137.0 (s), 140.6 (s), 142.0 (s), 142.5 (s), 143.1 (s), 144.5 (s), 144.7 (s), 145.4 (s), 150.2 (s), 151.2 (s), 151.3 (s), 154.9 (s).

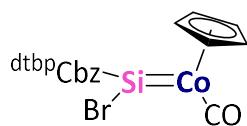
^{15}N -NMR (40.57 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 80.5 (s, NH).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -37.8 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[\text{C}_{72}\text{H}_{89}\text{BrN}_2\text{Si}]$ ($1090.51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 79.30, H 8.23, N 2.57; gefunden: C 79.68, H 8.75, N 2.30.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3264 (vw), 2952 (s), 2865 (w), 1594 (w), 1528 (vw), 1477 (m), 1446 (s), 1407 (m), 1392 (w), 1377 (w), 1361 (s), 1286 (w), 1245 (m), 1227 (s), 1208 (m), 1190 (w), 1144 (vw), 1085 (vw), 1030 (vw), 991 (vw), 925 (m), 909 (m), 867 (s), 849 (vs), 800 (vw), 785 (w), 755 (m), 729 (w), 717 (m), 704 (w), 647 (vs), 631 (vw), 590 (s), 565 (w), 547 (w), 526 (w), 505 (w).

4.2.13 $^{dtbp}Cbz(Br)SiCo(CO)Cp$ (12)



Zu einer Lösung von 48.5 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.269 mmol, 1.00 eq) in 4 mL Toluol wurden 205 mg $CpCo(CO)_2$ (0.269 mmol, 1.00 eq) gegeben und die resultierende rote Lösung für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Durch langsames Einengen wurden rote Kristalle isoliert, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 67.0 mg (0.070 mmol, 27%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.30 (s, 18 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.35 (s, 18 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.44 (s, 18 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 4.16 (s br, 5 H, C_5H_5), 7.52 (s br, 2 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.63 (m, 4 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.65 (t, $J_{HH} = 1.7$ Hz, 2 H, *p*-CH), 8.37 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H, $^{dtbp}Cbz-C^{4,5}H$).

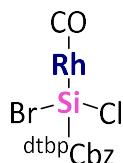
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.7 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 31.7 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 32.0 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 34.9 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 35.1 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 35.2 (s br, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 82.3 (s br, C_5H_5), 115.9 (s, $C^{4,5}H$), 124.2 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 126.7 (s br, $^{dtbp}Cbz-CH$), 127.5 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 131.1 (s br, $^{dtbp}Cbz-C$), 139.5 (s br, $^{dtbp}Cbz-C$), 142.4 (s br, $^{dtbp}Cbz-C$), 145.1 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 150 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 145.1 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 150.7 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 151.2 (s, $^{dtbp}Cbz-C$), 196.8 (s, CO).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 152.1 (s br).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{54}H_{69}BrCoNOSi]$ (915.07 g·mol⁻¹): C 70.88, H 7.60, N 1.53; gefunden C 71.24, H 7.63, N 1.44.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954 (m), 2904 (vw), 2866 (vw), 1946 (vs, CO), 1589 (w), 1479 (w), 1463 (w), 1393 (w), 1362 (m), 1289 (w), 1245 (w), 1233 (w), 1217 (w), 1201 (m), 1155 (vw), 1106 (vw), 1076 (vw), 998 (vw), 940 (vw), 902 (vw), 868 (m), 845 (w), 808 (m), 752 (vw), 717 (m), 705 (w), 649 (vw), 593 (m), 576 (w), 553 (s), 524 (vw), 496 (m), 471 (vw), 432 (m).

4.2.14 $^{dtbp}CbzSiClBrRh(CO)$ (13A)



Zu einer Mischung aus 130 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.171 mmol, 2.00 eq) und 33.0 mg $[Rh(CO)_2Cl]_2$ (0.085 mmol, 1.00 eq) wurden 6 mL Toluol gegeben und die resultierende gelbe Lösung für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderem Druck entfernt, der Rückstand mit Benzol extrahiert und durch einen Spritzenfilter (Porengröße 5.0 μm) in ein H-förmiges Schlenkrohr filtriert. Durch langsame Gasphasendiffusion mit *n*-Hexan wurden farblose Kristalle erhalten, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden.

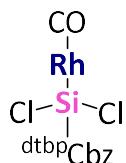
Bei der hier beschriebenen Synthese entstehen die Verbindungen $^{dtbp}CbzSiCl_2Rh(CO)$ (**13A**) und $^{dtbp}CbzSiCl_2Rh(CO)$ (**13B**) nebeneinander. Da **13A** nicht getrennt von **13B** isoliert werden konnte, wurden keine reinen NMR- und IR-Spektren sowie zufriedenstellende Elementaranalysen der Verbindung **13A** erhalten. Die unten aufgeführten NMR-Daten wurden durch Subtraktion der NMR-Daten von **13B** von den NMR-Daten der Mischung erhalten.

1H -MR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.09 (s, 9 H, Ar-*t*BuH), 1.11 (s, 9 H, Ar-*t*BuH), 1.40 (s, 9 H, Carb-*t*BuH), 1.41 (s, 9 H, Carb-*t*BuH), 1.49 (s, 18 H, Ar-*t*BuH), 6.34 (t, $J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, *p*-CH), 6.79 (d, $J_{HH} = 1.7$ Hz, 2 H, *o*-CH), 7.53 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, CH), 7.62 (t, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1 H, *p*-CH), 7.89 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1 H, CH), 7.97 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, *o*-CH), 8.28 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 1 H, CH), 8.39 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 1 H, CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.7 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 31.8 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 31.9 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 32.1 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 34.0 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 34.7 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 34.8 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 35.2 (s, ^{dtbp}Cbz -C(CH₃)), 96.2 (s, ^{dtbp}Cbz -CH), 100.4 (d, ^{dtbp}Cbz -CH), 115.2 (s, ^{dtbp}Cbz -CH), 117.5 (s, ^{dtbp}Cbz -CH), 120.9 (s, ^{dtbp}Cbz -CH), 123.9 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 124.3 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 129.7 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 131.0 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 131.3 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 133.8 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 142.1 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 144.6 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 144.7 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 145.9 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 150.9 (s, ^{dtbp}Cbz -C), n. obs (CO).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 16.9 (d, $^1J_{SiRh} = 90.3$ Hz).

4.2.15 ^{dtbp}CbzSiCl₂Rh(CO) (13B)



Zu einer Mischung aus 150 mg ^{dtbp}CbzSiBr (0.197 mmol, 1.00 eq) und 76.4 mg [Rh(CO)₂Cl]₂ (0.197 mmol, 1.00 eq) wurden 8 mL Toluol gegeben und die resultierende gelbe Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderem Druck entfernt, der Rückstand mit Benzol extrahiert und durch einen Spritzenfilter (Porengröße 5.0 µm) filtriert. Um die Verbindung frei vom Nebenprodukt **13A** zu isolieren, wurde das Filtrat in ein H-förmiges Schlenkrohr überführt und durch langsame Diffusion mit *n*-Hexan überschichtet. Die so entstandenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit und mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Kristalline Ausbeute 14.4 mg (0.016 mmol, 8%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.08 (s, 18 H, Ar-^tBuH), 1.39 (s, 9 H, Carb-^tBuH), 1.41 (s, 9 H, Carb-^tBuH), 1.49 (s, 18 H, Ar-^tBuH), 6.40 (t, J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, *p*-CH), 6.78 (d, J_{HH} = 1.6 Hz, 2 H, *o*-CH), 7.51 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, C^{2,7}H), 7.63 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, *p*-CH), 7.85 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, C^{2,7}H), 7.93 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, *o*-CH), 8.30 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, C^{4,5}H), 8.40 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 31.7 (s, Ar-C(CH₃)), 31.9 (s, Carb-C(CH₃)), 32.0 (s, Carb-C(CH₃)), 32.1 (s, Ar-C(CH₃)), 33.9 (s, Ar-C(CH₃)), 34.7 (s, Carb-C(CH₃)), 34.7 (s, Carb-C(CH₃)), 35.2 (s, Ar-C(CH₃)), 97.5 (s, *p*-CH), 100.4 (d, J_{CRh} = 2.7 Hz, *o*-CH), 101.8 (d, J_{CRh} = 3.3 Hz, *i*-CH), 115.1 (s, C^{4,5}H), 117.3 (s, C^{4,5}H), 121.0 (s, *p*-CH), 123.8 (s, *o*-CH), 124.8 (s, C^{2,7}H), 124.9 (s, *o*-CH), 129.9 (s, C^{2,7}H), 130.5 (s), 130.8 (s), 133.9 (s, C^{1,8}), 139.0 (s, *m*-C), 142.1 (s, C^{8a,9a}), 144.1 (s, C^{8a,9a}), 144.4 (s, C^{3,6}), 144.5 (s, C^{3,6}), 145.5 (s, *i*-C), 150.6 (s, *m*-C), 187.6 (d, $^1J_{CRh}$ = 101.9 Hz, CO).

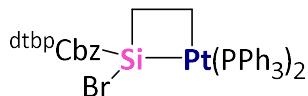
²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 26.7 (d, $^1J_{SiRh}$ = 87.0 Hz).

Elementaranalyse [%] berechnet für [C₄₉H₆₄Cl₂NORhSi] (884.95 g·mol⁻¹): C 66.51, H 7.29, N 1.58; gefunden: C 66.69, H 6.97, N 1.41.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2959 (w), 2866 (vw), 1983 (vs, CO), 1594 (vw), 1524 (vw), 1477 (w), 1364 (w), 1290 (vw), 1246 (vw), 1199 (w), 1179 (w), 1071 (vw), 923 (vw), 894 (w), 869 (m), 842 (w),

755 (vw), 729 (w), 715 (w), 701 (w), 647 (vw), 588 (s), 573 (m), 553 (w), 532 (w), 480 (vs), 467 (s), 444 (m), 387 (vw).

4.2.16 $^{dtbp}CbzSi(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (14)



Zu einer Mischung aus 255 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.341 mmol, 1.00 eq) und 260 mg $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (0.341 mmol, 1.00 eq) wurden 7 mL Toluol gegeben und die resultierende orange Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt, der Rückstand mit 1 mL *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff isoliert. Ausbeute 427 mg (0.283 mmol, 83%). Orange Kristalle wurden aus einer Lösung von $^{dtbp}CbzSi(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ in Toluol durch Gasphasendiffusion mit *n*-Pentan in einem H-förmigen Schlenkrohr erhalten.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.25 (m, 1H, Si-CH₂), 1.30 (s, 12 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.33 (m, 1H, Si-CH₂), 1.37 (s, 12 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.47 (s br, 12 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.62 (s, 18 H, $^{dtbp}Cbz-tBuH$), 1.68 (m, 1H, Pt-CH₂), 2.08 (m, 1H, Pt-CH₂), 5.91-7.19 (m br, 30H, Ph-H), 7.36 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.50 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.56 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.80 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 7.92 (s br, 1H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.26 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.34 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.45 (s br, 1H, $^{dtbp}Cbz-CH$), 8.55 (s br, 1H, $^{dtbp}Cbz-CH$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 3.50 (dd, Si-CH₂), 32.0 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 32.1 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 32.5 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 33.3 (d, Pt-CH₂), 34.5 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 34.6 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 35.7 (s, $^{dtbp}Cbz-C(CH_3)$), 114.7 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 114.7 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 120.3 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 121.7 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 122.6 (s br, $^{dtbp}Cbz-CH$), 124.7 (s br, $^{dtbp}Cbz-CH$), 128.6 (s, Ph-C), 128.9 (s, $^{dtbp}Cbz-CH$), 129.5 (s br), 130.3 (s), 131.3 (s), 132.7 (s), 134.1 (s), 134.9 (s br), 143.1 (s), 143.9 (s), 144.1 (s), 144.5 (s), 146.0 (s), 146.2 (s), 149.4 (s), 150.2 (s), 150.5 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -35.9 (d, $^2J_{SiP1}$ = 263.4 Hz, $^1J_{SiPt}$ = 1510 Hz).

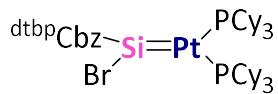
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 26.4 (dd, $^2J_{P1P2}$ = 9.8 Hz, $^2J_{P1Si}$ = 269.6 Hz, $^1J_{P1Pt}$ = 1504.9 Hz, $^1J_{P2Pt}$ = 2076.0 Hz).

$^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR (85.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -4617.7 (dd, $^1J_{PtP1}$ = 1504.9 Hz, $^1J_{PtP2}$ = 2076.0 Hz).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{86}H_{98}BrNP_2PtSi]$ ($1510.76\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 68.37, H 6.54, N 0.93; gefunden: C 68.60, H 6.66, N 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3054$ (vw), 2953 (w), 2904 (vw), 2864 (vw), 1587 (vw), 1478 (w), 1434 (m), 1390 (vw), 1376 (vw), 1362 (w), 1288 (vw), 1245 (vw), 1198 (w), 1181 (vw), 1153 (vw), 1092 (w), 1074 (vw), 1029 (vw), 999 (vw), 927 (vw), 891 (vw), 876 (w), 864 (w), 843 (w), 795 (vw), 743 (m), 717 (w), 694 (vs), 662 (vw), 638 (vw), 558 (vw), 530 (m), 519 (s), 508 (vs), 454 (m), 408 (w).

4.2.17 $^{dtbp}Cbz(Br)SiPt(PCy_3)_2$ (15)



Zu einer Mischung aus 115 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.151 mmol, 1.00 eq) und 100 mg $Pt(PCy_3)_2$ (0.132 mmol, 0.870 eq) wurden 2.5 mL Toluol gegeben und die resultierende orange Lösung für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderem Druck entfernt, der Rückstand in 1 mL *n*-Hexan aufgenommen und auf 0.3 mL eingeengt. Durch Lagerung der Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden nach 24 Stunden orange Kristalle erhalten, welche von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 63.5 mg (0.042 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.25-1.43 (m br, Cy-H), 1.45 (s, 18 H, Carb- $t\text{BuH}$), 1.53 (s, 36 H, Ar- $t\text{BuH}$), 1.60-1.94 (s (m br, Cy-H), 7.64 (t, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, *p*-CH), 7.76 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H, $C^{2,7}H$), 8.14 (d, $J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H, $C^{4,5}H$), 8.22 (d, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 4 H, *o*-CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 27.1 (m br, Cy-C), 28.3 (m br, Cy-C), 30.5 (m br, Cy-C), 32.0 (s, Carb-C(CH_3)), 32.2 (s, Ar-C(CH_3)), 34.8 (s, Carb-C(CH_3)), 35.4 (s, Ar-C(CH_3)), 39.3 (m br, Cy-C), 115.3 (s, $C^{4,5}H$), 121.9 (s, *p*-CH), 123.9 (s, *o*-CH), 133.4 (s), 133.5 (s), 142.5 (s br), 142.6 (s), 144.7 (s, $C^{3,6}$), 150.4 (s, *m*-C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 235.5 (t, $^2J_{SiP} = 146.5$ Hz, $^1J_{SiPt} = 3569.3$ Hz).

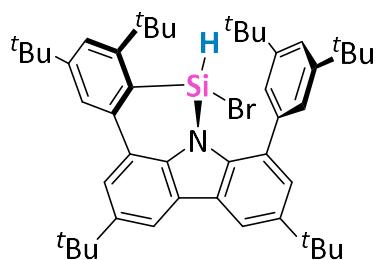
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 59.8 (s, $^2J_{SiP} = 146.5$ Hz, $^1J_{PPt} = 3833.2$ Hz).

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (85.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -4644.9 (t, $^1J_{PPt} = 3833.2$ Hz).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{84}H_{130}BrNP_2PtSi]$ (1518.99 g·mol $^{-1}$): C 66.42, H 8.63, N 0.92; gefunden: C 66.50, H 8.45, N 0.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2923 (vs), 2849 (s), 1592 (w), 1478 (w), 1446 (s), 1392 (w), 1362 (m), 1289 (w), 1266 (vw), 1246 (w), 1201 (w), 1174 (w), 1003 (w), 913 (vw), 886 (m), 867 (vs), 849 (s), 835 (m), 735 (w), 718 (m), 704 (w), 648 (vw), 558 (w), 536 (w), 511 (s), 472 (w), 443 (w), 425 (m), 409 (w), 396 (w), 385 (m).

