

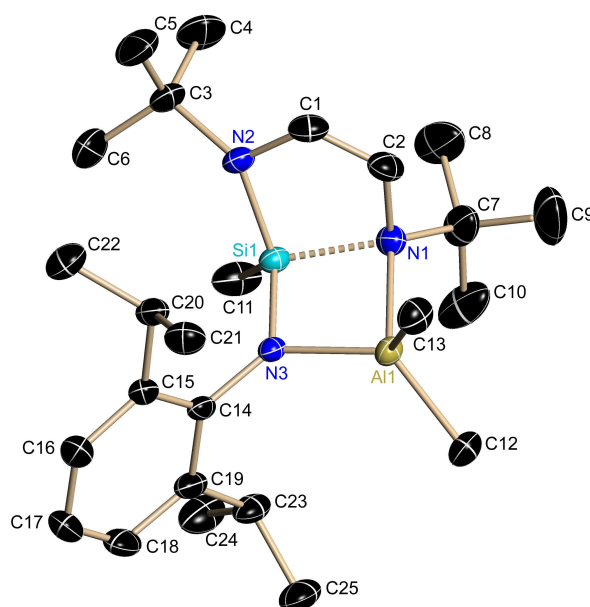
# Fluorfunktionelle 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene – Synthese, Reaktionen und Kristallstrukturen –

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

“Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen



vorgelegt von  
Andreas Fischer  
aus Hannover

Göttingen, 2008

Referent: Prof. Dr. Uwe Klingebiel

Koreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Tag der mündlichen Prüfung:

**Meinen Eltern**





## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Dezember 2008 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel danke ich für die interessante Themenstellung, für seine Hilfsbereitschaft, fachliche Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft. Vor allem möchte ich ihm für die schöne Zeit in seiner Abteilung und die vielen Erinnerungen, die er bei mir geschaffen hat, meinen Dank aussprechen.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. U. Klingebiel. Vor allem Martin Görth und Christian Klingbeil sei besonderer Dank ausgesprochen für die schöne Zeit, die wir zusammen verbracht haben, ich werde sie nie vergessen.

Ich danke den Mitarbeitern der NMR-Abteilung – Herrn W. Zolke und Herrn R. Schöne – für die sehr gute fachliche Unterstützung.

Thomas Schuchard und Jörg Schöne möchte ich für die massenspektroskopischen Untersuchungen danken.

Daniel Stern, Arne Ringe und Andrea Thorn gilt mein besonderer Dank für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. S. Schmatz und S. Abraham danke ich für die quantenchemischen Berechnungen.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Diese Arbeit ist meinen Eltern Marianne und Dieter Fischer gewidmet, die mich stets unterstützen und mich wissen lassen, wo meine Heimat ist.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Cyclische Silicium-Stickstoff-Verbindungen	1
1.2 Fünfgliedrige Diaza-Verbindungen	2
1.3 Stabile Carbene	4
1.4 Germylene und Silylene: Synthese und Reaktionen	4
1.5 Diaza-sila-cyclopentene	7
1.6 Verbindungen mit dreifach koordinierten Siliciumatomen	9
1.7 Synthese stabiler Iminosilene	9
1.7.1 Reaktionen der Iminosilene	11
1.8 Reaktionen der Lithiumfluorsilylamide	13
1.9 Strukturtypen von Lithiumfluorsilylamiden	15
<b>2. Problemstellung</b>	<b>17</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>18</b>
3.1 Synthese des 1,3-Di- <i>tert.</i> -butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens	18
3.2 Reaktionen fluorfunktioneller 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene	19
3.2.1 Darstellung von 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenen, <b>1-8</b>	19
3.3 Lithiumderivate der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene	22
3.3.1 Lithium-THF-Addukte der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila- cyclopentene, <b>1-3</b> und <b>5-8</b>	22
3.3.2 Kristallstrukturen der Lithiumsalze <b>9-14</b>	24
3.4 Darstellung der disubstituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene <b>17</b> und <b>18</b>	37
3.4.1 Synthese des Dilithiumsalzes <b>19</b>	38
3.5 Umsetzungen der Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclo- pentene <b>9</b> <sup>[74]</sup> und <b>12</b> <sup>[75]</sup> mit Alkyltrielen der 13. Gruppe	42
3.5.1 2-Dialkylalan-2-amino-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene, <b>20-22</b>	42
3.5.2 Quantenchemische Berechnungen (DFT) zu Verbindung <b>20</b>	51
3.6 Reaktionen des Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens <b>9</b> <sup>[74]</sup> mit Halogentrielen der 13. Gruppe	56

3.6.1	Synthese von $\text{AlCl}_3$ ( <b>23</b> ) <sup>[74]</sup> , $\text{AlEtCl}_2$ ( <b>24</b> ) <sup>[74]</sup> und $\text{GaCl}_3$ ( <b>25</b> ) <sup>[74]</sup> Silylamidaddukten von <b>9</b> <sup>[74]</sup>	56
3.6.1.1	Kristallstruktur von <b>23</b>	57
3.6.1.2	Kristallstruktur von <b>24</b>	59
3.6.1.3	Kristallstruktur von <b>25</b>	62
3.6.2	Vergleichende NMR-Daten der Verbindungen <b>23-26</b>	66
3.6.3	Ringexpansion durch einen BN-Einschub in das DSCP- Gerüst – Synthese eines Cycloheptens, <b>27</b>	68
3.6.4	Quantenchemische Berechnungen (DFT) zu Verbindung <b>27</b>	71
3.7	Boryl-, Silyl- und Stannyl-substituierte DSCP ( <b>28, 29, 30</b> und <b>31</b> )	76
3.7.1	Umsetzungen von <b>11</b> und <b>12</b> mit $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$	76
3.7.2	Reaktionen von <b>11</b> mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ und <b>12</b> <sup>[75]</sup> mit $\text{Me}_3\text{SnCl}$	78
3.8	Synthese eines Lithium-Carbanions, <b>32</b>	80
3.9	1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene (DSCP) als Edukte für gekoppelte Ringverbindungen	83
3.9.1	Synthesen substituierter DSCP, <b>33</b> und <b>34</b>	83
3.9.1.1	Kristallstruktur des 2-Fluor-2-hydrazino-1,3-diaza-2- sila-cyclopentens ( <b>34</b> )	85
3.9.2	Synthese verknüpfter Diaza-sila-cyclopentene (DSCP), <b>35</b> <sup>[75]</sup> , <b>36</b> <sup>[75]</sup> und <b>37</b> <sup>[75]</sup>	88
3.9.3	Darstellung des Bis-(1,3-di- <i>tert.</i> -butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila- cyclopentenyl)-2-amins, ( <b>35</b> ) <sup>[75]</sup>	88
3.9.3.1	Kristallstruktur des Bis-(1,3-di- <i>tert.</i> -butyl-2-fluor-1,3- diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amins ( <b>35</b> ) <sup>[75]</sup>	88
3.9.4	Synthese des N,N`-Bis(diazasilacyclo-pentenyl)hydrazins, ( <b>36</b> ) <sup>[75]</sup>	90
3.9.4.1	Kristallstruktur des N,N`-Bis(diazasilacyclo- pentenyl)hydrazins, ( <b>36</b> ) <sup>[75]</sup>	91
3.9.5	Darstellung des N,N`-Bis(1,3-diaza-2-silacyclopentenyl)-1,4- diaza-butens, ( <b>37</b> ) <sup>[75]</sup>	95
3.9.5.1	Kristallstruktur von <b>37</b> <sup>[75]</sup>	95
3.10	Synthese spirocyclischer Ringe	97
3.10.1	Darstellung des 1,3-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten- 2-[spiro]-ethylendiamins, ( <b>38</b> )	97

3.10.2	Bis[1,3-di- <i>tert.</i> -butyl-2,4-1,3-diaza-sila-cyclopentenyl]-1',3'-di- <i>tert.</i> -butyl-1,3-diaza-2',4'-disila-cyclobutan, ( <b>39</b> )	98
3.10.2.1	Kristallstruktur des Bis[1,3-di- <i>tert.</i> -butyl-2,4-1,3-diaza-sila-cyclopentenyl]-1',3'-di- <i>tert.</i> -butyl-1,3-diaza-2',4'-disila-cyclobutans, ( <b>39</b> )	98
3.10.3	Darstellung eines Aminosiloxans, <b>40</b>	100
3.10.3.1	Kristallstruktur von <b>40</b>	101
3.10.4	Umsetzung des Dilithiumsalzes N,N'-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,4-diaza-1,3-butadien mit einem difluorfunktionellem Cyclosilazan zum Spirocyclus <b>41</b>	104
3.10.4.1	Kristallstruktur des Spirocyclus <b>41</b>	104
3.11	Reaktionen des DSCP I <sup>[26]</sup> mit lithiierten Hydrazonen und Azinen, <b>42 – 48</b> <sup>[86]</sup>	106
3.11.1	Hydrazone	106
3.11.2	Azine	107
3.11.3	Synthese der 2-Fluoro-2-hydrazono-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentene <b>42-45</b> <sup>[86]</sup>	108
3.11.3.1	Kristallstruktur von <b>42</b>	109
3.11.3.2	Kristallstruktur von <b>43</b>	111
3.11.3.3	Kristallstruktur von <b>44</b>	112
3.11.4	Synthese des silylsubstituierten Hydrazono-DSCP, <b>45</b>	114
3.11.4.1	Kristallstruktur von <b>45</b>	115
3.11.5	Darstellung von acyclischen und cyclischen Ketazin-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentenen, <b>46, 47</b> und <b>48</b> <sup>[86]</sup>	116
3.11.5.1	Imin-Enamin-Tautomerie	116
3.11.5.2	Darstellung der Ketazino-substituierten Verbindungen <b>46 – 48</b>	117
3.11.5.2.1	Kristallstruktur des Spirocyclus <b>47</b>	121
3.11.5.2.2	Kristallstruktur des Spirocyclus <b>48</b>	122
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
<b>5.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>139</b>

<b>6. Präparativer Teil</b>	140
6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	140
6.2 Arbeitsvorschriften für die dargestellten Verbindungen <b>1 - 48</b>	140
6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle	148
<b>7. Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen</b>	149
7.1 Verwendete Messgeräte und -methoden	149
7.2 Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen <b>1 - 48</b>	151
7.3 Übersicht: Neue Verbindungen <b>1 - 48</b>	238
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	244
<b>Anhang</b>	
Publikationen	
Poster-Präsentationen	
Vorträge	
Lebenslauf	

## Abkürzungen und Einheiten

Abb.	Abbildung	Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
Ad	Adamantyl	ml	Milliliter
Bu	Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	MS	Massenspektroskopie
bzw.	beziehungsweise	m/z	Masse/Ladungsverhältnis
C	Celsius	<i>n</i>	normal, unverzweigt
ca.	circa	NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
cm	Zentimeter	OEt <sub>2</sub>	Diethylether
δ	chemische Verschiebung	Ph	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Δ	Differenz	pm	Picometer
d	Dublett	ppm	parts per million
d.h.	das heißt	R, R', R''	Rest, Substituent
dd	Dublett vom Dublett	RT	Raumtemperatur
DFT	Dichtefunktionalmethode	Σ	Summe
dt	Dublett vom Triplett	s	Singulett
DSCP	Diaza-sila-cyclopenten	s.	siehe
E	Element	S.	Seite
E <sub>0</sub>	Anregungsenergie	Sdp.	Siedepunkt
E.I.	Elektronenstoßionisation	sept	Septett
Et	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	t	Triplett
et al.	und anderen	Tab.	Tabelle
eV	Elektronenvolt	<i>tert.</i>	tertiär
°	Grad	THF	Tetrahydrofuran
g	Gramm	TMS	Tetramethylsilan
Gl.	Gleichung	u	unit
h	Stunde	u.a.	unter anderem
Hal	Halogen(id)	usw.	und so weiter
Hz	Hertz	vgl.	Vergleich, vergleiche
i.d.R.	in der Regel	X	Substituent
J	Kopplungskonstante	z.B.	zum Beispiel
K	Kelvin	‡	nicht isoliertes Zwischenprodukt
Kap.	Kapitel	Σ°	Winkelsumme
kcal	Kilokalorie		
Lsg.	Lösung		
M	Metallion		
[M] <sup>+</sup>	Molekülion		
m	Multiplett		
mbar	Millibar		

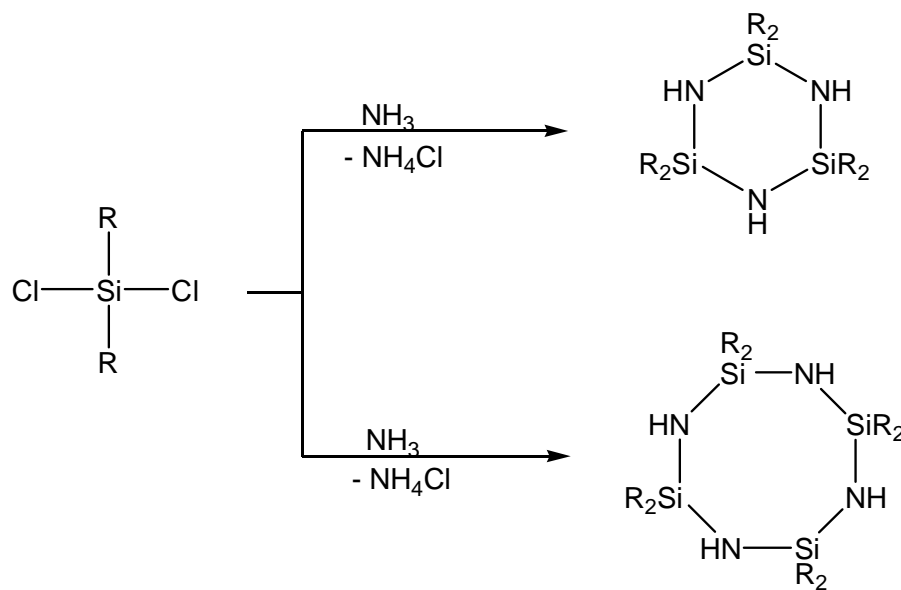




## 1. Einleitung

### 1.1 Cyclische Silicium-Stickstoff-Verbindungen

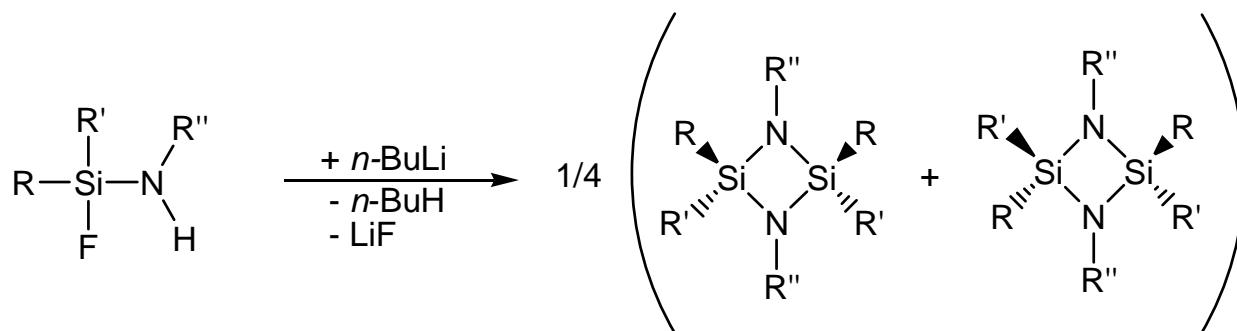
1948 gelang es erstmals *Brewer* und *Haber*<sup>[1]</sup> sechs- und achtgliedrige Cyclosilazane zu synthetisieren. Diese cyclischen Verbindungen wurden durch Ammonolyse der entsprechenden Dichlorsilane erhalten, Gleichung 1:



Gleichung 1: Synthese sechs- und achtgliedriger Cyclosilazane

Im Jahre 1963 stellte *Fink*<sup>[2]</sup> via metallierter Diaminosilane Cyclodisilazane (1,3-Diaza-2,4-disilacyclobutane) dar.

Die Reaktion von Aminofluorsilanen mit *n*-Butyllithium unter *n*-Butanabspaltung führt zu Lithiumsalzen, die thermisch intermediäre Iminosilene bilden, die in einer [2+2] Cycloadditionsreaktion, viergliedrige Silicium-Stickstoff-Ringverbindungen bilden (Gleichung 2).



Gleichung 2: Herstellung von Cyclosilazanen über Salzeliminierung

In einem Übersichtsartikel von *Klingebiel et al.*<sup>[3]</sup> wurden 2006 weitere Methoden beschrieben, viergliedrige Si-N-Ringsysteme herzustellen.

### 1.2 Fünfgliedrige Diaza-Verbindungen

Cyclopenten-Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen, z.B. 4,5-Dihydropyrazole finden als indigoide Farbstoffe (Pyrazolonblau) und als Pharmazeutika (Phenazon, Schmerzmittel (Analgetikum)) Verwendung.

*Zuckerman et al.*<sup>[4],[5],[6]</sup> synthetisierten und isolierten in den 60er Jahren verschiedene cyclische und spirocyclische Derivate des Ethylendiamins mit Elementen der 14. Gruppe. Abbildung 1 gibt eine Auswahl der dargestellten und charakterisierten Verbindungen wieder. Den beiden Stickstoffatomen in den Verbindungen kann ein stabilisierender Einfluss auf das Ringsystem nachgewiesen werden:

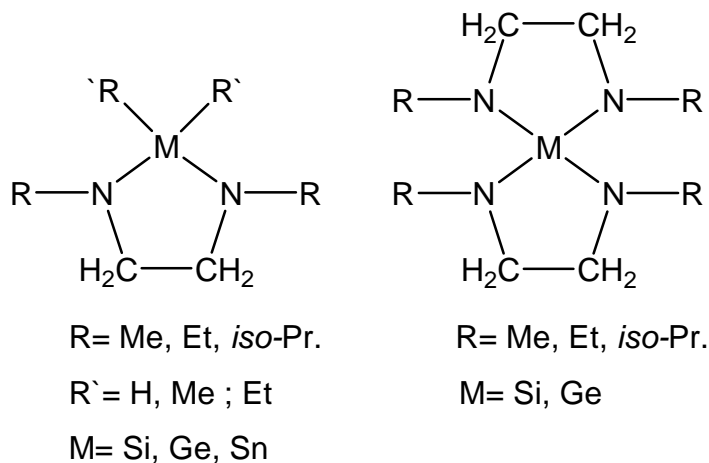
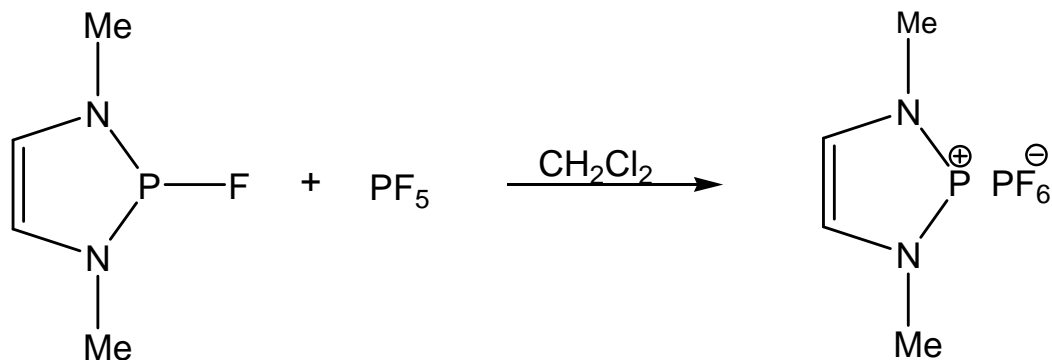


Abbildung 1 : Verschiedene cyclische und spirocyclische Derivate des Ethylendiamins

Fleming et al.<sup>[7]</sup> gelang es 1972, das erste stabile Phospheniumkation eines fünfgliedrigen Ringes in einer Reaktion von 2-Fluoro-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phospha-2-cyclopenten und Pentafluorphosphoran darzustellen und zu isolieren:



Gleichung 3: Darstellung eines stabilen Phospheniumkations

Das Phospheniumkation stellt mit der C=C-Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar der Stickstoffatome ein  $6\pi$ -System dar, das in der Lage ist, das Kation zu stabilisieren:

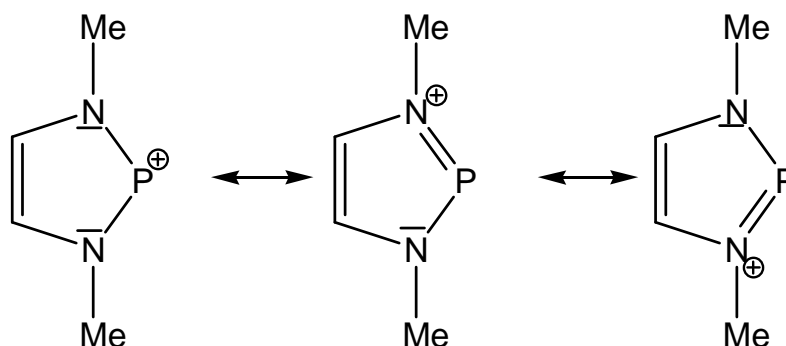
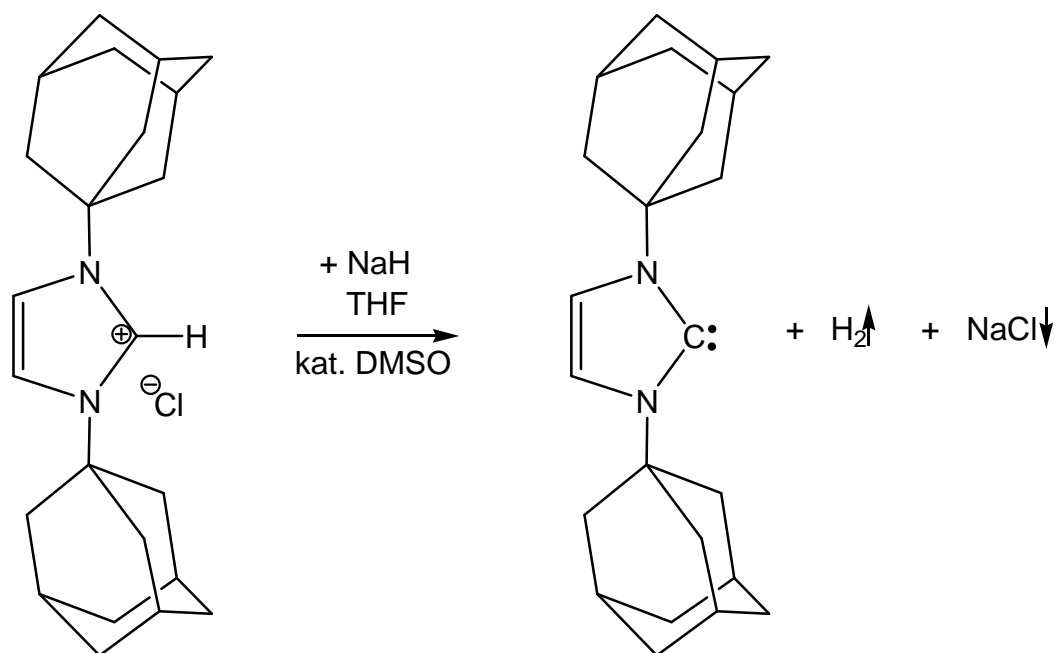


Abbildung 2: Mesomeriestabilisiertes Phospheniumkation

Die Stabilisierung durch das  $6\pi$ -System führte in der Folge dazu, weitere Elemente in niedriger Koordination zu isolieren. Ende der 70er Jahre wurden Diaminderivate thermisch stabiler Stannylene<sup>[8],[9]</sup>, Germylene<sup>[8],[9]</sup>, sowie Plumbylene<sup>[10]</sup> und Thiadiazole<sup>[11]</sup> hergestellt.

### 1.3 Stabile Carbene

Die erste Synthese eines stabilen Carbens wurde 1991 von *Arduengo III*<sup>[12]</sup> beschrieben. Die Herstellung und Isolierung gelingt, da es sowohl sterisch, durch den großen Adamantylsubstituenten, als auch durch das  $6\pi$ -Elektronensystem der (:N=C=N:) stabilisiert wird:

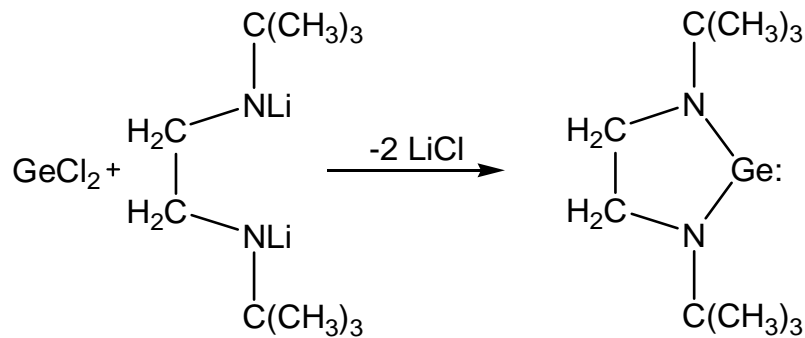


Gleichung 4: „Arduengo-Carben“

### 1.4 Germylene und Silylene: Synthese und Reaktionen

Das erste stabile Silylen, das Decamethylsilicocen, wurde 1989 von *Jutzi et al.*<sup>[13]</sup> synthetisiert und isoliert.

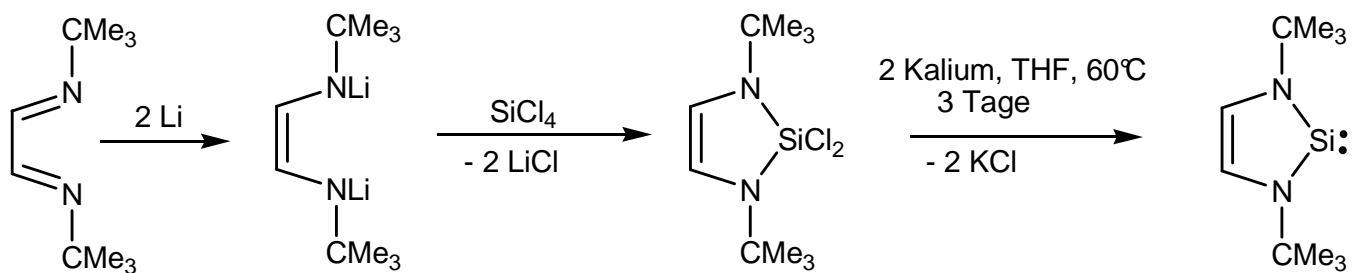
Aufgrund der Vorarbeiten *Arduengos III*<sup>[12]</sup> wurden von *Lappert et al.*<sup>[14]</sup> und *Herrmann et al.*<sup>[15]</sup> später entsprechende Germylene dargestellt (s. Gleichung 5):



Gleichung 5: Darstellung eines Germylens nach Herrmann *et al.*<sup>[15]</sup>

Ausgehend von den oben beschriebenen Erkenntnissen entwickelten Cowley *et al.*<sup>[16]</sup> 1997 eine Methode, cyclische Phosphenium- und Arseniumkationen zu synthetisieren und zu isolieren. Die Reaktion verläuft dabei über ein Germylen, welches mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{AsCl}_3$  zur Reaktion gebracht wird.

1994 gelang es West *et al.*<sup>[17]</sup> das erste bei Raumtemperatur stabile und kristalline Silylen darzustellen und röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren. Die Synthese erfolgte durch Dehalogenierung eines entsprechenden Dichlorsilans (s. Gleichung 6):



**a**

Gleichung 6: Syntheseweg eines Silylens.

Denk *et al.*<sup>[18]</sup> synthetisierten ebenfalls 1994 die C-C gesättigte Form des oben genannten Silylens (vgl. Gleichung 6) durch Dehalogenierung eines Dichlorsilans:

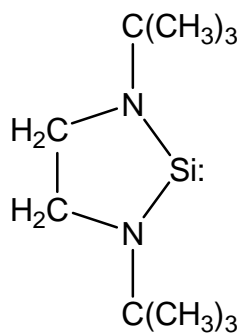
**b**

Abbildung 3

Gerhus und Lappert<sup>[19]</sup> berichteten, dass die C-C-ungesättigte Form des Silylens **a** wesentlich stabiler ist, als die analoge C-C-gesättigte Verbindung **b**. Das Silylen **a** zeigt im Gegensatz zu seinem Analogon **b** eine hohe thermische Stabilität; es zersetzt sich erst bei 220°C. Dies wird weitgehend damit begründet, dass erstens die Stickstoffatome in der Verbindung Elektronen in die p-Orbitale des Siliciumatoms geben und dadurch dessen Elektrophilie herabsetzen. Zweitens bewirken die freien Elektronenpaare, wie bereits bei dem Phospheniumkation in Kapitel 1.3 beschrieben, die Ausbildung eines anorganisch-aromatischen 6 $\pi$ -Elektronensystems im Ring (s. Abbildung 4)<sup>[20]</sup>:

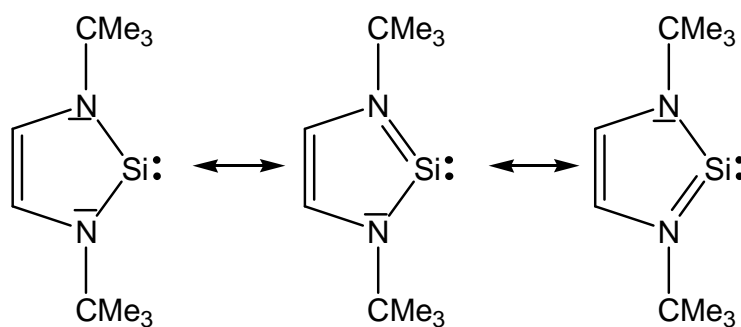
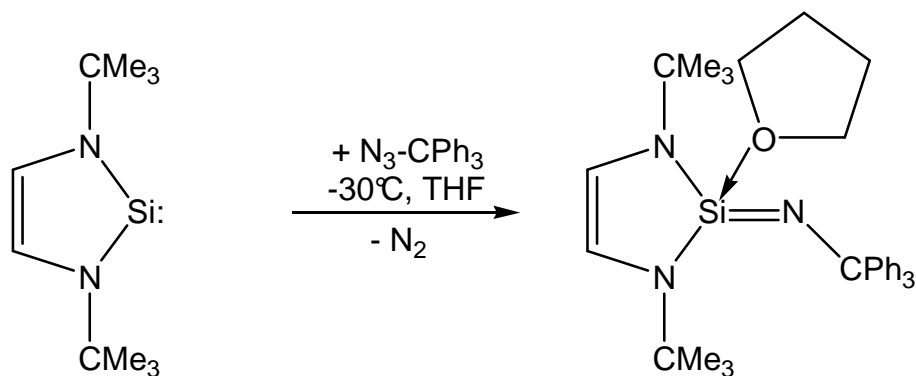


Abbildung 4

Mittlerweile konnten von Gerhus<sup>[21]</sup> und Heinicke *et al.*<sup>[22]</sup> weitere stabile Silylene synthetisiert und isoliert werden.

Silylene ermöglichen es, Si=N-Doppelbindungssysteme<sup>[23]</sup>, die bisher durch Eliminierungsreaktionen dargestellt wurden, auf einem neuen Weg herzustellen.

Die Darstellung eines Iminosilens nach *Apeloig et al.* verläuft über die Reaktion eines Silylens mit Triphenylmethylazid unter Stickstoffabspaltung in THF als Lösungsmittel (s. Gleichung 7)<sup>[17]</sup>:



Gleichung 7: Synthese eines Iminosilen-THF-Adduktes<sup>[17]</sup>

### 1.5 Diaza-sila-cyclopentene

Für die Darstellung der 1,3-Diaza-2-silacyclopenten-Derivate sind zwei Synthesewege bekannt:

(1.) eine [4+1]-Cycloaddition eines *in situ* dargestellten Silylens mit Heterobutadien<sup>[24]</sup> oder

(2.) eine Metathesereaktion von reduziertem dilithiierten 1,4-Diaza-1,3-butadienen mit Dichlorsilanen oder SiCl<sub>4</sub> (s. Abbildung 5)<sup>[24]</sup>:

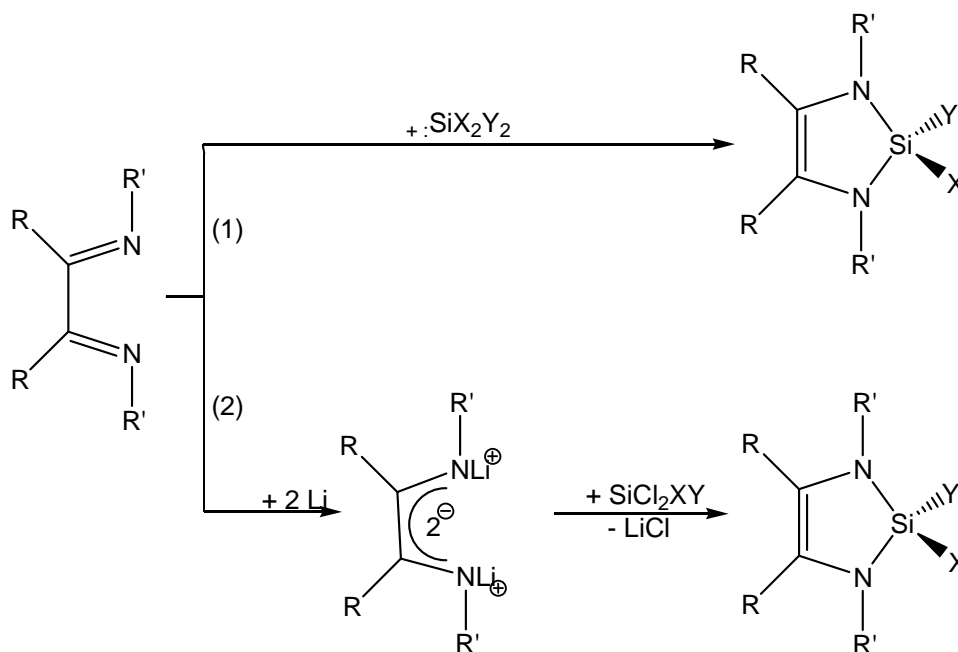
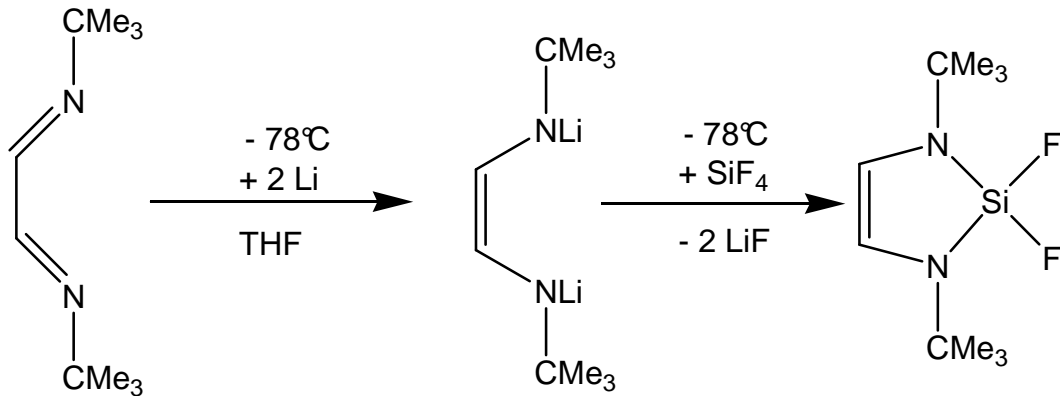


Abbildung 5: Syntheserouten zur Darstellung von 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentenen

Quantenchemische-Berechnungen<sup>[25]</sup> zeigen, dass fluorsubstituierte Ringsysteme aufgrund der Si-N-Bindungsverkürzung eine höhere Stabilität als chlosubstituierte Ringsysteme aufweisen.

2004 wurde in unserem Arbeitskreis ein difluorfunktionelles Silacyclopenten synthetisiert<sup>[26]</sup>, welches weitgehend das Edukt dieser Promotionsarbeit ist.



Gleichung 8: Synthese des difluorsubstituierten DSCP<sup>[26]</sup>.

Das difluorfunktionelle DSCP hat im Kristall einen planaren Ring. Bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Fluoratome, sind die Si-N-Bindungen kurz (vgl. Tabelle 1).

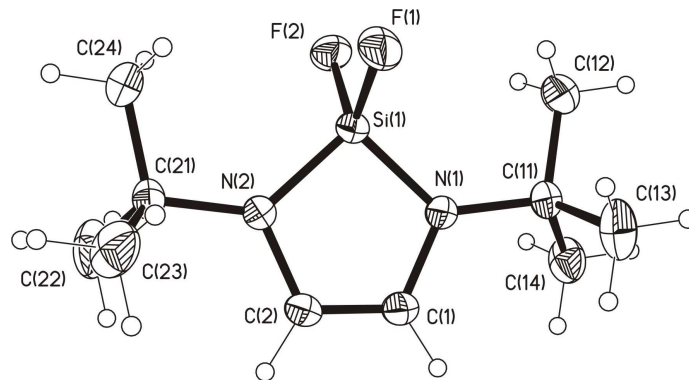


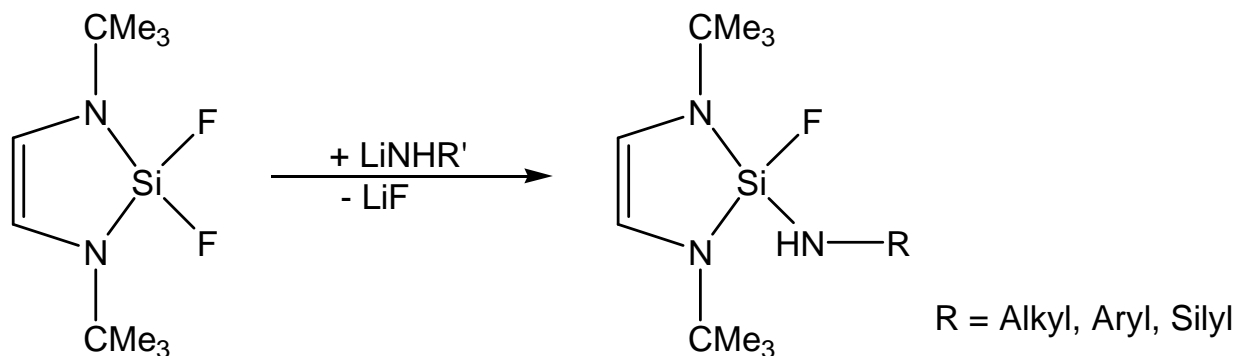
Abbildung 6: Kristallstruktur des 1,3-Di-tert-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens<sup>[26]</sup>

Si(1)-F(1)	158, 36 pm	C(1)-N(1)	141, 43 pm
Si(1)-F(2)	158, 41 pm	N(1)-C(11)	147, 89 pm
Si(1)-N(2)	168, 73 pm	N(2)-C(2)	142, 00 pm
Si(1)-N(1)	169, 55 pm	N(2)-C(21)	147, 46 pm
C(1)-C(2)	133, 71 pm		

Tabelle 1: Bindungslängen des 1,3-Di-tert-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens



Auf Grund der starken Si-F Bindungsenergie (595 kJ/Mol)<sup>[27]</sup> im Vergleich zur Si-Cl Bindungsenergie (398 kJ/Mol)<sup>[27]</sup>, können die Fluoratome sukzessive mit lithiierten Aminien<sup>[26]</sup> ersetzt werden, z.B. (s. Gleichung 9).



Gleichung 9: Darstellung aminosubstituierter DSCP

## 1.6 Verbindungen mit dreifach koordinierten Siliciumatomen

Annahmen über die Existenz von Silenen hatten *Gusel'nikov* und *Flowers*<sup>[28]</sup> bereits 1967 veröffentlicht. Allerdings gelang ihnen der Nachweis nur in Form eines Intermediats.

In der Arbeitsgruppe von *Brook*<sup>[29]</sup> wurde durch Silylgruppenwanderung und bei *Wiberg et al.*<sup>[29]</sup> durch 1,2-Eliminierung von Salzen Silene dargestellt.

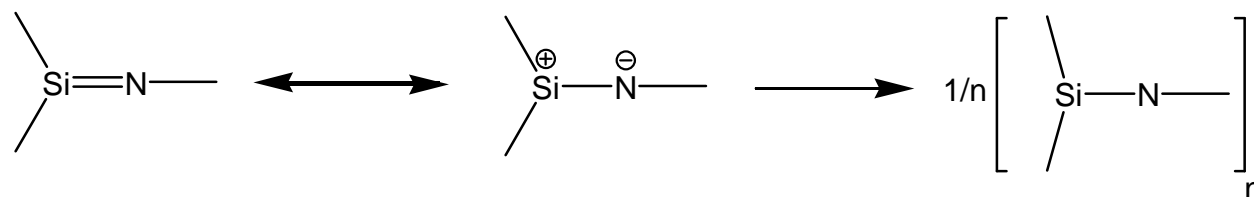
*West et al.*<sup>[30]</sup> synthetisierten und isolierten stabile Si=Si Doppelbindungen durch Bestrahlung der Ausgangssubstanz (Di-mesityl-bis-(trimethylsilyl)silan).

Verbindungen mit Si=E Doppelbindungen (E= Ge, N, P)<sup>[23],[31],[32],[33]</sup> konnten später hergestellt und isoliert werden.

## 1.7 Synthese stabiler Iminosilene

Erst Mitte der achtziger Jahre gelang die Synthese der ersten nicht koordinierten Iminosilene<sup>[23]</sup>. Ein Grund für die Schwierigkeit bei der Isolation derartiger Systeme liegt in der hohen Polarität der Bindung im Verhältnis zur großen  $\sigma$ -Bindungslänge. Durch die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silicium (1,8) und Stickstoff (3,0) gewinnt die ylidische Grenzstruktur gegenüber Si=C- und Si=Si-Systemen

erheblich an Bedeutung und erhöht die Neigung zu Oligomerisationsreaktionen (s. Gleichung 10):

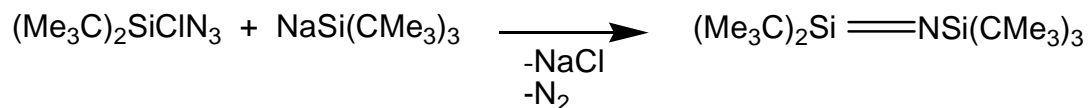


Gleichung 10

Zur Stabilisierung von Si=N-Doppelbindungssystemen sind im wesentlichen zwei Punkte zu beachten: Kinetische Stabilisierung durch voluminöse Substituenten sowie thermodynamische Stabilisierung durch push-pull Effekte<sup>[23]</sup>.

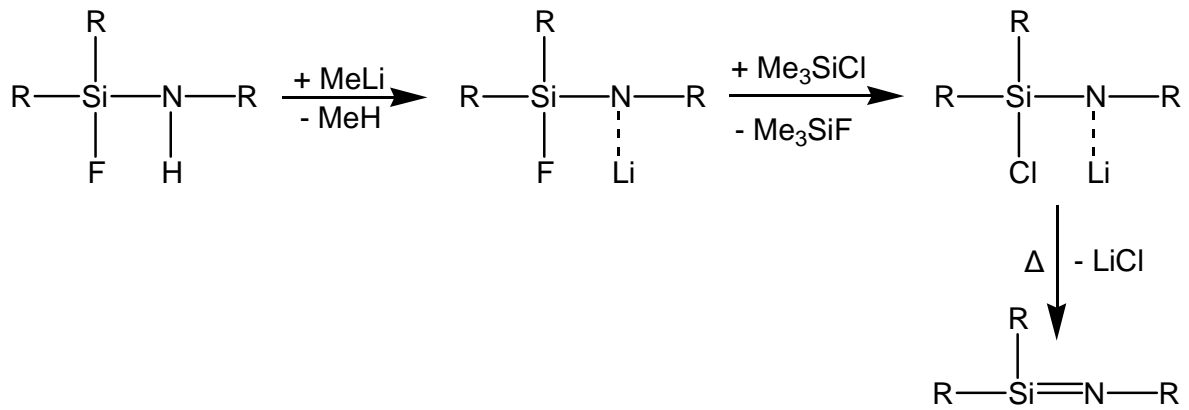
Unabhängig voneinander gelang 1985/86 erstmalig die Synthese freier Iminosilene durch zwei verschiedene Darstellungsmethoden.

*Wiberg et al.* isolierten ein N-silyl-substituiertes Iminosilen. Der Syntheseweg beruht auf einem komplizierten Prozess, der über N<sub>2</sub>/NaCl-Eliminierung zum Produkt führt. Dabei reagiert Azido-di-*tert.*-butylchloresilan mit Tri-(*tert.*-butyl)silylnatrium in Ether bei -78 °C zum Di-*tert.*-butyl(tri-*tert.*-butylsilyl)iminosilen<sup>[34], [35], [36], [37]</sup>.



Gleichung 11

1986 beschrieb *Klingebiel et al.*<sup>[38],[39],[40]</sup> einen Syntheseweg, der dazu führt, Iminosilene durch einen intermolekularen Fluor-Chlor Austausch an lithiierten Fluorsilylaminen mit anschließender Salzeliminierung darzustellen. Eine der markanten Besonderheiten der sterisch anspruchsvollen Lithium-fluorsilylamine ist die Tatsache, dass sie Iminosilen-LiF-Addukte bilden die in der Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl eine Substitution am Stickstoffatom umgehen. Stattdessen geschieht diese am Siliciumatom, so dass Me<sub>3</sub>SiF und das lithiierte Chloresilylamin entstehen. Anschließende thermische Salzeliminierung führt zu der Bildung von Iminosilenen (s. Schema 1):



Schema 1: Synthese von Iminosilenen durch Salzeliminierung

### 1.7.1 Reaktionen der Iminosilene

Mit der Synthese und Isolierung stabiler Iminosilene<sup>[23],[29]</sup> und der damit möglichen Additionschemie an Si=N-Doppelbindungen steht eine neue Darstellungsmethode SiN-haltiger Verbindungen zur Verfügung. Durch umfangreiche Arbeiten der Arbeitskreise *Wiberg*<sup>[23],[41],[42]</sup> und *Klingebiel*<sup>[23],[43],[44],[45],[46]</sup> konnte das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse weitgehend aufgeklärt werden (Abb. 7-10).

Iminosilene haben die Fähigkeit Addukte zu bilden<sup>[23]</sup> (Abb. 7):

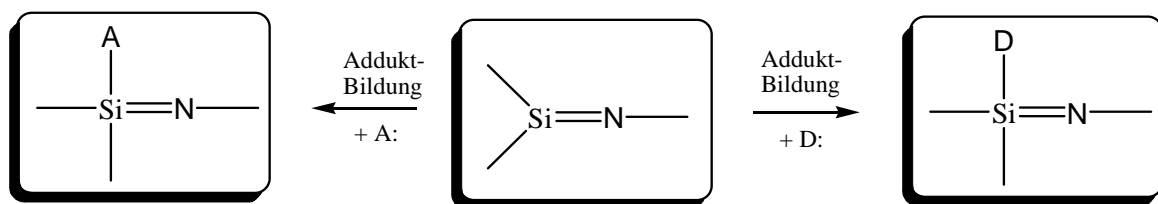


Abbildung 7

Mit protonen-aktiven Verbindungen der Form R-H bilden Iminosilene Insertionsprodukte (Abb. 8) unter Einschub in die R-H-Bindung. Zu diesen Verbindungen zählen nicht nur Wasser und Alkohole, die unter Insertion in die O-H-Bindung reagieren, sondern auch Halogenwasserstoffe und Benzol<sup>[23], [29], [35],[43], [45]</sup>.

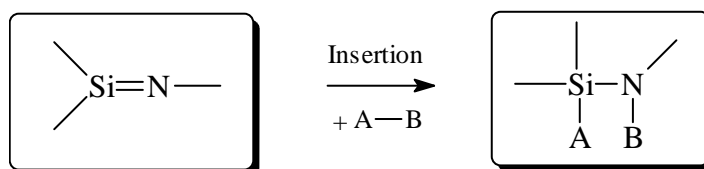


Abbildung 8

Verbindungen, die in  $\alpha$ -Stellung zur funktionellen C=C- oder C=O-Doppelbindung aciden Wasserstoff besitzen, wie z.B. Alkene, Dimethylbutadien oder Aceton, reagieren mit Iminosilenen zu En-Produkten (Abb. 9).

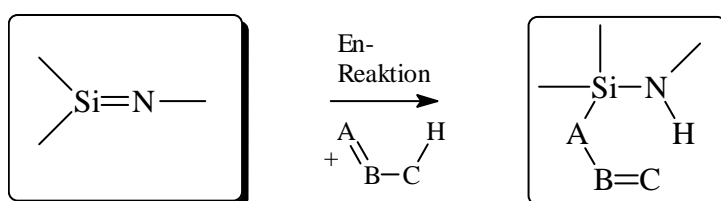


Abbildung 9

Iminosilene bilden mit Doppelbindungssystemen, z.B. Iminophosphenen, Isocyanaten, Vinylethern und mit 1,3-dipolaren Reagenzien, z.B. Aryl- bzw. Silylaziden, die entsprechenden [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionsprodukte (Abb. 10)<sup>[23],[29],[35],[44]</sup>.

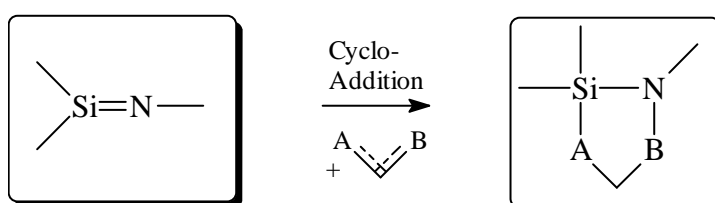
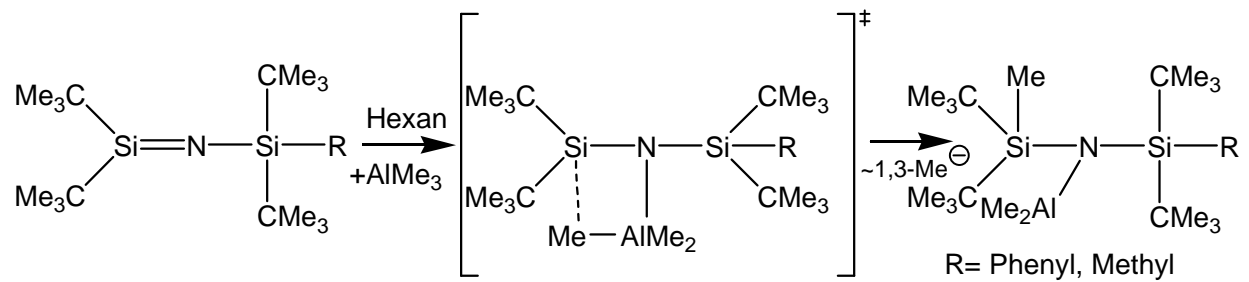


Abbildung 10

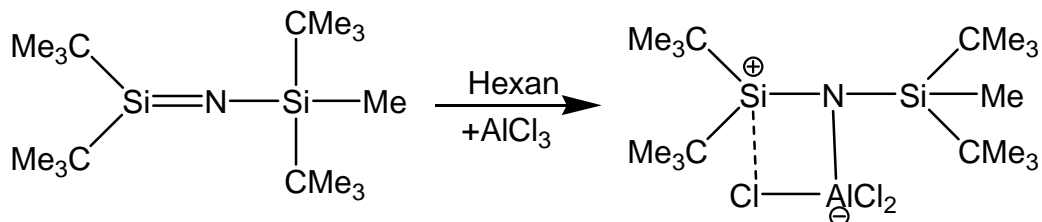
Reaktionen von Iminosilenen mit Lewis-Basen sind bereits Gegenstand mehrerer Publikationen<sup>[23]</sup>. Das Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren war dagegen wenig untersucht<sup>[46],[47]</sup>.

*Klingebiel et al.*<sup>[46],[48],[49],[50]</sup> synthetisierten in Additionsreaktionen von Trimethylalan und Halogeneralanen an Si=N-Doppelbindungen monomere Silylamin-dimethyl-alane (s. Gleichung 12) und Halogeneralan-Addukte der Iminosilene (s. Gleichung 13).



Gleichung 12: Synthese eines Silylamin-dimethyl-alans

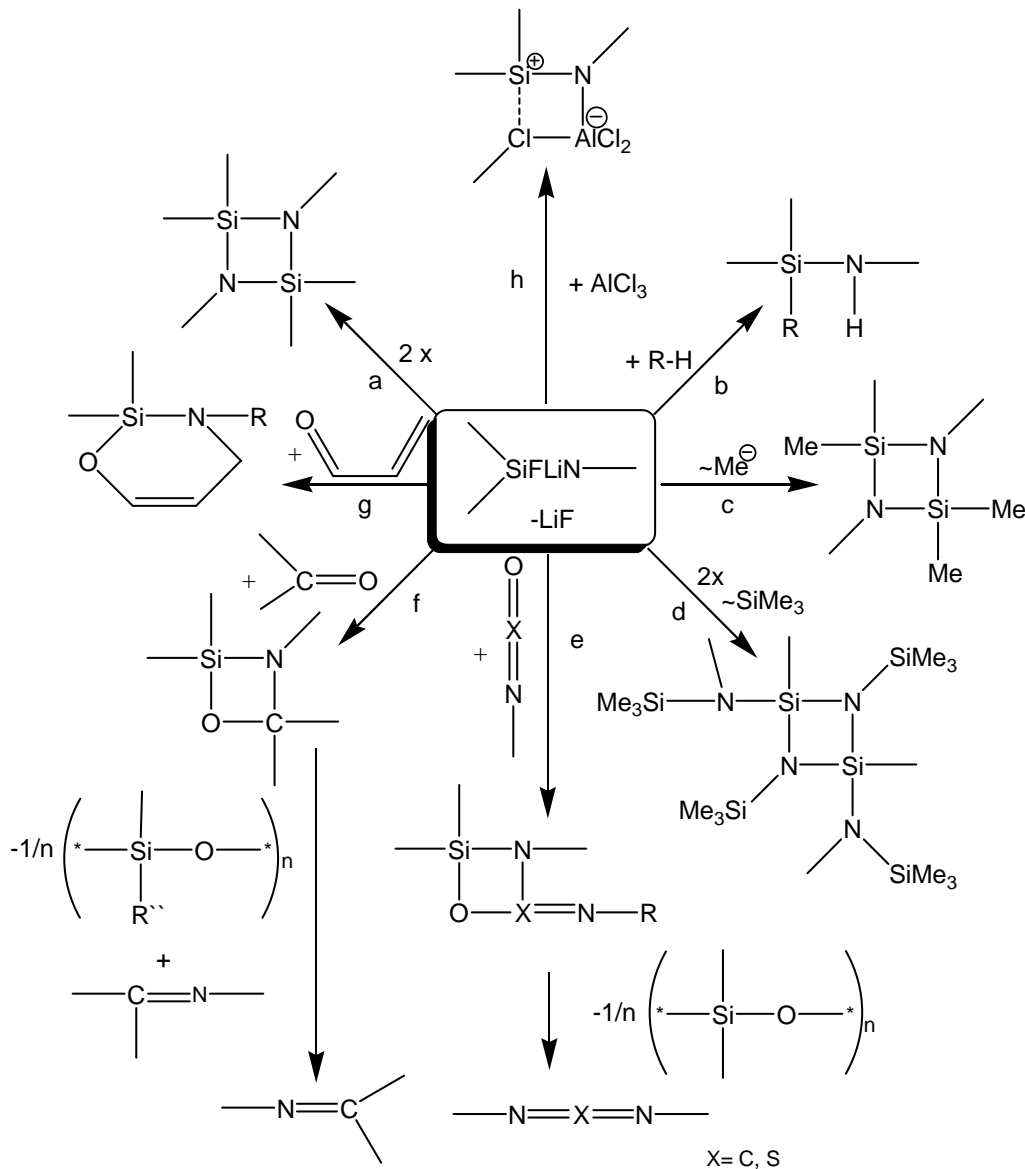
Mechanistisch erfolgt der primäre Angriff der Lewis-Säure Aluminium an dem stark negativ polarisierten Stickstoff der Si=N-Doppelbindung. Hierdurch wird der Lewis-saure Charakter des ungesättigten Siliciums soweit verstärkt, dass eine nucleophile 1,3-Methanid-Ionenwanderung vom Aluminium zum Silicium erfolgt (Gleichung 12).



Gleichung 13: Synthese eines Halogenalan-Addukts eines Iminosilens

### 1.8 Reaktionen der Lithiumfluorsilylamide

Nach der Synthese des ersten stabilen Lithiumfluorsilylamids<sup>[51]</sup> konnte anhand isolierter Produkte zahlreicher Umsetzungen nachgewiesen werden, dass derartige Lithiumderivate als Amide oder freie Iminosilene reagieren<sup>[38]</sup>. Fluorsilylamine neigen, im Gegensatz zu chlorhaltigen Verbindungen, nicht zur Kondensation unter HHal- oder NH<sub>3</sub>-Abspaltung. Sie bilden stabile Alkaliderivate, in denen LiF bei Additions- und Eliminierungsreaktionen eine gute Abgangsgruppe ist (Schema 2)<sup>[38]</sup>:



Schema 2: Syntheserouten

Schema 2 gibt hierfür einen Überblick. Die Bildung von Cyclodisilazanen (a) ist als (2+2)-Cycloaddition des Iminosilens aufzufassen<sup>[38],[52],[53],[54],[55],[56],[57]</sup>. Mit steigendem Raumanspruch der Substituenten wurden neue Cyclisierungsmechanismen gefunden, die ebenfalls für das auftreten ungesättigter Silicium-Spezies sprachen. Dazu gehörten die nucleophile 1,3-Methanidionenwanderung (c)<sup>[49],[50],[54],[55],[57],[58],[59]</sup> die elektrophile 1,3-Silylgruppenwanderung (d)<sup>[38],[57],[60]</sup>, die Bildung von Kreuzdimeren<sup>[61],[62]</sup> sowie die von (Si-N-Si-C)-Vierringen<sup>[38],[55],[56],[58]</sup>. Auch Insertionen in eine polare R-H-Bindung (b)<sup>[63]</sup>, Pseudo-Wittig (e, f)<sup>[23],[38],[64]</sup> und Diels-Alder-Reaktionen (g)<sup>[63],[64]</sup> bewiesen die Existenz intermediärer Iminosilene.

Ebenfalls ist es möglich, Substitutionsreaktionen zu einem 1:1 Addukt des Iminosilens mit Lewis-Säuren (h) <sup>[47],[48],[50],[65]</sup>, wie z.B.  $\text{AlCl}_3$ , unter LiF-Abspaltung (vgl. Kap. 1.7.1) durchzuführen.

### 1.9 Strukturtypen von Lithiumfluorsilylamiden

Um das im letzten Kapitel (1.8) beschriebene, z.T. verblüffend analoge Reaktionsverhalten der Lithiumderivate besser zu verstehen, wurden röntgenkristallographische Untersuchungen durchgeführt. Unter anderem wurden folgende Strukturtypen von Lithiumsalzen gefunden:

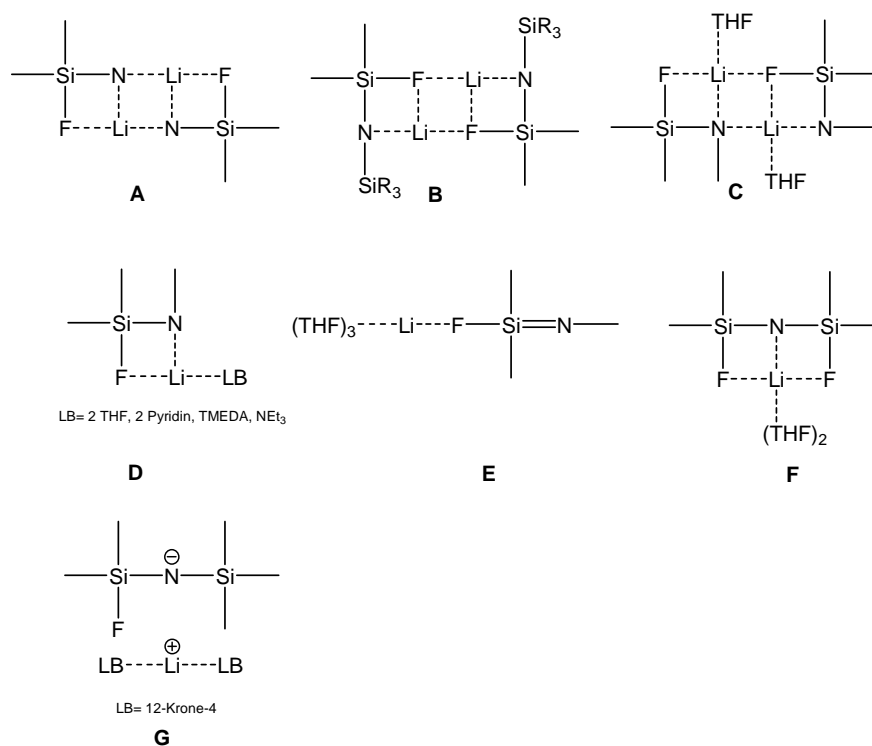


Abbildung 11

Abbildung 11 zeigt die Strukturen der Lithiumderivate (**A-G**). Neben Dimeren über Li-N- (**A**)<sup>[66],[67]</sup> oder Li-F-Koordination (**B-C**)<sup>[38],[68],[69],[70]</sup> wurden Monomere unter Ausbildung viergliedriger (SiNLiF)-Ringe (**D**)<sup>[66],[67],[71],[72]</sup>, LiF-Addukte von Iminosilenen (**E**)<sup>[23],[38],[40],[68],[73]</sup>, planare sechsgliedrige (NSi<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Li)-Ringe (**F**)<sup>[38]</sup> sowie getrennte Ionen (**G**)<sup>[38],[68]</sup> gefunden.

Aus diesen zahlreichen strukturanalytischen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass für den strukturellen Aufbau von lithiierten Fluorsilylaminen, die neben

der Lewis-Base Stickstoff mit Fluor über ein zweites nucleophiles Element verfügen, folgende drei Faktoren bestimmend sind<sup>[38],[69]</sup>:

- die harte Lewis-Säure Lithium ist gemäß dem Pearson-Konzepts bestrebt, die harte Lewis-Base Stickstoff und Fluor koordinativ zu binden.
- die Struktur ist abhängig von der Gegenwart bzw. Abwesenheit Lewis-basischer Lösungsmittel wie z.B. THF, TMEDA, Triethylamin oder 12-Krone-4.
- der strukturelle Aufbau hängt zudem von der Basizität des Stickstoffs ab, die durch den Substituenten am Stickstoff beeinflusst wird. Die abnehmende Basizität des Stickstoffs in der Reihe der Lithiumderivate mit R= Alkyl < Silyl < Aryl führt schließlich zum Bruch der Li-N-Bindung.



## 2. Problemstellung

2004 wurde im Arbeitskreis *Klingebiel* das erste difluorfunktionelle Silacyclopenten synthetisiert und charakterisiert<sup>[26]</sup> und Substitutionsreaktionen durchgeführt<sup>[26]</sup>. Ebenso gelang die Darstellung und Charakterisierung erster Monolithiumsalze sowie eines tetrameren-Lithiumsalzes<sup>[26]</sup> dieser Ringsysteme (vgl. Kap. 1.5).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Reaktionen des 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens mit Alkyl-, Silyl- und Arylamino-Verbindungen, Hydrazinen, Ethylendiamin, Hydrazonen und Ketazinen.

Im Mittelpunkt des Interesses stehen hierbei folgende Aspekte:

- Synthese neuer 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene mit sterisch anspruchsvollen Aryl-, Alkyl- und Silylamino-Substituenten.
- NMR-spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Untersuchung von erhaltenen Lithiumderivaten der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene.
- Reaktionen dieser Lithiumderivate mit:  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , Fluorboranen,  $\text{ClSnMe}_3$  und  $\text{ClSiMe}_3$ .
- Ringkopplungsreaktionen über Hydrazin, Diimin und NH.
- Darstellung spirocyclischer Verbindungen.
- Isolierung von Hydrazono- und Ketazino-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentenen.

Auf der Grundlage der beschriebenen Aspekte der Siliciumchemie ergeben sich die folgenden Fragestellungen:

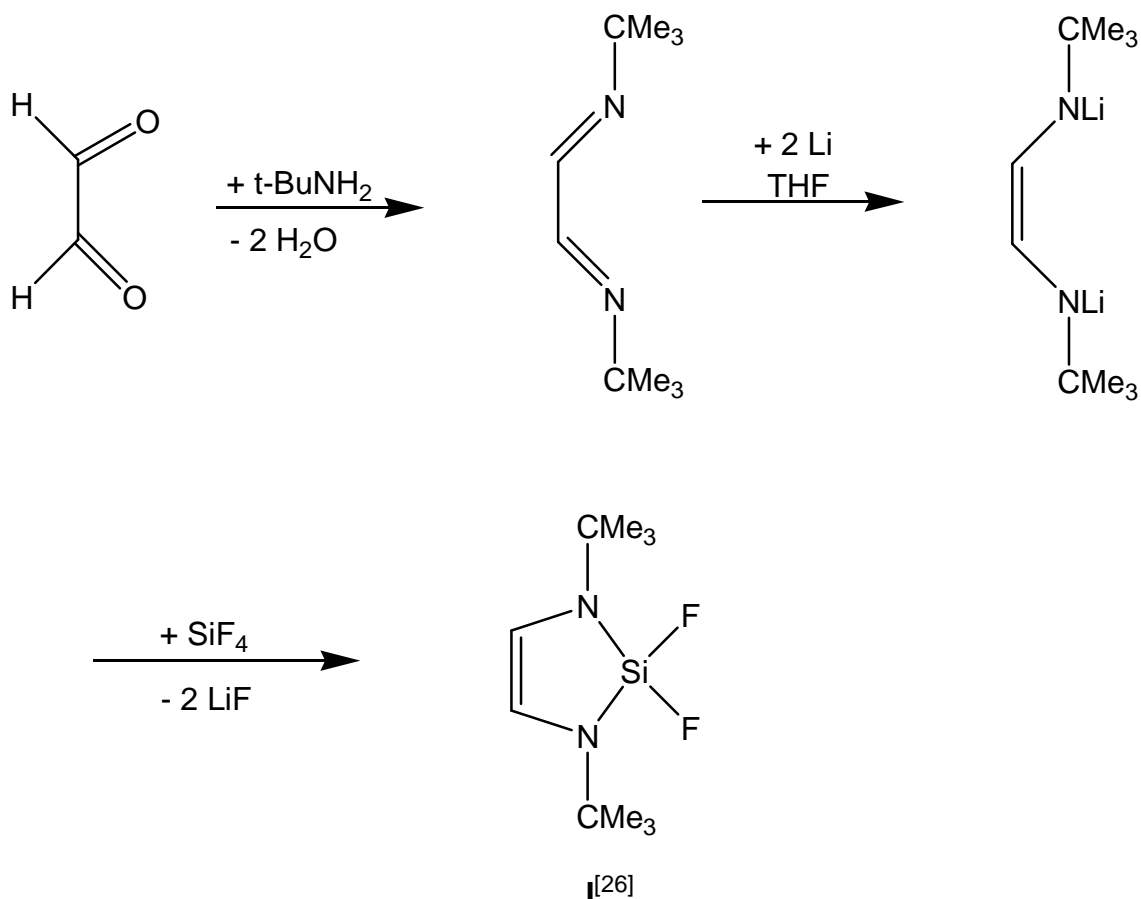
1. Welche Substitutionsmöglichkeiten bietet das 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-System sowohl der NH- wie auch der SiF-Funktion, und welche Eigenschaften besitzen die dabei entstehenden Produkte?
2. Wie stabil sind die Lithiumderivate dieser Systeme?
3. Welche Zwischenprodukte können charakterisiert und welche Mechanismen können angenommen werden?

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden Reaktionsmechanismen sowie charakteristische NMR-spektroskopische Verschiebungen und Kopplungen der einzelnen Verbindungen vorgestellt und diskutiert. Desweiteren werden ausgewählte Bindungslängen und -winkel der strukturanalytisch untersuchten Verbindungen diskutiert.

#### 3.1 Synthese des 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens

Die Ausgangsverbindung, N,N'-Di-*tert.*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien, wird in guter Ausbeute als farbloser Feststoff aus der Reaktion von Glyoxal mit der bimolaren Menge *tert.*-Butylamin erhalten. Dieses Edukt wird anschließend in Diethylether gelöst und über Natriumhydroxid mehrere Stunden getrocknet. Das so erhaltene Diimin wird mit der bimolaren Menge elementaren Lithiums in Tetrahydrofuran reduziert, dilithiiert und anschließend unter Kühlung mit Tetrafluorsilan zur Reaktion gebracht. Durch diese Ringschlussreaktion wird das 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten<sup>[26]</sup> gewonnen (s. Gleichung 14).



Gleichung 14: Darstellung von <sup>[26]</sup>

Die Verbindung **I** ist ein farbloser, kristalliner und hydrolyseempfindlicher Feststoff. Die Ausbeute von Verbindung **I** liegt bei ca. 70%.

Verbindung **I** ist destillativ schwer von der Ausgangssubstanz, dem Diimin, zu trennen, kann jedoch durch Destillation bei einem Druck 1 mbar und einem Siedepunkt von ca. 65°C rein erhalten werden.

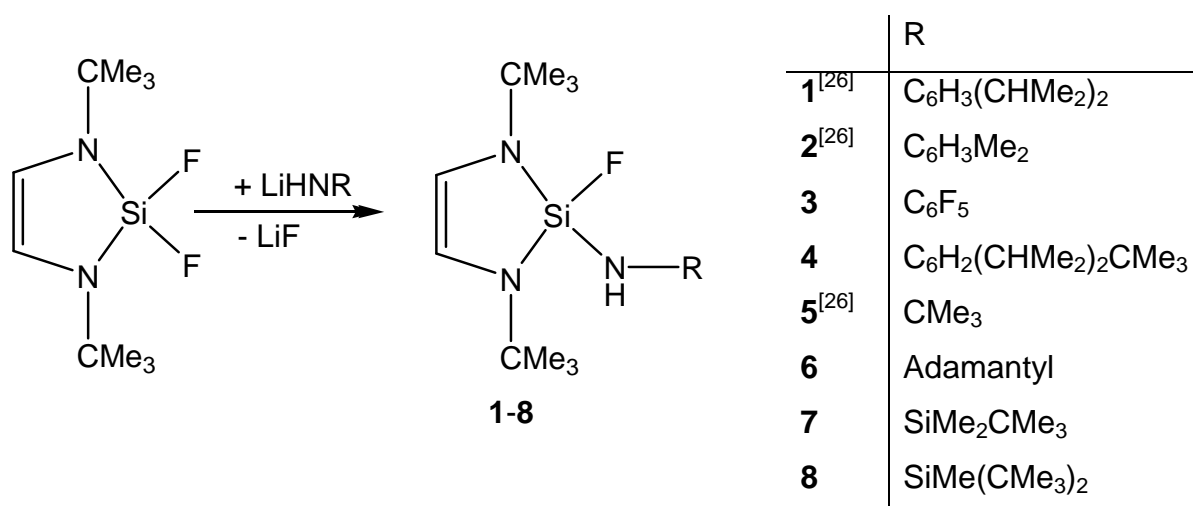
Mit Verbindung **I** steht ein ungesättigtes, fünfgliedriges Ringsystem zur Verfügung, das aufgrund der Fluorfunktionalität sukzessive Substitutionen am Heterocyclus erlaubt.

### 3.2 Reaktionen fluorfunktioneller 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene

#### 3.2.1 Darstellung von 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten, 1-8

Die starke Si-F-Bindungsenergie, die eine intra- oder intermolekulare HF-Kondensation verhindert (vgl. Kap. 1.5), ermöglicht die sukzessive Substitution der Fluoratome durch Aminogruppen. Die Reaktivität des Amins nimmt mit zunehmender Größe der Substituenten ab.

Durch die Reaktion von **I** mit lithiierten Aryl- Alkyl- und Silylaminen in Hexan/THF werden die Si-N-substituierten Verbindungen **1-8** erhalten (Gl. 15).



