

---

Darstellung funktionalisierter  
cyclischer und bicyclischer Silane und  
dessen Eigenschaften bei  
elektronischer Anregung

---

**Dissertation von**

**Dipl. Chem. Bernd Hasken**

**2013**

Die Vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische  
Chemie der Technischen Universität Graz in der Zeit  
zwischen Mai 2009 und Mai 2013 erstellt.

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)

*Für Noah, Sophie, Anna Lucia und ... (eine ist noch auf dem Weg).*

*Euch gehört die Zukunft!*

“Success is the ability to go from one failure to another with no loss of enthusiasm.”

Sir Winston Churchill  
*British politician (1874 - 1965)*

“Erfolg ist die Fähigkeit, von einem Mißerfolg zum anderen zu gehen, ohne seine Begeisterung zu verlieren.“

Sir Winston Churchill  
*Britischer Politiker (1874 - 1965)*

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Doktorvater Prof. Harald Stüger für die Bereitstellung eines interessanten Themas und der Arbeitsausrüstung. Für die Möglichkeiten, meine eigenen Ideen einzubringen und die Unterstützung, diese zu verwirklichen bin ich genauso dankbar wie für einen durchgehend sehr freundschaftlichen Umgang miteinander.

Frau Prof. Christa Grogger danke ich für die Unterbringung in ihrem Labor und der Möglichkeit, die dazugehörige Ausrüstung zu nutzen.

Roland Fischer und Ana Torvisco Gomez danke ich für die Durchführung der kristallographischen Strukturaufklärungen und der anschließenden Bereitstellung der Daten, wie auch für Erklärungen und Hilfestellungen bei deren Auswertung. Prof. Robert Saf danke ich für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen. Monika Filzwieser danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Ebenfalls danke ich Prof. Hansjörg Weber für die Übernahme des Zweitgutachtens und das immer offene Ohr bei Fragen rund ums NMR.

Dem „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ (FWF) danke ich für die Finanzierung meiner Arbeit.

Allen aktuellen und verflossenen Kolleginnen und Kollegen danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima, viele anregende Gespräche und für gelegentliche Ablenkungen und Aufmunterungen in stressigen Zeiten. Ich hatte vier schöne Jahre in Graz, dazu haben alle einen großen Teil beigetragen.

Den Bachelor-Studenten Dominique Regauer, David Pfeifer und Martin Rausch danke ich für ihre Mühen mit hoher Eigenmotivation und ihrem ertragreichen Beitrag im Labor.

Ich danke auch all meinen Freunden, ob in Emsbüren, Münster oder Graz, die mich über die Jahre begleitet und geprägt haben. Ohne sie wäre ich nicht der, der ich heute bin und diese Arbeit würde es in dieser Form nicht geben.

Besonders danke ich meiner Familie. Meiner Mutter, die mich mit ihren mütterlichen Ängsten und Zweifeln antreibt. Meinem Vater, der mich durch seinen unerschütterlichen Glauben ermutigt. Meinen zwei Schwestern, die mich mit vielen, vielen unterstützenden Worten aufbauen. Und ihren Kindern, denen ich (bisher) viel zu selten die Gelegenheit gab, mir mit ihrem Lachen das Leben zu versüßen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner langjährigen Freundin Julia. Trotz der großen Entfernungen, die in den letzten Jahren zwischen uns lagen, war sie mir immer eine Stütze. Flugmeilen konnten wir genug sammeln, ob Graz-Münster oder Graz-Nashville. Trotz allem war sie mir immer nah.

## Kuzfassung

Elektronische Wechselwirkungen von Donor- und Akzeptorsubstituenten über eine Oligosilanbrücke sind ein häufig untersuchter effektiver Prozess. Um jedoch intramolekulare Wechselwirkungen durch den Raum zu vermeiden, bedarf es eines möglichst starren Silangerüstes. Ein an den Brückenköpfen Donor-Akzeptor-funktionalisiertes Bicyclo[2.2.2]octasilan könnte in diesem Fall die Rolle des Spacers übernehmen.

Entsprechende Funktionalisierungen gestalten sich jedoch problematisch, da eine nucleophile Substitution am Silylhalogenid aufgrund sterischer Effekte nicht möglich ist. Mit dem negativ polarisierten Silanid lassen sich jedoch einige erfolgreiche Reaktionen durchführen. Erfolgreiche Umsetzungen konnten mit Acylchloriden, unterschiedlichsten Chlorsilanen und Schwefel durchgeführt werden. Dennoch bleiben die Möglichkeiten für sinnvolle Funktionalisierungen begrenzt. Versuche Silylübergangsmetallkomplexe darzustellen blieben erfolglos. Alle dargestellten Verbindungen wurden charakterisiert und bezüglich ihrer Eigenschaften diskutiert.

Die so an den Brückenköpfen funktionalisierten bicyclischen Silane zeigten jedoch keine ausgeprägten, in UV-Spektren zu beobachtenden Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen untereinander. Es konnten jedoch deutliche Unterschiede in den zwei Isomeren des 1,4-Diphenyl-1,4-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilans gefunden werden. Dies kann als Hinweis auf mögliche Wechselwirkungen zwischen den Phenylsubstituenten im *cis*-Isomer gedeutet werden.

Ausgehend von Carbonylsubstituierten cyclischen und bicyclischen Silanen konnten zwei unterschiedliche Arten von cyclisch eingebundenen Silenen dargestellt werden. Angelehnt an Arbeiten von Brook wurden die entsprechenden cyclischen *tert*-Butyl- und Adamantylcarbonylsilane an einem Photoreaktor mit Licht der Wellenlängen  $>300$  nm bestrahlt. Die cyclische Silen-Species mit exocyclischen Si-C-Doppelbindungen konnten NMR-spektroskopisch beobachtet werden. In Abfangreaktionen mit Methanol konnten diese Silene in Form von Methoxysubstituierten Cyclohexasilanen nachgewiesen werden. In den entsprechenden Abfangreaktionen wurde neben den exocyclischen Silenen eine zweite Species mit endocyclischen Si-C-Doppelbindungen nachgewiesen. Die entsprechenden Produkte wurden in Form von Oxahexasilacyclooctanen gewonnen. Die Abfangprodukte beider Species konnten voneinander getrennt und charakterisiert werden. Weiterhin wurde ausgehend von einem modifizierten Acylcyclohexasilan und einem Acylbicyclohexasilan die selektive Bildung der endocyclischen Si-C-Doppelbindung nachgewiesen.

## Abstract

Electronic interactions of donor and acceptor substituent groups via oligosilane bridges can be a rather effective process. However, intramolecular through space interactions (TSI) are frequently observed in bichromophoric linear silanes. The TSI should be suppressed in a bridgehead substituted bicyclo[2.2.2]octasilanespacer (**BOS**) due to the rigid framework of the bridge.

The bridgehead silicon halides were shown to be unreactive to a nucleophilic attack due to the rigid structure and steric bulk of the bicyclic moiety. **BOS**, however, can be successfully functionalized when the polarity of the precursors is reversed. Thus, the polysilanyl potassium derivative was shown to react cleanly with assorted electrophiles like carbonyl chlorides, chlorosilanes or sulfur, to give the desired functionalized species. Nevertheless, the functionalization of **BOS** is limited to very few alternatives. Furthermore, we were not able to coordinate the bicyclic silanide moiety to transition metal complexes.

The bridgehead functionalized compounds were characterized and discussed based on their electronic properties. The UV-absorption spectra did not show effective interactions of the functional groups, while distinct differences were found in the spectra of the *cis* and *trans* isomers of 1,4-diphenyl-1,4-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilane. This likely is an indication of  $\pi$ -interactions of the phenyl substituents, which are only able to occur in the *cis*-isomer.

Two different kinds of silenes were synthesized in a photoreaction of carbonyl substituted, cyclic silanes. Based on the work of *Brook et. al.*, the cyclic *tert*butyl- and adamantylcarbonyl substituted cyclohexasilanes were irradiated in a photoreactor with light  $>300$  nm. The first silene-species is the first published exocyclic Si-C-double bond which is integrated in a cyclic silane and it could be observed in NMR-spectra. Furthermore, the silene was trapped in a reaction with methanol. In this reaction, a second adduct was found, which proved the formation of a second silene species with an endocyclic Si-C-double bond. The adducts were separated and characterized. In addition the endocyclic silene-species were synthesized selectively based on modified acyl substituted cyclohexasilanes.

## Inhalt

Danksagung .....	iii
Kuzfassung.....	iv
Abstract .....	v
Inhalt.....	vi
Abbildungsverzeichnis.....	xii
Tabellenverzeichnis .....	xvi
Abkürzungsverzeichnis .....	xviii
Anmerkungen zu den Bezeichnungen und den graphischen Darstellungen der Verbindungen.....	xx
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>2 LITERATURÜBERSICHT.....</b>	<b>- 4 -</b>
<b>2.1 Elektronentransfer über Silanspacer.....</b>	<b>- 4 -</b>
2.1.1 Molecular Wires.....	- 4 -
2.1.2 Delokalisierung der Si-Si- $\sigma$ -Bindungselektronen in alkylierten Silanen.....	- 5 -
2.1.3 Elektronenleitung über Silanspacer .....	- 7 -
<b>2.2 Synthese, Funktionalisierung und Eigenschaften von Oligosilanen.....</b>	<b>- 12 -</b>
2.2.1 Methoden zur Si-Si-Bindungsknüpfung .....	- 12 -
2.2.1.1 <i>Wurtz-analoge Kupplung</i> .....	- 12 -
2.2.1.2 <i>Si-Si-Bindungsknüpfung durch Salzeliminierung</i> .....	- 13 -
2.2.1.3 <i>Weitere Methoden zur Si-Si-Bindungsknüpfung</i> .....	- 15 -
2.2.2 Funktionalisierung von Silanen .....	- 16 -
2.2.2.1 <i>Einführung von Abgangsgruppen</i> .....	- 16 -
2.2.2.2 <i>Funktionalisierung durch nucleophile Substitution</i> .....	- 18 -
2.2.2.3 <i>Funktionalisierung über Metallsilanide</i> .....	- 19 -
2.2.2.4 <i>Übergangsmetallkomplexe von peralkylierten Oligosilanen</i> .....	- 21 -
2.2.3 Bicyclische Silane.....	- 24 -
2.2.4 Photoreaktivität von Silanen.....	- 26 -
2.2.4.1 <i>Allgemein</i> .....	- 26 -
2.2.4.2 <i>Silendarstellung durch lichtinduzierte Umlagerung nach Brook</i> .....	- 28 -