4.2.18 $^{\text{dtbp}}$ Cbz(Br)SiPt(PCy₃)₂-Dec (16)



$^{\text{dtbp}}$ Cbz(Br)SiPt(PCy₃)₂ zersetzt sich vollständig bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 72 Stunden zu freiem Pt(PCy₃)₂ und C-H-Insertionsprodukt, wie durch NMR-Experimente bestätigt wurde. Das Zersetzungprodukt konnte nicht sauber, ohne freies Pt(PCy₃)₂, isoliert werden. In einem unabhängigen Experiment konnte jedoch die Molekülstruktur zur Identifizierung erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.20 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 1.33 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 1.41 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 1.43 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 1.45 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 1.46 (s, 9 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-*t*BuH), 5.40 (s, $J_{\text{SiH}} = 300.6$ Hz, 1 H, SiH), 7.47 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 7.65 (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 7.71 (t, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 7.72 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 7.85 (t, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 8.28 (d, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 8.36 (d, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 8.39 (d, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 31.2 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 31.7 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 31.9 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 32.2 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 33.7 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 35.0 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 35.0 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 35.2 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 35.3 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 38.1 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-C(CH₃)), 116.3 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 117.3 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 121.2 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 122.4 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 122.8 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 123.9 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 124.5 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 125.1 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 126.0 (s, $^{\text{dtbp}}$ Cbz-CH), 128.7 (s), 129.3 (s), 131.5 (s), 139.2 (s), 140.7 (s), 141.2 (s), 143.4 (s), 145.1 (s), 145.3 (s), 151.6 (s), 152.1 (s), 154.0 (s), 157.0 (s).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -30.8 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2951 (vs), 2925 (vs), 2851 (m), 1592 (w), 1478 (m), 1462 (w), 1446 (m), 1392 (w), 1362 (s), 1287 (w), 1245 (m), 1200 (w), 1001 (w), 887 (w), 867 (vs), 849 (m), 717 (m), 704 (w), 549 (w), 512 (vs), 488 (s), 458 (vs), 415 (vs), 407 (vs), 391 (s), 385 (s).

4.2.19 $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (17)



Zu einer Mischung aus 222 mg $^{dtbp}CbzSiBr$ (0.291 mmol, 1.00 eq) und 220 mg $Pt(PCy_3)_2$ (0.291 mmol, 1.00 eq) wurden 6 mL Toluol gegeben und die Lösung für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Lösung einem Bar C_2H_4 ausgesetzt und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von orange nach gelb beobachtet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck wurde der Rückstand in 4 mL *n*-Heptan aufgenommen und auf 1 mL eingeengt. Durch Lagerung bei Raumtemperatur für 24 Stunden wurden farblose Kristalle erhalten, welche von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 75.0 mg (0.047 mmol, 16%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.13 (m br, 4H, Pt- CH_2), 1.28 (m br, 4H, Si- CH_2), 1.16-1.33 (m br, Cy- H), 1.45 (s, 18 H, Carb- $tBuH$), 1.53 (s, 36 H, Ar- $tBuH$), 1.58-2.32 (m br, Cy- H), 7.59 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, $C^{2,7}H$), 7.65 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, p - CH), 7.89 (d, J_{HH} = 1.8 Hz, 4 H, *o*- CH), 8.23 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, $C^{4,5}H$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.0 (m, Pt- CH_2), 22.0 (s br, Si- CH_2), 27.1 (m br, Cy- C), 28.3 (m br, Cy- C), 30.9 (m br, Cy- C), 32.0 (s, Ar- $C(CH_3)$), 32.1 (s, Carb- $C(CH_3)$), 34.7 (s, Carb- $C(CH_3)$), 35.2 (s, Ar- $C(CH_3)$), 35.7 (m br, Cy- C), 114.8 (s, $C^{4,5}H$), 121.9 (s, p - CH), 125.5 (s, *o*- CH), 128.7 (s, $C^{2,7}H$), 130.5 (s), 132.8 (s), 142.7 (s), 144.4 (s), 145.2 (s), 150.3 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 15.5 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 21.0 (s, $^1J_{PPt}$ = 1641.8 Hz).

$^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR (85.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -4655.5 (t, $^1J_{PPt}$ = 1667.1 Hz).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{88}H_{138}BrNP_2PtSi]$ ($1575.10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.10, H 8.83, N 0.89; gefunden: C 67.01, H 8.77, N 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923 (vs), 2850 (s), 1593 (w), 1478 (w), 1446 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1362 (m), 1290 (w), 1267 (vw), 1247 (w), 1214 (w), 1199 (m), 1174 (w), 1075 (vw), 1003 (w), 892 (w), 868 (s), 846 (s), 796 (w), 729 (w), 716 (m), 704 (w), 676 (vw), 645 (w), 525 (m), 511 (m), 490 (m), 464 (w), 453 (w), 413 (w), 390 (m).

4.2.20 $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PCy_3)_2$ (18)



In einem Young NMR-Rohr wurden 30.7 mg $^{dtbp}CbzSi(Br)Si(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (0.02 mmol, 1.00 eq) in 0.5 mL C_6D_6 gelöst. Die Lösung wurde einem Bar C_2H_4 ausgesetzt und für 72 Stunden auf 80 °C erhitzt. Wie durch NMR-Experimente geschlossen werden kann, wurde Verbindung $^{dtbp}Cbz(Br)Si(C_2H_4)_2Pt(PPh_3)_2$ bei der Reaktion erzeugt.

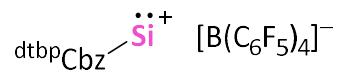
1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.41 (s, 36 H, Carb- t BuH), 1.47 (s, 18 H, Carb- t BuH), 6.86-6.98 (m br, 15 H, Ph-H), 7.17-7.27 (m br, 15 H, Ph-H), 7.56 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, $C^{2,7}H$), 7.58 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, p -CH), 7.64 (s br, 4 H, o -CH), 8.27 (d, J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, $C^{4,5}H$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 15.6 (m, Si-CH₂), 22.2 (s br, Pt-CH₂), 34.7 (s, Carb-C(CH₃)), 35.2 (s, Ar-C(CH₃)), 115.1 (s, $C^{4,5}H$), 121.7 (s, p -CH), 125.6 (s br, o -CH), 126.7 (s, Ph-C) 128.5 (s, $C^{2,7}H$), 127.7 (s, Ph-C), 128.6 (s, Ph-C), 130.5 (s), 133.1 (s), 133.4 (s, Ph-C), 133.8 (s, Ph-C), 134.9 (m, Ph-C), 142.5 (s), 144.1 (s), 145.2 (s), 150.1 (s br).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = n. obs.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 26.8 (s, $^1J_{Ppt}$ = 1761.7 Hz).

4.2.21 [^{dtbp}CbzSi][B(C₆F₅)₄] (19)



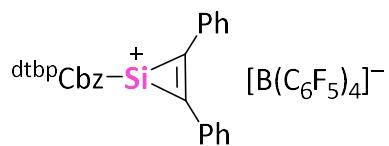
Zu einer Mischung aus 150 mg ^{dtbp}CbzSil (0.185 mmol, 1.05 eq) und 187 mg Pt(PCy₃)₂ (0.176 mmol, 1.00 eq) wurden 10 mL Fluorbenzol gegeben und die Lösung für 40 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 155 mg (0.146 mmol, 83%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆/PhF): δ [ppm] = 1.10 (s br, 36 H, Ar-^tBu), 1.34 (s, 18 H, Carb-^tBu), 6.60 (m, 4 H, Ph-H), 6.92 (m, 6 H, Ph-H), 7.20 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4 H, *o*-CH), 7.43 (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, C^{2,7}H), 7.60 (t, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, *p*-CH), 8.11 (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, C^{4,5}H).

¹⁹F{¹H}-NMR (376.6 MHz, C₆D₆/PhF): δ [ppm] = -132.3 (s), -162.8 (m), -166.8 (m).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 56.1 (s).

4.2.22 [^{dtbp}CbzSiC₂Ph₂][B(C₆F₅)₄] (20)

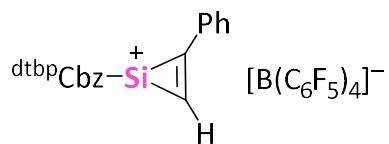


Zu einer Lösung von 150 mg [^{dtbp}CbzSi][B(C₆F₅)₄] (0.199 mmol, 1.00 eq) in 1 mL Fluorbenzol wurden 35.5 mg Diphenylacetylen (0.199 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter verminderterem Druck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind aufgrund verbreiterter Resonanzen nicht aussagekräftig.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆/PhF): δ [ppm] = -90.7 (s).

4.2.23 [^{dtbp}CbzSiC₂PhH][B(C₆F₅)₄] (21)

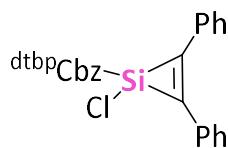


Zu einer Lösung von 97.3 mg [^{dtbp}CbzSi][B(C₆F₅)₄] (0.071 mmol, 1.00 eq) in 1 mL Fluorbenzol wurden 7.30 mg Phenylacetylen (0.071 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter verminderterem Druck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind aufgrund verbreiterter Resonanzen nicht aussagekräftig.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆/PhF): δ [ppm] = -64.5 (s).

4.2.24 ^{dtbp}CbzSiC₂Ph₂Cl (22)



Zu einer Lösung von 100 mg [^{dtbp}CbzSi][Al(OC₄F₉)₄] (0.06 mmol, 1.00 eq) in 0.3 mL PhF wurden 10.7 mg Diphenylacetylen (0.06 mmol, 1.00 eq) gegeben. Anschließend wurden 16.6 mg [^tBu₄N]Cl (0.060 mmol, 1.00 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung für fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei wurde ein Farbumschlag von dunkelbraun zu gelb beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Langsames Einengen des Filtrates lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 9.00 mg (0.010 mmol, 17%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1.32 (s br, 36 H, Ar-^tBu), 1.40 (s, 18 H, Carb-^tBu), 6.60 (m, 4 H, Ph-H), 6.92 (m, 6 H, Ph-H), 7.65 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, *p*-CH), 7.67 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{2,7}H), 7.74 (s br, 4 H, *o*-CH), 8.22 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{4,5}H).

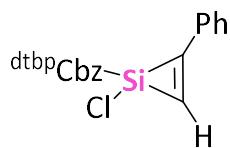
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 31.7 (s, Ar-C(CH₃)), 32.0 (s, Carb-C(CH₃)), 34.9 (s, Carb-C(CH₃)), 35.1 (s, Ar-C(CH₃)), 115.9 (s, C^{4,5}H), 123.5 (s, *p*-CH), 124.7 (s br, *o*-CH), 127.5 (s, C^{2,7}H), 127.6 (s, Ph-CH), 127.9 (s, Ph-CH), 128.2 (s, Ph-CH), 129.8 (s, ^{dtbp}Cbz-C), 131.7 (s), 134.8 (s, Ph-C), 139.4 (s, ^{dtbp}Cbz-C), 144.5 (s, ^{dtbp}Cbz-C), 145.8 (s, ^{dtbp}Cbz-C), 165.0 (s, Ph-C=C).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -81.0 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für [C₆₂H₇₄ClNSi] (895.81 g·mol⁻¹): C 82.09, H 8.20, N 1.84; gefunden C 83.04, H 8.32, N 1.56.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 2954 (s), 2904 (w), 2867 (w), 2034 (vw), 1592 (w), 1478 (w), 1393 (w), 1363 (m), 1289 (w), 1247 (m), 1215 (w), 1202 (m), 1152 (vw), 1101 (vw), 1074 (vw), 1027 (vw), 991 (vw), 939 (w), 905 (w), 869 (vs), 846 (w), 794 (vw), 770 (w), 716 (m), 694 (vs), 664 (vw), 646 (vw), 587 (vs), 573 (w), 535 (vs), 497 (w), 459 (vw), 433 (vw), 402 (vw).

4.2.25 $^{dtbp}CbzSiC_2PhHCl$ (23)



Zu einer Lösung von 100 mg $[^{dtbp}CbzSi][B(C_6F_5)_4]$ (0.073 mmol, 1.00 eq) in 5 mL PhF wurden 7.50 mg Phenylacetylen (0.060 mmol, 1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 20.3 mg $[^tBu_4N]Cl$ (0.073 mmol, 1.00 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung für 25 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei wurde ein Farbumschlag von dunkelbraun zu gelb beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck wurde der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Langsames Einengen des Filtrates lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 10.0 mg (0.012 mmol, 17%).

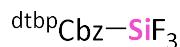
1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.33 (s br, 36 H, Ar- t Bu), 1.39 (s, 18 H, Carb- t Bu), 6.79 (m, 2 H, Ph-H), 6.99 (m, 3 H, Ph-H), 7.50 (s, 1H, PhC₂-H), 7.63 (t, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, *p*-CH), 7.72 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{2,7}H), 7.79 (s br, 4 H, *o*-CH), 8.29 (d, J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, C^{4,5}H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.7 (s, Ar-C(CH₃)), 32.0 (s, Carb-C(CH₃)), 34.9 (s, Carb-C(CH₃)), 35.1 (s, Ar-C(CH₃)), 115.9 (s, C^{4,5}H), 122.9 (s, *p*-CH), 125.1 (s br, *o*-CH), 127.3 (s, C^{2,7}H), 128.6 (s, Ph-CH), 129.4 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 131.6 (s), 135.0 (s, Ph-C), 140.0 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 143.7 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 145.6 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 151.2 (s, ^{dtbp}Cbz -C), 152.8 (s, Ph-C), 174.2 (s, Ph-C=C).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -81.6 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 (vs), 2904 (m), 2866 (w), 1591 (m), 1476 (m), 1393 (m), 1363 (vs), 1290 (w), 1247 (m), 1215 (m), 1202 (s), 1153 (w), 1103 (vw), 1075 (w), 1025 (vw), 995 (w), 942 (m), 913 (w), 893 (w), 869 (vs), 846 (m), 808 (m), 789 (w), 716 (s), 706 (m), 696 (m), 665 (vw), 645 (w), 620 (vw), 587 (vs), 552 (w), 519 (m), 497 (s), 434 (w), 390 (w), 381 (vw).

4.2.26 $^{dtbp}CbzSiF_3$ (24)



Zu einer Lösung von 75.9 mg $[^{dtbp}CbzSi][Al(OC_4F_9)_4]$ (0.046 mmol, 1.00 eq) in 0.3 mL Fluorbenzol wurden 17.8 mg $[^nBu_4N][PF_6]$ (0.046 mmol, 1.00 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei wurde eine Gasentwicklung und ein Farbumschlag von orange zu hellgelb beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Langsames Abdampfen des Lösungsmittels lieferte farblose Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 11.0 mg (0.015 mmol, 32%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.37 (s, 18 H, Carb-*t*Bu), 1.38 (s, 36 H, Ar-*t*Bu), 7.62 (t, $J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, *p*-CH), 7.65 (d, 4 H, $J_{HH} = 2.0$ Hz, *o*-CH), 7.65 (d, 2 H, $C^{2,7}H$), 8.28 (d, $J_{HH} = 2.1$ Hz, 2 H, $C^{4,5}H$).

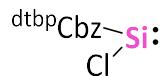
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.7 (s, Ar-C(CH₃)), 31.9 (s, Carb-C(CH₃)), 34.8 (s, Carb-C(CH₃)), 35.1 (s, Ar-C(CH₃)), 115.6 (s, $C^{4,5}H$), 122.5 (s, *p*-CH), 124.1 (s, *o*-CH), 129.8 (s), 131.6 (s), 140.4 (s), 146.7 (s), 151.4 (s).

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR (376.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -138.6 (s, $J_{SiF} = 212$ Hz).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -90.5 (q, $J_{SiF} = 212$ Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (s), 2867 (w), 1592 (w), 1478 (w), 1464 (w), 1393 (w), 1381 (w), 1363 (s), 1289 (w), 1246 (m), 1200 (w), 1184 (w), 1157 (vw), 1077 (w), 1018 (w), 976 (vs), 955 (w), 919 (vw), 869 (s), 847 (vs), 754 (vw), 718 (s), 705 (w), 647 (w), 566 (w), 542 (w), 462 (w), 389 (vw).