Gleichung 15

Die Produkte werden im Vakuum (0.02 mbar) thermisch vom Lithiumfluorid getrennt und destillativ bzw. durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF gereinigt. Der Reaktionsverlauf der Darstellung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die zur Synthese erforderlichen Reaktionszeiten und Bedingungen sind von der Sterik der

eingesetzten Reaktanden abhängig. Die Umsetzung zur Darstellung von **3** erfolgt in Hexan/THF bei Raumtemperatur. Dreistündiges Erhitzen unter Rückfluss vervollständigt die Reaktion. **1** und **2** benötigen Reaktionszeiten von zwei bis drei Tagen in siedendem Hexan/THF. **4-8** müssen in Abwesenheit der Lösungsmittel 1-3 Tage bei Temperaturen zwischen 160-180°C erhitzt werden. Die voluminösen *tert.*-Butylgruppen des Fünfrings sind u.a. für diesen kinetischen Effekt verantwortlich. Eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionslösung beschleunigt erwartungsgemäß den Reaktionsverlauf. Die Verbindungen **1-8** sind thermisch stabil und zeigen keine Tendenz zur Amin- oder HF-Kondensation.

*Generell gilt für diskutierte NMR-Aufnahmen:*

- *TMS ist der interne Standard für  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Daten.*
- *$\text{CFCl}_3$  ist der externe Standard für  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten*
- *Für  $^7\text{Li}$ -Daten ist  $\text{LiCl}$ ; bei  $^{11}\text{B}$ -Daten ist  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , bei  $^{15}\text{N}$ -Daten  $\text{MeNO}_2$  und bei  $^{27}\text{Al}$ -Daten  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  der externe Standard.*

**3** ist ein farbloser kristalliner Feststoff, welcher in Ausbeuten von 92% erhalten wird. Das am Siliciumatom gebundene Fluoratom von **3** zeigt im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 46,54$  ppm. Es spaltet über eine  $^5J_{\text{FF}}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 3,50 Hz zu einem Triplett auf. Das Siliciumatom ergibt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -52,99$  ppm und spaltet über eine  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung (247,14 Hz) zu einem Dublett auf. Das exocyclische Stickstoffatom spaltet im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum über eine  $^2J_{\text{NF}}$ - (10,65 Hz) und eine kleinere  $^3J_{\text{NF}}$ -Kopplung (1,47 Hz) zu einem Dublett vom Triplett auf und zeigt ein Signal bei  $\delta = -289,12$  ppm. Die Protonen der ungesättigten C=C-Doppelbindung geben ein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 5,80$  ppm und koppeln über eine  $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung (2,14 Hz) mit dem Fluoratom des Fünfrings.

**4** liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan als ein farbloser Feststoff vor. Die Verbindung zeigt im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 48,94$  ppm und im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -50,94$  ppm, welches über eine  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung (262,40 Hz) zu einem Dublett aufspaltet.

Die Protonen der Isopropyl- $\text{CH}_3$ -Gruppen ( $\delta = 1,19$  ppm) des Phenylrings von **4** spalten über eine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6,80 Hz zu einem Dublett auf. Diese

Kopplungskonstante findet sich bei den Isopropyl-CH-Gruppen ( $\delta = 3,23$  ppm) wieder, die zu einem Septett aufspalten.

Die sterische Grenze für die Darstellung NH-funktioneller 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene wird beim 1,3-Di-*tert.*-butyl-(2-adamantylamino)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten **6** nahezu erreicht. Die Ausbeute liegt bei ca. 35 %. Das Fluoratom der Verbindung **6** zeigt ein Signal im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 42,95$  ppm, das Siliciumatom ergibt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -52,64$  ppm mit einer  $^1\text{J}_{\text{SiF}}$ -Kopplung von 249,63 Hz. Die Protonen der C=C-Doppelbindung des Pentacyclus geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 5,70$  ppm und spalten über eine  $^4\text{J}_{\text{HF}}$ -Kopplung (3,50 Hz) zu einem Dublett auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum haben die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung einen Singulett-Peak. Im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum hat das exocyclische Stickstoffatom von **6** ein Signal bei  $\delta = -315,43$  ppm, und es spaltet über eine  $^1\text{J}_{\text{NF}}$ -Kopplung (18,58 Hz) zu einem Dublett auf.

Die Umsetzung von **1** mit dem entsprechenden Silylamid führt zu den Verbindungen **7** und **8**. Die Ausbeute, bedingt durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten, von **7** beträgt 33%, die von **8** nur 15%. **7** und **8** bilden nach dem Umkristallisieren aus *n*-Hexan weiße, kristalline Feststoffe.

Die Protonen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe von **7** zeigen, bezogen auf *TMS* im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung bei  $\delta = 0,13$  ppm im Hochfeld und spalten über eine  $^5\text{J}_{\text{HF}}$ -Kopplung von 0,64 Hz zu einem Dublett auf. Die Protonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe treten bei  $\delta = 0,82$  ppm in Resonanz und die der *tert.*-Butylgruppen des Pentacyclus bei  $\delta = 1,31$  ppm. Letztere spalten über eine  $^4\text{J}_{\text{HF}}$ -Kopplung (0,33 Hz) zu einem Dublett auf. Das Fluoratom der Verbindung **7** gibt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einen Peak bei  $\delta = 51,00$  ppm und für **8** bei  $\delta = 45,61$  ppm.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt eine chemische Verschiebung für das exocyclische Siliciumatom bei  $\delta = 8,96$  ppm, (**8**,  $\delta = 8,61$  ppm) mit einer  $^3\text{J}_{\text{SiF}}$ -Kopplung (1,93 Hz), die zu einem Dublett aufspaltet. Das endocyclische Siliciumatom tritt bei  $\delta = -46,45$  ppm (**7**) und bei  $-68,43$  ppm (**8**) in Resonanz. Die  $^1\text{J}_{\text{SiF}}$ -Kopplungen betragen (**7** = 260,10 Hz; **8** = 233,86 Hz). Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum ergibt ein Signal für das exocyclische Stickstoffatom bei  $\delta = -352,73$  ppm und hat eine  $^3\text{J}_{\text{NF}}$ -Kopplung, die (15,80 Hz) zu einem Dublett aufspaltet. Die endocyclischen Stickstoffatome ergeben

einen Peak bei  $\delta = -291,00$  ppm und spalten über eine kleinere  $^1J_{\text{NF}}$ -Kopplung (7,30 Hz) zu einem Dublett auf.

### 3.3 Lithiumderivate der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene

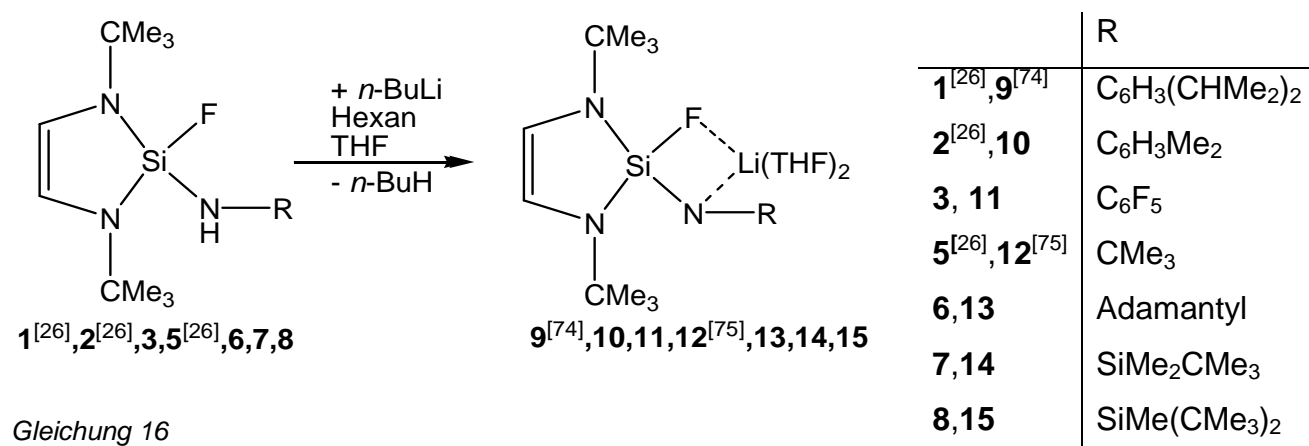
Seit der Darstellung des ersten Lithiumfluorsilylamids<sup>[51]</sup> konnten viele Vertreter dieses Verbindungstyps synthetisiert und kristallstrukturanalytisch untersucht werden<sup>[38],[69]</sup>.

Die daraus abgeleiteten, den strukturellen Aufbau im allgemeinen determinierenden Faktoren sind bereits in der Einleitung (vgl. Kap. 1.9) genannt worden. Bisher sind nur drei Lithiumsalze der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene untersucht<sup>[26]</sup>.

#### 3.3.1 Lithium-THF-Addukte der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene, 1-3 und 5-8

Werden **1**<sup>[26]</sup>, **2**<sup>[26]</sup>, **3**, und **5**<sup>[26]</sup>, **6**, **7**, **8** in *n*-Hexan mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert, so bilden sich in einer exothermen Reaktion unter *n*-Butanabspaltung Lithiumsalze, welche zunächst in dem verwendeten unpolaren Solvens kaum, nach Zugabe einiger Tropfen der Lewis-Base THF aber gut löslich sind. Der Reaktionsverlauf der Darstellung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Es entstehen in guten Ausbeuten die hydrolyseempfindlichen Lithiumsalze **9-15**.



Gleichung 16

Der nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende bräunliche Feststoff der Verbindungen **9-15** ist in *n*-Hexan/THF gut löslich und konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden.

Das integrierte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelösten Kristalle von **9-15** ergab die Koordination zweier Moleküle THF pro Lithiumsalz. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lithiumsalze **9-15** zeigt, bedingt durch den Li-Kontakt, welcher die Elektronendichte am Fluoratom erniedrigt, die allgemeine Tendenz, dass im Gegensatz zu den Aminosubstituierten Verbindungen **1-3** und **5-8** das Signal in Richtung Tieffeld verschoben wird (vgl. Tab. 2).

	<b>1</b> <sup>[26]</sup>	<b>2</b> <sup>[26]</sup>	<b>3</b>	<b>5</b> <sup>[26]</sup>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
$^{19}\text{F}$	50,80	50,80	46,54	39,50	42,95	51,00	45,61
	<b>9</b> <sup>[74]</sup>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b> <sup>[75]</sup>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
$^{19}\text{F}$	52,48	51,50	49,66	42,02	43,35	52,51	46,04

Tabelle 2:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **1-3**, **5-8** und **9-15**

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **9**<sup>[74]</sup>, **10**, **12**<sup>[75]</sup>, **13**, **14** zeigen ein Signal, welches, im Vergleich mit den Verbindungen **1**<sup>[26]</sup>, **2**<sup>[26]</sup>, **5**<sup>[26]</sup>, **6**, **7** in das Hochfeld verschoben ist. Dieser Effekt kommt durch den exocyclischen negativ-polarisierten Amid-Stickstoff, der durch elektrostatische Anziehungskräfte die Si-N-Bindung verkürzt und die Si-Atome elektronenreicher erscheinen lässt (vgl. Tab. 3).

	<b>1</b> <sup>[26]</sup>	<b>2</b> <sup>[26]</sup>	<b>3</b>	<b>5</b> <sup>[26]</sup>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
$^{29}\text{Si}$	-50,39	-49,35	-52,99	-52,52	-52,64	-46,45	-68,43
	<b>9</b> <sup>[74]</sup>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b> <sup>[75]</sup>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
$^{29}\text{Si}$	-58,35	-54,43	-50,11	-52,67	-53,78	-49,53	-67,58

Tabelle 3:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **1-3**, **5-8** und **9-15**

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Lithiumsalze **3** und **8** zeigen den gegenteiligen Effekt. Die Signale der Verbindungen sind gegenüber **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7** aufgrund des Substituenteneffekts leicht in das Tieffeld verschoben, d.h., der Pentafluorphenyl- und der große Silylrest üben einen elektronenziehenden Effekt auf das Siliciumatom aus.

### 3.3.2 Kristallstrukturen der Lithiumsalze 9-14

Die Lithiumsalze **9-14** wurden aus *n*-Hexan/THF als farblose Kristalle erhalten, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. **9**<sup>[74]</sup> kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*-1 (s. Abb. 12) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] mit Standardabweichungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

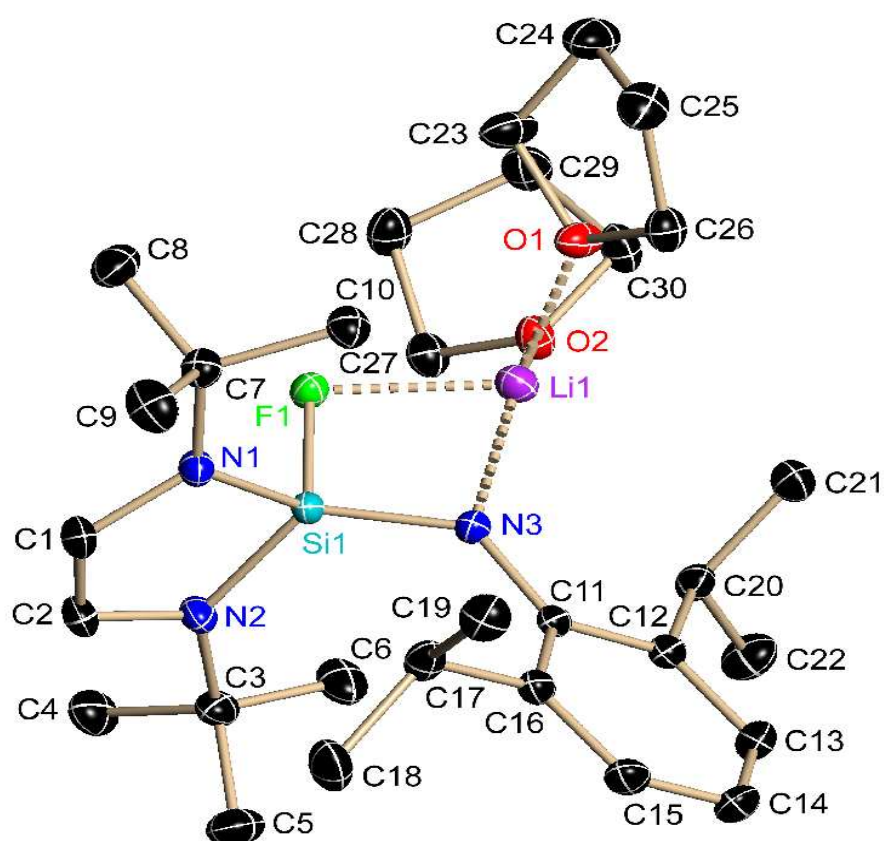


Abbildung 12: Die Struktur des Amids **9**<sup>[74]</sup> im Kristall

Li(1)-O	195.05(3) (mittlere)	N(3)-Li(1)-F(1)	74.67(9)
Li(1)-N(3)	202.4(3)	N(3)-Si(1)-F(1)	97.82(5)
Li(1)-F(1)	208.2(2)	O(2)-Li(1)-F(1)	94.65(10)



Si(1)-N(3)	165.10(11)	C(11)-N(3)-Li(1)	131.30(11)
Si(1)-F(1)	165.32(8)	O(1)-Li(1)-N(3)	113.46(12)
Si(1)-N(2)	173.63(11)	N(3)-Si(1)-N(2)	122.68(6)
Si(1)-N(1)	174.45(11)	N(3)-Si(1)-N(1)	128.03(6)
N(1)-C(1)	140.95(17)	C(11)-N(3)-Si(1)	132.78(9)
N(2)-C(3)	147.48(17)	Si(1)-N(3)-Li(1)	94.70(8)
N(2)-C(2)	141.36(17)		
N(2)-C(7)	148.23(17)		
N(3)-C(11)	139.16(16)		
C(1)-C(2)	133.3(2)		

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **9**<sup>[74]</sup> mit Standardabweichungen

Der fünfgliedrige Ring in **9**<sup>[74]</sup> ist annähernd planar, was anhand der Winkelsummen der Stickstoffatome  $\sum \angle \text{N}(1) = 358.93$  und  $\sum \angle \text{N}(2) = 359.52$  nachgewiesen wird. Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge beträgt 165.10 pm und ist aus elektrostatischen Gründen über 9 pm kürzer als die der endocyclischen Stickstoffatome Si(1)-N(1) (174.45 pm) und Si(1)-N(2) (173,63 pm) des Cyclopenten-Rings und ebenfalls kürzer als die Si(1)-F(1)-Bindung (165.32 pm). Die Tendenz des Lithiums, sich als härteste Lewis-Säure in dieser Verbindung an die härteste Lewis-Base, dem Fluoratom, zu binden, ist deutlich zu erkennen. Statt einer durchschnittlichen Si-F-Bindungslänge von ca. 155 pm<sup>[27]</sup> liegt der Abstand in **9**<sup>[74]</sup> mit 10% über dem Wert der Einfachbindung. Durch die Schwächung der Si-F-Bindung muss das Si(1)-Atom als Lewis-Säure bestrebt sein, den Elektronenverlust in Form einer kurzen Si(1)-N(3)-Bindung (165.10 pm) zu kompensieren. Die Winkelsumme des exocyclischen Stickstoffatoms beträgt  $\sum \angle \text{N}(3) = 358.80$  und es hat somit eine planare Umgebung.

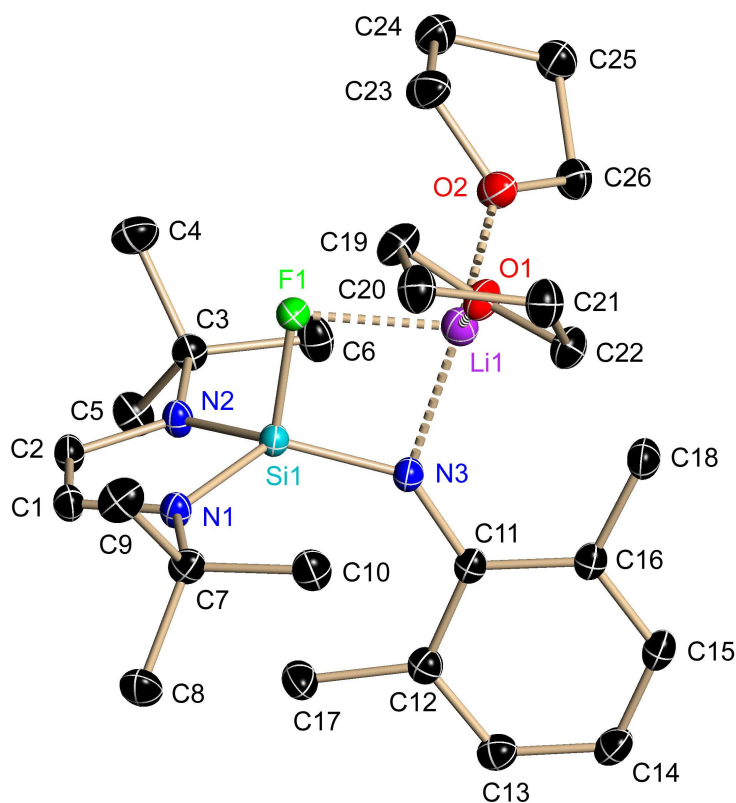
Nach Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse besteht die Koordinationssphäre des Lithiumions aus dem Fluoratom F(1), dem Stickstoffatom N(3) und zwei THF-Molekülen. Dies führt zu der Ausbildung eines viergliedrigen (LiFSiN)-Ringes. Der Li(1)-N(3)-Kontakt (202.4 pm) ist nur 5.8 pm kürzer als der Li(1)-F(1)-Kontakt (208.2 pm). Beide Abstände führen zu einem kleinen Ringinnenwinkel am Lithiumion N(3)-Li(1)-F(1)= 74.67°. Das Lithiumion hat mit einer Winkelsumme von  $\sum \angle \text{Li}(1) = 432.38$  eine verzerrt-tetraedische Umgebung.

Verbindung **10** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit  $Z=4$  (Abb. 13). Der Cyclopenten-Ring des Lithiumsalzes ist mit  $\sum \angle N(1)=359.94$  und  $\sum \angle N(2)=358.54$  planar. Die Si(1)-N(3)-Bindung ist im Vergleich mit der endocyclischen Si(1)-N(1)- (173.45 pm) und Si(2)-N(2)-Bindung (173.40 pm) durch die elektrostatische Anziehung auf 164.70 pm verkürzt. Der C(11)-N(3)-Si(1)-Winkel ist bedingt durch den Li(1)-N(3)-Kontakt mit  $137.57^\circ$  stark aufgeweitet.

Die Si(1)-F(1)-Bindungslänge beträgt wie in Verbindung **9**<sup>[74]</sup> 165.5 pm.

Die Winkelsumme des exocyclischen amidischen Stickstoffatoms beträgt  $\sum \angle N(3)=359.91$  und ist trigonal planar umgeben.

Die Koordinationssphäre des Lithiumions in **10** besteht wie in **9**<sup>[74]</sup> aus dem Fluoratom F(1), dem Stickstoffatom N(3) und zwei THF-Molekülen. Es bildet somit ebenfalls wie in **9**<sup>[74]</sup> einen planaren viergliedrigen (LiFSiN)-Ring aus. Der Li(1)-N(3)-Kontakt wurde mit 204.10 pm und die koordinative Li(1)-F(1)-Bindung mit 197,80 pm gefunden. Der Li(1)-F(1)-Kontakt in **10** ist im Vergleich mit dem gefundenen in **9** um 10,4 pm verkürzt und 6.3 pm kürzer als Li(1)-N(3)-Kontakt. Beide Abstände führen zu einem kleinen N(3)-Li(1)-F(1)-Ringinnenwinkel von  $76.31^\circ$ . Das Lithiumion in **10** ist mit einer Winkelsumme von  $\sum \angle Li(1)=436.30$  annähernd tetraedisch umgeben. Tabelle 5 gibt die charakteristischen Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung **10** mit Standardabweichungen wieder. Die N-C-Bindungen zum  $sp^2$ -Kohlenstoff sind ca. 7 pm kürzer als zum *tert.*- $sp^3$ -Kohlenstoff.

Abbildung 13: Die Struktur des Amids **10** im Kristall

Li(1)-O	196.4(2) (mittlere)	N(3)-Li(1)-F(1)	76.31(7)
Li(1)-N(3)	204.1(2)	N(3)-Si(1)-F(1)	97.54(4)
Li(1)-F(1)	197.8.(2)	O(2)-Li(1)-F(1)	97.52(9)
Si(1)-N(3)	164.70(10)	C(11)-N(3)-Li(1)	130.29(9)
Si(1)-F(1)	165.55(8)	O(1)-Li(1)-N(3)	113.46(12)
Si(1)-N(2)	173.40(10)	N(3)-Si(1)-N(2)	126.93(5)
Si(1)-N(1)	173.45(9)	N(3)-Si(1)-N(1)	125.58(5)
N(1)-C(1)	141.11(13)	C(11)-N(3)-Si(1)	137.57(8)
N(1)-C(7)	147.79(13)	Si(1)-N(3)-Li(1)	92.05(7)
N(2)-C(2)	141.20(13)		
N(2)-C(7)	148.01(13)		
N(3)-C(11)	137.77(13)		
C(1)-C(2)	133.82(15)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **10** mit Standardabweichungen

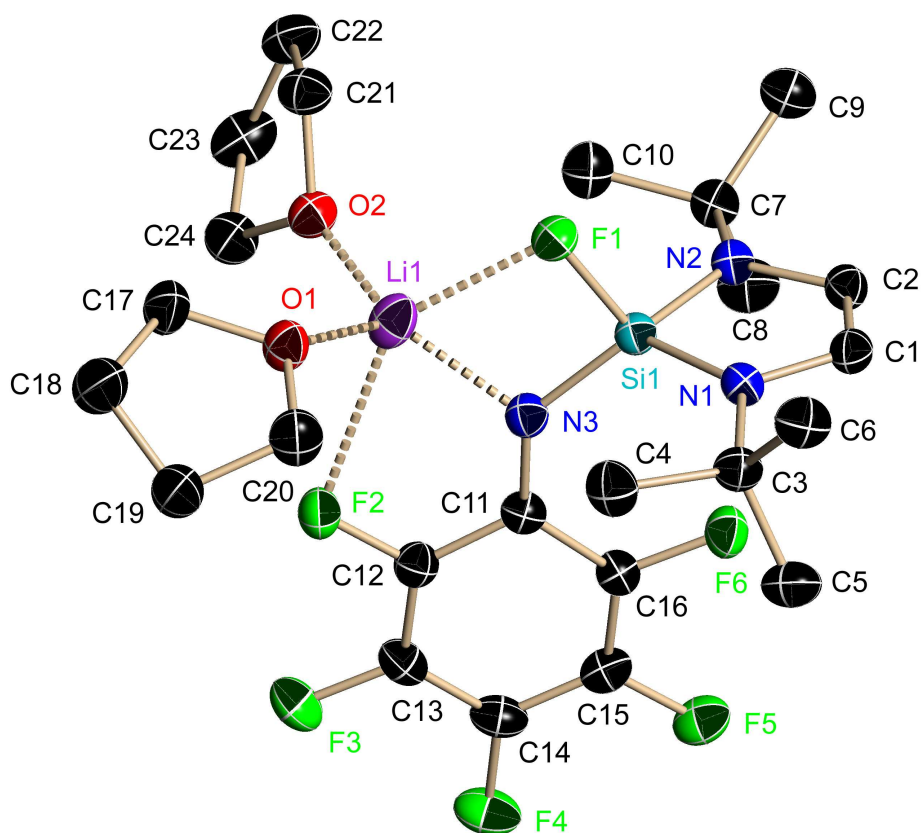
Verbindung **11** kristallisiert in Form farbloser Kristalle aus *n*-Hexan/THF als Monomer im monoklinen Kristallsystem  $P2(1)/n$  (Abb. 14). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Das Lithiumion ist an den exocyclischen amidischen Stickstoff koordiniert. Zusätzlich koordinieren zwei THF-Moleküle. Das exocyclische Stickstoffatom N(3) und die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) der Solvens-Moleküle bilden mit dem Lithiumion eine Ebene. Die Spitzen einer verzerrten trigonalen Bipyramide um das Lithiumion besetzen zwei Fluoratome. F(1), Li(1), F(2) und N(3) bilden ebenfalls eine Ebene. Das Lithiumion Li(1) wird durch F(1), (F2), N(3) und O(1), O(2) verklammert und ist somit fünffach koordinativ gebunden.

Die Li-F-Abstände sind bei Li(1)-F(1) mit 222.6 pm und bei Li(1)-F(2) mit 263.4 pm in **11** verglichen mit den gefundenen Abständen in **9**<sup>[74]</sup> und **10** aufgrund der Fünffachkoordination des Li<sup>+</sup>-Ions groß. Die Bindung ist überwiegend elektrostatischer Natur. Im Vergleich mit der F(3)-C(13)-Bindungslänge (134.9 pm) sind gefundenen Li-F-Abstände durch den Li<sup>+</sup>-Kontakt sehr gestreckt. Das elektropositive Lithiumion sucht die Koordination zu beiden elektronegativen Fluoratomen. Aus diesem Grund kommt es, im Vergleich mit **9**<sup>[74]</sup> und **10**, nicht zu einer eindeutigen kurzen koordinativen Li-F-Bindung mit dem Fluoratom des Cyclopenten-Rings. Durch die zusätzliche Wechselwirkung mit dem F(2)-Atom ist das Lithiumion Li(1) über dem Stickstoffatom N(3) „eingespannt“.

Die Si(1)-N(3)-Bindung ist mit 166.57 pm gegenüber einer Si-N-Einfachbindung deutlich verkürzt, und der Si(1)-N(3)-C(11)-Winkel ist bedingt durch den Li(1)-N(3)-Kontakt mit 132.63°aufgeweitet.

Die N(3)-Li(1)-F(1)- (71.13°) und N(3)-Li(1)-F(2)- (70.19) Ringinnenwinkel sind sehr klein. Die Winkelsumme des exocyclischen Stickstoffatoms beträgt  $\sum \text{N}(3) = 356.27$  und es hat somit eine annähernd trigonal planare Umgebung.

Abbildung 14: Die Struktur von **11** im Kristall

Li(1)-O	191.45(3) (mittlere)	N(3)-Li(1)-F(1)	71.13(7)
Li(1)-N(3)	197.9(3)	N(3)-Li(1)-F(2)	70.19(11)
Li(1)-F(1)	222.6(4)	N(3)-Si(1)-F(1)	96.12(6)
Li(1)-F(2)	263.4(4)	O(2)-Li(1)-F(1)	109.37(16)
Si(1)-N(3)	166.57(15)	O(1)-Li(1)-F(1)	110.75(16)
Si(1)-F(1)	163.35(10)	C(11)-N(3)-Li(1)	130.29(9)
Si(1)-N(2)	172.25(15)	O(1)-Li(1)-O(2)	103.68(16)
Si(1)-N(1)	172.36(15)	O(1)-Li(1)-N(3)	113.46(12)
N(1)-C(1)	141.2(2)	N(3)-Si(1)-N(2)	126.93(5)
N(1)-C(3)	147.8(2)	F(1)-Li(1)-F(2)	140.82(14)
N(2)-C(2)	141.1(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	125.58(5)

N(2)-C(7)	147.9(2)	C(11)-N(3)-Si(1)	132.63(13)
N(3)-C(11)	135.0(2)	Si(1)-N(3)-Li(1)	92.05(7)
C(1)-C(2)	133.3(3)	O(2)-Li(1)-F(2)	96.87(14)
F(2)-C(12)	135.9(2)	O(1)-Li(1)-F(2)	89.70(13)
F(3)-C(13)	134.9(2)		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **11** mit Standardabweichungen

Das Alkylamino-substituierte Lithiumsalz **12**<sup>[75]</sup> kristallisiert aus einer auf 60°C erwärmten gesättigten *n*-Hexan/THF-Lösung im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Abb. 15 zeigt die Struktur von **12**<sup>[75]</sup> im Festkörper, Tab. 7 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

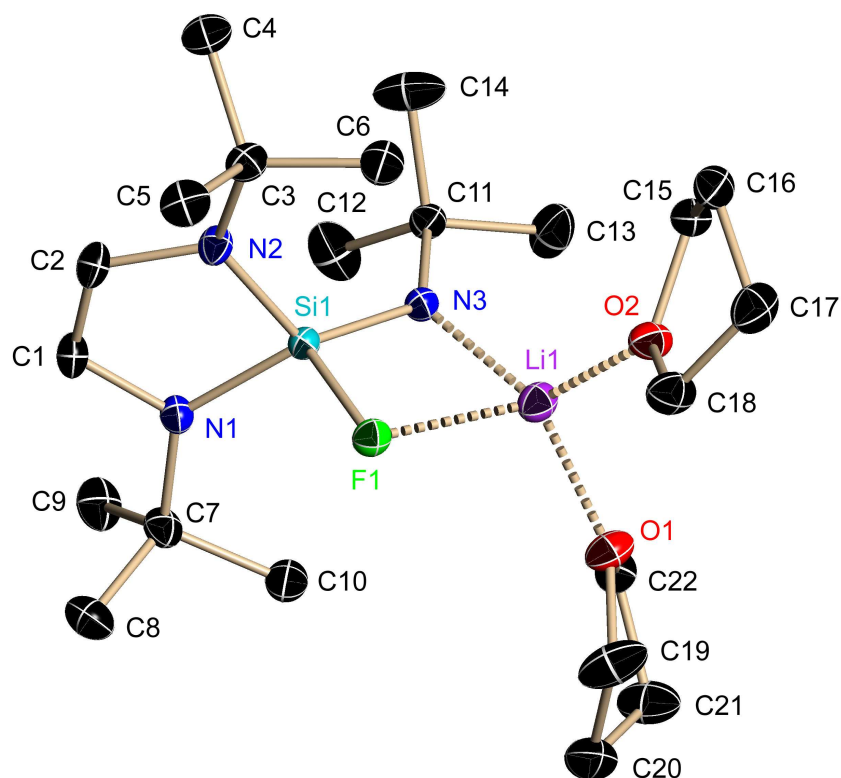


Abbildung 15: Kristallstruktur des Alkylamino-substituierten Lithiumsalzes **12**<sup>[75]</sup>

Li(1)-O	196.1(2) (mittlere)	N(1)-C(1)	140.72(16)
Li(1)-N(3)	193.5(2)	N(2)-C(3)	147.64(17)
Li(1)-F(1)	211.7(2)	N(2)-C(2)	140.59(16)
Si(1)-N(3)	163.79(11)	N(1)-C(7)	147.34(16)
Si(1)-F(1)	165.52(8)	N(3)-C(11)	145.12(16)
Si(1)-N(2)	174.68(11)	C(1)-C(2)	133.32(19)
Si(1)-N(1)	174.66(11)	O(1)-Li(1)-N(3)	127.48(13)
N(3)-Li(1)-F(1)	75.47(8)	N(3)-Si(1)-N(2)	125.79(5)
N(3)-Si(1)-F(1)	97.93(5)	N(3)-Si(1)-N(1)	125.64(6)
O(2)-Li(1)-F(1)	107.32(11)	C(11)-N(3)-Si(1)	130.81(9)
C(11)-N(3)-Li(1)	132.25(11)	Si(1)-N(3)-Li(1)	96.87(9)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **12** mit Standardabweichungen

Aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der *tert.*-Butylgruppe ist N(3) stark negativ polarisiert. Dies führt verglichen mit N(3)–Si(1)-Abständen von **9**, **10** und **11** zur Abnahme der N(3)-Si(1)-Bindungslänge und entsprechend zur Zunahme des Li-F-Abstandes.

Aufgrund des Lithium-Fluor-Kontaktes sind in **12**<sup>[75]</sup> die Si-F-Bindungen mit 165.5 pm länger als die exocyclischen Silicium-Abstände zum amidischen Stickstoff, Si(1)-N(3)= 163.79 pm. Der Li(1)-F(1)-Kontakt beträgt 211.7 pm und ist somit gestreckt. Beide Abstände führen zu einem kleinen N(3)-Li(1)-F(1)-Ringinnenwinkel von 75.47°. Die endocyclischen Si-N-Bindungen sind, verglichen mit der Si(1)-N(3)-Bindung, mit Si(1)-N(1)= 174.66 pm und Si(1)-N(2)= 174.68 pm um ca. 11 pm gestreckt. Die elektrostatische Wechselwirkung des Amidions zum Lithiumkation bewirkt einen kürzeren Li(1)-N(3)-Abstand (193.5 pm) als den Li(1)-O-Abstand (196.1 pm) zu den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle. Sowohl die endo- als auch die exocyclischen N-Atome sind, mit Winkelsummen von ca. 360°, planar umgeben.

Verbindung **13**, das Adamantylamino-substituierte Lithiumsalz, kristallisiert als Monomer bei -16°C in der monoklinen Raumgruppe *P2(1)/n* in Form farblos-gelblicher Kristalle aus *n*-Hexan/THF.

Die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchungen zeigen die Struktur von **13** (Abb. 16) im Kristall. Tab. 8 enthält die ausgewählten Bindungslängen [pm]

und –winkel [°]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der C-Atome der THF-Moleküle in der Abbildung verzichtet.

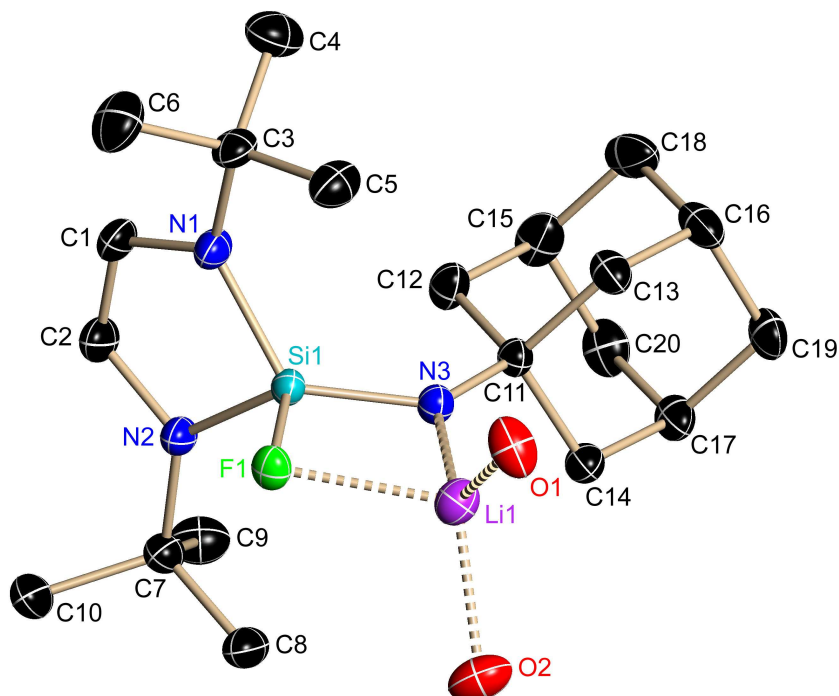


Abbildung 16: Die Struktur des Amids **13** im Kristall ohne die C-Atome der THF-Moleküle

Li(1)-O	194.54(4) (mittlere)	N(1)-C(1)	140.9(3)
Li(1)-N(3)	193.8.(4)	N(1)-C(3)	147.1(3)
Li(1)-F(1)	207.9(4)	N(2)-C(2)	140.8(3)
Si(1)-N(3)	164.4(2)	N(2)-C(7)	147.5(3)
Si(1)-F(1)	165.6(1)	N(3)-C(11)	144.8(2)
Si(1)-N(2)	174.5(2)	C(1)-C(2)	133.3(3)
Si(1)-N(1)	174.6(2)	O(1)-Li(1)-N(3)	127.4(2)
N(3)-Li(1)-F(1)	76.45(14)	N(3)-Si(1)-N(2)	125.24(9)
N(3)-Si(1)-F(1)	97.84(7)	N(3)-Si(1)-N(1)	125.53(9)
O(2)-Li(1)-F(1)	107.84(19)	C(11)-N(3)-Si(1)	129.23(14)
C(11)-N(3)-Li(1)	135.17(17)	Si(1)-N(3)-Li(1)	95.60(14)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **13** mit Standardabweichungen



Die Kristallstruktur von **13** zeigt, dass mit dem sterisch anspruchsvollen Adamantylsubstituenten die Grenze der Substitutionsmöglichkeiten an dem difluorfunktionellen pentacyclischen System erreicht ist, da der Substituent sehr viel Raum beansprucht. Eine Zweitsubstitution wurde nicht beobachtet.

Die elektronischen Effekte der Adamantylgruppe entsprechen denen der *tert.*-Butylgruppe (Verb. 12).

Der Fünfring in **13** ist planar, was anhand der Winkelsummen der Stickstoffatome  $\sum \angle(1) = 360$  und  $\sum \angle(2) = 359.9$  nachgewiesen wird. Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge beträgt 164.4 pm und ist aus elektrostatischen Gründen über 10 pm kürzer als die der endocyclischen Stickstoffatome Si(1)-N(1) (174.6 pm) und Si(1)-N(2) (174.5 pm) des Cyclopenten-Rings und ebenfalls kürzer als die S(1)-F(1)-Bindung (165.6 pm). Die Winkelsumme des exocyclischen Stickstoffatoms beträgt  $\sum \angle(3) = 360$  und ist trigonal planar umgeben. Durch die elektrostatische Wechselwirkung ist der Li(1)-F(1)-Kontakt in **13** auf 207.9 pm gestreckt und der Li(1)-N(3)-Kontakt auf 193.8 pm verkürzt. Der N(3)-Li(1)-F(1)-Ringinnenwinkel ist dadurch auf  $76.45^\circ$  komprimiert.

Die C(1)-C(2)-Doppelbindungslänge im Pentacyclus beträgt 133.3 pm.

Das Lithiumkation bildet wie in **9**<sup>[74]</sup>, **10** und **12**<sup>[75]</sup> einen planaren viergliedrigen (SiNLiF) Ring aus.

Verbindung **14** wird in siedendem *n*-Hexan/THF-Solvens gelöst und bei Raumtemperatur in Form farbloser Kristalle auskristallisiert. **14** kristallisiert monomer in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Die endocyclischen Stickstoffatome N(1) und N(2) in **14** sind mit  $\sum \angle(1) = 359.5$  und  $\sum \angle(2) = 360$  planar umgeben. Das exocyclische amidische Stickstoffatom N(3) hat mit  $\sum \angle(3) = 358.9$  eine trigonal planare Umgebung. Die Si(1)-N(3)-Bindung ist aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen auf 163.7 pm verkürzt und damit kürzer als die Si(1)-F(1)-Bindung (165.6 pm). Dies führt zur Streckung des Li(1)-F(1)-Kontakts in **14** auf 212.2 pm. Der Li(1)-N(3)-Kontakt beträgt 195.3 pm. Auffällig ist die exocyclische Si(2)-N(3)-Bindungslänge (167.2 pm), welche auf elektrostatische Gründe zurückzuführen ist. Der Si(1)-N(3)-C(11)-Winkel ist bedingt durch den Li(1)-N(3)-Kontakt mit  $134.23^\circ$  stark aufgeweitet. Das Lithiumion Li(1) sättigt seine Koordinationssphäre durch vier Koordinationspartner Fluor, Stickstoff sowie den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle ab, wodurch es zur Ausbildung eines

planaren, viergliedrigen (LiFSiN)-Ringes kommt. Abb. 17 zeigt die Struktur von **14** im Festkörper, Tab. 9 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

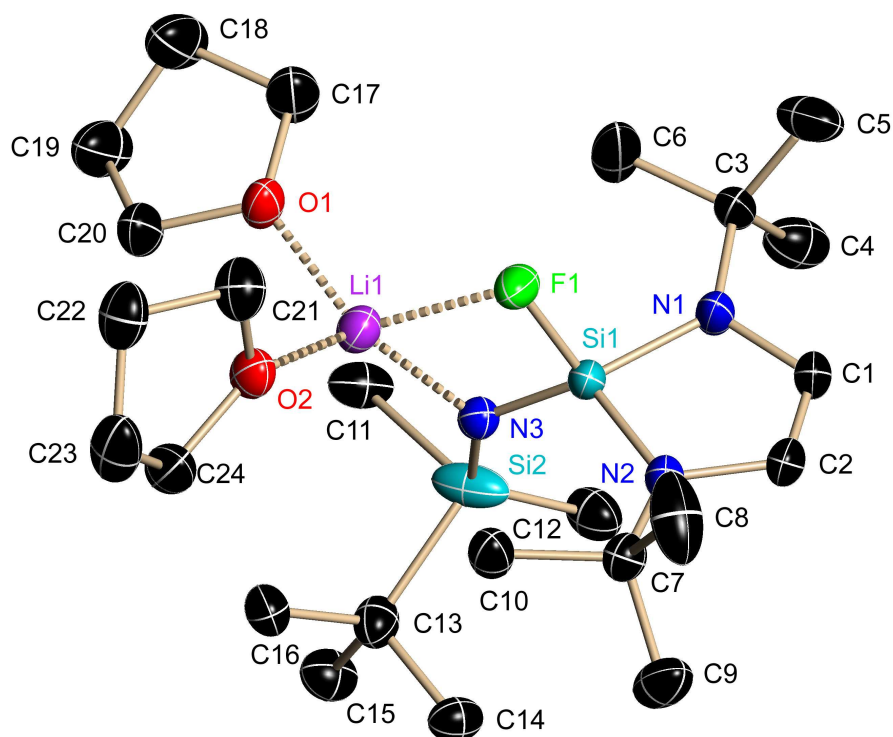


Abbildung 17: Kristallstruktur des Silylamino-substituierten Lithiumsalzes **14**

Li(1)-O	194.2(3) (mittlere)	N(3)-Li(1)-F(1)	76.34(12)
Li(1)-N(3)	195.3.(3)	N(3)-Si(1)-F(1)	107.7(7)
Li(1)-F(1)	212.2(3)	O(2)-Li(1)-F(1)	103.14(15)
Si(1)-N(3)	163.7(17)	Si(2)-N(3)-Li(1)	129.63(13)
Si(1)-F(1)	165.6(12)	O(1)-Li(1)-N(3)	131.7(18)
Si(1)-N(2)	173.6(17)	N(3)-Si(1)-N(2)	123.51(9)
Si(1)-N(1)	173.9(17)	N(3)-Si(1)-N(1)	123.78(9)
N(1)-C(1)	140.9(2)	Si(2)-N(3)-Si(1)	134.23(10)
N(1)-C(3)	147.5(2)	Si(1)-N(3)-Li(1)	95.06(12)
N(2)-C(2)	141.0(3)		
N(2)-C(7)	148.2(3)		

N(3)-Si(2)	167.2(16)
C(1)-C(2)	133.1(3)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **14** mit Standardabweichungen

Bei Verbindung **15** wurde, aufgrund der vorhergehenden Röntgenstrukturanalysen von **9**<sup>[74]</sup>-**14**, auf diese verzichtet. **15** wurde vollständig NMR-spektroskopisch untersucht. Das integrierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Koordination von zwei THF-Molekülen an dem Lithiumion. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt einen Peak bei  $\delta = 46,04$  ppm. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale. Das exocyclische Siliciumatom tritt bei  $\delta = -8,30$  ppm in Resonanz und spaltet über eine <sup>3</sup>J<sub>SiF</sub> = 18,18 Hz zu einem Dublett auf. Das endocyclische Siliciumatom gibt im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -67,58$  ppm und spaltet über eine große <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> (234,17 Hz) zu einem Dublett auf.

Bietet man dem THF-koodiniertem Lithiumsalz **11** und der in der Verbindung enthaltenen Lewis-Säure Lithium die bimolare Menge des Chelatliganden Kronenether 12-Krone-4 an, entstehen freie Ionen (Abb. 18). Dieses wird durch eine Hochfeldverschiebung von **16** ( $\delta = -51,68$  ppm) gegenüber **11** ( $\delta = -50,11$  ppm) des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals deutlich.

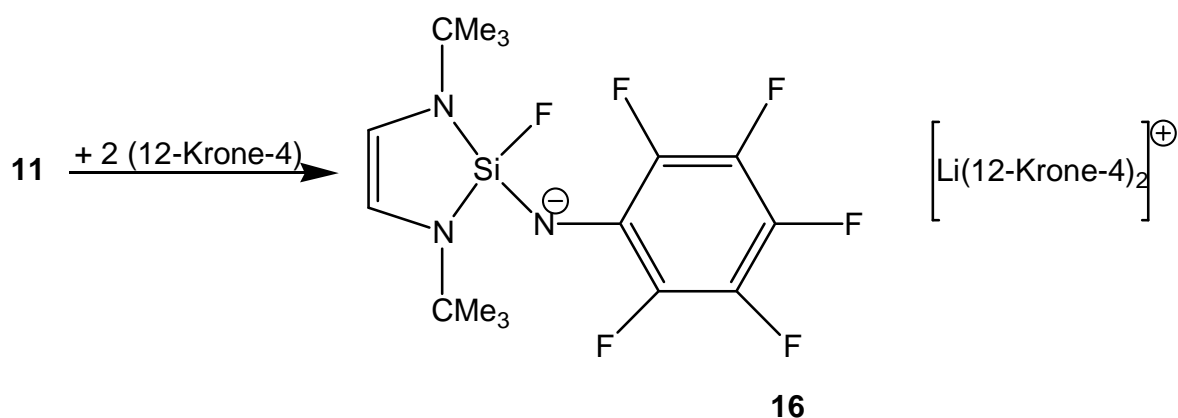


Abbildung 18: Synthese des freien Amids **16**

Aus der NMR-spektroskopischen Analyse von **16** resultiert, dass durch die Koordination von zwei Kronenether-Molekülen an das Lithium jede Wechselwirkung zwischen den Ionen aufgehoben ist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die *tert*-Butylgruppen des Fünfrings ein Signal bei  $\delta = 1,24$  ppm und für die Protonen der C=C-Doppelbindung bei  $\delta = 5,73$  ppm, die über eine <sup>4</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung (2,00 Hz) zu einem Dublett aufspalten. Die Protonen des Kronenethers treten im <sup>1</sup>H-NMR-

Spektrum bei  $\delta = 3,36$  ppm in Resonanz. Die Integration der Kronenether-Protonen entspricht 32 H-Atomen, welches zwei Kronenether-Molekülen zugeordnet werden kann. Das Lithiumion ist somit formal achtfach koordiniert. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt für das Lithiumion ein Signal bei  $\delta = -0,43$  ppm. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt, für das am Silicium gebundene Fluoratom ein, aufgrund des fehlenden Li-Kontakts, im Vergleich mit **11** ( $\delta = 49,66$  ppm), ins Hochfeld verschobenes Signal bei  $\delta = 46,75$  ppm.

Abbildung 19 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung **16** in Form eines „Ball and Stick-Modells“, aufgrund von Fehlordnungsproblemen, die das vollständige Lösen der Kristallstruktur verhinderten. Auf Angaben über Bindungslängen und -winkel wird verzichtet, da keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.

Die gefundene Struktur bestätigt die des NMR-spektroskopischen charakterisierten freien Amids **16**, das aber ohne  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  abgebildet wird.

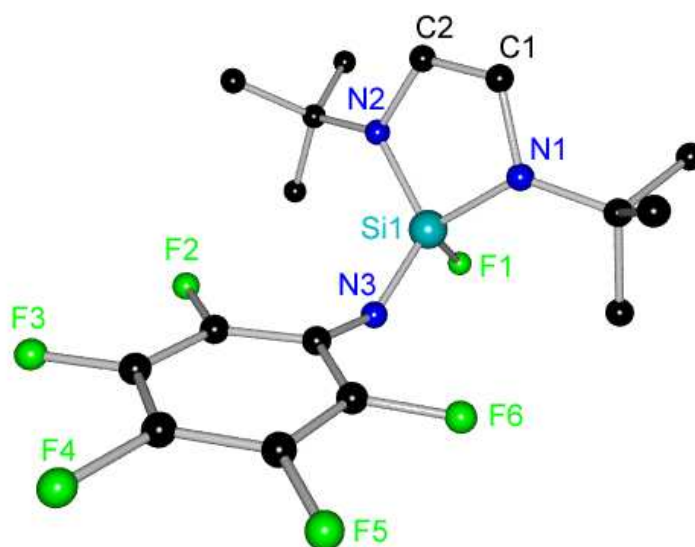
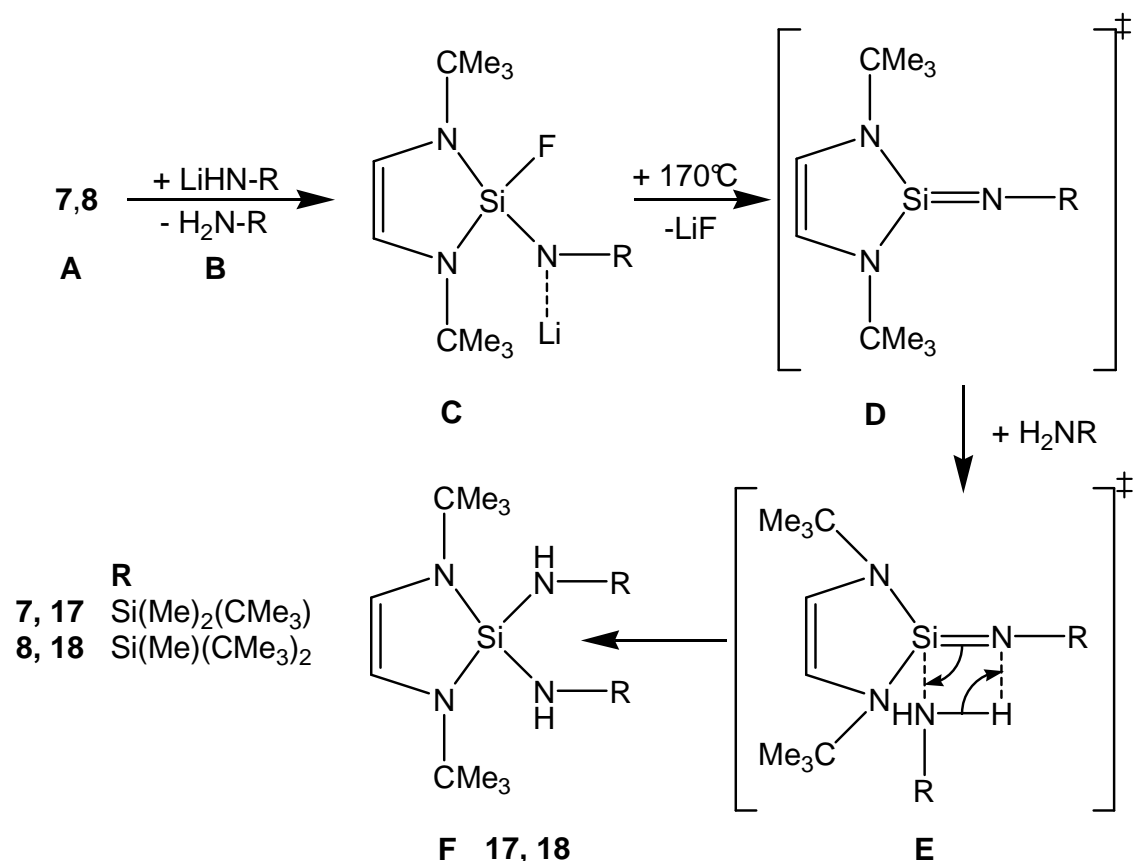


Abbildung 19: „Ball and Stick-Modell“ von **16**

### 3.4 Darstellung der disubstituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene **17** und **18**

Bei der Synthese von **7** und **8**, bei der hohe Temperaturen von 160-180°C nötig sind (vgl. Kap. 3.2.1), bilden sich die Nebenprodukte **17** und **18**, die isoliert und NMR- und Massenspektroskopisch vollständig charakterisiert werden konnten. Gleichung 17 veranschaulicht den Bildungsmechanismus von **17** und **18**.



Gleichung 17: Synthesemechanismus von **17** und **18**

Die sich in Lösung bereits gebildeten monosubstituierten Silylamino-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene **7** und **8** (A) reagieren mit dem ebenfalls noch in Lösung vorhandenem lithiierten Silylamin (B). Dabei kommt es, bedingt durch die hohen Temperaturen von 160-180°C, zu einer Umlithiierung von (A), welches zur Bildung des Lithiumsalzes (C) führt; gleichzeitig wird das Silylamin ( $\text{H}_2\text{NR}$ ) (B) zurückgebildet. Thermisch spaltet sich Lithiumfluorid ab und es bildet sich das Iminosilen (D), das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch mit einer chemischen Verschiebung von +80 ppm nachgewiesen werden kann<sup>[26]</sup>.

(D) reagiert mit dem zurückgebildeten Silylamin (B) in einer Additionsreaktion an die Si=N-Doppelbindung zu dem Intermediat (E). Letztlich kommt es zur Bildung der isolierten Produkte **17** und **18** (F).

Verbindung **17** und **18** können im Vakuum destillativ gereinigt werden. **17** hat bei 0,02 mbar einen Siedepunkt von 120°C und **18** von ca. 130 °C.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt für **17** und **18** zwei Signale. Das endocyclische Siliciumatom des Fünfrings tritt in **17** bei  $\delta = -46,45$  ppm und in **18** bei  $\delta = -42,03$  ppm in Resonanz. Das exocyclische Siliciumatom gibt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum einen Peak bei  $\delta = 6,87$  ppm (**17**) und bei  $\delta = 8,03$  ppm (**18**).

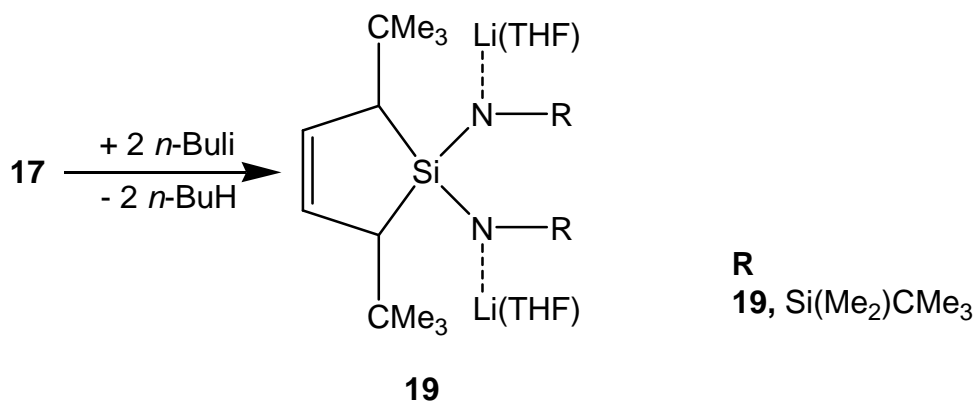
Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen zeigt für **17** und **18** zwei Signale. Das exocyclische Stickstoffatom tritt im Spektrum von **17** bei  $\delta = -346,34$  ppm und in **18** bei  $\delta = -347,90$  ppm in Erscheinung. Die endocyclischen Stickstoffatome geben im  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -291,60$  ppm (**17**) und bei  $\delta = -288,47$  ppm (**18**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **17** zeigt für die Protonen der Methylgruppen am exocyclischen Siliciumatom ein Signal bei  $\delta = 0,19$  ppm und für **18** bei  $\delta = 0,11$  ppm. Die Protonen der exocyclischen *tert.*-Butylgruppen treten in **17** bei  $\delta = 0,93$  ppm und in **18** bei  $\delta = 0,99$  ppm in Resonanz. Die Protonen der C=C-Doppelbindung geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 5,77$  ppm (**17**) und  $\delta = 5,63$  ppm (**18**).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **17** gibt für die Kohlenstoffatome der exocyclischen Methylgruppen ein Signal bei  $\delta = -2,44$  ppm und für **18** bei  $\delta = -6,23$  ppm im Hochfeld.

### 3.4.1 Synthese des Dilithiumsalzes **19**

Verbindung **17** verfügt über zwei acide Wasserstoffatome an den exocyclischen Stickstoffatomen. **17** reagiert in *n*-Hexan/THF mit *n*-Butyllithium im molaren Verhältnis 1:2 unter *n*-Butanabspaltung zu dem THF koordiniertem Dilithiumsalz **19** (s. Gl. 18).



Gleichung 18: Darstellung des Dilithiumsalzes **19**

Verbindung **19** ist im unpolaren Solvens, wie *n*-Hexan, zunächst schwer, nach der Zugabe von THF aber gut löslich. Wird **19** in siedendem *n*-Hexan/THF gelöst und bei Raumtemperatur auskristallisiert, addiert es je Lithiumion ein THF-Molekül.

**19** kristallisiert monomer in der monoklinen Raumgruppe *P21*.

Abbildung 20 zeigt die Struktur von **19** im Kristall. Tabelle 10 beinhaltet ausgewählte charakteristische Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung **19**.

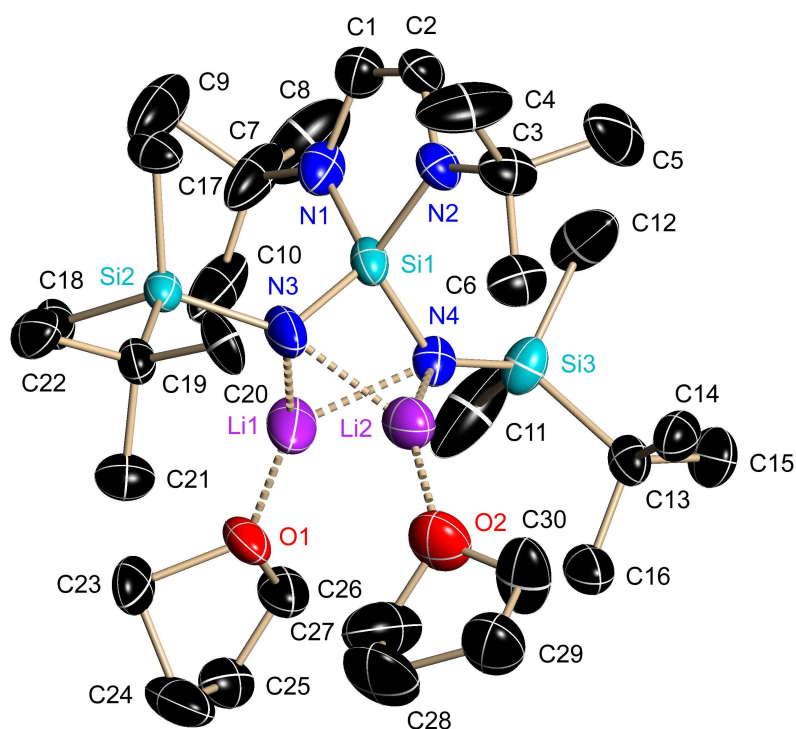


Abbildung 20: Kristallstruktur des Dilithiumsalzes **19**

Li(1)-O	184.5(8) (mittlere)	Si(1)-N(3)-Si(2)	124.2(3)
Li(1)-N(3)	203.7(9)	Si(1)-N(3)-Li(1)	82.0(3)
Li(2)-N(4)	206.2(10)	Si(2)-N(3)-Li(1)	152.8(3)
Li(1)-N(4)	200.7(8)	Si(1)-N(4)-Si(3)	131.2(2)
Li(2)-N(3)	204.6(10)	O(2)-Li(2)-N(3)	148.1(8)
Si(1)-N(3)	170.9(4)	Si(1)-N(4)-Li(2)	82.4(3)
Si(2)-N(3)	175.7(5)	Si(3)-N(4)-Li(2)	127.8(3)
Si(1)-N(1)	177.1(3)	O(1)-Li(1)-N(3)	138.9(14)
Si(1)-N(2)	176.5(4)	O(1)-Li(1)-N(3)	136.5(13)
Li(1)-Li(2)	241.5(14)	N(4)-Li(1)-N(3)	78.2(3)
N(1)-C(1)	140.6(6)	O(2)-Li(2)-N(4)	130.3(6)
N(1)-C(7)	146.5(6)	N(3)-Li(1)-N(4)	76.7(3)
N(2)-C(2)	140.2(6)	Li(1)-N(3)-Li(2)	72.5(4)
N(2)-C(7)	148.0(6)	Li(1)-N(4)-Li(2)	72.8(5)
Si(1)-N(4)	170.6(3)		
Si(3)-N(4)	168.8(3)		
C(1)-C(2)	131.7(7)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **19** mit Standardabweichungen

Aus der Kristallstrukturanalyse und dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** resultiert, dass die Lithiumionen in der Verbindung von je einem THF-Molekül koordiniert werden.

Die Winkelsumme der endocyclischen Stickstoffatome, beträgt  $\sum \angle \text{N}(1) = 359.9$  und  $\sum \angle \text{N}(1) = 360$  sie sind damit planar umgeben. Der Amids tickstoff N(4) hat mit  $\sum \angle \text{N}(4) = 414.2$  (mit Li(1)-Kontakt) eine tetraedische Koordination. Die Kristallstruktur zeigt ein, in der Substitution unsymmetrisches Molekül. Die Lithiumionen sind vielfachkoordiniert. Das exocyclische amidische Stickstoffatom N(3) ist jedoch mit  $\sum \angle \text{N}(3) = 359$  (ohne Li(2)-Kontakt) planar umgeben und führt mit einem Li(2)-Kontakt nicht zur Pyramidalisierung.

Die Lithiumionen sind mit Winkelsummen von  $\sum \angle \text{Li}(1) = 353.6$  und  $\sum \angle \text{Li}(2) = 355$  trigonal-pyramidal umgeben. Die Si(1)-N(3)-Bindung hat eine Länge von 170.9 pm und die Si(1)-N(4)-Bindung von 170.6 pm diese Bindungsverkürzung ist auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Si(2)-N(3)- (175.7 pm) und die Si(3)-N(4)-Bindung (168.8 pm) zeigen eine stark unterschiedliche Bindungslänge.



Die Lithiumionen (Li(1), Li(2)) bilden zusätzlich über Kreuz einen Li-N-Kontakt zu je zwei Stickstoffatomen (N(3), N(4)) mit Li(1)-N(3)= 203.7 pm, Li(1)-N(4)= 200.7 pm und Li(2)-N(4)= 206.2 pm, Li(2)-N(3)= 204.6 pm aus. Der mittlere, Li-O-Kontakt beträgt 184.5 pm. Der Li(1)-Li(2)-Abstand beträgt 241.5 pm.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **19** zeigt, im Vergleich mit **17**, der NH-Verbindung, eine starke Verschiebung der Signale aufgrund des Einflusses des Amidstickstoffs in das Hochfeld. Das endocyclische Siliciumatom zeigt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **19** ein Signal bei  $\delta = -15,7$  ppm (**7**,  $\delta = -46,45$  ppm). Das exocyclische Siliciumatom zeigt eine Resonanz ins Tieffeldverschoben bei  $\delta = -21,50$  ppm (**7**,  $\delta = 6,87$  ppm). Das Ring-Siliciumatom ist somit elektronenreicher als das exocyclische Si-Atom. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum gibt ein Signal für beide Lithiumionen bei  $\delta = 1,27$  ppm.

### 3.5 Umsetzungen der Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene **9**<sup>[74]</sup> und **12**<sup>[75]</sup> mit Alkyltrialen der 13. Gruppe

Monomere Verbindungen der Form  $R_2M-ER'_2$  zwischen Elementen der 13. (M) und der 15. (E) Gruppe besitzen die Fähigkeit zur Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen, indem das einsame Elektronenpaar von E mit dem freien p-Orbital von M überlappt. Während diese  $\pi$ -Bindung in der Bor-Stickstoff-Chemie gut belegt ist, neigen die höheren Homologen der 13. Gruppe zur Di- und Oligomerisierung. Um auch hier die Stabilisierung monomerer Verbindungen zu erreichen, müssen M oder E oder beide sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen<sup>[76]</sup>.

In Kapitel 1.8 wurde bereits darauf eingegangen, dass Lithiumfluorsilylamide z.T. ein verblüffend analoges Reaktionsverhalten mit dem der Iminosilene aufweisen; u.a., die nucleophile 1,3-Methanidionenwanderung<sup>[49],[50],[54],[55],[57],[58],[59]</sup> in Umsetzung von Iminosilenen bzw. Lithiumfluorsilylamiden mit Trimethylalan.

Im Folgenden wird über Reaktionen der Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene **9**<sup>[74]</sup> und **12**<sup>[75]</sup> mit Alkylverbindungen des Aluminiums berichtet.

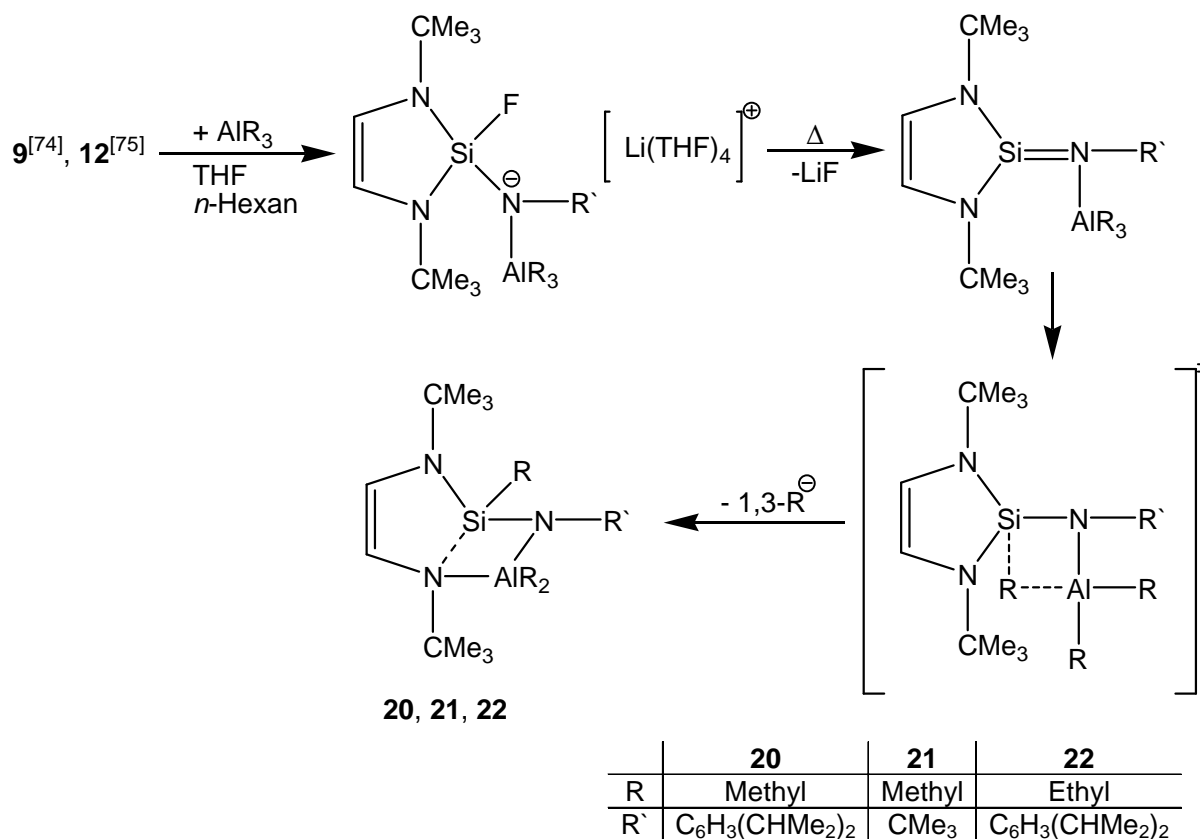
#### 3.5.1 2-Dialkylalan-2-amino-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene, **20-22**

Die Reaktion von **9**<sup>[74]</sup> und **12**<sup>[75]</sup> mit Trimethyl- bzw. Triethylalan in *n*-Hexan/THF bei Raumtemperatur verläuft exotherm und ergibt ein Hauptprodukt, die monomeren Silylamin-dialkyl-alane **20**<sup>[74]</sup>, **21** und **22**<sup>[74]</sup> (s. Schema 3).

In dem ersten Schritt der Reaktion verdrängt das Alkylalan die harte Lewis-Säure  $Li^+$  von dem Stickstoffatom. Das Lithiumion wird von den anwesenden THF-Molekülen vierfach koordiniert und bildet das Gegenion zum Amidstickstoff.

Thermisch tritt in einem zweiten Schritt LiF-Abspaltung unter Bildung eines Alkylalan-Addukts eines Iminosilens ein. Dieses stabilisiert sich intramolekular durch eine 1,3-Alkanidionenwanderung vom Aluminium- zum Siliciumatom. Im letzten Schritt der Reaktion setzt eine 1,3-Alkanidionenwanderung in Richtung des positiv-polarisiertem Siliciumatoms ein. Dieses Reaktionsverhalten ist von Iminosilenen mit Trimethylalan bekannt<sup>[46]</sup> und zeigt, dass das dreifachkoordinierte Siliciumatom stärker Lewis-Sauer ist als das dreifach koordinierte Aluminiumatom. Die gebildeten Verbindungen **20**<sup>[74]</sup>,

**21** und **22**<sup>[74]</sup> sind wenig hydrolyseempfindlich und können an der Luft gehandhabt werden.



Schema 3: Darstellung von **20**, **21** und **22**

**20** kristallisiert in Form eines Bicyclus aus *n*-Hexan/THF in der monoklinen Raumgruppe *P*2(1)/*n* (Abb. 21). Tabelle 11 enthält ausgewählte charakteristische Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung.