<b>3</b>	<b>SYNTHESEN UND EIGENSCHAFTEN FUNKTIONALISierter</b>	
	<b>BICYCLISCHER UND CYCLISCHER SILANE</b> .....	<b>- 30 -</b>
<b>3.1</b>	<b>Funktionalisierung durch nucleophile Substitution</b> .....	<b>- 32 -</b>
3.1.1	Halogenierung.....	- 32 -
3.1.2	Nucleophile Substitution am Brückenkopfsiliciumatom .....	- 32 -
<b>3.2</b>	<b>Funktionalisierung durch elektrophile Substitution</b> .....	<b>- 34 -</b>
3.2.1	Synthese von bicyclischen und cyclischen Acylsilanen.....	- 34 -
3.2.1.1	<i>Bicyclische Acylsilane</i> .....	- 34 -
3.2.1.2	<i>Cyclische Acylsilane</i> .....	- 37 -
3.2.2	Funktionalisierung durch Si-Si-Bindungknüpfung.....	- 41 -
3.2.3	Weitere synthetisierte Verbindungen .....	- 43 -
3.2.3.1	<i>Silyl-Schwefel-Verbindungen</i> .....	- 43 -
3.2.3.2	<i>Übergangsmetallverbindungen</i> .....	- 45 -
<b>3.3</b>	<b>Aufbau von bereits funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen</b>	<b>- 49 -</b>
3.3.1	1,4-Diphenylcyclohexasilan.....	- 49 -
<b>3.4</b>	<b>Analytische Aspekte der funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silane</b> .....	<b>- 51 -</b>
3.4.1	Allgemeine Analytische Aspekte der Acylsilane .....	- 51 -
3.4.1.1	<i>Molekülstrukturen der bicyclischen Acylsilane</i> .....	- 51 -
3.4.1.2	<i>Molekülstrukturen der cyclischen Acylsilane</i> .....	- 53 -
3.4.1.3	<i>Weitere analytische Eigenschaften der Acylsilane im Vergleich</i> .....	- 55 -
3.4.2	Allgemeine analytische Aspekte der Phenyl- und Ferrocenyl substituierten Silane	- 57 -
3.4.3	Allgemeine analytische Aspekte von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -1,4-Diphenylcyclohexasilan .	- 61 -
3.4.4	UV-Spektroskopische Untersuchungen .....	- 64 -
3.4.4.1	<i>Acylsilane</i> .....	- 64 -
3.4.4.2	<i>Substituentenwechselwirkungen in bicyclischen Silanen</i> .....	- 65 -
3.4.4.3	<i>1,4-Diphenylcyclohexasilan</i> .....	- 67 -
<b>3.5</b>	<b>Darstellung cyclisch gebundener Silene</b> .....	<b>- 70 -</b>
3.5.1	<i>Exo</i> -cyclische Si-C-Doppelbindungen .....	- 70 -
3.5.2	Silennachweis durch Abfangreaktionen .....	- 73 -
3.5.3	Selektive Darstellung endocyclischer Si-C-Doppelbindungen .....	- 81 -

4	EXPERIMENTELLER TEIL .....	- 85 -
4.1	<b>Arbeitstechniken und Analysemethoden.....</b>	<b>- 85 -</b>
4.2	<b>Synthesen .....</b>	<b>- 88 -</b>
4.2.1	Silylhalogenide .....	- 88 -
4.2.1.1	1-Bromododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOS-Br) ..	- 88 -
4.2.1.2	1-Chlorododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOS-Cl) ...	- 88 -
4.2.2	Kaliumsilanide .....	- 89 -
4.2.3	Acylsilane.....	- 90 -
4.2.3.1	1-Acyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSa) .....	- 90 -
4.2.3.2	1-Trimethylacyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSb) .....	- 91 -
4.2.3.3	1-Methylcarboxydodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2] octasilan (BOSc) .....	- 92 -
4.2.3.4	1-Kalium-4-trimethylacyldodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilanid (K-BOSb). -	93 -
4.2.3.5	1,4-Bis(trimethylacyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]silan (bBOSb) .....	- 93 -
4.2.3.6	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-kaliumcarboxylat (BOSd) .....	- 95 -
4.2.3.7	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-carbonsäure (BOSE) .....	- 96 -
4.2.3.8	1-Trimethylacyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSb). -	97 -
4.2.3.9	1-Adamantylcarbonyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSf) .....	- 98 -
4.2.3.10	(4,4-Bis[trimethylsilyl]octamethylcyclohexasil-1-enyl)tertbutyl kaliumcarbinolat (CHSg) .....	- 99 -
4.2.3.11	Nonamethyl-4-trimethylacyl-1,1-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSh) -	100 -
4.2.4	Reaktionen mit Chlorosilanen.....	- 101 -
4.2.4.1	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSk) .....	- 101 -
4.2.4.2	1,4-Bis(dimethylphenylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (kBOSk) .....	- 102 -
4.2.4.3	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methyldiphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSl) .....	- 103 -
4.2.4.4	1-(Chlorodimethylsilyl)dodecamethyl-4-(trimethylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSn) .....	- 104 -
4.2.4.5	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (BOSm) .....	- 105 -
4.2.4.6	1,4-Bis(ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (mBOSm) .....	- 106 -

4.2.4.7	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-4-kaliumdodecamethylbicyclo [2.2.2]octasilanid (K-BOSm).....	- 108 -
4.2.4.8	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(dimethylphenylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (kBOSm).....	- 108 -
4.2.4.9	1-(Chlorodimethylsilyl)-4-(ferrocenyldimethylsilyl) dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (nBOSm).....	- 109 -
4.2.4.10	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-trimethylacylbicyclo [2.2.2]octasilan (bBOSm).....	- 110 -
4.2.5	Schwefelverbindungen.....	- 112 -
4.2.5.1	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-kaliumthiolatobicyclo[2.2.2]octasilan (BOSo).....	- 112 -
4.2.5.2	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-thiolobicyclo[2.2.2]octasilan (BOSr)....	- 112 -
4.2.5.3	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSq) .....	- 113 -
4.2.5.4	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-((trimethylsilyl)thio) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSp).....	- 114 -
4.2.5.5	Dodecamethyl-1,4-bis(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan (qBOSq) .....	- 114 -
4.2.6	Übergangsmetallkomplexe .....	- 115 -
4.2.6.1	TMS-BOS-CpRuH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (BOST) .....	- 115 -
4.2.6.2	BOS-H und Cp*Ru(PPh <sub>3</sub> )(PPh <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) (32).....	- 116 -
4.2.7	1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan .....	- 117 -
4.2.7.1	2,5-Dikaliumdodecamethyl-2,5-diphenylhexasilanid (22).....	- 117 -
4.2.7.2	Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (sCHSs) ....	- 117 -
4.2.7.3	1,4-Dikaliumoctamethyl-1,4-diphenylcyclohexasilanid (K-sCHSs-K) .....	- 119 -
<b>4.3</b>	<b>Photoreaktionen.....</b>	<b>- 120 -</b>
4.3.1	Silene.....	- 120 -
4.3.1.1	5-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propylidene)-1,1,3,3,4,4,6,6-octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hexasilinan (Silen Ab).....	- 120 -
4.3.1.2	5-((3r,5r,7r)-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methylene)octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilinan (Silen Af).....	- 120 -
4.3.2	Abfangreaktionen.....	- 121 -
4.3.2.1	3-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-3-methoxyoctamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan (Addukt Ab) und 5-(tertbutyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bb).....	- 121 -
4.3.2.2	3-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-methoxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)hexasilinan (Addukt Af) und 5-(Adamantyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bf). .....	- 123 -

4.3.2.3	Photoreaktion von CHSb in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (Addukte D, E und F) .....	- 125 -
4.3.2.4	5-(tert-butyl)-6-methoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,10,10-dodecamethyl-1-(trimethylsilyl)-4-oxa-1,2,3,6,7,8,9,10-octasilabicyclo[4.2.2]decane (Addukt C) .....	- 126 -
4.3.2.5	5-(tertbutyl)-4-methoxynonamethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacycloocane (Addukt Bh) .....	- 127 -
<b>4.4</b>	<b>Krsitallographische Daten.....</b>	<b>- 128 -</b>
4.4.1	Halogenide .....	- 128 -
4.4.1.1	1-Chlorododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOS-Cl) ..	- 128 -
4.4.2	Aclsilane.....	- 129 -
4.4.2.1	1-Acyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSa) .....	- 129 -
4.4.2.2	1-Methylcarboxydodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSc) .....	- 130 -
4.4.2.3	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-carbonsäure (BOSE) .....	- 131 -
4.4.2.4	Tris(trimethylsilyl)silylcarbonsäure (TTMSse).....	- 132 -
4.4.2.5	1-Trimethylacyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSb) .....	- 133 -
4.4.2.6	1-Adamantylcarbonyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSf) .....	- 134 -
4.4.2.7	1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-trimethylacylnonamethylcyclohexasilan (CHSh)..	- 135 -
4.4.3	Ausgehend von Reaktionen mit Chlorsilanen.....	- 136 -
4.4.3.1	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSk) .....	- 136 -
4.4.3.2	1,4-Bis(dimethylphenylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (kBOSk) .....	- 137 -
4.4.3.3	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methyldiphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSl) .....	- 138 -
4.4.3.4	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (BOSm) .....	- 139 -
4.4.3.5	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-dodecamethyl-4-(dimethylphenylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (kBOSm) .....	- 140 -
4.4.4	Diphenylcyclohexasilane .....	- 143 -
4.4.4.1	trans-Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (trans-sCHSs).....	- 143 -
4.4.4.2	cis-Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (cis-sCHSs) .....	- 144 -

4.4.5	Übergangsmetallkomplexe .....	- 141 -
4.4.5.1	<i>Cp*Ru(PPh<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (32)</i> .....	- 141 -
4.4.5.2	<i>TTMSS-Fp<sub>2</sub></i> .....	- 142 -
4.4.6	Silenabfangprodukte.....	- 143 -
4.4.6.1	<i>3-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-methoxyoctamethyl-6,6-tis(trimethylsilyl)hexasilinan (Addukt Af)</i> .....	- 145 -
4.4.6.2	<i>5-tert-Butyl-4-methoxyoktamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooktan (Addukt Bb)</i> .....	- 146 -
4.4.6.3	<i>5-(Adamantyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bf)</i> .....	- 147 -
<b>4.5</b>	<b>Verzeichnis neu dargestellter Substanzen:</b> .....	<b>- 148 -</b>
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>- 153 -</b>
	<b>LEBENS LAUF</b> .....	<b>- 160 -</b>

## Abbildungsverzeichnis

**Abbildung 1:** Beispiele für die Bezeichnung der funktionalisierten Silane.

**Abbildung 2:** Beispiele für die Bezeichnung der dargestellten Silene und dessen Additionsprodukte.

**Abbildung 3:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen über einen flexiblen Silanspacer.

**Abbildung 4:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Donor-BOS-Akzeptor-Verbindungen.

**Abbildung 5:** TMS-Umlagerung nach Brook.

**Abbildung 6:** Photoreaktion nach Brook an einem cyclischen Acylsilan.

**Abbildung 7:** Modell eines bimetallischen Komplexes mit  $\pi$ -Spacer.

**Abbildung 8:** Oligobicyclo[1.1.1]pentasilan.

**Abbildung 9:** Wechselwirkung im Phenylpentamethyldisilan.

**Abbildung 10:** heterosubst. Cyclohexasilane.

**Abbildung 11:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen über einen Silanspacer.

**Abbildung 12:** Beispiele für linear verbrückte Donor-Akzeptor-Verbindungen.

**Abbildung 13:**  $\pi\pi$ - (TSI) und  $\sigma\pi$ -Wechselwirkungen (TBI) von Bisanthrylsilanen.

**Abbildung 14:** Kontrolle der Konformation im Silanspacer von *Tamao et. al.*

**Abbildung 15:** Typische Wurtz-analoge Kupplung zur Darstellung von cyclischen Oligosilanen und Polysilanen.

**Abbildung 16:** Beispiele für die Wurtz-analoge Kupplung zur Darstellung offenkettiger und polycyclischer Silane.

**Abbildung 17:** Darstellungsmethoden von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**4**) nach *Gilman* und *Marschner*.