4.2.27 $^{dtbp}CbzSiCl$ (25)



Zu einer Mischung aus 200 mg $[^{dtbp}CbzSi][Al(OC_4F_9)_4]$ (0.121 mmol, 1.00 eq) und 34.1 mg $[^tBu_4N]Cl$ (0.121 mmol, 1.00 eq) wurden 5 mL PhF gegeben und die Reaktionsmischung für eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde ein Farbumschlag von dunkelorange zu gelb beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und durch einen Spritzenfilter filtriert. Langsames Einengen des Filtrates lieferte gelbe Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Kristalline Ausbeute 20.0 mg (0.028 mmol, 23%).

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.26 (s, 36 H, Ar- t Bu), 1.45 (s, 18 H, Carb- t Bu), 7.52 (d, 4 H, J_{HH} = 1.8 Hz, *o*-CH), 7.55 (t, J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, *p*-CH), 7.63 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, $C^{2,7}H$), 8.43 (d, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, $C^{4,5}H$).

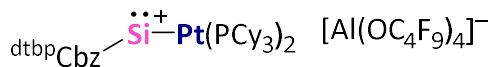
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 31.4 (s, Ar-C(CH₃)), 32.2 (s, Carb-C(CH₃)), 35.0 (s, Carb-C(CH₃)), 35.4 (s, Ar-C(CH₃)), 116.2 (s, $C^{4,5}H$), 123.6 (s, $C^{2,7}H$), 124.6 (s, *p*-CH), 126.9 (s), 143.9 (s), 144.5 (s), 145.3 (s), 155.4 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 118.0 (s).

Elementaranalyse [%] berechnet für $[C_{48}H_{64}ClNSi]$ (718.58 g·mol⁻¹): C 80.23, H 8.98, N 1.95; gefunden: C 80.04, H 8.53, N 1.65.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (vs), 2905 (w), 2867 (w), 1589 (m), 1478 (m), 1463 (w), 1427 (w), 1393 (w), 1362 (s), 1288 (w), 1271 (w), 1246 (m), 1221 (s), 1155 (w), 1101 (vw), 994 (vw), 934 (w), 897 (m), 868 (vs), 852 (m), 824 (vw), 755 (vw), 717 (m), 706 (w), 664 (vw), 650 (w), 569 (vw), 547 (vw), 500 (w), 484 (vw), 464 (w), 454 (w), 442 (s), 424 (vs), 403 (m), 392 (m), 381 (w).

4.2.28 [^{dtbp}CbzSiPt(PCy₃)₂][Al(OC₄F₉)₄] (26)



Zu einer Mischung aus 52.8 mg [^{dtbp}CbzSi][Al(OC₄F₉)₄] (0.032 mmol, 1.00 eq) und 24.4 mg Pt(PCy₃)₂ (0.03 mmol, 1.00 eq) wurden 0.3 mL PhF gegeben und die Reaktionsmischung für fünf Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und der Rückstand mit 0.5 mL *n*-Hexan versetzt. Lagerung bei Raumtemperatur lieferte orange Kristalle, welche von der Mutterlauge befreit, mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Durch Trocknung der Mutterlauge wurde **26** als oranger Feststoff isoliert. Ausbeute 46.0 mg (0.019 mmol, 60%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆/PhF): δ [ppm] = 1.05-1.19 (m, Cy-H), 1.31 (s, 36 H, Ar-^tBu), 1.35 (s, 18 H, Carb-^tBu), 1.58-1.68 (m, Cy-H), 7.44 (d, 2 H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, C^{2,7}H), 7.57 (t, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, *p*-CH), 7.70 (d, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4 H, *o*-CH), 8.07 (d, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, C^{4,5}H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 26.0 (s br, Cy-CH), 27.4 (s br, Cy-CH), 30.6 (s br, Cy-CH), 31.5 (s, Carb-C(CH₃)), 31.6 (s, Ar-C(CH₃)), 35.0 (s, Carb-C(CH₃)), 35.4 (s, Ar-C(CH₃)), 116.8 (s, C^{4,5}H), 123.3 (s, *o*-CH), 140.1 (s), 141.4 (s), 148.0 (s), 152.49(s).

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 310.9 (t, $^2J_{\text{SiP}} = 41.6$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 59.8 (s br, $^1J_{\text{PPt}} = 4038.0$ Hz).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (85.6 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = -4099.0 (t, $^1J_{\text{PPt}} = 4050.7$ Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2933 (vw), 2856 (vw), 1449 (vw), 1351 (vw), 1298 (w), 1276 (m), 1239 (m), 1215 (vs), 1165 (w), 973 (vs), 871 (vw), 831 (vw), 727 (s), 560 (vw), 536 (w), 514 (vw), 444 (w), 387 (vw).

5 Kristallographischer Anhang

5.1 Datensammlung und Verfeinerung

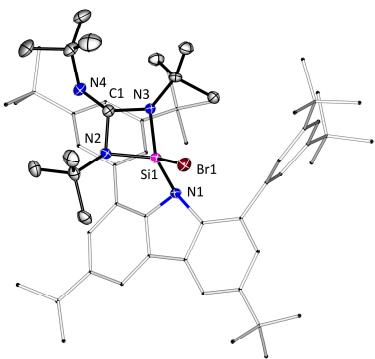
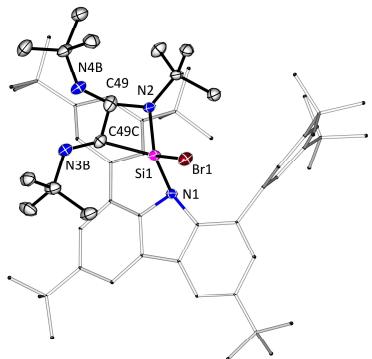
Die zu messenden Einkristalle wurden zunächst in perfluoriertem Polyetheröl unter einem Polarisationsmikroskop selektiert und auf Glasfäden in einem Stickstoff-Kältestrom auf dem Goniometerkopf eines STOE *IPDS 2* (150 K) oder STOE *Stadivari* (100 K oder 110 K) Diffraktometers überführt. Als Röntgenquellen diente eine Molybdän-Anode (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (*IPDS 2*) beziehungsweise ein Gallium Metaljet (Ga-K α -Strahlung, $\lambda = 1.34 \text{ \AA}$, *Stadivari*).

Die Strukturbestimmung erfolgte durch direkte Methoden mit den Programmen *SHELXS*^[198] und *SHELXT*^[199] und nachfolgenden Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die gesamte Matrix mit *SHELXL-2018/3*^[200] und *ShelXle GUI*.^[201]

Molekülbilder wurden mit Hilfe des Programms *Diamond* in der Version 4.6.8 erstellt und mittels *POVRay 3.7.0* gerendert.

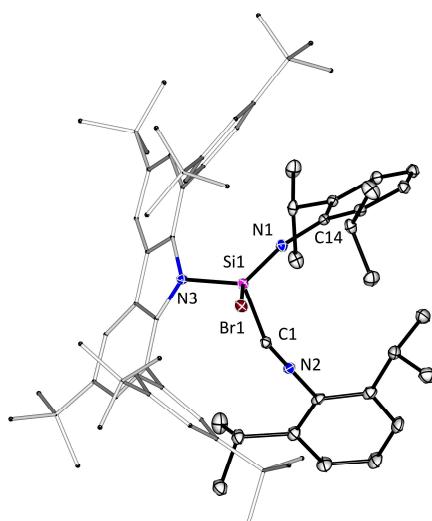
5.2 $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CN^tBu)_2N^tBu$ (1A) & $^{dtbp}Cbz(Br)Si(N^tBu)_2CN^tBu$ (1B)

CDCC #	2302184
Summenformel	$C_{67.3}H_{105}N_4SiBr$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1078.09
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.9094(7)
b [Å]	13.9850(8)
c [Å]	21.1157(13)
α [°]	78.307(5)
β [°]	86.050(5)
γ [°]	66.855(5)
V [Å ³]	3166.5(3)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.131
μ [mm ⁻³]	0.709
F(000)	1172.0
Kristallgröße [mm ³]	0.228 × 0.178 × 0.121
2 θ_{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	36578
Unabhängige Reflexe	14444
R _{int}	0.0449
R _{Sigma}	0.0495
Parameter	831
Beschränkungen	1023
GooF	1.056
R ₁	0.0615
R ₁ (alle Daten)	0.0849
wR ₂	0.1434
wR ₂ (alle Daten)	0.1581
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.56/-0.86



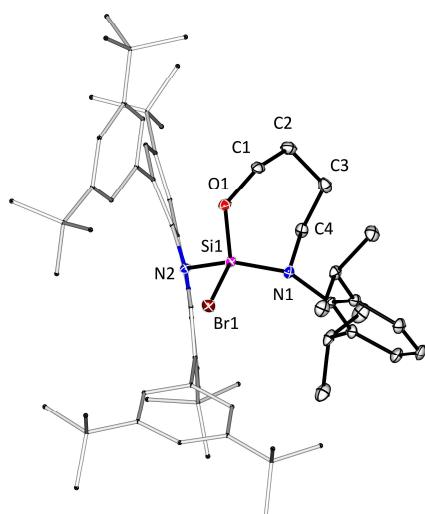
5.3 $^{dtbp}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (2)

CDCC #	2302185
Summenformel	$C_{94}H_{119}N_3SiBr$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1398.91
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	13.5102(9)
b [Å]	16.1550(11)
c [Å]	20.0286(12)
α [°]	110.759(5)
β [°]	91.797(5)
γ [°]	93.776(5)
V [Å ³]	4071.7(5)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.141
μ [mm ⁻³]	0.566
F(000)	1506.0
Kristallgröße [mm ³]	0.341 × 0.215 × 0.117
2 θ_{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	56682
Unabhängige Reflexe	18607
R _{int}	0.0514
R _{sigma}	0.0755
Parameter	1079
Beschränkungen	1312
GooF	1.019
R ₁	0.0536
R ₁ (alle Daten)	0.0944
wR ₂	0.1128
wR ₂ (alle Daten)	0.1306
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.67/−0.58



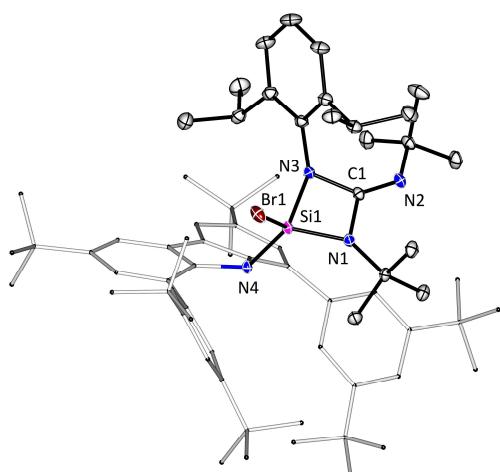
5.4 $\text{dtbpCbz}(\text{Br})\text{SiOC}_4\text{H}_8\text{NDipp}$ (3)

CDCC #	2302186
Summenformel	$\text{C}_{78}\text{H}_{105}\text{N}_2\text{OSiBr}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1194.63
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	12.8778(4)
b [Å]	13.3604(4)
c [Å]	20.3911(6)
α [°]	81.001(2)
β [°]	85.448(2)
γ [°]	83.714(2)
V [Å ³]	3437.40(18)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.154
μ [mm ⁻³]	0.660
F(000)	1288.0
Kristallgröße [mm ³]	0.187 \times 0.144 \times 0.099
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	55
Gemessene Reflexe	38502
Unabhängige Reflexe	15699
R _{int}	0.0406
R _{Sigma}	0.0732
Parameter	902
Beschränkungen	15
GooF	1.015
R ₁	0.0475
R ₁ (alle Daten)	0.0835
wR ₂	0.0954
wR ₂ (alle Daten)	0.1079
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.40/-0.61



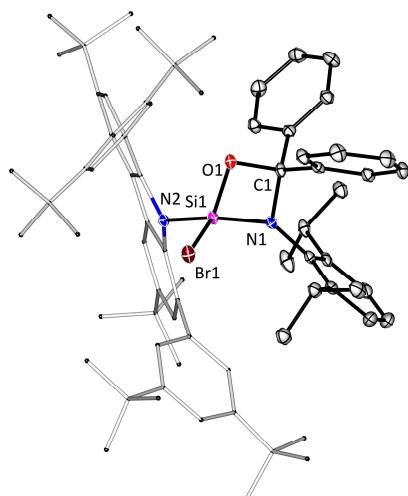
5.5 $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{CNDipp}$ (4)

CDCC #	2302187
Summenformel	$\text{C}_{79.5}\text{H}_{111}\text{N}_4\text{SiBr}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1230.72
Wellenlänge [Å]	1.34143
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	11.6744(4)
b [Å]	15.1415(5)
c [Å]	21.5956(8)
α [°]	98.289(3)
β [°]	94.735(3)
γ [°]	97.793(3)
V [Å ³]	3722.3(2)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.098
μ [mm ⁻³]	0.818
F(000)	1330.0
Kristallgröße [mm ³]	0.150 × 0.110 × 0.100
2 θ_{max} [°]	115
Gemessene Reflexe	59320
Unabhängige Reflexe	15292
R _{int}	0.0131
R _{sigma}	0.0103
Parameter	965
Beschränkungen	882
GooF	1.037
R ₁	0.0315
R ₁ (alle Daten)	0.0344
wR ₂	0.0850
wR ₂ (alle Daten)	0.0866
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.46/-0.46



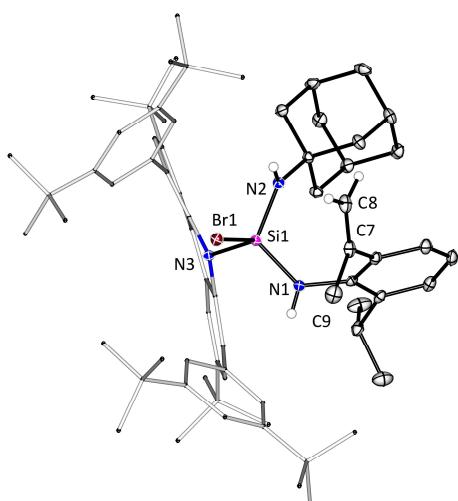
5.6 $\text{dtbpCbz}(\text{Br})\text{SiOCPH}_2\text{NDipp}$ (5)

CDCC #	2302188
Summenformel	$\text{C}_{83}\text{H}_{105}\text{N}_2\text{OSiBr}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1254.68
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	15.6719(12)
b [Å]	15.9425(12)
c [Å]	16.6712(14)
α [°]	77.541(6)
β [°]	61.914(6)
γ [°]	82.939(6)
V [Å ³]	3587.2(5)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.162
μ [mm ⁻³]	0.636
F(000)	1348.0
Kristallgröße [mm ³]	0.309 × 0.148 × 0.125
2 θ_{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	34111
Unabhängige Reflexe	16201
R _{int}	0.0422
R _{sigma}	0.0688
Parameter	851
Beschränkungen	168
GooF	1.014
R ₁	0.0561
R ₁ (alle Daten)	0.1207
wR ₂	0.0939
wR ₂ (alle Daten)	0.1397
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.86/-0.81



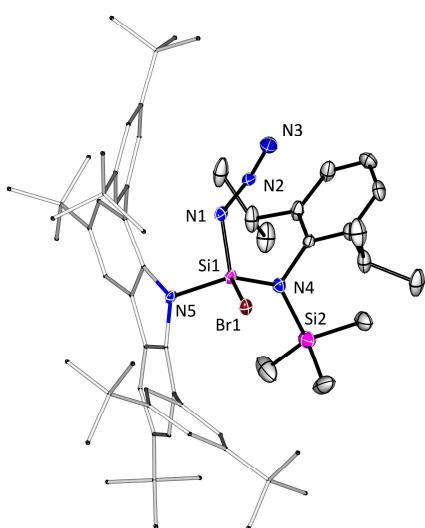
5.7 $^{dtbp}\text{Cbz}(\text{Br})\text{SiNHAdNHDipp}(-\text{H})$ (6)

CDCC #	2302189
Summenformel	$\text{C}_{80.5}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{SiBr}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1225.69
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	12.7727(6)
b [Å]	22.8114(7)
c [Å]	25.2472(11)
α [°]	90
β [°]	101.759(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	7201.7(5)
Z	4
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.130
μ [mm ⁻³]	0.631
F(000)	2644.0
Kristallgröße [mm ³]	0.274 \times 0.182 \times 0.111
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	55
Gemessene Reflexe	41716
Unabhängige Reflexe	15439
R _{int}	0.0316
R _{sigma}	0.0481
Parameter	926
Beschränkungen	733
GooF	1.024
R ₁	0.0479
R ₁ (alle Daten)	0.0754
wR ₂	0.1030
wR ₂ (alle Daten)	0.1162
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.51/–0.53