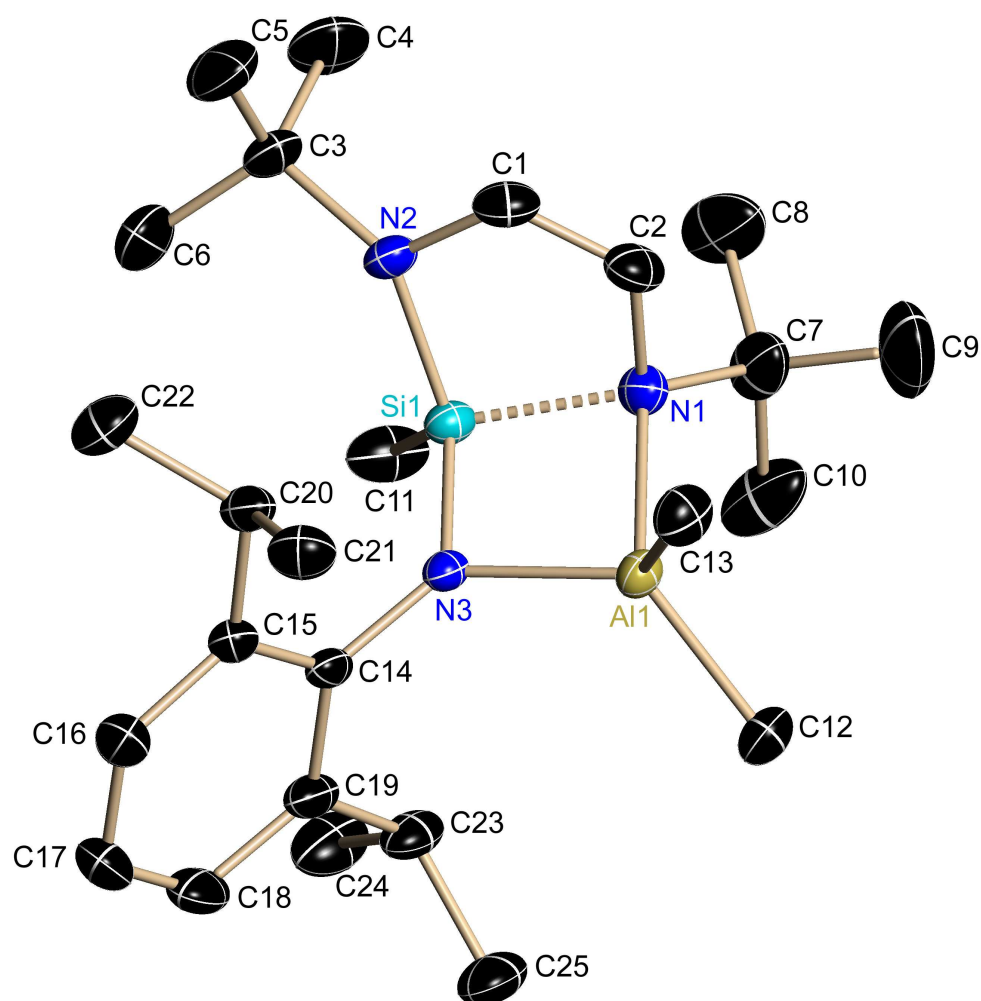


Abbildung 21: Festkörperstruktur von **20** im Kristall

Al(1)-N(1)	206.61(12)	N(3)-Al(1)-C(13)	118.63(6)
Al(1)-N(3)	187.26(10)	N(3)-Al(1)-N(2)	119.02(5)
Si(1)-N(1)	184.05(11)	C(13)-Al(1)-C(12)	110.60(6)
Si(1)-N(2)	173.96(11)	N(3)-Al(1)-N(1)	80.00(4)
Si(1)-N(3)	168.57(10)	C(12)-Al(1)-N(1)	116.41(5)
Si(1)-C(11)	184.97(14)	N(3)-Si(1)-N(2)	118.87(5)
N(3)-C(14)	142.72(15)	N(3)-Si(1)-N(1)	91.87(5)
N(2)-C(1)	139.92(17)	N(2)-Si(1)-N(1)	95.08(5)
N(1)-C(2)	145.85(16)	N(3)-Si(1)-C(11)	114.71(6)
N(2)-C(3)	148.72(16)	N(2)-Si(1)-C(11)	112.70(6)
N(1)-C(7)	153.08(17)	N(1)-Si(1)-C(11)	120.92(7)

C(1)-C(2)	131.96(19)	C(1)-N(2)-Si(1)	105.48(8)
C(14)-N(3)-Si(1)	129.80(8)	C(3)-N(2)-Si(1)	134.34(9)
C(14)-N(3)-Al(1)	130.33(8)	C(2)-N(1)-C(7)	111.68(11)
Si(1)-N(3)-Al(1)	99.84(5)	C(2)-N(1)-Si(1)	101.36(8)
C(1)-N(2)-C(3)	117.81(10)	C(7)-N(1)-Si(1)	123.92(9)
C(1)-N(1)-Al(1)	105.23(8)	C(7)-N(1)-Al(1)	122.38(8)
Si(1)-N(1)-Al(1)	88.28(4)		

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **20** mit Standardabweichungen

Die Kristallstruktur von **20** zeigt ein sehr unsymmetrisches Molekül. Das Siliciumatom geht drei beträchtlich unterschiedliche Si-N-Bindungen ein; Si(1)-N(3) 168.57 pm, Si(1)-N(2) 173.96 pm und Si(1)-N(1) 184.05 pm. Das Si(1)-Atom hat ohne den N(1)-Kontakt eine trigonal-pyramidale Umgebung. Die Si(1)-N(1)-Bindungslänge (184.05 pm) ist einer Adduktbindungslänge von Aminen an Iminosilenen konform.

Die kurze Si(1)-N(3)-Bindung (168.57 pm) kann mit elektrostatischer Wechselwirkungen erklärt werden. Der N(2)-Si(1)-N(3)-Winkel beträgt 118.87°, und verdeutlicht eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und dem N(1)-Atom. Die Si(1)-N(1)-Bindungslänge von 184.05 pm ist größer als die Addition der Kovalenzradien der Atome<sup>[27]</sup>; so dass die Verbindung als siebengliedriger Ring betrachtet werden kann. Die Stickstoffatome N(2) und N(3) sind mit Winkelsummen von  $\sum \text{N}(2) = 357.63$  und  $\sum \text{N}(3) = 359.97$  planar umgeben.

Ebenso ungewöhnlich sind die zwei Al-N-Abstände. Die gefundene Al(1)-N(3)-Bindung (187.26 pm) ist, im Vergleich mit den Kovalenzradien der Atome (ca. 200 pm)<sup>[27]</sup> sehr kurz und wurde bisher in monomeren Bis(silyl)amino-dimethyl-alanen, dreifach koordinierten Al-N-Verbindungen gefunden<sup>[39]</sup>. N(1) und Al(1) sind sp<sup>3</sup> hybridisiert und verzerrt tetraedisch umgeben  $\sum \text{N}(1) = 423.7$ ,  $\sum \text{Al}(1) = 425.64$ . Der „Knickwinkel“ zwischen dem planaren fünfgliedrigen C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si- und dem viergliedrigen NSiAl-Ringsystemen wurde mit 112.0° gemessen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **20** stimmen nicht mit den NMR-Daten, gemessen bei Raumtemperatur, der Verbindung überein, so sind die *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes in Lösung (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) äquivalent. Ebenso verhält es sich mit den, an dem Aluminiumatom gebundenen, Methylgruppen. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt für das endocyclische Siliciumatom ein Signal bei  $\delta = -13,06$  ppm, welches normalerweise bei aminstabilisierten Iminosilenen gefunden wird<sup>[39]</sup>.

Die Resonanz im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum für Siliciumatome die von drei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben sind ist normalerweise bei Werten von  $\delta = -40$  bis  $-50$  ppm zu erwarten. Die NMR-Daten von **20** lassen den Schluss zu, dass in Lösung eine fluktuierende Bindung zwischen dem Aluminiumatom (Al(1)) und den N(1)-, N(2)-Atomen existieren muss.

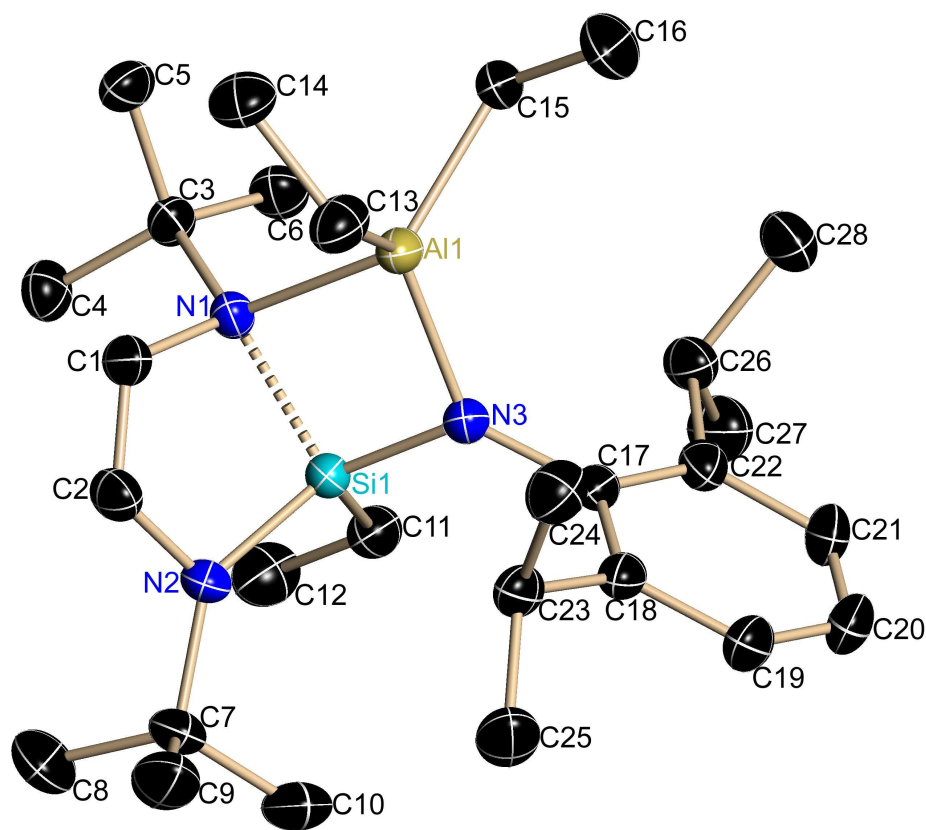
Verbindung **21** entsteht in der Reaktion aus dem Lithiumsalz **12** mit Trimethylalan (Schema 3). **21** ist bei 90%0,02 mbar destillierbar. Aufgrund einer ähnlich zu erwartenden Kristallstruktur wie bei **20** wurde auf diese bei **21** verzichtet.

**21** wurde jedoch durch die NMR- und Massenspektroskopie vollständig charakterisiert.  $\text{C}_6\text{D}_6$  dient für die NMR-spektroskopische Analyse als Lösungsmittel. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **21** gibt einen Peak im Tieffeld bei  $\delta = -14,65$  ppm. Das Aluminiumatom wird im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 63,27$  ppm gefunden, (**20**,  $\delta = 64,78$  ppm).

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **21** treten die Protonen der Methylgruppe, die am Silicium gebunden ist, bei  $\delta = 0,63$  ppm in Resonanz. Die Protonen, die am Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen, zeigen jeweils eine unterschiedliche Verschiebung bei  $\delta = -0,26$  und  $\delta = -0,37$  ppm und sind somit bei Raumtemperatur nicht äquivalent. Die Protonen der endocyclischen C=C-Doppelbindung zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei unterschiedliche Signale bei  $\delta = 5,18$  und  $\delta = 5,97$  ppm und sind damit ebenfalls nicht äquivalent. Die Methyl-Protonen der *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = 1,08$  ppm.

Aufgrund der Befunde von **20** und **21** wurde das Lithiumsalz **9** in (*n*-Hexan/THF) mit dem sterisch anspruchsvolleren Reagenz Triethylalan in Reaktion gebracht, um die vorhergehend erhaltenen Erkenntnisse zu bestätigen. Es entsteht in guten Ausbeuten (87%) Verbindung **22**. Die Kristalle wurden, für die NMR-spektroskopische Analyse, in Toluol- $d_8$  gelöst.

**22** kristallisiert als monomeres Bicyclus in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$  (Abb. 22) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Abbildung 22: Kristallstruktur von **22**

Al(1)-N(1)	209.0(2)	N(3)-Al(1)-C(13)	117.96(12)
Al(1)-N(3)	188.4(2)	N(3)-Al(1)-C(15)	118.86(12)
Si(1)-N(1)	185.6(2)	C(13)-Al(1)-C(15)	108.84(14)
Si(1)-N(2)	175.8(2)	N(3)-Al(1)-N(1)	80.50(9)
Si(1)-N(3)	169.4(2)	C(13)-Al(1)-N(1)	108.21(12)
Si(1)-C(11)	185.1(3)	C(15)-Al(1)-N(1)	119.99(12)
N(3)-C(17)	143.8(3)	N(3)-Al(1)-Si(1)	38.24(6)
N(2)-C(2)	140.5(4)	C(13)-Al(1)-Si(1)	114.65(10)
N(1)-C(1)	145.3(3)	C(15)-Al(1)-Si(1)	136.46(10)
N(1)-C(3)	152.8(3)	C(1)-N(1)-C(3)	111.1(2)
N(2)-C(7)	148.3(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	105.04(14)
C(1)-C(2)	131.9(4)	C(3)-N(1)-Si(1)	123.03(18)

C(17)-N(3)-Si(1)	129.80(8)	C(1)-N(1)-Al(1)	108.23(18)
C(17)-N(3)-Al(1)	130.33(8)	C(3)-N(1)-Al(1)	119.86(16)
Si(1)-N(3)-Al(1)	99.84(5)	Si(1)-N(1)-Al(1)	86.51(9)
N(3)-Si(1)-Al(1)	43.50(8)	C(2)-N(2)-C(7)	116.1(2)
N(1)-Si(1)-Al(1)	50.36(7)	C(2)-N(2)-Si(1)	108.53(18)
N(3)-Si(1)-N(1)	92.78(10)	C(7)-N(2)-Si(1)	135.40(19)
N(3)-Si(1)-(N2)	122.37(11)		

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **22** mit Standardabweichungen

Verbindung **22** ist im Kristall, wie **20**, ein unsymmetrisches Molekül. Das Siliciumatom geht drei markant unterschiedliche Si-N-Bindungen ein; Si(1)-N(3) 169.4 pm, Si(1)-N(2) 175.8 pm und Si(1)-N(1) 185.6 pm. Die Si(1)-N(1)-Bindungslänge (185.6 pm) gleicht einer Adduktbindungsgröße. Die endocyclischen Stickstoffatome haben jeweils eine unterschiedliche Umgebung. Das N(2)-Atom ist mit  $\sum \text{N}(2) = 360$  vollkommen trigonal planar umgeben. Das N(1)-Atom hat mit  $\sum \text{N}(1) = 410.9$  dagegen eine stark verzerrt tetraedische Umgebung. Das Al(1)-Atom ist mit einer Winkelsumme von  $\sum \text{Al}(1) = 440.45$  tetraedisch umgeben. Die gefundene Al(1)-N(3)-Bindung (188.4 pm) ist, im Vergleich mit den Kovalenzradien der Atome (ca. 200 pm)<sup>[27]</sup>, wie in **20**, sehr kurz.

Der N(2)-Si(1)-N(3)-Winkel wurde mit 122.37° gemessen, welcher auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und dem N(1)-Atom schließen lässt. Die Si(1)-N(1)-Bindungslänge ist in **22** auf 185.6 pm gegenüber einer berechneten Si-N-Einfachbindung (180 pm)<sup>[27]</sup> gestreckt; sie geht, wie in **20** gefunden, sogar über den Wert der Kovalenzradien der Atome hinaus. Faktisch ist zwischen dem Si(1)- und dem N(1)-Atom keine Bindung mehr vorhanden; die Verbindung weitet sich zu einem siebengliedrigen Ring auf. In diesem Fall kann man von einem Alkylalan-Addukt eines Iminosilens sprechen.

Der „Knickwinkel“ zwischen dem planaren fünfgliedrigen C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si- und dem viergliedrigen NSiNAl-Ringsystemen beträgt 113.6° und ist um 1.6° größer als in **20**. Vergleicht man die Resultate der Röntgenstrukturanalyse mit denen der NMR-Spektroskopie (Toluol-d<sub>8</sub> als Solvens), so stimmen diese bei Raumtemperatur, wie bei Verbindung **20**, nicht überein.

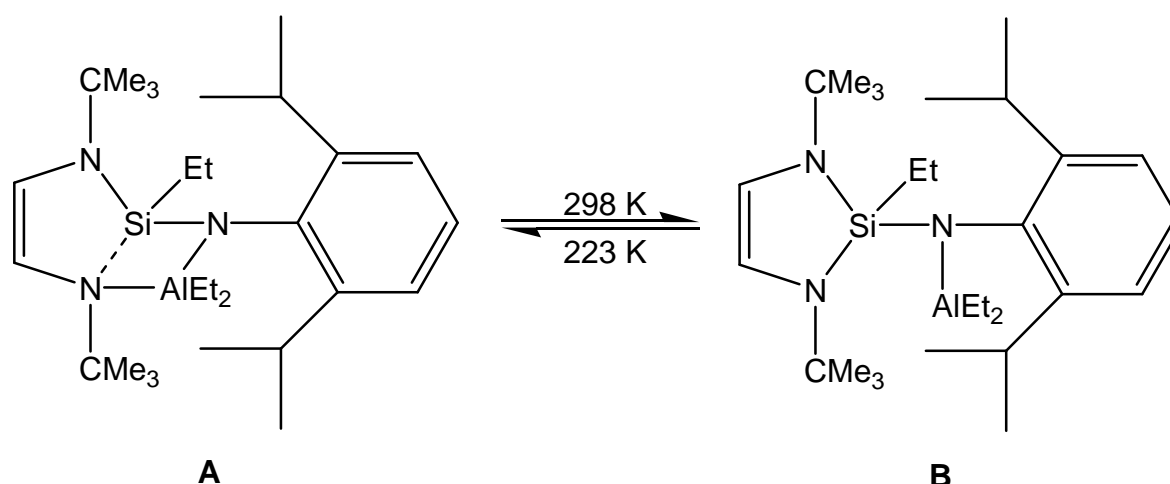
Die *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes sind in Lösung nicht äquivalent. Ebenso zeigen die, an dem Aluminiumatom gebundenen, Ethylgruppen und die



Protonen der C=C-Doppelbindung nur ein Signal. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei  $\delta = -9,24$  ppm auf, welches normalerweise bei aminstabilisierten Iminosilenen gefunden wird<sup>[39]</sup>.

Die Resonanz im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum für Siliciumatome die von drei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben sind ist normalerweise bei Werten von  $\delta = -40$  bis  $-50$  ppm zu erwarten (vgl. Kap. 3.3.1). Die NMR-Daten von **22** lassen den Schluss zu, dass in Lösung bei Raumtemperatur eine fluktuierende Bindung zwischen dem Aluminiumatom (Al(1)) und den N(1)-, N(2)-Atomen existieren muss.

Aus diesem Grunde wurde für Verbindung **22** ein  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - Tieftemperatur-NMR-Experiment aus Lösung (Toluol-d<sub>8</sub>) durchgeführt. Dieses liefert Hinweise auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der Form (Schema 4):



Schema 4

Die „Koaleszenz“ dieses Gleichgewichts ist bei 223 K erreicht. Form **B** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 298 K jeweils nur ein Signal für die Protonen der *tert.*-Butylgruppen bei  $\delta = 1,10$  ppm. Die Protonen der Ethylgruppen am Aluminium erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 0,25$  und  $\delta = 0,91$  ppm. Die Protonen der endocyclischen C=C-Doppelbindung geben ein breites Signal bei  $\delta = 5,60$  ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **22** bei 298 K gibt für die  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatome der Ethylgruppe am Al-Atom ein breites Signal bei  $\delta = 3,63$  ppm. Die  $\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatome der Ethylgruppe treten bei  $\delta = 10,13$  ppm in Resonanz. Die Methyl-Kohlenstoffatome der *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes geben ein Signal bei  $\delta = 29,67$  ppm und das tertiäre C-Atom der *tert.*-Butylgruppen einen breiten Peak

bei  $\delta = 54,06$  ppm. Die C=C-Doppelbindung-Atome treten als ein breites Signal bei  $\delta = 118,10$  ppm auf.

Form **A** ist im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 223 K nachweisbar. Die Protonen der *tert.*-Butylgruppen geben zwei unterschiedliche Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR- bei  $\delta = 1,28$  und  $\delta = 1,36$  ppm und sind damit nicht mehr chemisch äquivalent. Die Protonen der C=C-Doppelbindung treten in Form zwei sehr breiter Signale bei  $\delta = 5,1$  und  $\delta = 5,9$  ppm in Resonanz. Die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Ethylgruppen am Aluminiumatom geben bei 223 K im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei nicht äquivalente Signale bei  $\delta = 0,27$  und  $\delta = 0,41$  ppm und Methyl-Protonen der Ethylgruppen zwei Peaks bei  $\delta = 0,89$  und  $\delta = 0,97$  ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (223 K) bestätigt die Nichtäquivalenz der Atome. Die tertiären C-Atome der *tert.*-Butylgruppen geben zwei Signale bei  $\delta = 51,7$  und  $\delta = 56,5$  ppm und die C-Atome der Methylgruppen zeigen eine Verschiebung bei  $\delta = 29,00$  und  $\delta = 29,47$  ppm. Die Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie entspricht den zu erwartenden chemischen Verschiebungen der Kristallstruktur. Das Ringsystem ist zu einem siebengliedrigen Ring aufgeweitet.

### 3.5.2 Quantenchemische Berechnungen (DFT) zu Verbindung 20

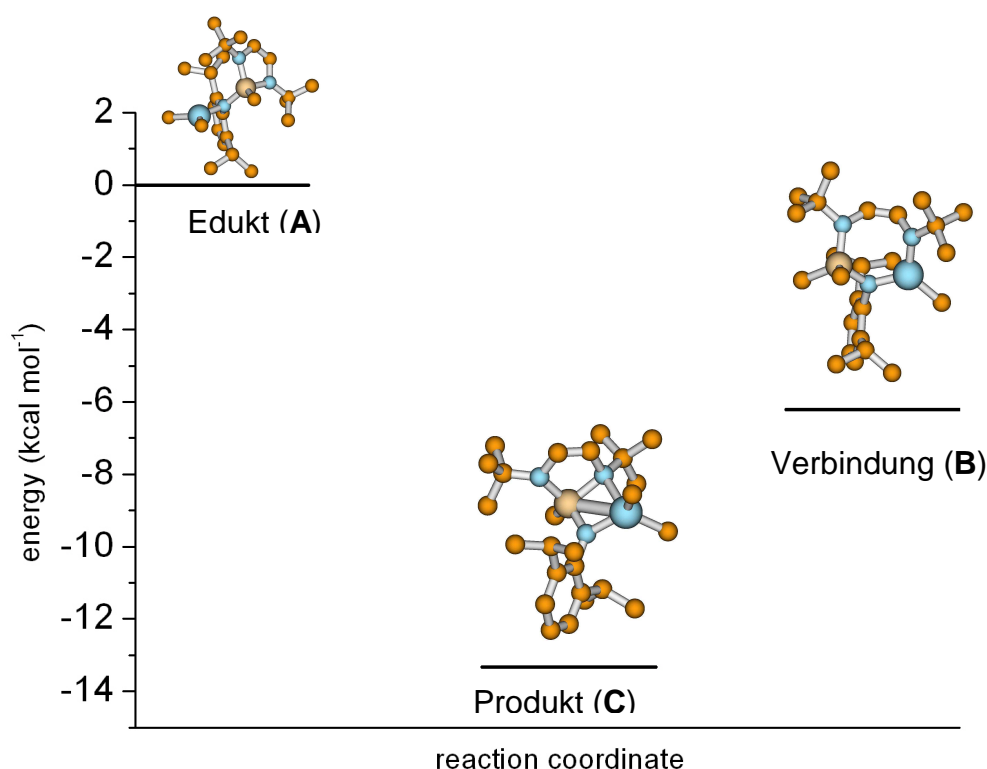


Abbildung 23: Vergleich der Energien des Edukts (A), Verbindung (B) und Produkts (C) von 22

Die gefundenen langen Si(1)-N(1)-Bindungen (**20**= 184.05 pm, bzw. **22**= 185.60 pm) in den Kristallstrukturen von **20** und **22** (Abb. 21 und 22) gaben den Anlass, quantenchemische Rechnungen von Verbindung **20** durch Sascha Abraham und Prof. Dr. Stefan Schmatz (Abteilung für Theoretische Chemie im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen) zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse durchführen zu lassen.

Hierbei wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet<sup>[77]</sup>. Die Strukturen und Übergangszustände wurden nach der SCF-Methode unter Verwendung des 6-311(2d, p)+G\*-Basissatzes optimiert und mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode (DFT) unter Verwendung der Drei-Parameter-Hybrid-Methode von Becke verfeinert. Dabei wurden das LYP-Funktional (B3LYP) und der 6-311 (2d, p)+G\*-Basissatz verwendet. Frequenzberechnungen wurden durchgeführt, um stationäre Punkte, wie lokale Minima oder Sattelpunkte, zu charakterisieren. Die Bilder der berechneten

Strukturen wurden mit Molden erstellt. Die Übergangsstrukturen wurden durch Verwendung der TS-Routine in Gaussian03 (IRC) ermittelt.

Nachfolgend werden die theoretisch-berechneten Bindungslängen und die  $\Delta E$ -Werte der berechneten Strukturen **A-C** vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden die berechneten Bindungslängen des Produkts (**C**) und die, bei der Röntgenstrukturanalyse gefundenen, Bindungslängen vergleichend diskutiert.

In Abbildung 23 ist die Energie (kcal/mol) gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Bei der Berechnung der Energien wurden das Lithiumsalz **9** und das eingesetzte Trimethylalan nicht berücksichtigt.

Die Primärstufe der Reaktion wird in Abbildung 23 als Edukt (**A**) bezeichnet, welches im Diagramm energetisch auf Null gesetzt wird und für die weiteren theoretischen Rechnungen der Energieunterschiede ( $\Delta E$ ) als Nullpunkt dient. (**A**) stabilisiert sich als  $\text{AlMe}_2$ -substituiertes DSCP. Abbildung 24 zeigt die berechnete Struktur des Edukts (**A**).

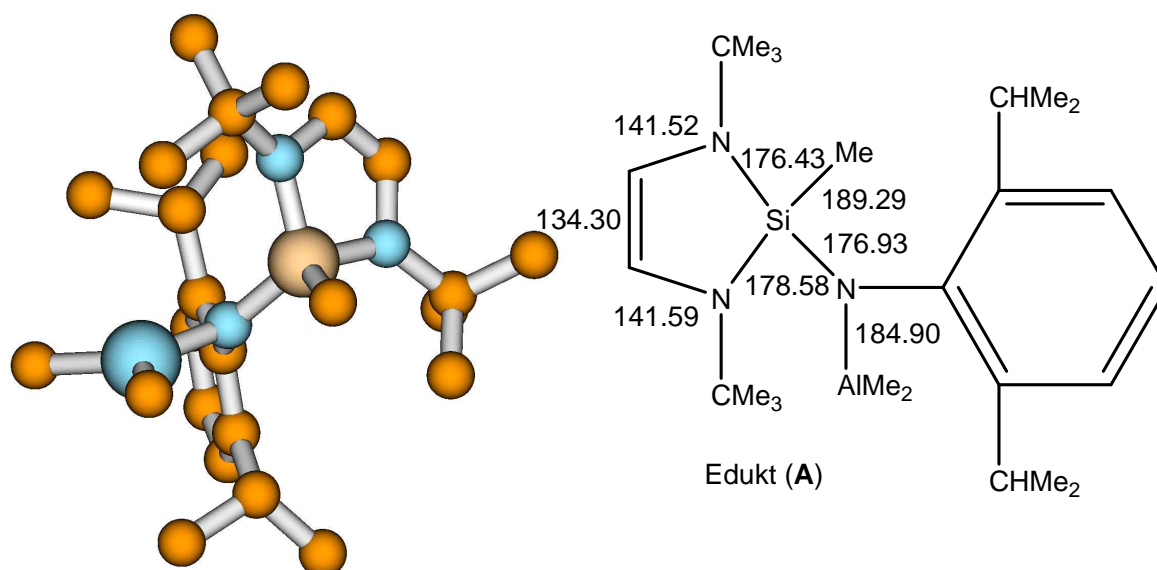


Abbildung 24: Berechnete Struktur des Edukts (**A**). Bindungslängen in [pm]

Die berechneten Si-N-Bindungslängen sind gestreckt und liegen zwischen 176.43 bis 178.58 pm und weichen nur gering voneinander ab. Die berechnete Al-N-Bindung ist, wie für ein dreifach koordiniertes Al-Atom zu erwarten, im Vergleich mit der theoretischen Bindungslänge (200 pm)<sup>[27]</sup>, sehr kurz (184.90 pm). Die endocyclischen N-C-Bindungen sind auf 141.52 bzw. 141.59 pm verkürzt.

Indem sich das Al-Atom in den fünfgliedrigen Ring (Edukt **(A)**) über eine Insertionsreaktion einschleibt, bildet sich die berechnete Verbindung **(B)**, ein siebengliedriger Ring. Der berechnete Heptacyclus **(B)** ist energetisch stabiler als das Edukt **(A)** ( $\Delta E = -6.21841 \text{ kcal/mol}$ ), jedoch kann **(B)** nicht als Intermediat bei diesem Reaktionsmechanismus angesehen werden (Abbildung 23), da im energieärmeren Produkt **(C)** Al-N und Si-N-Bindungen vorhanden sind, die zur Bildung von **(B)** aufbrechen müssten. Abbildung 25 zeigt die berechnete Struktur des Heptacyclus **(B)**.

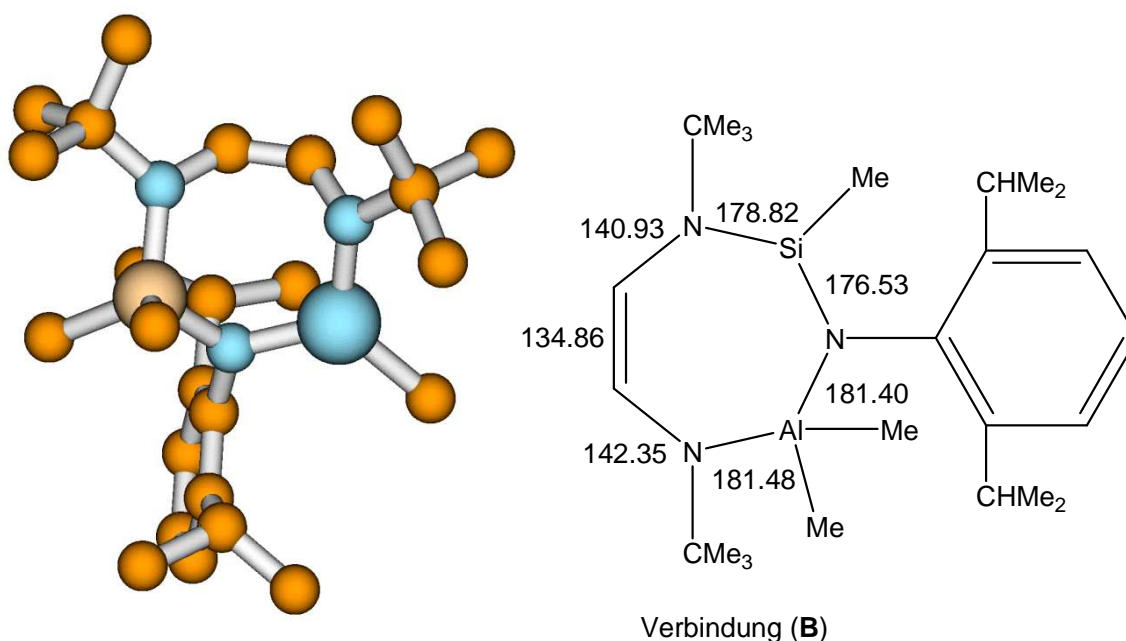


Abbildung 25: Berechnete Struktur der Verbindung **(B)** (Heptacyclus). Bindungslängen in [pm]

Die berechnete Struktur **(B)** zeigt ein unsymmetrisches Molekül, dies spiegelt sich in den berechneten Bindungslängen wieder. Die endocyclischen N-C-Einfachbindungen (140.93 bzw. 142.35 pm) weichen um 1.42 pm voneinander ab. Die endocyclischen Si-N-Bindungen (178.82 bzw. 176.53 pm) unterscheiden sich um 2.29 pm. Die berechneten Al-N-Bindungen sind stark verkürzt (181.40 bzw. 181.48 pm) und weichen stark vom Literaturwert (200 pm)<sup>[27]</sup> ab. Das Siliciumatom ist in der berechneten Struktur **(B)** dreifach koordiniert, d.h., ein Si-N-Kontakt wie im Edukt **(A)** und Produkt **(C)** existiert nicht.

Der Heptacyclus **(B)** ist zwar um  $\Delta E = -6.21841 \text{ kcal/mol}$  stabiler als das Edukt **(A)**, aber instabiler als der Bicyclus, Produkt **(C)**, dessen Energieunterschied zum Edukt

(A) mit  $\Delta E = -13.3216$  kcal/mol ermittelt wird. Die Energiedifferenz zwischen den Strukturen (B) und (C) beträgt  $\Delta E = -7.1032$  kcal/mol. Diese zeigt die Stabilität des Produkts (C) (Abbildung 23 und 26). In (C) ist die Si-N-Bindung als koordinative Bindung (189.06 pm) noch vorhanden und das Si-Atom somit noch in der stabileren vierfach-Koordination. Das Al-Atom ist ebenfalls über ein Ring-Stickstoffatom vierfach koordiniert, dieser zusätzliche Al-N-Kontakt stabilisiert das Molekül im Vergleich mit (A) und (B) zusätzlich. (A), (B) und (C) sind Strukturisomere.

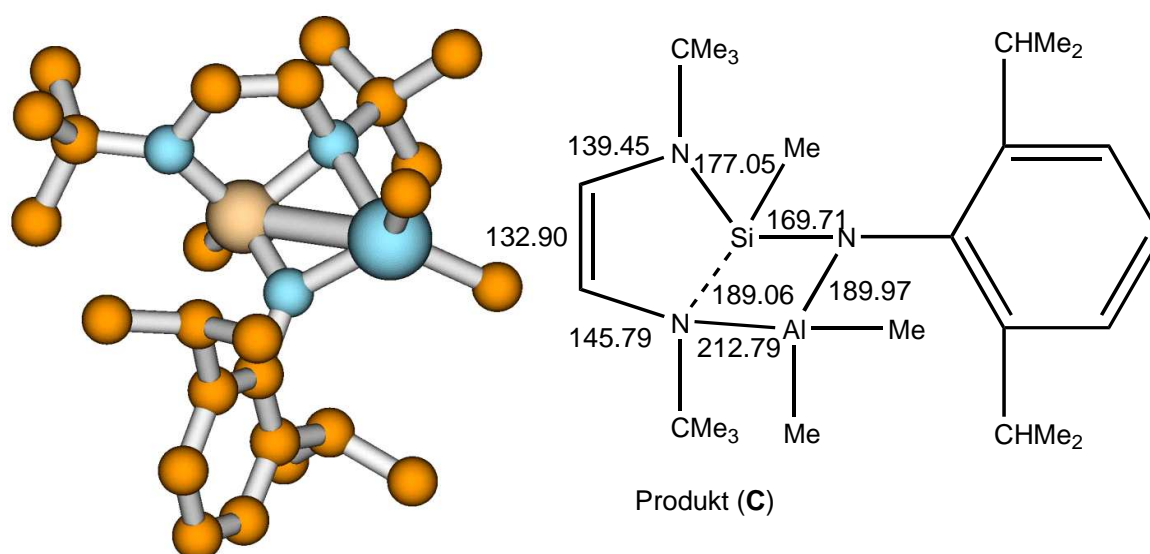


Abbildung 26: Berechnete Struktur des Produkts (C). Bindungslängen in [pm]

Die berechnete Struktur des Produkts (B) stimmt mit den experimentell bestimmten und durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigten Daten überein. Abschließend werden die berechneten Bindungslängen des Produkts (C) mit den strukturanalytisch gefundenen Bindungslängen von Verbindung **20** (vgl. Abb. 21; Tab.11) vergleichend vorgestellt (Abbildung 27).

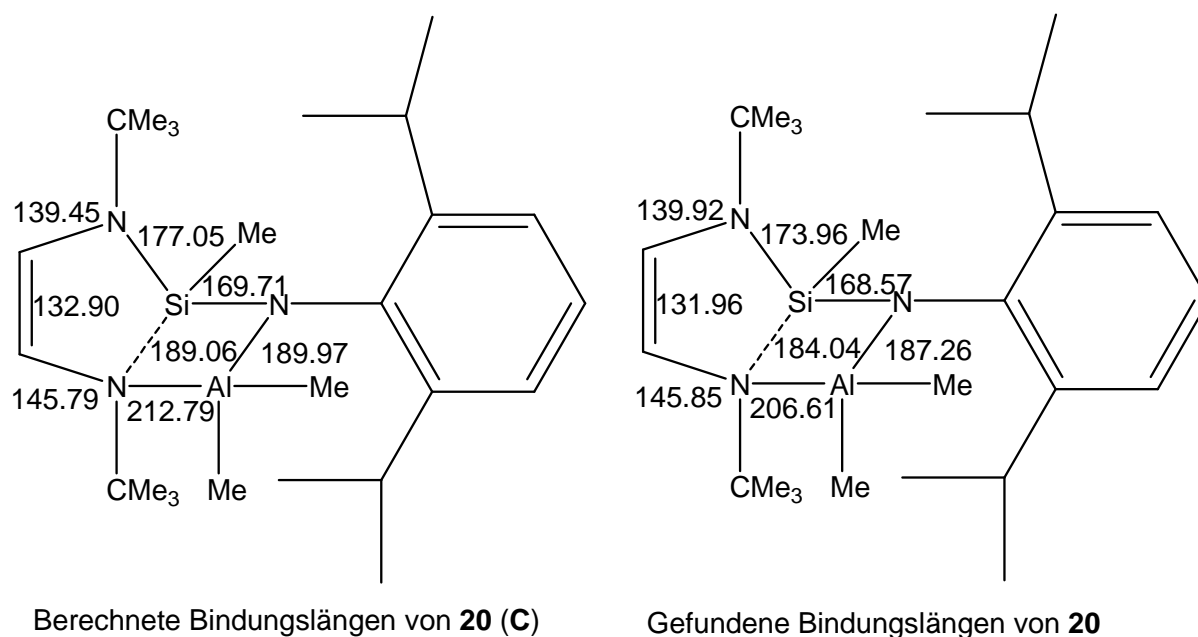


Abbildung 27: Berechnete und gefundene Bindungslängen von Verbindung **20**

Der Vergleich der berechneten mit den gefundenen Bindungslängen von **20** zeigt viele Übereinstimmungen. Die Bindung des Al-Atoms mit dem endocyclischen Stickstoffatom ist in der berechneten Struktur (212.79 pm) im Vergleich mit der gefundenen (206.61 pm) sogar um 6.18 pm gestreckt. Die endocyclische Si-N-Bindung wurde mit 189.06 pm berechnet und ist, verglichen mit der gefundenen Bindungslänge, sogar um 5.02 pm gestreckt. Dieser Befund spricht dafür, dass die Si-N-Bindung in der Struktur nur noch den Charakter einer Adduktbindung hat. Die im fünfgliedrigen Ring vorliegende Si-N-Bindung hat in der berechneten Struktur eine Länge von 177.05 pm, in der Kristallstruktur (173.96 pm) ist diese um 4.91 pm verkürzt. Die unsymmetrische Struktur des Moleküls spiegeln die endocyclischen C-N-Bindungslängen wieder (berechnet= 145.79; 139.45 pm und gefunden= 145.85; 139.92 pm).

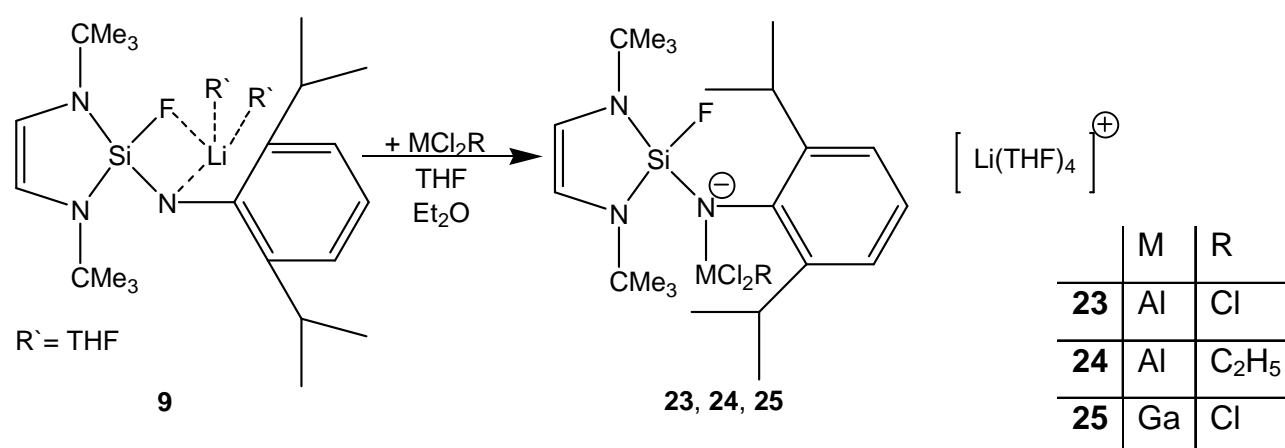
Die berechneten Energien und Strukturen sowie die gefundenen Bindungslängen und -winkel zeigen, dass der Bicyclus **20** bzw. (**C**) in Abbildung 23 die stabilere Struktur ist. Unter Berücksichtigung, dass die lange endocyclische Si-N-Bindung eine Adduktbindung ist, handelt es sich bei den Molekülen **20-22** somit um Alkylalan-Addukte von Iminosilenen.

### 3.6 Reaktionen des Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens **9**<sup>[74]</sup> mit Halogenetrielen der 13. Gruppe

#### 3.6.1 Synthese von $\text{AlCl}_3$ (**23**)<sup>[74]</sup>, $\text{AlEtCl}_2$ (**24**)<sup>[74]</sup> und $\text{GaCl}_3$ (**25**)<sup>[74]</sup> Silylamidaddukten von **9**<sup>[74]</sup>

Die interessanten Resultate aus der Darstellung und Charakterisierung von **20**<sup>[74]</sup>, **21** und **22**<sup>[74]</sup> gaben den Anlass, das Reaktionsverhalten des Lithiumsalzes **9**<sup>[74]</sup>, mit den Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  und  $\text{GaCl}_3$  zu untersuchen.

Wird **9** mit Lewis-Säuren des Aluminiums und Galliums, die in Diethylether gelöst sind, umgesetzt, kommt es nicht zur Bildung eines 1:1-Addukts des intermediär gebildeten Iminosilens unter LiF-Abspaltung mit der Lewis-Säure<sup>[50]</sup> (vgl. Kap. 1.7.1 und 1.8). Stattdessen werden die Aluminium- und Gallium-Addukte von Silylamiden mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  als Gegenion, **23**, **24** und **25** isoliert (s. Gleichung 19). Die Lewis-Säuren  $\text{MCl}_2\text{R}$  (M= Al, R= Cl (**23**), Ethyl (**24**)); (M= Ga, R= Cl (**25**)) verdrängen in der Reaktion das  $\text{Li}^+$ -Ion vom amidischen Stickstoffion. Dies beweist, dass die LiF-Abspaltung, in den Reaktionen mit Lewis-Säuren, sukzessive abläuft (s. auch Schema 3). Verbindungen dieses Typs - Trieladdukte der Silylamide – waren soweit unbekannt (Gleichung 19).



Gleichung 19: Synthese der Trieladdukt-Silylamide, **23-25**

Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen **23-25** konnten in guten Ausbeuten (83-85 %) erhalten werden; sie kristallisieren in Diethylether/THF in Form farbloser Kristalle, die strukturanalytisch untersucht werden konnten.



### 3.6.1.1 Kristallstruktur von 23

Im Gegensatz zu Verbindung **9**, die mit  $\text{Li}^+$  und dem Amidstickstoff als Kontaktionen ein spirocyclisches Monomer bilden, kristallisieren **23-25** in Form getrennter Ionen.

**23** kristallisiert monomer im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2(1)/c$  (Abb. 28). Tabelle 13 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Abbildung 29 zeigt eine größere Einzeldarstellung des Hauptfragments der Verbindung **23** ohne das  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion.

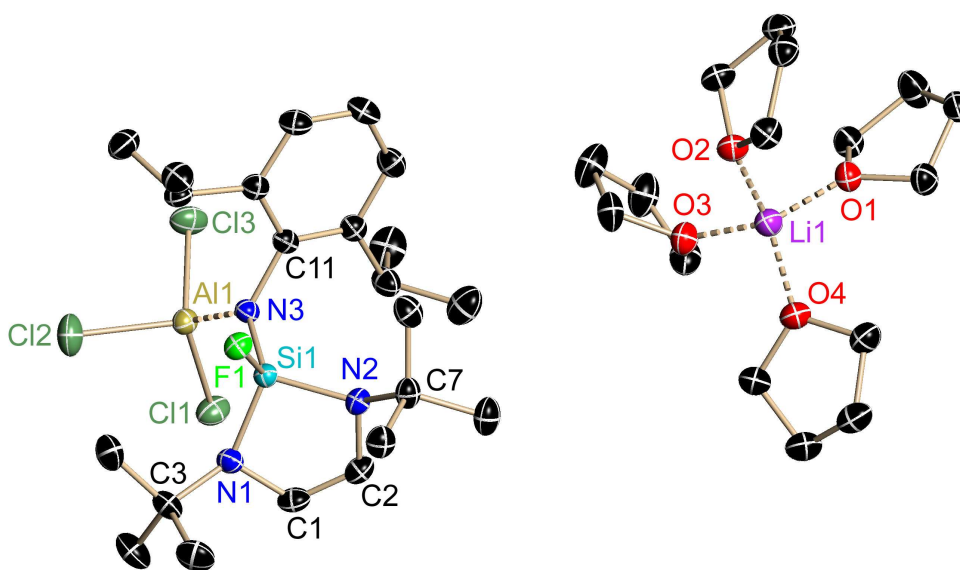


Abbildung 28: Das  $\text{AlCl}_3$ -Addukt des Silylamids **9** mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion, **23**

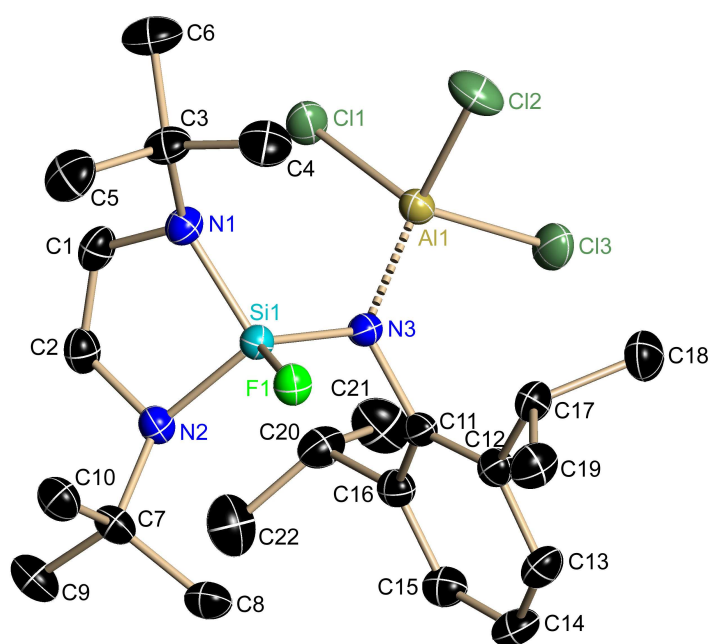


Abbildung 29: Das  $\text{AlCl}_3$ -Addukt des Silylamids **9** ohne  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion, **23**

Li(1)-O	193.3(3) mittlere	N(3)-Al(1)-Cl(3)	108.13(5)
Al(1)-N(3)	183.72(13)	N(3)-Al(1)-Cl(1)	114.96(5)
Al(1)-Cl(1)	215.36(7)	Cl(3)-Al(1)-Cl(1)	107.10(3)
Si(1)-F(1)	160.29(10)	N(3)-Al(1)-Cl(2)	114.20(5)
Si(1)-N(1)	172.27(14)	Cl(3)-Al(1)-Cl(2)	104.72(3)
Si(1)-N(2)	174.05(14)	Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	107.03(3)
Si(1)-N(3)	169.72(13)	F(1)-Si(1)-N(3)	109.68(6)
N(3)-C(11)	145.1(2)	F(1)-Si(1)-N(1)	113.22(6)
N(2)-C(2)	142.1(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	111.89(7)
N(1)-C(1)	142.3(2)	F(1)-Si(1)-N(2)	108.45(6)
N(1)-C(3)	148.6(2)	N(3)-Si(1)-N(2)	115.38(7)
N(2)-C(7)	149.4(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	97.83(7)
C(1)-C(2)	133.6(2)	C(1)-N(1)-C(3)	117.79(13)
C(11)-N(3)-Si(1)	114.16(10)	C(1)-N(1)-Si(1)	102.38(10)
C(11)-N(3)-Al(1)	118.99(10)	C(3)-N(1)-Si(1)	132.70(11)
Si(1)-N(3)-Al(1)	126.85(8)	C(2)-N(2)-C(7)	118.05(13)

C(2)-N(2)-Si(1)	102.23(10)
C(7)-N(2)-Si(1)	127.83(10)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **23** mit Standardabweichungen

Die Adduktbildung führt zu einem unsymmetrischen DSCP. Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge (169.72 pm) des Silylamids **23** ist, verglichen mit der Si(1)-N(3)-Bindungslänge von **9** (165.1 pm), gestreckt. Die Al(1)-N(3)-Bindung (183.72 pm) des  $sp^3$ -hybridisierten Aluminiumatoms ( $\sum^\circ\text{Al}(1)= 437.22$ ) ist, im Vergleich mit der berechneten Summe der Kovalenzradien der Atome (200 pm)<sup>[27]</sup> und verglichen mit dreifach gebundenen  $sp^2$ -Aluminiumatomen (185.2/186.9)<sup>[50]</sup> ungewöhnlich kurz. Der Li(1)-O-Abstand beträgt im Durchschnitt 193.3 pm. Das N(3)-Atom hat eine Winkelsumme von  $\sum^\circ\text{N}(3)= 360$  und ist planar umgeben. Der fünfgliedrige (SiNCCN)-Ring ist ebenfalls planar, obwohl die Ring-Stickstoffatome trigonal-pyramidal umgeben sind. Die Winkelsummen der Stickstoffatome sind  $\sum^\circ\text{N}(1)= 352.87$ ,  $\sum^\circ\text{N}(2)=348.11$ . Dies führt dazu, dass die *tert.*-Butylgruppen eine *trans*-Position zu einander einnehmen. Der C(7)-N(2)-Si(1)-Winkel ist 127.83° und der C(3)-N(1)-Si(1)-Winkel ist auf 132.70° aufgeweitet.

### 3.6.1.2 Kristallstruktur von **24**

Die Umsetzung von **9** mit AlEtCl<sub>2</sub> in Diethylether/THF führt zur Bildung von Verbindung **24**. **24** kristallisiert als Monomer in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 30). Abbildung 31 zeigt das Silylamid **24** ohne das [Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> als Gegenion. Die charakteristischen Bindungslängen [pm] und –winkel [°] mit Standardabweichungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

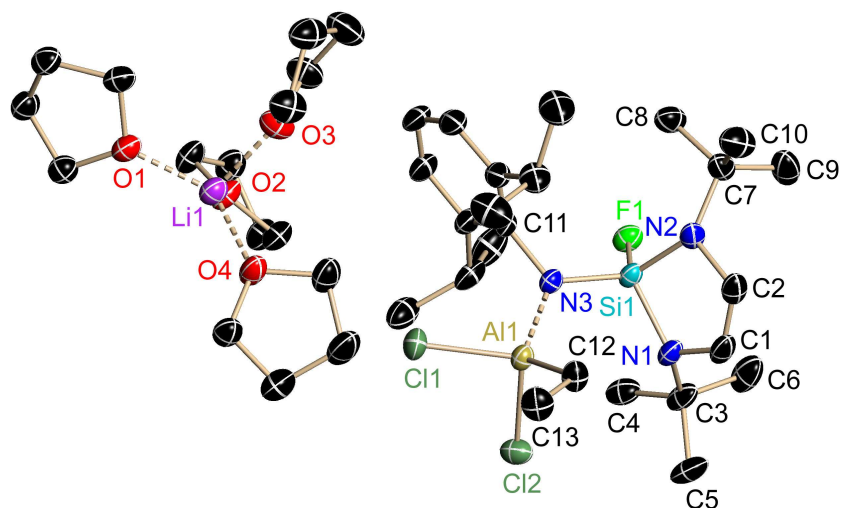


Abbildung 30: Das AlEtCl<sub>2</sub>-Addukt des Silylamids **9** mit [Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Gegenion, **24**

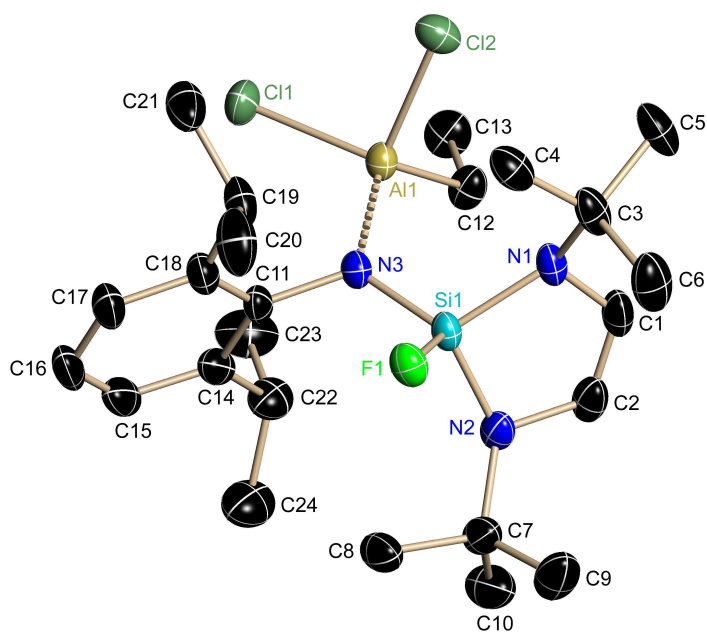


Abbildung 31: Das AlEtCl<sub>2</sub>-Addukt des Silylamids **9** ohne [Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Gegenion, **24**

Li(1)-O	194.2(5) mittlere	N(3)-Al(1)-C(12)	113.67(11)
Al(1)-N(3)	186.9(2)	N(3)-Al(1)-Cl(1)	107.10(8)
Al(1)-C(12)	197.1(3)	C(12)-Al(1)-Cl(1)	112.58(9)
Al(1)-Cl(1)	218.86(11)	N(3)-Al(1)-Cl(2)	116.31(8)
Al(1)-Cl(2)	219.94(11)	C(12)-Al(1)-Cl(2)	107.60(10)
Si(1)-F(1)	160.40(17)	Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	98.70(5)
Si(1)-N(1)	173.2(2)	F(1)-Si(1)-N(3)	107.96(10)
Si(1)-N(2)	173.8(2)	F(1)-Si(1)-N(1)	113.43(10)
Si(1)-N(3)	169.5(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	111.64(11)
N(3)-C(11)	145.2(3)	F(1)-Si(1)-N(2)	108.07(10)
N(2)-C(2)	142.0(4)	N(3)-Si(1)-N(2)	119.92(11)
N(1)-C(1)	140.8(4)	N(1)-Si(1)-N(2)	95.58(11)
N(1)-C(3)	150.3(4)	C(1)-N(1)-C(3)	116.7(2)
N(2)-C(7)	148.6(4)	C(1)-N(1)-Si(1)	105.68(19)
C(1)-C(2)	133.3(4)	C(3)-N(1)-Si(1)	127.72(19)
C(11)-N(3)-Si(1)	118.58(17)	C(2)-N(2)-C(7)	117.9(2)
C(11)-N(3)-Al(1)	120.13(17)	C(2)-N(2)-Si(1)	105.15(19)
Si(1)-N(3)-Al(1)	121.27(13)	C(7)-N(2)-Si(1)	131.48(18)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **24** mit Standardabweichungen

Die Verbindung **24** hat ähnliche Bindungslängen und –winkel wie **23**. Das amidische Stickstoffatom hat eine Winkelsumme  $\sum \angle N(3) = 359.98$  und ist planar umgeben. Die N(1)-, N(2)-Atome haben Winkelsummen von  $\sum \angle N(1) = 350.1$  und  $\sum \angle N(2) = 354.53$ . Der fünfgliedrige (SiNCCN)-Ring ist trotzdem planar. Die *tert.*-Butylgruppen nehmen eine *trans*-Position ein. Der C(7)-N(2)-Si(1)-Winkel beträgt  $131.48^\circ$  und der C(3)-N(1)-Si(1)-Winkel  $127.72^\circ$ .

Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge des Silylamids **24** ist 169.5 pm, verglichen mit der Si(1)-N(3)-Bindungslänge von **9** (165.1 pm) um 4.4 pm verlängert. Die Si(1)-F(1)-Bindung ist, wie in **23**, aufgrund des fehlenden Li-F-Kontakts, gegenüber von **9** (165.32 pm) auf 160.4 pm um ca. 5 pm verkürzt.

Die Al(1)-N(3)-Bindungslänge des  $sp^3$ -hybridisierten Al(1)-Atoms ist wieder ungewöhnlich kurz (186.9 pm), jedoch, bedingt durch den Austausch eines Chlor-Atoms gegen eine Ethylgruppe, länger als in **23** (183.72 pm).

### 3.6.1.3 Kristallstruktur von 25

Aufgrund der Ergebnisse **23** und **24** wurde **9** mit der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  in Diethylether/THF umgesetzt, es entsteht das  $\text{GaCl}_3$ -Addukt des Silylamids, **25**.

Verbindung **25** kristallisiert als Monomer in Form farbloser Kristalle orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2(1)$  (Abb. 32) mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 33 zeigt die Kristallstruktur des Silylamids ohne das  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  als Gegenion. Tabelle 15 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung.

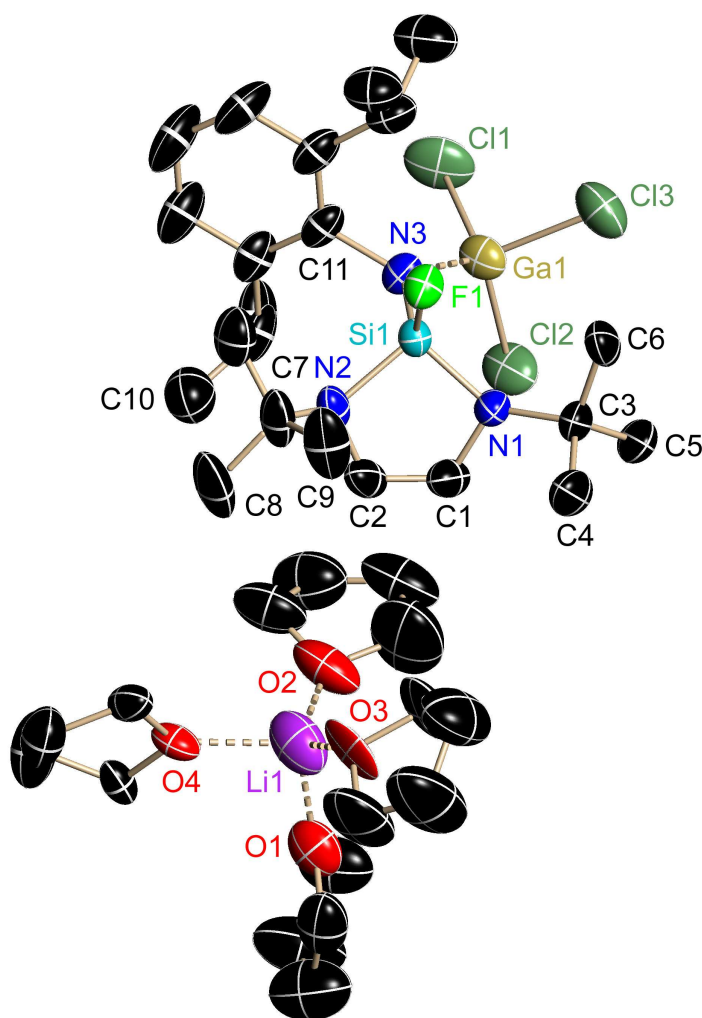


Abbildung 32: Das  $\text{GaCl}_3$ -Addukt des Silylamids **9** mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion, **25**

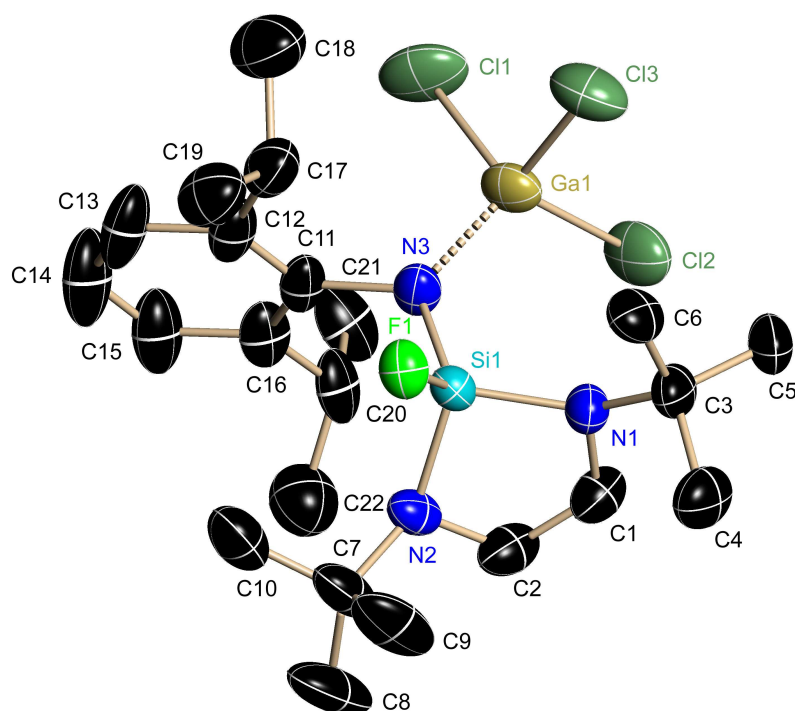


Abbildung 33: Das  $\text{GaCl}_3$ -Addukt des Silylamids **9** ohne  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ -Gegenion, **25**

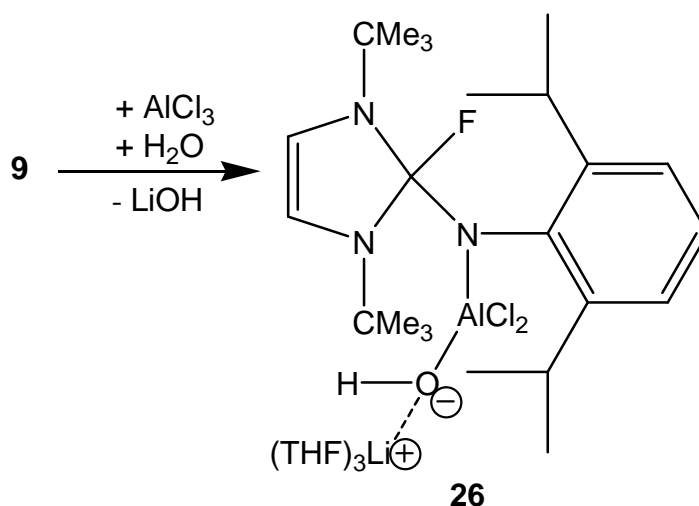
Li(1)-O	194.9(12) mittlere	N(3)-Ga(1)-Cl(2)	113.90(8)
Ga(1)-N(3)	186.8(2)	N(3)-Ga(1)-Cl(1)	109.20(8)
Ga(1)-Cl(1)	219.69(12)	Cl(3)-Ga(1)-Cl(1)	106.84(5)
Ga(1)-Cl(2)	219.54(8)	N(3)-Ga(1)-Cl(3)	113.74(8)
Ga(1)-Cl(3)	220.80(11)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	107.26(5)
Si(1)-F(1)	158.9(3)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	105.36(4)
Si(1)-N(1)	170.9(4)	F(1)-Si(1)-N(3)	111.03(19)
Si(1)-N(2)	173.9(4)	F(1)-Si(1)-N(1)	114.0(2)
Si(1)-N(3)	169.8(3)	N(3)-Si(1)-N(1)	112.0(2)
N(3)-C(11)	150.7(4)	F(1)-Si(1)-N(2)	109.4(2)
N(2)-C(2)	141.4(6)	N(3)-Si(1)-N(2)	111.77(18)
N(1)-C(1)	141.6(6)	N(1)-Si(1)-N(2)	98.0(2)
N(1)-C(3)	149.7(6)	C(1)-N(1)-C(3)	118.7(3)
N(2)-C(7)	147.8(6)	C(1)-N(1)-Si(1)	102.1(3)
C(1)-C(2)	135.5(6)	C(3)-N(1)-Si(1)	135.1(3)
C(11)-N(3)-Si(1)	117.6(2)	C(2)-N(2)-C(7)	117.6(3)

C(11)-N(3)-Ga(1)	118.16(19)	C(2)-N(2)-Si(1)	102.3(3)
Si(1)-N(3)-Ga(1)	123.80(15)	C(7)-N(2)-Si(1)	135.1(3)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **25** mit Standardabweichungen

Der mittlere Li(1)-O-Kontakt in **25** beträgt 194.9 pm. Die Ga(1)-N(3)-Bindung (186.8 pm) ist so lang, wie die gefundene Al(1)-N(3)-Bindungslänge (186.9 pm) in **24**, jedoch länger als die Al(1)-N(3)-Bindungslänge (183.72 pm) in **23**. Das Ga-Atom ist mit  $\sum \angle \text{Ga}(1) = 435.3$  tetraedisch umgeben ( $sp^3$ -hybridisiert). Die Winkelsummen der N(1)- und N(2)-Atome wurden mit  $\sum \angle \text{N}(1) = 355.9$  und  $\sum \angle \text{N}(2) = 355$  bestimmt. Das N(3)-Atom hat mit  $\sum \angle \text{N}(3) = 359.56$  eine planare Umgebung. Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge beträgt 169.8 pm und ist kürzer, als die Si(1)-N(1)- (170.9 pm) und Si(1)-N(2)-Bindungen (173.9 pm).

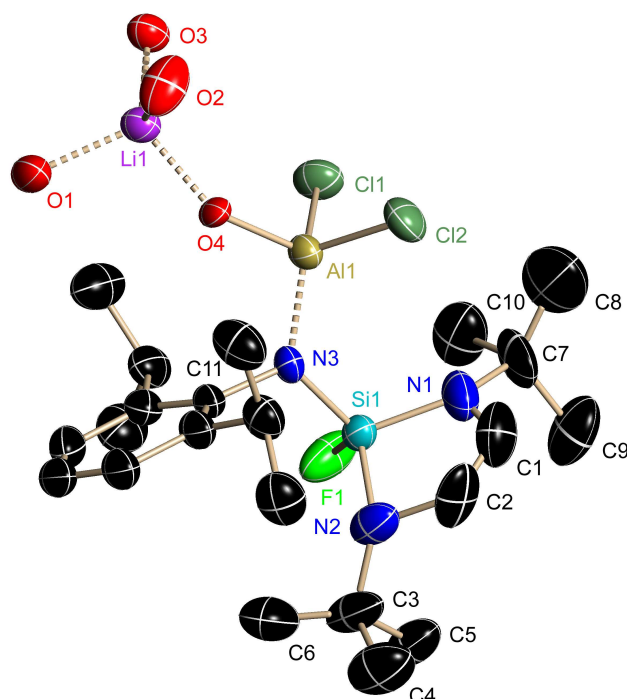
Spuren von Feuchtigkeit bei der Darstellung von **23** führten zur Rückbildung des aminsubstituierten Cyclopentens **1**, Lithiumhydroxid und HCl. Die  $\text{AlCl}_2$ -Gruppe addiert an LiOH durch Adduktbildung und führt zur Bildung der monomeren, über  $\text{OH}^-$  und  $\text{Li}^+$  stabilisierten,  $\text{AlCl}_2$ -Verbindung **26** (Gl. 20); dieser Verbindungstyp war bisher unbekannt.



Gleichung 20: Synthese des Nebenprodukts **26**

Von Verbindung **26** wurden aus *n*-Hexan/THF Kristalle erhalten, die monomer in der monoklinen Raumgruppe *Pn* (Abb. 34) kristallisieren.



Abbildung 34: Kristallstruktur von **26**

Li(1)-O(1-3)	189.4(7) mittlere	N(3)-Al(1)-Cl(2)	115.41(12)
Li(1)-O(4)	184.1(7)	N(3)-Al(1)-Cl(1)	114.29(12)
Al(1)-N(3)	182.2(3)	O(4)-Al(1)-Cl(1)	103.18(11)
Al(1)-Cl(1)	215.30(16)	O(4)-Al(1)-N(3)	107.25(14)
Al(1)-Cl(2)	214.08(16)	O(4)-Al(1)-Cl(2)	105.83(12)
Al(1)-O(4)	171.1(3)	Cl(2)-Al(1)-Cl(1)	109.74(7)
Si(1)-F(1)	160.9(3)	F(1)-Si(1)-N(3)	108.63(17)
Si(1)-N(1)	170.6(4)	F(1)-Si(1)-N(1)	111.8(2)
Si(1)-N(2)	171.2(4)	N(3)-Si(1)-N(1)	112.80(19)
Si(1)-N(3)	169.5(3)	F(1)-Si(1)-N(2)	110.4(2)
N(3)-C(11)	144.3(5)	N(3)-Si(1)-N(2)	114.32(18)
N(2)-C(2)	147.9(7)	N(1)-Si(1)-N(2)	98.6(3)
N(1)-C(1)	140.6(7)	C(1)-N(1)-C(3)	118.7(4)
N(1)-C(7)	149.0(6)	C(1)-N(1)-Si(1)	103.8(3)
N(2)-C(3)	147.6(6)	C(3)-N(1)-Si(1)	133.5(4)
C(1)-C(2)	131.8(6)	C(2)-N(2)-C(7)	119.9(4)
C(11)-N(3)-Si(1)	115.6(2)	C(2)-N(2)-Si(1)	99.5(3)
C(11)-N(3)-Al(1)	118.4(2)	C(7)-N(2)-Si(1)	131.0(4)

Si(1)-N(3)-Al(1)	126.02(18)	Al(1)-O(4)-Li(1)	150.5(3)
------------------	------------	------------------	----------

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **26** mit Standardabweichungen

Die extrem kurze Al(1)-N(3)-Bindung (182.2 pm) bewirkt eine Streckung der Si(1)-N(3)-Bindungslänge (169.5 pm) in **26**, die, verglichen mit der Si(1)-N(3)-Bindungslänge von **9** (165.1 pm), um 4.4 pm gestreckt ist. Die Si(1)-F(1)-Bindung ist, aufgrund des fehlenden Li-F-Kontakts auf 160.9 pm verkürzt (vgl. **9**, 165.32 pm). Die Al(1)-N(3)-Bindungslänge beträgt 182.2 pm und gehört zu den kürzesten bekannten Al-N-Bindungen<sup>[76]</sup>, trotz der vierfach Koordination des Al(1)-Atoms ( $\sum^\circ\text{Al}(1)=435.58$ ). Die Winkelsumme des Al(1)-Atoms ohne den O(4)-Kontakt beträgt  $\sum^\circ\text{Al}(1)=339.44$ ; das Al(1)-Atom ist damit trigonal pyramidal umgeben. Der Li(1)-O(1-3)-Abstand beträgt im Durchschnitt 189.4 pm, der Li(1)-O(4)-Kontakt wurde mit 184.1 pm gefunden. Das N(3)-Atom hat eine Winkelsumme von  $\sum^\circ\text{N}(3)=360$  und ist planar umgeben. Der fünfgliedrige (SiNCCN)-Ring ist ebenfalls planar, die Ring-Stickstoffatome sind trigonal-pyramidal. Die Winkelsummen der Stickstoffatome sind  $\sum^\circ\text{N}(1)=356$ ,  $\sum^\circ\text{N}(2)=350.4$ . Die Struktur von **26** zeigt ein extrem unsymmetrisches Molekül, mit N(1)-C(1)= 140.6 pm und N(1)-C(1)= 147.9 pm. Der Al(1)-O(4)-Li(1)-Winkel beträgt 150.5 pm und ist aufgeweitet.

### 3.6.2 Vergleichende NMR-Daten der Verbindungen 23-26

Im Folgenden werden die  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -,  $^{71}\text{Ga}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **23-26** vergleichend diskutiert.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **23-26** zeigen, im Vergleich mit **9** ( $^{19}\text{F}$ -NMR  $\delta=52,48$  ppm), in das Hochfeld verschobene Signale zwischen  $\delta=30,92$ - $36,52$  ppm. Zu erklären ist dieser Effekt durch den fehlenden Li-Kontakt des F-Atoms, das dadurch elektronenreich ist (Tabelle 17).

	<b>9</b> <sup>[74]</sup>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
$^{19}\text{F}$	52,48	35,30	36,52	35,94	30,92

Tabelle 17:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **9** und **23-26**

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **23-25** zeigen Signale, die, bezogen auf **9**, in das Tieffeld verschoben sind. Der Lewis-Säure-Base Kontakt des Amid-Stickstoffs führt zu einer geringeren elektrostatischen Anziehung des N-Atoms zum Si-Atom, wie in **9** verkürzt die Si-N-Bindung und die Si-Atome werden elektronenärmer. (vgl. Tab. 18).