**Abbildung 18:** Synthese komplexer permethylierter Silanstrukturen.

**Abbildung 19:** Beispiel für die dehydrierende Kupplung.

**Abbildung 20:** Photolyse von Bis(silanyl)quecksilberverbindungen.

**Abbildung 21:** Elektrochemische Reduktion von Silylhalogeniden.

**Abbildung 22:** Chlorierung von Hexamethyldisilan.

**Abbildung 23:** Saure Abspaltung von Phenylsubstituenten.

**Abbildung 24:** Halogenierung von H-Silanen.

**Abbildung 25:** Nucleophile Substitution von Silylhalogeniden mit Metallorganyle.

**Abbildung 26:** Heterosubstitutionen an Chlorocyclohexasilanderivaten.

**Abbildung 27:** Mechanismen der nucleophilen Substitution am Silan.

**Abbildung 28:** Heterosubstitutionen an Chlorocyclohexasilanderivaten.

**Abbildung 29:** Reaktionsweg von TTMSS-M mit Phenylbromid zum TTMSSs.

**Abbildung 30:** Darstellung von Silyl-Übergangsmetallkomplexen durch Halogensubstitution am Metallkomplex.

**Abbildung 31:** Darstellung des Titanocen(III)komplexes **15**.

**Abbildung 32:** Darstellung von ÜM-Komplexen durch Substitution an Silylhalogeniden.

**Abbildung 33:** Funktionalisierung der bicyclischen Grundstruktur **2** nach *Kira*.

**Abbildung 34:** Funktionalisierung von **BOS** nach *Marschner*.

**Abbildung 35:** Ringkontraktion von Dodecamethylcyclohexasilan.

**Abbildung 36:** Photochemische Silylendarstellung ausgehend von 2,2-Diaryltrisilanen.

**Abbildung 37:** Darstellung eines Disilens.

**Abbildung 38:** Umlagerung eines Fp-Komplexes mit linearem Silanliganden.

**Abbildung 39:** Trialkylsilylumlagerung eines Acylsilans.

**Abbildung 40:** TMS-Umlagerung zur Darstellung von Si-C-Doppelbildungen.

**Abbildung 41:** Bekannte Abfangreaktionen des Brook'schen Silens.

**Abbildung 42:** Nucleophile Substitution am **BOS**-Halogenid.

**Abbildung 43:** Elektrophile Substitution am **BOS-K**.

**Abbildung 44:** Aufbau von bereits funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen.

**Abbildung 45:** Halogenierung des H-Silans **1H**.

**Abbildung 46:** Molekülstruktur von **BOS-Cl**.

**Abbildung 47:** Nucleophile Substitution am bicyclischen Silan **BOS-Br** bzw. **BOS-Cl**.

**Abbildung 48:** Mechanismus der nucleophilen Substitution am **BOS-X** und **TTMSS-X**.

**Abbildung 49:** Reaktion von **BOS-K** mit Brombenzol.

**Abbildung 50:** Synthese von bicyclischen Acylsilanen (**BOSa-c**).

**Abbildung 51:** Fehlgeschlagene Synthesen von bicyclischen Carbonylsilanen.

**Abbildung 52:** Reaktion des Silanids **BOS-K** zur Carbonsäure **BOSe**.

**Abbildung 53:** <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **BOSb** (oben; CDCl<sub>3</sub>), **K-BOSb** (mitte; DME/D<sub>2</sub>O).

**Abbildung 54:** Synthese von **bBOSb**.

**Abbildung 55:** Synthese von Carbonylcyclohexasilanen **CHSb** und **CHSf**.

**Abbildung 56:** <sup>29</sup>Si-NMR- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten; links: komplett; rechts: Ausschnitt) von **CHSb**.

**Abbildung 57:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **BOSf** mit Signalintegration

**Abbildung 58:** Bildung des Silenolats **CHSg**.

**Abbildung 59:** Mesomere Grenzstrukturen von **CHSg**.

**Abbildung 60:** <sup>29</sup>Si- und Ausschnitte der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **CHSg** (oben; D<sub>2</sub>O) und **CHSh** (unten; CDCl<sub>3</sub>).

**Abbildung 61:** Funktionalisierung von **BOS** durch Si-Si-Bindungsknüpfung.

- Abbildung 62:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Rohprodukt **BOSm**.
- Abbildung 63:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **mBOSm** (oben) und **BOSm** (unten) in  $\text{CDCl}_3$ .
- Abbildung 64:** Reaktionen des Kaliuthiolats **BOSo**.
- Abbildung 65:** Synthese des Dithioethers **qBOSq**.
- Abbildung 66:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **BOSo** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), **BOSq** und **BOSr** (je  $\text{CDCl}_3$ ).
- Abbildung 67:** Umsetzung von **BOS-K** mit Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexen.
- Abbildung 68:**  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **BOS<sub>t</sub>** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .
- Abbildung 69:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und Molekülstruktur von **23**.
- Abbildung 70:** Weitere Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen.
- Abbildung 71:** Molekülstruktur von **TTMSS-Fp<sub>2</sub>**.
- Abbildung 72:** Strategie zur Synthese funktionalisierter bicyclischer Silanen.
- Abbildung 73:** Synthesestrategie für die Verbindungen **sCHSs** und **sBOSs**.
- Abbildung 74:** Molekülstrukturen von **BOSa** (links) und **BOSc** (rechts).
- Abbildung 75:** Molekülstruktur der Verbindungen **BOSE** (links) **TTMSSe** (rechts).
- Abbildung 76:** **TTMSSe** (Ansicht entlang der C1 C11 Achse).
- Abbildung 77:** Molekülstruktur von **CHSb** und **CHSf**.
- Abbildung 78:** Molekülstruktur von **CHSh**.
- Abbildung 79:** Molekülstrukturen von **BOSk** (I), **kBOSk** (II), **BOSm** (III), **kBOSm** (IV) und **BOSl** (V).
- Abbildung 80:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) und Molekülstrukturen der *cis*- (oben) und *trans*- (unten) Isomere von **sCHSs**.
- Abbildung 81:** Molekülstrukturen A und B von *trans*-**sCHSs**.
- Abbildung 82:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **31** (in DME/ $\text{D}_2\text{O}$ ) und **K-sCHSs-K** (in THF/ $\text{D}_2\text{O}$ ).
- Abbildung 83:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Si-K-Einheiten der Phenylkaliumsilanide.
- Abbildung 84:** UV-VIS-Spektren von den Acylsilanen **CHSb**, **CHSh** und **BOSb**.
- Abbildung 85:** UV-Spektren von **BOSb**, **BOSm**, die Addition beider Spektren und von **bbOSm** ( $2 \cdot 10^{-3}$  M in n-Hexan).
- Abbildung 86:** UV-Spektren von **BOSb**, **BOSm**, **bbOSm** und **BOS** ( $4 \cdot 10^{-5}$  M in n-Hexan).
- Abbildung 87:** UV-Spektren von **BOSm**, **BOSk** und **kBOSm**.
- Abbildung 88:** UV-Spektren von **kBOSk**, **BOSk**, **BOSl** und **BOS** ( $2 \cdot 10^{-5}$  M in Hexan).
- Abbildung 89:** UV-Absorbtionsspektren von *cis*- und *trans*-**sCHSs** ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$ ).
- Abbildung 90:** Mögliche auftretende Konformationen von *trans*- (links) und *cis*- (rechts) **sCHSs**.
- Abbildung 91:** Photoreaktion von **CHSf** und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nach 4 Stunden bestrahlen.

**Abbildung 92:** Zeitliche Entwicklung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Photoreaktion von CHSf nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden.

**Abbildung 93:** Mögliche Polymerisation durch Ringkontraktion.

**Abbildung 94:** Mögliche Polymerisation über ein diradikalisches Dimer.

**Abbildung 95:** Photoreaktion der Acylsilane CHSc und CHSf und die Methanol Abfangreaktion.

**Abbildung 96:**  $^{13}\text{C}$ - (oben; links: gesamt; rechts: Ausschnitt) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (unten) in  $\text{CDCl}_3$  von Addukt Af.

**Abbildung 97:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum  $\text{CDCl}_3$  von Addukt Bf.

**Abbildung 98:** Zwei unterschiedliche Rotamere der Acylsilane.

**Abbildung 99:** Molekülstruktur von Addukt Af.

**Abbildung 100:** Molekülstrukturen von Addukt Bb (links, oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht) und Addukt Bf (rechts, oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht).

**Abbildung 101:** Verdeutlichung der Punktsymmetrie von R,R- und S,S-Enantiomeren von Addukt Bb.

**Abbildung 102:** Abfangreaktionen mit 1-Phenyl-1-propin und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.

**Abbildung 103:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aus der Abfangreaktion der Photoreaktionsprodukte mit 2,3-Butadien.

**Abbildung 104:** Photoreaktion von BOSb inklusive Methanolabfangreaktion.

**Abbildung 105:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Addukt C.

**Abbildung 106:** Photoreaktion von CHSh und Abfangreaktion zum Addukt Bh.

**Abbildung 107:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Addukt Bh (in  $\text{CDCl}_3$ ).

**Abbildung 108:** Enantiomere von Addukt Bh und dessen Entstehung durch syn- und anti-Addition.

**Abbildung 109:** oben, mitte: Gaschromatogramm von Addukt Bh; unten links: MS der GC-Phase nach 23.99 Minuten; oben links: Ausschnitt; unten rechts: MS des GC-Phase nach 24.08 Minuten; oben rechts: Ausschnitt.

## Tabellenverzeichnis

**Tabelle 1:** UV-Absorptionen von linearen, cyclischen und funktionalisierten permethylierten Silanen.

**Tabelle 2:** CV-Daten von Silanverbrückten Bisferrocenylkomplexen.

**Tabelle 3:** UV-Spektroskopische Daten einiger Silanverbrückter D-A-Verbindungen.

**Tabelle 4:** Darstellungsmethoden von polycyclischen Silanen.

**Tabelle 5:** NMR-Signale von Silenolaten und sekundären Silaniden.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen von **32** (in Å).

**Tabelle 7:** Übersicht der Übergangsmetallprecursoren und damit umgesetzte Silane.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen von TTMSS-Fp<sub>2</sub>.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von BOSa und BOSc.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von BOSe und TTMSSe.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von CHSb und CHSf.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von CHSh.

**Tabelle 13:** Charakteristische analytische Eigenschaften der dargestellten cyclischen und bicyclischen Acylsilane im direkten Vergleich mit literaturbekannten offenkettigen Acylsilanen.

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von BOSk, kBOSk und BOSm.

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von kBOSm und BOSl.

**Tabelle 16:** <sup>29</sup>Si-NMR-Signale aller in Kapitel 3.3 beschriebenen Verbindungen in CDCl<sub>3</sub> (\*in DME / D<sub>2</sub>O-Kapillare).