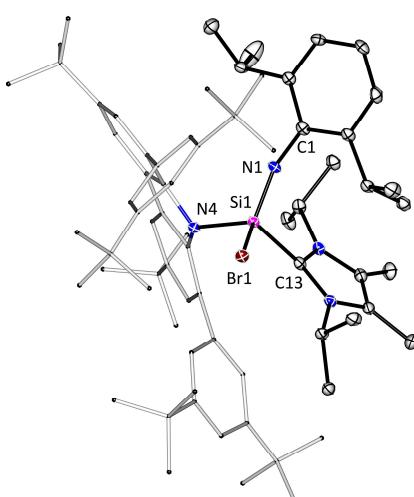
5.8 $\text{dtbpCbz}(\text{Br})(\text{N}_3)\text{SiNDipp}(\text{SiMe}_3)$ (7)

CDCC #	
Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Br}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1053.48
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a [Å]	13.1087(6)
b [Å]	13.8695(6)
c [Å]	18.0440(7)
α [°]	86.531(4)
β [°]	86.200(4)
γ [°]	70.454(4)
V [Å ³]	3082.2(2)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.135
μ [mm ⁻³]	0.746
$F(000)$	1132.0
Kristallgröße [mm ³]	0.111 × 0.083 × 0.053
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	52
Gemessene Reflexe	35348
Unabhängige Reflexe	12075
R_{int}	0.0576
R_{sigma}	0.0874
Parameter	725
Beschränkungen	161
GoodF	1.038
R_1	0.0599
R_1 (alle Daten)	0.1083
wR_2	0.1387
wR_2 (alle Daten)	0.1592
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.68/−0.89



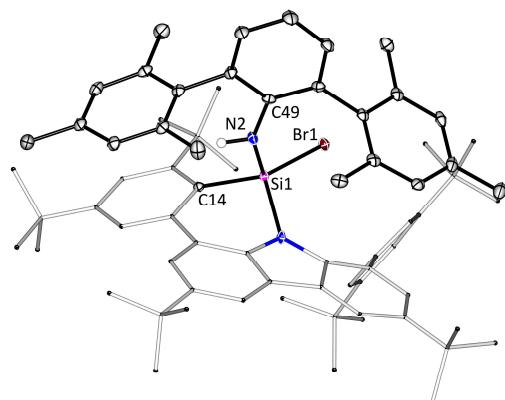
5.9 $^{dtbp}Cbz(Br)Si(^iPr_2Me_2Im)NDipp$ (9)

CDCC #	2302191
Summenformel	$C_{71}H_{101}N_4SiBr$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1118.55
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	13.5517(6)
b [Å]	14.4506(7)
c [Å]	16.9393(8)
α [°]	94.022(4)
β [°]	97.852(4)
γ [°]	96.042(4)
V [Å ³]	3255.8(3)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.141
μ [mm ⁻³]	0.692
F(000)	1208.0
Kristallgröße [mm ³]	0.265 × 0.202 × 0.063
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	52
Gemessene Reflexe	31589
Unabhängige Reflexe	12704
R_{int}	0.0464
R_{sigma}	0.0578
Parameter	750
Beschränkungen	168
GooF	1.019
R_1	0.0531
R_1 (alle Daten)	0.0765
wR_2	0.1337
wR_2 (alle Daten)	0.1494
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.99/-0.99



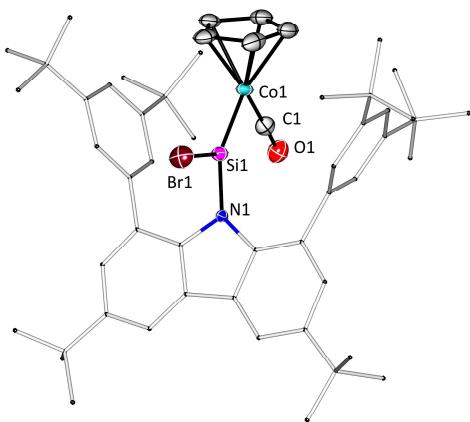
5.10^{dtbp}Cbz(Br)SiNHTer (11)

CDCC #	2302192
Summenformel	C ₇₂ H ₈₉ N ₂ SiBr
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1090.45
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	20.0738(7)
b [Å]	14.5707(3)
c [Å]	23.1920(8)
α [°]	90
β [°]	112.336(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	6274.5(4)
Z	4
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.154
μ [mm ⁻³]	0.716
F(000)	2336.0
Kristallgröße [mm ³]	0.262 × 0.173 × 0.093
2θ _{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	38338
Unabhängige Reflexe	13953
R _{int}	0.0398
R _{sigma}	0.0666
Parameter	746
Beschränkungen	156
GooF	1.022
R ₁	0.0467
R ₁ (alle Daten)	0.0860
wR ₂	0.1053
wR ₂ (alle Daten)	0.1212
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.18/-0.65



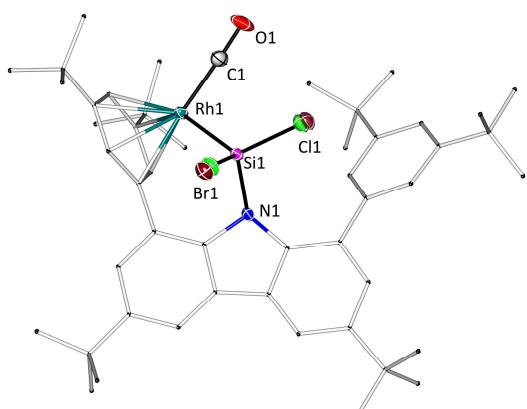
5.11^{dtbp}Cbz(Br)SiCo(CO)Cp (12)

CDCC #	
Summenformel	C ₆₀ H ₈₃ NO ₁ SiBrCo
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1001.20
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C ₂ /c
a [Å]	26.5007(8)
b [Å]	18.5450(4)
c [Å]	23.7849(8)
α [°]	90
β [°]	109.084(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	11046.8(6)
Z	8
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.204
μ [mm ⁻³]	2.584
F(000)	4272.0
Kristallgröße [mm ³]	0.100 × 0.040 × 0.010
2θ _{max} [°]	110
Gemessene Reflexe	37986
Unabhängige Reflexe	37986
R _{int}	—
R _{sigma}	0.2450
Parameter	766
Beschränkungen	699
GooF	0.944
R ₁	0.0758
R ₁ (alle Daten)	0.1886
wR ₂	0.1677
wR ₂ (alle Daten)	0.1995
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.13/−0.75



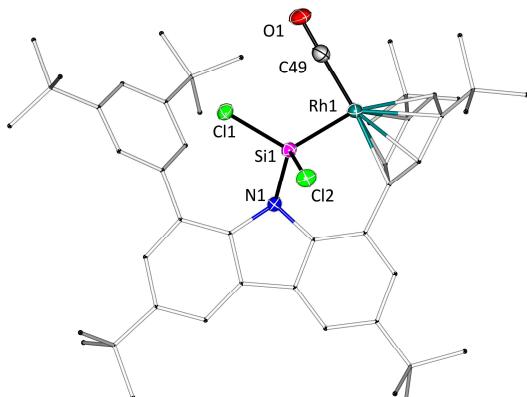
5.12^{dtbp}CbzSiClBrRh(CO) (13A)

CDCC #	
Summenformel	C ₅₅ H ₆₉ NOSiClBrRh
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1006.47
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	11.3073(8)
b [Å]	12.8442(8)
c [Å]	18.9486(13)
α [°]	95.761(5)
β [°]	97.956(5)
γ [°]	103.726(5)
V [Å ³]	2622.1(3)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.275
μ [mm ⁻³]	1.198
F(000)	1050.0
Kristallgröße [mm ³]	0.280 \times 0.120 \times 0.100
2 θ_{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	22998
Unabhängige Reflexe	11981
R _{int}	0.0252
R _{sigma}	0.0351
Parameter	589
Beschränkungen	326
GooF	1.038
R ₁	0.0468
R ₁ (alle Daten)	0.0650
wR ₂	0.1265
wR ₂ (alle Daten)	0.1380
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.94/-1.33



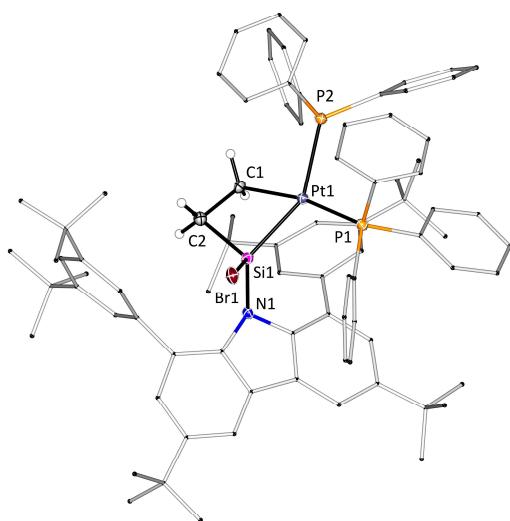
5.13^{dtbp}CbzSiCl₂Rh(CO) (13B)

CDCC #	
Summenformel	C ₅₅ H ₇₈ NORhCl ₂ Si
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	971.08
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	200(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	13.1063(4)
b [Å]	14.1649(4)
c [Å]	14.7636(4)
α [°]	97.976(2)
β [°]	99.801(2)
γ [°]	93.552(2)
V [Å ³]	2664.42(13)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.210
μ [mm ⁻³]	0.480
F(000)	1032.0
Kristallgröße [mm ³]	0.400 \times 0.300 \times 0.250
2 θ_{max} [°]	54
Gemessene Reflexe	21652
Unabhängige Reflexe	11586
R _{int}	0.0206
R _{sigma}	0.0190
Parameter	720
Beschränkungen	691
GooF	1.029
R ₁	0.0346
R ₁ (alle Daten)	0.0378
wR ₂	0.0952
wR ₂ (alle Daten)	0.0978
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.43/-1.15



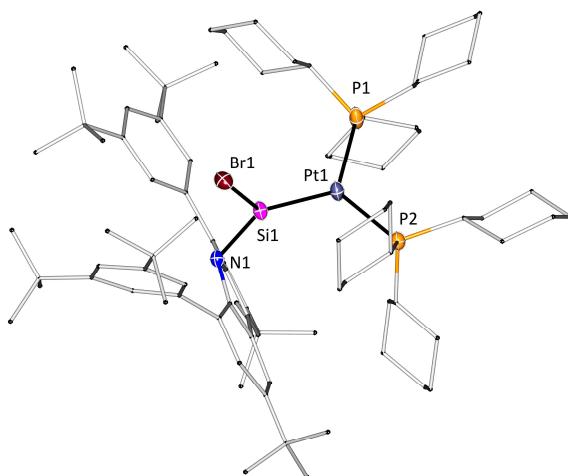
5.14^{dtbp}CbzSi(Br)Si(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ (14)

CDCC #	2223995
Summenformel	C ₉₈ H ₁₁₀ NSiBrP ₂ Pt
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1666.89
Wellenlänge [Å]	1.34143
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	12.5070(2)
b [Å]	18.5677(4)
c [Å]	19.0009(4)
α [°]	79.425(2)
β [°]	76.139(2)
γ [°]	88.150(2)
V [Å ³]	4210.94(15)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.315
μ [mm ⁻³]	3.058
F(000)	1724.0
Kristallgröße [mm ³]	0.180 \times 0.070 \times 0.060
2 θ_{max} [°]	120
Gemessene Reflexe	45663
Unabhängige Reflexe	18499
R _{int}	0.0236
R _{Sigma}	0.0193
Parameter	1054
Beschränkungen	564
GooF	1.052
R ₁	0.0335
R ₁ (alle Daten)	0.0346
wR ₂	0.0853
wR ₂ (alle Daten)	0.0859
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.78/-2.54



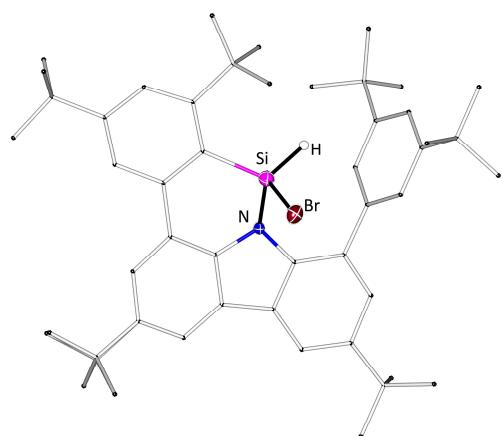
5.15^{dtbp}Cbz(Br)SiPt(PCy₃)₂ (15)

CDCC #	2223996
Summenformel	C ₉₆ H ₁₅₈ NSiBrP ₂ Pt
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1691.25
Wellenlänge [Å]	1.34143
Temperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	12.8841(8)
<i>b</i> [Å]	14.2936(6)
<i>c</i> [Å]	25.1199(12)
α [°]	86.724(4)
β [°]	85.053(4)
γ [°]	87.610(4)
<i>V</i> [Å ³]	4598.2(4)
<i>Z</i>	2
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.222
μ [mm ⁻³]	2.875
F(000)	1796.0
Kristallgröße [mm ³]	0.080 × 0.070 × 0.030
2θ _{max} [°]	120
Gemessene Reflexe	59317
Unabhängige Reflexe	20031
R _{int}	0.0326
R _{Sigma}	0.0265
Parameter	1224
Beschränkungen	1362
GooF	1.054
R ₁	0.0281
R ₁ (alle Daten)	0.0350
wR ₂	0.0749
wR ₂ (alle Daten)	0.0767
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.91/−1.17



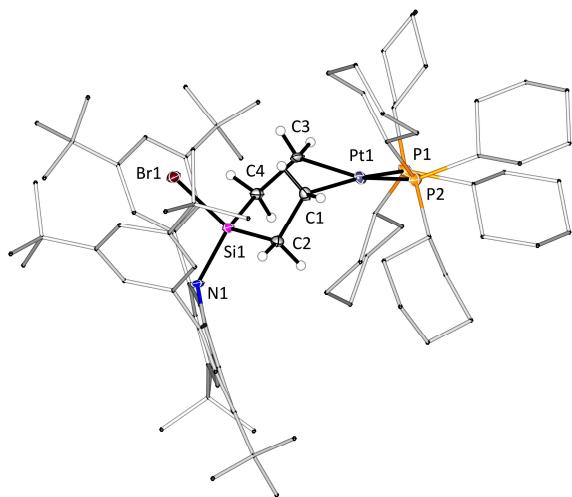
5.16^{dtbp}Cbz(Br)SiPt(PCy₃)₂-Dec (16)

CDCC #	2223998
Summenformel	C ₄₈ H _{64.83} NSiBr _{0.17}
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	697.66
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	13.9653(9)
b [Å]	15.3055(9)
c [Å]	20.3949(15)
α [°]	90
β [°]	103.984(6)
γ [°]	90
V [Å ³]	4230.1(5)
Z	4
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.095
μ [mm ⁻³]	0.250
F(000)	1519.0
Kristallgröße [mm ³]	0.190 × 0.140 × 0.110
2θ _{max} [°]	52
Gemessene Reflexe	33959
Unabhängige Reflexe	8274
R _{int}	0.0535
R _{sigma}	0.0576
Parameter	519
Beschränkungen	168
GooF	1.020
R ₁	0.0639
R ₁ (alle Daten)	0.1045
wR ₂	0.1517
wR ₂ (alle Daten)	0.1747
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.34/−0.61



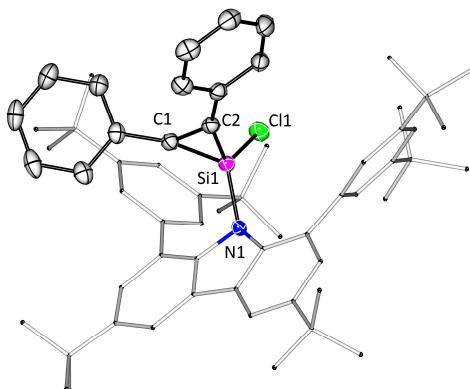
5.17^{dtbp}Cbz(Br)Si(C₂H₄)₂Pt(PCy₃)₂ (17)