	<b>9</b> <sup>[74]</sup>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
$^{29}\text{Si}$	-58,35	-48,72	-48,32	-49,32

Tabelle 18:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **9** und **23-25**

Das Aluminiumatom der Verbindungen **23**, **24** und **26** tritt in den  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren in **23** bei  $\delta = 103,34$  ppm, **24** bei  $\delta = 104,45$  ppm und für **26** bei  $\delta = 103,37$  ppm in Resonanz; diese Signale sind typisch für vierfach koordiniertes Aluminium<sup>[48]</sup> (Tab. 19). Das  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektrum von **25** zeigt eine Verschiebung  $\delta = 248,53$  ppm.

	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>26</b>
$^{27}\text{Al}$	103,34	104,45	103,37

Tabelle 19:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **23**, **24** und **26**

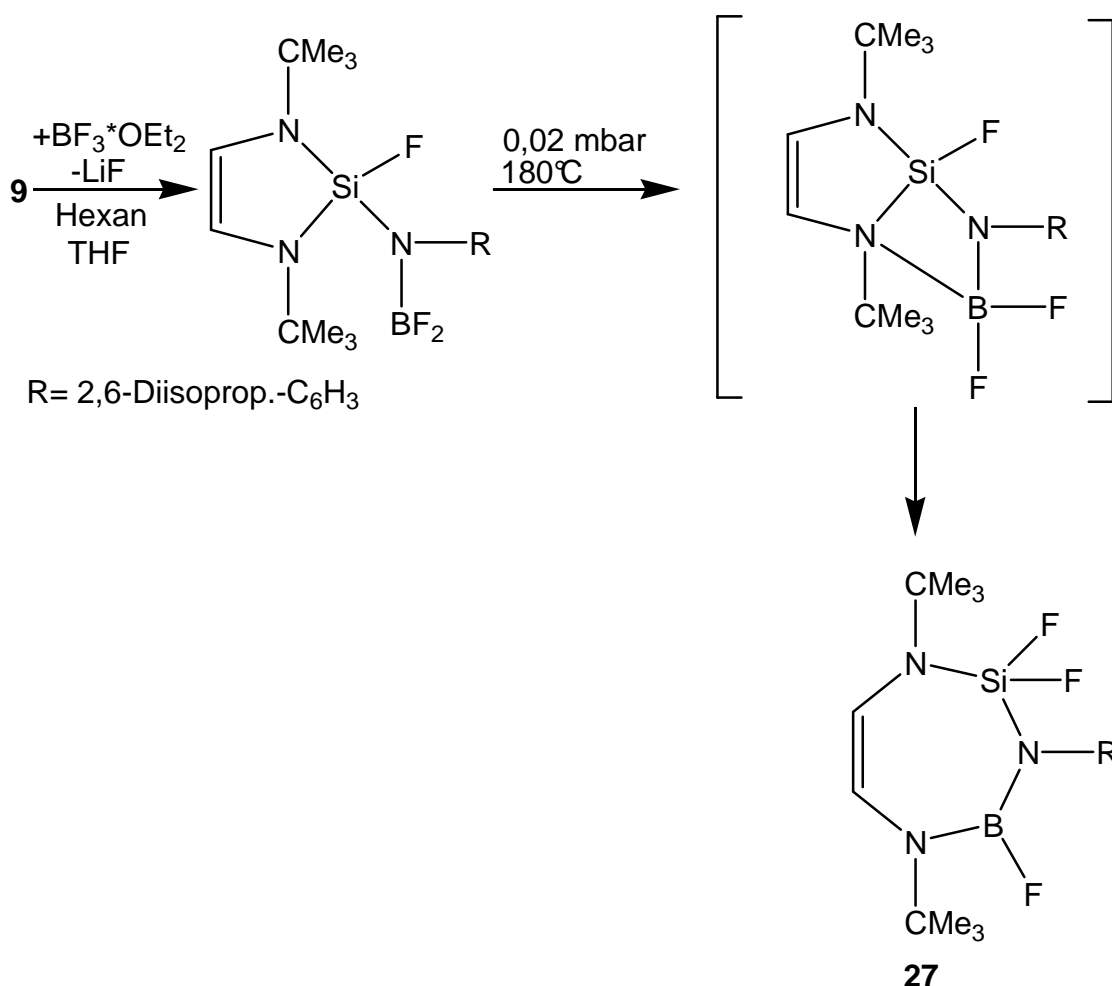
Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von **23-25** zeigen, im Gegensatz zu **9** (0,36 ppm) ein Signal um  $\delta = 0,55$ ; aufgrund der vierfach Koordination des  $\text{Li}^+$ -Ions mit THF-Molekülen. In **26** ist das  $\text{Li}^+$ -Ion durch drei THF-Moleküle und eine LiOH-Einheit koordiniert, die zu einer Verschiebung von  $\delta = 0,15$  ppm führt.

	<b>9</b> <sup>[74]</sup>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
$^7\text{Li}$	0,36	-0,52	-0,50	-0,59	0,15

Tabelle 20:  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **9** und **23-26**

### 3.6.3 Ringexpansion durch einen BN-Einschub in das DSCP-Gerüst – Synthese eines Cycloheptens, **27**

Die Reaktion des Lithiumsalzes **9** mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  führt fast stöchiometrisch zu einem Produkt, dem siebengliedrigen Ring. Im ersten Reaktionsschritt verdrängt das Trifluorboran unter LiF-Abspaltung das  $\text{Li}^+$ -Ion vom Stickstoff. Es entsteht das  $\text{BF}_2$ -substituierte Molekül. Bei der thermischen Aufarbeitung ( $180^\circ\text{C}$ ) erfolgt in einem zweiten Schritt eine Einschubreaktion, der exocyclischen B-N-Einheit in die endocyclische Si-N-Bindung des fünfgliedrigen Rings, wobei von der  $\text{BF}_2$ -Gruppe ein F-Atom auf das Si-Atom übertragen wird. Es entsteht das Cyclohepten, **27** (s. Gleichung 21). Dieser Reaktionstyp war bisher unbekannt.



Gleichung 21: Darstellung von **27**

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung in  $\text{CDCl}_3$  als Solvens bestätigen, dass es sich bei **27** um ein siebengliedriges Ringsystem handelt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt für die Protonen der endocyclischen  $\text{BNC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ -*tert.*-Butylgruppe ein Signal bei  $\delta = 1,31$  ppm, das über eine  $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung (1,13 Hz) zu einem Dublett aufspaltet. Die Protonen der  $\text{SiNC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ -Gruppe haben die Verschiebung bei  $\delta = 1,34$  ppm, in Form eines Triplets ( $^5J_{\text{HF}} = 1,05$  Hz). Die *tert.*-Butylgruppen sind somit chemisch nicht mehr äquivalent. Gleiches gilt für die Protonen der C=C-Doppelbindung. Das  $\text{HC}=\underline{\text{CH}}\text{NSiF}_2$ -Proton tritt in Form eines Dubletts vom Triplets mit einer  $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung (3,10 Hz) bei 5,70 ppm in Resonanz. Das Proton der  $\text{HC}=\underline{\text{CH}}\text{NBF}$ -Gruppe gibt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 5,60$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 5,65$  Hz).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **27** bestätigt die Nichtäquivalenz der Atome. Die Methyl-Kohlenstoffatome der  $\text{BNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ -Gruppe geben ein Signal bei  $\delta = 29,23$  ppm und zeigen eine Aufspaltung zu einem Dublett mit einer  $^4J_{\text{CBF}}$ -Kopplung von 4,12 Hz. Die Methyl-Kohlenstoffe der  $\text{SiNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ -Gruppe hingegen haben eine Verschiebung von  $\delta = 29,56$  ppm in Form eines Triplets ( $^4J_{\text{CSiF}} = 4,46$  Hz) auf. Das tertiäre Kohlenstoffatom der  $\text{BNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ -Gruppe ( $\delta = 53,60$  ppm) spaltet über eine  $^3J_{\text{CBF}} = 2,85$ -Kopplung zu einem Dublett auf und das der  $\text{SiNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ -Gruppe gibt ein Triplett bei  $\delta = 54,46$  ppm mit einer kleineren Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{CSiF}} = 2,02$  Hz. Die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung treten bei  $\delta = 119,73$  und  $\delta = 119,85$  ppm in Resonanz.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Moleküls zeigt zwei Verschiebungen. Die Fluoratome des Siliciumatoms geben ein Signal bei  $\delta = 30,37$  ppm; das des Boratoms ein breites Signal bei  $\delta = 59,23$  ppm. Die Integration der Fluoratome ergibt ein Verhältnis von 2 ( $\text{SiF}_2$ ): 1(BF).

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt für das elektronenreiche Si-Atom ein Signal bei  $\delta = -73,03$  ppm, das zu einem Dublett vom Triplett über eine  $^1J_{\text{SiF}} = 227,95$  Hz und  $^3J_{\text{SiBF}} = 6,45$  Hz aufspaltet.

Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum gibt ein Triplett ( $\delta = -308,63$  ppm) für das  $\text{BNSi}$ -Atom, mit einer  $^2J_{\text{NF}}$ -Kopplung von 14,32 Hz. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum tritt das Boratom in Form eines breiten Peaks bei  $\delta = 23,23$  ppm in Resonanz.

Aufgrund von Fehlordnungsproblemen zeigt Abbildung 35 die Kristallstruktur von Verbindung **27** in Form eines „Ball and Stick-Modells“. Auf Angaben über Bindungslängen und -winkel wird verzichtet, da keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.

Die gefundene Struktur bestätigt die des kernresonanz- und massenspektroskopisch charakterisierten Cycloheptens, **27**.

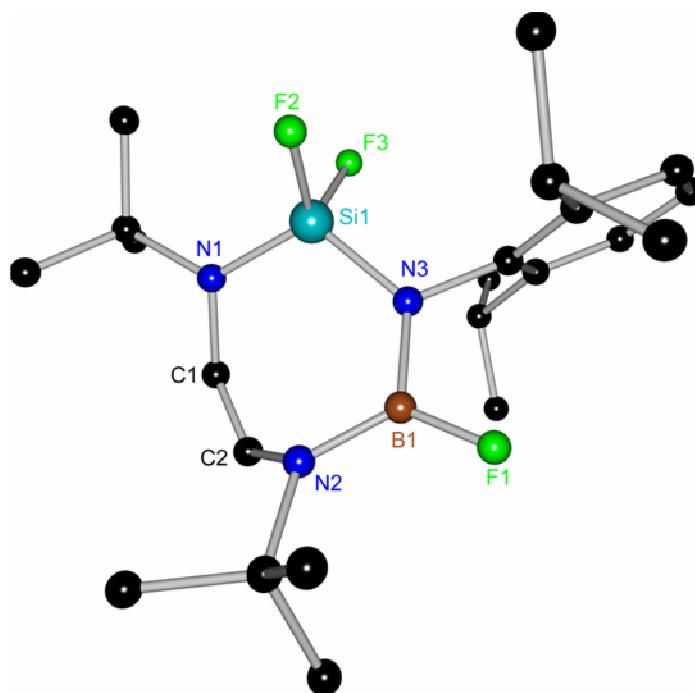


Abbildung 35: „Ball and Stick-Modell“ von **27**

Im Vergleich mit den Verbindungen **20**, **21** und **22** (vgl. Kapitel 3.5) ist auffällig, dass das Boratom in **27** vollständig in den fünfgliedrigen Ring einschleibt, wobei der B(1)-N(1)-Kontakt verloren geht und sich der siebengliedrige Ring bildet. Dieser Effekt ist auf den kleinen Atomradius des Bors zurückzuführen. Anders als bei den aluminiumhaltigen Verbindungen **20-22** ist der B(1)-N(1)-Kontakt energetisch ungünstig. Das Boratom fluoridiert, wahrscheinlich durch kinetische und thermodynamische Effekte, das Si-Atom. Der Mechanismus der Reaktion ist vermutlich mit dem Reaktionsmechanismus, der zu den Verbindungen **20-22** führt, vergleichbar.

### 3.6.4 Quantenchemische Berechnungen (DFT) zu Verbindung 27

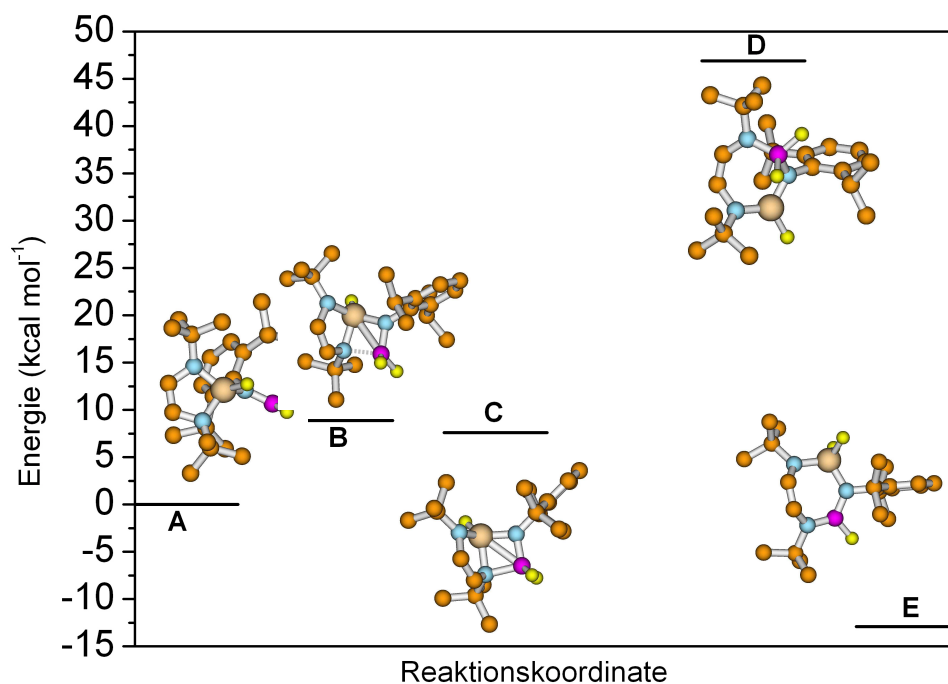


Abbildung 36 : Vergleich der Energien des Edukts (**A**), Übergangszustands (**B**) des Zwischenprodukts (**C**), des zweiten Übergangszustands (**D**) und des Produkts (**E**) von **27**

Die berechnete Struktur von **20** und die Kristallstrukturen von **20** und **22** (vgl. Kap. 3.5 ff.) gaben den Anlass, quantenchemische Rechnungen von Verbindung **27** durch Sascha Abraham und Prof. Dr. Stefan Schmatz (Abteilung für Theoretische Chemie im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen) zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse durchführen zu lassen.

Hierbei wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet<sup>[77]</sup>. Die Strukturen und Übergangszustände wurden nach der SCF-Methode unter Verwendung des 6-311(2d, p)+G\*-Basissatzes optimiert und mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode (DFT) unter Verwendung der Drei-Parameter-Hybrid-Methode von Becke verfeinert. Dabei wurden das LYP-Funktional (B3LYP) und der 6-311 (2d, p)+G\*-Basissatz verwendet. Frequenzberechnungen wurden durchgeführt, um stationäre Punkte, wie

lokale Minima oder Sattelpunkte, zu charakterisieren. Die Bilder der berechneten Strukturen wurden mit Molden erstellt. Die Übergangsstrukturen wurden durch Verwendung der TS-Routine in Gaussian03 (IRC) ermittelt.

Nachfolgend werden der theoretisch-berechnete Mechanismus der Reaktion sowie Bindungslängen und die  $\Delta E$ -Werte der berechneten Strukturen **A-E** vorgestellt.

In Abbildung 36 ist die Energie (kcal/mol) gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Bei der Berechnung der Energien wurden das Lithiumsalz **9** und das eingesetzte  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  nicht berücksichtigt.

Die Primärstufe der Reaktion wird in Abbildung 37 als Edukt (**A**) bezeichnet, welches im Diagramm energetisch auf Null gesetzt wird und für die weiteren theoretischen Rechnungen der Energieunterschiede ( $\Delta E$ ) als Nullpunkt dient. (**A**) stabilisiert sich als  $\text{BF}_2$ -substituiertes DSCP. Abbildung 37 zeigt die berechnete Struktur des Edukts (**A**).

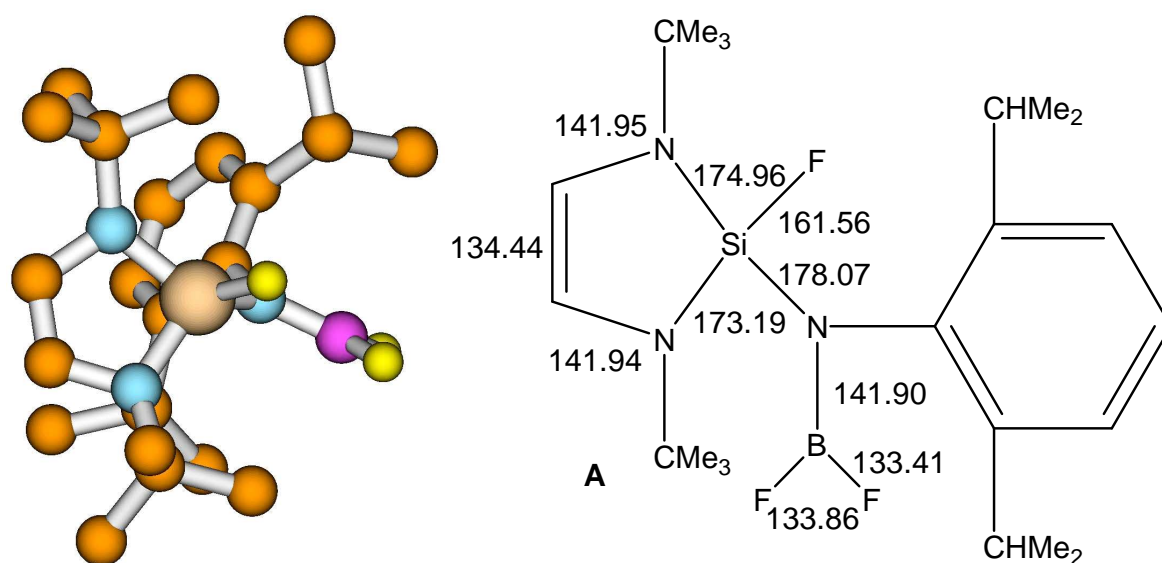


Abbildung 37: Berechnete Struktur des Edukts (**A**). Bindungslängen in [pm]

Die Lewis-Säure  $\text{BF}_2$  ist in der berechneten Struktur dreifach koordiniert, um sich zu stabilisieren ist diese bestrebt, die stabilere vierfach-Koordination zu erreichen, dieses ist gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion; die Ausbildung eines Übergangszustandes (**B**). Dieser Reaktionsschritt verläuft endotherm. Es müssen  $\Delta E = 8.8848$  kcal/mol aufgewandt werden, um den Übergangszustand (**B**) zu erreichen. Das endocyclische Stickstoffatom bildet mit



Hilfe seines freien Elektronenpaares im Übergangszustand eine Bindung zum Boratom aus. Abbildung 38 zeigt die berechnete Struktur des Übergangszustands (**B**).

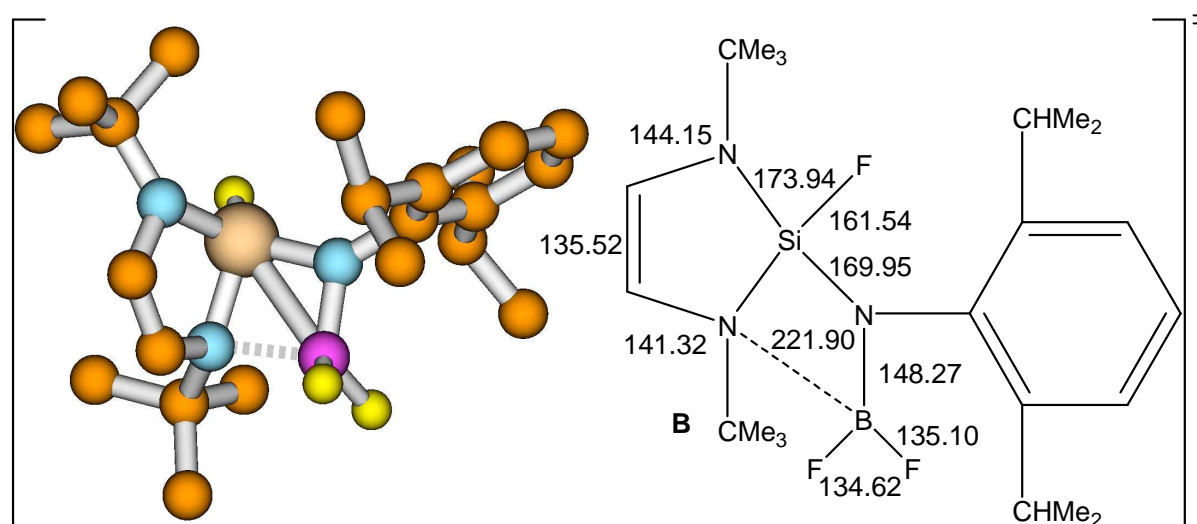


Abbildung 38: Berechnete Struktur des Übergangszustands (**B**). Bindungslängen in [pm]

Das Zwischenprodukt (**C**) bildet sich nach dem berechneten Übergangszustand (**B**). Dieser Reaktionsschritt verläuft mit einem Energiegewinn zu **B** von 1.2768 kcal/mol, d.h., der Bicyclus (**C**) ist um diesen Energiebetrag stabiler als **B**. Die Bildung des Zwischenprodukts (**C**) verläuft in Bezug auf das energetisch Null gesetzte Edukt (**A**) mit  $\Delta E = 7.6080$  kcal/mol ebenfalls endotherm. Es bildet sich der Bicyclus (**C**), indem das endocyclische Stickstoffatom eine vollwertige Bindung mit dem Boratom ausbildet und dieses damit formal die vierfach-Koordination erhält (Abbildung 39).

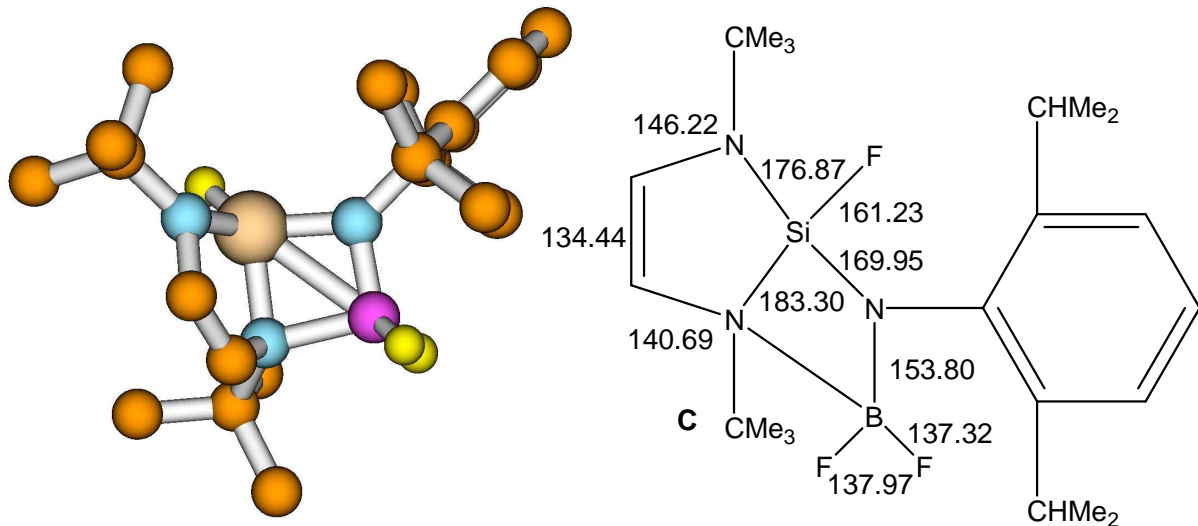


Abbildung 39: Berechnete Struktur des Zwischenprodukts (**C**). Bindungslängen in [pm]

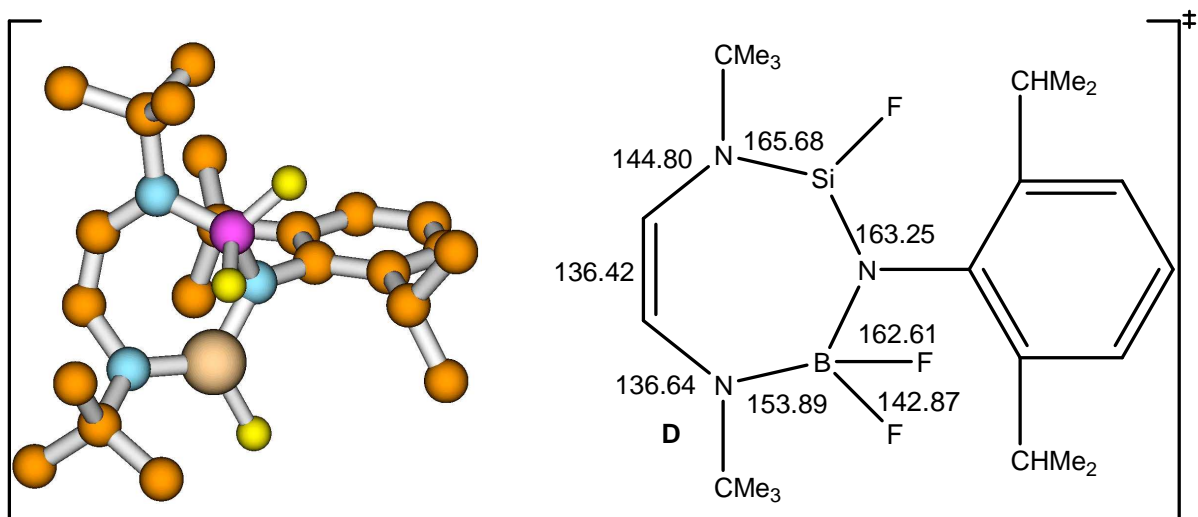


Abbildung 40: Berechnete Struktur des Übergangszustands (**D**). Bindungslängen in [pm]

Das Zwischenprodukt (**C**) stabilisiert sich rasch über den endothermen Übergangszustand (**D**) ( $\Delta E = 46,90$  kcal/mol), indem das Siliciumatom dreifach- und das Boratom noch vierfach-koordiniert ist, zum siebengliedrigen Ring, dem Produkt (**E**). Dieser Reaktionsschritt verläuft in Bezug auf das energetisch Null gesetzte Edukt (**A**) mit  $\Delta E = -12,9143$  kcal/mol jedoch exotherm. Der siebengliedrige Ring ist, verglichen mit dem Zwischenprodukt (**C**), dem Bicyclus, um  $\Delta E = 21,7991$  kcal/mol stabiler. Dieser Energiegewinn kommt durch Bindungsverkürzungen in der berechneten Struktur **E** zustande. In der Struktur **C** ist die Si-N-Bindung (183,30 pm)

eine sehr lange und damit schwache Bindung. Die vierfach-Koordination des Boratoms wird zugunsten der energetisch günstigeren kürzeren Bindungen aufgehoben, und das kleine Boratom schiebt über eine Insertionsreaktion in das Ringgerüst ein. Es kommt durch Ringexpansion zur Ausbildung des Heptacyclus (**E**). Die Fluorierung einer SiF-Gruppierung durch eine BF<sub>2</sub>-Gruppierung verdeutlicht, dass das dreifach-kordinierte ungesättigte Siliciumatom stärker Lewis-Sauer ist, als Bor in der dreifach-Koordination. Die Fluorierung des Siliciums durch Bor ist somit ein Novum in der präparativen Siliciumchemie.

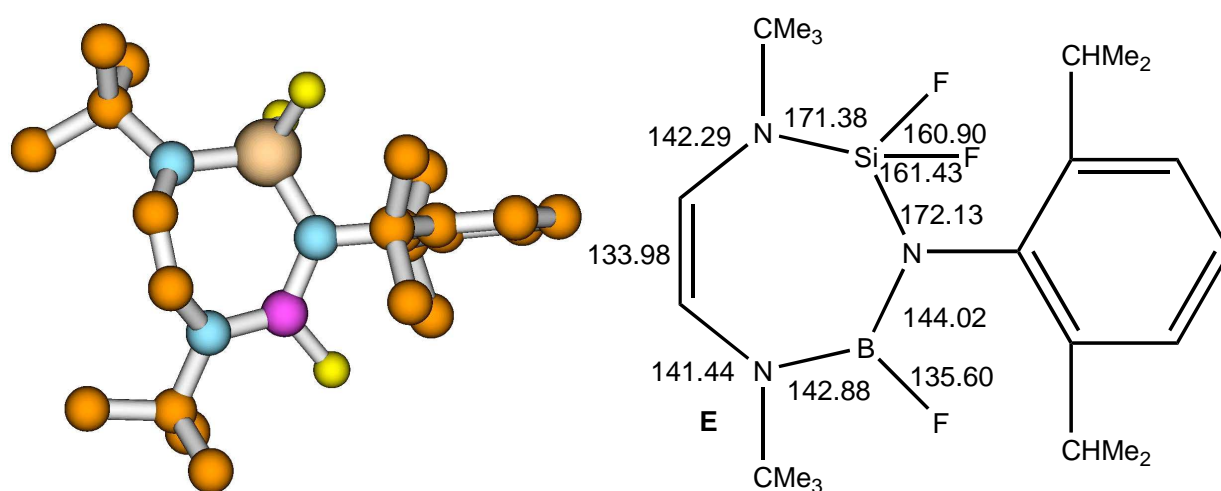


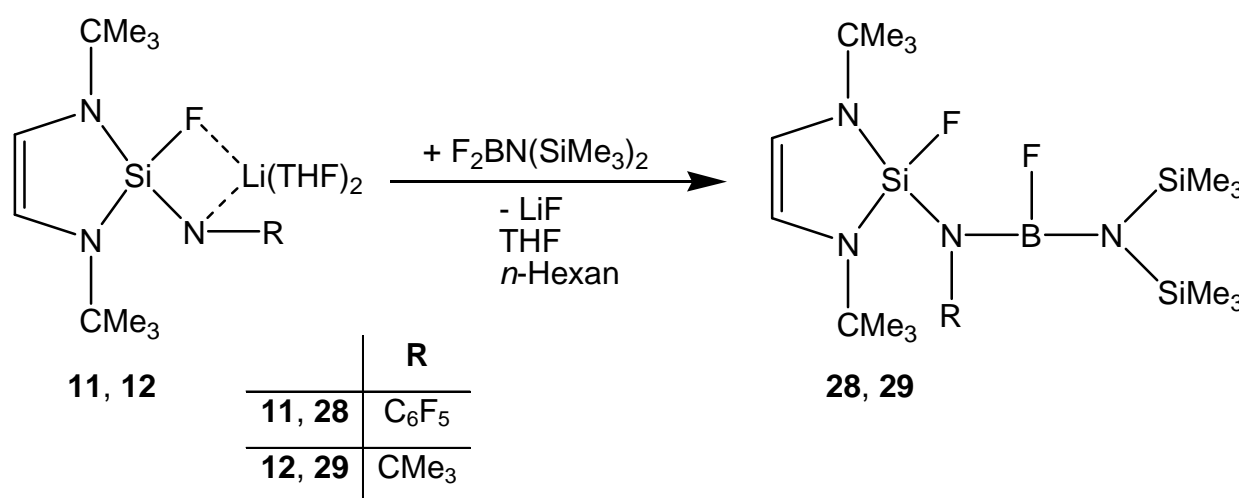
Abbildung 41: Berechnete Struktur des Produkts (**E**). Bindungslängen in [pm]

Vergleicht man die berechnete und gefundene Struktur von Verbindung **27** mit der der Verbindung **20**, so zeigt sich, dass das Aluminiumatom, anders als das Boratom in **27** nicht in den Ring einschleibt, sondern auf der Stufe des Bicyclus (vgl. Kap. 3.5, Abb. 21 und 26) stehen bleibt. Dieser Effekt ist sowohl auf die Größe des Aluminiumatoms gegenüber dem Boratom, als auch auf die Tatsache, dass das Al-Atom keine  $\pi\pi$ -Rückbindungen ausbildet, zurückzuführen. Zudem ist Aluminium in der dreifach-Koordination eine stärkere Lewis-Säure als dreifach-kordiniertes Bor und daher stärker bestrebt, die vierfach-Koordination beizubehalten (thermodynamischer Effekt). Das Boratom in **27** bildet aufgrund seines kleineren Atomradius, kürzere Bindungen aus, als Aluminium in **20** und **22**.

### 3.7 Boryl-, Silyl- und Stannyl-substituierte DSCP (28, 29, 30 und 31)

#### 3.7.1 Umsetzungen von 11 und 12 mit $F_2BN(SiMe_3)_2$

Werden die Lithiumsalze **11** und **12** mit  $F_2BN(SiMe_3)_2$  umgesetzt, bilden sich in guten Ausbeuten, unter Lithiumfluoridabspaltung, die Verbindungen **28** und **29** (Gleichung 22). Eine Fluorsilanabspaltung, die zur Bildung von Iminoborenen bzw. deren Cycloadditionsprodukte führen würde wurde nicht beobachtet. **28** und **29** können problemlos ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden.



Gleichung 22: Synthese der Fluorboran-substituierten Cyclopentene **28** und **29**

Eine Besonderheit der Reaktion ist die Nichtbildung eines siebengliedrigen Ringes, d.h., ein BN-Einschub und die Fluorierung des Si-Atoms (siehe **27**) tritt nicht auf (vgl. Kap. 3.6.3).

Die  $^{19}F$ -NMR-Spektren der Verbindungen **28** und **29** zeigen für das F-Atom des Siliciums eine Verschiebung bei  $\delta = 39,99$  ppm (**28**) und  $\delta = 49,62$  ppm (**29**). Die Signale des Fluoratoms am Bor treten bei  $\delta = 81,03$  ppm (**28**) und  $\delta = 105,05$  ppm (**29**) in Resonanz. Die Integration der  $^{19}F$ -Verschiebungen ergibt ein Verhältnis von 1(Si-F):1(B-F). Das  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum von **28** und **29** zeigt die  $Si(Me_3)_2$ -Gruppen bei  $\delta = 4,94$  ppm (**28**) und  $\delta = 3,70$  ppm (**29**). Beide spalten über eine  $^3J_{SiF}$ -Kopplung (**28**, 5,41 Hz; **29**, 6,20 Hz) zu einem Dublett auf.

Das Ring-Si-Atom der Verbindungen tritt im  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum in Form eines Dubletts (**28**,  $\delta = -51,52$  ppm; **29**,  $\delta = -48,30$  ppm), mit einer  $^1J_{SiF}$ -Kopplung (**28**,

253,51 Hz; **29**, 265,66 Hz) auf. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **28** und **29** tritt das Boratom bei von  $\delta = 25,53$  ppm (**28**) und  $\delta = 26,52$  ppm (**29**) in Resonanz.

Von Verbindung **28** konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle gewonnen werden.

**28** kristallisiert monomer in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 42). Tabelle 20 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

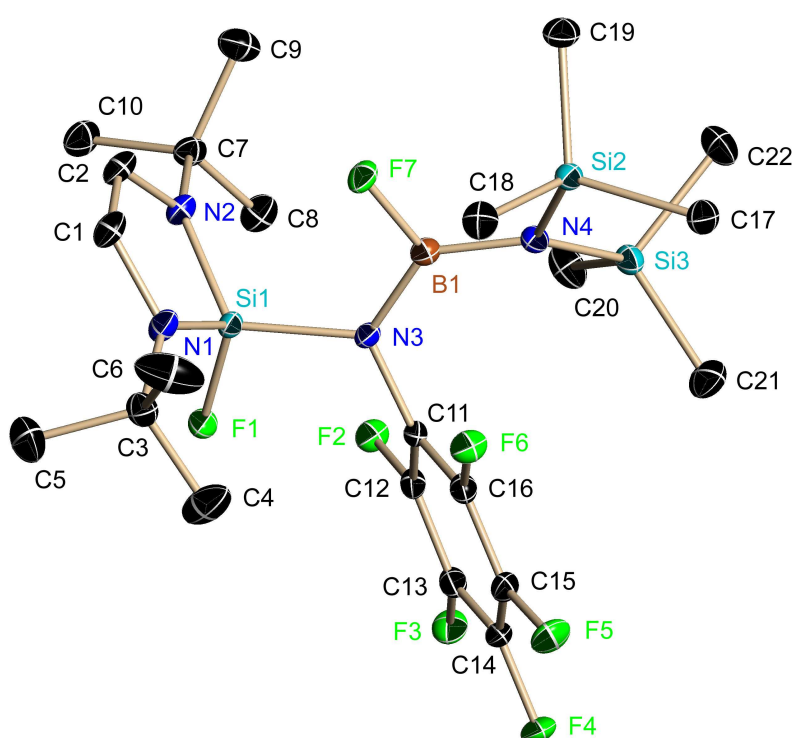


Abbildung 42: Struktur von **28** im Kristall

Si(1)-F(1)	159.23(8)	F(1)-Si(1)-N(2)	155.55(5)
Si(1)-N(2)	169.68(12)	F(1)-Si(1)-N(1)	111.62(5)
Si(1)-N(1)	170.63(12)	N(2)-Si(1)-N(1)	95.29(6)
Si(1)-N(3)	176.57(11)	F(1)-Si(1)-N(3)	100.68(5)
Si(2)-N(4)	178.05(11)	N(2)-Si(1)-N(3)	116.91(6)
Si(3)-N(4)	175.85(12)	N(1)-Si(1)-N(3)	117.66(6)
F(2)-C(12)	133.79(16)	C(1)-N(1)-C(3)	120.04(11)
F(7)-B(1)	135.26(17)	C(1)-N(1)-Si(1)	107.40(9)

N(1)-C(1)	141.90(18)	C(3)-N(1)-Si(1)	131.75(10)
N(1)-C(3)	147.28(18)	C(2)-N(2)-C(7)	119.40(11)
N(2)-C(2)	141.86(18)	C(2)-N(2)-Si(1)	107.50(9)
N(2)-C(7)	148.01(17)	C(7)-N(2)-Si(1)	133.10(9)
N(3)-C(11)	142.40(16)	C(11)-N(3)-B(1)	120.40(11)
N(3)-B(1)	144.66(19)	C(11)-N(3)-Si(1)	119.45(8)
N(4)-B(1)	142.18(19)	B(1)-N(3)-Si(1)	118.27(9)
C(1)-C(2)	132.8(2)	F(7)-B(1)-N(4)	117.79(12)
		F(7)-B(1)-N(3)	112.48(12)
		N(4)-B(1)-N(3)	129.72(13)

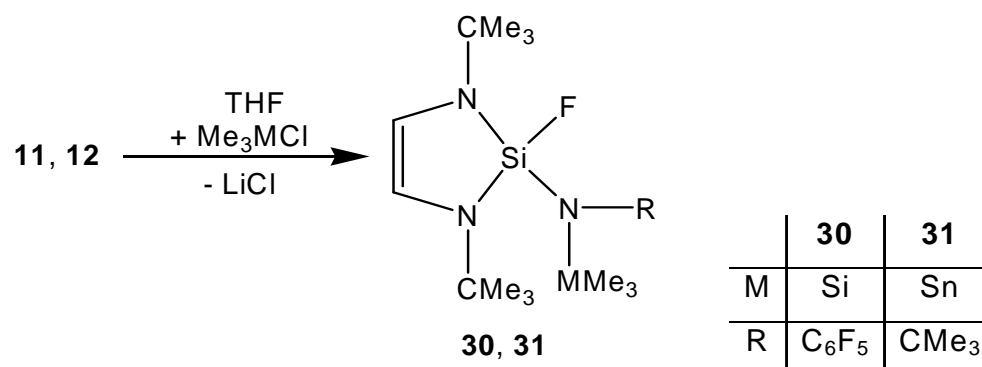
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **28** mit Standardabweichungen

Das N(3)-Atom hat eine Winkelsumme von  $\sum \angle \text{N}(3) = 358.12$  und ist planar umgeben. Der fünfgliedrige (SiNCCN)-Ring ist ebenfalls planar, die Ring-Stickstoffatome sind  $sp^2$ -hybridisiert. Die Winkelsummen der Stickstoffatome N(1) und N(2) sind  $\sum \angle \text{N}(1) = 359.19$ ,  $\sum \angle \text{N}(2) = 360$ .

Das Boratom hat eine Winkelsumme von  $\sum \angle \text{B}(1) = 360$ , ist  $sp^2$ -Hybridisiert und planar umgeben. Die Si(1)-F(1)-Bindungslänge beträgt 159.23 pm und ist gegenüber einer berechneten Si-F-Bindungslänge (170 pm)<sup>[27]</sup> aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung um ca. 11 pm verkürzt. Die B(1)-F(1)-Bindungslänge beträgt 135.26 pm und ist im Vergleich mit der theoretischen Bindungslänge (143 pm)<sup>[27]</sup> um 7.7 pm verkürzt, z.T. aufgrund des elektronenziehenden Charakters des Pentafluorphenyl-Ringes. Die B(1)-N(3)- (144.66 pm) und die B(1)-N(4)-Bindung (142.18 pm) unterscheiden sich um 2.5 pm. Verglichen mit der berechneten B-N-Bindungslänge von 156 pm<sup>[27]</sup> sind die in **28** gefundenen Bindungen verkürzt.

### 3.7.2 Reaktionen von **11** mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ und **12**<sup>[75]</sup> mit $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Bei der Reaktion des Lithiumsalzes **11** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und **12** mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  werden die Silyl- bzw. Stannylamino-substituierten Verbindungen **30** und **31** erhalten (Gleichung 23). **30** konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Bei der Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurde nicht, wie bei der Synthese von Iminosilenen,  $\text{Me}_3\text{SiF}$  freigesetzt. **31** kann destillativ gereinigt werden.



Gleichung 23: Darstellung der Substitutionsprodukte **30** und **31**

Eine Fluorierung des Si-Atoms durch eine CF-Gruppe des Pentafluorphenyl-Ringes wird nicht beobachtet.

Die Methylprotonen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe geben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 0,11$  ppm in Form eines Pseudo-Quartetts (Dublett vom Tripletts), das über eine <sup>5</sup>J<sub>HF</sub>- (1,16 Hz) und eine kleinere <sup>6</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung (0,63 Hz) aufspaltet.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **30** treten die Methylkohlenstoffe der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 0,95$  ppm in Resonanz, und spalten über eine <sup>4</sup>J<sub>CF</sub>- (1,47 Hz) und einer <sup>5</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung (0,74 Hz) zu einem Dublett vom Triplet auf. Die gleiche Aufspaltung, in Form eines Dubletts vom Triplet ( $\delta = 30,30$  ppm) findet man bei den Methylkohlenstoffen der *tert.*-Butylgruppen des Ringes wieder (<sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3,97 Hz, <sup>7</sup>J<sub>CF</sub> = 1,91 Hz). Die tertiären Kohlenstoffe der *tert.*-Butylgruppen geben ein Dublett vom Triplet aufgrund einer Rotationshinderung ( $\delta = 52,24$  ppm) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit einer <sup>3</sup>J<sub>CF</sub>- (2,30 Hz), <sup>6</sup>J<sub>CF</sub>- (0,67 Hz) Kopplung.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum gibt für das, am Siliciumatom gebundene, Fluoratom ein Tripletts-Signal bei  $\delta = 42,83$  ppm, dass mit einer <sup>5</sup>J<sub>FF</sub>-Kopplung (2,43 Hz) erklärbar ist. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt für das SiMe<sub>3</sub>-Siliciumatom eine Verschiebung bei  $\delta = 12,70$  ppm und für das endocyclische Si-Atom ein Dublett ( $\delta = -51,00$  ppm), welches über eine <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub>-Kopplung von 264,34 Hz aufspaltet.

Die Methylprotonen der SnMe<sub>3</sub>-Gruppe treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 0,35$  ppm in Resonanz und spalten zu einem Dublett auf (<sup>5</sup>J<sub>HF</sub> = 1,65 Hz). Die Methylkohlenstoffe der SnMe<sub>3</sub>-Gruppe treten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = -0,31$

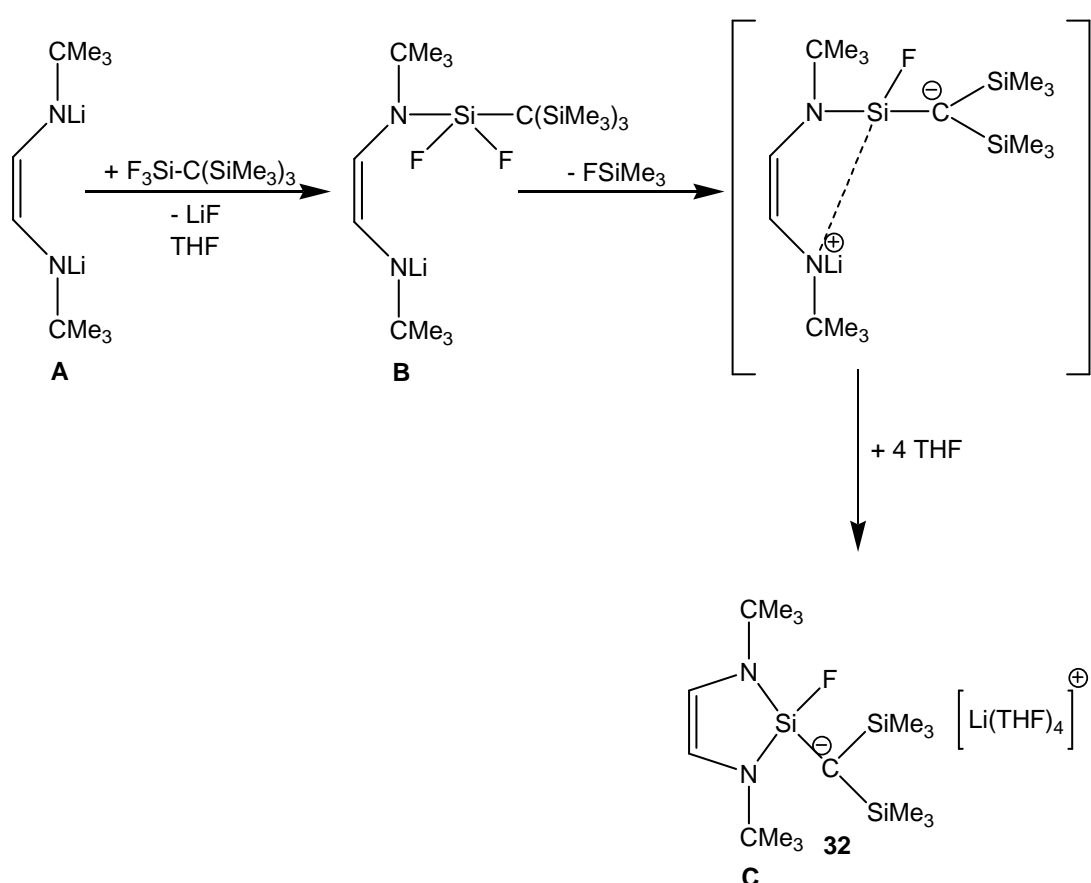
ppm in Resonanz in Form eines Dubletts mit einer  $^4J_{CF}$ -Kopplungskonstante von 6,04 Hz.

Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **31** zeigt zwei Signale. Die Stickstoffatome des fünfgliedrigen Ringes treten in Form eines Dubletts bei  $\delta = -287,90$  ppm mit einer  $^2J_{NF}$ -Kopplungskonstante von 8,21 Hz in Resonanz und das exocyclische Stickstoffatom zeigt die gleiche Signalform bei  $\delta = -319,61$  ppm mit einer größeren  $^2J_{NF}$ -Kopplung (19,70 Hz).

Das Sn-Atom in **31** wird bei  $\delta = 46,70$  ppm gefunden und spaltet zu einem Dublett über eine  $^3J_{SnF}$ -Kopplung (16,64 Hz) auf.

### 3.8 Synthese eines Lithium-Carbanions, **32**

Wird das Dilithiumsalz (**A**) mit  $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$  in THF als Solvens umgesetzt, so entsteht im ersten Schritt unter LiF-Abspaltung das Monolithiumsalz (**B**) und im zweiten Schritt wird  $\text{FSiMe}_3$  freigesetzt. Im einen dritten Reaktionsschritt entsteht unter Ringschluss ein Carbanion mit  $\text{Li}^+$ -Gegenion, welches von vier THF-Molekülen koordiniert wird (s. Gleichung 24).



Gleichung 24: Synthese des Lithiumsalzes, **32**



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **32** gibt für die Methylprotonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ein breites Signal bei  $\delta = 0,47$  ppm und für die der *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes ein Signal bei  $\delta = 1,58$  ppm. Die Integration der Protonen der THF-Moleküle ( $\delta = 1,46$  ppm;  $3,52$  ppm) ergibt eine Summe von 32 Protonen, was für die vierfach Koordination des  $\text{Li}^+$ -Ions spricht. Diese Koordinationssphäre wurde auch schon bei den Verbindungen **23**, **24** und **25** im Kristall und den NMR-Spektren gefunden.

Die Protonen der C=C-Doppelbindung des fünfgliedrigen Ringes haben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Verschiebungen; bei ( $\delta = 5,61$  und  $5,95$  ppm) und spalten zu Dubletts von Dubletts ( $^2J_{\text{HH}} = 3,90$  Hz,  $3,90$  Hz;  $^4J_{\text{HF}} = 1,26$  Hz,  $1,78$  Hz) auf. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Methylkohlenstoffatome der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe einen breiten Peak bei  $\delta = 7,20$  ppm. Die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung bilden ( $\delta = 108,90$  ppm;  $116,28$  ppm) ein Dublett, mit einer von  $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante von  $1,34$  Hz und  $1,72$  Hz. Das Carbanion zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta = 7,3$  ppm.

Das Siliciumatom des Ringes tritt als Dublett bei  $\delta = -20,01$  ppm mit einer  $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung ( $293,00$  Hz) und die Si-Atome der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen mit der gleichen Signalform ( $^3J_{\text{SiF}}$ -Kopplung =  $1,63$  Hz) bei  $\delta = 1,57$  ppm in Resonanz.

Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt für das vierfach koordinierte  $\text{Li}^+$ -Ion ein Signal bei  $\delta = -0,99$  ppm. Die Stickstoffatome geben ein Dublett-Signal ( $\delta = -279,66$  ppm) mit einer  $^2J_{\text{NF}}$ -Kopplung von  $15,85$  ppm.

Abbildung 43 zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **32** in Form eines „Ball and Stick-Modells“, aufgrund von Fehlordnungsproblemen, die das vollständige Lösen der Kristallstruktur verhinderten. Auf Angaben über Bindungslängen und -winkel wird verzichtet, da keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.

Die gefundene Struktur bestätigt die des NMR-spektroskopischen charakterisierten Carbanions **32**.

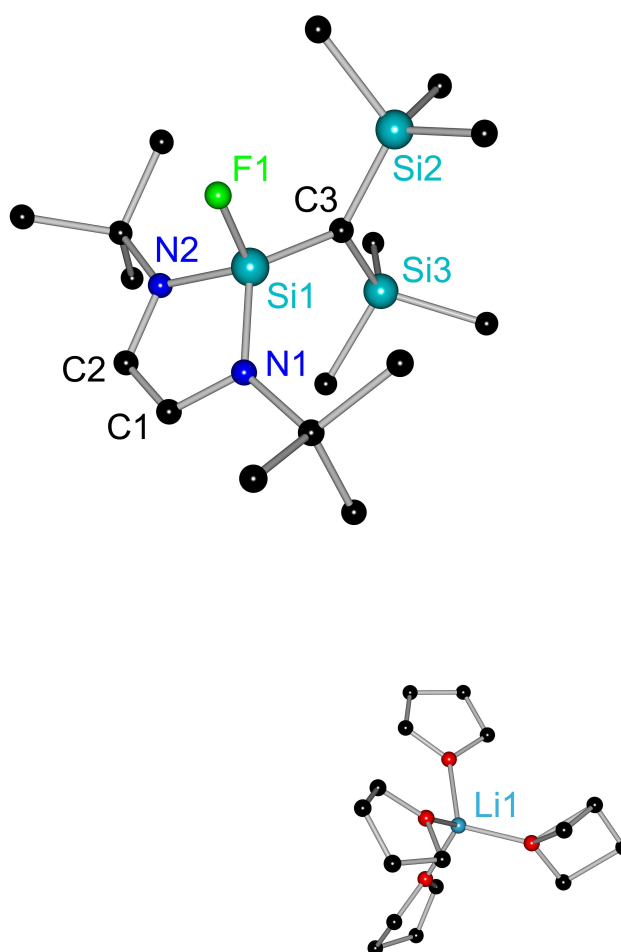
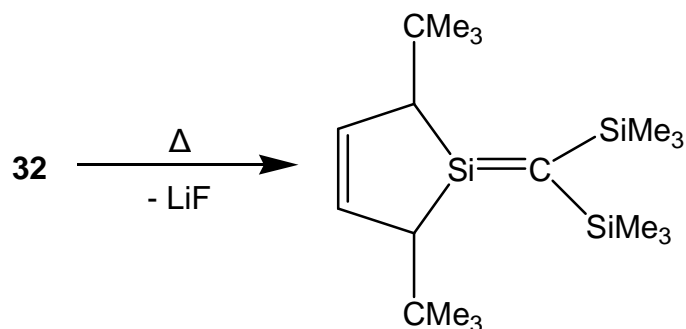


Abbildung 43: Darstellung der Verbindung **32** als „Ball and Stick-Modell“

Die isolierte Verbindung **32** kann als Vorstufe/Precursor zur Synthese eines Silaethens betrachtet werden, das sich durch thermische LiF-Abspaltung darstellen lassen sollte (s. Gleichung 25). Vorher müssen jedoch die Ausbeuten von **32** optimiert werden, was aus Zeitgründen im Rahmen des Promotionsvorhabens nicht möglich war.



Gleichung 25: Mögliche Darstellungsmethode eines Silaethens

### 3.9 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene (DSCP) als Edukte für gekoppelte Ringverbindungen

In diesem Kapitel wird die Synthese von Amino- und Hydrazinosubstituierten Ringen vorgestellt und deren Kopplung über das N-Atom sowie Hydrazin- und Diimineinheiten.

Desweiteren wird die Darstellung und Analyse von Spirocyclen im Mittelpunkt der Betrachtung stehen.

#### 3.9.1 Synthesen substituierter DSCP, 33 und 34

Aminosilane des Typs  $R_2SiNH_2$  oder  $R_2Si(NH_2)_2$ , ( $R = H, \text{ Alkyl, Aryl, Silyl}$ ), kondensieren bereits unter Raumtemperatur mit  $R \leq CH_3$  zu Bis(silyl)aminen bzw. Cyclosilazanen<sup>[78]</sup>. Größere Substituenten, z. B. Isopropyl- oder *tert.*-Butylgruppen stabilisieren Aminosilane und verhindern die Kondensation<sup>[79],[80]</sup>. In der ersten Publikation zum Reaktionsverhalten des 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-silacyclopentens, **I**<sup>[26]</sup> konnte gezeigt werden, dass dieses Ringgerüst außer Silylene<sup>[17],[20]</sup> und Iminosilene<sup>[20],[23]</sup> auch die Amino-fluoro-substituierte Verbindung **II**<sup>[26]</sup> stabilisiert. Silane dieser Substitution wurden bisher nur mit *tert.*-Butyl- und Isopropylgruppen isoliert<sup>[80]</sup>.

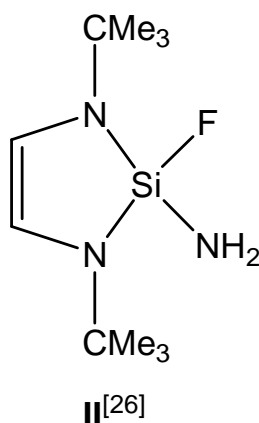
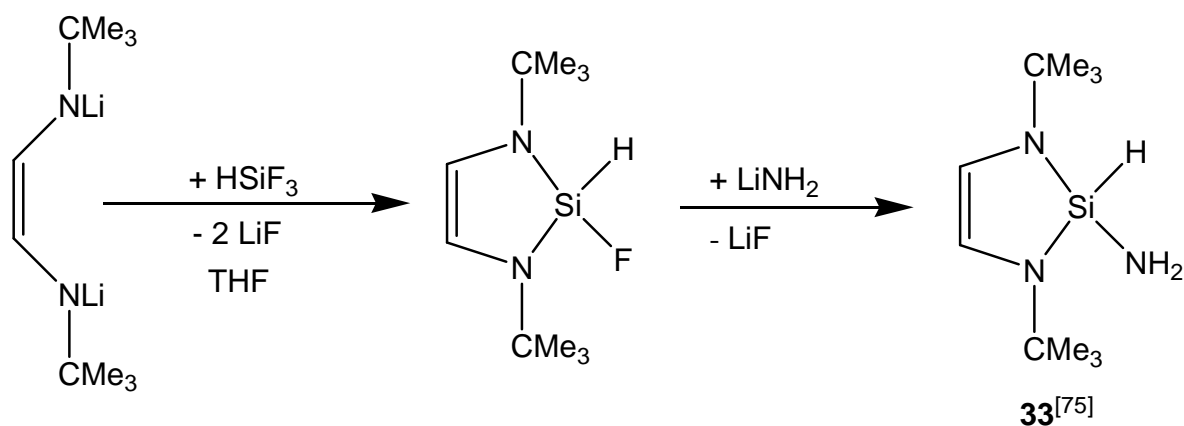


Abbildung 44

In vielen Punkten ist die Hydroxi-<sup>[23],[80],[81],[82]</sup> und die Hydrazinosilan-Chemie<sup>[83]</sup> der Aminosilan-Chemie vergleichbar. Auch diese Verbindungen kondensieren thermisch leicht unter Wasser- bzw. Hydrazinbildung zu Siloxanen, Silsesquioxanen bzw. Bis-,

Tris- oder Tetrakis(silyl)hydrazinen. Die Isolierung halogen-, speziell fluorfunktioneller Hydroxi- und Hydrazinosilane<sup>[81],[83]</sup> erfordert die Verwendung großer Substituenten, z. B. der  $\text{CHMe}_2$ - und/oder  $\text{CMe}_3$ -Gruppen. Die Stabilität der Aminofluor-Verbindung **II** veranlasste uns, das Dilithiumsalz des N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiens<sup>[17]</sup> mit Trifluorsilan zu cyclisieren<sup>[26]</sup> und dieses mit Lithiumamid zum Aminosilan **33** umzusetzen, (Gleichung 26).

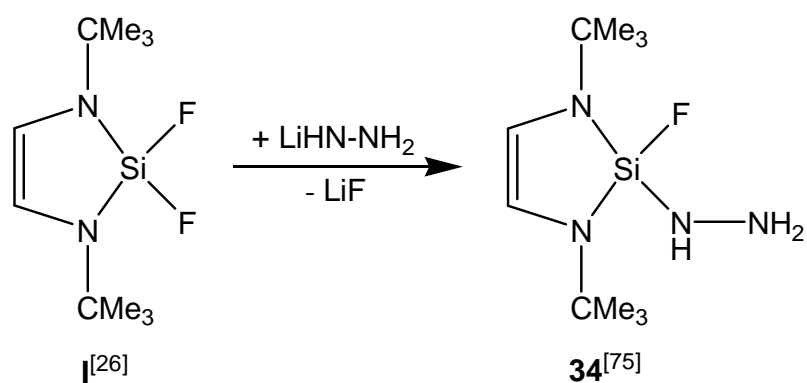


Gleichung 26: Synthese von **33**

**33**<sup>[75]</sup> ist analog der Aminofluor-substituierten Verbindung **II** thermisch stabil und kann ohne Kondensation destillativ bei 25 °C/0,02 mbar g gereinigt werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für das am Siliciumatom gebundene Proton eine Verschiebung zu einem Dublett vom Triplet (δ= 5,63 ppm) mit einer <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung (4,75 Hz). Das Stickstoffatom der NH<sub>2</sub>-Gruppe tritt im <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum bei δ= -292,45 ppm in Resonanz und das Siliciumatom im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum bei δ= -40,82 ppm.

Wird Verbindung **I**<sup>[26]</sup> mit Lithiumhydrazid im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, so erhält man in hohen Ausbeuten das 2-Fluoro-2-hydrazino-DSCP (**34**)<sup>[75]</sup>, Gleichung 27. **34**<sup>[75]</sup> ist ebenfalls kondensationsstabil und ist somit eines der wenigen, bisher isolierten, Fluorhydrazinosilane<sup>[83],[84]</sup>.



Gleichung 27: Darstellung des 2-Fluoro-2-hydrazino-DSCP, **34**

### 3.9.1.1 Kristallstruktur des 2-Fluor-2-hydrazino-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens (**34**)

Einkristalle von **34** wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung erhalten. **34** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I-4 (Abb. 45) mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die charakteristischen Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **34** sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

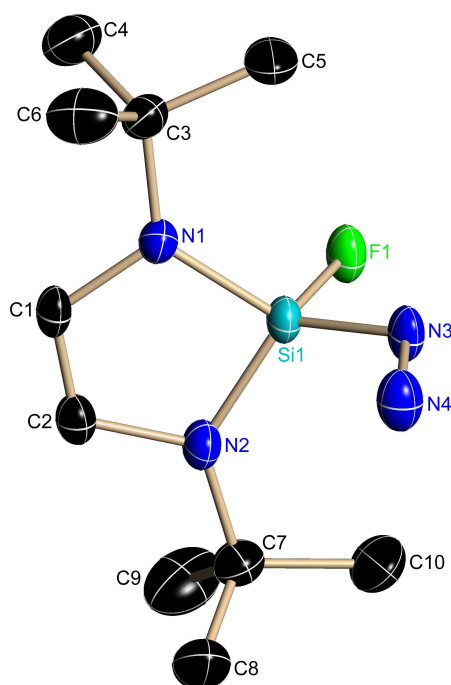


Abbildung 45: Kristallstruktur von **34**

Si(1)-F(1)	160.60(2)	F(1)-Si(1)-N(2)	112.29(11)
Si(1)-N(3)	167.83(3)	F(1)-Si(1)-N(3)	99.28(12)

Si(1)-N(1)	172.70(3)	N(3)-Si(1)-N(2)	120.67(13)
Si(1)-N(2)	171.40(2)	F(1)-Si(1)-N(1)	111.94(11)
N(3)-N(4)	143.20(4)	N(2)-Si(1)-N(1)	93.73(12)
N(1)-C(1)	141.90(4)	N(3)-Si(1)-N(1)	119.66(14)
N(1)-C(3)	147.00(4)	C(1)-N(1)-C(3)	119.90(2)
N(2)-C(2)	142.90(4)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.11(19)
N(2)-C(7)	146.90(4)	C(3)-N(1)-Si(1)	131.21(19)
C(1)-C(2)	132.20(4)	C(2)-N(2)-C(7)	119.60(2)
		C(2)-N(2)-Si(1)	108.50(2)
		C(7)-N(2)-Si(1)	131.88(18)
		N(4)-N(3)-Si(1)	120.90(2)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **34** mit Standardabweichungen

Der Pentacyclus ist planar. Die Winkelsummen der endocyclischen Stickstoffatome betragen  $\sum N(1) = 359.2$ ;  $\sum N(2) = 360$ . Der Si(1)-N(3)-N(4)-Winkel wird mit  $120^\circ$  gemessen. Der N(3)-N(4)-Abstand ist mit 143.2 pm kurz<sup>[82]</sup>. Die exocyclische Si(1)-N(3)-Bindung ist mit 167.83 pm 4.9 pm bzw. 3.6 pm kürzer als die endocyclischen Si(1)-N(1)- (172.70 pm) und Si(1)-N(2)-Bindungen (171.40 pm). In der Elementarzelle sind vier Moleküle, die über CH $\cdots$ F-Brücken, mit einem gefundenen Abstand zwischen 259 bis 278 pm verknüpft, enthalten. Die Fluoratome binden über diese Wasserstoffbrücken jeweils die Methylprotonen der *tert.*-Butylgruppen- und HC=CH-Einheiten zweier benachbarter Moleküle, die ihrerseits mit ihrer NH<sub>2</sub>-Gruppe NH $\cdots$ NH<sub>2</sub>-Brücken (249 pm) zurückbildet (s. Abb. 46).

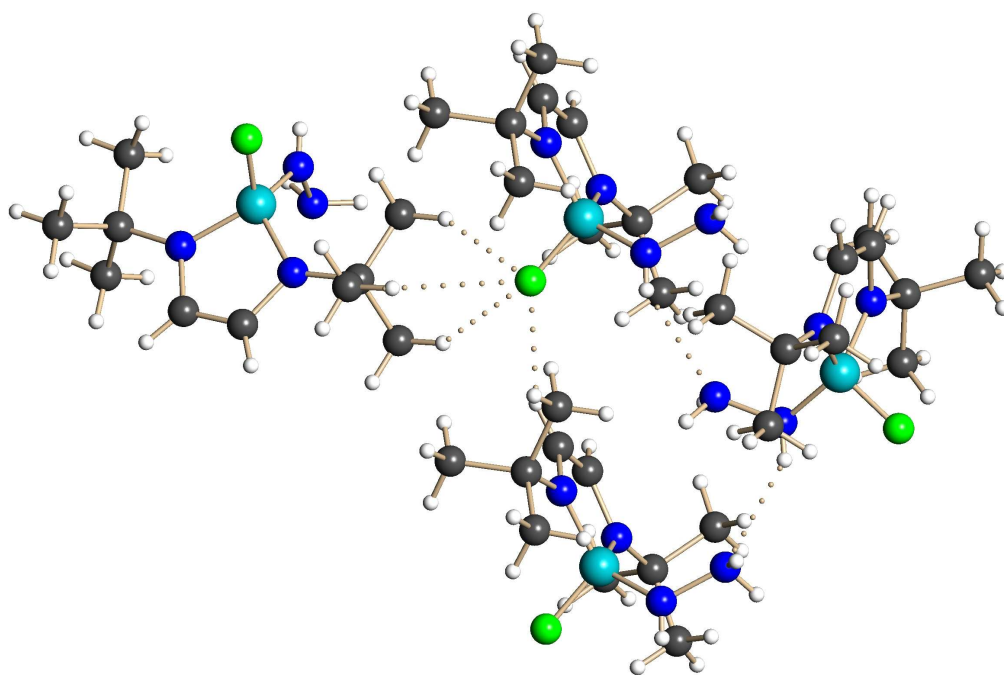
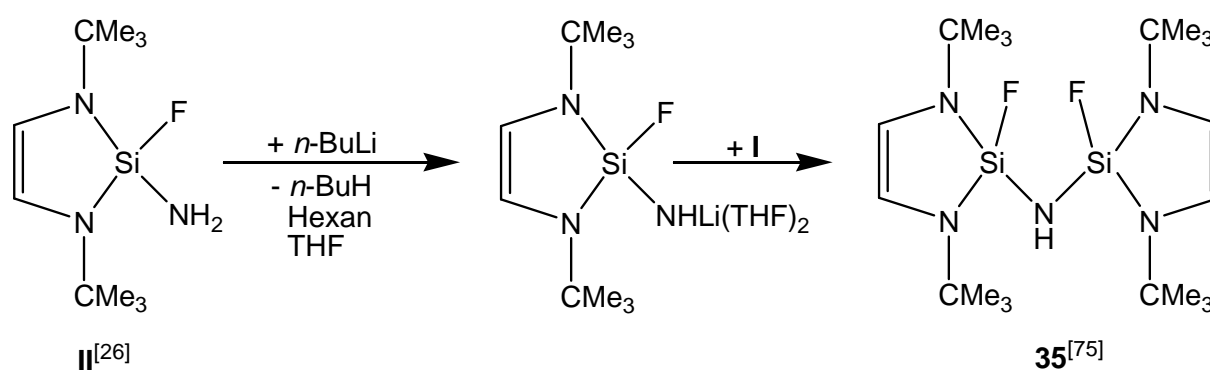


Abbildung 46: Wasserstoffbrücken von **34** zwischen den Molekülen im Kristall

### 3.9.2 Synthese verknüpfter Diaza-sila-cyclopentene (DSCP), **35**<sup>[75]</sup>, **36**<sup>[75]</sup> und **37**<sup>[75]</sup>

#### 3.9.3 Darstellung des Bis-(1,3-di-*tert.*-butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amins, (**35**)<sup>[75]</sup>

Aufgrund der Funktionalität der Moleküle **I**<sup>[26]</sup>, **33**<sup>[75]</sup> und **34**<sup>[75]</sup> und deren ausbleibende Kondensation ist eine Kopplung von DSCP-Ringen möglich. Wird Verbindung **II** mit *n*-Butyllithium umgesetzt reagiert diese unter *n*-Butanabspaltung zum Lithiumsalz. Dieses wird mit der äquimolaren Menge **I** umgesetzt und reagiert zum Bis-(1,3-di-*tert.*-butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amin, (**35**)<sup>[75]</sup>, Gleichung 28.



Gleichung 28: Darstellung Bis(diazasilacyclopentenyl)-amins, **35**

#### 3.9.3.1 Kristallstruktur des Bis-(1,3-di-*tert.*-butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amins (**35**)<sup>[75]</sup>

Verbindung **35** kristallisiert aus einer gesättigten Lösung von *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form farbloser Kristalle, der monoklinen Raumgruppe *P2*/*n* (Abb. 47). Tabelle 22 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].



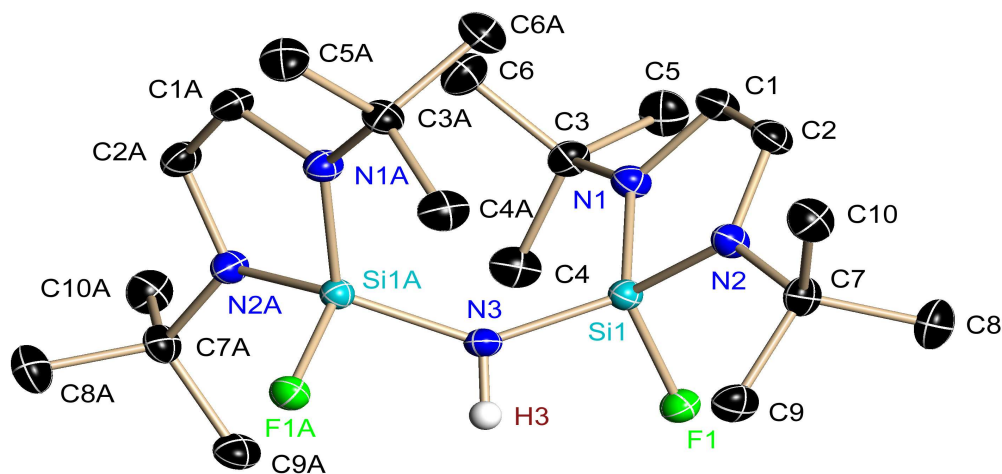


Abbildung 47: Struktur des Bis-(1,3-di-tert.-butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amins, **35** im Kristall

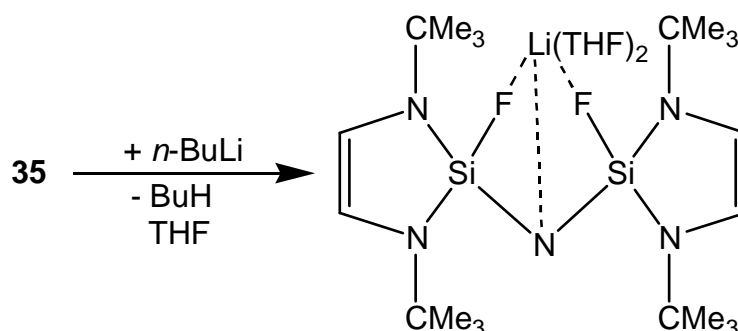
Si(1)-F(1)	160.57(8)	F(1)-Si(1)-N(2)	110.65(5)
Si(1)-N(3)	171.18(6)	F(1)-Si(1)-N(3)	99.74(6)
Si(1)-N(1)	170.69(11)	N(3)-Si(1)-N(2)	119.79(4)
Si(1)-N(2)	171.93(11)	F(1)-Si(1)-N(1)	113.86(5)
N(1)-C(1)	141.76(17)	N(2)-Si(1)-N(1)	94.14(5)
N(1)-C(3)	148.10(17)	C(1)-N(1)-C(3)	119.91(11)
N(2)-C(2)	141.68(17)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.71(9)
N(2)-C(7)	148.17(17)	C(3)-N(1)-Si(1)	131.29(9)
C(1)-C(2)	133.40(2)	Si(1A)-N(3)-Si(1)	139.75(10)
N(3)-H(3)	88.00	Si(1A)-N(3)-H(3)	110.10
		C(7)-N(2)-Si(1)	130.32(9)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **35** mit Standardabweichungen

**35** ist ein symmetrisches Molekül. Das N(3)-Atom in der Verbindung hat mit  $\sum \angle \text{N}(3) = 359.95$  eine trigonal planare Umgebung. Der Si(1A)-N(3)-Si(1)-Winkel ist mit  $139.75^\circ$

sehr groß. Die Si(1)-N(3)-Bindungslänge beträgt 171.18 pm und vergleichbar der endocyclischen Si(1)-N(1)- (170.69 pm) und Si(1)-N(2)-Bindungen (171.93 pm). Das N(1)-Atom hat eine Winkelsumme  $\sum \angle(1) = 359.91$  und das N(2)-Atom,  $\sum \angle(2) = 357.54$  und sind planar umgeben. Die Fluoratome nehmen eine *trans*-Position ein. Die N(3)-H(3)-Bindungslänge ist 88.00 pm. Die Ring-Bindungen N(1)-C(1) (141.76 pm) und N(2)-C(2) (141.68 pm) sind verglichen mit den N(1)-C(3)- (148.10 pm) und N(2)-C(7)-Bindungen (148.17 pm) um ca. 6.4 pm verkürzt. Dieser Befund deutet auf den aromatischen ( $6\pi$ )-Charakter des Ringsystems hin, der zu einer Bindungsverkürzung führt.