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *cis*- und *trans*-sCHSs.

**Tabelle 18:** <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der Phenyl-kaliumsilanide (<sup>1</sup> THF/D<sub>2</sub>O; <sup>2</sup> DME/D<sub>2</sub>O)

**Tabelle 19:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Shifts der sp<sup>2</sup>-hybridisierten Atome in den offenkettigen Silenen nach Brook und den exocyclischen Silenen A in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Addukt Af.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Addukt Bb und Addukt Bf.

**Tabelle 22:** Kristallographische Daten von BOS-Cl.

**Tabelle 23:** Kristallographische Daten von BOSa.

**Tabelle 24:** Kristallographische Daten von BOSc.

**Tabelle 25:** Kristallographische Daten von BOSe.

**Tabelle 26:** Kristallographische Daten von TTMSSe.

**Tabelle 27:** Kristallographische Daten von CHSb.

**Tabelle 28:** Kristallographische Daten von CHSf.

**Tabelle 29:** Kristallographische Daten von CHSh.

**Tabelle 30:** Kristallographische Daten von **BOSk**.

**Tabelle 31:** Kristallographische Daten von **kBOSk**.

**Tabelle 32:** Kristallographische Daten von **BOSl**.

**Tabelle 33:** Kristallographische Daten von **BOSm**.

**Tabelle 34:** Kristallographische Daten von **kBOSm**.

**Tabelle 35:** Kristallographische Daten von **32**.

**Tabelle 36:** Kristallographische Daten von **TTMSS-Fp<sub>2</sub>**.

**Tabelle 37:** Kristallographische Daten von *trans*-**sCHSs**.

**Tabelle 38:** Kristallographische Daten von *cis*-**sCHSs**.

**Tabelle 39:** Kristallographische Daten von **Addukt Af**.

**Tabelle 40:** Kristallographische Daten von **Addukt Bb**.

**Tabelle 41:** Kristallographische Daten von **Addukt Bf**.

## Abkürzungsverzeichnis

18-Cr-6	Kronenether [18]Krone-6
A	Elektronenakzeptor
Ad	Adamantyl
c	Konzentration
ca.	Zirka
D	Elektronendonator
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
dec.	Zersetzung (decomposition)
DI	Direkteinlass (am Massenspektrometer)
Diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DME	Dimethoxyethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EPR	Electron paramagnetic resonance
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
eq.	Äquivalente
Fp	Cyclopentadienyldicarbonyl Eisen(II)
GC	Gaschromatogramm / Gaschromatograph / Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HRMS	Hochauflösendes Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
IR	Infrarot (-Spektrum / -Spektroskopie)
KOtBu	Kalium <i>tert</i> butanolat
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LM	Lösungsmittel / Laufmittel
Mel	Methyljodid
MeLi	Methylithium
min	Minuten
MS	Massenspektrum / Massenspektrometer / Massenspektrometrie
RT	Raumtemperatur
STM-BJ	scanning tunneling microscope-based break-junction
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tr.	Tropfen
TTMSS	Tris(trimethylsilyl)silyl
ÜM	Übergangsmetall
vergl.	Vergleiche

**NMR-Spektroskopie:**

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
b	Breites Signal
ü	überlagerte Signale

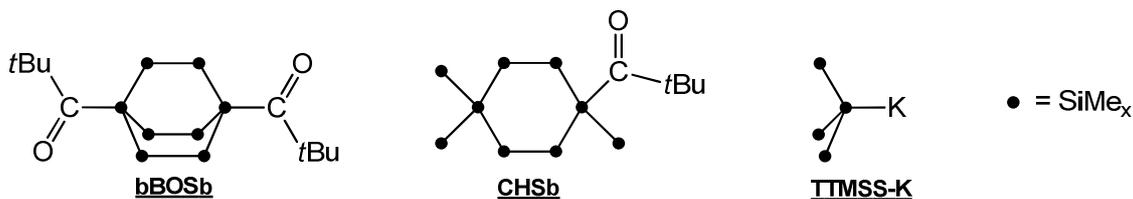
**IR-Spektroskopie:**

w	schwache Bande (weak)
m	mittelstarke Bande (middle)
s	starke Bande (strong)

## Anmerkungen zu den Bezeichnungen und den graphischen Darstellungen der Verbindungen

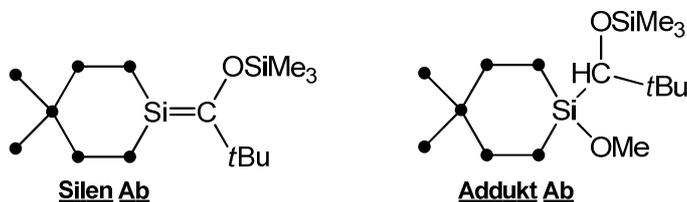
Die in dieser Arbeit synthetisierten permethylierten Verbindungen weisen zum Teil komplexe Strukturen auf und wirken in der Valenzstrichformel oft unübersichtlich. Aus diesem Grund hat es sich bewährt, die Methylsilanfragmente in den Formeln mit einem kleinen schwarzen Punkt darzustellen ( $\bullet = \text{SiMe}_x$ ).

Die cyclischen und bicyclischen Silane, über die in dieser Arbeit berichtet wird, haben zum größten Teil sehr komplexe Bezeichnungen. Der Übersicht halber werden diese Namen im Folgenden systematisch abgekürzt. Das bicyclische Grundgerüst des Bicyclo[2.2.2]octasilans wird mit BOS bezeichnet, das Gerüst der Cyclohexasilane mit CHS und das Tris(trimethylsilyl)silan mit TTMSS. Die Substituenten an den Brückenköpfen des bicyclischen Silans bzw. in 1,4-Position des cyclischen Silans werden ebenfalls abgekürzt. Sind einzelne Elemente gebunden werden diese mit dem Symbol laut Periodensystem und über einen Bindestrich mit dem Kürzel BOS, CHS bzw. TTMSS verbunden (Bsp.: TTMSS-K). Komplexere Substituenten erhalten Kleinbuchstaben und werden entsprechend alphabetisch durchnummeriert. Der Bindestrich fällt in diesem Fall weg (Bsp.: bBOSb, CHSb). Trimethylsilylsubstituenten werden in den Kurznamen nicht erwähnt. (**Abbildung 1**)



**Abbildung 1:** Beispiele für die Bezeichnung der funktionalisierten Silane.

Die Silene werden mit Silen und alphabetisch mit Großbuchstaben durchnummeriert. Die entsprechenden Addukte mit Addukt und den jeweiligen Großbuchstaben bezeichnet. Je nach Acylsubstituent der Edukte wird erneut der entsprechende Kleinbuchstabe zugefügt. (**Abbildung 2**)



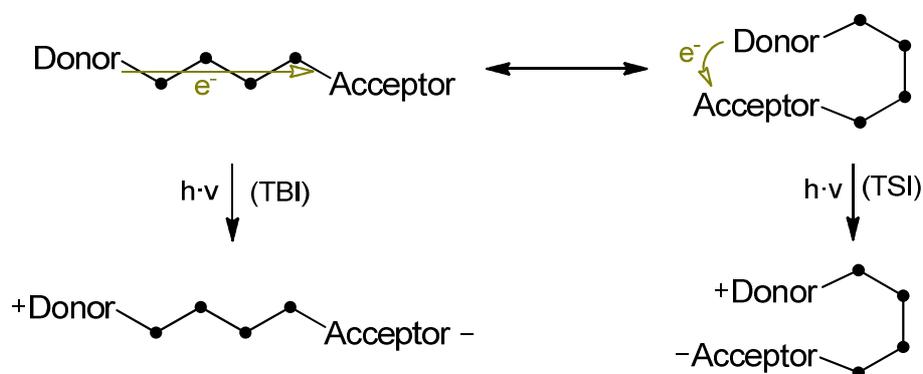
**Abbildung 2:** Beispiele für die Bezeichnung der dargestellten Silene und dessen Additionsprodukte.

Des Weiteren werden alle Verbindungen fettgedruckt und unterstrichen dargestellt. Die Substanzbezeichnungen nach IUPAC sind im Experimentellen Teil zu finden. Weiterhin sind im Anhang in einem Verzeichnis alle neu dargestellten Verbindungen, deren in dieser Arbeit genutzten Bezeichnungen und die Namen nach IUPAC aufgeführt (Seite - 148 -).

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Das Konzept der „molecular wires“ ist in den letzten Jahren stark in den Fokus der chemischen Forschung gerückt. Zur Untersuchung der Elektronenleitfähigkeit werden bichromophore Verbindungen mit Elektronen leitenden Spacern synthetisiert. In den meisten Fällen werden  $\pi$ -konjugierte organische Spacer verwendet und auf intramolekulare „charge-transfer“ Übergänge (CT) untersucht.<sup>1</sup>

Weitaus weniger Arbeiten beschäftigen sich mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen über anorganische Spacer, wie Oligosilane.<sup>2</sup> Hinzu kommt, dass in diesen Fällen fast ausschließlich flexible lineare Silanbrücken verwendet wurden. Das führt dazu, dass sowohl Wechselwirkungen über die Silanbindungen (TBI: „through-bond-interaction“) als auch bei räumlicher Nähe vorkommende Wechselwirkungen durch den Raum (TSI: „through-space-interaction“) beobachtet werden (**Abbildung 3**).



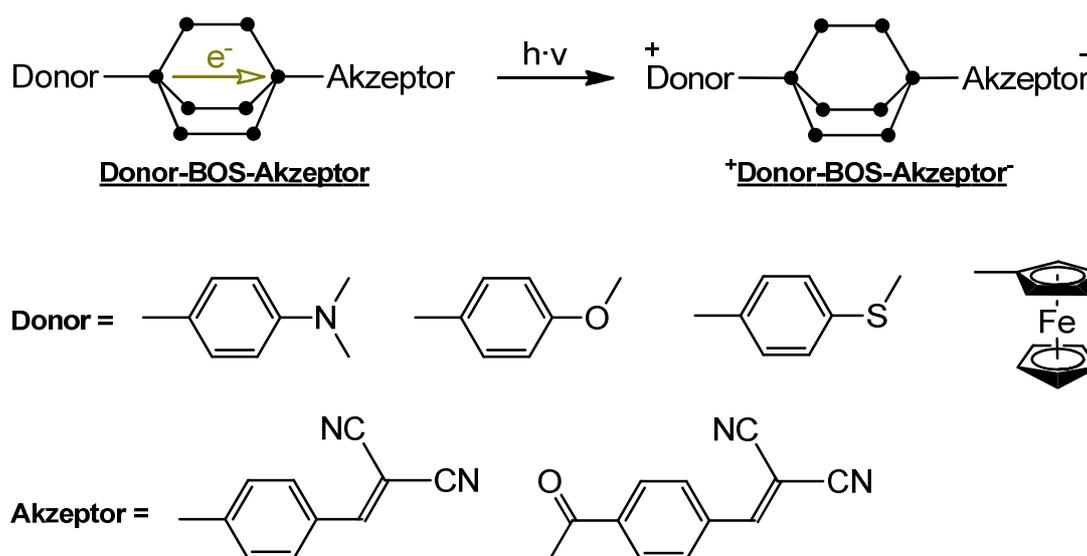
**Abbildung 3:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen über einen flexiblen Silanspacer.