CDCC #	2223997
Summenformel	C ₉₅ H ₁₅₄ NSiP ₂ BrPt
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1675.21
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
a [Å]	15.2690(10)
b [Å]	15.7982(9)
c [Å]	22.2137(14)
α [°]	106.144(5)
β [°]	109.170(5)
γ [°]	90.351(5)
V [Å ³]	4833.6(5)
Z	2
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.151
μ [mm ⁻³]	1.950
F(000)	1776.0
Kristallgröße [mm ³]	0.180 × 0.080 × 0.060
2θ _{max} [°]	51
Gemessene Reflexe	53174
Unabhängige Reflexe	17578
R _{int}	0.0497
R _{sigma}	0.0510
Parameter	915
Beschränkungen	336
GooF	1.156
R ₁	0.0780
R ₁ (alle Daten)	0.0898
wR ₂	0.1925
wR ₂ (alle Daten)	0.1999
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	4.60/-2.05



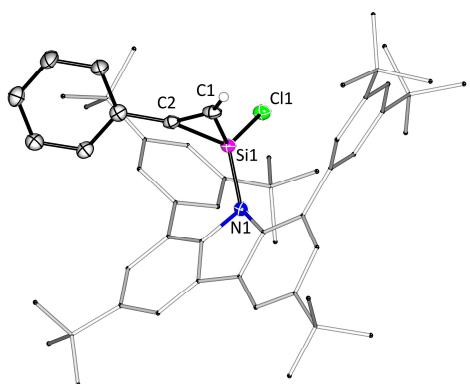
5.18^{dtbp}CbzSiC₂Ph₂Cl (22)

CDCC #	
Summenformel	C ₆₂ H ₇₄ NSiCl
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	896.76
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	110(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	13.6230(4)
b [Å]	33.5536(6)
c [Å]	11.8060(4)
α [°]	90
β [°]	95.315(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	5373.3(3)
Z	4
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.109
μ [mm ⁻³]	0.132
F(000)	1936.0
Kristallgröße [mm ³]	0.195 × 0.185 × 0.053
2θ _{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	30825
Unabhängige Reflexe	11838
R _{int}	0.0252
R _{sigma}	0.0363
Parameter	604
Beschränkungen	0
GooF	1.014
R ₁	0.0429
R ₁ (alle Daten)	0.0659
wR ₂	0.1025
wR ₂ (alle Daten)	0.1134
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.36/−0.34



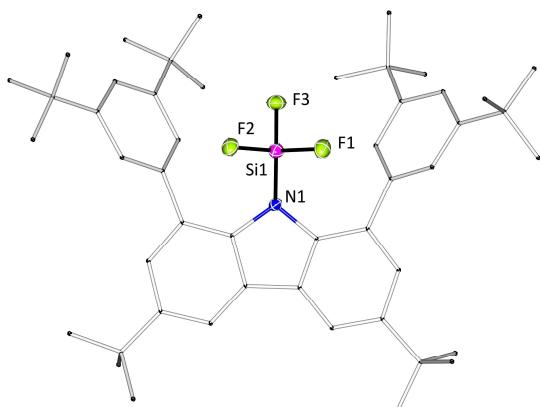
5.19^{dtbp}CbzSiC₂PhHCl (23)

CDCC #	
Summenformel	C ₅₆ H ₇₀ NSiCl
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	820.67
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	10.7655(6)
b [Å]	13.1209(8)
c [Å]	18.1521(11)
α [°]	96.628(5)
β [°]	100.615(5)
γ [°]	102.483(5)
V [Å ³]	2428.1(3)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.122
μ [mm ⁻³]	0.140
F(000)	888.0
Kristallgröße [mm ³]	0.366 \times 0.266 \times 0.184
2 θ_{max} [°]	51
Gemessene Reflexe	21945
Unabhängige Reflexe	9015
R _{int}	0.0560
R _{sigma}	0.0701
Parameter	618
Beschränkungen	282
GooF	1.022
R ₁	0.0680
R ₁ (alle Daten)	0.1028
wR ₂	0.1659
wR ₂ (alle Daten)	0.1903
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.76/-0.70



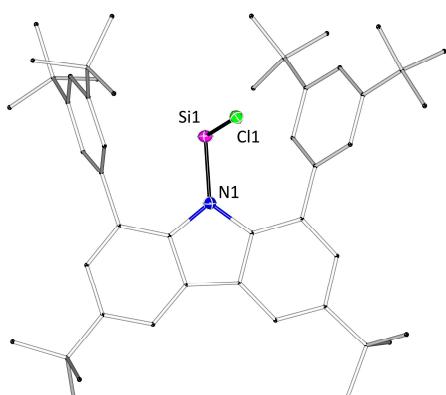
5.20^{dtbp}CbzSiF₃ (24)

CDCC #	
Summenformel	C ₄₈ H ₆₄ F ₃ NSi
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	740.09
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	110(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/n
a [Å]	12.5121(18)
b [Å]	18.3775(19)
c [Å]	38.065(5)
α [°]	90
β [°]	95.040(11)
γ [°]	90
V [Å ³]	8719(2)
Z	8
ρ _{calc} [g·cm ⁻³]	1.128
μ [mm ⁻³]	0.099
F(000)	3200.0
Kristallgröße [mm ³]	0.116 × 0.092 × 0.058
2θ _{max} [°]	51
Gemessene Reflexe	46855
Unabhängige Reflexe	46855
R _{int}	—
R _{sigma}	0.0857
Parameter	1085
Beschränkungen	450
GooF	1.072
R ₁	0.0768
R ₁ (alle Daten)	0.1311
wR ₂	0.2031
wR ₂ (alle Daten)	0.2224
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.41/–0.42



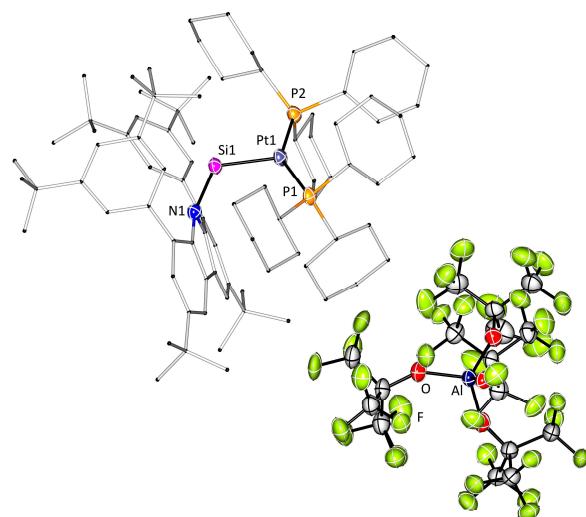
5.21^{dtbp}CbzSiCl (25)

CDCC #	
Summenformel	C ₄₈ H ₆₄ NSiCl
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	718.54
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	110(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	12.1821(7)
b [Å]	12.5484(7)
c [Å]	15.3002(9)
α [°]	90.830(4)
β [°]	105.668(4)
γ [°]	98.420(4)
V [Å ³]	2224.1(2)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.073
μ [mm ⁻³]	0.144
F(000)	780.0
Kristallgröße [mm ³]	0.438 \times 0.407 \times 0.345
2 θ_{max} [°]	52
Gemessene Reflexe	24162
Unabhängige Reflexe	8734
R _{int}	0.0293
R _{sigma}	0.0369
Parameter	512
Beschränkungen	144
GooF	1.014
R ₁	0.0474
R ₁ (alle Daten)	0.0657
wR ₂	0.1166
wR ₂ (alle Daten)	0.1263
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.52/-0.49



5.22 $^{dtbp}\text{CbzSiPt}(\text{PCy}_3)_2\text{[Al(OC}_4\text{F}_9)_4]$ (26)

CDCC #	
Summenformel	$\text{C}_{106}\text{H}_{144}\text{NO}_4\text{F}_{36}\text{SiP}_2\text{AlPt}$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2492.31
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	110(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	12.6049(4)
b [Å]	20.1593(6)
c [Å]	23.1890(8)
α [°]	93.560(3)
β [°]	98.508(3)
γ [°]	93.889(2)
V [Å ³]	5798.6(3)
Z	2
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	1.427
μ [mm ⁻³]	1.361
F(000)	2556.0
Kristallgröße [mm ³]	0.380 \times 0.299 \times 0.141
2 θ_{max} [°]	55
Gemessene Reflexe	70176
Unabhängige Reflexe	26612
R _{int}	0.0509
R _{Sigma}	0.0575
Parameter	1697
Beschränkungen	2036
GooF	1.065
R ₁	0.0589
R ₁ (alle Daten)	0.0775
wR ₂	0.1436
wR ₂ (alle Daten)	0.1575
Restelektronendichte [e ⁻ ·Å ⁻³]	1.64/-2.49



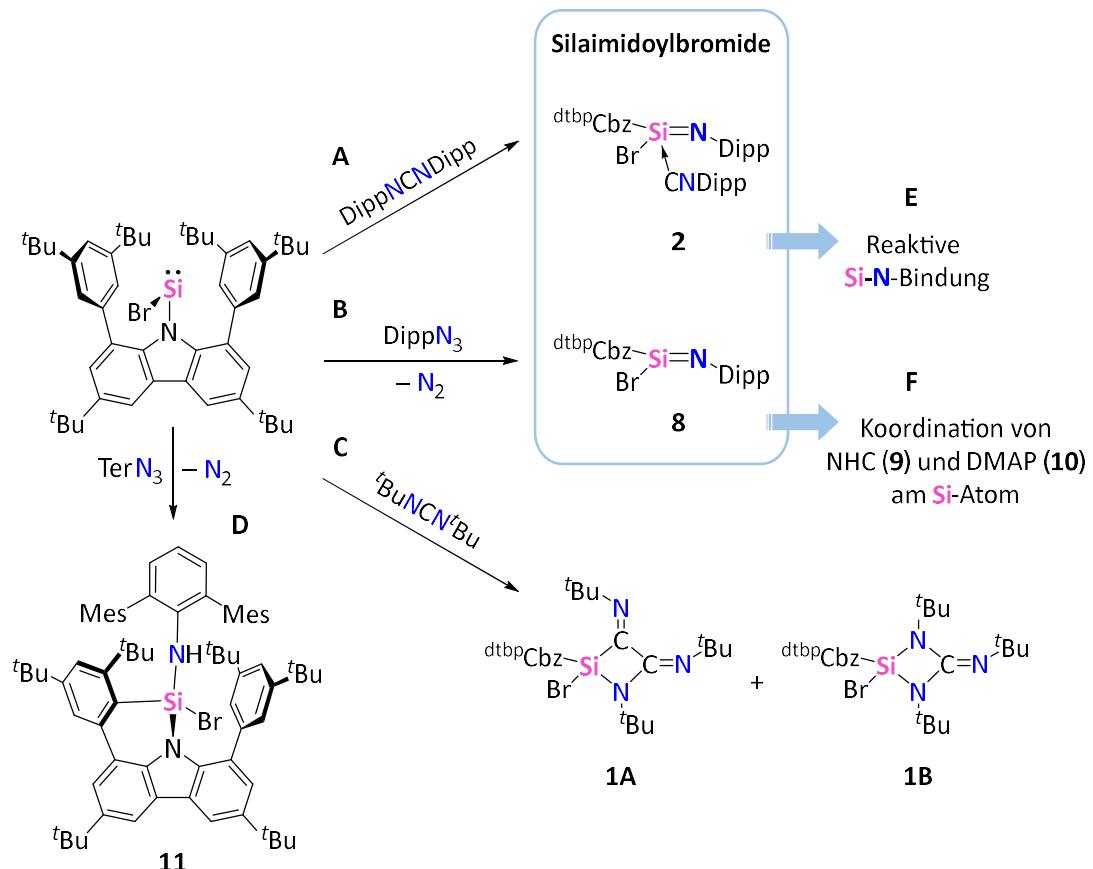
6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Reaktivität der zweiwertigen, donorfreien Siliziumspezies $^{dtb\beta}CbzSiBr$ (**I-13**) und $[^{dtb\beta}CbzSi]^{+}$ (**I-43**) im Hinblick auf die Darstellung neuer Verbindungen. Diesbezüglich standen Siliziummehrfachbindungssysteme sowie reaktive, zwei- und vierwertige Siliziumverbindungen im Fokus. Diese Verbindungen wurden durch das sterisch anspruchsvolle $^{dtb\beta}Cbz$ -Ligandensystem ($^{dtb\beta}Cbz = 1,8\text{-Bis}(3,5\text{-ditertbutylphenyl})\text{-}3,6\text{-ditertbutylcarbazol}$) stabilisiert.

Das Eingangskapitel thematisiert die Synthese und Reaktivität basenstabilisierter und basenfreier Silaimidoylbromide. Die Silaimidoylbromide $^{dtb\beta}Cbz(Br)Si(CNDipp)NDipp$ (**2**) und $^{dtb\beta}Cbz(Br)SiNDipp$ (**8**) sind jeweils durch Umsetzung des Silylens $^{dtb\beta}CbzSiBr$ mit Diisopropylphenylcarbodiimid und Diisopropylphenylazid synthetisch zugänglich (Schema 6.1, **A** und **B**). Durch Variation der Substituenten an den organischen Substraten ließ sich feststellen, dass der sterische Anspruch der Substrate die Produktbildung in der Reaktion mit $^{dtb\beta}CbzSiBr$ beeinflusst. So reagiert das Bromosilylen mit dem kleineren Ditertbutylcarbodiimid zu einer Mischung aus den zwei Verbindungen **1A** und **1B**, die jeweils eine cyclische $SiNC_2$ - beziehungsweise $SiCN_2$ -Einheit aufweisen (Schema 6.1, **C**). Die Bildung der beiden Produkte wurde mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen detaillierter betrachtet. Mit Terphenylazid kann das Bromosilylen aufgrund des hohen sterischen Drucks keine stabile Verbindung mit Silizium-Stickstoff-Doppelbindung bilden, wie mittels Tieftemperatur-NMR-Experimenten bestätigt wurde. Stattdessen findet eine C–H-Aktivierung statt, die das Aminobromosilan **11** liefert (Schema 6.1, **D**). Die polaren Silizium-Stickstoff-Doppelbindungen der Silaimidoylbromide **2** und **8** zeigen Reaktivität gegenüber THF, ungesättigten Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen und Trimethylsilylazid (Schema 6.1, **E**). Das basenfreie Derivat **8** weist in Lösung Zersetzung auf, kann jedoch durch Koordination der Donormoleküle $^{i}Pr_2Me_2Im$ und DMAP geringfügig stabilisiert werden (Schema 6.1, **F**). Für die basenstabilisierten Verbindungen **2**, $^{dtb\beta}Cbz(Br)Si(^{i}Pr_2Me_2Im)NDipp$ (**9**) und $^{dtb\beta}Cbz(Br)Si(DMAP)NDipp$ (**10**) wurde hinsichtlich ihrer ^{29}Si -NMR-Verschiebungen ein Trend der Donorstärke der jeweiligen Lewis-Basen formuliert. Diese nimmt von DippNC über das NHC $^{i}Pr_2Me_2Im$ zu DMAP ab. Außerdem korreliert die Donorstärke der Lewis-Basen mit der Zersetzungsgeschwindigkeit der Verbindungen **2**, **9** und **10**. Anhand der durchgeführten

Zusammenfassung

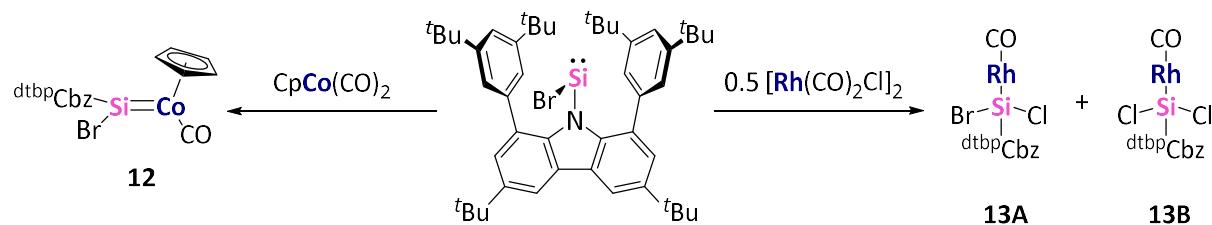
Experimente zeigte sich, dass die Stabilisierung von Silizium-Stickstoff-Doppelbindungen durch die Kombination des ^{dtb₂}Cbz-Liganden und des Dipp-Rests möglich ist. Allerdings weisen die Silaimidoylbromide geringe Stabilitäten auf, was mitunter dem Einfluss des elektronegativen Bromidsubstituenten zugeschrieben werden kann.