Verbindung **35** bietet mit einem exocyclischen aciden N-H-Wasserstoff die Möglichkeit einer Metallierung in THF mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium unter *n*-Butanabspaltung, die zu einem monomeren Lithiumsalz führt, Gleichung 29. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die beschriebene Reaktion jedoch verzichtet, da die Ausbeuten von **35** zunächst optimiert werden müssen.



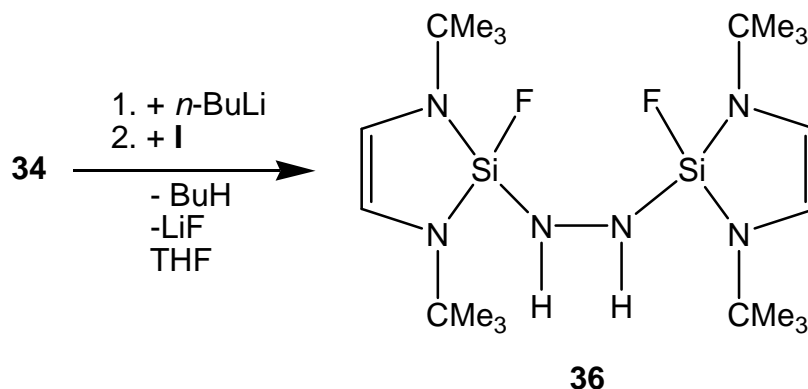
Gleichung 29: Mögliche Synthese des Lithiumsalzes von **35**

In der Literatur ist die Darstellung solcher Lithiumsalze, in denen das Lithiumion von zwei Fluoratomen und zwei THF-Molekülen „verklammert“ wird, beschrieben<sup>[38]</sup>, daher kann auf die oben gezeigte Lewis-Struktur bzw. Koordinationsphäre des Li<sup>+</sup>-Ions geschlossen werden.

### 3.9.4 Synthese des N,N'-Bis(diazasilacyclo-pentenyl)hydrazins, (**36**)<sup>[75]</sup>

Wird Verbindung **34**, das 2-Fluor-2-hydrazino-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten, mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium erneut metalliert (1) und mit I<sup>[26]</sup> (2) umgesetzt, so

bildet sich in guten Ausbeuten das N,N'-Bis(diazasilacyclo-pentenyl)hydrazin, **36** (Gleichung 30).



Gleichung 30: Darstellung des N,N'-Bis(diazasilacyclo-pentenyl)hydrazins, **36**

### 3.9.4.1 Kristallstruktur des N,N'-Bis(diazasilacyclo-pentenyl)hydrazins, (**36**)<sup>[75]</sup>

Einkristalle von **36** wurden bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan erhalten. Abb. 48 zeigt die Molekülstruktur von **36** und Abb. 49 und 50 die Verknüpfung der Moleküle im Kristall. Tabelle 23 zeigt ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

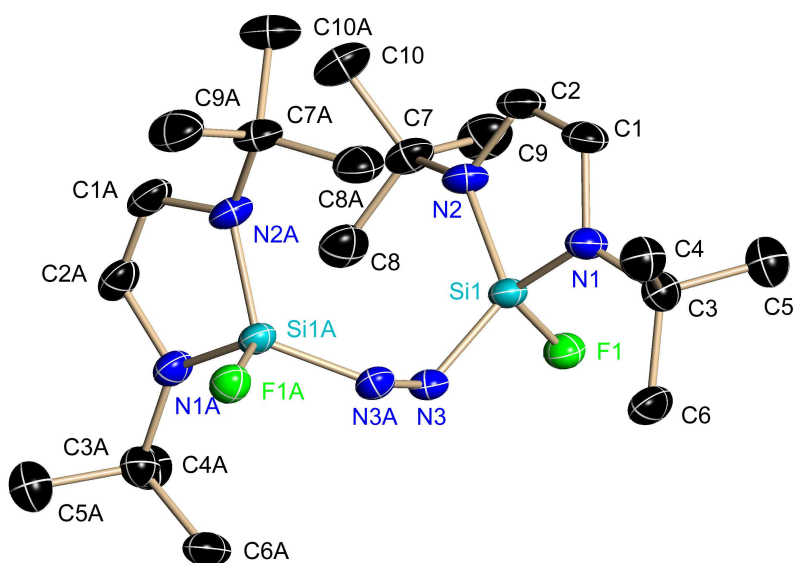


Abbildung 48: Molekülstruktur von **36**

Si(1)-F(1)	161.27(13)	F(1)-Si(1)-N(2)	109.99(8)
Si(1)-N(3)	169.06(16)	F(1)-Si(1)-N(3)	99.68(7)
Si(1)-N(1)	171.11(17)	N(3)-Si(1)-N(2)	122.02(8)
Si(1)-N(2)	171.74(17)	F(1)-Si(1)-N(1)	114.38(7)
N(1)-C(1)	142.40(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	94.40(8)
N(1)-C(3)	148.30(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	117.18(8)
N(2)-C(2)	141.00(3)	C(1)-N(1)-C(3)	119.77(16)
N(2)-C(7)	148.70(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.03(13)
C(1)-C(2)	133.60(3)	C(3)-N(1)-Si(1)	131.26(13)
N(3)-N(3A)	141.70(3)	C(2)-N(2)-C(7)	120.87(16)
N(3A)-N(3)-Si(1)	124.12(12)	C(2)-N(2)-Si(1)	107.97(13)
		C(7)-N(2)-Si(1)	127.77(13)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **36** mit Standardabweichungen

**36** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pbcn. Vier Moleküle die über NH $\cdots$ F-Brücken verknüpft sind, enthalten die Elementarzelle. Die Fluoratome binden über diese Wasserstoffbrücken jeweils die Hydrazin-NH-Einheiten zweier benachbarter Moleküle, die ihrerseits mit ihrem Fluoratom N-H $\cdots$ F-Brücken zurückbildet (s. Abb. 49).

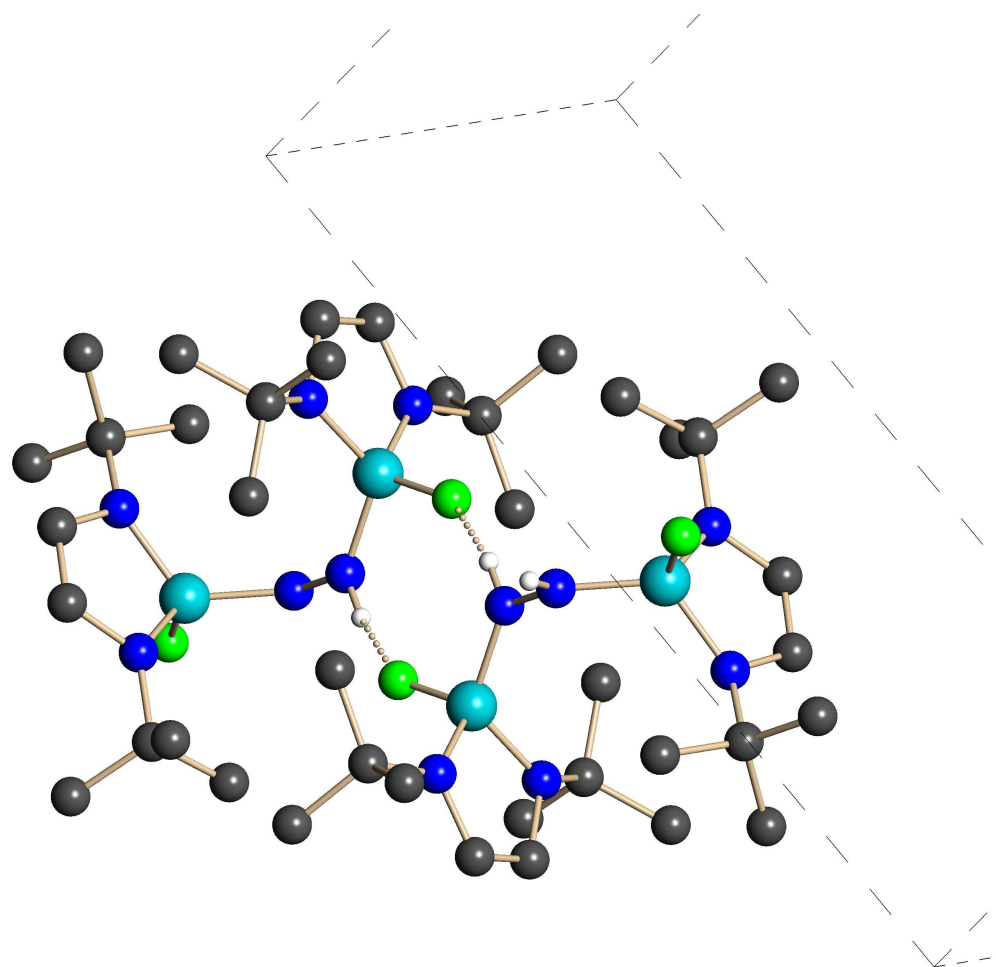


Abbildung 49: Verknüpfung der Moleküle von **36** im Kristall

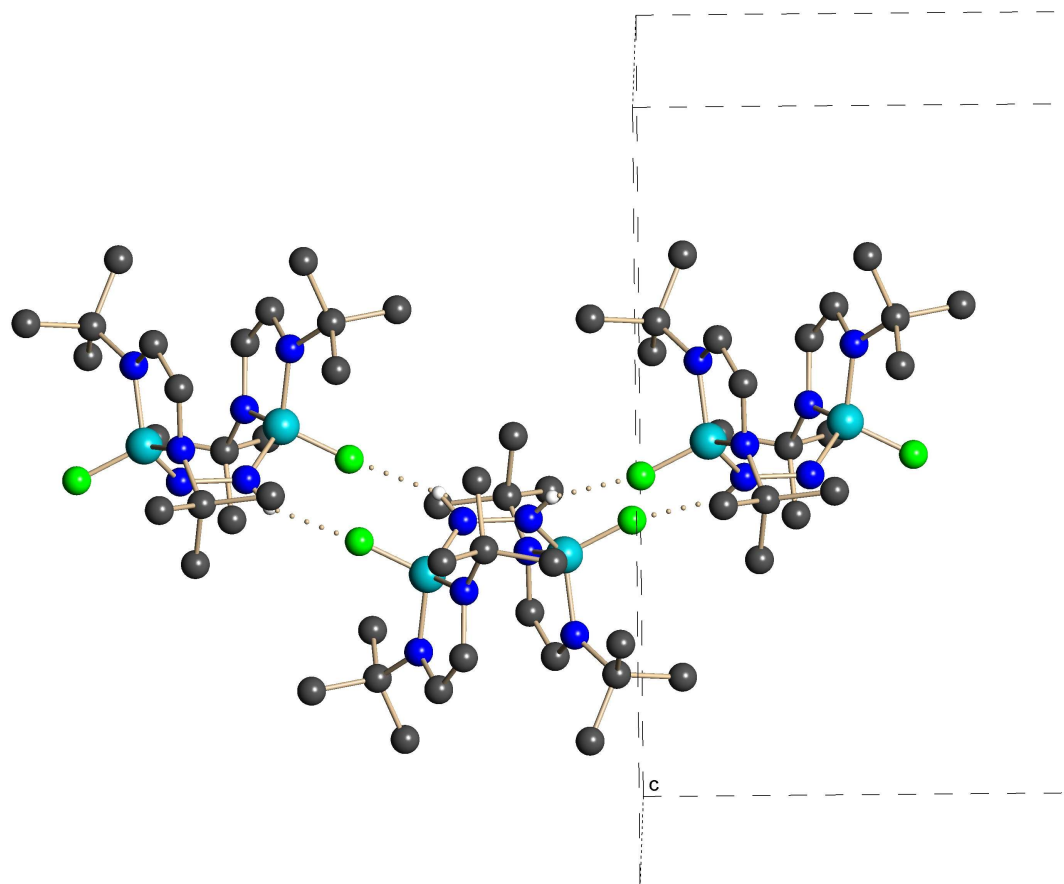
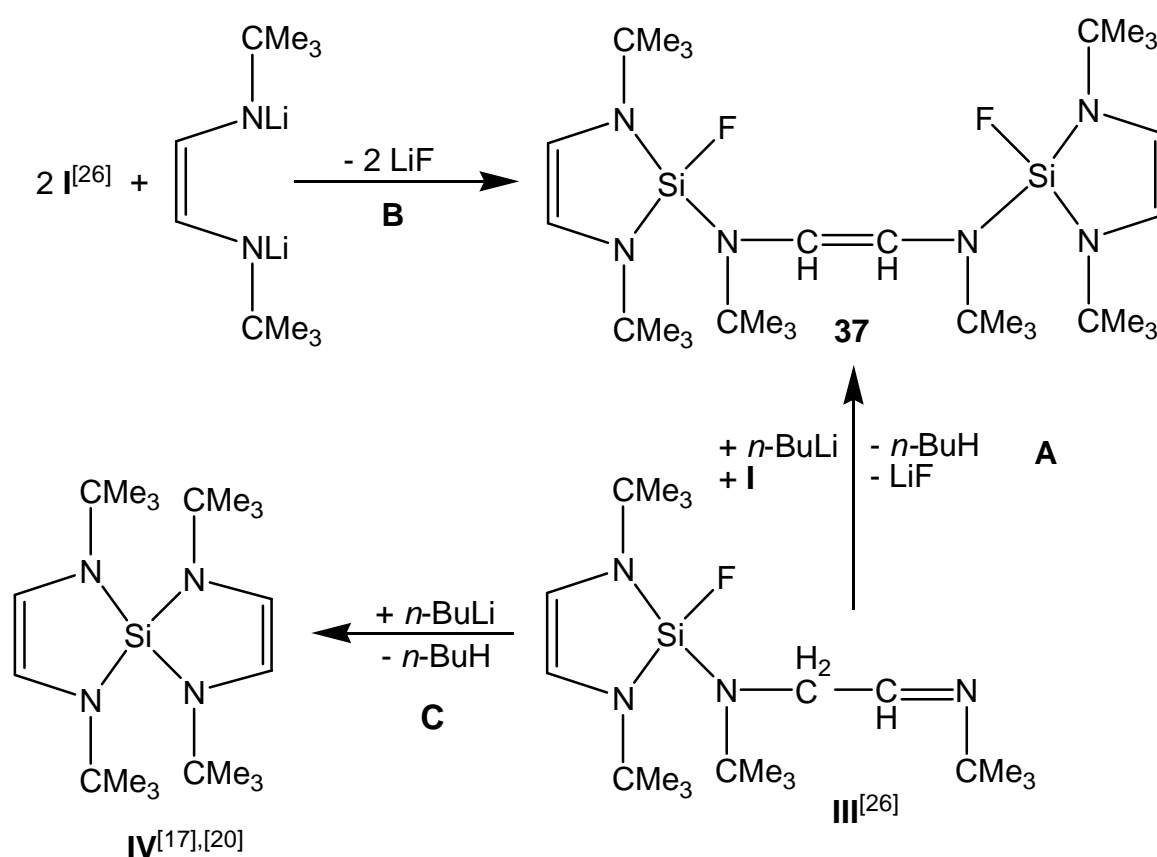


Abbildung 50: Verknüpfung der Moleküle von **36** im Kristall (Polymerenstruktur)

Die benachbarten Moleküle sind über achtgliedrige  $(\text{Si-F}\cdots\text{HN-NH})_2$ -Ringe polymer verbunden. Die Wasserstoffbrücken sind mit 222.6 pm kurz. Die fünfgliedrigen  $\text{SiN}_2\text{C}_2$ -Ringe sind planar. Die C-N-Abstände im Ringgerüst sind mit N(1)-C(1) 142.4 pm und N(2)-C(2) 141.00 pm gegenüber den exocyclischen C-N-Bindungen N(1)-C(3) 148.30 pm und N(2)-C(7) 148.70 pm um 5.9 bzw. 7.7 pm verkürzt. Die Winkelsummen an  $\sum\text{N}(1)= 359.6$  und  $\sum\text{N}(2)= 356.67$  zeigen besonders bei N(2) eine leichte Abweichung der N-Atome von der Planarität. Die *tert.*-Butylgruppen stehen *cis* zur Ringebene. Im Vergleich zur berechneten N-N-Bindungslänge (147 pm)<sup>[27]</sup> ist der gefundene N(3)-N(3A)-Abstand (141.70 pm) um 5.3 pm verkürzt. Die Si(1)-N(3)-N(3A)-Si(1A)-Einheit verknüpft zwei Pentacyclen in *cis*-Stellung, wobei die Fluoratome an den Ringen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind.

### 3.9.5 Darstellung des *N,N'*-Bis(1,3-diaza-2-silacyclopentenyl)-1,4-diaza-butens, (37)<sup>[75]</sup>

Aus **I**<sup>[26]</sup> und dem Monolithiumsalz des *N,N'*-Di-*tert.*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien wird nach einer Imin-Enamin-Tautomerie das DSCP **III**<sup>[26]</sup> isoliert. Das Lithiumsalz von **III** reagiert mit **I**<sup>[26]</sup> wieder in einer Imin-Enamin-Tautomerie zum, über eine N-CH=CH-N-Einheit gekoppeltes, DSCP, **37**<sup>[75]</sup> (**A**). **37** wird ebenfalls aus **I** und dem dilithiierten Butadien im molaren Verhältnis 2:1 bei Vorlage von **I** erhalten (**B**). Wird das dilithiierte Butadien vorgelegt und **I** hinzugegeben entsteht der Spirocyclus **IV**<sup>[17],[20]</sup> (**C**), (Schema 5).



Schema 5: Syntheserouten, die zu Verbindung **37** führen

#### 3.9.5.1 Kristallstruktur von **37**<sup>[75]</sup>

In *n*-Hexan in der Wärme gelöst, kristallisiert Verbindung **37** bei Raumtemperatur triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der Elementarzelle. Abbildung 51

zeigt die Molekülstruktur von **37** und Tabelle 24 die charakteristischen Bindungslängen [pm] und –winkel [°].

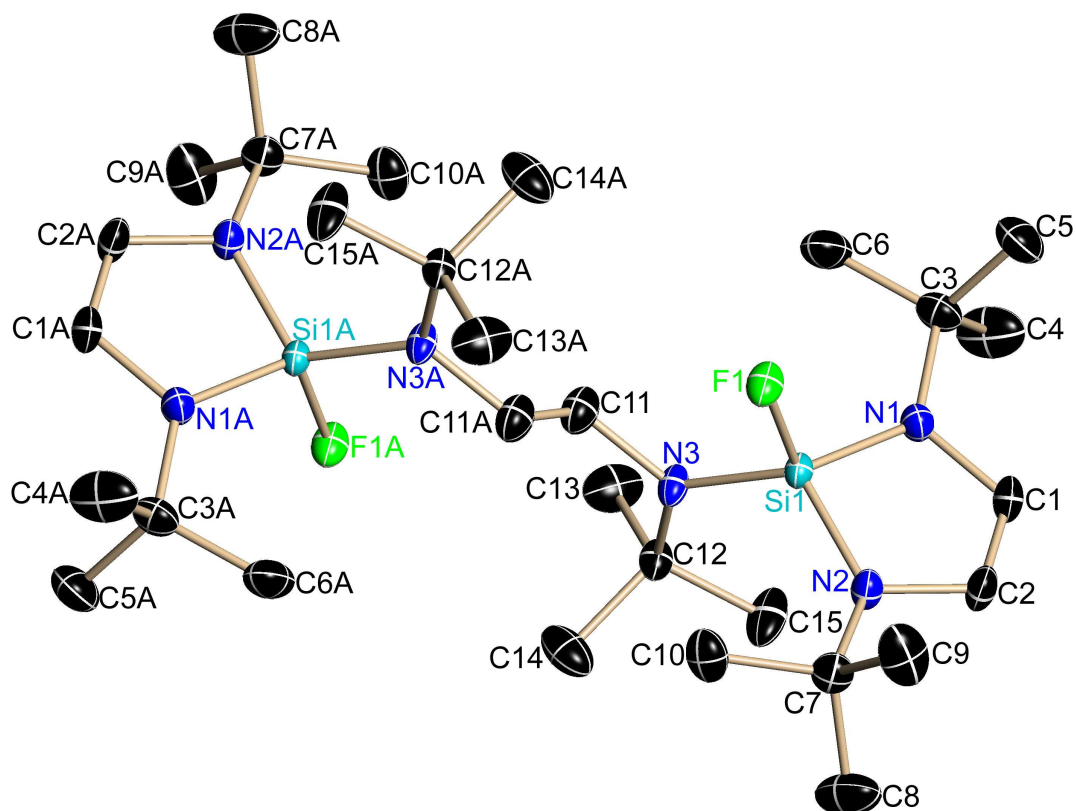


Abbildung 51: Struktur von **37** im Kristall

Si(1)-F(1)	160.40(1)	F(1)-Si(1)-N(2)	111.26(5)
Si(1)-N(3)	170.70(1)	F(1)-Si(1)-N(3)	102.56(5)
Si(1)-N(1)	172.00(1)	N(3)-Si(1)-N(2)	119.74(6)
Si(1)-N(2)	171.70(1)	F(1)-Si(1)-N(1)	110.85(5)
N(1)-C(1)	141.20(2)	N(2)-Si(1)-N(1)	93.80(6)
N(1)-C(3)	147.90(2)	N(3)-Si(1)-N(1)	118.83(6)
N(2)-C(2)	141.60(2)	C(1)-N(1)-C(3)	120.05(12)
N(2)-C(7)	148.00(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.57(9)
C(1)-C(2)	133.60(2)	C(3)-N(1)-Si(1)	130.36(10)
C(11)-N(3)	143.80(2)	C(2)-N(2)-C(7)	119.04(11)



C(11)-C(11A)	133.20(4)	C(2)-N(2)-Si(1)	108.57(9)
C(11)-N(3)-Si(1)	119.65(9)	C(7)-N(2)-Si(1)	131.42(10)
C(11A)-C(11)-N(3)	122.70(2)		

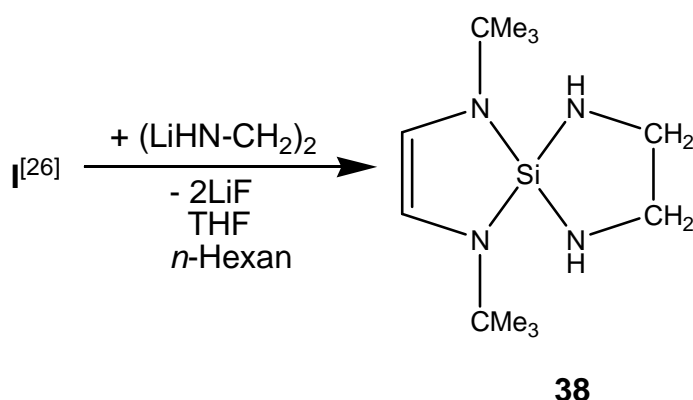
Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **37** mit Standardabweichungen

Die Cyclopenten-Ringe sind mit Winkelsummen der Stickstoffatome  $\sum N(1) = 358.98$  und  $\sum N(2) = 359.03$  planar umgeben. Die C-N-Einfachbindungen der  $sp^2$ -Kohlenstoffatome N(1)-C(1) (141.20 pm) und N(2)-C(2) (141.60 pm) sind gegenüber der C-N-Einfachbindungen der  $sp^3$ -Kohlenstoffatome N(1)-C(3) (147.90 pm), N(2)-C(7) (148.00 pm) um ca. 7-9 pm verkürzt. Die Fluoratome an den Ringen sind *trans*-ständig zueinander angeordnet.

### 3.10 Synthese spirocyclischer Ringe

#### 3.10.1 Darstellung des 1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-2-[spiro]-ethylendiamins, (**38**)

In Reaktion des difluorfunktionellen DSCP **I**<sup>[26]</sup> mit einem Dilithiumsalz des Ethylendiamins (LiHN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHLi) entsteht die spirocyclische Verbindung **38**, Gleichung 31.



Gleichung 31: Darstellung von **38**

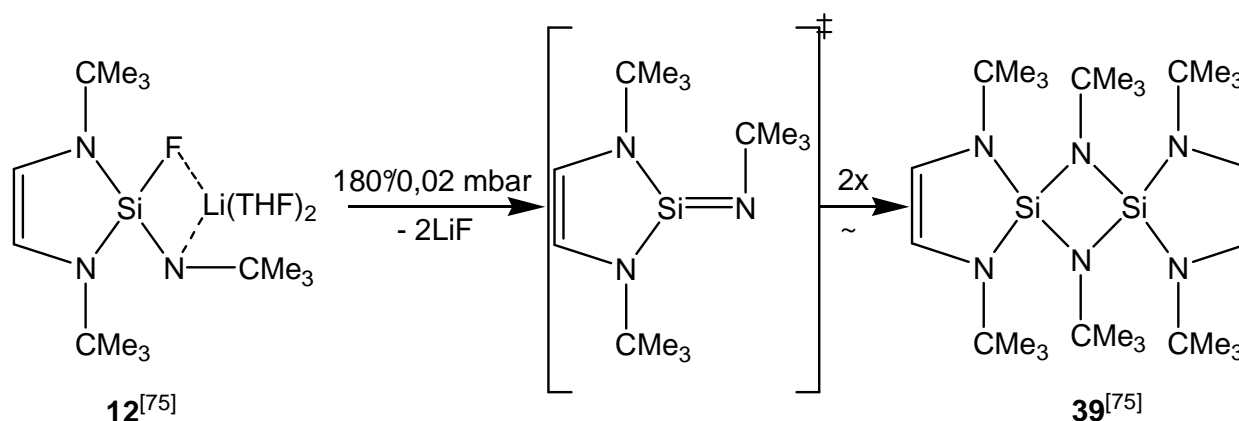
Nach unserer Kenntnis ist **38** das zweite NH-funktionelle, cyclische Silylethylendiamin<sup>[83],[84]</sup>.

Die Protonen der Stickstoffatome geben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 0,50$  ppm. Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Einheiten treten bei  $\delta = 2,92$  ppm in Form eines Triplettts

( $^3J_{\text{HH}} = 6,10 \text{ Hz}$ ) in Resonanz. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = -32,75 \text{ ppm}$ .

### 3.10.2 Bis[1,3-di-*tert*-butyl-2,4-1,3-diaza-sila-cyclopentenyl]-1',3'-di-*tert*-butyl-1,3-diaza-2',4'-disila-cyclobutan, (39)

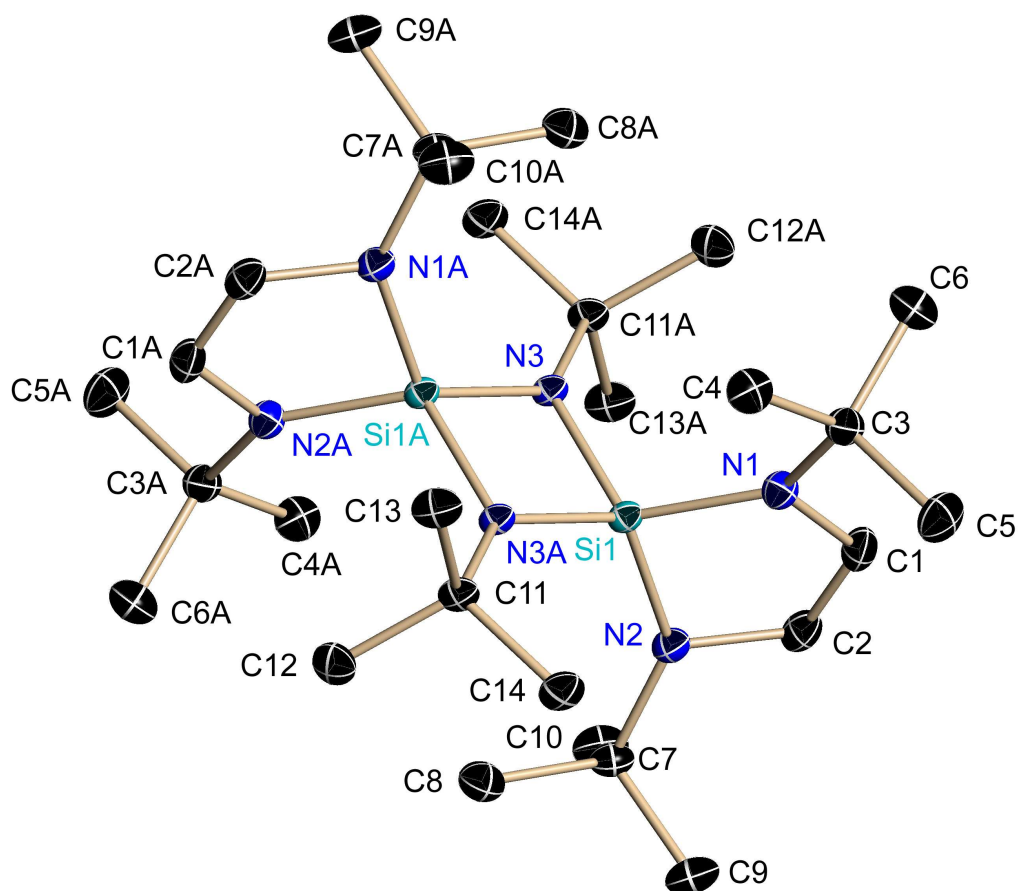
Das Lithiumsalz **12**<sup>[75]</sup> ist thermisch instabil, beim Erhitzen spaltet sich Lithiumfluorid ab, und das intermediäre Iminosilen dimerisiert zu Verbindung **39** (Gleichung 32).



Gleichung 32: Darstellung des Spirocyclus **39**

#### 3.10.2.1 Kristallstruktur des Bis[1,3-di-*tert*-butyl-2,4-1,3-diaza-sila-cyclopentenyl]-1',3'-di-*tert*-butyl-1,3-diaza-2',4'-disila-cyclobutans, (39)

Der Spirocyclus **39** wird einkristallin aus einer bei  $60^\circ\text{C}$  getemperten *n*-Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten. **39** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2(1)n$ . Abbildung 52 zeigt die Kristallstruktur von **39**, Tabelle 25 enthält ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung.

Abbildung 52: Kristallstruktur des Spirocyclus **39**

Si(1)-N(3)	172.01(12)	N(3)-Si(1)-N(1)	123.87(6)
Si(1)-N(1)	175.05(13)	N(3)-Si(1)-N(2)	123.54(6)
Si(1)-N(2)	175.25(12)	N(1)-Si(1)-N(2)	92.35(6)
N(1)-C(1)	141.28(19)	N(3)-Si(1)-N(3A)	86.42(6)
N(1)-C(3)	148.29(19)	N(1)-Si(1)-N(3A)	116.46(6)
N(2)-C(2)	141.28(19)	N(2)-Si(1)-N(3A)	116.77(6)
N(2)-C(7)	148.49(18)	C(1)-N(1)-C(3)	115.93(12)
C(1)-C(2)	133.50(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	106.25(10)
C(11)-N(3)	143.54(17)	C(3)-N(1)-Si(1)	137.83(10)
C(11)-N(3)-Si(1)	135.42(9)	C(2)-N(2)-C(7)	116.08(12)
C(11)-N(3)-Si(1A)	131.00(6)	C(2)-N(2)-Si(1)	106.15(10)

Si(1)-N(3)-Si(1A)	93.58(6)	C(7)-N(2)-Si(1)	137.73(10)
-------------------	----------	-----------------	------------

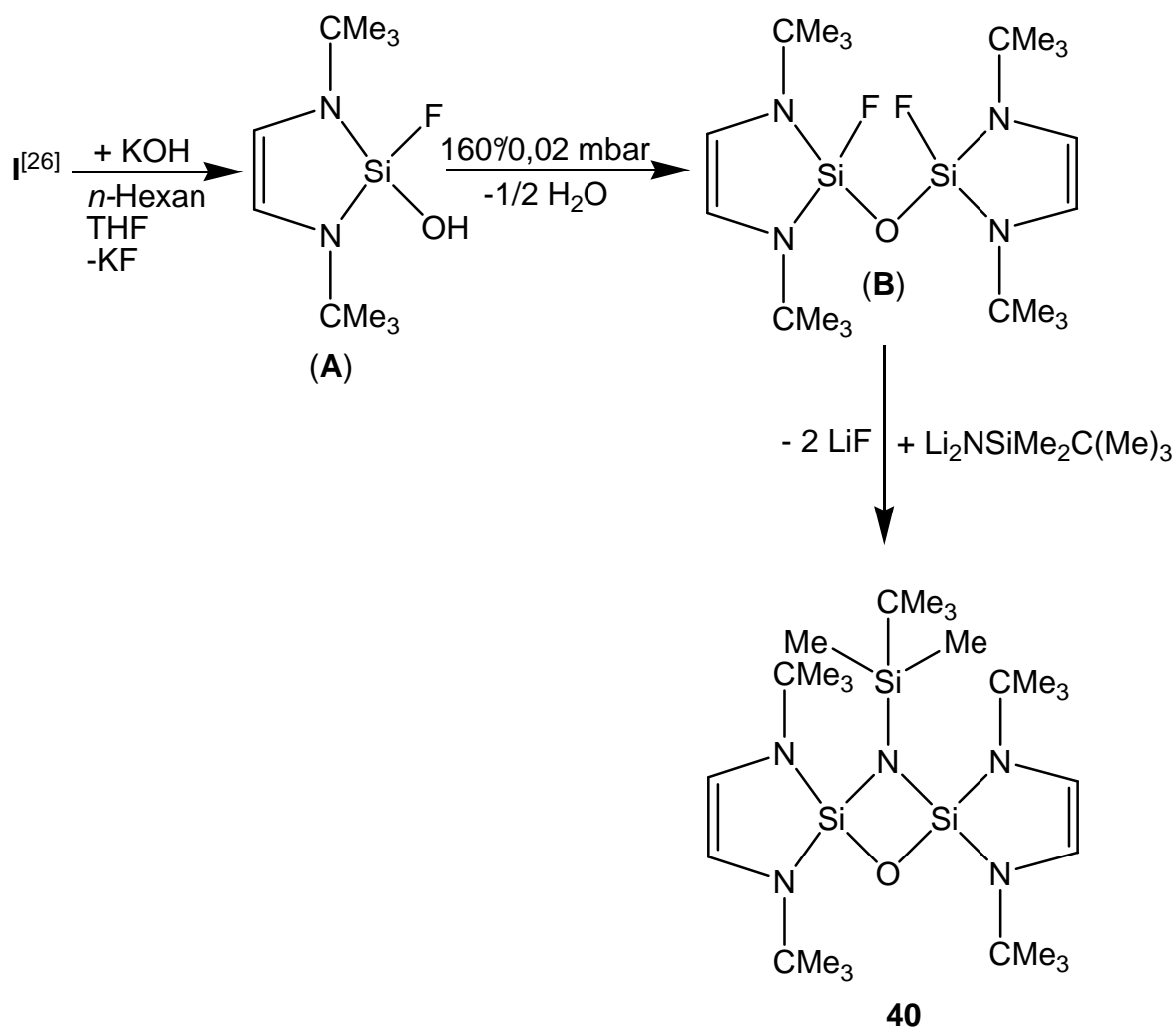
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **39** mit Standardabweichungen

Die vier- und fünfgliedrigen Ringe des Spirocyclus sind mit den Winkelsummen der N-Atome von  $\sum \angle \text{N}(1) = 360$ ,  $\sum \angle \text{N}(2) = 359.96$  und  $\sum \angle \text{N}(3) = 360$  planar ( $\text{sp}^2$ -hybridisiert) und stehen exakt senkrecht zueinander; die fünfgliedrigen Ringe weichen somit einem möglichen sterischen Druck der sperrigen *tert.*-Butylgruppen aus. Dies führt zu Aufweitung der Si-N-Si-Ringinnenwinkel auf ca.  $94^\circ$  und somit Verkleinerung der N-Si-N-Ringinnenwinkel auf ca.  $86.50^\circ$ .

Die Si-N-Bindungslängen werden von 172.01 pm (Si(1)-N(3)) bis 175.25 pm (Si(1)-N(2)) gemessen und sind somit gegenüber den aminsubstituierten fünfgliedrigen Ringen um ca. 5 pm gestreckt. Die C-N-Einfachbindungsabstände zu den  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, z.B. C(11)-N(3) = 143.54 pm, C(1)-N(1) = 141.28 pm, sind im Vergleich zu den Abständen der  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen 6-8 pm verkürzt, z.B. N(1)-C(3) = 148.29 pm.

### 3.10.3 Darstellung eines Aminosiloxans, **40**

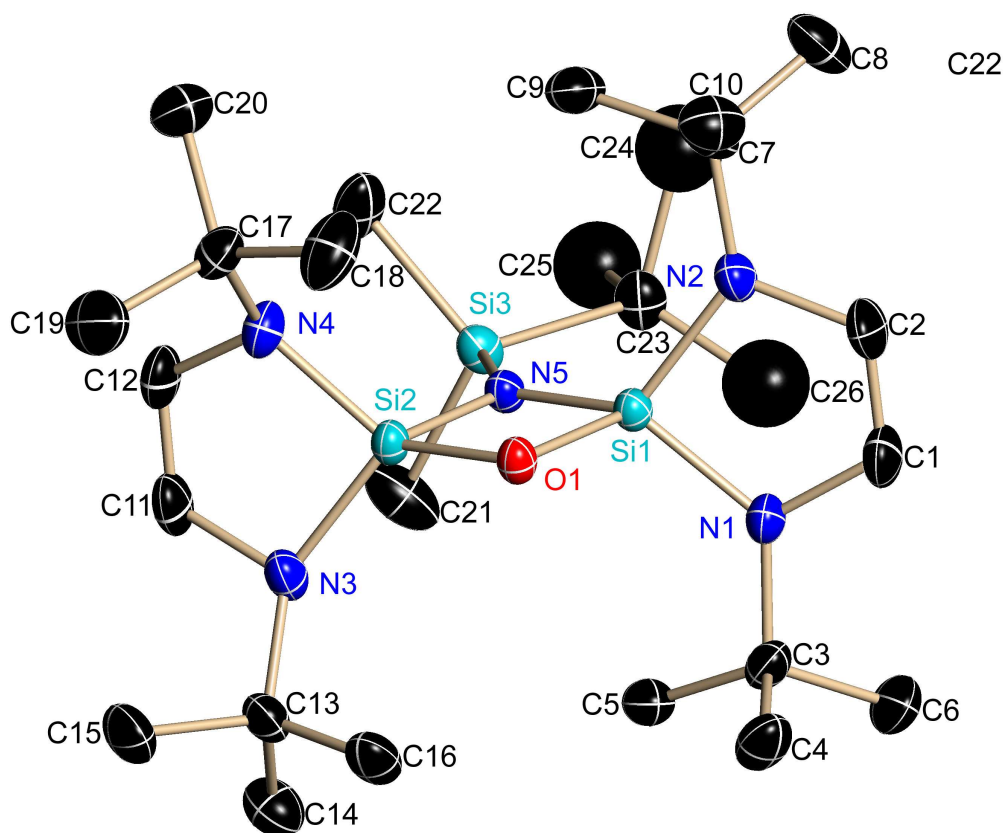
Wird das difluorfunktionelle DSCP I<sup>[26]</sup> mit Kaliumhydroxid umgesetzt, tauscht das Hydroxid-Ion gegen das Fluorion unter Kaliumfluorid-Abspaltung aus (**A**). Anschließendes Tempern führt zur Kondensation, und es entsteht ein Siloxan (**B**). Die Reaktion des Siloxans mit dem dilithiierten Silylamin ( $\text{Li}_2\text{NSiMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) führt zur Bildung des Aminosiloxans, **40** (Gleichung 33).



Gleichung 33: Darstellung des Aminosiloxans **40**

### 3.10.3.1 Kristallstruktur von **40**

Einkristalle von **40** werden aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen. **40** kristallisiert orthohombisch in der Raumgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 53 zeigt die Struktur von **40** im Festkörper. Tabelle 26 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Moleküls. Auf Grund einer nicht vollständig gelösten Fehlordnung einer *tert.*-Butylgruppe (C24 – C25) werden diese C-Atome nicht als Thermal ellipsoide dargestellt.

Abbildung 53: Kristallstruktur von **40**

Si(1)-N(5)	172.30(11)	C(1)-N(1)-C(3)	119.04(14)
Si(1)-N(1)	172.60(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	107.87(12)
Si(1)-N(2)	175.70(2)	C(3)-N(1)-Si(1)	130.85(11)
Si(2)-N(5)	176.20(1)	C(2)-N(2)-C(7)	117.69(15)
Si(2)-N(3)	172.60(2)	C(2)-N(2)-Si(1)	107.69(12)
Si(2)-N(4)	176.20(1)	C(7)-N(2)-Si(1)	133.88(12)
Si(1)-O(1)	169.80(1)	C(11)-N(3)-C(13)	117.39(17)
Si(2)-O(2)	164.60(1)	C(11)-N(3)-Si(2)	100.57(12)
N(1)-C(1)	141.40(2)	C(13)-N(3)-Si(1)	138.06(12)
N(1)-C(3)	147.70(2)	C(12)-N(4)-C(17)	116.80(14)
N(2)-C(2)	141.70(2)	C(12)-N(4)-Si(2)	100.76(12)
N(2)-C(7)	147.80(2)	C(17)-N(4)-Si(2)	135.25(12)

C(1)-C(2)	132.50(3)	Si(1)-N(5)-Si(3)	140.26(9)
Si(3)-N(5)	173.80(1)	Si(1)-N(5)-Si(2)	88.94(6)
C(11)-C(12)	132.90(3)	Si(3)-N(5)-Si(2)	130.76(8)
N(3)-C(11)	142.59(2)	Si(1)-O(1)-Si(2)	93.75(6)
N(3)-C(13)	149.00(2)	O(1)-Si(1)-Si(2)	42.29(4)
N(4)-C(12)	142.20(2)	O(1)-Si(1)-N(5)	88.46(6)
N(4)-C(17)	149.00(2)	O(1)-Si(2)-N(5)	88.84(6)
Si(1)···Si(2)-Abstand	244.10(1)		

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **40** mit Standardabweichungen

Der viergliedrige Ring und die zwei fünfgliedrigen Ringsysteme des Spirocyclus zeigen auffällige Winkelsummen der Stickstoffatome. Die Stickstoffatome N(1); N(2) haben die Winkelsummen  $\sum \angle \text{N}(1) = 357.76$ , was zu einer annähernd und bei  $\sum \angle \text{N}(2) = 359.26$  zu einer planaren Umgebung führt. N(2) liegt in der Ringebene. Die Winkelsumme des N(5)-Atoms des viergliedrigen Ringes ergibt mit  $\sum \angle \text{N}(5) = 359.96$  eine planare Umgebung.

Auffällig ist die trigonal-pyramidale Umgebung des N(4)-Atoms ( $\sum \angle \text{N}(4) = 352.81$ ), bedingt durch den sterischen Effekt den die C(22)-Methylgruppe auf die am N(4)-Atom gebundene *tert.*-Butylgruppe ausübt. Diese hebt das N(4)-Atom aus der Ringebene, wodurch die Planarität des fünfgliedrigen Ringes  $\sum \angle (\text{Ringinnenwinkel}) = 529.13$  aufgehoben wird. Der gegenüberliegende fünfgliedrige Ring des Si(1)-Atoms ist mit einer Ringinnenwinkelsumme von  $\sum \angle = 538.33$  planar. Die trigonal-pyramidale Koordination des N(4)-Atoms führt gegenüber der Si(2)-N(3)-Bindung (172.60 pm) zu einer langen Si(2)-N(4)-Bindung (176.20 pm). Das N(3)-Atom hat mit  $\sum \angle \text{N}(3) = 356.07$  eine leicht trigonal-pyramidale Umgebung. Die divergenten Winkelsummen führen zu einer sehr unsymmetrischen Molekülstruktur, in der die Pentacyclen senkrecht zueinander stehen. Das Si(3)-Atom liegt in der Ebene.

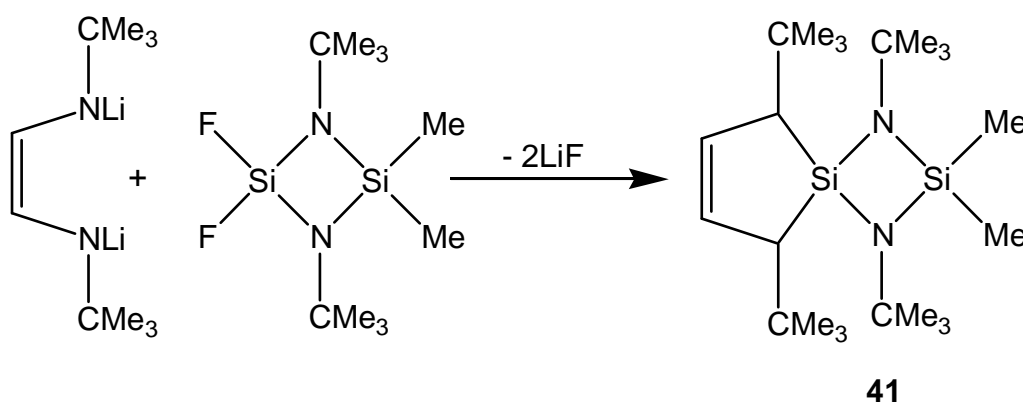
Die O(1)-Si(1)- (169.80 pm) und O(1)-Si(2)-Bindungslänge (164.60 pm) unterscheiden sich um 5.2 pm. Die Si-N-Bindungslängen werden im viergliedrigen Ring von 172.30 pm Si(1)-N(5) und 176.20 pm Si(2)-N(5) gemessen. Die C-N-Einfachbindungslängen zu den  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen, z.B. N(1)-C(1) = 141.40 und N(3)-C(11) = 142.59 pm, sind, verglichen mit den Abständen der  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen z.B. N(1)-C(3) = 147.70 pm und N(3)-C(13) = 149.00 pm, um 6-8 pm verkürzt. Der große Winkel am O-Atom bewirkt neben den langen Si-N-

Bindungen in viergliedrigen Ring einen kurzen nicht-bindenden Si(1)⋯Si(2)-Abstand, der mit 244.10 pm gemessen wurde.

### 3.10.4 Umsetzung des Dilithiumsalzes N,N'-Di-*tert.*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien mit einem difluorfunktionellem Cyclosilazan zum Spirocyclus **41**

Die Chemie der Cyclosilazane ist gut untersucht<sup>[85]</sup>. Im Folgenden soll die Reaktion eines difluorfunktionellen Cyclosilazans mit einem Dilithiumsalz vorgestellt werden, die zur Bildung eines Spirocyclus führt.

Wird das dilithiierte Diimin vorgelegt und die äquimolare Menge des difluorfunktionellen Cyclosilazans hinzugegeben entsteht unter thermischer Lithiumfluoridabspaltung in guten Ausbeuten der Spirocyclus **41**, Gleichung 34.



Gleichung 34: Synthese des Spirocyclus **41**

#### 3.10.4.1 Kristallstruktur des Spirocyclus **41**

Die Verbindung **41** kristallisiert aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form farbloser Kristalle. **41** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 54 zeigt die Struktur von **41** im Kristall. Tabelle 27 enthält charakteristische Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung.



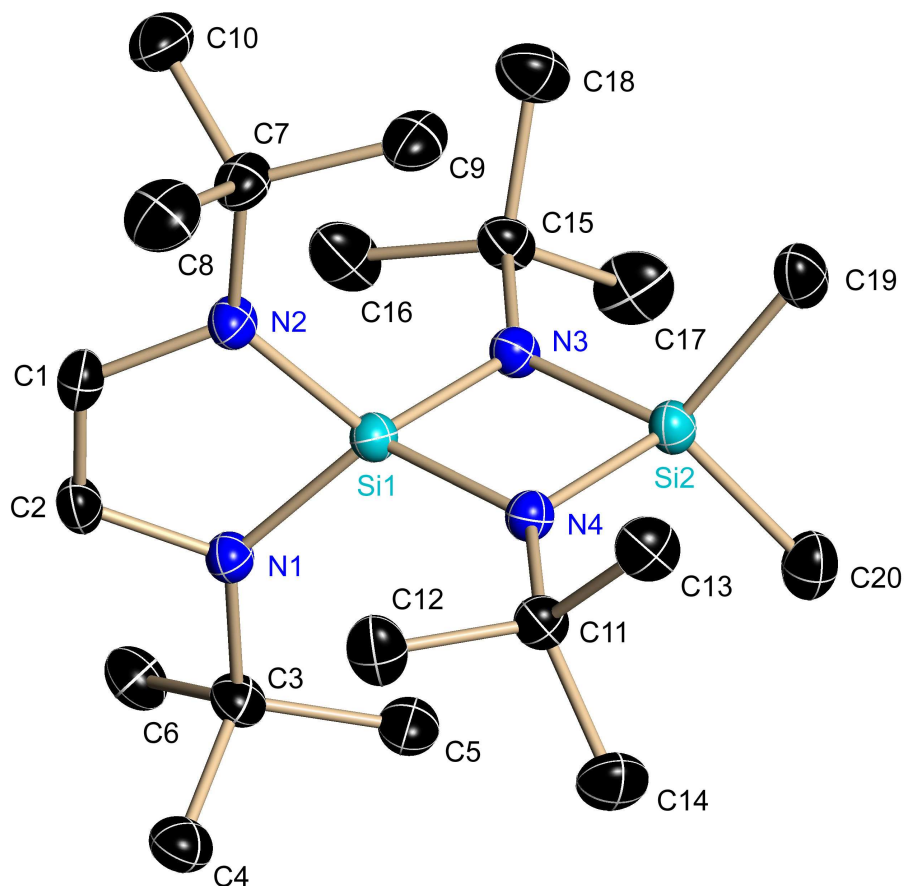


Abbildung 54: Struktur des Spirocyclus **41** im Festkörper

Si(1)-N(3)	170.00(3)	N(3)-Si(1)-N(4)	86.90(8)
Si(1)-N(1)	171.50(17)	N(2)-Si(1)-N(3)	119.20(10)
Si(1)-N(2)	171.00(2)	N(1)-Si(1)-N(4)	118.90(8)
Si(1)-N(4)	170.00(2)	N(1)-Si(1)-N(2)	92.40(12)
Si(2)-N(3)	171.00(3)	N(3)-Si(2)-N(4)	86.30(8)
Si(2)-N(4)	171.00(2)	N(4)-Si(2)-C(20)	116.90(10)
N(1)-C(2)	138.10(19)	N(3)-Si(2)-C(19)	116.60(9)
N(1)-C(3)	146.00(2)	C(20)-Si(2)-C(19)	106.00(11)
N(2)-C(1)	138.70(17)	C(2)-N(1)-C(3)	117.70(5)
N(2)-C(7)	146.00(2)	C(2)-N(1)-Si(1)	109.30(11)
Si(2)-C(19)	184.10(19)	C(3)-N(1)-Si(1)	133.00(7)
Si(2)-C(20)	183.00(2)	C(1)-N(2)-C(7)	117.50(5)

N(3)-C(15)	145.00(18)	C(1)-N(2)-Si(1)	109.00(11)
N(4)-C(11)	144.80(18)	C(7)-N(2)-Si(1)	133.30(7)
C(1)-C(2)	132.00(2)	C(15)-N(3)-Si(1)	134.17(19)
C(11)-N(4)-Si(1)	133.70(10)	C(15)-N(3)-Si(2)	132.50(10)
C(11)-N(4)-Si(2)	132.60(2)	Si(1)-N(3)-Si(2)	93.30(8)
Si(1)-N(4)-Si(2)	93.50(8)		

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **41** mit Standardabweichungen

Die zwei Siliciumatome haben mit den Winkelsummen  $\sum \angle \text{Si}(1) = 417.4$  und  $\sum \angle \text{Si}(2) = 425.8$  eine leicht verzerrt tetraedische Umgebung. Die Stickstoffatome des vier- und fünfgliedrigen Ringes sind mit  $\sum \angle \text{N}(1-4) = 360$  exakt planar umgeben. Der fünfgliedrige Ring steht senkrecht zum viergliedrigen Ring. Die Si-N-Bindungslängen sind zwischen 170.00 bis 171.50 pm gemessen und variieren somit kaum. Die C-N-Bindungen, N(1)-C(2) = 138.10 pm und N(2)-C(1) = 138.70 pm sind, verglichen mit den N(1)-C(3)- und N(2)-C(7)-Bindungslängen (146.00 pm) um ca. 7 pm verkürzt.

### 3.11 Reaktionen des DSCP **I**<sup>[26]</sup> mit lithiierten Hydrazonen und Azinen, **42** – **48**<sup>[86]</sup>

Lithiierte Hydrazone und Azine<sup>[87]</sup> reagieren mit dem 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten **I**<sup>[26]</sup> zu cyclischen- bzw. durch Imin-Enamin-Tautomerie acyclischen-substituierten Verbindungen. In diesem Kapitel wird zunächst einleitend die Substanzklasse der Hydrazone und Azine besprochen und anschließend das Reaktionsverhalten mit **I**<sup>[26]</sup> sowie die Imin-Enamin-Tautomerie, die zu spirocyclischen Verbindungen führt.

#### 3.11.1 Hydrazone

Hydrazone haben die Struktur<sup>[88]</sup>:

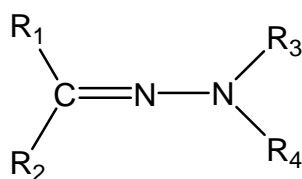


Abbildung 55: Struktur eines Hydrazons

Die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  stehen für Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Acyl- und Silylgruppen. Da die Substituenten am C- und am N-Atom verschieden sein können, gibt es zahlreiche Variationsmöglichkeiten. Prinzipiell können Hydrazone in relativ hohen Ausbeuten durch Umsetzung des Hydrazins mit Ketonen und Aldehyden erhalten werden (Schema 6).

### 3.11.2 Azine

Azine gehören zu den Hydrazinderivaten und haben die Struktur<sup>[89]</sup>:

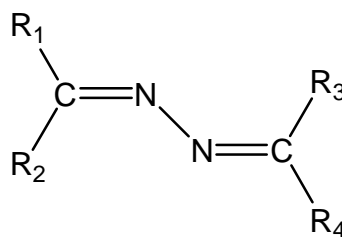
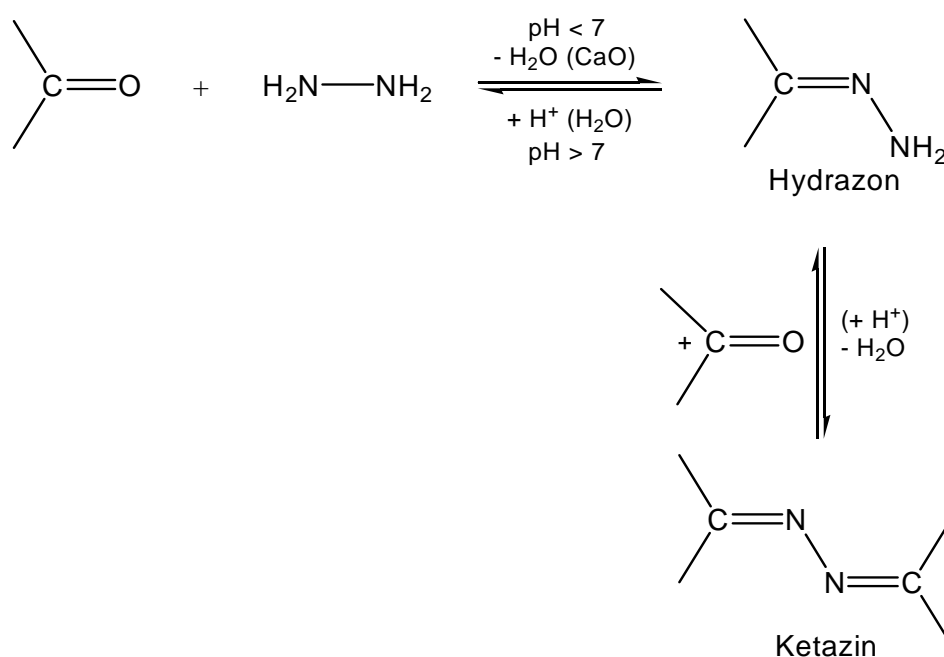


Abbildung 56: Struktur eines Azins

Die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  können Wasserstoff, Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppen sein. Die Azine sind Derivate des Hydrazons und können üblicherweise durch Kondensationsreaktionen von Hydrazin und Carbonylverbindungen hergestellt werden (Schema 6).

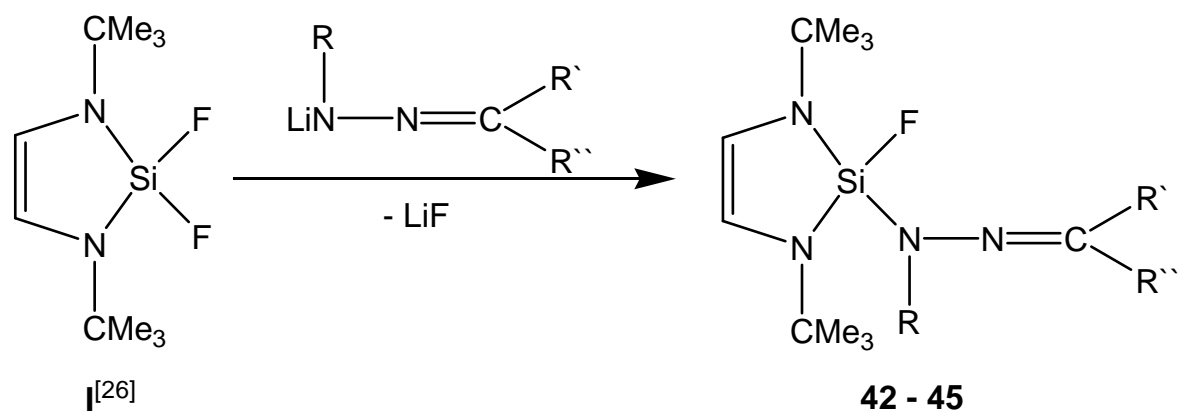
Im ersten Reaktionsschritt entstehen zunächst die entsprechenden Hydrazone<sup>[89]</sup>. Diese werden in einem zweiten Reaktionsschritt durch Zugabe einiger Tropfen Säure (Essigsäure oder Salzsäure) in das Reaktionsgemisch und eventuell erhöhter Temperatur in die Ketazine überführt (Schema 6).



Schema 6: Gleichgewichtsreaktion von einem Keton mit Hydrazin/Hydrazon

### 3.11.3 Synthese der 2-Fluoro-2-hydrazono-1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentene **42-45**<sup>[86]</sup>

Reaktionen des 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens **I**<sup>[26]</sup> mit Lithiumhydrazoniden führen unter LiF-Abspaltung in hohen Ausbeuten zur Kopplung dieser Bausteine und Bildung der Hydrazon-substituierten Ringe **42-45** (Gleichung 35).



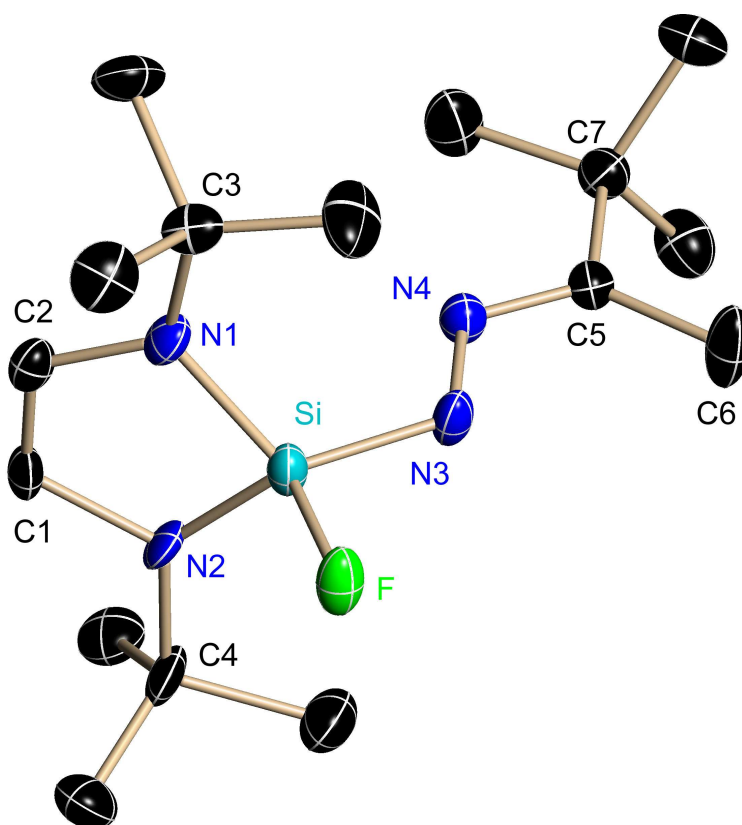
	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>
R	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SiMe <sub>3</sub>
R'	Me	CHMe <sub>2</sub>	Me	Me
R''	CMe <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>	Me	CMe <sub>3</sub>

Gleichung 35: Synthese der Hydrazon-substituierten Ringe **42-45**

Die Verbindungen **42 – 45** sind nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle isolierbar.

### 3.11.3.1 Kristallstruktur von **42**

**42** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pna*2 (1) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 57 zeigt die Molekülstruktur von **42**. Die Tabelle 28 gibt ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] wie der.

Abbildung 57: Struktur von **42** im Kristall

Si(1)–F(1)	160.40(1)	C(1)–C(2)	134.10(2)	C(2)–N(1)–C(3)	121.60(3)
Si(1)–N(3)	169.40(1)	N(3)–N(4)	139.40(1)	C(2)–N(1)–Si(1)	109.60(2)
Si(1)–N(2)	170.70(3)	N(4)–C(5)	127.90(2)	C(3)–N(1)–Si(1)	128.20(2)
Si(1)–N(1)	171.40(3)	C(5)–C(6)	149.90(2)	C(1)–N(2)–C(4)	118.40(3)
N(2)–C(4)	148.50(5)	C(5)–C(7)	152.40(2)	C(1)–N(2)–Si(1)	107.60(2)
N(1)–C(3)	149.10(5)	C(1)–N(2)	136.50(2)	C(4)–N(2)–Si(1)	133.40(2)
C(2)–N(1)	145.30(2)				

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **42** mit Standardabweichungen

Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die Stickstoffatome haben Winkelsummen von  $\sum \angle \text{N}(1) = 359.40$  und  $\sum \angle \text{N}(2) = 359.40$ . Die vergleichbaren Winkel am N(1)- und N(2)-Atom unterscheiden sich jedoch stark; der Winkel  $\text{C}(3)\text{-N}(1)\text{-Si}(1) = 128.20^\circ$  und der exocyclische Winkel  $\text{C}(4)\text{-N}(2)\text{-Si}(1) = 133.40^\circ$ . Auch die endocyclischen Winkel  $\text{C}(2)\text{-N}(1)\text{-Si}(1) = 109.60^\circ$  und  $\text{C}(1)\text{-N}(2)\text{-Si}(1) = 107.60^\circ$  differieren um  $2^\circ$ . Drastisch unterschiedlich sind ebenfalls die endocyclischen C-N-Einfachbindungen  $\text{C}(1)\text{-N}(2) =$

136.50 pm und C(2)-N(1)= 145.30 pm. Es handelt sich somit um ein unsymmetrisches Molekül.

Die C(2)-N(1)-Bindungslänge liegt zwischen einer berechneten C-N-Einfachbindungslänge (147 pm)<sup>[27]</sup> und C=N-Doppelbindungslänge (122 pm)<sup>[27]</sup>. Der C(5)-N(4)-Abstand ist mit 127.90 pm gegenüber dem tabellarischen Wert<sup>[27]</sup> um ca. 6 pm gestreckt. Dies führt zur Abnahme der N-N-Bindungslänge auf 139.40 pm (berechnet 148 pm)<sup>[27]</sup>.

### 3.11.3.2 Kristallstruktur von 43

Verbindung **43** kristallisiert orthohombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Abb. 58). Tabelle 29 enthält charakteristische Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **42**. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül; die gesamte Formeleinheit wird durch eine Spiegelebene erzeugt.

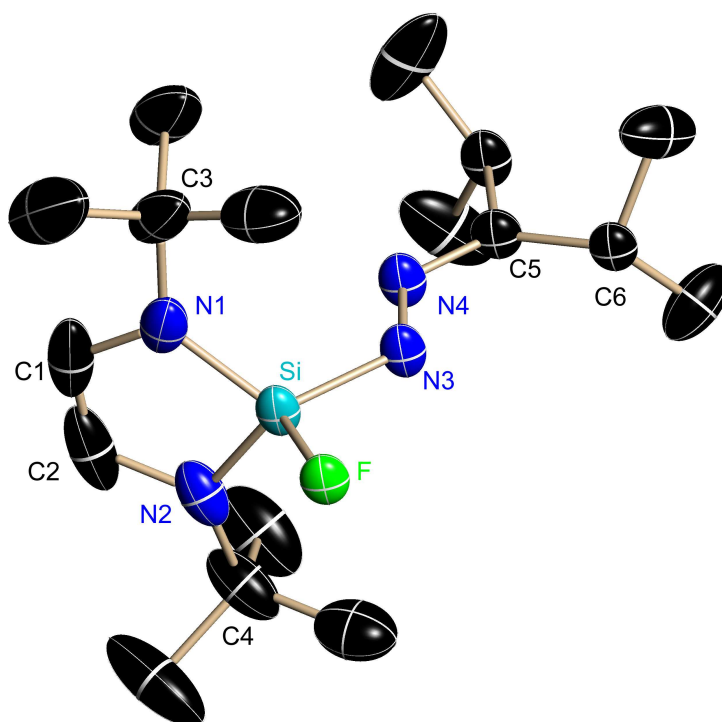


Abbildung 58: Molekülstruktur von **43**

F(1)-Si(1)	159.50(2)	C(1)-N(1)-C(3)	120.60(3)
Si(1)-N(3)	169.70(3)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.90(3)
Si(1)-N(2)	170.00(3)	C(3)-N(1)-Si(1)	129.40(2)
Si(1)-N(1)	170.00(3)	C(2)-N(2)-C(4)	120.60(3)
N(3)-N(4)	139.20(4)	C(2)-N(2)-Si(1)	108.90(3)

C(1)-C(2)	132.00(2)	C(4)-N(2)-Si(1)	129.40(2)
C(5)-C(6)	152.70(5)	N(4)-N(3)-Si(1)	118.20(2)
N(1)-C(1)	140.70(4)		
N(1)-C(3)	148.50(5)		
N(4)-C(5)	128.40(5)		
N(2)-C(2)	140.70(4)		
N(2)-C(4)	148.50(5)		

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **43** mit Standardabweichungen

Der fünfgliedrige Ring ist planar. Die endocyclischen Stickstoffatome N(1) und N(2) sind mit  $\sum \angle \text{N}(1) = 358.90$ ;  $\sum \angle \text{N}(2) = 358.90$  annähernd planar umgeben.

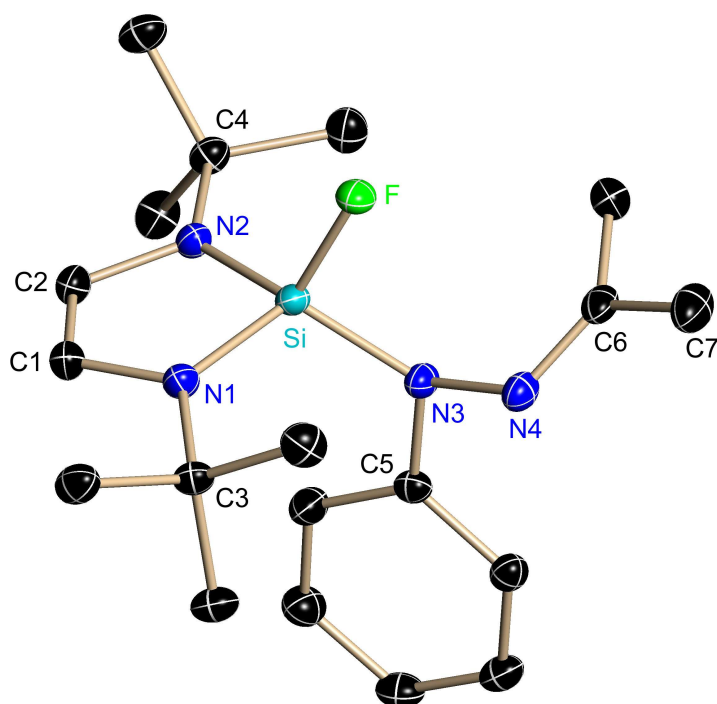
Die endocyclischen N(1,2)-C(1,2)-Bindungen (140.70 pm) sind gegenüber den exocyclische N(1,2)-C(3,4)- Bindungen (148.50 pm) um 8.20 pm verkürzt.

Der N(4)-C(5)-Abstand ist mit 128.40 pm gegenüber dem Literaturwert (122 pm)<sup>[27]</sup> um über 6 pm gestreckt. Dies führt zur Abnahme der N-N-Bindungslänge auf 139.20 pm (berechnet 148 pm)<sup>[27]</sup>.

### 3.11.3.3 Kristallstruktur von **44**

Verbindung **44**, das Phenylhydrazon-substituierte DSCP, kann in Form farbloser Kristalle aus einer erwärmten, gesättigten *n*-Hexan Lösung erhalten werden. **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2(1)/*c* (Abb. 59). Tabelle 30 zeigt ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Moleküls.



Abbildung 59: Struktur von **44** im Festkörper

F(1)-Si(1)	159.38(7)	F(1)-Si(1)-N(3)	100.73(4)
Si(1)-N(3)	174.44(10)	F(1)-Si(1)-N(2)	113.31(4)
Si(1)-N(2)	171.28(10)	F(1)-Si(1)-N(1)	112.82(4)
Si(1)-N(1)	171.79(10)	C(5)-N(3)-N(4)	112.01(8)
N(3)-N(4)	145.67(13)	C(5)-N(3)-Si(1)	122.58(7)
C(1)-C(2)	133.72(16)	N(4)-N(3)-Si(1)	114.74(7)
N(3)-C(5)	141.64(14)	C(1)-N(1)-C(3)	121.20(9)
N(1)-C(1)	141.66(14)	C(1)-N(1)-Si(1)	107.82(7)
N(1)-C(3)	148.94(13)	C(3)-N(1)-Si(1)	129.87(8)
N(4)-C(6)	127.92(15)		
N(2)-C(4)	148.75(14)		
N(2)-C(2)	142.17(15)		

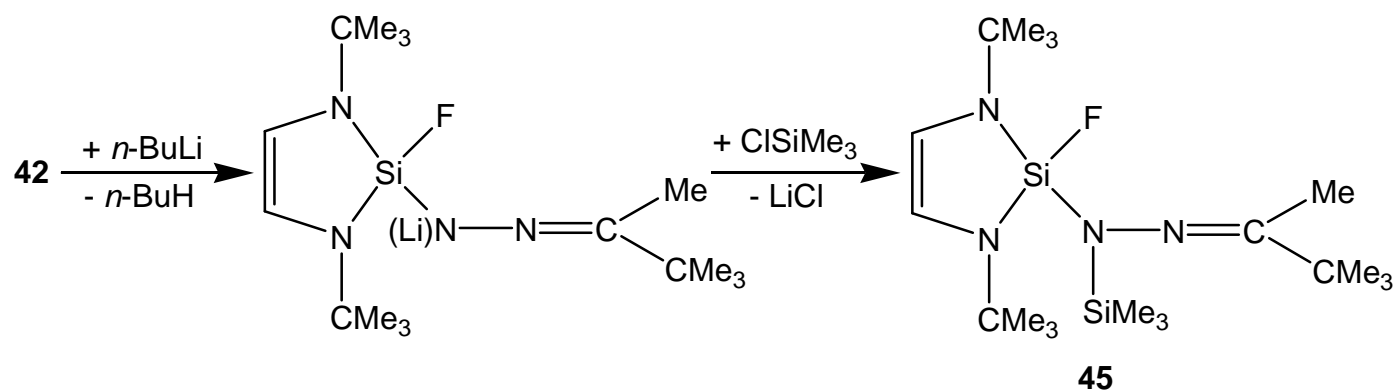
Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **44** mit Standardabweichungen

Ein Vergleich der Molekülstrukturen der zwei Hydrazone-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene **42** und **44** verdeutlichtet den bemerkenswerten Einfluss des Phenylsubstituenten in **44**.