<sup>1</sup> [1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Nano Today* **2007**, *2*, 18–25; *Molecular Wires: From Design to Properties*, Springer, Berlin ; New York, **2005**; [2] L. D. A. Siebbeles, F. C. Grozema, *Charge and exciton transport through molecular wires*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.

<sup>2</sup> [3] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics* **1991**, *10*, 3656–3659; [4] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, *9*, 2640–2643; [5] G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, *10*, 3660–3668; [6] Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 356–367; [7] M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2973–2979; [8] H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, *19*, 770–774; [9] F. C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J. W. Verhoeven, J. Gelan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1994**, *82*, 171–179.

Für genauere Studien ist es sinnvoll, Verbindungen darzustellen bei denen die TSI unterdrückt wird. So könnten exaktere Informationen über die TBI und somit über die Elektronenleitfähigkeit der Silane erhalten werden. Dazu bedarf es eines entsprechend starren Silan-Spacers, der Donor und Akzeptor auf Abstand hält und so einen durch räumliche Nähe verursachten CT verhindert.

Ziel der Arbeit ist es Donor-Akzeptor-Verbindungen mit möglichst starren Spacern zu synthetisieren und auf ihre Eigenschaften bei elektronischer Anregung zu untersuchen. Als Spacer soll das Bicyclooctasilan (**BOS**) dienen. Die bicyclische Verbindung soll nach gängigen Synthesemethoden dargestellt und mit Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten an den jeweiligen Brückenkopfatomen funktionalisiert werden. Die erhaltenen **Donor-BOS-Akzeptor**-Verbindungen (**Abbildung 4**) sollen UV-spektroskopisch und cyclovoltammetrisch analysiert werden, um auf eventuell vorkommende Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu schließen. Als Donoren können Amine, Ether oder Thioether dienen, als Akzeptoren haben sich Dicyanovinylverbindungen bewährt. Eine Phenylbrücke soll für eine ideale Wechselwirkung zwischen dem Donor bzw. Akzeptor und dem Si-Gerüst sorgen.

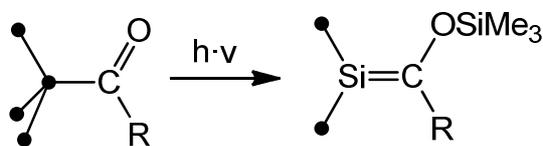


**Abbildung 4:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von **Donor-BOS-Akzeptor**-Verbindungen.

Bei elektronischer Anregung spielt neben CT-Übergängen die Photostabilität der Verbindungen eine wichtige Rolle. Bei Überlegungen Carbonylsubstituenten als Elektronenakzeptor einzusetzen, stellt sich die Frage der Photoreaktivität entsprechender Verbindungen. Besonders die lichtinduzierte Trimethylsilylumlagerung von Acylsilanen soll in dieser Arbeit genauer untersucht werden. *Brook et. al.* konnten in solchen Umlagerungsreaktionen stabile Silene darstellen (**Abbildung 5**).<sup>3</sup> Die Reaktivität und

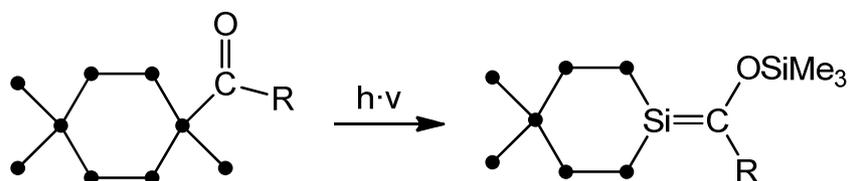
<sup>3</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383; [11] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6750–6752. [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672; [13] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83–95.

Stabilität der entsprechend synthetisierten Silene und der Einfluss des Carbonylsubstituenten (R) wurde weitreichend untersucht und diskutiert.<sup>3,4</sup> In diesen Arbeiten sind jedoch nur bedingt Variationen im Silangerüst vorgenommen worden.



**Abbildung 5:** TMS-Umlagerung nach Brook.

Daher sollen gezielt cyclische und bicyclische Acylsilane dargestellt und anschließend lichtinduzierte Umlagerungsreaktionen nach Brook durchgeführt werden (**Abbildung 6**). Die so dargestellten exocyclischen Silene wären die ersten Si-X-Doppelbindungen, die in einem Silanring eingebunden sind.



**Abbildung 6:** Photoreaktion nach Brook an einem cyclischen Acylsilan.

<sup>4</sup> [14] A. G. Brook, K. Vorspohl, M. Hesse, R. R. Ford, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, *6*, 2128–2137; [15] K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709; [16] K. M. Baines, A. G. Brook, *Organometallics* **1987**, *6*, 692–696; [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998.

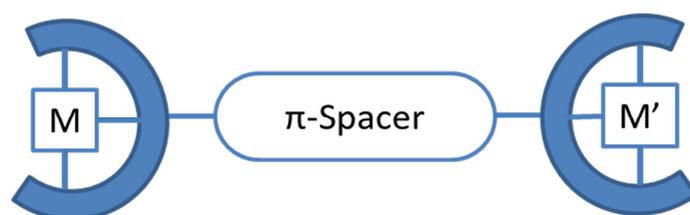
## 2 Literaturübersicht

---

### 2.1 Elektronentransfer über Silanspacer

#### 2.1.1 Molecular Wires

Das Konzept der „molecular devices“ ist in den letzten Jahren mehr und mehr in den Fokus der chemischen Forschung gerückt.<sup>5</sup> Durch die Synthese von Carbonanotubes und Graphen konnten große Fortschritte in der Entwicklung von „molecular wires“ gemacht werden.<sup>6</sup> Häufig werden auch verbrückte zweikernige Übergangsmetallkomplexe verwendet, um einen intramolekularen Elektronenübergang herbeizuführen.<sup>7</sup> Hier können zum Beispiel bimetallische Bipyridinderivatkomplexe von Ruthenium, Rhodium, Osmium oder Iridium dienen, die über einen organischen  $\pi$ -konjugierten Spacer verbunden sind (**Abbildung 7**). Durch elektronische Anregung findet dann ein intramolekularer „charge-transfer“ Übergang (CT) statt, bei dem ein Elektron von einem Metallzentrum auf das andere übertragen wird. Allerdings sind in diesen Systemen Nachteile zu finden. So sind die meistens verwendeten Metalle selten und somit teuer und besitzen eine gewisse Toxizität und Umweltschädlichkeit.



**Abbildung 7:** Modell eines bimetallicen Komplexes mit  $\pi$ -Spacer.

Die organischen Spacer, die in diesen Systemen als „molecular wires“ verwendet werden, sind zwar in den meisten Fällen stabil und gut zugänglich, bergen jedoch andere Probleme. Die meist angewendeten  $\pi$ -konjugierten Systeme sind selbst elektronisch aktiv und greifen dementsprechend aktiv in den Prozess der Elektronenübertragung ein. Das bewirkt, dass die Ladungstrennung weniger „komplett“ ist, da die Elektronen über die gesamte Verbindung stärker delokalisiert sind, als bei  $\sigma$ -gebundenen Spacern. Bei  $\sigma$ -gebundenen

---

<sup>5</sup> [18] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Nano Today* **2007**, 2, 18–25; [19] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953–1010; [1] *Molecular Wires: From Design to Properties*, Springer, Berlin ; New York, **2005**.

<sup>6</sup> [20] J. R. Pinzon, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, *Topics in Current Chemistry* **2012**, 312, 127–174.

<sup>7</sup> [1] *Molecular Wires: From Design to Properties*, Springer, Berlin ; New York, **2005**; [2] L. D. A. Siebbeles, F. C. Grozema, *Charge and exciton transport through molecular wires*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.

Kohlenstoffspacern liegt der Nachteil in der sehr schlechten Leitfähigkeit der Brücke und somit einer verringerten Elektronenübertragung.

Dementsprechend macht es Sinn, sich nach neuen Möglichkeiten außerhalb der organischen Chemie umzusehen. Permethylierte Silane sollten als Alternative durchaus in Betracht gezogen werden. Sie sind (a) billig, zeigen (b) eine geringe Toxizität, sind (c) relativ leicht zu modifizieren und sie weisen (d) eine  $\sigma$ -Elektronen-Leitfähigkeit auf.

### 2.1.2 Delokalisierung der Si-Si- $\sigma$ -Bindungselektronen in alkylierten Silanen

Es gibt eine relativ große Anzahl von Arbeiten, die sich mit den UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften von Oligo- und Polysilanen beschäftigen und bereits in unterschiedlichen Reviews zusammengetragen wurden.<sup>8</sup> Es ist sehr interessant, dass kurze permethylierte Silane, wie das Hexamethyldisilan eine einzelne Absorptionsbande bei 200 nm zeigen, die einem  $\sigma\pi^*$ -Übergang zuzuschreiben ist. Wird diese Silankette verlängert, zeigen sich neue Banden bei höheren Wellenlängen bis über 300 nm (**Tabelle 1**).<sup>9</sup> Diese neuen Banden sind  $\sigma\sigma^*$ -Übergänge, die durch Delokalisierung der  $\sigma$ -Elektronen zustande kommen.<sup>10</sup> Diese Delokalisierung lässt sich mit  $\sigma$ -Konjugation und  $\sigma$ -Hyperkonjugation und einem dadurch hervorgerufenen Anstieg der HOMO und Absinken der LUMO-Energieniveaus erklären.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei cyclischen und bicyclischen Silanen gefunden. Jedoch zeigen kleine Silanringe wie z. B.  $(\text{Me}_2\text{Si})_5$  ebenfalls Absorptionen bei geringerer Energie (bis 300 nm). Bei steigender Ringgröße zeigt sich zunächst eine hypsochrome Verschiebung und ab einer gewissen Ringgröße erst wieder die von linearen Silanen bekannte bathochrome Verschiebung (**Tabelle 1**).<sup>11</sup>

Bicyclische Silane weisen auch Absorptionen bis über 300 nm auf. Dabei zeigt die Verbindung Bis(trimethylsilyl)octamethylbicyclo[2.2.0]hexasilan (**19**) stärkere Absorptionen bis 320 nm, aber das Bis(trimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (**BOS**) nur eine schwache Absorption bis 300 nm.<sup>12</sup> Vor kurzem von Marschner und Ottosson publizierte TD-DFT

<sup>8</sup> [21] *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, **2007**; [22] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 999–1020; [23] K. Matyjaszewski, D. Greszta, J. S. Hrkach, H. K. Kim, *Macromolecules* **1995**, *28*, 59–72.

<sup>9</sup> [24] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 369–371. [25] W. G. Boberski, A. L. Allred, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 65–72.

<sup>10</sup> [22] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 999–1020; [26] C. G. Pitt, M. M. Bursey, P. F. Rogerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 519–522.

<sup>11</sup> [27] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1041–1050; [28] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478; [29] A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185; [30] E. Hengge, H. Stüger, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 2177–2216.