Schema 6.1: Verschiedenartige Reaktivität des Carbazolylbromosilylens ^{dtb₂}CbzSiBr gegenüber Carbodiimiden und organischen Aziden. Dipp = Diisopropylphenyl, Ter = 2,6-Dimesitylphenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, NHC = ⁱPr₂Me₂Im.

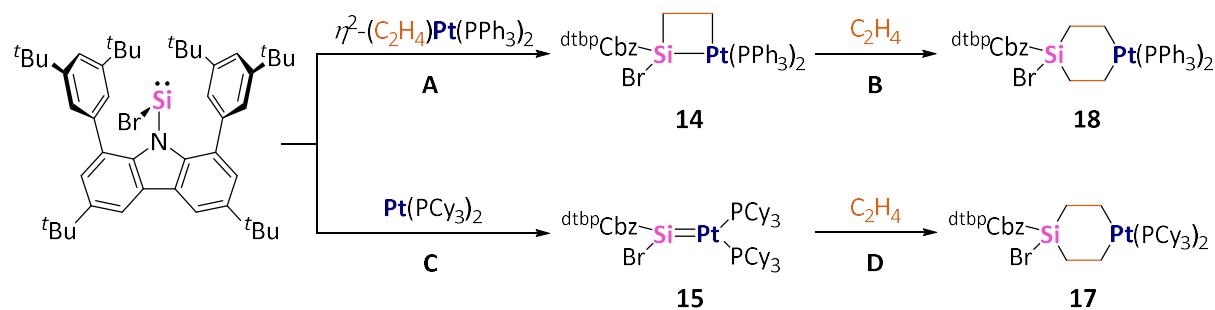
Das zweite Kapitel beschreibt das Koordinationsverhalten des Carbazolylbromosilylens ^{dtb₂}CbzSiBr gegenüber verschiedenen Metallvorstufen im Hinblick auf die Bildung von Silylen-Übergangsmetallkomplexen. Dabei stellte sich heraus, dass mit der Cobaltcarbonylverbindung CpCo(CO)₂ der angestrebte Silylen-Komplex ^{dtb₂}Cbz(Br)SiCo(CO)Cp (**12**) entsteht, bei dem die Silizium-Cobalt-Bindung Doppelbindungscharakter aufweist (Schema 6.2, A). Verbindung **12** bildet den ersten Cobalt-Komplex eines donorfreien Silylens, dessen Folgechemie weitergehende Untersuchungen Wert ist. Mit dem Rhodium-Dimer [Rh(CO)₂Cl]₂ reagiert ^{dtb₂}CbzSiBr in einer 2:1 Stöchiometrie zu den oxidierten Halosilanen **13A** und **13B** (Schema 6.2, B). Dies lässt schließen, dass chlor-beziehungsweise halogenhaltige

Übergangsmetallvorstufen keine geeigneten Ausgangsverbindungen zur Synthese von Silizium-Metall-Doppelbindungen darstellen.



Schema 6.2: Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{dtbpcbz}CbzSiBr$ gegenüber Gruppe 9 Metallvorstufen. Cp = Cyclopentadienyl.

Anschließend wurde die Reaktivität des Silylens $^{dtbpcbz}CbzSiBr$ gegenüber zwei verschiedenen Platin(0)-Verbindungen thematisiert. Das Ethen-koordinierte $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ reagiert zu einem viergliedrigen Platinasilacyclus (14), wobei vermutlich ein intermediär gebildeter Platin-Silylenkomplex involviert ist (Schema 6.3, A). Durch Insertion eines zweiten Äquivalents Ethen in die Si–Pt-Bindung kann der viergliedrige Ring zu einer sechsgliedrigen Struktur (18) erweitert werden (Schema 6.3, B). Die Reaktion zwischen $^{dtbpcbz}CbzSiBr$ und $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ liefert den Platin-Silylenkomplex 15, welcher für Übergangsmetall-Silylenkomplexe charakteristische strukturelle sowie NMR-spektroskopische Parameter aufweist (Schema 6.3, C). Die Cycloaddition von Ethen an die Platin-Silizium-Doppelbindung der Verbindung 15 ergibt das sechsgliedrige Platinasilacyclohexanprodukt 17 (Schema 6.3, D). Mit der letztgenannten Reaktion wurde erstmals eine Cycloaddition einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung an einen isolierten Platin-Silylen-Komplex der Form $\text{R}_2\text{Si}=\text{PtL}_2$ demonstriert. Somit konnten neue Einblicke in das Reaktionsverhalten von Bromosilylen-Platinkomplexen erhalten werden.



Schema 6.3: Reaktivität des Carbazolylbromosilylens $^{dtbpcbz}CbzSiBr$ gegenüber verschiedenen Platinvorstufen. Cy = Cyclohexyl.

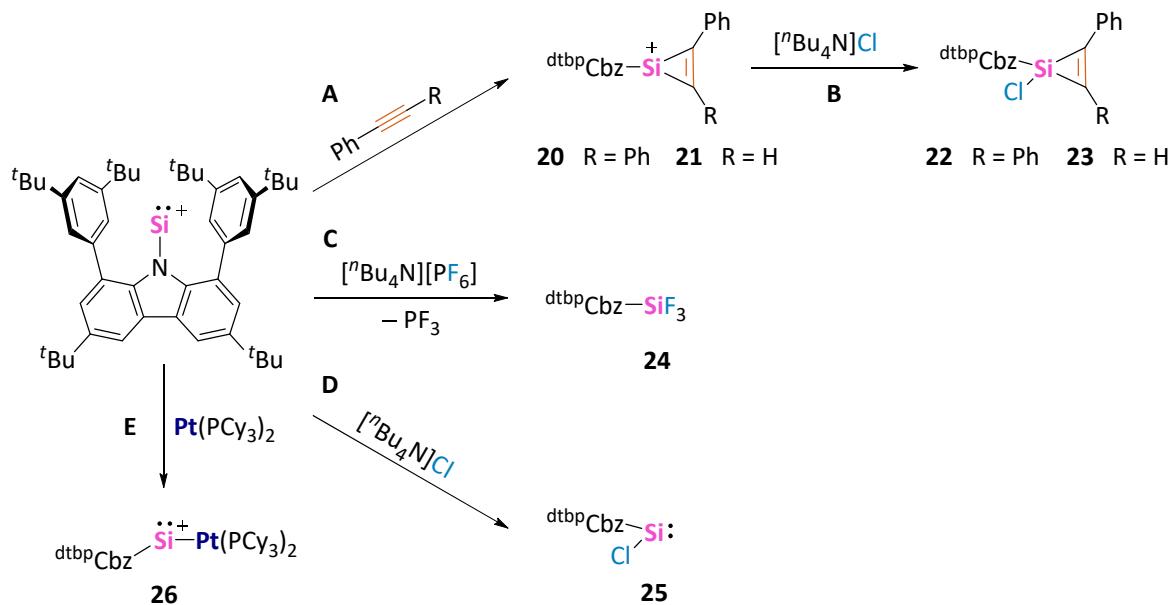
Zusammenfassung

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit dem synthetischen Potential des Carbazolylsilyliumylidenkations $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{Si}]^+$ zur Darstellung neuer, reaktiver Siliziumverbindungen. Zunächst wurde die Synthese der cyclischen Siliziumionen **20** und **21** beschrieben, welche durch die Cycloaddition von Diphenyl- beziehungsweise Phenylacetylen an das Kation $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{Si}]^+$ erhalten werden können (Schema 6.4, **A**). Die Charakterisierung der beiden Siliziumspezies erfolgte zunächst anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Zur weitergehenden Evaluierung der Oxidationsstufe in den ionischen Siliziumspezies wurden berechnete Molekülorbitale zurate gezogen. Die Auswertung der Grenzorbitale zeigt, dass kein freies Elektronenpaar am Silizium verbleibt und legt damit die Präsenz von Silizium(IV)-Spezies nahe. Die Reaktion der Silyliumionen **20** und **21** mit Tetrabutylammoniumchlorid liefert die Chlorosilane **22** und **23** (Schema 6.4, **B**). Dies untermauert zusätzlich die Annahme, dass die Verbindungen **20** und **21** ein vierwertiges Siliziumzentrum enthalten.

Weitergehend wurden Versuche beschrieben in denen das Carbazolylsilyliumylidenkation $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{Si}]^+$ mit verschiedenen Halogenidquellen umgesetzt wird, um synthetischen Zugang zu den Halosilylenen $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) zu erlangen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine geeignete Fluoridquelle zur Darstellung eines Fluorosilylens gefunden werden. Allerdings reagiert das Silyliumylidenkation mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat unter Oxidation des Siliziumzentrums zu Trifluorsilan $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiF}_3$ (**24**) und Trifluorophosphan (Schema 6.4, **C**). Das Chlorosilylen $^{\text{dtbp}}\text{CbzSiCl}$ (**25**) kann durch Umsetzen von $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{Si}]^+$ mit Tetrabutylammoniumchlorid erhalten werden (Schema 6.4, **D**). Mit Verbindung **25** gelang somit die Darstellung des ersten donorfreien Chlorosilylens. Der Vergleich von UV-Vis-Daten von **25** mit den bereits bekannten Halosilylenen zeigt, dass die HOMO-LUMO-Abstände mit steigender Elektronegativität der Halogenide zunehmend größer werden, da elektronegative Substituenten die Energie des HOMOs in Singulett-Silylenen absenken.

Zuletzt wurde das Koordinationsverhalten des Silyliumylidens $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{Si}]^+$ gegenüber der Platin(0)-Verbindung $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ untersucht (Schema 6.4, **E**). Diese Reaktion liefert das kationische Produkt $[\text{dtbp}^{\text{Cbz}}\text{SiPt}(\text{PCy}_3)_2]^+$ (**26**), das anhand seiner strukturellen und spektroskopischen Parameter als Donor-Akzeptor-Komplex mit einer dativen Bindung vom Platin- zum Siliziumatom beschrieben werden kann. Verbindung **26** ist das erste strukturell

charakterisierte Beispiel eines Platinasilylens, dessen synthetisches Potential weitere Untersuchungen Wert ist.



Schema 6.4: Reaktivität des Silyliumylidenkations $[\text{dtbpcbzSi}]^+$ gegenüber diversen Substraten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] F. S. Kipping, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1937**, *159*, 139–148.
- [2] N. Wiberg, in *Silicon Chemistry* (Hrsg.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, **2003**, S. 85–99.
- [3] S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, De Gruyter, Berlin, **1986**.
- [4] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2022**.
- [5] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2019**.
- [6] J. J. Chruciśiel, *Silicon-Based Polymers and Materials*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2022**.
- [7] M. Rahm, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14625–14632.
- [8] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *20*, 167–170.
- [9] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **2014**.
- [10] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, *119*, 647–653.
- [11] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, *119*, 830–847.
- [12] A. H. Cowley, *Polyhedron* **1984**, *3*, 389–432.
- [13] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [14] L. E. Gusel'Nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 529–577.
- [15] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191–192.
- [16] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [17] R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *26*, 1201–1211.
- [18] D. Wendel, D. Reiter, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17193–17198.
- [19] R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9425–9428.
- [20] P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9020–9022.
- [21] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714–12719.
- [22] M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2333–2342.

- [23] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [24] P. N. Ruth, J. Sarcevic, R. Herbst-Irmer, C. P. Sindlinger, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301609.
- [25] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250–3256.
- [26] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962–4963.
- [27] P. V. Bharatam, R. Moudgil, D. Kaur, *Organometallics* **2002**, *21*, 3683–3690.
- [28] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [29] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, F. Lips, H. M. Tuononen, R. H. Herber, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10134–10148.
- [30] M. L. McCrea-Hendrick, M. Bursch, K. L. Gullett, L. R. Maurer, J. C. Fettinger, S. Grimme, P. P. Power, *Organometallics* **2018**, *37*, 2075–2085.
- [31] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [32] M. Denk, R. Lennon, R. K. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [33] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788.
- [34] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405–2410.
- [35] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics* **2009**, *28*, 378–381.
- [36] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [37] C. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950.
- [38] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [39] B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134–148.
- [40] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.
- [41] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [42] H. Schäfer, H. Bruderreck, B. Morcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 122–137.
- [43] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.

- [44] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690.
- [45] H. Cui, C. Cui, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11937–11940.
- [46] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503.
- [47] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [48] B. D. Rekken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6504–6507.
- [49] A. Hinz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19065–19069.
- [50] R. Guthardt, C. Jones, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 1583–1586.
- [51] L. Wang, Y. Li, Z. Li, M. Kira, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *457*, 214413.
- [52] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767.
- [53] T. Chu, G. I. Nikonorov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608–3680.
- [54] X. Guo, Z. Lin, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8998–9007.
- [55] S. Yao, C. Van Wüllen, X. Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250–3253.
- [56] A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10164–10170.
- [57] D. F. Moser, T. Bosse, J. Olson, J. L. Moser, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4186–4187.
- [58] D. F. Moser, A. Naka, I. A. Guzei, T. Müller, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14730–14738.
- [59] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 1927–1933.
- [60] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727.
- [61] Z. Xu, J. Jin, H. Zhang, Z. Li, J. Jiang, G. Lai, M. Kira, *Organometallics* **2011**, *30*, 3311–3317.
- [62] A. V. Protchenko, P. Vasko, D. C. H. Do, J. Hicks, M. Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1808–1812.
- [63] M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C3–C6.
- [64] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10813–10814.
- [65] N. J. Hill, D. F. Moser, I. A. Guzei, R. West, *Organometallics* **2005**, *24*, 3346–3349.
- [66] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, C. Schulzke, M. Granitzka, *Organometallics* **2010**, *29*, 6329–6333.

- [67] P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054.
- [68] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10018–10020.
- [69] M. D. Curtis, P. S. Epstein, in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: F.G.A. Stone, R. West), **1981**, S. 213–255.
- [70] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351–1374.
- [71] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [72] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719.
- [73] H. Ogino, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 291–306.
- [74] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17–25.
- [75] D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872–5873.
- [76] C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669–670.
- [77] D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7802–7803.
- [78] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358.
- [79] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, K. Pröpper, J. J. Holstein, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8502–8508.
- [80] W. Yang, Y. Dong, H. Sun, X. Li, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6766–6772.
- [81] T. Iwamoto, S. Ishida, in *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)* (Hrsg.: V.Y. Lee), Elsevier Inc., Amsterdam, **2017**, S. 361–532.
- [82] T. J. Hadlington, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7470–7474.
- [83] J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J.-O. Nolte, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11184–11185.
- [84] T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2012**, *31*, 1150–1154.
- [85] R. J. Somerville, J. Campos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 3488–3498.
- [86] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [87] Y. Zhou, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3715–3728.
- [88] T. J. Hadlington, A. Kostenko, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1958–1962.
- [89] S. L. Powley, S. Inoue, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 2179–2188.

- [90] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [91] V. Y. Lee, *Russ. Chem. Rev.* **2019**, *88*, 351–369.
- [92] K. C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. S. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [93] M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 1822–1840.
- [94] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [95] P. Jutzi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9192–9207.
- [96] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733.
- [97] Y. Li, Y. Chan, B. Leong, Y. Li, E. Richards, I. Purushothaman, S. De, P. Parameswaran, C. So, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7573–7578.
- [98] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [99] P. J. Malinowski, T. Jaroń, M. Domańska, J. M. Slattery, M. Schmitt, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7766–7773.
- [100] S. Takahashi, M. Frutos, A. Baceiredo, D. Madec, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208202.
- [101] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 565–570.
- [102] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147–7150.
- [103] B. X. Leong, J. Lee, Y. Li, M. C. Yang, C. K. Siu, M. Der Su, C. So, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17629–17636.
- [104] B. X. Leong, Y. C. Teo, C. Condamines, M. C. Yang, M. Der Su, C. So, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14824–14833.
- [105] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482–3507.
- [106] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3904–3919.
- [107] E. W. Y. Wong, D. Dange, L. Fohlmeister, T. J. Hadlington, C. Jones, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1144–1154.
- [108] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028–3031.
- [109] Y. He, C. Dai, D. Wang, J. Zhu, G. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5126–5135.