Die exocyclische Si(1)-N(3)-Bindung wird um 5 pm auf 174.44 pm gestreckt. Die Winkelsumme am N(3) beträgt  $\sum \angle \text{N}(3) = 349.50^\circ$ , d.h., N(3) hat eine trigonalpyramidale Umgebung. Die endocyclischen N-Atome haben Winkelsummen von  $\sum \angle \text{N}(1) = 358.89$  und  $\sum \angle \text{N}(2) = 359.98$  und sind somit annähernd planar umgeben. Der N-N-Abstand in **44** ist ca. 6 pm größer als in **42** (Abb. 57, Tab. 28). Die endocyclischen C-N-Bindungen (N(1)-C(1) = 141.66 pm und C(2)-N(2) = 142.17 pm) sind ähnlich wie in **42** und entsprechen einer um 5 pm verkürzten, berechneten Bindungslänge (147 pm)<sup>[27]</sup>.

### 3.11.4 Synthese des silylsubstituierten Hydrazono-DSCP, **45**

Wird Verbindung **42** mit *n*-Butyllithium metalliert, so spaltet sich *n*-Butan ab und es entsteht das Lithiumsalz des Hydrazono-substituierten DSCP. Der Nachweis des Lithiumsalzes gelingt, wenn dieses mit Trimethylchlorsilan umgesetzt wird. Es erfolgt die Substitution des Li<sup>+</sup>-Ions unter LiCl-Eliminierung durch eine SiMe<sub>3</sub>-Gruppe. Es entsteht Verbindung **45**, Gleichung 36.



Gleichung 36: Synthese von **45**

Eine Fluorsilanabspaltung unter Ausbildung eines Silaketazins wie bei der Synthese von Iminosilenen aus lithiierten Aminofluorsilanen<sup>[38],[39]</sup> wird nicht beobachtet.

### 3.11.4.1 Kristallstruktur von 45

Röntgentaugliche Kristalle von **45** wurden aus *n*-Hexan erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  (Abb. 60). Tabelle 31 enthält charakteristische Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **45**.

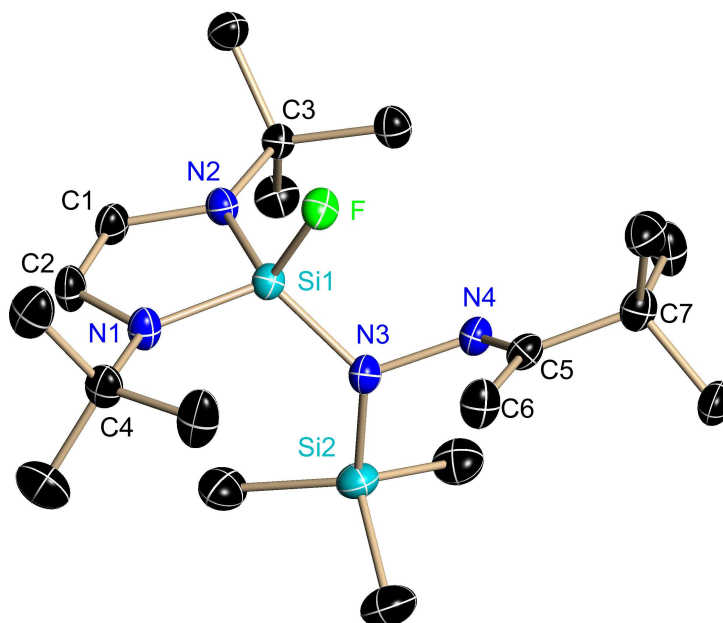


Abbildung 60: Kristallstruktur von **45**

F(1)-Si(1)	159.56(15)	N(2)-C(1)	140.80(3)
Si(1)-N(3)	171.20(2)	N(4)-N(3)-Si(1)	116.22(15)
Si(1)-N(2)	172.10(2)	N(4)-N(3)-Si(2)	109.20(14)
Si(1)-N(1)	172.00(2)	Si(1)-N(3)-Si(2)	126.27(12)
Si(2)-N(3)	175.80(2)	C(2)-N(1)-C(4)	118.80(2)
N(3)-N(4)	147.70(3)	C(2)-N(1)-Si(1)	108.64(16)
C(1)-C(2)	133.3(4)	C(4)-N(1)-Si(1)	131.87(16)
N(1)-C(2)	141.30(3)	C(1)-N(2)-C(3)	119.64(19)
N(1)-C(4)	148.90(3)	C(1)-N(2)-Si(1)	108.74(16)
N(4)-C(5)	127.50(3)	C(3)-N(2)-Si(1)	131.24(15)
N(2)-C(3)	147.70(3)		

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **45** mit Standardabweichungen

Die Bindungslängen und –winkel des fünfgliedrigen Heterocyclus werden in dem erwarteten Bereich gefunden (vgl. **43**, **44**). Die Winkelsumme des N(3)-Atoms beträgt nur  $\sum \text{N}(3) = 351.70$ ; N(3) hat somit eine trigonal-pyramidale Koordination. Dies ist für ein Bis(silyl)-Stickstoffatom eine äußerst ungewöhnliche Koordination, die wahrscheinlich durch sterische Hinderung der C(6)-Methyl- und der Silylgruppe hervorgerufen wird. Der Si(2)-N(3)-Abstand (175.80 pm) ist im Vergleich mit dem Si(1)-N(3)-Abstand (171.20 pm) um 4.60 pm gestreckt.

### 3.11.5 Darstellung von acyclischen und cyclischen Ketazin-substituierten 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentenen, **46**, **47** und **48**<sup>[86]</sup>

Im folgenden Kapitel wird die Reaktion von lithiierten Ketazinen mit dem DSCP **I**<sup>[26]</sup> beschrieben, die zu acyclischen und cyclischen Verbindungen führt. Desweiteren soll der Begriff der *Imin-Enamin-Tautomerie* erläutert werden.

#### 3.11.5.1 Imin-Enamin-Tautomerie

Die Imin-Enamin-Tautomerie ist der Keto-Enol-Tautomerie vergleichbar.

*Klingebiel et al.*<sup>[90]</sup> beschrieben die *Imin-Enamin-Tautomerie*, mit hohen Polaritätsunterschieden zwischen Lithium und Stickstoff und einer Abnahme der Energiedifferenz zwischen Imin und Enamin zugunsten des Enamins. (*Imin-Enamin-Tautomerie*)<sup>[90]</sup> (Abbildung 61):

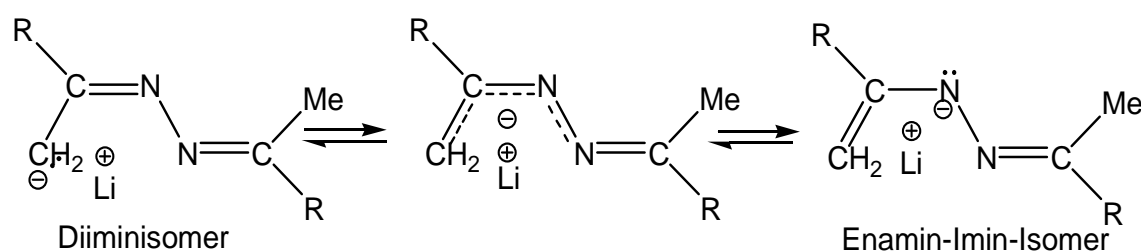
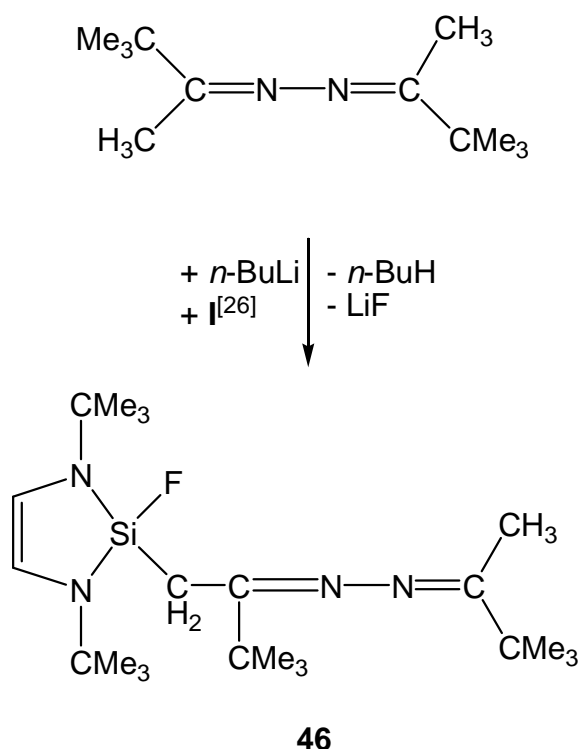


Abbildung 61: Imin-Enamin-Tautomerie lithierter Ketazine

### 3.11.5.2 Darstellung der Ketazino-substituierten Verbindungen 46 – 48

Ausgehend von dem Bis(*tert.*-butyl-methyl)ketazins, das mit *n*-Butyllithium unter *n*-Butanabspaltung metalliert und anschließend unter LiF-Abspaltung mit dem difluorfunktionellen DSCP I<sup>[26]</sup> umgesetzt wird, entsteht zunächst das acyclische monosubstituierte Ketazino-DSCP, **46** (Gleichung 37).



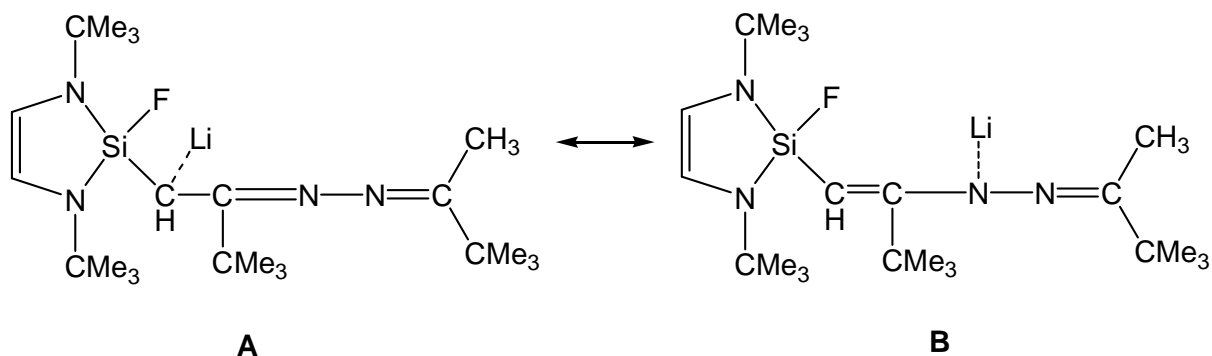
Gleichung 37: Darstellung von **46**

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt für die Protonen der *tert.*-Butylgruppen des fünfgliedrigen Ringes zwei unterschiedliche Verschiebungen bei  $\delta = 1,25$  und  $1,27$  ppm, erstere spaltet über eine <sup>5</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung (0,33) zu einem Dublett auf. Die *tert.*-Butylgruppen sind somit nicht äquivalent. Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe haben jeweils zwei verschiedene Verschiebungen ( $\delta = 2,33$ ;  $2,87$  ppm), die jeweils zu einem Dublett mit sehr großen <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstanten von je 17,40 Hz aufspalten. Die Protonen der HC=CH-Doppelbindung geben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum über eine <sup>4</sup>J<sub>HF</sub>-Kopplung (0,31, bzw. 0,50 Hz) chemische Verschiebungen bei  $\delta = 5,72$  und  $5,73$  ppm und somit nicht äquivalente Signale.

Das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum zeigt für die N-Atome des fünfgliedrigen Ringes von **46** zwei Signale bei  $\delta = -290,97$  ppm und  $-290,10$  ppm, die jeweils über eine <sup>2</sup>J<sub>NF</sub>-

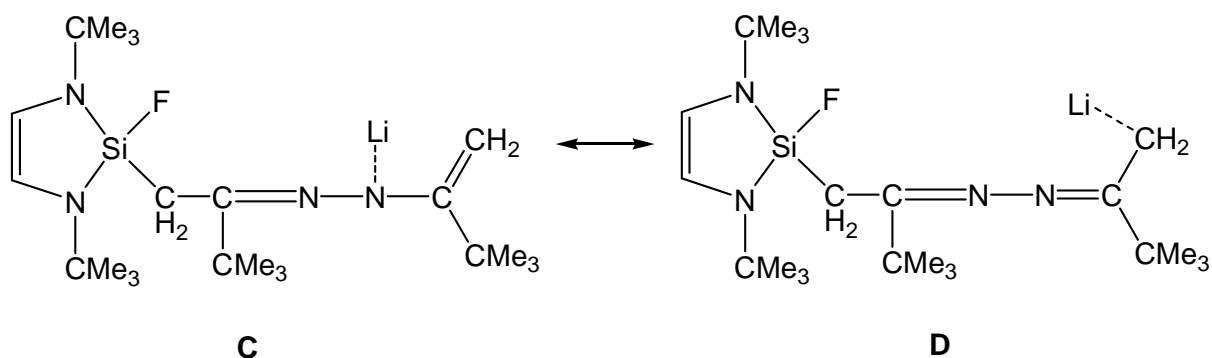
Kopplung (7,80; 8,15 Hz) zu einem Dublett aufspalten. Dieser Befund unterstreicht die Nichtäquivalenz der Atome und Gruppen des fünfgliedrigen Ringes.

Im Molekül **46** existieren zwei Arten von aciden Wasserstoffatomen. Aufgrund des elektronenanziehenden Effekts des Fluoratoms wurde erwartet, dass der Wasserstoff der CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zur SiF-Gruppierung die größere Acidität aufweist und somit das Lithiumsalz **A** bildet. Da das Lithiumatom in der Regel das elektroneivere Element im Molekül bindet, wäre als Konkurrenz eine Lithiierung des Stickstoffatoms unter Bildung einer Enamin-Struktur **B** möglich, wie es bei der Keto-Enol-Tautomerie bekannt ist, Schema 7.



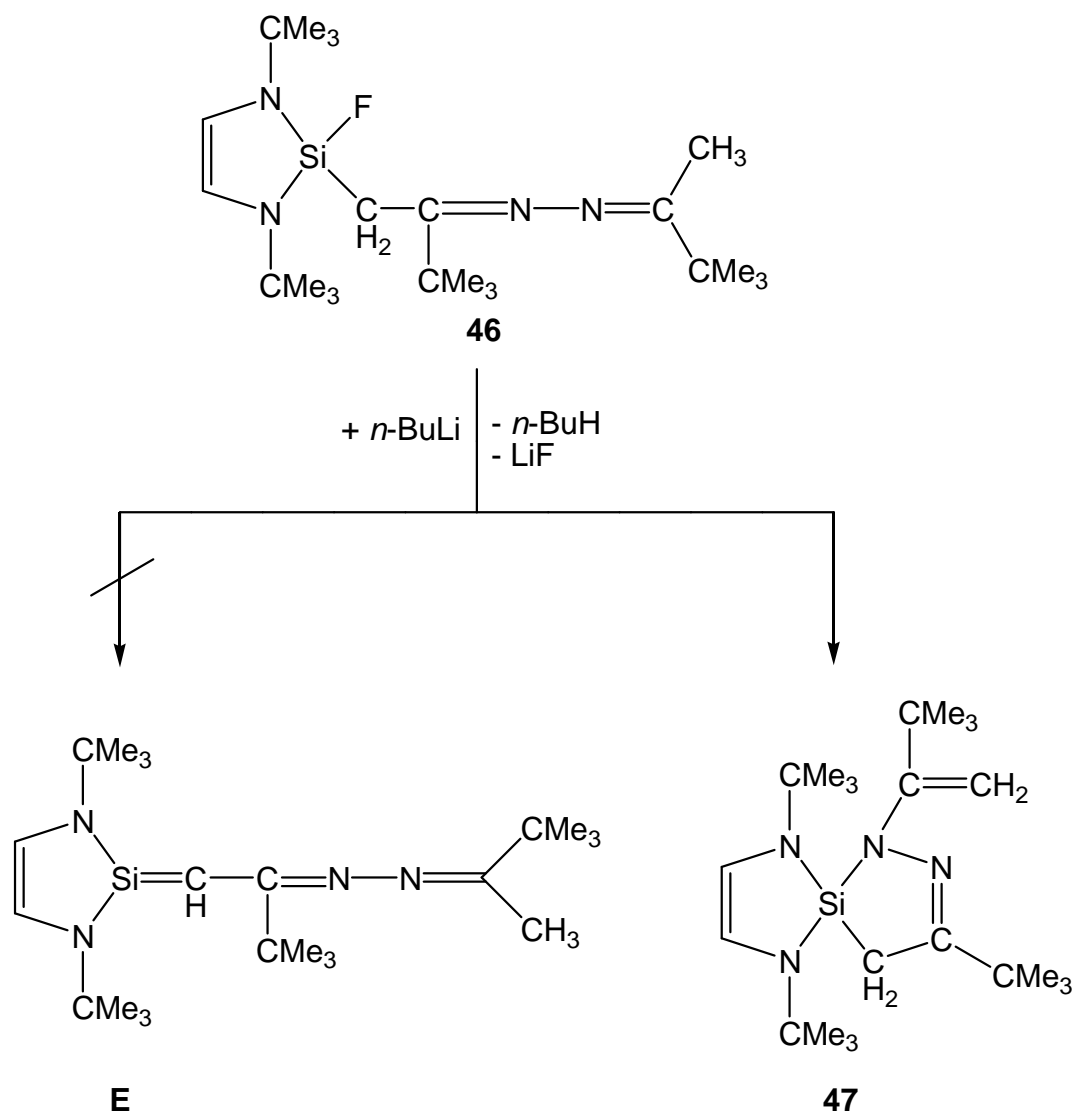
Schema 7

Die zweite Möglichkeit ist die Lithiierung der endständigen Methylengruppierung, die natürlich ebenfalls in einer Imin-Enamin-Tautomerie zu einem Lithium-Stickstoff-Kontakt führen sollte, Schema 8.



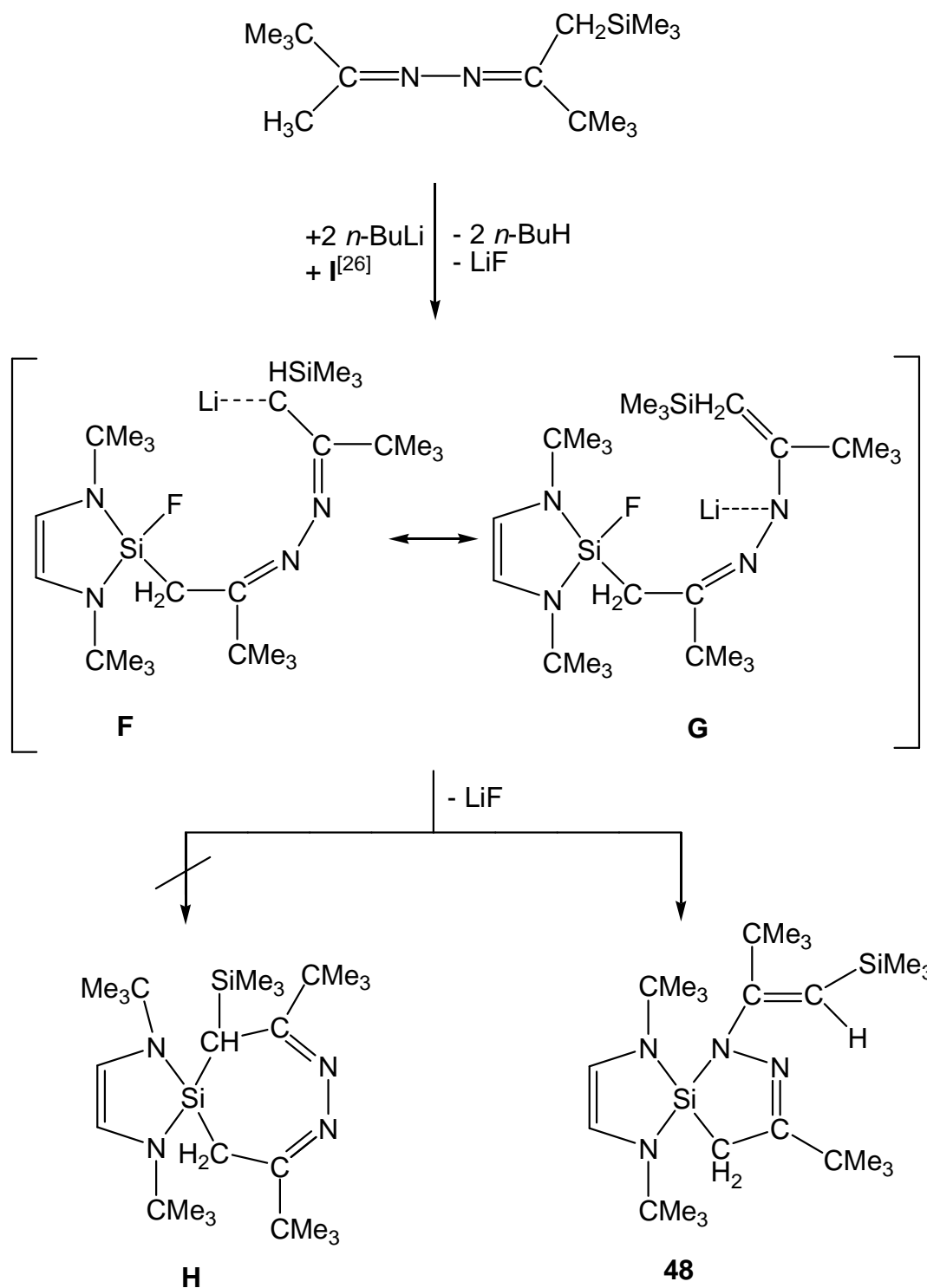
Schema 8

Präparative Resultate ergeben, dass die Lithiierung von **46** an der endständigen Methylgruppe unter einer Imin-Enamin-Tautomerie erfolgt, Schema 9. Lithium hat somit Hydrazonid-Kontakt. Das Silaethen **E** wird nicht gebildet, sondern es entsteht die spirocyclische Verbindung **47**.



Schema 9

Die Reaktion des Bis(*tert*-butyl)-trimethylsilyl-methylketazins mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium und der äquimolaren Menge des difluorfunktionellen DSCP **I**<sup>[26]</sup> zeigt, dass eine Erstsabstitution am  $\alpha$ -C-Atom des Imins ( $\text{CH}_3$ -Gruppe) erfolgt. Eine intramolekulare Lithiumfluoridabspaltung am N-Atom des Enamins führt jedoch zur Bildung des Spirocyclus **48**, Schema 10.



Schema 10

Trotz des Silylsubstituenten der Methylengruppe, der die Basizität des Methylenkohlenstoffatoms mit einem +I-Effekt erhöht und somit die Lithierung dieses Kohlenstoffatoms begünstigt, wird die Iminstruktur **F** nicht erhalten. Das Lithiumatom orientiert zum elektronegativeren Stickstoff unter Bildung der Enaminstruktur **G**. Die Folge ist die Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes mit einer exocyclischen Imin-



und einer endocyclischen Enamin-Einheit unter LiF-Abspaltung. Bedingt durch den sterischen Anspruch der Substituenten des 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentens und des Silylketazins wird die spirocyclische Verbindung **48** erhalten, in der mit dem Imin, des freien Elektronenpaares des dreibindigen Stickstoffatoms und der C=C-Doppelbindung an diesem ein  $6\pi$ -System aufgebaut wird. Die Bildung des siebengliedrigen Ringes, wie in **H** wird nicht beobachtet.

### 3.11.5.2.1 Kristallstruktur des Spirocyclus 47

Verbindung **47** kristallisiert aus *n*-Hexan gelöst triklin in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 62 zeigt die Molekülstruktur von **47**; Tabelle 32 gibt ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindung wieder.

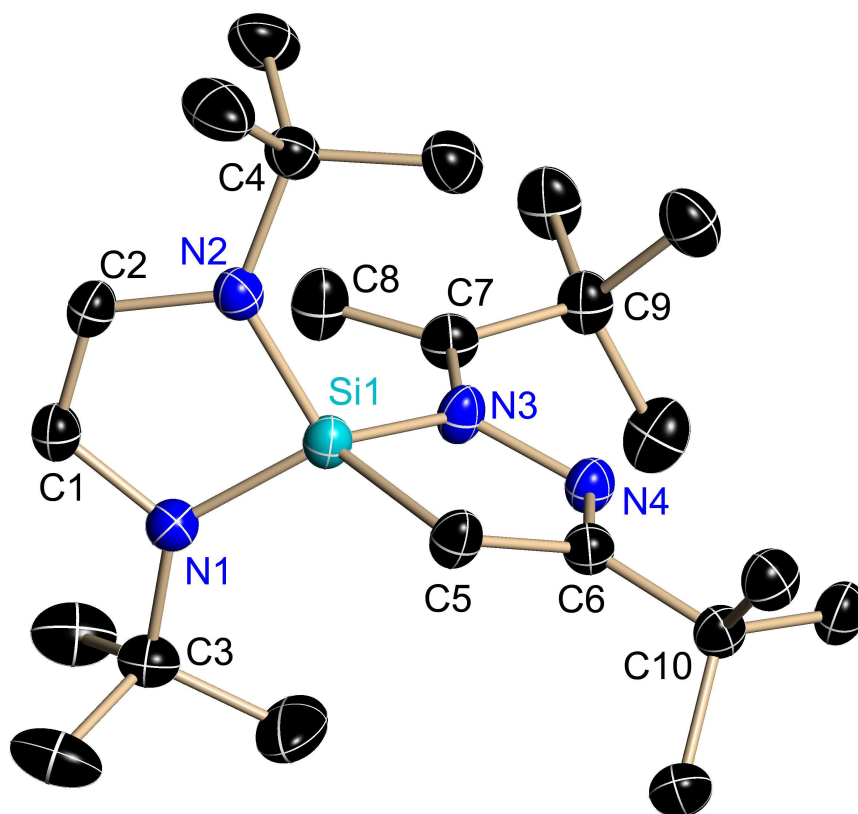


Abbildung 62: Molekülstruktur des Spirocyclus **47**

Si(1)-N(2)	172.60(1)	N(4)-N(3)-C(7)	118.50(11)
Si(1)-N(1)	172.70(1)	N(4)-N(3)-Si(1)	113.27(8)
Si(1)-N(3)	175.40(1)	C(7)-N(3)-Si(1)	128.00(10)
Si(1)-C(5)	186.30(2)	C(6)-N(4)-N(3)	113.54(11)
N(3)-N(4)	141.20(2)	C(1)-N(1)-C(3)	119.70(12)
N(3)-C(7)	142.10(2)	C(1)-N(1)-Si(1)	108.90(9)
N(4)-C(6)	128.70(2)	C(3)-N(1)-Si(1)	131.00(10)
C(7)-C(8)	132.80(2)	C(2)-N(2)-C(4)	118.80(11)
N(1)-C(1)	141.10(2)	C(2)-N(2)-Si(1)	108.74(9)
C(1)-C(2)	133.30(2)	C(4)-N(2)-Si(1)	131,00(9)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **47** mit Standardabweichungen

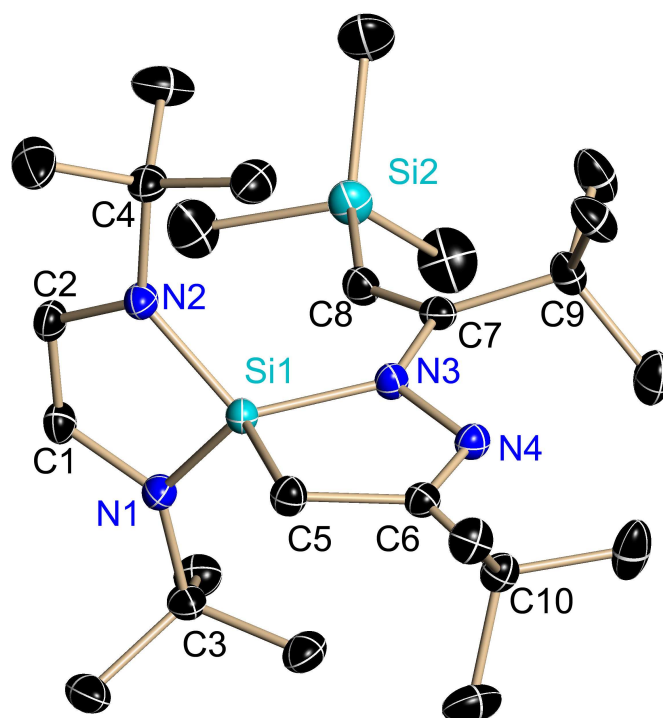
Die beiden fünfgliedrigen Ringe in **47** sind planar. Die Winkelsummen der Stickstoffatome betragen  $\sum \angle N(1) = 359.60$ ,  $\sum \angle N(2) = 358.54$  und  $\sum \angle N(3) = 359.77$  und die N(1)-, N(2)- und N(3)-Atome sind somit annähernd planar umgeben.

Die fünfgliedrigen Ringe stehen jeweils um  $90^\circ$  verdreht zueinander und die *tert.*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen N(1); N(2) nehmen eine ekliptische Position zueinander ein.

Die Si(1)-C(5)-Bindung hat eine Länge von 186.30 pm und ist gegenüber dem Literaturwert (194 pm)<sup>[27]</sup> aufgrund des Einflusses des  $\pi$ -Konjugationseffekts des Cyclopentenringes verkürzt. Die N(4)=C(6)-Doppelbindung beträgt 128.70 pm und ist, verglichen mit dem berechneten Wert einer C=N-Doppelbindung (122 pm)<sup>[27]</sup> um ca. 6 pm gestreckt.

### 3.11.5.2.2 Kristallstruktur des Spirocyclus 48

Der Spirocyclus **48** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Abbildung 63 zeigt die Kristallstruktur von **48**. Tabelle 33 enthält charakteristische Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Moleküls.

Abbildung 63: Molekülstruktur des Spirocyclus **48**

Si(1)-C(5)	187.10(13)	N(2)-Si(1)-N(3)	118.00(6)
Si(1)-N(3)	176.33(12)	N(3)-Si(1)-C(5)	90.54(5)
Si(1)-N(1)	172.57(11)	N(1)-Si(1)-C(5)	118.34(6)
Si(1)-N(2)	172.92(12)	N(2)-Si(1)-N(1)	93.11(5)
Si(2)-C(8)	186.55(14)	C(1)-N(1)-C(3)	119.70(10)
N(3)-N(4)	141.28(14)	C(1)-N(1)-Si(1)	109.01(0)
C(1)-C(2)	133.79(19)	C(3)-N(1)-Si(1)	130.61(9)
C(5)-C(6)	150.92(18)	N(4)-N(3)-C(7)	118.23(10)
N(4)-C(6)	128.72(17)	C(7)-N(3)-Si(1)	128.68(9)
N(3)-C(7)	142.28(16)	N(4)-N(3)-Si(1)	112.72(8)
C(7)-C(8)	135.23(19)	C(2)-N(2)-C(4)	118.71(11)
N(1)-C(1)	141.79(17)	C(2)-N(2)-Si(1)	108.70(9)
N(1)-C(3)	148.62(17)	C(4)-N(2)-Si(1)	131.38(9)
N(2)-C(2)	141.29(17)	N(4)-C(6)-C(5)	118.75(11)
N(2)-C(4)	148.21(17)	N(4)-C(6)-C(10)	118.85(7)
		C(5)-C(6)-C(10)	122.39(11)

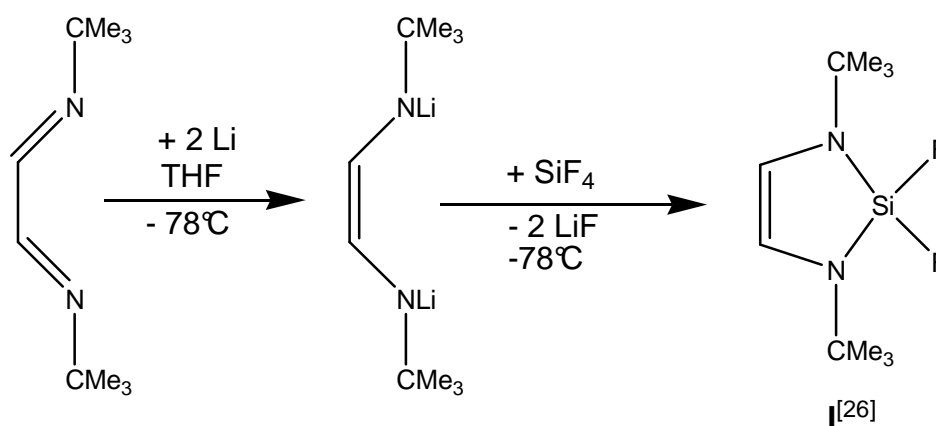
Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **48** mit Standardabweichungen

Die Winkelsummen der Stickstoffatome N(1),  $\sum \angle \text{N}(1) = 359.32$ ; N(2),  $\sum \angle \text{N}(2) = 358.79$  und N(3),  $\sum \angle \text{N}(3) = 359.63$  führen zu einer annähernd planaren Umgebung der N(1)-, N(2)- und N(3)-Atome. Die planaren fünfgliedrigen Ringe stehen jeweils um  $90^\circ$  verdreht zueinander. Das exocyclische ungesättigte Kohlenstoffatom C(6) hat eine Winkelsumme von exakt  $\sum \angle \text{C}(6) = 360$ . Die Si(1)-C(5)-Bindungslänge (187.10 pm) ist, wie in **47** gegenüber dem Literaturwert (194 pm)<sup>[27]</sup> aufgrund des Einflusses des  $\pi$ -Konjugationseffekts des Cyclopentenringes verkürzt. Die N(4)=C(6)-Doppelbindung beträgt 128.72 pm und ist, verglichen mit dem berechneten Wert einer C=N-Doppelbindung (122 pm)<sup>[27]</sup>, wie in **47** gefunden, um ca. 6 pm gestreckt. Die endocyclische C(1)=C(2)- (133.79 pm) und die exocyclische C(7)=C(8)-Doppelbindung (135.23 pm) liegen in dem Bereich einer berechneten C=C-Doppelbindung (133 pm)<sup>[27]</sup>.

## 4. Zusammenfassung

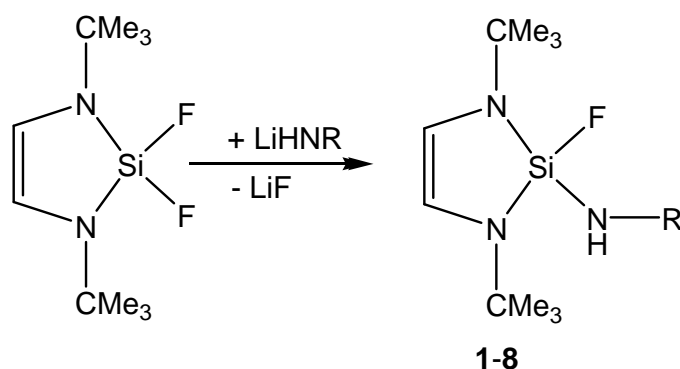
Die folgende Zusammenfassung orientiert sich an den in der Problemstellung (Kap. 2) dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen und fasst die Ergebnisse (Kap. 3) zusammen.

Aus der Reduktion eines 1,4-Diaza-1,3-butadiens mit Lithium und anschließender Reaktion mit Tetrafluorsilan in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird das 1,3-Di-*tert.*-butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten **I**<sup>[26]</sup> als Edukt für nachfolgende Reaktionen erhalten, Gleichung 38.



Gleichung 38: Darstellung von **I**<sup>[26]</sup>

Durch die Reaktion von **I**<sup>[26]</sup> mit lithiierten Aryl- Alkyl- und Silylaminen in Hexan/THF werden unter Lithiumfluoridabspaltung die sterisch anspruchsvollen SiN-substituierten Verbindungen **1-8** erhalten (Gl. 39), die NMR- und Massenspektroskopisch untersucht wurden.



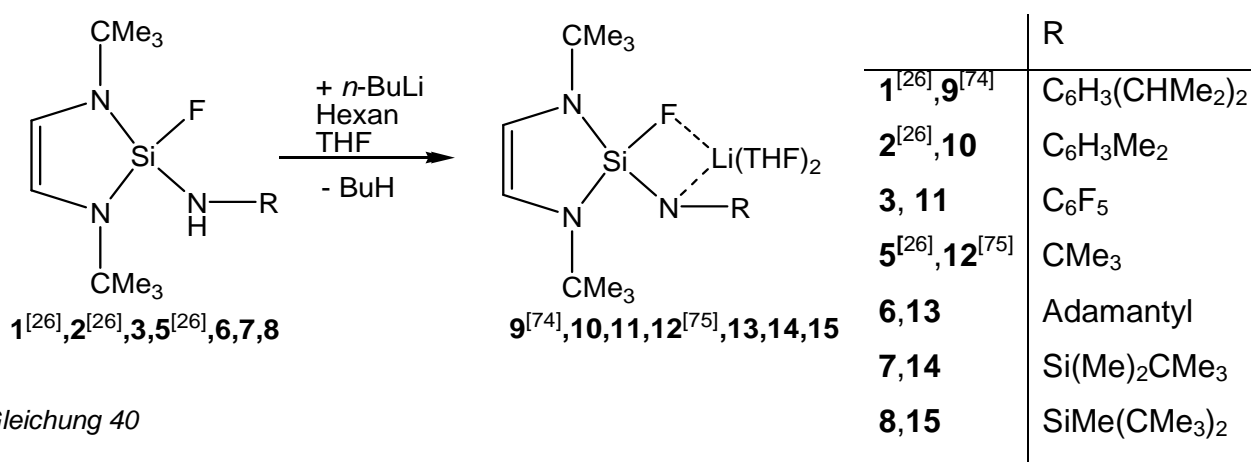
Gleichung 39

	R
<b>1</b> <sup>[26]</sup>	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2$
<b>2</b> <sup>[26]</sup>	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$
<b>3</b>	$\text{C}_6\text{F}_5$
<b>4</b>	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHMe}_2)_2\text{CMe}_3$
<b>5</b> <sup>[26]</sup>	$\text{CMe}_3$
<b>6</b>	Adamantyl
<b>7</b>	$\text{Si}(\text{Me})_2\text{CMe}_3$
<b>8</b>	$\text{SiMe}(\text{CMe}_3)_2$

Die Verbindungen **1-8** sind thermisch stabil und zeigen keine Tendenz zur Amin- oder HF-Kondensation.

Die sterische Grenze für die Darstellung NH-funktioneller 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene wird beim 1,3-Di-*tert.*-butyl-2-adamantylamino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten **6** nahezu erreicht.

Werden **1**<sup>[26]</sup>, **2**<sup>[26]</sup>, **3**, und **5**<sup>[26]</sup>, **6**, **7**, **8** in *n*-Hexan mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert, so bilden sich in einer exothermen Reaktion unter *n*-Butanabspaltung die Lithiumsalze **9-15**, welche nach Zugabe einiger Tropfen der Lewis-Base THF gut löslich sind, Gleichung 40.



Gleichung 40

Nach Ergebnissen der NMR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse besteht die Koordinationssphäre des Lithiumions aus dem Fluoratom, dem Stickstoffatom und zwei THF-Molekülen. Dies führt zu der Ausbildung eines viergliedrigen (LiFSiN)-Ringes in den dargestellten Lithiumsalzen **9-15**. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **9-15** zeigen, bedingt durch den Li-Kontakt, welcher die Elektronendichte am Fluoratom erniedrigt, die allgemeine Tendenz, dass im Gegensatz zu den Amino-substituierten Verbindungen **1-3** und **5-8** das Signal in Richtung Tieffeld verschoben wird (vgl. Kap. 3.3.1, Tab. 2).

Exemplarisch sind nachfolgend die Kristallstrukturen von **9** und **12** gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit zumeist an Reaktionen beteiligt waren (Abbildung 64).

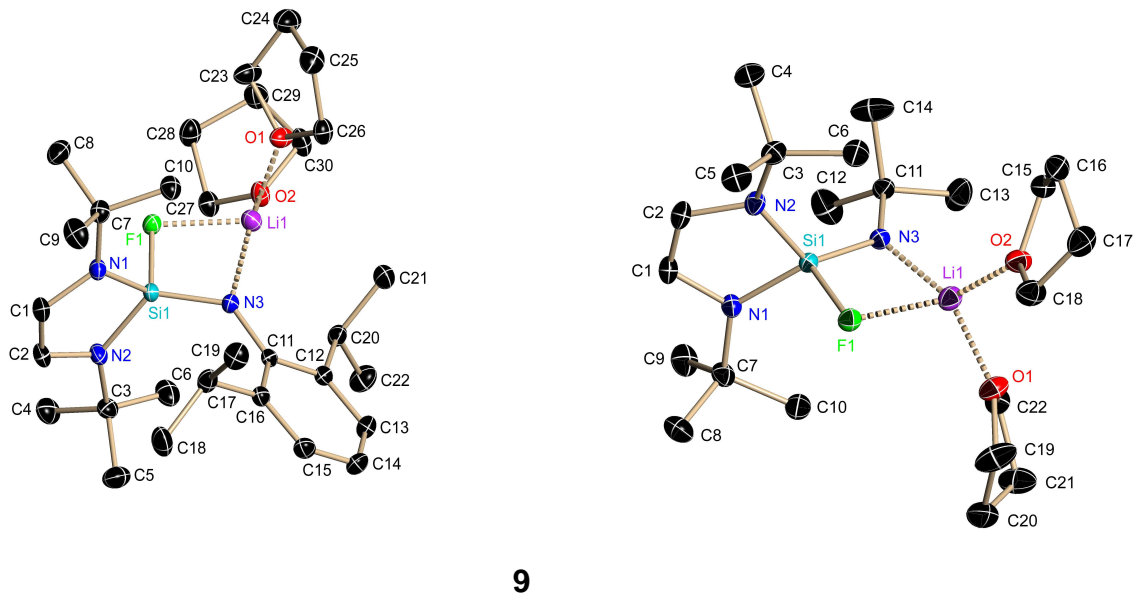
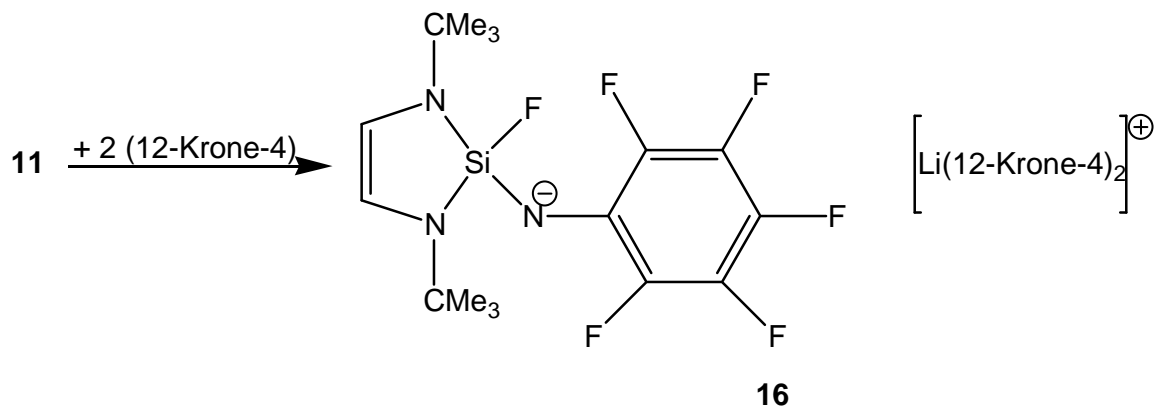


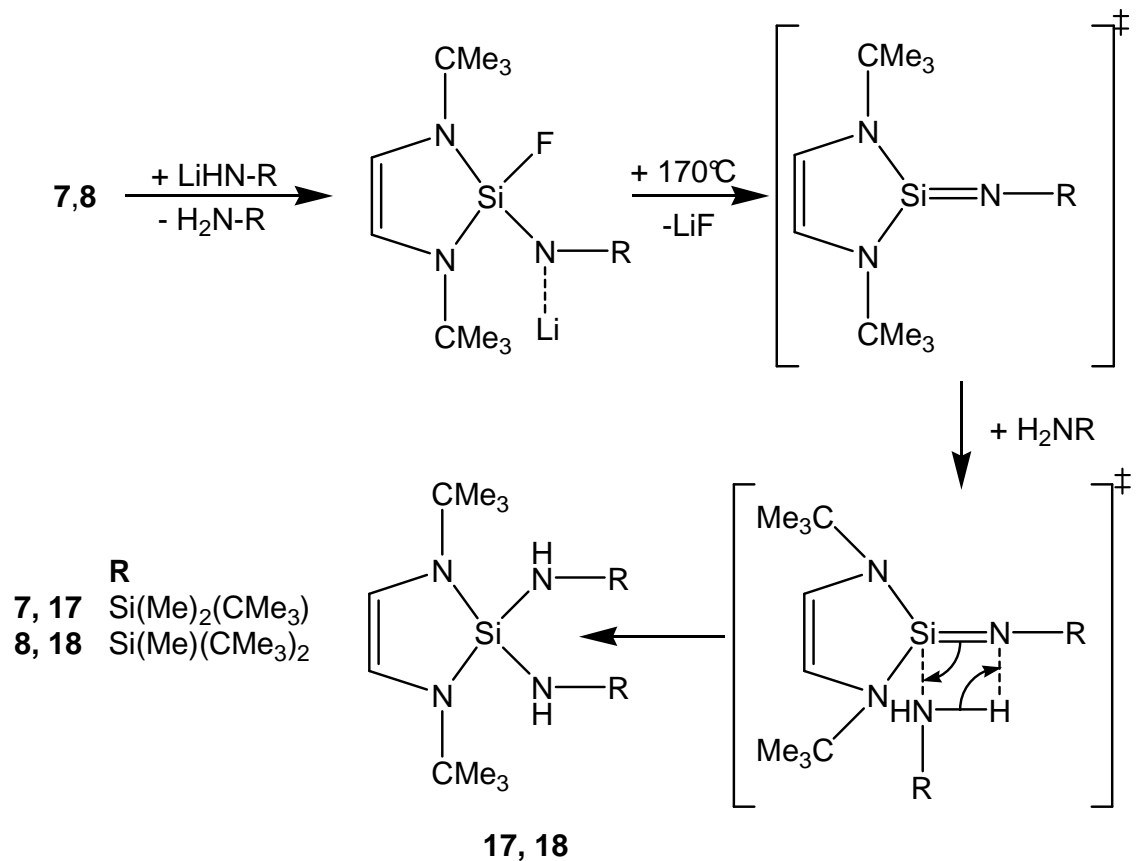
Abbildung 64: Kristallstrukturen der monomeren Lithiumsalze **9** und **12**

Wird das THF-koordinierte Lithiumsalz **11** mit dem Kronenether 12-Krone-4 umgesetzt, wird das  $\text{Li}^+$ -Ion abgelöst und es entstehen getrennte Ionen, und damit das freie Amid **16** (Gl. 41).



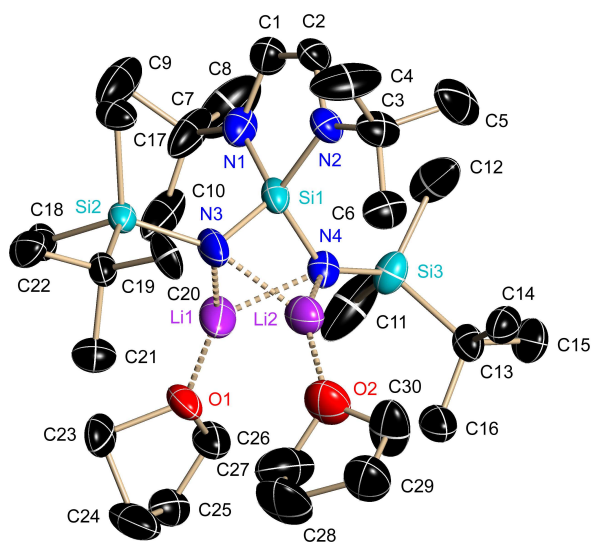
Gleichung 41

Bei der Darstellung von **7** und **8** wurden die Disubstitutionsprodukte **17** und **18**, die über ein intermediäres Iminosilen gebildet werden, isoliert (Gleichung 42).



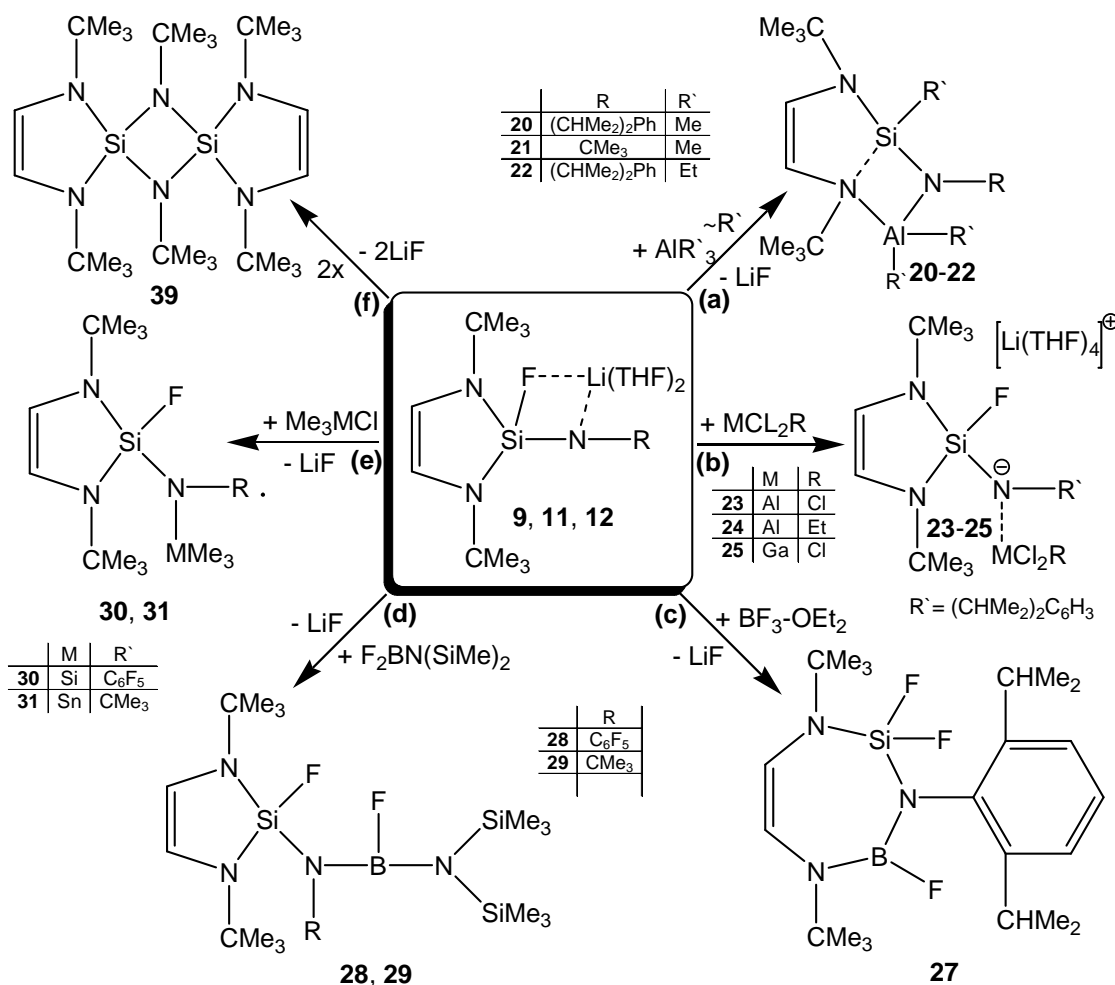
Gleichung 42

Verbindung **17** verfügt über zwei acide Wasserstoffatome an den exocyclischen N-Atomen, die unter *n*-Butanabspaltung mit *n*-Butyllithium dilithiiert wurden. **19** kristallisiert in Form eines unsymmetrischen Dilithiumsalzes aus THF (Abb. 65).

Abbildung 65: Dilithiumsalz **19**



Neben der Charakterisierung von Lithiumfluorsilylamiden (**9-15**) interessierte auch deren Reaktionsverhalten. Die Reaktivität der 2-Amino-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopentene erlaubt ein breites Spektrum an Reaktionen der metallierten NH-Funktion (Schema 11). Die dargestellten Lithiumsalze zeigen zum Teil ein analoges aber auch abweichendes Reaktionsverhalten in Bezug auf Iminosilene (vgl. Kap. 1.7 ff. und 1.8 ff.).



Schema 11: Syntheserouten

(a) Durch Reaktionen der sterisch anspruchsvollen Lithiumsalze **9** und **12** mit Alkyltrialen ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ) konnten durch eine nucleophile 1,3-Alkanidionwanderung vom Aluminium- zum Siliciumatom die monomeren Silylamindialkylalane **20-22** dargestellt werden. Erstaunlicherweise sind **20-22** nur wenig hydrolyseempfindlich. **20** und **22** wurden strukturanalytisch untersucht; sie zeigen ungewöhnliche Si-N- (184.05 pm (**20**); 185.60 pm (**22**)) und Al-N-Bindungslängen (187.26 pm (**20**); 188.40 pm (**22**)).

**20** und **22** kristallisieren in Form eines Bicyclus (Abbildung 66).

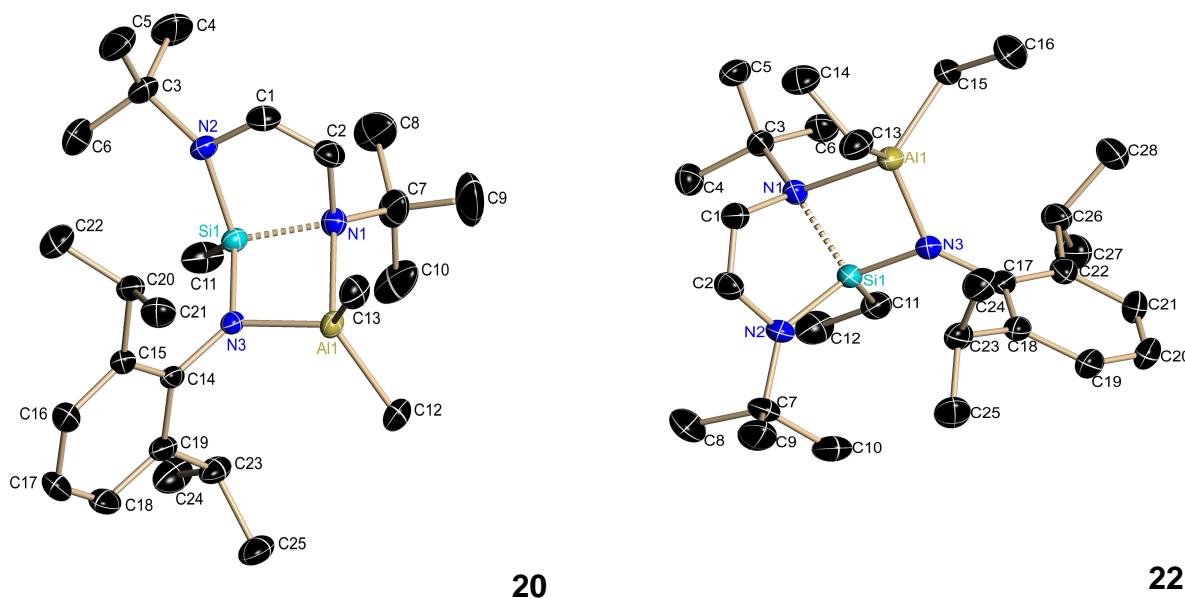
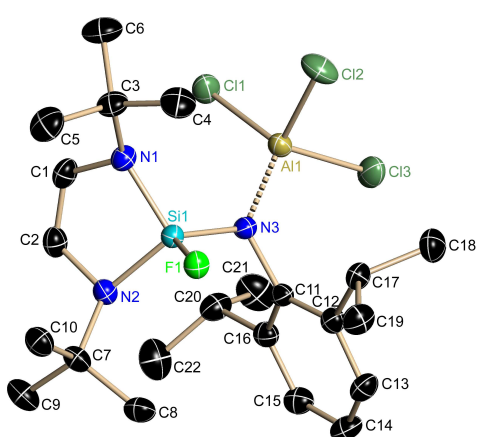


Abbildung 66: Kristallstrukturen von **20** und **22**

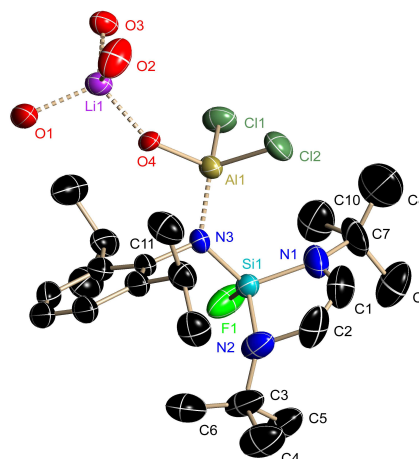
Quantenchemische DFT-Rechnungen, die durchgeführt wurden, sowie die gefundenen Bindungslängen und -winkel zeigen, dass die bicyclische Struktur im Vergleich mit der des siebengliedrigen Ringes (vgl. Verbindung **27**) die stabilere ist. Unter Berücksichtigung, dass die lange endocyclische Si-N-Bindung eine Adduktbindung ist, handelt es sich bei den Molekülen **20-22** somit um Alkylalan-Addukte von Iminosilenen. Die NMR-Tieftemperaturanalyse von **22** bestätigt diesen Befund.

(b) Umsetzungen von **9** mit den Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  und  $\text{GaCl}_3$  führen nicht zur Bildung eines 1:1-Addukts des intermediär gebildeten Iminosilens unter  $\text{LiF}$ -Abspaltung<sup>[50]</sup>, sondern zu Aluminium- und Gallium-Addukten von Silylamiden mit  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  als Gegenion, **23-25** (Abb. 67). Verbindungen dieses Typs - Trieladdukte der Silylamide – waren soweit unbekannt.

Spuren von Feuchtigkeit bei der Darstellung von **23** führten zur Bildung der monomeren, über  $\text{OH}^-$  und  $\text{Li}^+$  stabilisierten,  $\text{AlCl}_2$ -Verbindung **26** (Abb. 67). Die Verbindung hat in der Kristallstruktur eine ungewöhnlich kurze Al-N-Bindung von 182.20 pm.



23



26

Abbildung 67: Kristallstrukturen von **23** und **26**

(c) Wird **9** mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  umgesetzt und thermisch behandelt, so bildet sich durch einen BN-Einschub in das DSCP-Gerüst und anschließender Ringexpansion das Cyclohepten, **27**. Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass der siebengliedrige Ring in diesem Fall stabiler als die bicyclische Form ist, wie sie in **20-22** gefunden wurde. Dieser Reaktionstyp war unbekannt.

(d) Die Reaktion von **11** und **12** mit  $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  führt zu den Substitutionsprodukten **28** und **29**. Eine Fluorsilanabspaltung, die zur Bildung von Iminoborenen bzw. deren Cycloadditionsprodukte führen würde wurde nicht beobachtet. Eine Besonderheit der Reaktion ist die Nichtbildung eines siebengliedrigen Ringes, d.h., ein BN-Einschub und die Fluorierung des Si-Atoms (siehe **27**) konnte nicht beobachtet werden.

(e) Bei der Reaktion des Lithiumsalzes **11** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und **12** mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  werden die Silyl- bzw. Stannylamino-substituierten Verbindungen **30** und **31** erhalten. Bei der Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurde nicht, wie bei der Synthese von Iminosilenen  $\text{Me}_3\text{SiF}$  freigesetzt.

(f) Das Lithiumsalz **12** ist thermisch instabil, beim Erhitzen spaltet sich Lithiumfluorid ab, und das intermediäre Iminosilen dimerisiert zu Verbindung **39** (Abbildung 68).

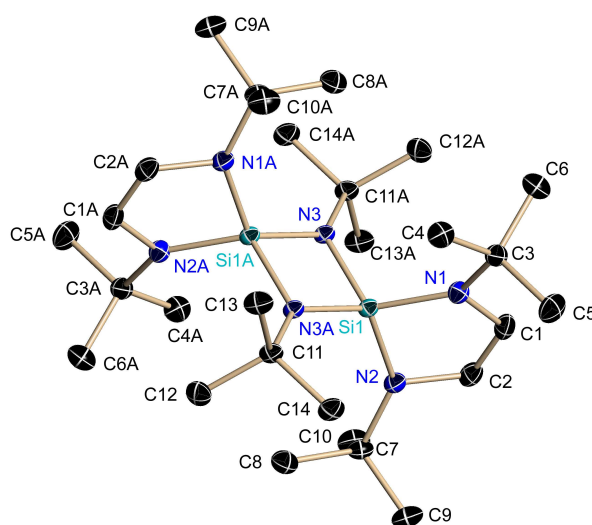


Abbildung 68: Kristallstruktur des Spirocyclo **39**

Wird das Dilithiumsalz des Diimins mit  $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$  in THF als Solvens umgesetzt, so entsteht im ersten Schritt unter LiF-Abspaltung das Monolithiumsalz und im zweiten Schritt wird  $\text{FSiMe}_3$  freigesetzt. Im einen dritten Reaktionsschritt entsteht unter Ringschluss ein Carbanion mit  $\text{Li}^+$ -Gegenion, welches von vier THF-Molekülen koordiniert wird, Verbindung **32** (Abbildung 69). Die isolierte Verbindung **32** kann als Vorstufe/Precursor zur Synthese eines Silaethens betrachtet werden.

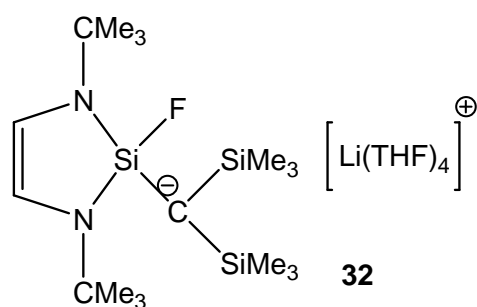
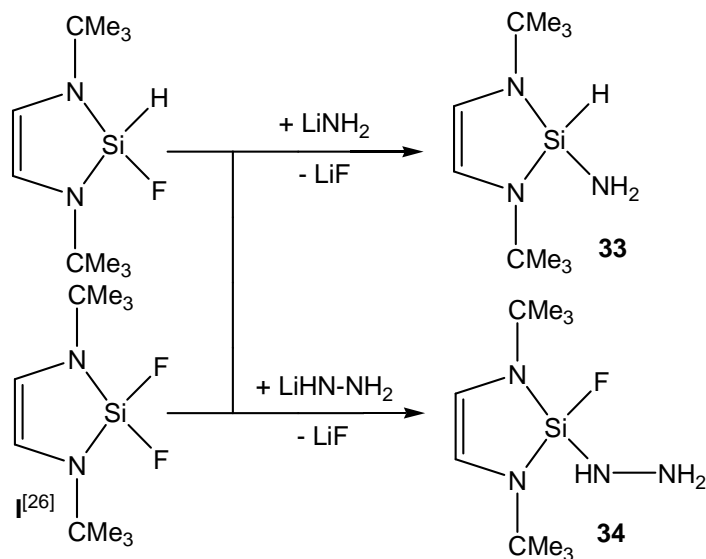


Abbildung 69

Die Stabilität der Aminofluor-Verbindung **II**<sup>[26]</sup> gab den Anlass, das Dilithiumsalz des N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiens<sup>[17]</sup> mit Trifluorsilan zu cyclisieren<sup>[26]</sup> und dieses mit Lithiumamid zum Aminosilan **33** umzusetzen (Gleichung 43).

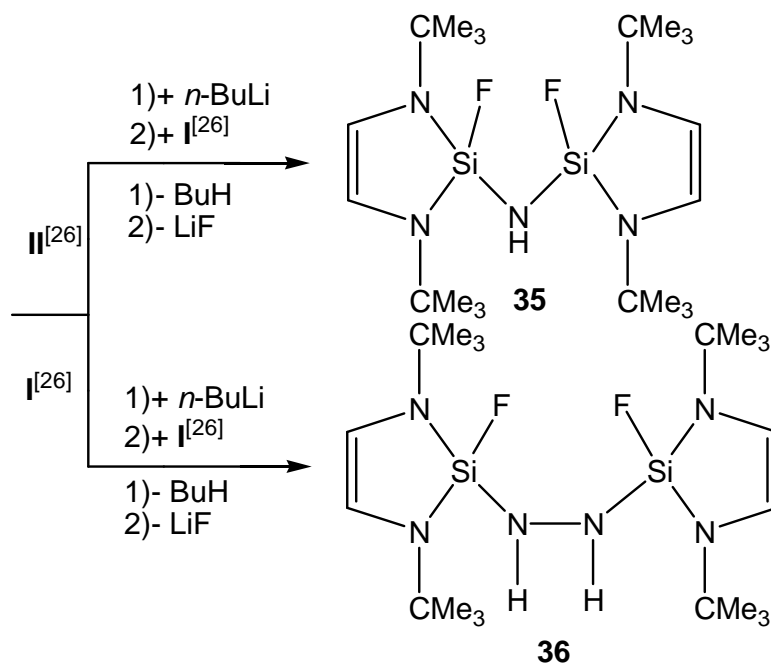


Gleichung 43: Darstellung von **33** und **34**

**33**<sup>[75]</sup> ist analog der Aminofluor-substituierten Verbindung **II**<sup>[26]</sup> thermisch stabil und kann ohne Kondensation destillativ bei 25 °C/0,02 m bar gereinigt werden.

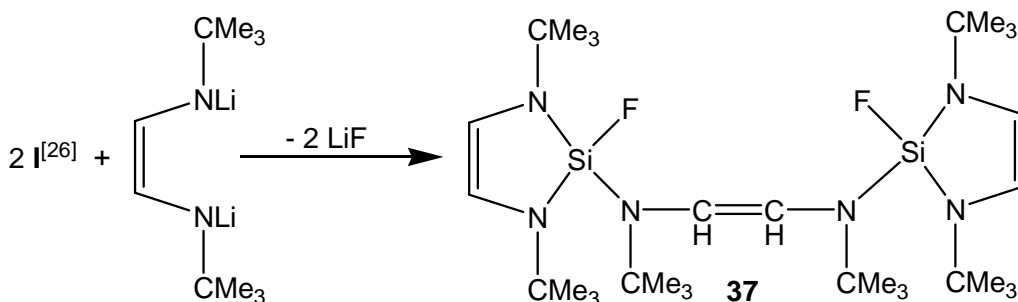
Wird Verbindung **I**<sup>[26]</sup> mit Lithiumhydrazid im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt, so erhält man in hohen Ausbeuten **34**<sup>[75]</sup>, Gleichung 43. **34**<sup>[75]</sup> ist ebenfalls kondensationsstabil und ist somit eines der wenigen, bisher isolierten Fluorhydrazinosilane<sup>[83],[84]</sup>. **34** bildet intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Aufgrund der Funktionalität der Moleküle **I**<sup>[26]</sup>, **33**<sup>[75]</sup> und **34**<sup>[75]</sup> und deren ausbleibende Kondensation ist eine Kopplung von DSCP-Ringen möglich. Es entstehen die Verbindungen **35** und **36** (Gleichung 44). **36** bildet, wie **34**, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus.



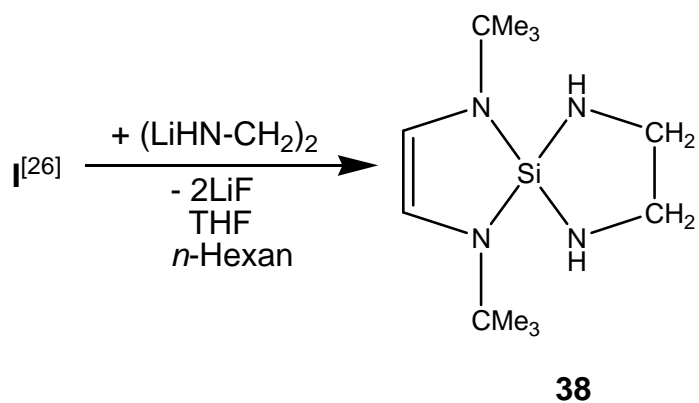
Gleichung 44: Darstellung von **35** und **36**

**37** wird u.a. aus I<sup>[26]</sup> und dilithiertem Butadien im molaren Verhältnis 2:1 bei Vorlage von I erhalten.



Gleichung 45: Synthese von **37**

In Reaktion des difluorfunktionellen DSCP I<sup>[26]</sup> mit einem Dilithiumsalz des Ethylendiamins (LiHN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHLi) entsteht die spirocyclische Verbindung **38**, Gleichung 46.



Gleichung 46: Darstellung von **38**

Nach unserer Kenntnis ist **38** das zweite NH-funktionelle, cyclische Silylethylendiamin<sup>[83],[84]</sup>.

In der Reaktion eines Siloxans mit einem lithiierten Silylamin wurde das Aminasiloxan **40** dargestellt. Auffällig ist der kurze Si-Si-Abstand (244.10 pm) im planaren viergliedrigen Ring (Abbildung 70).

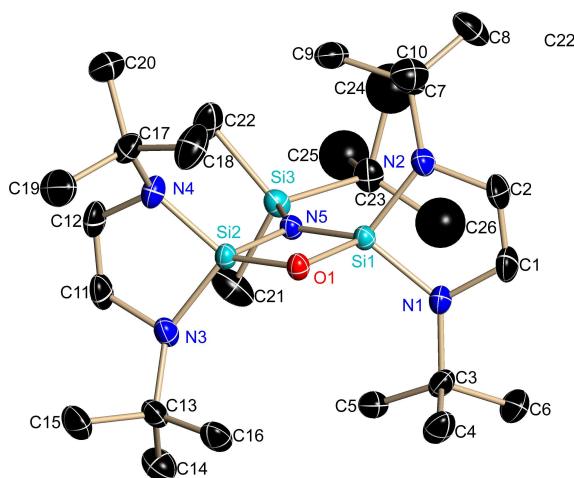
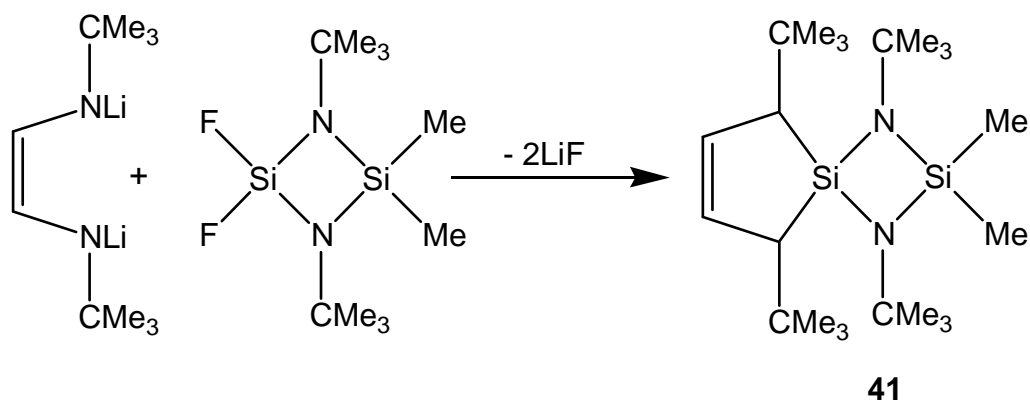


Abbildung 70

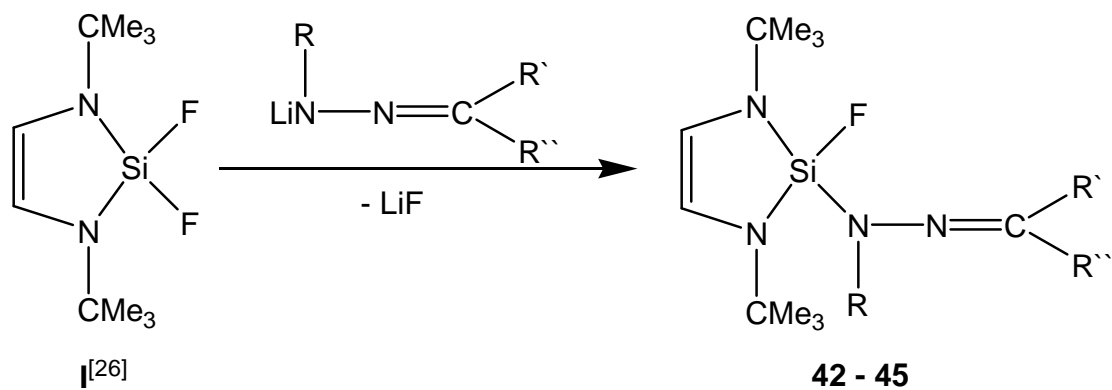
Wird das dilithiierte Diimin vorgelegt und die äquimolare Menge des difluorfunktionellen Cyclosilazans hinzugegeben entsteht unter thermischer Lithiumfluoridabspaltung in guten Ausbeuten der Spirocyclus **41**, Gleichung 47.