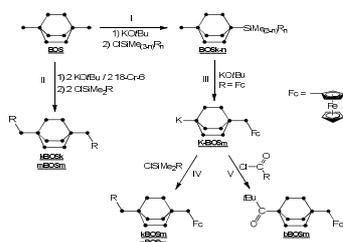
<sup>12</sup> [29] A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185.

Berechnungen zeigen, dass die langwelligsten UV-Absorptionen des bicyclischen Silans **BOS** nicht von  $\sigma^*$ -Übergängen, sondern von  $\sigma\pi^*$ -Übergang herrühren.<sup>13</sup>

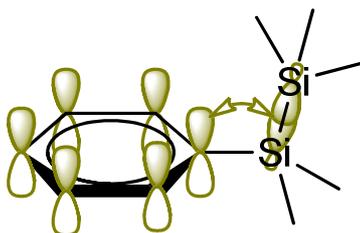
Das *tert*butylsubstituierte Bicyclo[1.1.1]pentasilan (**Abbildung 8**) zeigt wiederum nur Absorptionen bis 260 nm.<sup>14</sup> Werden zwei bzw. drei dieser bicyclischen Einheiten aneinander gekoppelt, wird eine deutliche bathochrome Verschiebung bei steigender Kettenlänge zu 300 nm bzw. 325 nm beobachtet.

Mit  $sp^2$ - oder  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffen substituierte Silane zeigen in ihren UV-Spektren einen deutlichen bathochromen Shift.<sup>15</sup> Dieser Effekt tritt besonders bei phenylierten Silanen auf. *Ab initio* MO Berechnungen haben ergeben, dass bei der stabilsten Konformation des Phenylpentamethyldisilans die Silankette rechtwinklig zur Phenylebene steht.<sup>16</sup> In dieser Position entsteht eine optimale Überlappung der Si-Si- $\sigma$ -Bindungorbitale mit den Aryl- $\pi$ -Orbitalen, so dass  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stattfinden (**Abbildung 9**).

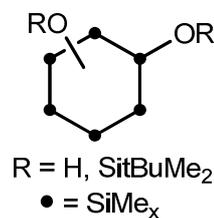
Auch elektronegative Heteroatome, wie ein Halogenid, Sauerstoff oder Stickstoff erzeugen einen bathochromen Shift. Bei persubstituierten Verbindungen kann diese Verschiebung sehr ausgeprägt sein (z.B.  $Si_6I_{14}$ :  $\lambda_{max} = 400$  nm).<sup>17</sup> Aber auch bei mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen tritt dieser Effekt auf (**Abbildung 10; Tabelle 1**).<sup>18</sup>



**Abbildung 8:** Oligobicyclo[1.1.1]pentasilan.



**Abbildung 9:** Wechselwirkung im Phenylpentamethyldisilan.



**Abbildung 10:** heterosubst. Cyclohexasilane.

<sup>13</sup> [31] A. Wallner, R. Emanuelsson, J. Baumgartner, C. Marschner, H. Ottosson, *Organometallics* **2013**, *32*, 396–405.

<sup>14</sup> [32] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344.

<sup>15</sup> [24] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 369–371; [33] H. Sakurai, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1894–1895; [34] H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 261–286; [35] J. A. Shaw-Taberlet, J.-R. Hamon, T. Roisnel, C. Lapinte, M. Flock, T. Mitterfellner, H. Stueger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2046–2055.

<sup>16</sup> [36] M. Yamamoto, T. Kudo, M. Ishikawa, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3144–3154.

<sup>17</sup> [37] H. Stueger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 873–887.

<sup>18</sup> [38] H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics* **2005**, *24*, 6374–6381; [39] T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften Sauerstoffs-substituierter Cyclohexasilane, Dissertation Technische Universität Graz, **2010**; [40] K. Renger, A. Kleewein, H. Stüger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *169*, 125–128; [41] H. Stueger, G. Fuerpass, J. Baumgartner, T. Mitterfellner, M. Flock, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1598–1606.

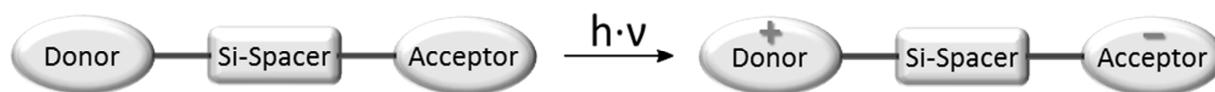
**Tabelle 1:** UV-Absorptionen von linearen, cyclischen und funktionalisierten permethylierten Silanen.<sup>19</sup>

$\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\text{cyclo}-(\text{SiMe}_2)_n$	$\lambda_{\text{max}}$	subst. Silane	$\lambda_{\text{max}}$
n = 2	198	n = 4	304	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$	230
n = 3	215	n = 5	275	$\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{NSiMe}_3$	264
n = 5	250	n = 6	258	1,4- $\text{Si}_6\text{Me}_{11}(\text{NSiMe}_3)$	266
n = 8	272	n = 8	246	$\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OR}$	269
n = 10	279	n = 9	242	1,3- $\text{Si}_6\text{Me}_{10}(\text{OR})_2$	280
n = 12	285	n = 10	285	1,4- $\text{Si}_6\text{Me}_{10}(\text{OR})_2$	275
n = 18	291	n = 12	288	1,3,5- $\text{Si}_6\text{Me}_{10}(\text{OR})_2$	295

Neben den UV-spektroskopischen Eigenschaften, sind auch andere elektronische Eigenschaften von Polysilanen von Bedeutung. So zeigen Silane geringe Reduktionspotentiale, die mit den UV-spektroskopischen Ergebnissen in Verbindung stehen.<sup>20</sup> Besonders cyclische Silane zeigen interessante Eigenschaften bezüglich ihrer Reduzierbarkeit, bzw. Oxidierbarkeit zu Radikalen und weisen gewisse „aromatische Eigenschaften“ auf.<sup>21</sup>

### 2.1.3 Elektronenleitung über Silanspacer

Nach den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Erkenntnissen müsste es möglich sein, ein Elektron durch ein Donor-Akzeptor funktionalisiertes Silan zu transportieren (**Abbildung 11**). Publikationen zu diesem Thema sind jedoch eher selten und sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

**Abbildung 11:** Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen über einen Silanspacer.

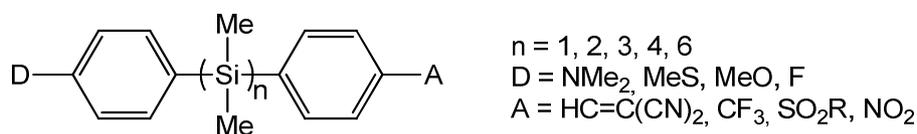
*Mignani et. al.* untersuchte als erstes Donor-Akzeptor-substituierte Silane (**Abbildung 12**) auf ihre Eigenschaften bezüglich der Nicht-Linearen-Optik (NLO) und verglich diese mit analogen

<sup>19</sup> [27] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1041–1050; [24] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 369–371; [38] H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics* **2005**, *24*, 6374–6381.

<sup>20</sup> [42] H. Bock, W. Ensslin, *Angew. Chem., Int. Ed. in English* **1971**, *10*, 404–405; [34] H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 261–286.

<sup>21</sup> [27] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1041–1050.

alkenverbrückten Verbindungen.<sup>22</sup> Entsprechend war er der Erste, kurz gefolgt von *Hissink et al.*<sup>23</sup>, der Wechselwirkungen über Silanspacer nachwies (UV-Daten in **Tabelle 3**). Diese stellten sich im Vergleich mit organischen  $\pi$ -verbrückten Spacern jedoch als schwächer heraus. Im Endeffekt konnten sich silanverbrückte Verbindungen nicht im Bereich der NLO durchsetzen.



**Abbildung 12:** Beispiele für linear verbrückte Donor-Akzeptor-Verbindungen.

*Pannell et al.* synthetisierten bisferrocenylsubstituierte Silane unterschiedlicher Kettenlängen und führten cyclovoltammetrische Messungen (CV) durch.<sup>24</sup> Kurzkettige Silane ( $\text{Si}_1$  bis  $\text{Si}_3$ ) zeigen dabei zwei reversible Oxidationen, bei denen die Differenz der Oxidationspotentiale mit steigender Kettenlänge geringer wird (**Tabelle 2**). Beim Hexasilan wird nur noch ein reversibler Redoxvorgang beobachtet. Weiterhin führten sie cyclovoltammetrische Studien an Silanverbindungen mit Ferrocen als Donor durch.<sup>25</sup> Der Wechsel von einem gegenüberliegenden Phenylsubstituenten zu einer stark Elektronen ziehenden Gruppe ( $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ) bewirkt einen deutlichen Shift des Oxidationspotentials um 30 mV.

**Tabelle 2:** CV-Daten von Silanverbrückten Bisferrocenylkomplexen.

Verbindung	$E_{\text{pa}}(1)$	$E_{\text{pa}}(2)$	$\Delta E_{\text{pa}}$
Fc-SiMe <sub>2</sub> -Fc	0.58	0.73	0.15
Fc-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Fc	0.56	0.67	0.11
Fc-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Fc	0.54	0.62	0.08

Mit Dicarboxylcyclopentadienyleisen(II) (Fp) und Dicarboxylcyclopentadienylruthenium(II) (Rp) substituierten Disilanderivaten führten *Grogger und Stüger* UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen durch.<sup>26</sup> Das UV-Spektrum zeigt starke Wechselwirkungen des Fp bzw. Rp

<sup>22</sup> [3] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics* **1991**, *10*, 3656–3659; [4] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, *9*, 2640–2643; [5] G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, *10*, 3660–3668.

<sup>23</sup> [43] D. Hissink, H. J. Bolink, J.-W. Eshuis, P. F. van Hutten, G. G. Malliaras, G. Hadziioannou, in (Ed.: G.R. Moehlmann), **1993**, pp. 37–47; [44] D. Hissink, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, F. van Bolhuis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 25–34.

<sup>24</sup> [45] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983–1987.

<sup>25</sup> [8] H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, *19*, 770–774.

<sup>26</sup> [46] C. Grogger, H. Fallmann, G. Fürpaß, H. Stüger, G. Kickelbick, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 186–195; [47] G. Fürpass, Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen Als Donor in Dipolaren Oligosilanen, Diplomarbeit Technische Universität Graz, **2000**; [48] M. Braunwarth, Neue Rutheniumkomplexe Mit Siliziumorganischen Liganden, Diplomarbeit Technische Universität Graz, **2008**.

mit einem Dicyanoethenylphenyl-Akzeptor, was durch eine Absorptionsbande bei 360 nm und Absorptionen bis 450 nm deutlich wird (**Tabelle 3**).

Lapinte und Stüger untersuchten zweikernige Eisen(II)komplexe mit Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp\*) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethanliganden (dppe).<sup>27</sup> Dabei sind die Eisenzentren über ein C≡C-Fragment mit dem Silanspacer verbunden. Sowohl durch CV als auch durch EPR-spektroskopische Messungen konnten Wechselwirkungen zwischen den mono-, di- und trisilanverbrückten Eisenzentren nachgewiesen werden.