- [110] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302071.
- [111] Y. Pang, N. Nöthling, M. Leutzsch, L. Kang, E. Bill, M. van Gastel, E. Reijerse, R. Goddard, L. Wagner, D. SantaLucia, S. DeBeer, F. Neese, J. Cornella, *Science* **2023**, *380*, 1043–1048.
- [112] D. L. Kays, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1004–1018.
- [113] N. D. Coombs, A. Stasch, A. Cowley, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2008**, 332–337.
- [114] K. Karon, M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601–2610.
- [115] S. K. Spitzmesser, V. C. Gibson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673*, 95–101.
- [116] F. Ortú, G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6949–6956.
- [117] A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3267–3271.
- [118] C. Hervé, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [119] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- [120] M. Kaiser, J. Göttlicher, T. Vitova, A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7998–8002.
- [121] C. Li, A. Hinz, *Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202300698.
- [122] X. Sun, A. Hinz, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10249–10255.
- [123] A. L. Allred, A. L. Hensley Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 43–54.
- [124] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1053–1054.
- [125] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591–592.
- [126] M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 649–650.
- [127] S. Walter, U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 481–508.
- [128] S. Khan, S. S. Sen, D. Kratzert, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4283–4290.
- [129] M. Nazish, C. M. Legendre, N. Graw, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, S. Sankar Dutta, U. Lourderaj, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203528.
- [130] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [131] Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591–1594.
- [132] M. P. Müller, A. Hinz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302311.

- [133] L. Zhu, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 5563.
- [134] H. Cui, C. Cui, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20326–20329.
- [135] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [136] S. Vollbrecht, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1991**, *46*, 709–713.
- [137] J. Niesmann, U. Klingebiel, S. Rudolph, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 43–49.
- [138] M. J. Evans, F. M. Burke, P. M. Chapple, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8293–8303.
- [139] L. Wang, L. Hu, H. Zhang, H. Chen, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14196–14207.
- [140] M. I. Arz, D. Hoffmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, Z. Anorg. Allg. Chem. **2016**, *642*, 1287–1294.
- [141] T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1637–1645.
- [142] R. Holzner, D. Reiter, P. Frisch, S. Inoue, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 3402–3406.
- [143] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947–953.
- [144] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [145] R. H. Grubbs, T. M. Trnka, M. S. Sanford, in *Current Methods in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: H. Kurosawa, A. Yamamoto), Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2003**, S. 187–231.
- [146] A. Nafady, P. J. Costa, M. J. Calhorda, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16587–16599.
- [147] M. J. Krahfuss, U. Radius, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10976–10985.
- [148] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [149] R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 275–283.
- [150] M. Aizenberg, J. Ott, C. J. Elsevier, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 81–92.
- [151] A. R. O'Connor, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 2105–2116.
- [152] X. Qi, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2581–2588.
- [153] Z. Mo, A. Kostenko, Y. Zhou, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14608–14612.
- [154] M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom, M. Driess, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1163–1170.

- [155] T. D. Tilley, *Comments Inorganic Chem.* **1990**, *10*, 37–51.
- [156] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, C37–C38.
- [157] K. Osakada, M. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1887–1898.
- [158] V. Y. Lee, S. Aoki, T. Yokoyama, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, H. Gornitzka, J. D. Guo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2987–2990.
- [159] V. Y. Lee, O. A. Gapurenko, V. I. Minkin, S. Horiguchi, A. Sekiguchi, *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 1139–1141.
- [160] V. Y. Lee, S. Horiguchi, O. A. Gapurenko, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, H. Gornitzka, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4224–4227.
- [161] G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11236–11243.
- [162] M. Tanabe, H. Yamazawa, K. Osakada, *Organometallics* **2001**, *22*, 4451–4453.
- [163] M. Tanabe, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4550–4551.
- [164] M. Tanabe, K. Osakada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 416–424.
- [165] P.-T. Cheng, S. C. Nyburg, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 912.
- [166] M. Tanabe, J. Jiang, H. Yamazawa, K. Osakada, T. Ohmura, M. Suginome, *Organometallics* **2011**, *30*, 3981–3991.
- [167] K. Tanaka, M. Kamono, M. Tanabe, K. Osakada, *Organometallics* **2015**, *34*, 2985–2990.
- [168] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, *11*, 3227–3232.
- [169] S. Stigler, S. Fujimori, A. Kostenko, S. Inoue, *Chem. Sci.* **2024**, DOI 10.1039/D3SC06452B.
- [170] P. P. Gaspar, X. Liu, D. Ivanova, D. Read, J. S. Prell, M. L. Gross, in *ACS Symposium Series - Modern Aspects of Main Group Chemistry* (Hrsg.: M. Lattman, R.A. Kemp), American Chemical Society, Washington, DC, **2005**, S. 52–65.
- [171] R. Nougué, S. Takahashi, A. Dajnak, E. Maerten, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e2022020.
- [172] I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500–512.
- [173] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041–5051.
- [174] Y. Shenglai, X. Yun, C. Van Wiillen, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 1610–1612.
- [175] S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5046–5056.
- [176] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2423–2428.

- [177] S. Sinhababu, S. Kundu, A. N. Paesch, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, I. Fernández, G. Frenking, A. C. Stückl, B. Schwederski, W. Kaim, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1264–1268.
- [178] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724–2729.
- [179] P. Frisch, S. Inoue, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6176–6182.
- [180] H.-X. Yeong, Y. Li, C. So, *Organometallics* **2014**, *33*, 3646–3648.
- [181] N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17958–17968.
- [182] P. Jutzi, K. Leszczyńska, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, W. Schoeller, H. G. Stamm, *Organometallics* **2010**, *29*, 4759–4761.
- [183] S. Khoo, J. Cao, M.-C. Yang, Y.-L. Shan, M.-D. Su, C. So, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14329–14334.
- [184] S. Takahashi, E. Bellan, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, N. Nakata, D. Hashizume, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10310–10314.
- [185] J. Schoening, C. Wölper, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, e202200638.
- [186] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [187] M. J. Frisch, *Gaussian*, Gaussian Inc, Wallingford CT, **2016**.
- [188] G. K. Surya Prakash, M. A. Stephenson, J. G. Shih, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3215–3217.
- [189] K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1809–1811.
- [190] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [191] T. Kratz, N. Kuhn, *Synthesis* **1993**, *6*, 561–562.
- [192] Z. Alassad, A. Aboraed, M. S. Mizrachi, M. H. Pérez-Temprano, A. Milo, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 20672–20679.
- [193] J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836–12839.
- [194] J. Gavenonis, T. D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 5549–5563.
- [195] Y. Tatsuno, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 342–345.
- [196] M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 3893–3901.
- [197] M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2019**, *38*, 1445–1458.
- [198] G. M. Sheldrick, **1997**, SHELXS-97.

- [199] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [200] G. M. Sheldrick, **2018**, SHELXL-2018.
- [201] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

8 Anhang

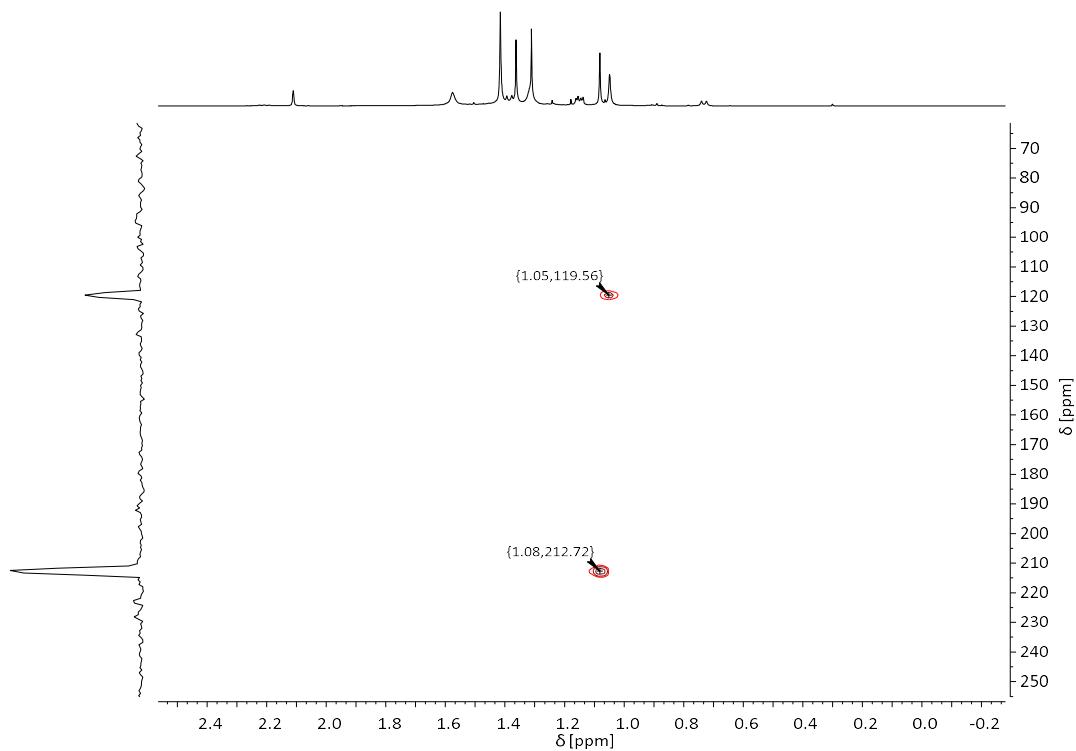


Abbildung 8.1: ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von $^{dtbpcbz(Br)Si(NtBu)2CNDipp}$ (4).

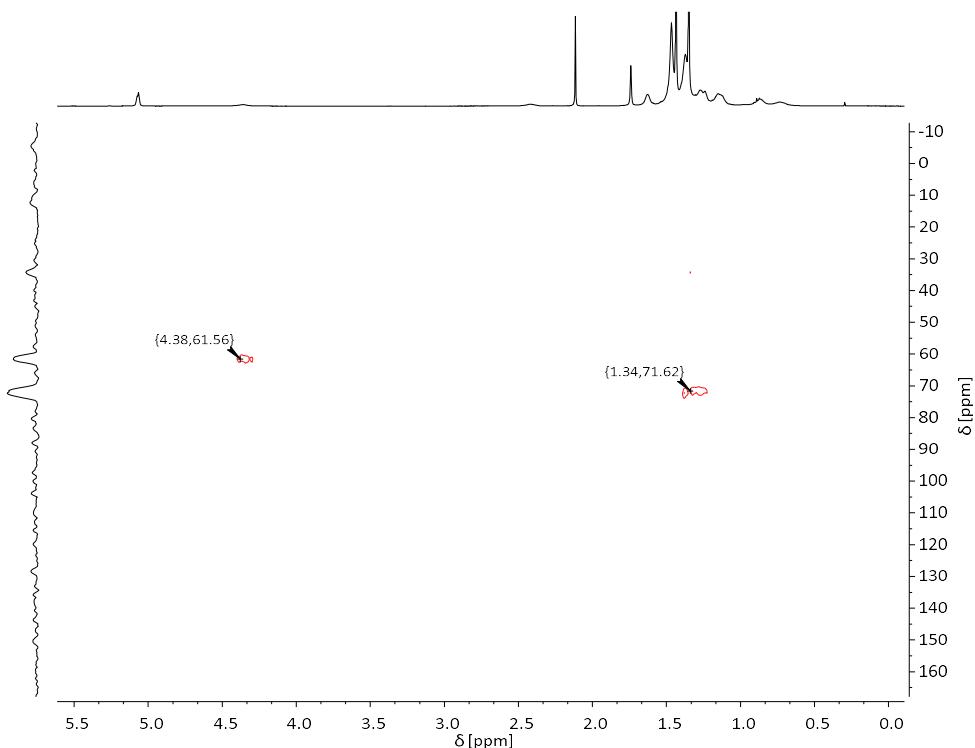


Abbildung 8.2: ^1H - ^{15}N -HSQC-NMR-Spektrum von $^{dtbpcbz(Br)SiNHAdNHDipp(-H)}$ (6).

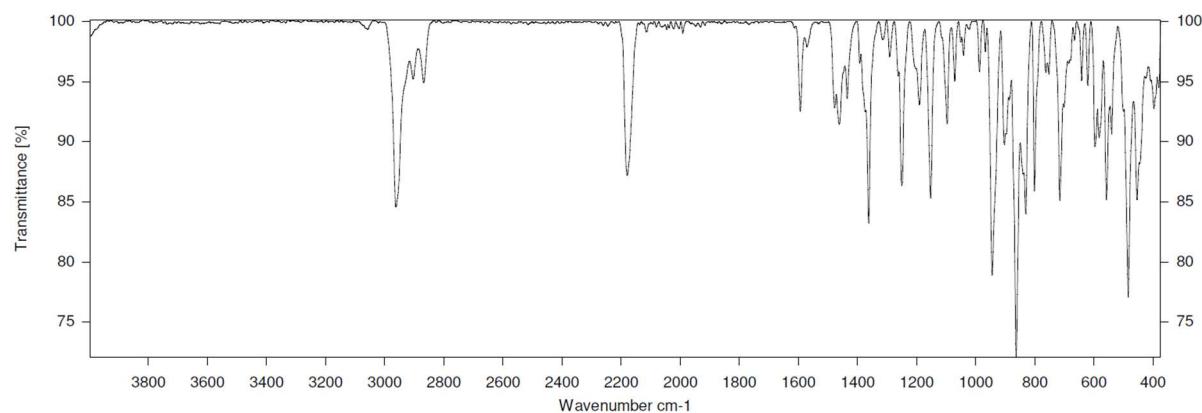


Abbildung 8.3: IR-Spektrum von ^{dtbpcbz(Br)(N3)SiNDipp(SiMe3)} (7).

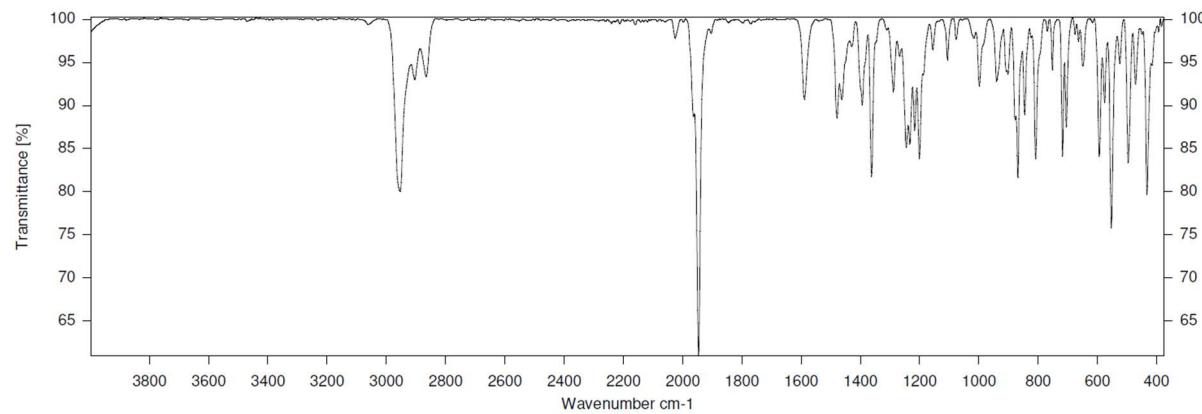


Abbildung 8.4: IR-Spektrum von ^{dtbpcbz(Br)SiCoCp(CO)} (12).

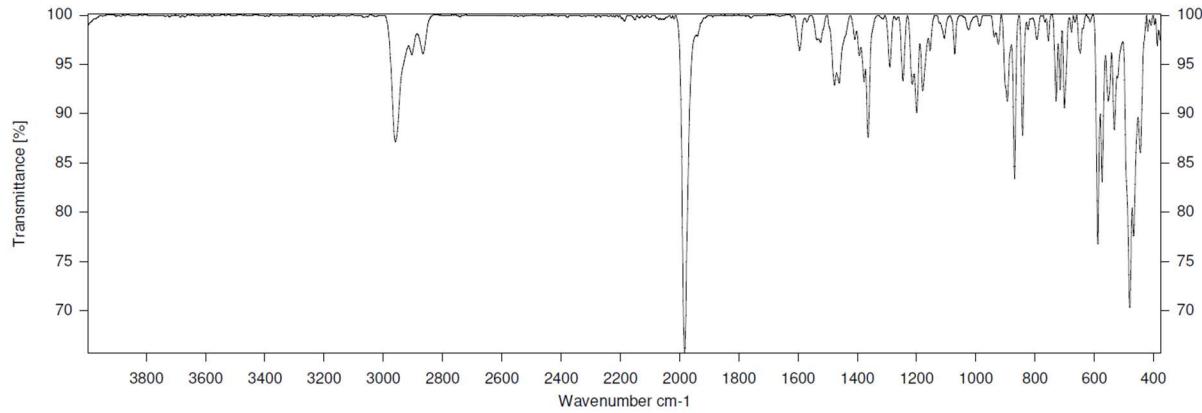


Abbildung 8.5: IR-Spektrum von ^{dtbpcbzSiCl2Rh(CO)} (13B).