Gleichung 47: Synthese des Spirocyclus **41**

Lithiierte Hydrazone und Azine<sup>[86]</sup> reagieren mit dem 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten **I**<sup>[26]</sup> zu cyclischen- bzw. durch Imin-Enamin-Tautomerie acyclischen-substituierten Verbindungen.

Reaktionen des 2,2-Difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens **I**<sup>[26]</sup> mit Lithiumhydrazoniden führen unter thermischer LiF-Abspaltung in hohen Ausbeuten zur Kopplung dieser Bausteine und Bildung der Hydrason-substituierten Ringe **42-45** (Gleichung 48).

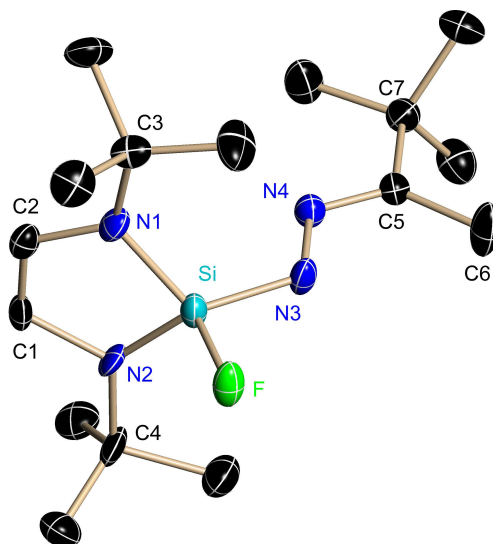


	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>
R	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SiMe <sub>3</sub>
R'	Me	CHMe <sub>2</sub>	Me	Me
R''	CMe <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>	Me	CMe <sub>3</sub>

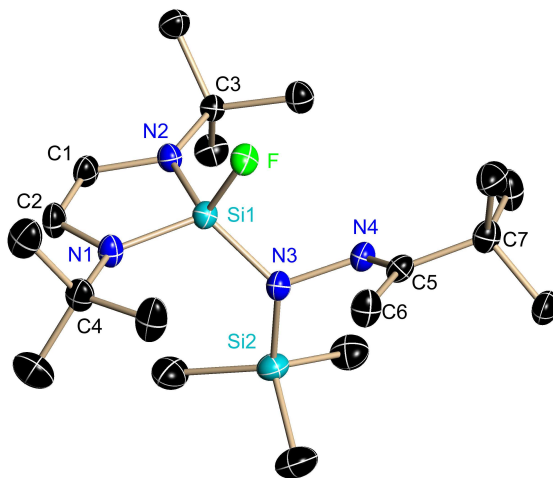
Gleichung 48: Synthese der Hydrazone-substituierten Ringe **42-45**

Exemplarisch ist nachfolgend die Kristallstruktur eines Hydrazone-substituierten DSCP gezeigt, Verbindung **42** (Abbildung 71).

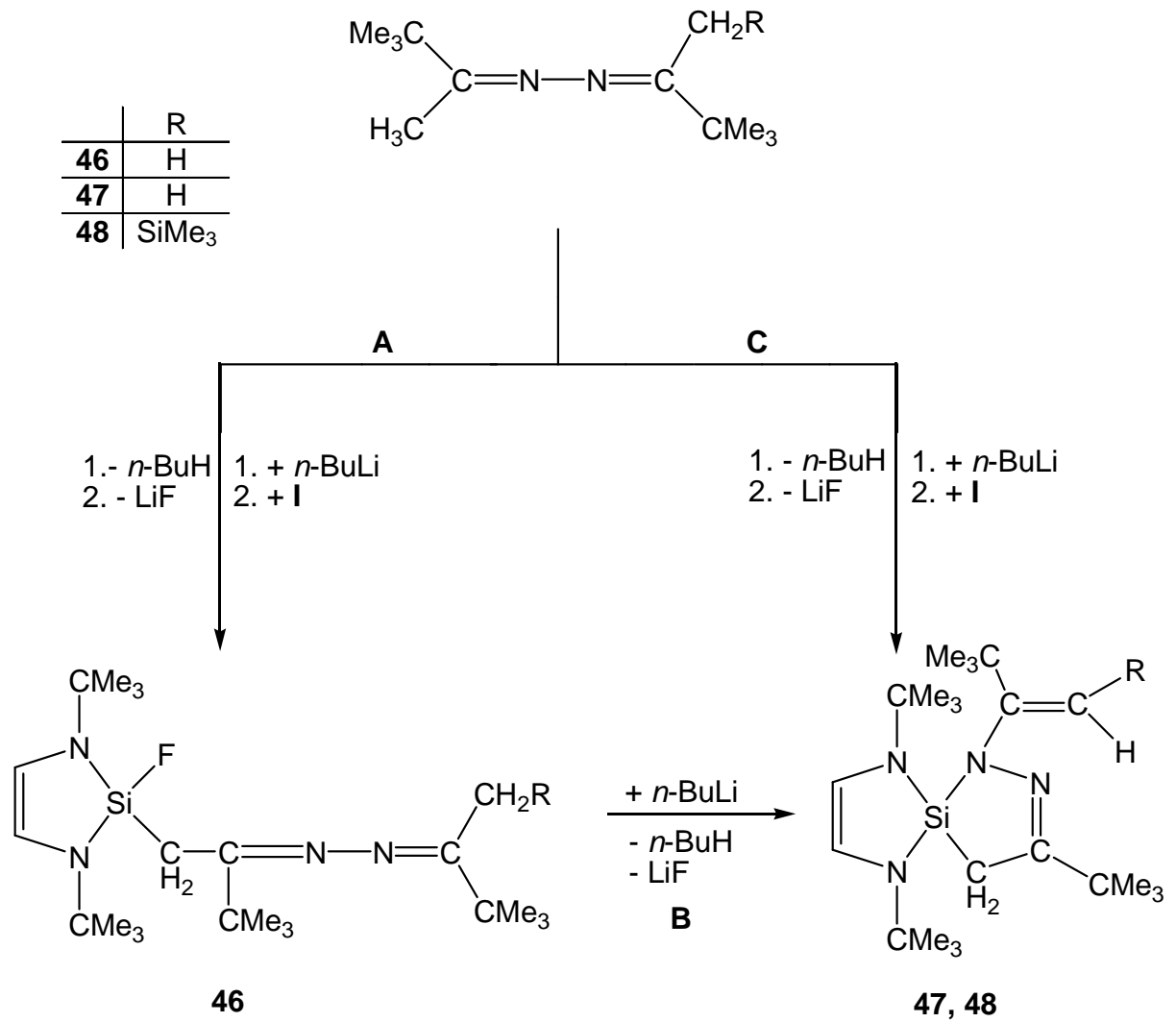
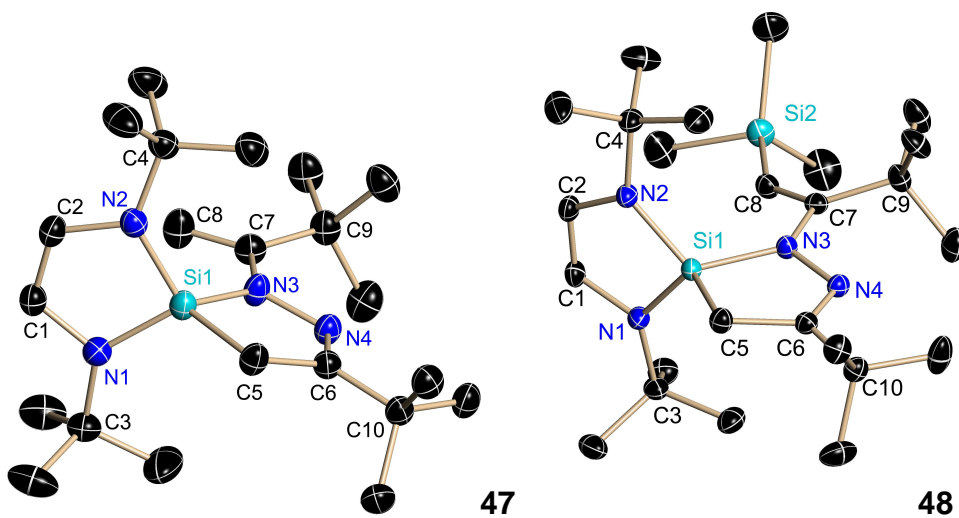


Abbildung 71: Kristallstruktur von **42**

Wird Verbindung **42** mit *n*-Butyllithium metalliert, so spaltet sich *n*-Butan ab und es entsteht das Lithiumsalz eines Hydrazon-substituierten DSCP. Mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, erfolgt die Substitution des Li<sup>+</sup>-Ions unter LiCl-Abspaltung durch eine SiMe<sub>3</sub>-Gruppe. Es entsteht Verbindung **45**, (Abbildung 72).

Abbildung 72: Kristallstruktur von **45**

Die Umsetzung von I<sup>[26]</sup> mit monolithiertem Ketazin führt zu Verbindungen des Typs **46**, einem ketazino-monosubstituierten DSCP (**A**) (Schema 12). Erneutes metallieren mit *n*-Butyllithium ergibt in einer *Imin-Enamin-Tautomerie* den Spirocyclus **47** (**B**) (Schema 12, Abb. 73). Wird das eingesetzte Ketazin mit *n*-Butyllithium dimetalliert und mit I<sup>[26]</sup> in Reaktion gebracht reagiert dieses, ebenfalls durch eine *Imin-Enamin-Tautomerie*, in einer Eintopfreaktion zu dem Spirocyclus **48** (**C**) (Schema 12, Abb. 73).

Schema 12: Syntheserouten zu **46-48**Abbildung 73: Kristallstrukturen der Spirocyclen **47** und **48**

## 5. Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigten Reaktionen geben einen Einblick in das Reaktionsverhalten fluorfunktioneller 1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene.

Die Umsetzungen mit den Aluminiumverbindungen haben den Zugang zu bisher unbekanntem Lewis-Säure-Addukten eröffnet, interessant sind weitere Reaktionen dieser Verbindungen.

Die vollständige Charakterisierung, NMR-spektroskopisch, wie auch strukturanalytisch, eines Iminosilens des DSCP steht noch aus (Abbildung 74):

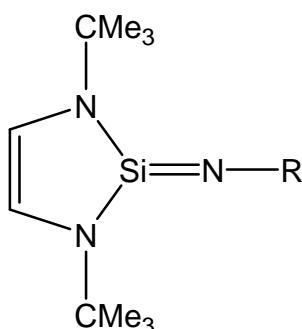
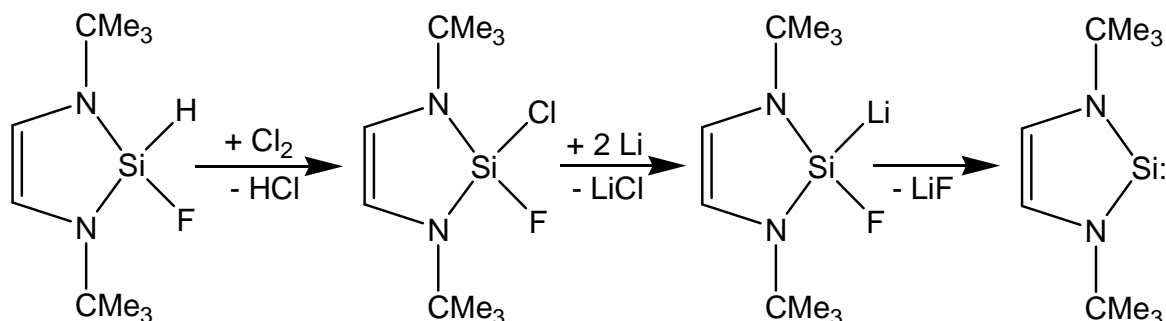


Abbildung 74

Wie gezeigt wurde, gehen die Lithiumsalze des DSCP ein ähnliches Reaktionsverhalten, wie Iminosilene ein. Außer den Reaktionen mit Hauptgruppenelementen und -verbindungen sollen in der Folgezeit Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Es stehen z.B. sämtliche d-Elementverbindungen zur Verfügung, z.B., Metallcarbonyle,  $\text{FeCl}_3$  usw..

Im Fokus des Interesses könnte ebenfalls die Darstellung weiterer Alkalisalze stehen. Das Ringsystem bietet ebenso die Möglichkeit, als „Silylen-Spender“ zu dienen:



Gleichung 49

Das Ringsystem bietet somit genug Potential für weitere interessante Promotionsarbeiten.

## 6. Präparativer Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden in einer trockenen Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) durchgeführt. Soweit die benötigten Ausgangsverbindungen nicht über den Handel erhältlich waren, wurden sie nach den bekannten Literaturvorschriften dargestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol) wurden nach den im Labor üblichen Methoden getrocknet und über Natriumdraht aufbewahrt. Das bei Umsetzungen verwendete *n*-Butyllithium (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li) lag als 23-%ige Lösung in *n*-Hexan vor, *tert.*-Butyllithium als 15-%ige Lösung in *n*-Pentan. Soweit möglich, wurde der Reaktionsverlauf <sup>1</sup>H- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die dargestellten Verbindungen wurden massen- und kernresonanzspektroskopisch auf ihre Reinheit überprüft.

Das Kapitel 6.2 enthält die Arbeitsvorschriften für die Herstellung der Verbindungen **1** bis **48**.

Der im folgenden Text als „Hochvakuum“ bezeichnete Unterdruck beträgt ca. 0,02 mbar.

### 6.2 Arbeitsvorschriften für die dargestellten Verbindungen 1- 48

#### Verbindung **1-8**

0,15 mol des jeweiligen Amins werden in 100 ml *n*-Hexan und 20 ml THF bei 0°C mit 0,15 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert. Danach wird die Lösung 2 h unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend werden 0,15 mol des 1,3-Di-*tert.*butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-silacyclopentens **I**<sup>[26]</sup> in *n*-Hexan gelöst und das Lithiumsalz hinzugetropft. Die Reaktionslösung wird im Fall von **1** und **2** zwei bis drei Tage in siedendem Hexan/THF unter Rückfluss erhitzt. **3** benötigt Reaktionszeiten von 3 h. **4-8** müssen in Abwesenheit der Lösungsmittel 1-3 Tage bei Temperaturen zwischen 160-180°C erhitzt werden. Das entstandene Rohprodukt wird vom Lithiumfluorid im Hochvakuum

entfernt. Anschließend wird **1-6** durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan und **7** und **8** durch fraktionierte Destillation (0,02 mbar) gereinigt und in kristalliner Form erhalten.

#### Verbindung **9-15**

0,05 mol des jeweiligen Fluorsilylamins **1-3** und **5-8** werden in 50 ml *n*-Hexan vorgelegt und unter ständigem Rühren langsam mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert, dabei wird *n*-Butanentwicklung beobachtet. Anschließend wird solange THF zugegeben, bis sich das entstandene Lithiumsalz in der Siedehitze löst. **9-15** werden 2 h unter Rückfluss erhitzt. Alle Verbindungen werden durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF gereinigt und in Form röntgentauglicher Einkristalle erhalten.

#### Verbindung **16**

0,01 mol von **11** werden in 25 ml *n*-Hexan und 25 ml THF gelöst und mit 0,02 mol 12-Krone-4 versetzt. Das Rohprodukt wird aus THF umkristallisiert und rein erhalten.

#### Verbindung **17** und **18**

**17** und **18** werden als Nebenprodukte bei der Darstellung von **7** und **8** isoliert und durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form eines farblosen Feststoffs rein erhalten.

#### Verbindung **19**

**17** wird in *n*-Hexan mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) unter *n*-Butanabspaltung metalliert. Anschließend wird solange THF zugegeben, bis sich das entstandene Lithiumsalz in der Siedehitze löst. Das gebildete Dilithiumsalz **19** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexan/THF-Lösung in Form rötlicher, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aus.

#### Verbindung **20-22**

0,03 mol der Lithiumsalze **9** und **12** werden in 50 ml *n*-Hexan und 30 ml THF gelöst und anschließend im Eisbad bei 0°C mit 0,03 mol Tri methylalan (**20**, **21**) und **9** zudem mit Triethylalan (**22**) (jeweils 1 M Lösung in *n*-Hexan vorliegend) versetzt. Die Reaktion verläuft exotherm. Die Reaktionslösung wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum thermisch vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Die Verbindungen

**20** und **22** werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein und in Form röntgentauglicher Einkristalle erhalten. Verbindung **21** kann durch fraktionierte Destillation bei 90°C/0,02 mbar als kristalliner Fe stoff isoliert werden.

#### Verbindung **23-25** und **26**

0,03 mol des Lithiumsalzes **9** werden in 50 ml *n*-Hexan und 25 ml THF gelöst und anschließend bei 0°C jeweils mit der äquimolaren Menge an, in 30 ml Diethylether gelöst, Lewis-Säuren AlCl<sub>3</sub> (**23**), AlEtCl<sub>2</sub> (**24**) und GaCl<sub>3</sub> (**25**) versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Es bilden sich die Verbindungen **23-25**, die durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF rein und in Form röntgentauglicher Einkristalle erhalten werden. Als Nebenprodukt konnte **26** isoliert werden. Kristallisation aus *n*-Hexan/THF ergibt röntgentaugliche Einkristalle von **26**.

#### Verbindung **27**

0,02 mol **9** in ca. 50 ml *n*-Hexan und 15 ml THF gelöst, werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge an BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend für 3 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum thermisch vom Lithiumfluorid getrennt und in eine Kühlfalle einkondensiert. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wird **27** rein erhalten.

#### Verbindung **28** und **29**

0,02 mol der Lithiumsalze **11** und **12** werden in 50 ml *n*-Hexan und 30 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge F<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es bilden sich in guten Ausbeuten, unter Lithiumfluoridabspaltung, die Verbindungen **28** und **29**. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und das entstandene Rohprodukt im Hochvakuum vom Lithiumfluorid befreit und in eine Kühlfalle einkondensiert. Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan werden die Verbindungen **28** und **29** rein erhalten. Von Verbindung **28** konnten durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle gewonnen werden.

#### Verbindung **30** und **31**

Werden 0,035 mol **11** in 65 ml *n*-Hexan und 30 ml THF gelöst und mit 0,035 mol Trimethylchlorsilan (ClSiMe<sub>3</sub>) umgesetzt, so entsteht die Silylamino-substituierte

Verbindung **30**. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Rückfluss erhitzt; das Rohprodukt anschließend zur Trennung vom LiCl bei 0,02 mbar in eine Kühlfalle einkondensiert. Kristallisation aus *n*-Hexan ergibt das analysenreine Produkt **30**.

0,02 mol von **12** werden in 40 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge  $\text{ClSnMe}_3$  in Reaktion gebracht, so bildet sich unter LiCl-Abspaltung die Stannylamino-substituierte Verbindung **31**. Das entstandene LiCl wird, wie bei **30**, vom Rohprodukt im Vakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation bei 130°C/0,02 mbar wird **31** in Form einer gelblichen Flüssigkeit erhalten.

#### Verbindung **32**

Werden 0,03 mol des Dilithiumsalzes des N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiens<sup>[17]</sup> gelöst in 100 ml THF bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge an  $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$  (gelöst in 50 ml THF) umgesetzt und unter Rückfluss 6 h erhitzt, so bildet sich unter LiF- und anschließender Fluorsilanabspaltung **32**. Mehrmaliges Umkristallisieren aus THF (-16°C) ergibt Verbindung **32**.

#### Verbindung **33**

Das Dilithiumsalz des N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiens<sup>[17]</sup> (0,03 mol) gelöst in 100 ml THF wird mit 0,03 mol Trifluorsilan umgesetzt. Es entsteht unter LiF-Abspaltung das HF-funktionelle DSCP<sup>[26]</sup>. 0,015 mol des HF-funktionellen DSCP werden mit der äquimolaren Menge Lithiumamid in Reaktion gebracht und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht unter Lithiumfluoridabspaltung Verbindung **33**. **33** wird thermisch im Hochvakuum vom entstandenen LiF abgetrennt und durch fraktionierte Destillation bei 25°C/0,02 mbar rein erhalten.

#### Verbindung **34**

0,03 mol wasserfreies Hydrazin ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ) in 50 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) unter *n*-Butanabspaltung metalliert und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 0,03 mol des 1,3-Di-*tert*.butyl-2,2-difluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentens **I**<sup>[26]</sup> in *n*-Hexan gelöst und das Lithiumsalz hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht unter LiF-Abspaltung das Hydrazino-substituierte DSCP **34**. Das Rohprodukt wird bei 0,02 mbar in eine Kühlfalle einkondensiert und

durch anschließendes Umkristallisieren rein erhalten. Einkristalle von **34** wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung erhalten.

#### Verbindung **35**

Wird Verbindung **II**<sup>[26]</sup> (0,03 mol) gelöst in 50 ml *n*-Hexan und 10 ml THF mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium umgesetzt, reagiert diese unter *n*-Butanabspaltung zum Lithiumsalz. Dieses wird mit der äquimolaren Menge **I**<sup>[26]</sup> (gelöst in 30 ml *n*-Hexan) umgesetzt und reagiert unter Lithiumfluoridabspaltung zum Bis(diazasilacyclopentenyl)-amin (**35**). Die Reaktionslösung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt, danach zur Trennung vom LiF im Vakuum in eine Kühlfalle einkondensiert. Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan wird **35** rein erhalten. Kristallisation aus *n*-Hexan ergibt röntgentaugliche Einkristalle von **35**.

#### Verbindung **36**

Verbindung **34**, das 2-Fluor-2-hydrazino-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten (0,01 mol), gelöst in 40 ml *n*-Hexan und 10 ml THF wird mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) unter *n*-Butanabspaltung erneut metalliert und danach unter 2 h unter Rückfluss erhitzt. Wird **I**<sup>[26]</sup> (gelöst in 30 ml *n*-Hexan) mit der lithiierten Verbindung **34** umgesetzt, so bildet sich unter LiF-Abspaltung und Erhitzen unter Rückfluss für zwei Tage in guten Ausbeuten das N,N'-Bis(diazasilacyclopentenyl)hydrazin, **36**. Das Rohprodukt wird thermisch im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt und anschließend durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein erhalten. Röntgentaugliche Einkristalle wurden von **36** bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan erhalten.

#### Verbindung **37**

Das Dilithiumsalz des N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadiens<sup>[17]</sup> (0,03 mol) gelöst in 100 ml THF werden mit der bimolaren Menge **I**<sup>[26]</sup> (gelöst in 60 ml *n*-Hexan) umgesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht unter LiF-Abspaltung Verbindung **37**. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid befreit und bei 160°C/0,02 mbar durch fraktionierte Destillation gereinigt. Kristallisation aus *n*-Hexan ergibt röntgentaugliche Einkristalle von Verbindung **37**.



**Verbindung 38**

0,01 mol Ethylendiamin, gelöst in 30 ml *n*-Hexan und 15 ml THF, werden mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) dilithiiert, wobei sich *n*-Butan abspaltet. Die Reaktionslösung wird anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die äquimolare Menge von **I**<sup>[26]</sup> mit dem lithiierten Ethylendiamin in Reaktion gebracht, wobei sich Lithiumfluorid abspaltet. Das entstandene Rohprodukt wird, nachdem das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt wurde, vom LiF bei 0,02 mbar thermisch entfernt. Das entstandene Produkt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein erhalten.

**Verbindung 39**

0,01 mol des Lithiumsalzes **12** werden thermisch im Hochvakuum behandelt, wobei sich Lithiumfluorid abspaltet. **39** sublimiert bei einer Ölbadtemperatur von 180°C/0,02 mbar. **39** wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan in Form röntgentauglicher Einkristalle erhalten.

**Verbindung 40**

0,03 mol **I**<sup>[26]</sup> werden in 50 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge Kaliumhydroxid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei sich Kaliumfluorid abspaltet. Das entstandene Produkt wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel und KF befreit, wobei es unter Kondensation zum Siloxan reagiert. Das Siloxan wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

0,015 mol des Silylamins (H<sub>2</sub>NSiMe<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>) werden mit der bimolaren Menge *n*-Butyllithium 23%ig in *n*-Hexan) unter *n*-Butanabspaltung dilithiiert (50 ml *n*-Hexan und 10 ml THF). Die Reaktionslösung wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. 0,015 mol des Siloxans werden anschließend in 40 ml *n*-Hexan gelöst und mit 0,015 mol des dilithiierten Silylamins zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Es entsteht unter LiF-Abspaltung das Aminosiloxan **40**. Das Rohprodukt von **40** wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel und entstandenem LiF thermisch befreit. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan werden Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten.

**Verbindung 41**

Eine Suspension von 0,04 mol an elementarem Lithium in 70 ml THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wird in 60 ml THF gelöstes N,N'-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien<sup>[17]</sup> (0,02 mol) sukzessive hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur gebracht und danach 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Das entstandene Dilithiumsalz wird mit 0,02 mol 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-difluor-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disila-cyclobutan (gelöst in 20 ml *n*-Hexan) umgesetzt. Es entsteht unter LiF-Abspaltung der Spirocyclus **41**. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt thermisch bei 0,02 mbar vom Lithiumfluorid gereinigt. Das entstandene Produkt wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan analysenrein erhalten. Die Verbindung **41** kristallisiert aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur in Form farbloser Einkristalle, die strukturanalytisch untersucht werden konnten.

**Verbindung 42-44**

0,1 mol des entsprechenden Hydrazons in 80 ml *n*-Hexan und 20 ml THF werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert und 1h unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 0,1 mol von **I**<sup>[26]</sup> in 50 ml *n*-Hexan gelöst und das Lithiumsalz hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird am Hochvakuum vom Lithiumfluorid abgetrennt. Anschließend kristallisieren die Produkte **42-44** in *n*-Hexan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur aus.

**Verbindung 45**

0,1 mol des Hydrazono-substituierten DSCP **42** werden in 50 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert. Anschließend werden 0,1 mol Chlortrimethylsilan in die Reaktionslösung hinzuge tropft und diese 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Das Rohprodukt wird von dem entstandenen Lithiumchlorid im Hochvakuum abgetrennt und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan werden röntgentaugliche Einkristalle von **45** erhalten.

**Verbindung 46**

0,1 mol Bis(*tert.*-butyl-methyl)-ketazin werden in 100 ml *n*-Hexan gelöst und bei 0°C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) monometalliert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, um den Reaktionsverlauf zu vervollständigen. Danach werden 0,1 mol I<sup>[26]</sup> in 40 ml *n*-Hexan gelöst und das lithiierte Ketazin bei -40°C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h auf RT gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt.

Anschließend wird das Rohprodukt von dem entstandenen Lithiumfluorid im Hochvakuum getrennt und Verbindung **46** durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

**Verbindung 47**

0,1 mol des Ketazino-substituierten DSCP **46** werden in 80 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst und erneut bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) metalliert. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Reaktionsgemisch 2 Tage in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei 160°C erhitzt. Durch Lithiumfluoridabspaltung entsteht der Spirocyclus **47**. Das entstandene LiF wird im Hochvakuum abgetrennt. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan/THF werden Einkristalle für die Strukturanalyse von **47** gewonnen.

**Verbindung 48**

0,1 mol 1,4-Di-*tert.*-butyl-1-methyl-4-trimethylsilylmethylen-ketazin werden in 80 ml *n*-Hexan und 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 0,2 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) dimetalliert.

Anschließend wird die Reaktionslösung 4 h unter Rückfluss erhitzt, um den Reaktionsverlauf zu vervollständigen.

Danach werden 0,1 mol I<sup>[26]</sup> in 50 ml *n*-Hexan gelöst und das dilithiierte Ketazin hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Abschließend wird das Rohprodukt von dem entstandenen Lithiumfluorid im Vakuum abgetrennt und Verbindung **48** durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein erhalten.

### 6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die verwendeten Lösungsmittel wurden abdestilliert oder in Kühlfallen einkondensiert. Falls sie nicht wieder verwendet werden konnten, wurden sie nach halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmittelabfällen getrennt und in den dafür bereitgestellten Behältern gesammelt.

Zum Trocknen von Lösungsmitteln verwendetes Natrium wurde mit Ethanol zersetzt und dem alkalischen Ethanolreinigungsbad zugeführt. Andere Trockenmittelreste wie KOH und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurden nach vollständiger Hydrolyse in Säure- und Basenabfälle überführt.

Zur Kühlung verwendetes Ethanol wurde ebenfalls dem Reinigungsbad zugesetzt.

Die zum Reinigen von Glasgeräten verwendete Kaliummethanolat-Lösung wurde durch Eindampfen eingeeengt und in den dafür vorgesehenen Kanistern an die zentrale Sammelstelle gegeben.

Säurebäder wurden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und der zentralen Entsorgung zugeführt.

Die bereitgestellten Behälter, in denen die Abfälle ordnungsgemäß gelagert werden, wurden deklariert und in die ausliegenden Listen eingetragen.

## 7. Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen

### 7.1 Verwendete Messgeräte und -methoden

Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch an einem Finnigan MAT 8200 oder einem Finnigan MAT 9500 mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. Die Charakterisierung aller beschriebenen Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (E.I.). Hinter der Massenzahl  $m/z$ , die in der relativen Atommasseeinheit [u] gemessen wird, ist die relative Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben.

Bei der Anfertigung der  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren wurde ein Bruker Avance 300-MHz-Kernresonanzspektrometer bzw. ein Bruker Avance 500-MHz-Kernresonanzspektrometer verwendet. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen erfolgten an einem Bruker Avance 200-MHz-Kernresonanzspektrometer. Als Standard für die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -Messungen diente TMS als interner Standard. Bei den  $^7\text{Li}$ -NMR-Messungen wurde LiCl-, bei  $^{11}\text{B}$ -  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ -, bei  $^{15}\text{N}$ -  $\text{MeNO}_2$ -, bei  $^{19}\text{F}$ -  $\text{C}_6\text{F}_6$ - und bei  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Aufnahmen  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  als externer Standard verwendet. Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug 5 % (bei  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messungen) bzw. 30 - 40 % (bei  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen) in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF-d8 bzw. Toluol-d8. Die  $^7\text{Li}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren wurden protonenbreitbandenkoppelt-, die  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren teilweise über INEPT oder inverse-gated protonenkoppelt aufgenommen.

Alle Kristalle wurden aus den Schlenkkolben unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre entnommen. Proben passender Größe und genügender Qualität wurden in perfluoriertem Polyether- bzw. Siliconöl, teilweise unter dem kalten Stickstoffstrom eines X-TEMP2 Geräts<sup>[91]</sup>, ausgewählt. Die Kristalle wurden auf der Spitze eines Glasfadens (befestigt am Goniometerkopf) montiert und schockgefroren<sup>[92]</sup>.

Die Daten von **9**, **10**, **11**, **12**, **16**, **20**, **23**, **24**, **25**, **26**, **27**, **28**, **32**, **35**, **36**, **39**, **41**, **43**, **44** und **45** wurden mittels graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) im AK Stalke von Daniel Stern auf einem Bruker D8 Dreikreis-Diffraktometer mit einem APEXII CCD-Detektor aufgenommen ( $\omega$ -Scans,  $\Delta\omega = 0.3^\circ$ ), wobei die Probe mit einem kalten Stickstoffstrom auf 100(2) K temperiert wurde. Die Messung und

eine erste Zellbestimmung wurden mit dem APEX2-Programmpaket<sup>[93]</sup> vorgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT<sup>[94]</sup> integriert, wobei genaue Zellparameter erhalten wurden, und empirisch absorptionskorrigiert mit dem Programm SADABS<sup>[95]</sup>.

Die Daten von **13**, **22**, **34**, **37**, **40**, **42** und **47** wurden im AK Magull von Arne Ringe mit einem Stoe IPDSII Zweikreis-Diffraktometer bei 133(2) K mittels graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,073$  pm) und einem Imageplate-Detektor aufgezeichnet ( $\omega$ -Scans,  $\Delta\omega = 1,0^\circ$ ). Die Messung, die Zellbestimmung und die Datenreduktion erfolgten mit dem X-AREA Softwarepaket von Stoe & Cie<sup>[96]</sup>. Eine numerische Korrektur wurde mit dem Programm X-Area<sup>[97]</sup> durchgeführt.

Die Datensammlung für **15**, **19** und **48** erfolgte im AK Sheldrick (Andrea Thorn) auf einer Bruker D8 Drehanode mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154,184$  pm) und einem SMART6000 Detektor ( $\omega$ -Scans,  $\Delta\omega = 0,3^\circ$ ). Messung und Zellbestimmung wurden mit dem PROTEUM-Softwarepaket<sup>[98]</sup> durchgeführt. Alle weiteren Schritte entsprachen dem Vorgehen bei dem Bruker D8 Diffraktometer mit Mo-Röntgenröhre. Die jeweiligen Daten wurden in XPREP<sup>[99]</sup> vereinigt und für die folgenden Schritte aufbereitet. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden in SHELXS<sup>[100]</sup>, die anschließende Verfeinerung nach "full-matrix least-squares procedures" gegen  $F^2$  mit SHELXL<sup>[101]</sup>. Alle Grafiken und Tabellen wurden mit XSHELL und XCIF im SHELXTL-Programmpaket<sup>[102]</sup> erstellt.

Der Schmelzpunkt der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen wurde in einer Apparatur nach Dr. Totolli in abgeschmolzenen Glaskapillaren ermittelt.

Im folgenden Abschnitt **7.2** sind die dargestellten Verbindungen unter Angabe folgender Daten aufgeführt:

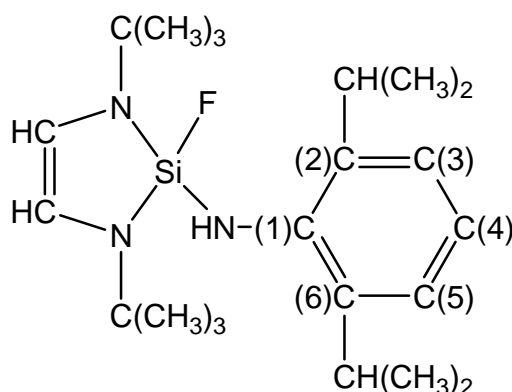
Systematischer Name, Summenformel, molare Masse, Fest- bzw. Siedepunkt, Ausbeute, massenspektroskopische Ergebnisse, chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm], Signalform und Kopplungskonstanten J [Hz]. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale wird zudem die Anzahl der Protonen aus den Integrationen angegeben.

Zur Beschreibung der Signalformen werden folgende Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), m (Multiplet), sept (Septett) und t (Triplet).

Im Abschnitt 7.3 sind die neu synthetisierten Verbindungen aufgelistet. Hier sind auch die jeweiligen Registernummern zu finden, unter denen die Kristalldaten in den Arbeitskreisen verwahrt werden.

## 7.2 Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen 1-48

### 1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-diisopropylanilino)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten

1<sup>[26]</sup>

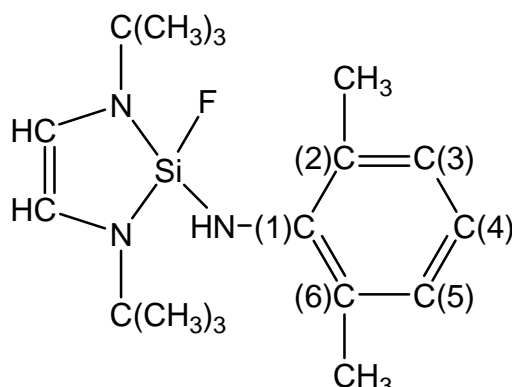
<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub> SiF		
<b>Molare Masse:</b>	391,29 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	90 °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	90 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	391	[M] <sup>+</sup> 30 %

### Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,16	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,80	12 H
1,17	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
3,28	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,80	2 H
5,73	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,90	2 H
7,15-6,90	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
24,01	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		

28,36	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	s	
30,24	$[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$	s	
51,38	$[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 2,01$
111,03	$\text{HC}=\text{CH}$	s	
118,89	$\text{C}(4)$ (Phenyl)	s	
138,50	$\text{C}(1)$ (Phenyl)	d	${}^3J_{\text{CF}} = 3,10$
139,87	$\text{C}(2,6)$ (Phenyl)	d	
<b><math>\delta</math> <math>{}^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
50,80			
<b><math>\delta</math> <math>{}^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-50,39	$\text{SiF}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 263,03$



**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-dimethylanilino)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten**
2<sup>[26]</sup>

<b>Summenformel:</b>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> F N <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	335,22 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	85°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	60 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	335	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,16	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,87	CH <sub>3</sub>	ddd	<sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 0,96 <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> = 0,65 <sup>6</sup> J <sub>HF</sub> = 0,34	6 H
5,76	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,51	2 H
6,71-6,91	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
30,11	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,63	
51,42	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,10	
110,70	HC=CH	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
50,80				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				

-49,35

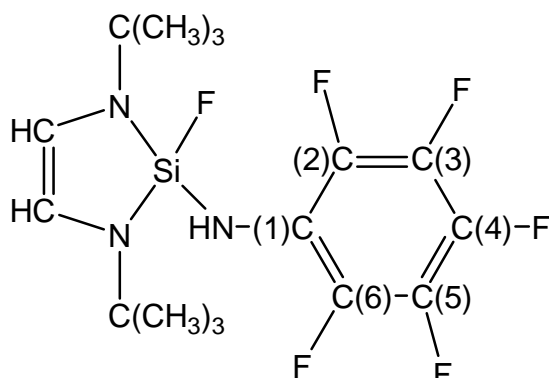
SiF

d

$^1J_{\text{SiF}} = 261,06$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,3,4,5,6-pentafluoranilino)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

3



<b>Summenformel:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	397,19 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	95°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	92 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	397	[M] <sup>+</sup> 60 %

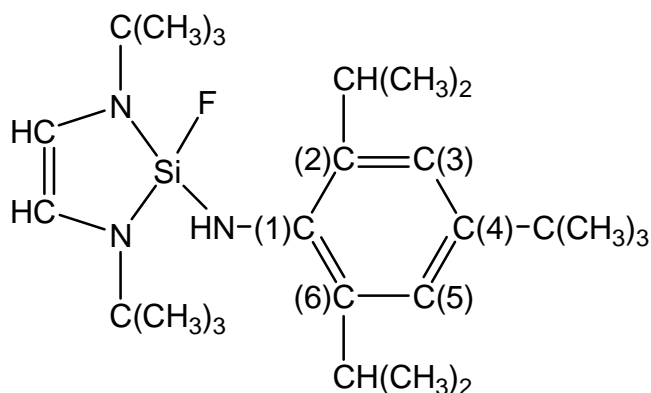
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,23	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,80	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,14	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
30,33	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,32	
51,26	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,91	
110,70	HC=CH	s		
120,50	C(1) (Phenyl)	m		
134,50	C(4) (Phenyl)	m		
136,50	C(3,5) (Phenyl)	m		
139,40	C(2,6)	m		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
-7,50	pF	m		

-1,67	$m\bar{E}_2$	m	
5,36	$o\bar{E}_2$	m	
46,54	$Si\bar{E}$	t	${}^5J_{FF} = 3,50$
<b><math>\delta</math> <math>{}^{29}Si</math> [ppm]</b>			
-52,99	$\underline{Si}$	d	${}^1J_{SiF} = 247,14$
<b><math>\delta</math> <math>{}^{15}N</math> [ppm]</b>			
-289,12	$\underline{NH}$	dt	${}^2J_{NF} = 10,65$ ${}^3J_{NF} = 1,47$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-dimethyl-4-*tert.*-butylanilino)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten**

4

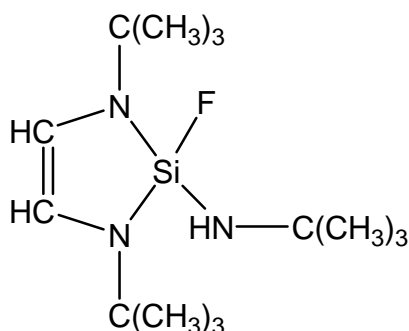


<b>Summenformel:</b>	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub> SiF		
<b>Molare Masse:</b>	447,30 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	120°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	86 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	447,30	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,19	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,80	9 H
1,22	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,33	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		12 H
3,23	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,80	2 H
3,60	NH	s		1 H
5,76	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,90	2 H
6,85-7,11	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Phenyl)	m		2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
23,97	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
28,13	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
30,11	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,50	
31,54	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		

34,37	$C(\underline{C}H_3)_3$	s	
51,17	$[N\underline{C}(CH_3)_3]_2$	d	$^3J_{CF} = 2,00$
110,53	$H\underline{C}=\underline{C}H$	s	
120,10	$\underline{C}(2,6), (Phenyl)$	s	
135,34	$\underline{C}(4), (Phenyl)$	d	$^6J_{CF} = 3,00$
138,90	$\underline{C}(3,5), (Phenyl)$	d	$^5J_{CF} = 0,40$
144,31	$\underline{C}(1), (Phenyl)$	s	
<b><math>\delta^{19}F</math> [ppm]</b>			
48,94			
<b><math>\delta^{29}Si</math> [ppm]</b>			
-50,94	$\underline{Si}$	d	$^1J_{SiF} = 262,40$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-*tert.*-butylamino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**
5<sup>[26]</sup>

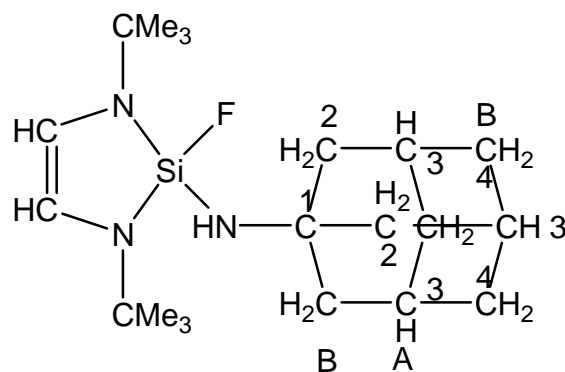
<b>Summenformel:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> SiF		
<b>Molare Masse:</b>	287,21 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	84°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	84 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	287	[M] <sup>+</sup> 98 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,10	HNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,32	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,34	18 H
5,77	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 1,20	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
30,48	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,70	
32,68	HNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
48,92	HNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,70	
51,24	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,00	
109,72	HC=CH	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
44,06				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-52,52	Si	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 249,20	

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-adamantylamino-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten**

6



<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> FSi		
<b>Molare Masse:</b>	365,22 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	150°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	35 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	365	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,23	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,67	Ad (B)	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =2,50	12 H
1,99	Ad (A)	s		3 H
5,70	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> =3,50	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
29,95	C(4)	s		
30,63	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
36,42	C(3)	s		
46,10	C(2)	s		
49,27	C(1)	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =2,45	
51,37	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =2,01	
109,75	HC=CH	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
42,95				



**$\delta^{29}\text{Si}$  [ppm]**

-52,64

Si

d

 $^1J_{\text{SiF}}=249,63$  **$\delta^{15}\text{N}$  [ppm]**

-315,43

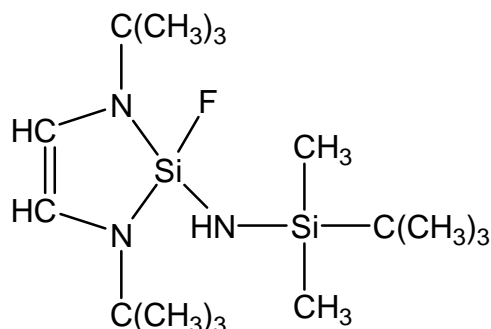
NH

d

 $^2J_{\text{NF}}=18,58$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2- *tert.*-butyl-dimethyl-silylamino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

7



<b>Summenformel:</b>	$C_{16}H_{36}N_3FSi_2$
<b>Molare Masse:</b>	345,04 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	82°C °C / 0,02 mbar
<b>Ausbeute:</b>	33%
<b>Massenspektrum:</b> (E.I.) m/z	345 [M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,13	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 0,64	6 H
0,82	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,31	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,33	18 H
5,77	<u>H</u> C= <u>C</u> H	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,90	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-3,05	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,20	
17,81	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
26,40	SiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,76	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,60	
51,40	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,92	
110,70	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
51,00				

$\delta^{29}\text{Si}$  [ppm]

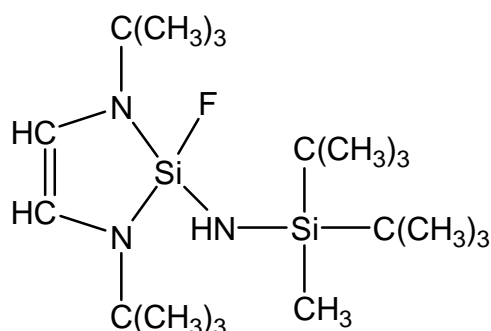
8,96	<u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 1,93
-46,45	<u>Si</u> F	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =260,10

 $\delta^{15}\text{N}$  [ppm]

-352,73	<u>N</u> H	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 15,80
-291,00	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 7,30

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-di-(*tert.*-butyl)-methylsilylamino-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten**

8



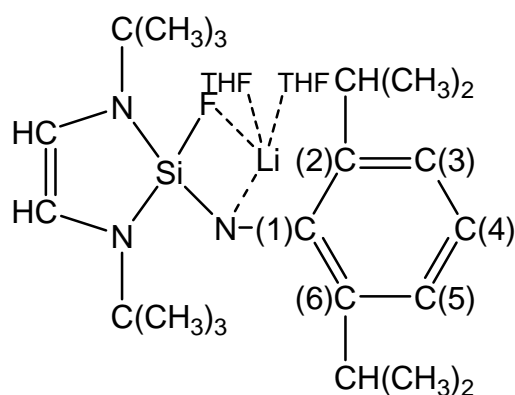
<b>Summenformel:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> FSi <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	387,54 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	92°C °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	15%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	272	[M-2 <i>t</i> -Bu] <sup>+</sup>	100 %
	388	[M] <sup>+</sup>	15 %
	332	[M- <i>t</i> -Bu] <sup>+</sup>	10 %
	373	[M-Me] <sup>+</sup>	5 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,05	SiCH <sub>3</sub>	s		3 H
0,96	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,24	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,68	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,95	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-6,70	SiCH <sub>3</sub>	s		
20,98	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
28,62	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,20	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
50,96	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 0,90	

110,70	<u>HC=CH</u>	s	
<b><math>\delta</math> <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
45,61			
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
8,61	<u>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></u>	s	
-68,43	<u>SiF</u>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =233,86
<b><math>\delta</math> <sup>15</sup>N [ppm]</b>			
-292,44	<u>NH</u>	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 7,68

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-(2,6-diisopropylanilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

9<sup>[74]</sup>

<b>Summenformel:</b>	C <sub>30</sub> H <sub>53</sub> N <sub>3</sub> FLiO <sub>2</sub> Si
<b>Molare Masse:</b>	541,03 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	90%

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

1,17	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,19	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	12 H
1,37	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
3,49	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
4,11	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	2 H
5,84	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,13	2 H
6,83-7,32	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H

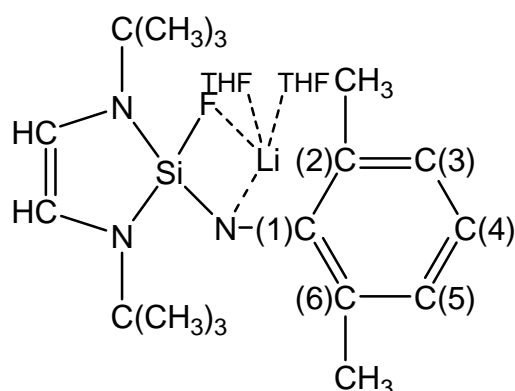
**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

25,22	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
25,45	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s	
28,37	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
31,01	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,00
51,38	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,00
68,18	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s	

111,03	<u>H</u> <u>C</u> = <u>C</u> <u>H</u>	s	
122,76	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s	
123,88	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s	
141,30	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s	
151,24	<u>C</u> (1), (Phenyl)	d	$^3J_{CF}=10,15$
<b><math>\delta</math> <math>^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
52,48			
<b><math>\delta</math> <math>^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-58,35	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF}=220,73$
<b><math>\delta</math> <math>^7\text{Li}</math> [ppm]</b>			
0,36			

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-(2,6-dimethylanilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten-THF-Addukt**

10



<b>Summenformel:</b>	$C_{26}H_{45}N_3FLiO_2Si$
<b>Molare Masse:</b>	485,32 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	96 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**$\delta$   $^1H$  [ppm]**

1,33	$O(CH_2CH_2)_2$			8 H
1,38	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		18 H
2,49	$CH_3$	s		6 H
3,47	$O(CH_2CH_2)_2$			8 H
5,90	$HC=CH$	d	$^4J_{HF} = 2,62$	2 H
6,75-7,27	$C_6H_3$ (Phenyl)	m		3 H

**$^{13}C$  [ppm]**

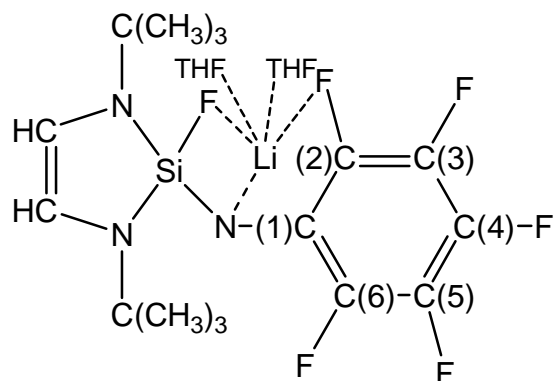
21,80	$CH_3$	s		
25,57	$O(CH_2CH_2)_2$	s		
30,94	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		
51,42	$[NC(CH_3)_3]_2$	d	$^3J_{CF} = 2,02$	
67,98	$O(CH_2CH_2)_2$	s		
110,68	$HC=CH$	s		



114,33	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s	
121,12	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s	
129,30	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s	
141,80	<u>C</u> (1), (Phenyl)	d	$^3J_{CF} = 3,77$
<b><math>\delta</math> <math>^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
51,50			
<b><math>\delta</math> <math>^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-54,43	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF} = 207,80$
<b><math>\delta</math> <math>^7\text{Li}</math> [ppm]</b>			
0,52			

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-(2,3,4,5,6-pentafluoranilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

11

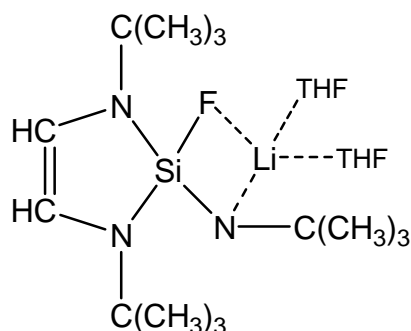


<b>Summenformel:</b>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> LiO <sub>2</sub> Si
<b>Molare Masse:</b>	547,40 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	98 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,36	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,44	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
3,46	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
5,97	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 1,96	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
25,43	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
31,10	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 0,93	
50,85	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,87	
68,14	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
110,60	HC=CH	s		
131,00	C(1)	m		
134,50	C(4)	m		

137,50	<u>C</u> (3,5)	m	
141,20	<u>C</u> (2,6)	m	
<b><math>\delta^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
-23,06	<u>pF</u>	m	
-7,57	<u>mF</u> <sub>2</sub>	m	
-1,50	<u>oF</u> <sub>2</sub>	m	
49,66	<u>SiF</u>	s	
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-50,11	<u>Si</u>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =205,65
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-288,74	<u>N</u> Li	dt	<sup>3</sup> J <sub>NF</sub> =1,23 <sup>2</sup> J <sub>NF</sub> =15,41
<b><math>\delta^7\text{Li}</math> [ppm]</b>			
0,77			

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-*tert.*-butylamid-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten-THF-Addukt**
12<sup>[75]</sup>

<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> FLiO <sub>2</sub> Si
<b>Molare Masse:</b>	437, 32g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	95 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,40	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
1,49	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,51	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
3,52	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
5,88	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,46	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
25,58	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
31,42	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,33	
37,85	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
50,57	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 10,11	
51,21	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,15	
68,04	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
110,28	HC=CH	s		

$\delta^{19}\text{F}$  [ppm]

42,02

 $\delta^{29}\text{Si}$  [ppm]

-52,67

Si

d

 $^1J_{\text{SiF}} = 170,54$  $\delta^{15}\text{N}$  [ppm]

-288,03

[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

d

 $^2J_{\text{NF}} = 11,02$ 

-295,00

NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

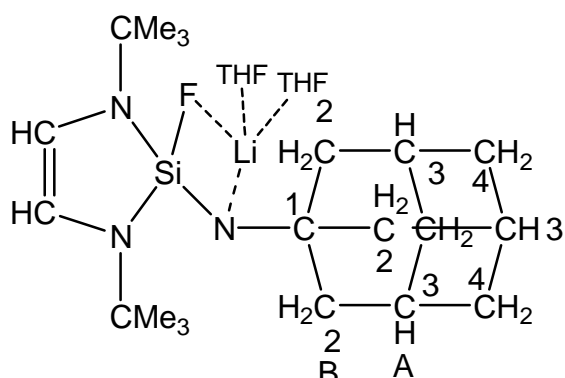
d

 $^2J_{\text{NF}} = 35,52$  $\delta^7\text{Li}$  [ppm]

0,90

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-adamantylamid-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

13



<b>Summenformel:</b>	C <sub>28</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> FLiO <sub>2</sub> Si
<b>Molare Masse:</b>	515,15 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	95 %

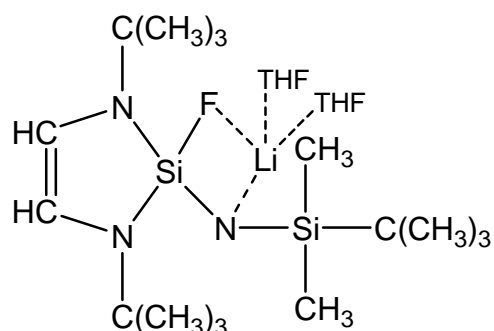
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,49	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
1,51	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,76	Ad (B)	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 13,54	12 H
2,19	Ad (A)	s		3 H
3,55	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
5,90	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,50	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
25,66	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
30,29	C(4)	s		
30,75	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,62	
37,59	C(3)	s		
46,24	C(2)	s		
51,48	C(1)	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,02	
51,93	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		

67,95	O( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s	
110,44	H <u>C</u> = <u>C</u> H	s	
<b><math>\delta</math> <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
43,35			
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
-53,78	<u>S</u> i	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 250,10
<b><math>\delta</math> <sup>15</sup>N [ppm]</b>			
-287,22	<u>N</u> Li	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 11,03
<b><math>\delta</math> <sup>7</sup>Li [ppm]</b>			
1,14			

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-*tert.*-butyl-dimethyl-silylamid-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

14



**Summenformel:**  $C_{24}H_{52}N_3FLiO_2 Si_2$

**Molare Masse:** 496,26 g/mol

**Siedepunkt:** zersetzlich

**Ausbeute:** 95 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**$\delta$   $^1H$  [ppm]**

0,25	SiCH <sub>3</sub>	s		3 H
0,32	SiCH <sub>3</sub>	s		3 H
1,21	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,35	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
1,50	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
3,50	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
5,91	HC=CH	d	$^4J_{HF} = 3,27$	2 H

**$\delta$   $^{13}C$  [ppm]**

0,91	SiCH <sub>3</sub>	s		
1,35	SiCH <sub>3</sub>	s		
19,93	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
25,43	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
28,15	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
31,25	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,00	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	$^3J_{CF} = 1,93$	
68,24	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
110,30	HC=CH	s		



$\delta^{19}\text{F}$  [ppm]

52,51

 $\delta^{29}\text{Si}$  [ppm]

9,13

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

s

-49,53

SiF

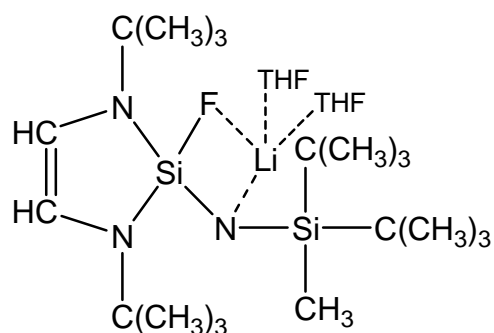
d

<sup>1</sup>J<sub>SiF</sub>=231,30 $\delta^7\text{Li}$  [ppm]

0,45

**Lithium-1,3-di-*tert.*-butyl-2-di-*tert.*-butyl-methyl-silylamid-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

15



<b>Summenformel:</b>	$C_{27}H_{58}N_3FLiO_2 Si_2$
<b>Molare Masse:</b>	538,30 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	86 %

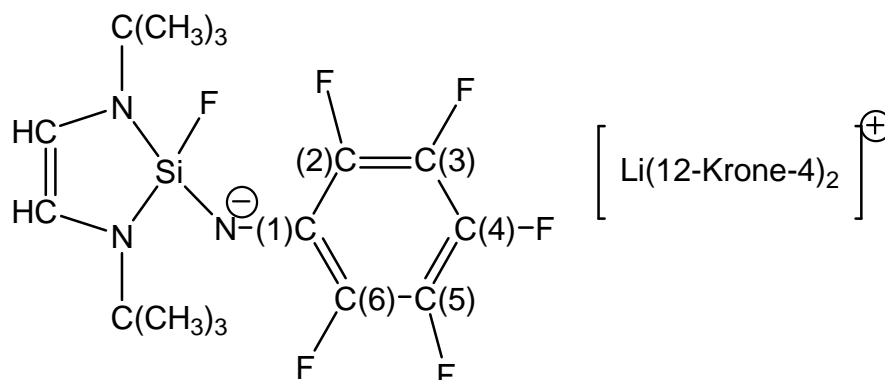
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b><math>\delta</math> <math>^1H</math> [ppm]</b>				
0,26	SiCH <sub>3</sub>	s		3 H
1,03	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,26	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,43	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
3,57	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			8 H
5,70	HC=CH	d	$^4J_{HF} = 3,00$	2 H
<b><math>\delta</math> <math>^{13}C</math> [ppm]</b>				
-6,41	SiCH <sub>3</sub>	s		
21,12	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
25,77	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
28,82	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
30,35	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,13	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	$^3J_{CF} = 1,00$	
67,80	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s		
110,30	HC=CH	s		
<b><math>\delta</math> <math>^{19}F</math> [ppm]</b>				

46,04				
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-8,30	<u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 18,18	
-67,58	<u>Si</u> F	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 234,17	
<b><math>\delta</math> <sup>7</sup>Li [ppm]</b>				
1,22				

**Lithium-Bis-(12-Krone-4)-1,3-di-*tert.*-butyl-2-(2,3,4,5,6-pentafluoranilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

16



<b>Summenformel:</b>	$C_{32}H_{52}N_3F_6LiO_8Si$
<b>Molare Masse:</b>	755,02 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	95 %

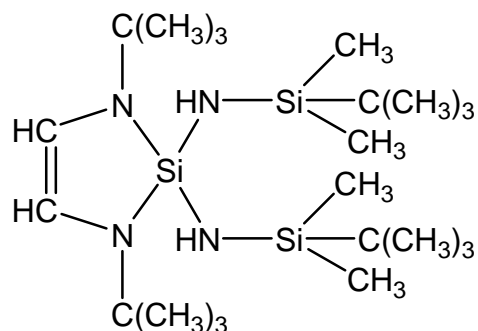
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6/THF$ )**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b><math>\delta</math> <math>^1H</math> [ppm]</b>				
1,24	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		18 H
3,36	$C_8H_{16}O_4$ (12-Krone-4)	s		32 H
5,73	$HC=CH$	d	$^4J_{HF} = 2,00$	2 H
<b><math>\delta</math> <math>^{13}C</math> [ppm]</b>				
30,60	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		
51,03	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		
67,88	$C_8H_{16}O_4$ (12-Krone-4)	s		
110,61	$HC=CH$	s		
<b><math>\delta</math> <math>^{19}F</math> [ppm]</b>				
-7,52	$pF$	m		
-2,36	$mF_2$	m		
5,56	$oF_2$	m		
46,75	$SiF$	s		
<b><math>\delta</math> <math>^{29}Si</math> [ppm]</b>				

-51,68	<u>Si</u> F	d	$^1J_{\text{SiF}}=227,60$
$\delta \text{ } ^7\text{Li}$ [ppm]			
-0,43			

**2,2-Bis(*tert.*-butyl-dimethyl-silylamino)-1,3-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-silacyclopenten**

17



<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	456,30 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	120°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	55 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	456,30	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

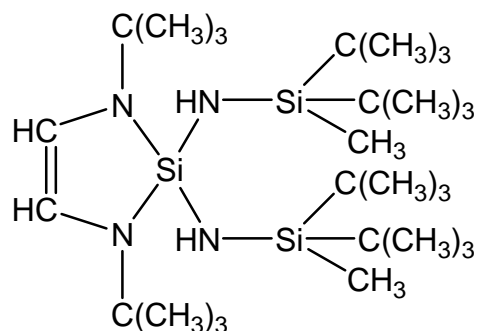
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,19	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		12 H
0,93	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
1,39	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,77	HC=CH	s		2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-2,44	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
17,98	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
26,57	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
31,06	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,60	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
110,70	HC=CH	s		
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
6,87	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
-46,45	SiN <sub>4</sub>	s		
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>				

---

-346,34	<u>N</u> H	s
-291,60	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s

**2,2-Bis(di-tert.-butyl-methyl-silylamino)- 1,3-di-tert.-butyl-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

18



<b>Summenformel:</b>	C <sub>28</sub> H <sub>64</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	540,30 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	130°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	62 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	540	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,11	SiCH <sub>3</sub>	s		6 H
0,99	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		36 H
1,34	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,63	HC=CH	s		2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-6,23	SiCH <sub>3</sub>	s		
20,74	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
28,72	Si[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
30,90	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,75	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
110,96	HC=CH	s		
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
8,03	SiCH <sub>3</sub>	s		
-42,03	SiN <sub>4</sub>	s		
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>				

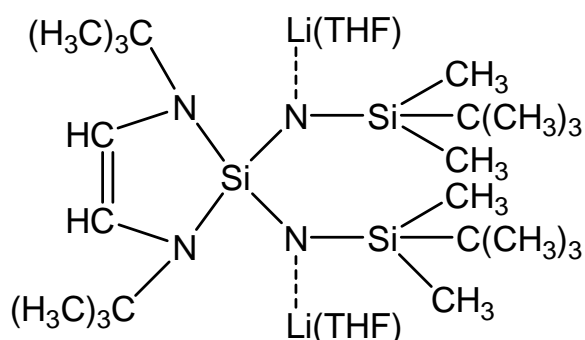


---

-347,90	<u>N</u> H	s
-288,47	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s

**Dilithium-2,2-Bis(*tert.*-butyl-dimethyl-silylamid)-1,3-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-THF-Addukt**

19



<b>Summenformel:</b>	$C_{30}H_{68}N_4Si_3LiO_2$
<b>Molare Masse:</b>	607 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	95 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b><math>\delta</math> <math>^1H</math> [ppm]</b>				
0,37	$Si(\underline{C}H_3)_2$	s		12 H
1,18	$Si\underline{C}(CH_3)_3$	s		18 H
1,32	$O(CH_2\underline{C}H_2)_2$			8 H
1,58	$[NC(\underline{C}H_3)_3]_2$	s		18 H
3,50	$O(\underline{C}H_2CH_2)_2$			8 H
5,63	$\underline{H}C=\underline{C}H$	s		2 H
<b><math>\delta</math> <math>^{13}C</math> [ppm]</b>				
0,75	$Si(\underline{C}H_3)_2$	s		
20,25	$Si\underline{C}(CH_3)_3$	s		
25,40	$O(CH_2\underline{C}H_2)_2$	s		
28,44	$Si\underline{C}(CH_3)_3$	s		
30,92	$[NC(\underline{C}H_3)_3]_2$	s		
52,00	$[N\underline{C}(CH_3)_3]_2$	s		
68,41	$O(\underline{C}H_2CH_2)_2$	s		
111,67	$\underline{H}C=\underline{C}H$	s		

**$\delta^{29}\text{Si}$  [ppm]**

-15,70      SiN<sub>4</sub>      s

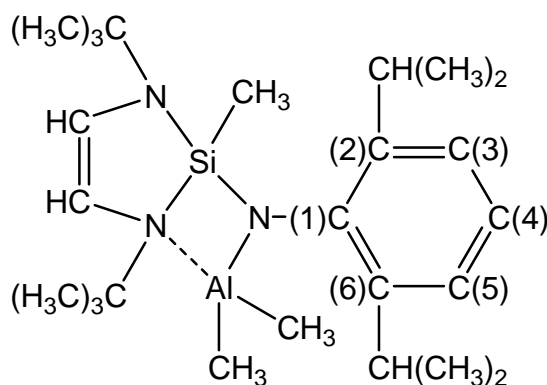
-21,50      SiCH<sub>3</sub>      s

 **$\delta^7\text{Li}$  [ppm]**

1,27

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-dimethylalan-(2,6-diisopropylanilino)-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

20



<b>Summenformel:</b>	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> AlN <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	443,30 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	165°C		
<b>Ausbeute:</b>	90%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	428,20	[M-Me] <sup>+</sup>	100 %
	372,20	[M-AlMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	45 %
	443,30	[M] <sup>+</sup>	30 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

-0,24	Al( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		6 H
0,64	Si <u>CH</u> <sub>3</sub>	s		3 H
1,05	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,27	HC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	6 H
1,35	HC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	6 H
3,84	<u>HC</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	2 H
5,62	<u>HC=CH</u>	s		2 H
7,15-7,18	C <sub>6</sub> <u>H</u> <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H

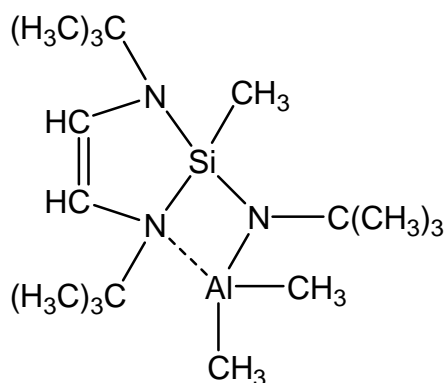
**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

-3,75	Al( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s (breit)
4,31	Si <u>C</u> H <sub>3</sub>	s
24,76	HC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s

27,42	$\text{HC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
29,42	$[\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$	s
54,40	$[\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3]_2$	s
110,10	$\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
122,96	$\underline{\text{C}}(4), (\text{Phenyl})$	s
123,64	$\underline{\text{C}}(2,6), (\text{Phenyl})$	s
140,13	$\underline{\text{C}}(3,5), (\text{Phenyl})$	s
145,48	$\underline{\text{C}}(1), (\text{Phenyl})$	s
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>		
-13,06		
<b><math>\delta^{27}\text{Al}</math> [ppm]</b>		
64,78		

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-dimethylalan-(*tert.*-butyl)-2-methyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

21



<b>Summenformel:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> AlN <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	339,00 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	90°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	78%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	283,00	[M-AlMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	100 %
	324,00	[M-Me] <sup>+</sup>	50 %
	339,00	[M] <sup>+</sup>	10 %

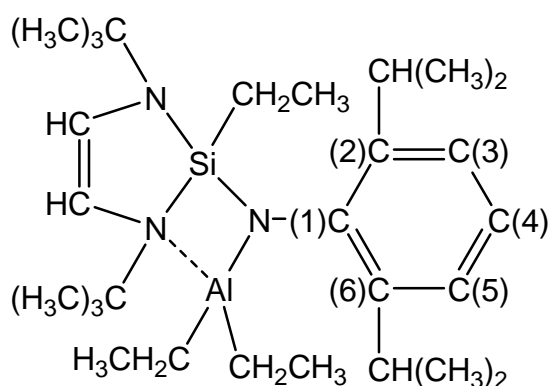
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
-0,37	Al(CH <sub>3</sub> )	s		3 H
-0,26	Al(CH <sub>3</sub> )	s		3 H
0,63	SiCH <sub>3</sub>	s		3 H
1,08	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,27	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
5,18	HC=CH	s		1 H
5,97	HC=CH	s		1 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-5,60	Al(CH <sub>3</sub> )	s (breit)		
-1,08	Al(CH <sub>3</sub> )	s (breit)		
7,70	SiCH <sub>3</sub>	s		
31,16	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		

35,56	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
50,21	$[\text{N}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]_2$	s
51,80	$\text{N}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
109,83	$\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>		
-14,65		
<b><math>\delta^{27}\text{Al}</math> [ppm]</b>		
63,27		
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>		
-288,96	$\underline{\text{N}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-diethylalan-(2,6-diisopropylanilino)-2-ethyl-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

22



<b>Summenformel:</b>	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> AlN <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	485,37 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	173°C		
<b>Ausbeute:</b>	87%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	456,30	[M-Et] <sup>+</sup>	100 %
	485,40	[M] <sup>+</sup>	10 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (Toluol-d<sub>8</sub>) 298 K**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

0,17	Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	s		2 H
0,25	Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		4 H
0,28	Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	s		3 H
0,91	Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		6 H
1,10	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,16	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	6 H
1,27	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	6 H
3,68	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,70	2 H
5,60	HC=CH	s (breit)		2 H
6,93-7,02	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H

**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

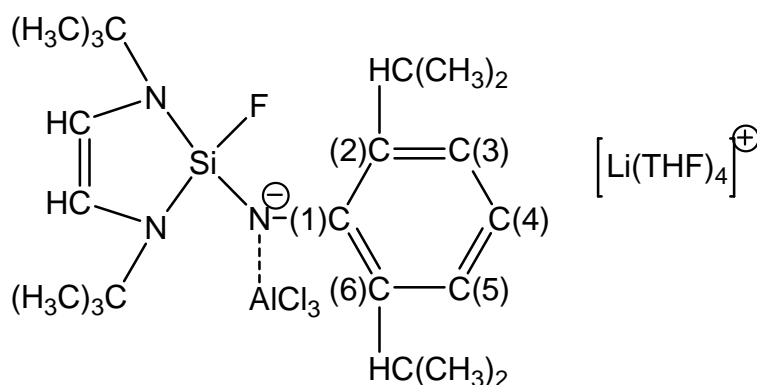
1,28	Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	s
------	--------------------------------------	---



3,63	Al( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s (breit)
7,74	Si(CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> )	s
10,13	Al(CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s
24,40	H <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s
27,56	HC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s
29,67	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s
54,06	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s (breit)
118,10	H <u>C</u> = <u>C</u> H	s (breit)
122,90	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s
123,56	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s
141,05	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s
144,80	<u>C</u> (1), (Phenyl)	s
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>		
-9,24		
<b>δ <sup>27</sup>Al [ppm]</b>		
59,96		

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-diisopropylanilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten-trichloralan-Lithium-tetrahydrofuranat**

23



<b>Summenformel:</b>	$C_{38}H_{69}AlCl_3SiN_3LiO_4F$
<b>Molare Masse:</b>	817,42 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	85%

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (THF-d8)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

 **$\delta$   $^1H$  [ppm]**

1,02	$[NC(CH_3)_3]_2$	d	$^4J_{HF} = 0,60$	18 H
1,07	$HC(CH_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,80$	6 H
1,13	$HC(CH_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,80$	6 H
1,45	$O(CH_2CH_2)_2$			16 H
3,65	$O(CH_2CH_2)_2$			16 H
3,86	$\underline{H}C(CH_3)_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,80$	2 H
5,53	$\underline{H}C=CH$	d	$^4J_{HF} = 6,64$	2 H
6,72-6,83	$C_6H_3$ (Phenyl)	m		3 H