**Tabelle 3:** UV-Spektroskopische Daten einiger Silanverbrückter D-A-Verbindungen.

D-(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -A	-D	-A	λ <sub>max</sub>
n = 1 <sup>28</sup>	-Ph-NMe <sub>2</sub>	-Ph-CH=C(CN) <sub>2</sub>	320
n = 2 <sup>28</sup>			334
n = 2 <sup>29</sup>	-Fc		335, 409, 456sh
n = 6 <sup>29</sup>			263, 323, 363
n = 2 <sup>30</sup>	-Fp		309, 360sh
n = 2 <sup>31</sup>	-Rp		300, 360

An ganz ähnlichen Verbindungen wie Mignani führten Venkataraman und Nuckolls *et. al.*<sup>32</sup> Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe der „scanning tunneling microscope-based break-junction“ Technik (STM-BJ) durch. Hierzu synthetisierten sie α,ω-Bis(4-methylthio)phenyloligosilane (**Abbildung 12**: D = A = SMe) mit unterschiedlichen Silanlängen (n = 1 bis 5) und machten sich die Affinität der SMe-Einheiten zu Gold zunutze. Die Messungen zeigten, dass die Leitfähigkeitsabnahme der Silane mit steigender Kettenlänge sehr gering ist und mit Polyacetylen-Fragmenten vergleichbar ist.

De Schryver *et. al.* beobachteten in Fluoreszenzmessungen neben den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen durch das Si-Bindungsgerüst eines Trisilans (TBI: through bond interactions) auch direkte, durch den Raum stattfindende Wechselwirkungen (TSI: through space interactions).<sup>33</sup> Karatsu *et. al.* synthetisierten α,ω-substituierte Anthryl- und Naphthyl-

<sup>27</sup> [49] P. Hamon, F. Justaud, O. Cador, P. Hapiot, S. Rigaut, L. Toupet, L. Ouahab, H. Stueger, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17372–17383.

<sup>28</sup> [4] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, *9*, 2640–2643.

<sup>29</sup> [50] H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane Mit Interessanten Elektronischen Und Nichtlinearen Optischen Eigenschaften, Dissertation Technische Universität Graz, **1999**.

<sup>30</sup> [46] C. Grogger, H. Fallmann, G. Fürpaß, H. Stüger, G. Kickelbick, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 186–195;

<sup>31</sup> [48] M. Braunwarth, Neue Rutheniumkomplexe Mit Siliziumorganischen Liganden, Diplomarbeit Technische Universität Graz, **2008**.

<sup>32</sup> [51] R. S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4541–4544.

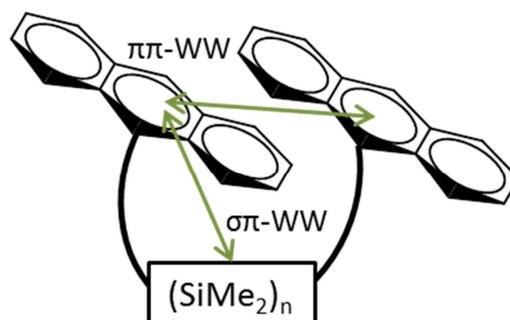
<sup>33</sup> [9] F. C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J. W. Verhoeven, J. Gelan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1994**, *82*, 171–179.

Derivate von linearen Silanen.<sup>34</sup> Dabei wurden sowohl  $\sigma\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Arylsubstituenten und Silan als auch  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Naphthyl- bzw. Anthrylsubstituenten nachgewiesen (**Abbildung 13**).

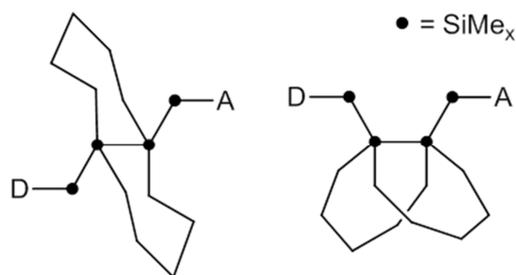
*Tamao et. al.* führten ausführliche fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an linearen Silanen unterschiedlicher Länge ( $\text{Si}_1$  bis  $\text{Si}_5$ ) mit Zinkporphyrin-Donor und Fulleren-Akzeptor durch. Dabei stellten sie fest, dass die TSI wesentlich schneller abläuft, als die TBI.<sup>35</sup> Weiterhin konnte durch die Einführung von Alkylbrücken in den Silanspacer die Konformation der linearen Silane kontrolliert werden (**Abbildung 14**). Dadurch konnte *Tamao* zeigen, dass die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen nicht von der Konformation des Spacers abhängig sind.<sup>36</sup>

Dies ist durchaus beachtlich, da häufig von einer Konformationsabhängigkeit der  $\sigma\sigma^*$ -Wechselwirkungen von permethylierten Silanen berichtet wird. Sowohl theoretische Berechnungen als auch experimentelle Daten zeigen eindeutig, dass eine all-*trans*-Konformation von Vorteil ist.<sup>37</sup>

Trotz der TSI- und TBI-Konkurrenzmechanismen des Elektronentransfers gibt es bis heute fast ausschließlich Forschungsarbeiten an Donor-Akzeptor-Verbindungen mit linearen Silanen. *Stüger und Rautz* synthetisierten Cyclohexasilanderivate mit einem Ferrocen-Donor und einem 2,2-Dicyanoethylphenyl-Akzeptor.<sup>38</sup> Durch Mössbauer-Spektren konnten eher schwache D-A-Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Allerdings zeigten UV-Spektren



**Abbildung 13:**  $\pi\pi$ - (TSI) und  $\sigma\pi$ -Wechselwirkungen (TBI) von Bisanthrylsilanen.



**Abbildung 14:** Kontrolle der Konformation im Silanspacer von *Tamao et. al.*<sup>36</sup>

<sup>34</sup> [52] T. Karatsu, T. Shibata, A. Nishigaki, A. Kitamura, Y. Hatanaka, Y. Nishimura, S. Sato, I. Yamazaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12184–12191; [53] T. Karatsu, M. Terasawa, S. Yagai, A. Kitamura, T. Nakamura, Y. Nishimura, I. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1029–1035.

<sup>35</sup> [7] M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2973–2979.

<sup>36</sup> [6] Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 356–367.

<sup>37</sup> [54] K. Tamao, H. Tsuji, M. Terada, M. Asahara, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3287–3290; [9] F. C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J. W. Verhoeven, J. Gelan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1994**, *82*, 171–179. [55] A. Bande, J. Michl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8504–8517; [56] P. Trefonas, J. R. Damewood, R. West, R. D. Miller, *Organometallics* **1985**, *4*, 1318–1319; [57] D. W. Rooklin, T. Schepers, M. K. Raymond-Johansson, J. Michl, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 511; [58] H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10246–10248.

<sup>38</sup> [50] H. Rautz, Donor-Akzeptor-substituierte Polysilane Mit Interessanten Elektronischen Und Nichtlinearen Optischen Eigenschaften, Dissertation Technische Universität Graz, **1999**; [59] H. Rautz, H. Stüger, G. Kickelbick, C. Pietzsch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 167–178.

erhöhte Wechselwirkungen zwischen dem Phenylsubstituenten und dem cyclischen Silan, verglichen mit analogen linearen Di- und Hexasilanen.

Charge-transfer Übergängen über ein Bicyclo[2.2.2]octasilangerüst wurden bisher kaum Beachtung entgegengebracht. Dabei zeigen Untersuchungen an analogen organischen Bicyclo[2.2.2]octan verbrückten Verbindungen unerwartet effiziente Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.<sup>39</sup> Zudem konnten *Kira et. al.* in fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an einem monosubstituierten Phenyltridecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan charge-transfer Übergänge beobachten.<sup>40</sup>

---

<sup>39</sup> [60] A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **1987**, 327, 508–511;

[61] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6090–6092.

<sup>40</sup> [62] W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 4666.

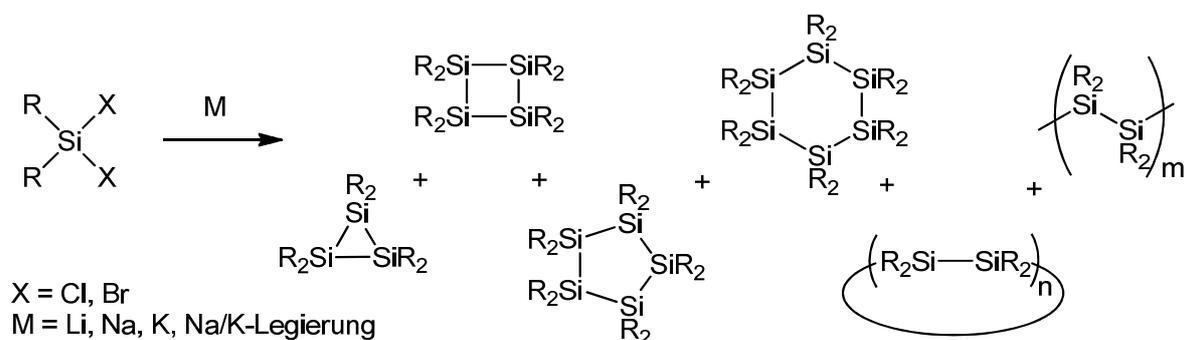
## 2.2 Synthese, Funktionalisierung und Eigenschaften von Oligosilanen

### 2.2.1 Methoden zur Si-Si-Bindungsknüpfung

#### 2.2.1.1 Wurtz-analoge Kupplung

Die wohl älteste Methode zur Bildung von Si-Si-Bindungen ist die Kupplung von Organosilylhalogeniden mit Alkalimetallen analog der organischen Wurtz-Kupplung. Zunächst von Kipping entwickelt<sup>41</sup> und später von vielen anderen aufgegriffen<sup>42</sup>, wurde dieses Verfahren zum wohl wichtigsten in der Synthese von Oligosilanen und ist entsprechend oft in Reviews oder Fachbüchern zu finden.<sup>43</sup>

Die Wurtz-analoge Kupplung wird meist dazu verwendet um cyclische oder polymere Silane darzustellen (**Abbildung 15**). Dabei wird ein Diorganosilyldichlorid (oder -bromid) mit einem Alkalimetall als Reduktionsmittel umgesetzt. Als reduktives Kopplungsreagenz kann Lithium, Natrium oder auch Kalium genutzt werden. Häufig wird auch auf eine Na-K-Legierung oder auf C<sub>8</sub>K zurückgegriffen. Aus diesen Reaktionsgemischen werden meist Gemische aus cyclischen Silanen unterschiedlicher Ringgrößen und Silanpolymeren gewonnen<sup>44</sup>, die dann destillativ oder durch Umkristallisieren voneinander getrennt werden können. Dabei bestimmen sowohl die organischen Substituenten als auch die Reaktionsbedingungen und das Reduktionsmittel die Zusammensetzung des Produktgemisches. Die Ringgröße der entstehenden Cyclosilane hängt dabei stark von den Substituenten ab. Bei großen Substituenten entstehen entsprechend kleine Ringe<sup>45</sup>, bei kleinen Substituenten große Ringe



**Abbildung 15:** Typische Wurtz-analoge Kupplung zur Darstellung von cyclischen Oligosilanen und Polysilanen.

<sup>41</sup> [63] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 119, 830; <sup>[64]</sup> F. S. Kipping, *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, 125, 2291.