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Abkürzungen

Ar ^F	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl
Ad	Adamantyl
Bbt	2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl
BDI	β -Diketiminat
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>Tert</i> butyl
CAAC	<i>cyclic alkyl amino carbene</i>
CAASi	<i>cyclic alkyl amino silylene</i>
^{dtpb} Cbz	1,8-Bis(3,5-ditertbutylphenyl)-3,6-ditertbutylcarbazolyl
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Decamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Bindungslänge
DFB	Difluorbenzol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	Diisopropylphenyl
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin
eq	Äquivalente
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
η	<i>hapto</i>
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid

HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSAB	<i>hard soft acid base</i>
I	Kernspin
<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i>
Im	Imidazolin-2-yliden
L	monodentater Ligand
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
L ^{TMS}	Diisopropyl(trimethylsilyl)amid
μ	<i>verbrückend</i>
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri <i>tert</i> butylphenyl
M ^s Fluind	3',3',5',5'-Tetramethyl-2',3',5',6'-tetrahydrodispiro(fluoren-9,1'- <i>s</i> -indacen-7',9''fluoren)-8'-yl
NHC	N-heterocylisches Carben
NHSi	N-heterocyclisches Silylen
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
PhF	Fluorbenzol
R	Rest
RT	Raumtemperatur
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid
TBAPF	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat

Ter	2,6-Dimesitylphenyl
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	Tri <i>is</i> opropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
UV	ultraviolettes Licht ($\lambda = 100\text{-}380\text{ nm}$)
V_{bur}	<i>buried volume</i>
Vis	sichtbares Licht ($\lambda = 380\text{-}790\text{ nm}$)
wca	<i>weakly coordinating anion</i>

Physikalische Größen und Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Ångström (10^{-10} m)
a.u. (UV-Vis)	<i>arbitrary units</i>
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
a.u. (DFT)	<i>atomic units</i>
d	Tage
g	Gramm
h	Stunden
eV	Elektronenvolt
Hz	Hertz
K	Kelvin
λ	Wellenlänge

Abkürzungsverzeichnis

mbar	Millibar
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
mol	Mol
nm	Nanometer

NMR-Spektroskopie

br	verbreitert
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplet

IR-Spektroskopie

ATR	<i>attenuated total reflexion</i>
IR	Infrarot
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Sonstige Abkürzungen

<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und Mitarbeiter)
max (UV-Vis)	maximal

Persönliche Angaben

Persönliche Daten

Pauline Hädinger

geboren am 23.07.1996

in Neuenbürg

Bildungsweg

Seit 06/2021	Promotion am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) bei Dr. Alexander Hinz
04/2019 – 04/2021	Masterstudium Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Titel der Masterarbeit: „ <i>Darstellung funktionalisierter Silyliumionen</i> “
02/2020 – 03/2020	Forschungspraktikum am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf im Arbeitskreis von PD Dr. habil. Moritz Schmidt
10/2015 – 04/2019	Bachelorstudium Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Titel der Bachelorarbeit: „ <i>Sustainable and Efficient Transesterification of Cellulose with Fatty Acid Methyl Esters in a CO₂ Switchable Solvent System</i> “
09/2006 – 05/2014	Allgemeine Hochschulreife am Eichendorff-Gymnasium in Ettlingen

Praktische Erfahrungen und Lehrtätigkeiten

09/2023 – 11/2023	Betreuung der Vertieferarbeit von Pascal Weisenburger
10/2021 – 07/2022	Betreuung des „Anorganisch chemischen Fortgeschrittenen-praktikums (ACF)“

Persönliche Angaben

- 11/2019 – 12/2019 Studentische Hilfskraft für Labortätigkeiten im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Meier am Institut für Organische Chemie (KIT)
- 10/2018 – 03/2019 Studentische Hilfskraft im Rahmen des Mentoring-Programms zur Betreuung von Erstsemesterstudenten an der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften (KIT)

Konferenzbesuche

25th European Conference on Organometallic Chemistry (EUCOMC), Alcalá de Henares, Spanien 2023.

Posterbeitrag: „*Diverse Reactivity of a Carbazolyl Bromosilylene towards Carbodiimides and Organic Azides and Addition Reactions of a Carbazolyl Silaimine*“

29th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), Prag, Tschechische Republik 2022.

Posterbeitrag: „*Diverse Reactivity of a Carbazolyl Bromosilylene towards Transition Metal Complexes*“

French-German Young Chemists Conference „Curiosity“, Mülhausen, Frankreich 2022.

Posterbeitrag: „*Diverse Reactivity of a Carbazolyl Bromosilylene towards Transition Metal Complexes*“

19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS), Onlinekonferenz 2021.

Online-Posterbeitrag: „*Towards Functionalized Silylum Ions*“

Publikationsliste

- 1 Eren Esen, Pauline Hädinger, Michael A. R. Meier, Sustainable Fatty Acid Modification of Cellulose in a CO₂-Based Switchable Solvent and Subsequent Thiol-Ene Modification, *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 586–593.
- 2 Luca Münzfeld, Adrian Hauser, Pauline Hädinger, Florian Weigend, Peter W. Roesky, The Archetypal Homoleptic Lanthanide Quadruple-Decker – Synthesis, Mechanistic Studies, and Quantum Chemical Investigations, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24493–24499.
- 3 Pauline Hädinger, Alexander Hinz, Functionalized Hydro- and Allyl-Silanes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202101112.
- 4 Pauline Hädinger, Alexander Hinz, Reactivity of Pt⁰ Bromosilylene Complexes towards Ethylene, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 2214–2218.
- 5 Luca Münzfeld, Sebastian Gillhuber, Adrian Hauser, Sergei Lebedkin, Pauline Hädinger, Nicolai D. Knöfel, Christina Zovko, Michael T. Gamer, Florian Weigend, Manfred Kappes, Peter W. Roesky, Synthesis and properties of cyclic sandwich compounds, *Nature* **2023**, *620*, 92–96.
- 6 Pauline Hädinger, Maximilian P. Müller, Alexander Hinz, Synthesis and Reactivity of Base-Stabilized and Base-Free Silaimidoyl Bromides, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 1997–2004.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich besonders bei *Dr. Alexander Hinz* für die Möglichkeit diese Arbeit unter seiner Anleitung anzufertigen. *Alex*, obwohl ich mich anfangs oft schwergetan habe deine norddeutsche Art zu interpretieren, hast du doch (für mich nicht immer nachvollziehbaren) Humor und ich habe die Promotionszeit in deiner Gruppe sehr genossen. Deine Begeisterung für die Chemie schwappt einfach über und hat mich immer wieder motiviert, auch noch einen Versuch zur Isolierung unglücklicher Siliziumverbindungen zu unternehmen. Durch dein Engagement bei der Betreuung und dein fachliches Wissen saß ich nie auf dem Trockenen was neue Ideen oder Synthesemöglichkeiten anbelangt. Danke auch für das Messen von (manchmal sehr fragwürdigen) Kristallen, das Lösen von Kristallstrukturen, die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen sowie für die Möglichkeit zahlreiche Konferenzen im Rahmen meiner Promotion besuchen zu dürfen. Zuletzt danke ich dir für die Wertschätzung, die du meiner Arbeit immer entgegengebracht hast. Ich wünsche dir für deine Zukunft alles Gute und eine erfolgreiche Karriere!

Besonders möchte ich mich zudem bei *Thorsten Stumpf* bedanken. Zunächst freue ich mich, dass du das Korreferat meiner Doktorarbeit übernommen hast. Weiterhin danke ich dir für die Möglichkeit das HZDR kennenzulernen und Einblicke in die Chemie der Actinoide zu bekommen. Obwohl der Aufenthalt leider vorzeitig beendet werden musste, hatte ich eine sehr schöne Zeit in Dresden. Außerdem danke ich dir und *Silvia* dafür, dass ihr mich während der Zeit am HZDR bei euch aufgenommen habt und nicht zuletzt für eure Motivation das Chemiestudium sowie die Promotion zu absolvieren.

Prof. Dr. Frank Breher gilt Dank für die unterstützende Bereitstellung von Arbeitsplatz und Materialien. Weitergehend danke ich *Prof. Dr. Peter Roesky* für die Möglichkeit sämtliche technische Geräte seines Arbeitskreises nutzen zu dürfen.

Danksagung

Zudem bedanke ich mich herzlich bei den Sekretärinnen des Instituts *Frau Kayas, Frau Baust* und *Angie Pendl* für ihr organisatorisches Engagement und ihre Hilfe bei sämtlichen Anliegen.

Max, dir danke ich ganz besonders für die gemeinsame Zeit bei den Hinzions! Seit der Masterarbeit haben wir uns die helle Seite des Labors geteilt und ich habe es sehr geschätzen gelernt mit dir zu arbeiten. Auf dich ist stets Verlass und du hast mir immer sehr engagiert weitergeholfen, wenn ich Fragen zu einer Reaktion oder einer Apparatur hatte oder ich zum Tausendsten Mal eine Verunreinigung aus dem NMR-Spektrum heraus rechnen wollte. Auch wenn meine Motivation des Öfteren im Keller und meine Laune dementsprechend war, hast du mich durch deine ruhige und optimistische Art immer wieder bestärkt. Dafür bin ich dir sehr dankbar! Vor deiner Herangehensweise an teilweise knifflige Reaktionen hatte ich großen Respekt und deine Genauigkeit sowie dein Auge für Details haben schon einige meiner Ansätze gerettet. Außerdem danke ich dir für das finale Korrekturlesen der Doktorarbeit. Es ist schön dich kennen gelernt zu haben und ich wünsche dir für deine Karriere nur das Beste. Du wirst ein super Patentanwalt werden und ich freue mich schon dich in Berlin zu besuchen.

Bei der dunklen Seite des Hinzion-Labors, *Michelle, Lucas* und *Emma* bedanke ich mich für die schöne Zeit, die wir zusammen verbracht haben, den Spaß, den wir sowohl im als auch außerhalb des Labors hatten und die gute Zusammenarbeit im Laboralltag. Außerdem danke ich *Sophia* für die Unterstützung bei den Eduktsynthesen sowie für das Snack-Paket während meiner Schreibphase. *Pascal* danke ich für die engagierte Arbeit, die er im Rahmen seines HiWis und seiner Vertieferarbeit geleistet hat. Ich wünsche euch allen viel Erfolg für die verbleibende Zeit an der Uni sowie auch für eure Zukunft danach. *Chenxin*, thank you for the time we spent together, the nice food you always contributed to the gatherings and the many gifts you brought from your holidays. I wish you all the best for your future.

Dem gesamten *Arbeitskreis Breher* danke ich für die schöne Zeit von Beginn meiner Masterarbeit an. Nicht nur in der Corona-Zeit haben wir einige lange Abende mit dem ein oder anderen Tannenzäpfle verbracht, um nach den doch manchmal nervenaufreibenden Laboralltagen etwas Ablenkung zu bekommen. Beim Umzug in den Modulbau und dem Bewerkstelligen jeglicher Probleme dort haben wir immer gemeinsam angepackt. Weiterhin danke ich euch für die zahlreichen Leihgaben an Glasgeräten, Chemikalien und allem Drum und Dran. Die gemeinsamen Arbeitskreisausflüge und Weihnachtsfeiern waren immer unterhaltsame und lustige Tage. Besonders bedanke ich mich zudem bei *Jonas* und *Felix* für die sorgfältige Korrektur meiner Doktorarbeit und die vielen hilfreichen Anmerkungen!

Perrine,...Hey, Hello, Bonjour, Guten Tag! Obwohl du aus einem komischen Land kommst, bin ich ganz froh, dass du ans KIT gefunden hast. Ich schätze sehr, dass ich mit dir über alles quatschen kann, du immer für einen Spaß zu haben bist und es mit dir nie langweilig wird. Ich (andere vielleicht nicht so sehr) habe mich immer gefreut, wenn ich ins Labor kam und du auf meinem Stuhl saßt und Geschichten vom Wochenende erzählt hast. Wir haben in der Promotionszeit einiges zusammen erlebt und vor allem unsere Promotion geschafft. Das ist super toll! Du bist mir sehr ans Herz gewachsen und ich hoffe, dass unsere Freundschaft ganz lange bestehen bleibt und du mich irgendwann mit deinem Maserati abholst.

Dem *Arbeitskreis Hanf* danke ich zudem für das gute Teamwork im Modulbau, die Leihgaben an Lösungsmitteln und die netten Gespräche im Gang sowie im Gruppenraum.

An dieser Stelle danke ich auch meiner *Yoga-Gruppe*, durch die ich donnerstags immer noch ausgeglichener in den Tag gestartet bin als sonst.

Schirin, du bist eine echte Powerfrau und ich bewundere deine Energie und dein Durchhaltevermögen in allen Dingen, die du angehst. Du hast immer einen guten Rat bei sämtlichen Fragen, den ich sehr schätze. Ich bin froh dich und deine Familie kennengelernt zu haben und ich freue mich auch nach der Promotion weiterhin Zeit mit euch zu verbringen.

Danksagung

Beim *Arbeitskreis Roesky* bedanke ich mich für die Aufnahme als Adoptivkind, die Mittagspausen mit den ausgiebigen Kickerrunden und die vielen gemeinsamen Feiern und Abende. *Luca* gilt Dank für die lehrreiche Ausbildung in der Schutzgaschemie während meiner Vertieferarbeit. *Xiaofei* danke ich besonders für das Messen von Kristallen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die konstruktive Kritik. Auch bei *Sibylle Schneider* bedanke ich mich für die Hilfe bei XRD-Messungen.

Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie für die Unterstützung bei sämtlichen Anliegen. Bei *Nicole Klaassen* bedanke ich mich für das Vorbereiten und Messen der Elementaranalysen, bei *Helga Berberich* für die Hilfe mit komplizierteren NMR-Messungen. *Gabi Leiche* gilt Dank für die Versorgung mit Chemikalien und Lösungsmitteln sowie für die Hilfe mit den Gasbestellungen. *Herrn Munshi* danke ich für die Glasreparaturen und Sonderanfertigungen. Dem gesamten *Werkstattteam* und dem Elektriker *Thomas Schmitt* gilt Dank für sämtliche Reparaturarbeiten, Pumpenwartungen sowie Prüfungen der Elektrogeräte.

Abschließend möchte ich ganz besonders meiner Familie danken. Auch wenn ich manchmal (oder öfter) unerträgliche Launen an den Tag gelegt habe, wart und seid ihr immer für mich da. Ihr habt schon immer all meine Vorhaben unterstützt und mir das Chemiestudium ermöglicht.

Mama, du hast stets ein offenes Ohr für meine Probleme und immer einen guten Rat, egal in welcher Frage. Von dir habe ich Selbständigkeit und Durchhaltevermögen gelernt, die mir während der Promotionszeit oft zugutekamen.

Papa, mit deiner Begeisterung für die Naturwissenschaften hast du mich schon früh geprägt und vermutlich auch zu diesem Studium gebracht. Danke, dass du mich immer mit deinem Wissen unterstützt und mit unendlicher Geduld versucht hast mir Experimentalphysik beizubringen.

Jule, mit dir kann ich über alles reden und du lachst über die gleichen Sachen wie ich, obwohl du meine Witzigkeit manchmal unterschätzt. Ich bin sehr froh, dass ich dich habe und wir uns so gut verstehen!

Cedric, du bekommst wahrscheinlich am meisten meiner nervigen Launen und Wutanfälle ab. Trotzdem unterstützt du mich in stressigen Phasen, motivierst mich, lenkst mich ab, wenn ich mir Sorgen mache, hilfst mir in chemischen und auch allen anderen Fragen weiter, versorgst mich mit dem leckersten Essen und Süßis und bist einfach immer für mich da. Ich bin sehr dankbar dich zu haben!