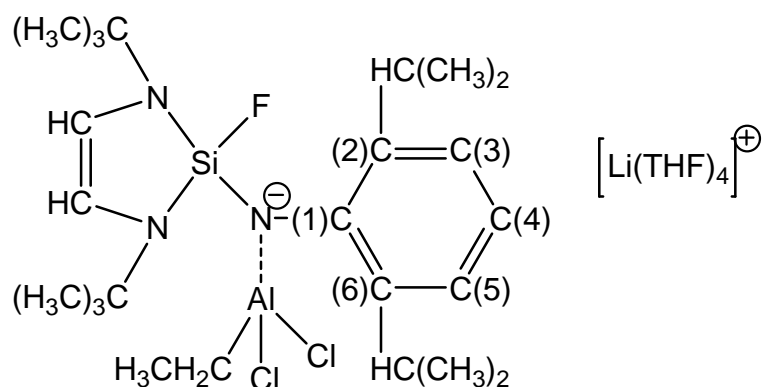
 **$\delta$   $^{13}C$  [ppm]**

24,97	$\underline{H}C(CH_3)_2$	d	$^5J_{CF} = 1,07$
25,88	$O(CH_2\underline{C}H_2)_2$	s	
26,20	$HC(\underline{C}H_3)_2$	s	
27,23	$HC(\underline{C}H_3)_2$	s	
29,60	$[NC(\underline{C}H_3)_3]_2$	d	$^4J_{CF} = 2,30$

52,84	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,16
67,82	O( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	s	
117,30	H <u>C</u> = <u>C</u> H	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 2,77
122,77	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s	
122,87	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s	
141,53	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s	
148,15	<u>C</u> (1), (Phenyl)	s	
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
35,30			
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
-48,72	<u>Si</u>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 274,5
<b>δ <sup>7</sup>Li [ppm]</b>			
-0,52			
<b>δ <sup>27</sup>Al [ppm]</b>			
103,34			

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-diisopropylanilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten-dichlorethylalan-Lithium-tetrahydrofuranat**

24



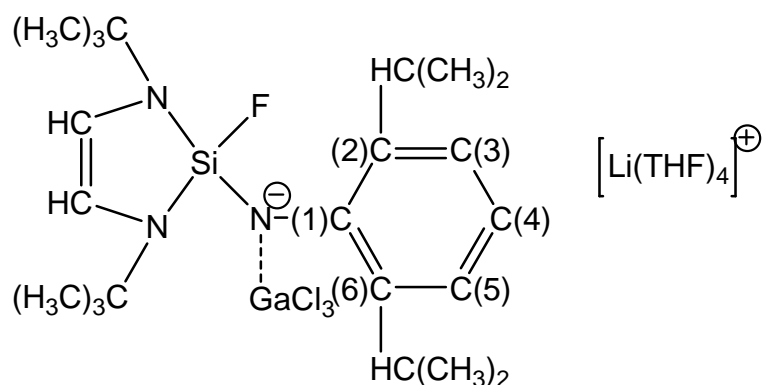
<b>Summenformel:</b>	$C_{40}H_{74}AlCl_2SiN_3 LiO_4F$
<b>Molare Masse:</b>	811,04 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	85%

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (THF d-8)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
$\delta^{19}F$ [ppm]				
36,52				
$\delta^{29}Si$ [ppm]				
-48,32	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF} = 278,20$	
$\delta^7Li$ [ppm]				
-0,50				
$\delta^{27}Al$ [ppm]				
104,45				

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(2,6-diisopropylanilid)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten-trichlorgalan-Lithium-tetrahydrofuranat**

25


**Summenformel:**  $C_{38}H_{69}GaCl_3SiN_3LiO_4F$ 
**Molare Masse:** 859,70 g/mol

**Siedepunkt:** zersetzlich

**Ausbeute:** 83%

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
--------------	-----------	------------	----------------------	-------------

 **$\delta$   $^1H$  [ppm]**

1,18	$[NC(CH_3)_3]_2$	s		18 H
1,25	$HC(CH_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,80$	12 H
1,62	$O(CH_2CH_2)_2$			16 H
3,66	$O(CH_2CH_2)_2$			16 H
3,96	$HC(CH_3)_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,80$	2 H
5,66	$HC=CH$	d	$^4J_{HF} = 6,60$	2 H
6,61-6,94	$C_6H_3$ (Phenyl)	m		3 H

 **$\delta$   $^{13}C$  [ppm]**

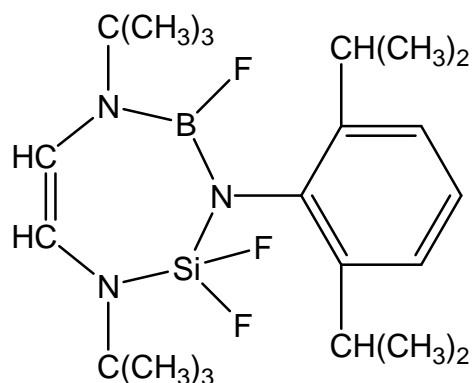
25,90	$O(CH_2CH_2)_2$	s		
26,51	$HC(CH_3)_2$	s		
27,63	$HC(CH_3)_2$	s		
30,08	$[NC(CH_3)_3]_2$	d	$^4J_{CF} = 2,26$	
53,25	$[NC(CH_3)_3]_2$	d	$^3J_{CF} = 1,16$	
68,25	$O(CH_2CH_2)_2$	s		

117,35	<u>HC=CH</u>	d	$^4J_{CF} = 2,64$
122,94	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s	
123,17	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s	
141,76	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s	
149,07	<u>C</u> (1), (Phenyl)	d	$^3J_{CF} = 0,72$
<b><math>\delta</math> <math>^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
35,94			
<b><math>\delta</math> <math>^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-49,32	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF} = 273,78$
<b><math>\delta</math> <math>^7\text{Li}</math> [ppm]</b>			
-0,59			
<b><math>\delta</math> <math>^{71}\text{Ga}</math> [ppm]</b>			
248,53			



**3,6-Di-*tert.*-butyl-2,2,7-trifluoro-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,5-triaza-7-bora-2-sila-1,2,3,4-cyclohepten**

27



<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> BN <sub>3</sub> F <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	439,80 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	160°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	95 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	439	[M] <sup>+</sup>	100 %
	382	[M- <i>t.</i> -butyl] <sup>+</sup>	15 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

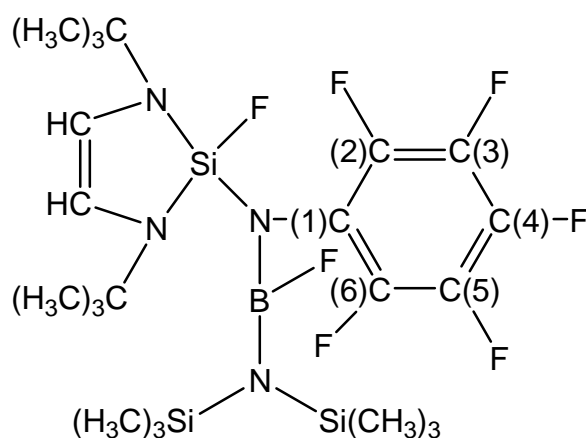
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,17	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,90	6 H
1,23	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,90	6 H
1,31	BNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 1,13	9 H
1,34	SiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 1,05	9 H
3,28	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,90	2 H
5,60	HC=CHNBF	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5,65	1 H
5,70	HC=CHNSiF <sub>2</sub>	dt	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,10	1 H
7,14-7,24	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Phenyl)	m		3 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
23,57	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t	<sup>6</sup> J <sub>CSiF</sub> = 0,86	
24,30	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CBF</sub> = 1,18	
28,28	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 0,53	



29,23	BNC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CBF</sub> = 4,12
29,56	SiNC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CSiF</sub> = 4,46
53,60	BNC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CBF</sub> = 2,85
54,46	SiNC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CSiF</sub> = 2,02
119,73	HC= <u>C</u> HNBF	s	
119,85	HC= <u>C</u> HNSiF <sub>2</sub>	s	
123,45	<u>C</u> (4), (Phenyl)	s	
126,52	<u>C</u> (2,6), (Phenyl)	s	
134,45	<u>C</u> (3,5), (Phenyl)	s	
146,40	<u>C</u> (1), (Phenyl)	s	
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
30,37	Si <u>E</u> <sub>2</sub>	s	
59,23	B <u>E</u>	s (breit)	
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
-73,03	<u>Si</u>	dt	<sup>3</sup> J <sub>SiBF</sub> = 6,45 <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 227,95
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>			
-308,63	<u>NC</u> (1)	t	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 14,32
<b>δ <sup>11</sup>B [ppm]</b>			
23,23	<u>B</u>	s (breit)	

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-bis-(trimethylsilyl)aminofluorboran-(2,3,4,5,6-pentafluoranilino)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

28



<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> F <sub>7</sub> Si <sub>3</sub> B		
<b>Molare Masse:</b>	586,20 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	185°C		
<b>Ausbeute:</b>	87 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	586	[M] <sup>+</sup> 100 %

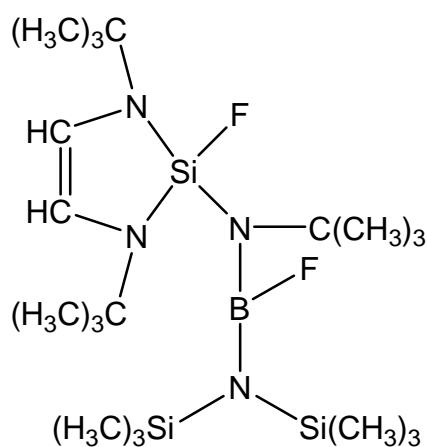
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,03	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
1,24	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,78	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,46	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
2,75	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,41	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,23	
50,72	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,78	
110,88	HC=CH	s		
137,42	C(1)	m		
138,65	C(4)	m		
142,85	C(3,5)	m		
148,67	C(2,6)	m		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				

-1,60	$m\bar{E}_2$	m	
2,36	$p\bar{E}$	t	${}^3J_{FF} = 21,84$
23,22	$o\bar{E}_2$	m	
39,99	$\text{Si}\bar{F}$	t	${}^5J_{FF} = 0,08$
81,03	$\text{B}\bar{F}$	s	
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
4,94	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 5,41$
-51,62	$\text{SiF}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 253,51$
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-290,72	$[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$	dd	${}^4J_{\text{NF}} = 1,72$ ${}^2J_{\text{NF}} = 7,18$
<b><math>\delta^{11}\text{B}</math> [ppm]</b>			
25,53			

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-bis-(trimethylsilyl)aminofluorboran-(*tert.*-butyl)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

29



<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>47</sub> N <sub>4</sub> F <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> B		
<b>Molare Masse:</b>	476,32 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	120°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	92 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	476	[M] <sup>+</sup>	100 %
	403	[M-SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	17 %

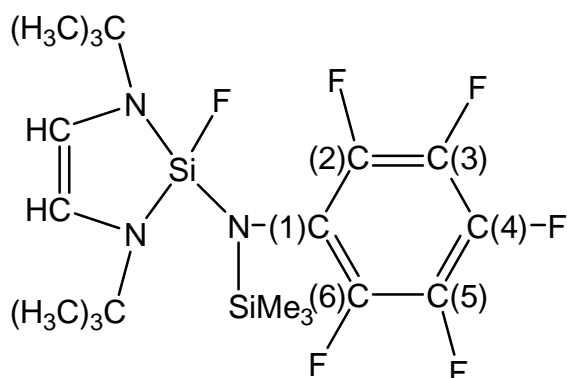
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,22	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
1,28	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		9 H
1,32	BNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
5,70	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 4,45	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
4,20	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,50	
30,87	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,56	
32,72	BNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	dd	<sup>6</sup> J <sub>CBF</sub> = 0,85 <sup>4</sup> J <sub>CSiF</sub> = 2,70	
52,11	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,70	
54,41	BNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		

111,35	<u>HC=CH</u>	s	
<b><math>\delta</math> <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
49,62	<u>SiF</u>	s	
105,05	<u>BF</u>	s (breit)	
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
3,70	<u>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>	d	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 6,20
-48,30	<u>SiF</u>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 265,66
<b><math>\delta</math> <sup>15</sup>N [ppm]</b>			
-289,23	<u>NB</u>	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 5,30
<b><math>\delta</math> <sup>11</sup>B [ppm]</b>			
26,52			

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(trimethylsilyl)-2,3,4,5,6-pentafluoranilino- 2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

30



<b>Summenformel:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	469,50 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	133°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	90%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	469	[M] <sup>+</sup> 40 %

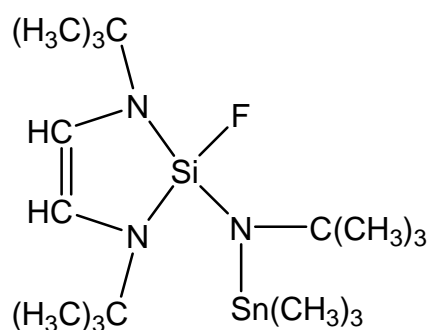
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,11	Si( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	q	<sup>6</sup> J <sub>HF</sub> =0,63 <sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =1,16	9 H
1,30	[NC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,56	<u>H</u> C= <u>C</u> H	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 4,35	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
0,95	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	dt	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 0,74 <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,47	
30,30	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	dt	<sup>7</sup> J <sub>CF</sub> = 1,91 <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 3,97	
52,24	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	dt	<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> = 0,67 <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,30	
112,05	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s		
136,40	C(1)	m		
140,65	C(4)	m		

144,65	C(3,5)	m	
148,20	C(2,6)	m	
<b><math>\delta^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
-2,14	$m\underline{E}_2$	m	
3,28	$p\underline{E}$	t	${}^3J_{\text{FF}} = 22,20$
20,75	$o\underline{E}_2$	m	
42,83	$\text{Si}\underline{E}$	t	${}^5J_{\text{FF}} = 2,43$
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
12,70	$\underline{\text{Si}}$	s	
-51,00	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 264,34$
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-291,53	$\underline{\text{N}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{NF}} = 4,14$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-*tert.*-butyl-(trimethylstannyl)-amino-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

31



<b>Summenformel:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> N <sub>3</sub> FSiSn		
<b>Molare Masse:</b>	449,70 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	130°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	72 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	449	[M] <sup>+</sup> 80 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

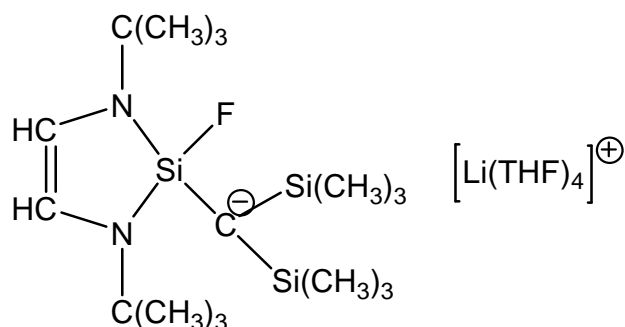
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,35	Sn( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 1,65	9 H
1,27	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,29	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,70	<u>H</u> C= <u>C</u> H	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,43	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
-0,31	Sn( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 6,04	
31,13	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,57	
33,98	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
51,60	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,02	
54,10	N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,47	
110,10	<u>H</u> <u>C</u> = <u>C</u> H	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
55,29				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				



-50,04	<u>Si</u>	d	$^1J_{\text{SiF}} = 244,00$
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-287,90	<u>[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></u>	d	$^2J_{\text{NF}} = 8,21$
-319,61	<u>NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>	d	$^2J_{\text{NF}} = 19,70$
<b><math>\delta^{119}\text{Sn}</math> [ppm]</b>			
46,70	<u>Sn</u>	d	$^3J_{\text{SnF}} = 16,64$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-fluor-2-bis-(trimethylsilyl)-methanid-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-Lithium-tetrahydrofuranat**

32



<b>Summenformel:</b>	$C_{33}H_{70}N_2FSi_3LiO_4$
<b>Molare Masse:</b>	668 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	zersetzlich
<b>Ausbeute:</b>	90 %

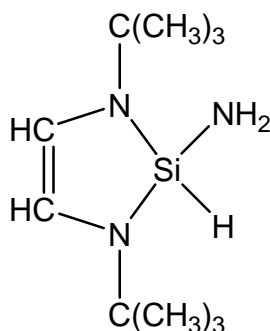
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) ( $C_6D_6$ )**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b><math>\delta</math> <math>^1H</math> [ppm]</b>				
0,47	$[Si(\underline{C}H_3)_3]_2$	s (breit)		18 H
1,46	$O(\underline{C}H_2\underline{C}H_2)_2$			16 H
1,58	$[NC(\underline{C}H_3)_3]_2$	s		18 H
3,52	$O(\underline{C}H_2\underline{C}H_2)_2$			16 H
5,61	$\underline{H}C=\underline{C}H$	dd	$^4J_{HF} = 1,26$ $^2J_{HH} = 3,90$	1 H
5,95	$\underline{H}C=\underline{C}H$	dd	$^4J_{HF} = 1,78$ $^2J_{HH} = 3,90$	1 H
<b><math>\delta</math> <math>^{13}C</math> [ppm]</b>				
7,20	$[Si(\underline{C}H_3)_3]_2$	s (breit)		
7,30	$\underline{C}^-$	s (breit)		
25,63	$O(\underline{C}H_2\underline{C}H_2)_2$	s		
32,10	$[NC(\underline{C}H_3)_3]_2$	d	$^4J_{CF} = 1,24$	
51,50	$[N\underline{C}(\underline{C}H_3)_3]_2$	d	$^3J_{CF} = 2,29$	
68,10	$O(\underline{C}H_2\underline{C}H_2)_2$	s		

108,90	<u>HC=CH</u>	d	$^3J_{CF} = 1,34$
116,28	<u>HC=CH</u>	d	$^3J_{CF} = 1,72$
<b><math>\delta^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
57,70			
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-20,01	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF} = 293,00$
1,57	<u>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>	d	$^3J_{SiF} = 1,63$
<b><math>\delta^7\text{Li}</math> [ppm]</b>			
-0,99			
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-279,66	<u>[NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></u>	d	$^2J_{NF} = 15,85$

1,3-Di-*tert.*-butyl-2-amino-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten

33



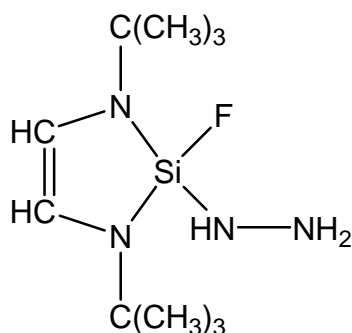
<b>Summenformel:</b>	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	213,11 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	25 °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	97 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z		
	213	[M] <sup>+</sup>	100 %
	198	[M-NH] <sup>+</sup>	60 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,87	NH <sub>2</sub>	s		2 H
1,26	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
5,63	SiH	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4,75	1 H
5,76	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1,10	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
31,16	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,18	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
111,60	HC=CH	s		
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>				
-292,45				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-40,82				

1,3-Di-*tert.*-butyl-2-fluor-2-hydrazino-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten

34



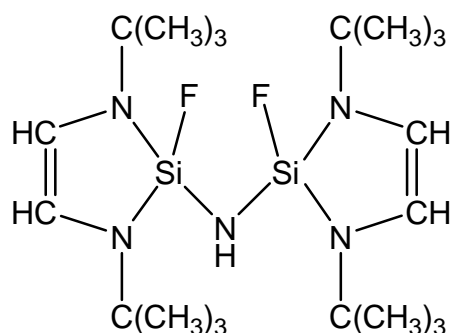
<b>Summenformel:</b>	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> SiF		
<b>Molare Masse:</b>	246,41 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	72 °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	93 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	246	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,27	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,39	18 H
2,96	NH	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 2,97	1 H
3,02	NH <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,08	2 H
5,82	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 1,96	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
30,42	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,50	
51,10	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,93	
110,30	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 0,62	
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
37,10				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-50,10	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 256,63	

Bis-(1,3-di-*tert.*-butyl-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl)-2-amin

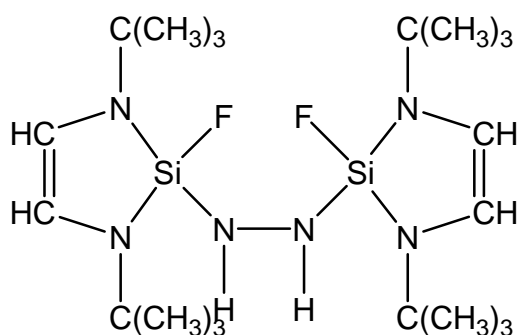
35



<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	445,20 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	120°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	72%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	445,20 g/mol	[M] <sup>+</sup> 65 %

Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,23	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		36 H
5,65	<u>H</u> C= <u>C</u> H	dd	<sup>6</sup> J <sub>HF</sub> = 1,66 <sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,27	4 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
30,40	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		
51,26	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 0,96	
110,80	H <u>C</u> = <u>C</u> H	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
52,30				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-49,08	<u>Si</u>	dd	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 7,74 <sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 264,44	
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>				
-290,01	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 3,41	
-333,76	<u>N</u> H	t	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 31,97	

**N,N'-Bis(1,3-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-fluor-2-sila-cyclopentenyl)-hydrazin** 36

<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	460,30 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	135 °C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	84 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	460,30	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

1,27	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
2,89	<u>HN-NH</u>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,50	2 H
5,75	<u>HC=CH</u>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,53	2 H

**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

30,64	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,70
51,25	[N <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 2,04
110,60	<u>HC=CH</u>	s	

**δ <sup>19</sup>F [ppm]**

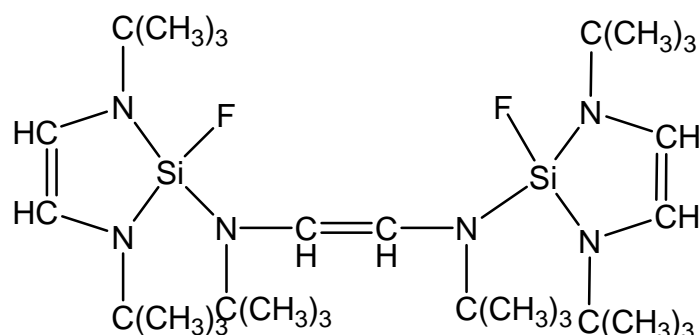
39,53

**δ <sup>29</sup>Si [ppm]**

-49,40	<u>Si</u> F	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 258,16
--------	-------------	---	--

**N,N`-Bis(1,3-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-fluor-2-silacyclopentenyl)-1,4-di-*tert.*-butyl-1,4-diaza-buten**

37



<b>Summenformel:</b>	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	599,02 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	165°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	85 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	598,40	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,25	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,30	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		36 H
5,67	[HC=CH] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,30	4 H
5,80	HC=CH	s		2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
29,40	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
30,43	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		
51,30	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		
54,63	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
109,60	[HC=CH] <sub>2</sub>	s		
128,65	HC=CH	s		
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>				
-288,70	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 8,27	



-308,86     NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>     d     <sup>2</sup>J<sub>NF</sub>=13,11

**δ <sup>19</sup>F [ppm]**

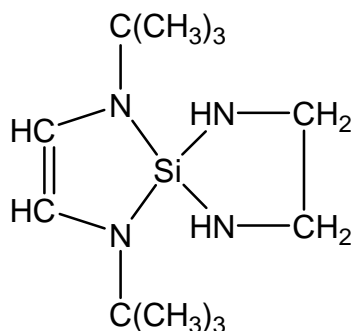
49,40

**δ <sup>29</sup>Si [ppm]**

-55,32     Si     d     <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub>=245,01

1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten-2-[spiro]-ethylendiamin

38



<b>Summenformel:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	254,16 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	90 °C, 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	90 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	254,20	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

0,50	N <u>H</u>	s		2 H
1,30	[NC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
2,92	CH <u>2</u>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,10	4 H
5,84	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s		2 H

**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

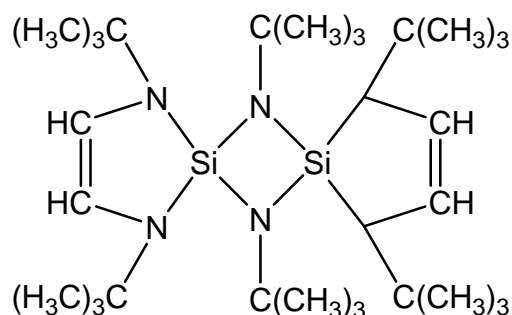
30,85	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s
40,70	<u>C</u> H <sub>2</sub>	s
51,21	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s
109,80	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s

**δ <sup>29</sup>Si [ppm]**

-32,75	<u>S</u> i	s
--------	------------	---

**Bis[1,3-di-*tert.*-butyl-2,4-1,3-diaza-sila-cyclopentenyl]-1',3'-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2',4'-disila-cyclobutan**

39



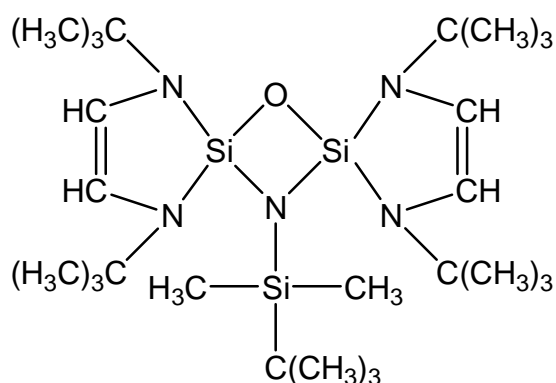
<b>Summenformel:</b>	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	534,42 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	150°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	90 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	534,40	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,43	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,47	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		36 H
5,86	<u>HC=CH</u>	s		2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
32,27	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		
33,01	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
51,03	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	s		
53,15	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
112,78	<u>HC=CH</u>	s		
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				
-56,30				

**1'-Aza-3'-oxa-2,4-disila-(*tert.*-butyl-dimethyl-silylamino)-[2,4-spiro-butan]-bis-[1,3-di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2,4-sila-cyclopentenyl]**

40



<b>Summenformel:</b>	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O		
<b>Molare Masse:</b>	537,40 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	225°C / 0,02 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	55 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	537,40	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

-0,02	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		6 H
0,86	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,34	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		36 H
5,83	HC=CH	s		2 H

**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

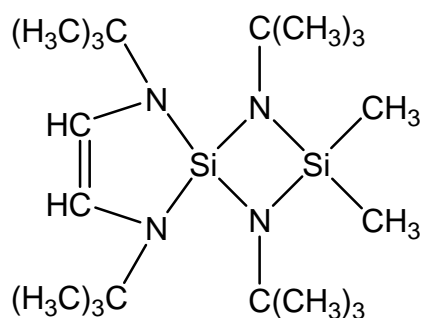
-3,35	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
19,40	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
27,74	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
31,17	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s	
53,13	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s	
114,57	HC=CH	s	

**δ <sup>29</sup>Si [ppm]**

3,36	<u>Si</u>	s
-52,60	<u>Si</u> <sub>2</sub>	s
<b>δ <sup>15</sup>N [ppm]</b>		
-0,91	<u>N</u>	s
-294,58	[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s

**[1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenyl-1',3'-di-*tert.*-butyl-2',2'-dimethyl-silyl]-1',3'-diaza-2'-[spiro]-sila-4'-sila-cyclobutan**

41



<b>Summenformel:</b>	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	396,20 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	92 °C		
<b>Ausbeute:</b>	98 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	396,20	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung      Zuordnung      Signalform      Kopplungskonst. [Hz]      Integration

**δ <sup>1</sup>H [ppm]**

0,34	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		6 H
1,26	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,43	Si[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Si	s		18 H
5,81	HC=CH	s		2 H

**δ <sup>13</sup>C [ppm]**

4,70	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
30,80	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s	
34,10	Si[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Si	s	
50,33	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s	
52,12	Si[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Si	s	
110,50	HC=CH	s	

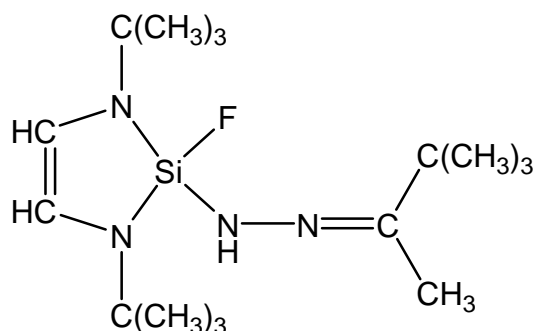
**δ <sup>15</sup>N [ppm]**

-289,10	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s	
---------	---	---	--

-304,80	Si[ <u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Si	s
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>		
-6,96	<u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s
-55,43	<u>Si</u>	s

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(*tert.*-butyl-methyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

42



<b>Summenformel:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> FN <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	328,23 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	176°C		
<b>Ausbeute:</b>	75 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	328	[M] <sup>+</sup> 100%

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

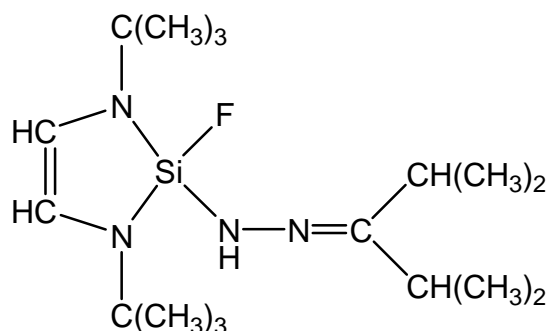
Verschiebung	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,01	NCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,14	N=CCH <sub>3</sub>	d	<sup>6</sup> J <sub>HF</sub> = 0,50	3 H
1,32	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 0,28	18 H
5,87	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 1,57	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
28,06	NCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
29,30	N=CCH <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 3,87	
30,60	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,10	
38,20	NCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
51,27	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,70	
110,70	HC=CH	s		
155,01	N=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
<b>δ <sup>19</sup>F [ppm]</b>				
40,95				
<b>δ <sup>29</sup>Si [ppm]</b>				



-50,6	<u>Si</u> F	d	$^1J_{\text{SiF}} = 241,73$
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]			
-270,70	<u>N</u> F	d	$^2J_{\text{NF}} = -0,485$

1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(diisopropyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten

43



<b>Summenformel:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> FN <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	342,26 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	78 °C / 0,03 mbar		
<b>Festpunkt:</b>	181 °C		
<b>Ausbeute:</b>	85 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	342 g/mol	[M] <sup>+</sup> 100 %

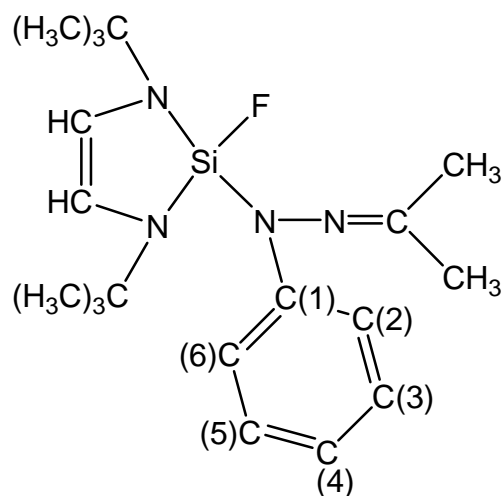
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung g	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,99	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,00	6 H
1,08	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,00	18 H
1,25	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		3 H
2,50	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,00	1 H
2,76	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,00	
5,60	NH	s		
5,78	HC=CH	s		
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
18,88	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 20,45	
22,10	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
25,50	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
30,41	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,21	
51,10	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,77	

110,15	<u>H</u> <u>C</u> = <u>C</u> H	s	
157,98	<u>C</u> =N	d	$^4J_{CF} = 1,57$
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-289,94	<u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	dd	$^2J_{NF} = 11,65$ $^3J_{NH} = 4,00$
-271,70	<u>N</u> H	dd	$^2J_{NF} = 25,00$ $^1J_{NH} = 75,00$
<b><math>\delta^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
39,02			
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
-55,05	<u>S</u> i	d	$^1J_{SiF} = 248,91$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(dimethyl-phenyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopenten**

44



<b>Summenformel:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>4</sub> FN <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	362,23 g/mol		
<b>Festpunkt:</b>	118 °C		
<b>Ausbeute:</b>	90 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	362 g/mol	[M] <sup>+</sup> 100 %

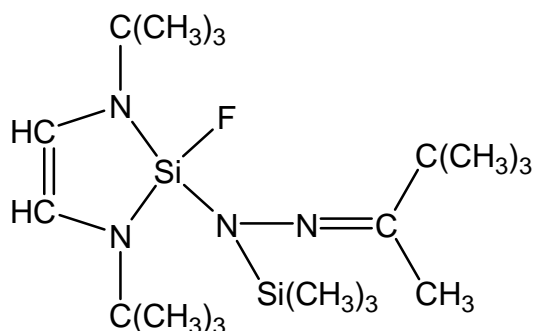
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung g	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,19	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,81	CH <sub>3</sub>	s		3 H
2,16	CH <sub>3</sub>	s		3 H
5,86	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 2,20	2 H
6,49	Ph CH (2,6)	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,00	2 H
6,78	Ph CH (4)	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,30	1 H
7,14	Ph CH (3,5)	dd	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,30 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,00	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
18,91	CH <sub>3</sub>	s		
22,32	CH <sub>3</sub>	s		
30,38	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,21	

51,11	$[\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]_2$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,79$
110,71	$\text{H}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
116,81	Ph $\underline{\text{C}}\text{H}$ (3,5)	s	
120,00	Ph $\underline{\text{C}}\text{H}$ (4)	s	
129,81	Ph $\underline{\text{C}}\text{H}$ (2,6)	s	
147,81	Ph $\underline{\text{C}}\text{H}$ (1)	d	${}^3J_{\text{CF}} = 0,44$
158,01	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,58$
<b><math>\delta</math> <math>{}^{15}\text{N}</math> [ppm]</b>			
-51,80	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{NF}} = 4,53$
-289,05	$[\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]_2$	d	${}^2J_{\text{NF}} = 9,70$
<b><math>\delta</math> <math>{}^{19}\text{F}</math> [ppm]</b>			
42,63			
<b><math>\delta</math> <math>{}^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>			
- 50,73	$\underline{\text{Si}}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 240,00$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(*tert.*-butyl-methyl-(trimethyl)-silyl-hydrazono)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopenten**

45



<b>Summenformel:</b>	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> FN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>		
<b>Molare Masse:</b>	400,29 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	90 °C / 0,03 mbar		
<b>Festpunkt:</b>	202°C		
<b>Ausbeute:</b>	80 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	400 g/mol	[M] <sup>+</sup> 100 %

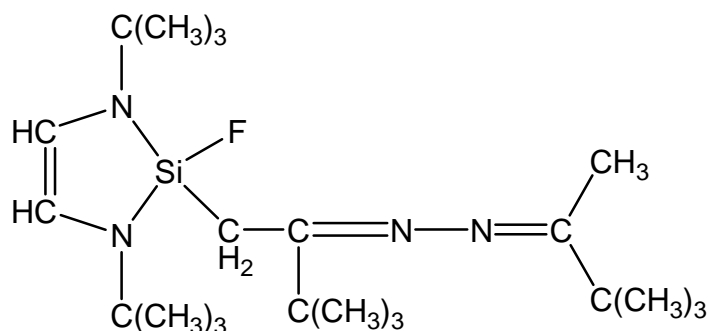
**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)**

Verschiebung g	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,22	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 0,53	9 H
1,10	CC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,33	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
1,84	C <u>C</u> H <sub>3</sub>	d	<sup>6</sup> J <sub>HF</sub> = 0,61	3 H
5,73	<u>H</u> C= <u>C</u> H	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3,31	2 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
0,19	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,21	
19,60	CC <u>C</u> H <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 2,47	
28,12	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 1,54	
30,95	CC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
39,88	CC <u>C</u> (H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
51,02	[NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,92	
110,78	<u>H</u> C= <u>C</u> H	s		

179,30	<u>C</u> =N	s	
$\delta^{19}\text{F}[\text{ppm}]$			
45,36			
$\delta^{29}\text{Si} [\text{ppm}]$			
4,82	<u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^3J_{\text{SiF}} = 1,13$
-53,51	<u>Si</u> F	d	$^1J_{\text{SiF}} = 265,18$

**1,3-Di-*tert.*-butyl-2-(di-*tert.*-butyl-methyl-ketazino)-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-**  
**cyclopenten**

46



<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> FN <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	410,32		
<b>Siedepunkt:</b>	110 °C / 0,03 mbar		
<b>Ausbeute:</b>	80 %		
<b>Massenspektrum:</b> (E.I.) m/z	410 g/mol	[M] <sup>+</sup>	100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

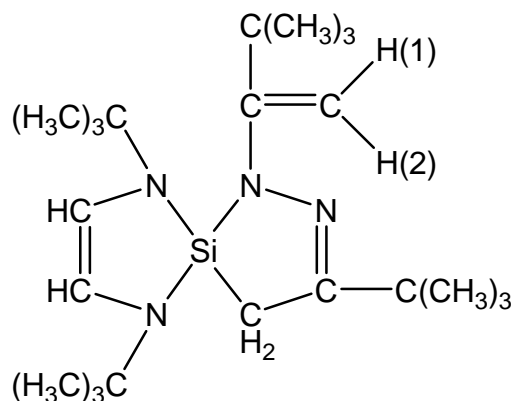
Verschiebung g	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
0,90	CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,07	CH <sub>3</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,25	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 0,33	9 H
1,27	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
1,40	CH <sub>3</sub>	d	<sup>8</sup> J <sub>HF</sub> = 0,84	3 H
2,33	CH <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 17,40	1 H
2,87	CH <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 17,40	1 H
5,72	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,31	1 H
5,73	HC=CH	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,50	1 H
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
23,65	CH <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 1,26	
25,86	CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
28,24	CH <sub>3</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		



30,56	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^4J_{CF} = 1,10$
30,62	NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^4J_{CF} = 0,98$
33,64	<u>C</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
43,66	CH <sub>3<u>C</u>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></sub>	d	$^7J_{CF} = 2,36$
51,42	<u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^3J_{CF} = 1,49$
51,71	<u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^3J_{CF} = 1,52$
110,67	<u>H</u> C= <u>C</u> H	d	$^3J_{CF} = 6,29$
157,92	H <sub>2</sub> <u>C</u> C=N	s	
159,71	<u>C</u> =N	s	
<b><math>\delta</math> <sup>15</sup>N [ppm]</b>			
-290,97	<u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^2J_{NF} = 7,80$
-290,10	<u>N</u> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^2J_{NF} = 8,15$
<b><math>\delta</math> <sup>19</sup>F [ppm]</b>			
39,54			
<b><math>\delta</math> <sup>29</sup>Si [ppm]</b>			
- 52,13	<u>Si</u>	d	$^1J_{SiF} = 245,58$

**1,4,7-Tri-*tert.*-butyl-6-(3,3-dimethylbut-1-en-1-yl)-1,2,6,7-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]nona-2,7-dien**

47



<b>Summenformel:</b>	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	390,30/mol		
<b>Festpunkt:</b>	262°C		
<b>Ausbeute:</b>	25%		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	390,30	[M] <sup>+</sup> 100%

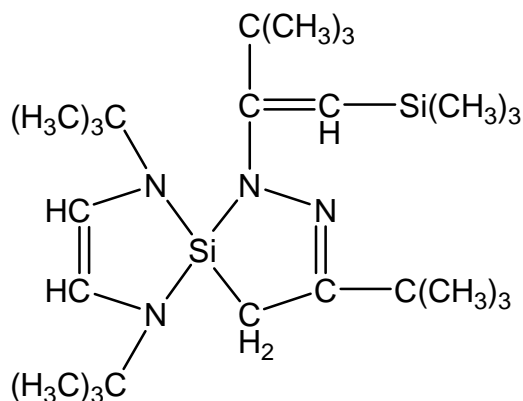
**Kernmagnetische Resonanz (NMR)**

Verschiebung g	Zuordnung	Signalfor m	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
<b>δ <sup>1</sup>H [ppm]</b>				
1,10	H <sub>2</sub> C=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,17	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,24	N=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,47	SiCH <sub>2</sub>	s		2 H
(1) 3,52	C=CH <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 0,80	1 H
(2) 3,98	C=CH <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 0,80	1 H
5,73	HC=CH	s		
<b>δ <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
16,00	SiCH <sub>2</sub>	s		
28,52	H <sub>2</sub> C=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
29,59	N=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,48	[NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		
36,44	H <sub>2</sub> C=CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		

36,64	$\text{N}=\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
51,52	$[\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]_2$	s
85,36	$\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
110,89	$\text{H}\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
154,15	$\text{N}=\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
157,32	$\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{C}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
<b><math>\delta</math> <math>^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>		
-15,93		

**1,4,7-Tri-*tert.*-butyl-6-(3,3-dimethylbut-1-en-1-trimethylsilyl)-1,2,6,7-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]nona-2,7-dien**

48



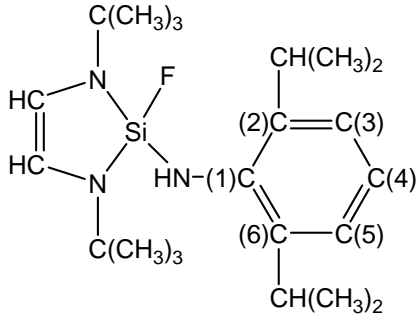
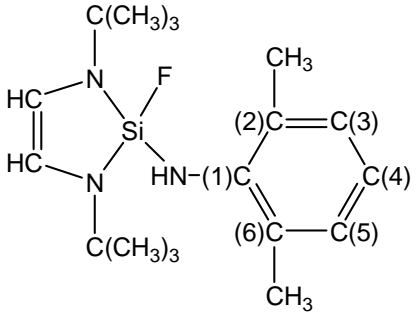
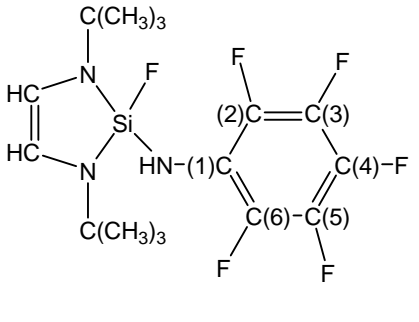
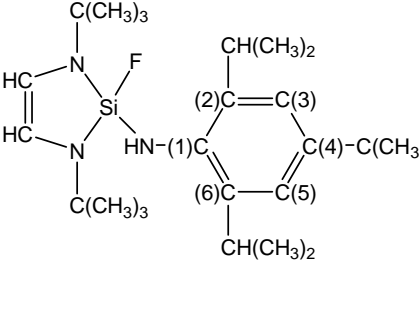
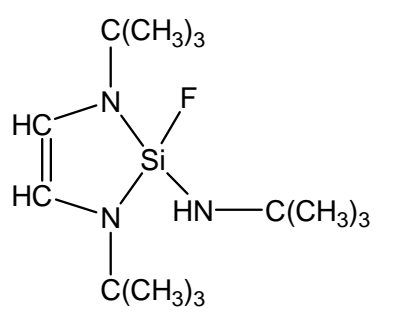
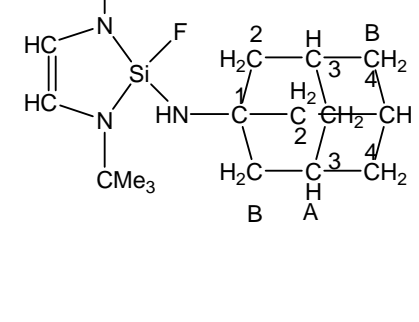
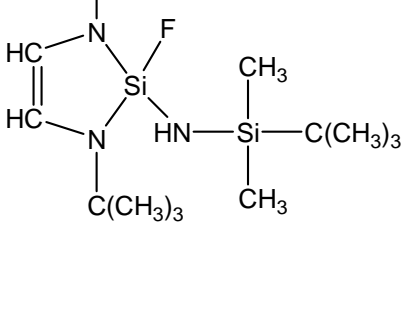
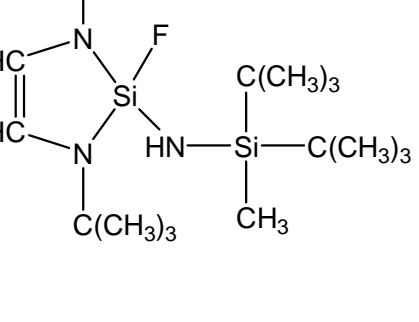
<b>Summenformel:</b>	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> Si		
<b>Molare Masse:</b>	462,36 g/mol		
<b>Siedepunkt:</b>	116 °C/0,03 mbar		
<b>Festpunkt:</b>	277°C		
<b>Ausbeute:</b>	90 %		
<b>Massenspektrum:</b>	(E.I.) m/z	462 g/mol	[M] <sup>+</sup> 100 %

**Kernmagnetische Resonanz (NMR) (CDCl<sub>3</sub>)**

Verschiebung $\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	Zuordnung	Signalform	Kopplungskonst. [Hz]	Integration
0,07	Si( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,10	NCC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,17	[NC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	s		18 H
1,30	N=CC( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
1,46	<u>CH</u> <sub>2</sub>	s		2 H
3,95	<u>CH</u>	s		1 H
5,71	<u>HC=CH</u>	s		2 H
<b><math>\delta</math> <sup>13</sup>C [ppm]</b>				
3,73	Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
16,05	<u>C</u> H <sub>2</sub>	s		
28,50	NCC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,31	N=CC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
30,50	[(NC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		

36,72	$\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$	s
37,90	$\text{N=CC}(\text{CH}_3)_3$	s
51,53	$\text{HC=CH}$	s
96,53	$\text{CH}$	s
111,11	$\text{C=CH}$	s
159,80	$\text{N=CC}(\text{CH}_3)_3$	s
164,50	$\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$	s
<b><math>\delta^{29}\text{Si}</math> [ppm]</b>		
- 11,63	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s
-16,02	$\text{Si}$ (endocyclisch)	s

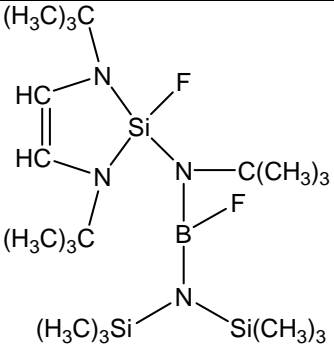
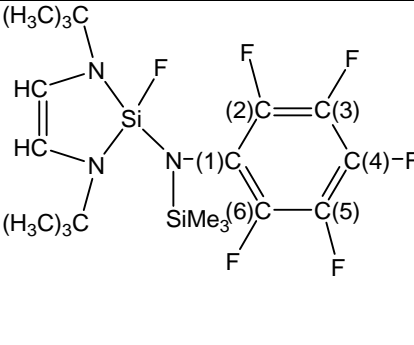
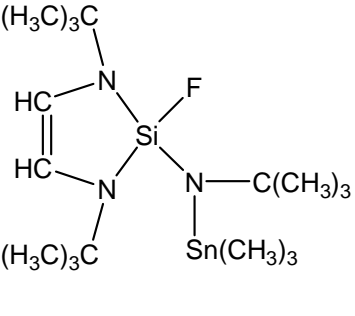
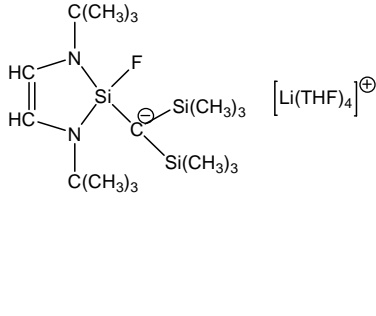
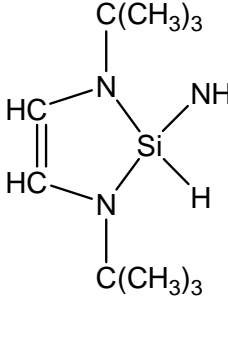
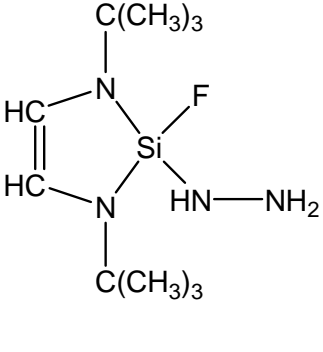
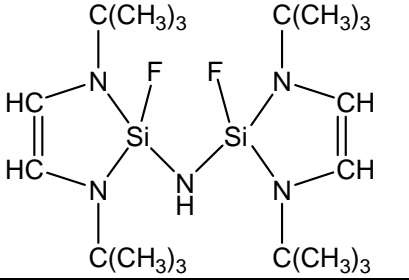
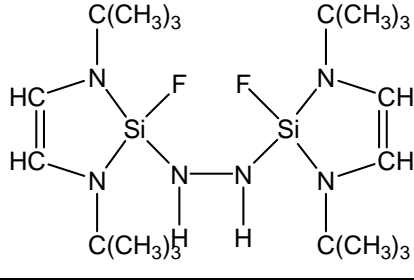
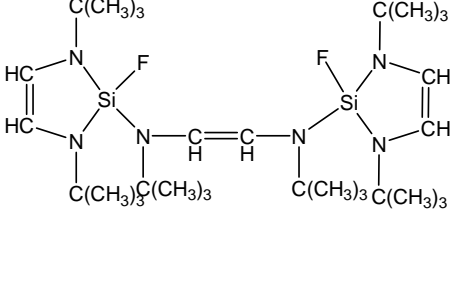
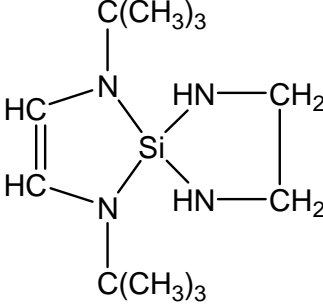
## 7.3 Übersicht: Neue Verbindungen 1 - 48

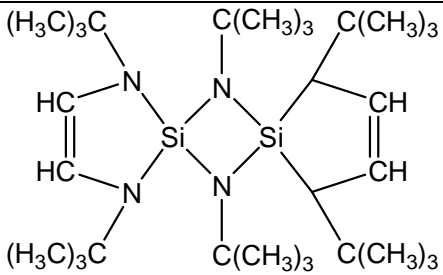
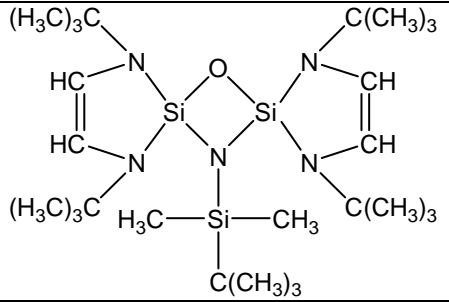
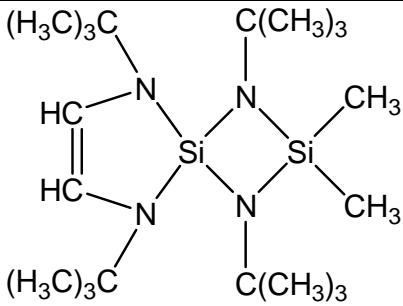
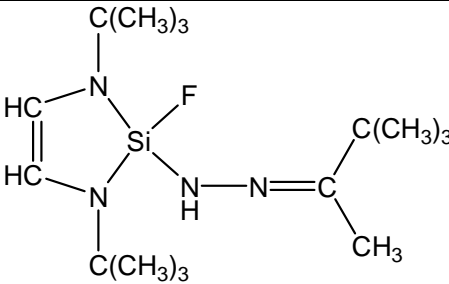
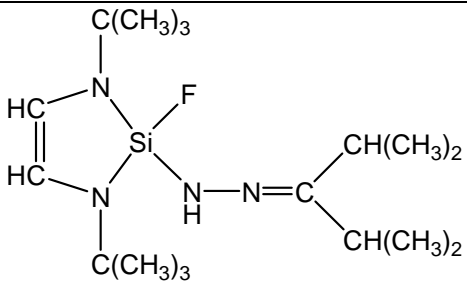
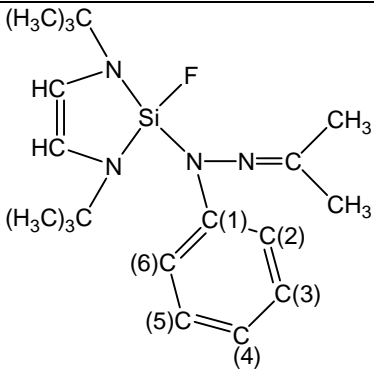
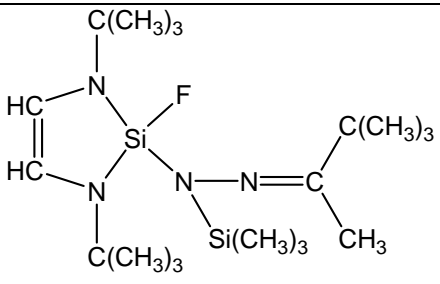
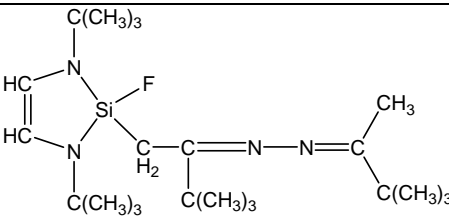
	<b>1</b> <sup>[26]</sup>		<b>2</b> <sup>[26]</sup>
	<b>3</b>		<b>4</b>
	<b>5</b> <sup>[26]</sup>		<b>6</b>
	<b>7</b>		<b>8</b>

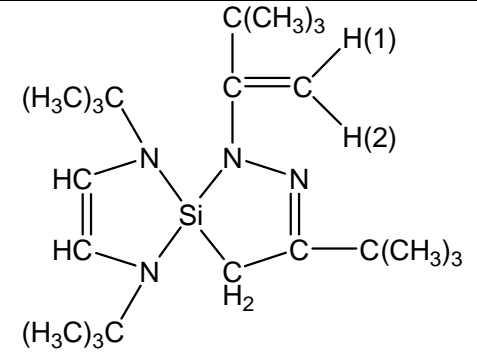
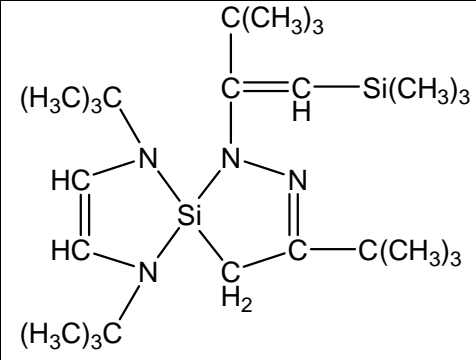
<p>AK Stalke F2007 DSTES016 <b>9</b><sup>[74]</sup></p>		<p>AK Stalke F6707 DSTES017 <b>11</b></p>	<p><b>10</b></p>
<p>AK Stalke F6707 DSTES017 <b>11</b></p>		<p>AK Stalke F6507 DSTES010 <b>12</b><sup>[75]</sup></p>	<p>AK Stalke F6507 DSTES010 <b>12</b><sup>[75]</sup></p>
<p>AK Magull F2807 <b>13</b></p>		<p>AK Sheldrick atx004 <b>14</b></p>	<p>AK Sheldrick atx004 <b>14</b></p>
<p><b>15</b></p>		<p>AK Stalke F6807 DSTES018 <b>16</b></p>	<p>AK Stalke F6807 DSTES018 <b>16</b></p>
<p><b>17</b></p>		<p><b>18</b></p>	<p><b>18</b></p>

	AK Sheldrick  atx007  <b>19</b>		AK Stalke  F4107  DSTES020  <b>20</b> <sup>[74]</sup>
	<b>21</b>		AK Magull  F2907  <b>22</b> <sup>[74]</sup>
	AK Stalke  F6107  DSTES021  <b>23</b> <sup>[74]</sup>		AK Stalke  F5607  DSTES022  <b>24</b> <sup>[74]</sup>
	AK Stalke  F5507  DSTES023  <b>25</b> <sup>[74]</sup>		AK Stalke  F4507  DSTES024  <b>26</b>
	AK Stalke  F5807  DSTES025  <b>27</b>		AK Stalke  F7007  DSTES026  <b>28</b>



	<b>29</b>		<b>30</b>
	<b>31</b>		AK Stalke F5907 DSTES027 <b>32</b>
	<b>33</b>		AK Magull F2507 <b>34</b> <sup>[75]</sup>
	AK Stalke F6307 DSTES028 <b>35</b> <sup>[75]</sup>		AK Stalke F5707 DSTES014 <b>36</b> <sup>[75]</sup>
	AK Magull F2307 <b>37</b> <sup>[75]</sup>		<b>38</b>

	AK Stalke  F6407 DSTES011 <b>39</b> <sup>[75]</sup>		AK Magull  F3007 <b>40</b>
	AK Stalke  F0907 DSTES029 <b>41</b>		AK Magull  10 <b>42</b>
	AK Stalke  F0407 DSTES013 <b>43</b>		AK Stalke  F0507 DSTES030 <b>44</b>
	AK Stalke  F2407 DSTES031 <b>45</b>		<b>46</b>

 <p>Chemical structure 47: A 5-membered ring containing a silicon atom (Si) and two nitrogen atoms (N). The silicon atom is bonded to two nitrogen atoms and a methylene group (-CH<sub>2</sub>-). One nitrogen atom is bonded to a tert-butyl group ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C) and a vinylidene group (=CH<sub>2</sub>). The other nitrogen atom is bonded to a tert-butyl group ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C) and a vinylidene group (=CH<sub>2</sub>). The ring is also substituted with a tert-butyl group (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and a vinyl group (-CH=CH<sub>2</sub>). The vinyl group is labeled with H(1) and H(2).</p>	AK Magull 15 <b>47</b>	 <p>Chemical structure 48: A 5-membered ring containing a silicon atom (Si) and two nitrogen atoms (N). The silicon atom is bonded to two nitrogen atoms and a methylene group (-CH<sub>2</sub>-). One nitrogen atom is bonded to a tert-butyl group ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C) and a vinylidene group (=CH<sub>2</sub>). The other nitrogen atom is bonded to a tert-butyl group ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C) and a vinylidene group (=CH<sub>2</sub>). The ring is also substituted with a tert-butyl group (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and a vinyl group (-CH=CH<sub>2</sub>). The vinyl group is labeled with H(1) and H(2).</p>	AK Sheldrick atx12 <b>48</b>
--	---------------------------------	---	---------------------------------------

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Brewer S., Haber C.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3888.
- [2] Fink W.; *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1071.
- [3] Klingebiel U., Helmhold N., Schmatz S.; *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, 54,1- 47.
- [4] Yoder C.H., Zuckerman J, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1329.
- [5] Yoder C.H., Zuckerman; J, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 2055.
- [6] Randall E. W., Yoder C.H., Zuckermann J.; *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 744.
- [7] Fleming S., Lupton M.K., Jekot K.; *Inorg. Chem.* , **1972**,11, 2534.
- [8] Harris D.H., Lappert M.F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1974**, 895.
- [9] Gyname M.S.J., Harris D.H., Lappert M.F., Power P.P., Riviere P., Riviere Baudet M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 2004.
- [10] Veith M., Grosser M.; *Z. Naturforsch.*, **1982**, 37b, 1375.
- [11] Appel R., Lundejn J.R.; *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 3205.
- [12] Arduengo III, A.J., Harlow R.L., Kline M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
- [13] Jutzi P., Holtmann U., Kanne D., Krüger C., Blom R., Gleiter R., Hyla Krypsin I.; *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 1629.
- [14] Lappert M.F., Slade J., Atwood L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 621 622.
- [15] Herrmann W.A., Denk M., Behm J., Scherer W., Klingan F.-R., Bock H.,

- Solouki B., Wagner M.; *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 1485; *Angew. Chemie*, **1992**, 104, 1489.
- [16] Cowley A.H., Carmal C.J., Lomeli V., McBurnett G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 19, 2095.
- [17] Denk M., Lennon R., Hayashi R., West R., Belyakov A.V., Verne H.P., Haaland A., Wagner M., Metzler N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2694.
- [18] Denk M., Green J. C., Metzler N., Wagner M. J.; *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405.
- [19] Gerhus B., Lappert M. F.; *J. Organometal. Chem.*, **2001**, 617, 209-223.
- [20] West R., Denk M.; *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68, 785-788.
- [21] Gerhus B., Lappert M.F., Heinicke J., Boese R., Blaeser D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , **1995**, 1931.
- [22] Heinicke J., Oprea A., Kindermann T., Kárpáti L., Nyulászi T., Veszprémi; *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 541.
- [23] Hemme I., Klingebiel U.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, 39, 159.
- [24] Karsch H.H., Schlüter P.A., Bienlein F., Herker M., Witt E., Sladeck A., Heckel M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 295-309.
- [25] Müller T., Apeloig Y., Hemme I., Klingebiel U., Noltemeyer M., Schmidt-Bäse D.; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 494, 133.
- [26] Sievert N., Fischer A., Klingebiel U., Pal, A., Noltemeyer, M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1223.
- [27] Wiberg N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **2007**, 102 Auflage, 143.

- [28] Gusel'nikov L.E.; Flowers M.C.: *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1967**, 864.
- [29] Müller T., Ziche W., Auner N; *The chemistry of organic silicon compounds*,**1998**, Vol.2, 857-1062.
- [30] West R., Fink M.J., Michl J.; *Science*,**1981**, 214, 1343.
- [31] Baines K.M., Cooke J.A., Dixon C.E., Liu H.W., Netherton M.R.; *Organometallics*, **1994**, 13, 631.
- [32] Jendras M., Klingebiel U., Niesmann J., Noltemeyer M., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1998**, Vol. 142, 1-25.
- [33] Driess M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1022; *Angew. Chem.*, **1991**, 109, 979.
- [34] Wiberg N., Schurz K., Fischer G., *Angew. Chem.*, **1985**, 97 1058-1059, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1053-1054.
- [35] Wiberg N., Schurz K., *Chem. Ber.* **1988**, 121, 581-589.
- [36] Wiberg N., Schurz K., Reber G., Müller G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591-592.
- [37] Reber G., Riede J., Wiberg N., Schurz K., Müller G., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* , **1989**, 44b, 786-795.
- [38] Walter S., Klingebiel U.; *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 130, 481.
- [39] Niesmann J., Klingebiel, U., Schäfer M., Boese, R.; *Organometallics*, **1998**, 17, 947.
- [40] Boese R., Klingebiel, U.; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, C17, 315.

- [41] Wiberg N., Schurz, K.; *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 341, 145-163.
- [42] Wiberg N., Schurz K., Müller G., Riede J.; *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 979-980  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 581-582.
- [43] Großkopf D., Klingebiel U., Belgardt T., Noltemeyer M.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1994**, 91, 241-249.
- [44] Niesmann J., Klingebiel U., Rudolph S., Herbst-Irmer R., Noltemeyer M.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 515, 43-49.
- [45] Niesmann J., Klingebiel U., Noltemeyer M.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 191-197.
- [46] Niesmann J., Klingebiel U., Noltemeyer M., Boese R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1997**, 584, 365-366.
- [47] Klingebiel U., M. Noltemeyer, Schmidt H.G., Schmidt-Bäse G.; *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 753-755.
- [48] Clegg W., Klingebiel U., Neemann J., Sheldrick G.M.; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 249, 47.
- [49] Jendras M., Klingebiel U., Niesmann J., Noltemeyer M.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1998**, Vol. 142, 1-25.
- [50] Niesmann J., Klingebiel U., Röpken C., Noltemeyer M., Herbst-Irmer R.; *Main Group Chemistry*, **1998**, Vol. 2, 297-308.
- [51] Klingebiel U., Meller A.; *Angew. Chem.*, **1976**, 304. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 313.
- [52] Klingebiel U., Meller A.; *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 2430.

- [53] Klingebiel U., Bentmann D., Meller A.; *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 144, 381.
- [54] Klingebiel U., Meller A.; *Z. Naturforsch.*, **1977**, 32b, 537.
- [55] Klingebiel U., Meller A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 428, 27.
- [56] Klingebiel U.; *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33b, 521.
- [57] Clegg W., Klingebiel U., Sheldrick G.M., Stalke D.; *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 265, 17.
- [58] Klingebiel U., Meller A.; *Angew. Chem.* , **1976**, 88, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 619.
- [59] Klingebiel U., Meller A.; *Angew. Chem.* , **1976**, 88, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 312.
- [60] Clegg W., Klingebiel U., Krampe C., Sheldrick G.M.; *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35b, 17.
- [61] Klingebiel U.; *Chem. Ber.*, **1978**, 111, 2735.
- [62] Clegg W., Klingebiel U., Sheldrick G.M.; *Z. Naturforsch.*, **1982**, 37b, 423.
- [63] Klingebiel U., Bentmann D., Neemann J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 447, 143-148.
- [64] Vollbrecht S., Klingebiel U., Schmidt-Bäse D.; *Z. Naturforsch.*, **1991**, 46b, 709-713.
- [65] Jendras M., Klingebiel U., Noltemeyer M.; *Z. Naturforsch.*, **2003**, 58b, 246-256.
- [66] Stalke D., Keweloh N., Klingebiel U., Noltemeyer M., Sheldrick G.M., *Z. Naturforsch.*, **1987**, 42b, 1237.



- [67] Klingebiel U., Stalke D., Vollbrecht S.; *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47b, 27.
- [68] Grosskopf D., Marcus L., Klingebiel U., Noltemeyer M.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1994**, 97, 113.
- [69] Dippel K., Klingebiel U., Schmidt-Bäse D.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 836.
- [70] Stalke D., Klingebiel U., Sheldrick G.M.; *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 344, 37.
- [71] Stalke D., Klingebiel U., Sheldrick G.M.; *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 1457.
- [72] Jendras M., Klingebiel U., Noltemeyer M.; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1998**, 142, 1.
- [73] Stalke D., Pieper U., Vollbecht S., Klingebiel U.; *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b, 1513.
- [74] Fischer A., Stern D., Klingebiel U., Stalke D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [75] Fischer A., Stern D., Klingebiel U., Stalke D.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [76] Brothers P.J., Power P.P.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, 39, 1.
- [77] Frisch et al., *Gaussian 03 Revision C.02*, **2004**, Gaussian Inc., Wallington CT.
- [78] Wannagat U.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1964**, 6, 225.
- [79] Klingebiel U., Vater N.; *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 1865; *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 3277.
- [80] Sommer L.H., Tyler L.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1030.

- [81] Klingebiel U.; *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 678.
- [82] Kliem S., Reiche C., Klingebiel U.; *Silicon Chemistry*, Eds.: Jutzi P., Schubert U., Wiley-VCH GmbH, **2003**, 338.
- [83] Bode, K., Klingebiel U.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, 40, 1.
- [84] Drost C., Klingebiel U.; *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1413.
- [85] Klingebiel U., Helmhold N., Schmatz S.; *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, 54, 1.
- [86] Görth M., Fischer A., Stern D., Ringe A., Thorn A., Klingebiel U., Stalke D., Magull J.; in Vorbereitung.
- [87] Armbruster N., Görth M., Klingebiel U., Schmatz S.; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 694, 197.
- [88] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie. Organische Stickstoffverbindungen mit einer C, N-Doppelbindung. Teil 1. Bd. E14b.* Stuttgart · New York: **1990**. Georg Thieme Verlag.
- [89] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie. Ketone II. Band 7/2b.* Stuttgart · New York: **1976**. Georg Thieme Verlag.
- [90] Armbruster F., Klingebiel U., Noltemeyer M.; *Z. Naturforsch.*, **2005**, 61b, 225-236.
- [91] Stalke D.; *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27 171; Kottke T., Lagow R.J., Stalke D.; *J. Appl. Crystallogr.*, **1996**, 29 465.
- [92] Hope H.; *Acta Crystallogr.*, **1988**, B44 22.
- [93] *Bruker APEX v2.1-0*, **2007**, Bruker AXS Inst. Inc., Madison WI, USA.

- [94] *SAINT v7.34A in Bruker APEX v2.1-0*, **2005**, Bruker AXS Inst. Inc., Madison WI, USA.
- [95] Sheldrick G.M.; *SADABS 2004/1*, **2004**, Göttingen.
- [96] *X-AREA*, Stoe & Cie GmbH, **2002**, Darmstadt.
- [97] *X-RED32*, Stoe & Cie GmbH, **2002**, Darmstadt.
- [98] *Bruker PROTEUM v1.40*, Bruker AXS Inst. Inc., **2002**, Madison WI, USA.
- [99] Sheldrick G.M.; *XPREP in SHELXTL v6.12*, *Bruker AXS Inst. Inc.*, **2002**, Madison WI, USA.
- [100] Sheldrick G.M.; *SHELXS in SHELXTL v6.12*, *Bruker AXS Inst. Inc.*, **2002**, Madison WI, USA.
- [101] Sheldrick G.M.; *SHELXL in SHELXTL v6.12*, Bruker AXS Inst. Inc., **2000**, Madison, WI, USA.
- [102] *XSELL v4.01 in SHELXTL v6.12*, B. A. I. Inc., **2000**, Madison WI, USA.



## Publikationen

### Publikationen

1. N. Sievert, A. Fischer, U. Klingebiel, A. Pal, und M. Noltemeyer; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1223-1232.
2. A. Fischer, D. Stern, U. Klingebiel, D. Stalke; *Eur. J. Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
3. A. Fischer, D. Stern, U. Klingebiel, D. Stalke; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
4. M. Görth, A. Fischer, D. Stern, A. Ringe, A. Thorn, U. Klingebiel, D. Stalke, J. Magull; in Vorbereitung.

### Poster-Präsentationen

1. **Synthesis and Reactions of fluorosubstituted 1,3-diaza-2-sila-cyclopentenes**, A. Fischer, U. Klingebiel, N. Sievert, Y. Schwerdtfeger, 11th International Symposium on Inorganic Ring Systems: IRIS XI, 30.07.-04.08.2006, Oulu, Finland.
2. **2,2-Fluoro- and 2-Amino-2-fluoro-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenes: Lithium salts, Imine-Enamine-Tautomerism**, A. Fischer, U. Klingebiel, N. Sievert, 4th European Silicon Days, 09.09.2007 - 11.09.2007, Bath, England.
3. **2,2-Fluor- und 2-Amin-2-fluor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentene: Lithiumsalze, Imin-Enamin-Tautomerie**, A. Fischer, U. Klingebiel, N. Sievert, GDCh – Wissenschaftsforum Chemie 2007-, 16.09.-19.09.2007, Universität Ulm, Ulm, Deutschland.
4. **2-Amino- and 2-Imino-1,3-diaza-2-sila-cyclopentenes, -Synthesis and Reactions-**, A. Fischer, U. Klingebiel, D. Stern, A. Ringe, 15. International Symposium on Organosilicon Chemistry: ISOS XV, 01.06.-06.06.2008, Jeju, Korea.
5. **Lithium-1,3-Diaza-2-sila-cyclopentene-2-amides, Imine-Enamine-Tautomerism**, A. Fischer, U. Klingebiel, D. Stern, A. Ringe, A. Thorn, ICC38 - 38th International Conference on Coordination Chemistry, 20.07.-25.07.2008 Jerusalem, Israel.

## Vorträge

1. **Halogenfunktionelle 1,3-diaza-2-sila-cyclopentene, -Synthese, Reaktionen, Kristallstrukturen-**, A. Fischer, U. Klingebiel, D. Stern, 2. Göttinger Chemieforum, 04.07.2008, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland.

2. **Halogenfunktionelle 1,3-diaza-2-sila-cyclopentene, -Synthese, Reaktionen, Kristallstrukturen-**, A. Fischer, U. Klingebiel, D. Stern, 13. Deutscher Fluortag vom 29.09.-01.10.2008, Dorfweil, Schmittent/Taunus, Deutschland.

## Lebenslauf

Familienname: Fischer  
Vorname: Andreas  
Geburtsdatum: 23. Juli 1981  
Geburtsort: Hannover  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

## Schulbildung und Hochschulstudium

### Schulbesuch:

08/1987 – 07/2000      Grundschule Wasserkampstraße, Hannover  
Orientierungsstufe im Schulzentrum Bemerode, Hannover  
Gymnasium Wilhelm-Raabe-Schule, Hannover  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Hochschulbesuch:

04/2001 bis 09/2001      Studium an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig: Lehramt an Gymnasien mit den Studienfächern Chemie und Deutsch.

10/2001 bis 12/2006      Studium an der Georg-August-Universität Göttingen: Lehramt an Gymnasien mit den Studienfächern Chemie und Deutsch. Nebenfächer: Wissenschaft von der Politik, Psychologie und Pädagogik.

09/2005 bis 07/2006      Anfertigung der Staatsexamenarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Uwe Klingebiel.

12/2006                      Abschluss mit der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien.

01/2007 bis 01/2009      Promotionsstudium Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen mit den Nebenfächern Materialphysik und Psychologie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Uwe Klingebiel im anorganisch-chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

06/2007 bis 01/2009      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Uwe Klingebiel am anorganisch-chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.