<sup>42</sup> [65] U. G. Z. Stolberg, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 206–206; <sup>[66]</sup> H. Gilman, R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1651–1653.

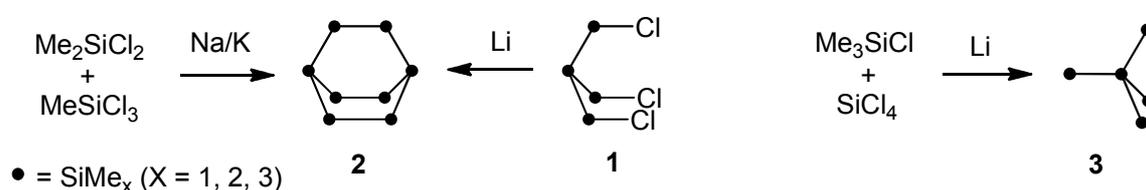
<sup>43</sup> [67] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359–1410; <sup>[21]</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, **2007**; <sup>[30]</sup> E. Hengge, H. Stüger, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 2177–2216.

<sup>44</sup> [27] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041–1050.

<sup>45</sup> [68] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311–312.

und Polymere<sup>44</sup>. Die Länge so entstehender offenkettiger Polysilane hängt ebenfalls vom Reduktionsmittel, vom Lösungsmittel und auch von der Temperatur ab.<sup>46</sup>

Nicht nur einfache cyclische Silane mit der Zusammensetzung  $(\text{SiR}_2)_n$ , sondern auch komplexere Strukturen können durch die Wurtz-analoge Kupplung dargestellt werden. So wurde das Bicyclo[2.2.2]octasilan (**2**), dessen Grundstruktur in dieser Arbeit eine große Rolle spielt, bereits 1970 von *West et al.* aus Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan und einer Na/K-Legierung dargestellt (**Abbildung 16**).<sup>47</sup> *Kira et al.* synthetisierten dieselbe Verbindung vor einigen Jahren in besseren Ausbeuten ausgehend von Tris(chlorodimethylsilyl)methylsilan in einer Wurtz-analogen Kupplung mit Lithium.<sup>48</sup> Auch das Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**3**) kann durch Kupplung von Chlorotrimethylsilan und Tetrachlorsilan mit Lithium dargestellt werden.<sup>49</sup>



**Abbildung 16:** Beispiele für die Wurtz-analoge Kupplung zur Darstellung offenkettiger und polycyclischer Silane.

### 2.2.1.2 Si-Si-Bindungsknüpfung durch Salzeliminierung

Lange Zeit war die Wurtz-analoge Kupplung die beste Möglichkeit um Oligosilane darzustellen und bei simplen Strukturen, wie einfachen Cyclosilanen ist das auch heute noch so. Es ist zwar noch möglich, komplexere Verbindungen wie das bicyclische Silan **2** darzustellen, aber entweder ist die Ausbeute sehr gering (*West*: 0.5 %<sup>47</sup>) oder die Ausgangssubstanzen erfordern bereits aufwendige, mehrstufige Synthesen mit geringen Ausbeuten (*Kira*<sup>48</sup>). Sollen allerdings komplexe und womöglich asymmetrische Strukturen gezielt synthetisiert werden, ist die Wurtz-analoge Kupplung keine Option.

Die Reaktion von Metallsilaniden mit Silylhalogeniden ist in diesen Fällen eine attraktive Alternative. Als Beispiel soll hier die Modifikation des Tetrakis(trimethylsilyl)silans (**3**) dienen. Bereits in den 1960er Jahren wurde diese Verbindung durch *Gilman et al.*<sup>50</sup> mit Methyllithium (MeLi) zum Tris(trimethylsilyl)lithiumsilanid (Hypersilyllithium) umgesetzt (**Abbildung 17**). Bei der folgenden Umsetzung mit Dibromethan entsteht unter Abspaltung von Lithiumbromid und Ethylen das Hexakis(trimethylsilyl)disilan **4**. Dabei entsteht zunächst

<sup>46</sup> [23] K. Matyjaszewski, D. Greszta, J. S. Hrkach, H. K. Kim, *Macromolecules* **1995**, *28*, 59–72.

<sup>47</sup> [69] R. West, A. Indriksons, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6704–6705.

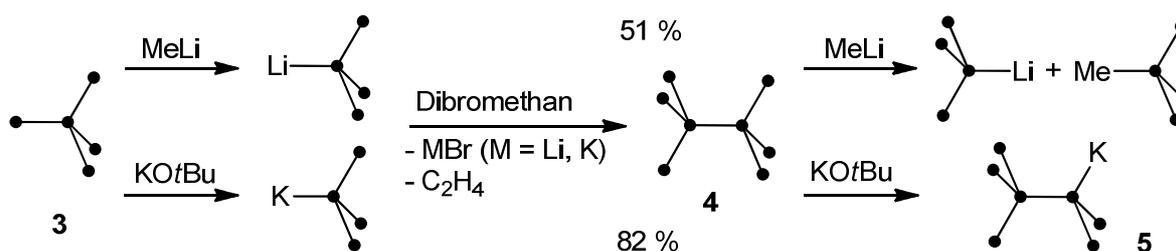
<sup>48</sup> [70] W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 626–627.

<sup>49</sup> [71] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454–1454.

<sup>50</sup> [72] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67–76; [73] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101

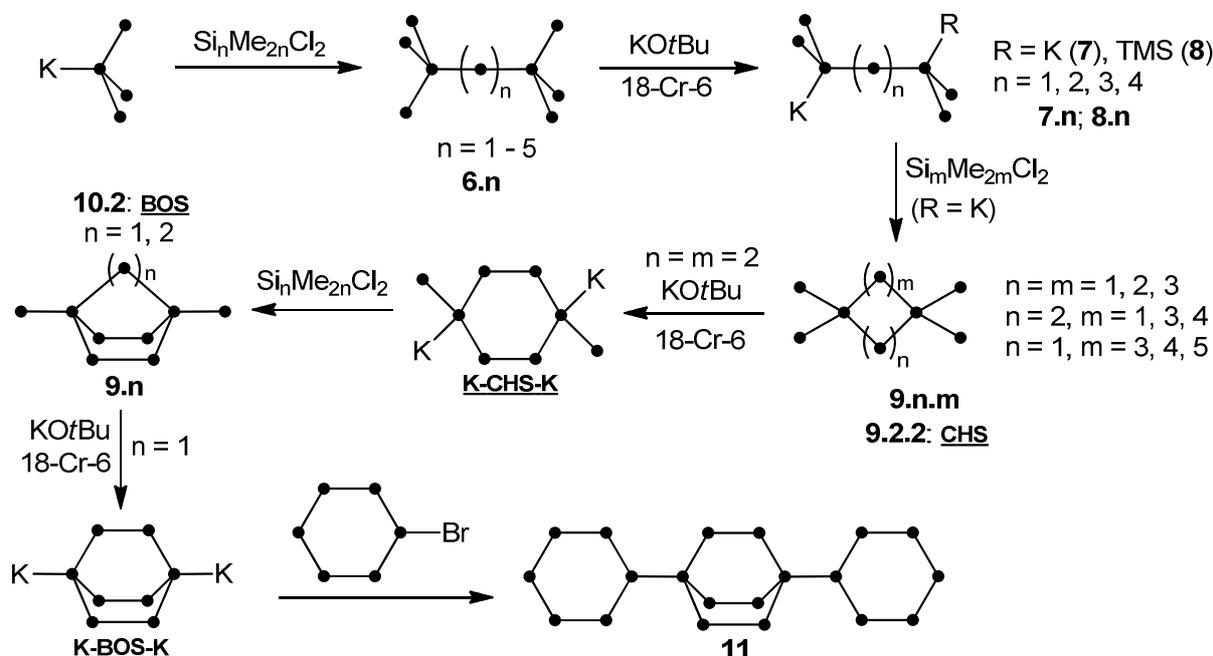
das Tris(trimethylsilyl)silylbromid (**TTMSS-Br**), das anschließend *in situ* mit einem Hypersilyllithium zum Endprodukt reagiert.

Mehr als 40 Jahre später entwickelte *Marschner*<sup>51</sup> eine ganz ähnliche Methode, indem er Verbindung **3** (**Abbildung 17**) mit *tert*Kaliumbutanolat (KOtBu) in THF zum Hypersilylkalium umsetzte. Die Folgereaktion mit Dibrommethan verläuft wie mit dem Hypersilyllithium, jedoch mit wesentlich besseren Ausbeuten. In weiterführenden Untersuchungen stellte sich heraus, dass KOtBu selektiv eine endständige Trimethylsilyleinheit abspaltet (Verbindung **5**), wobei MeLi dazu neigt die „innere“ Si-Si-Bindung zu spalten.



**Abbildung 17:** Darstellungsmethoden von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**4**) nach *Gilman*<sup>52</sup> und *Marschner*<sup>53</sup>.

Die hohe Selektivität der Trimethylsilyl-Abspaltung mit KOtBu ermöglicht es, ausgehend von **3** eine große Anzahl neuer permethylierter Silanverbindungen herzustellen (**Abbildung 18**). Auch wenn einige der dargestellten Verbindungen bereits bekannt waren<sup>54</sup>, erwies sich die



**Abbildung 18:** Synthese komplexer permethylierter Silanstrukturen.

<sup>51</sup> [74] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.

<sup>52</sup> [72] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67–76.

<sup>53</sup> [74] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.

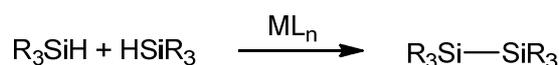
<sup>54</sup> [75] S. M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 247–252.

neue Reaktionsroute als effektiver und steigerte die Ausbeuten. Ausgehend von den verzweigten Verbindungen **6** lassen sich Dikaliumsilanide herstellen (**7**).<sup>55</sup> Hier wird häufig der Kronenether 18-Cr-6 als Additiv zugesetzt. In Folgereaktionen mit Dihalogeniden konnten eine Vielzahl an cyclischen (**9**) und bicyclischen Silanen (**10**; **BOS**) bis hin zu komplexen Strukturen wie Verbindung **11** dargestellt werden<sup>56</sup>.

### 2.2.1.3 Weitere Methoden zur Si-Si-Bindungsknüpfung

#### Dehydrierende Kupplung

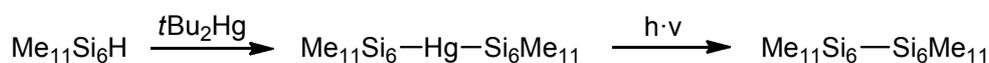
In der dehydrierenden Kupplung werden H-Silane mit Katalysatoren umgesetzt und unter Wasserstoffabspaltung Si-Si-Bindungen geknüpft. Als Katalysatoren werden Metallkomplexe der Gruppen 4, 8, 9 und 10 eingesetzt.<sup>57</sup> Dabei werden die Metalle der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) mehr für die Synthese von polymeren Silanen verwendet, die Metalle der höheren Gruppen (Ni, Pt, Pd, Rh, Fe) zur Darstellung kleinerer Verbindungen wie Di-, Tri- oder Tetrasilane (**Abbildung 19**).



**Abbildung 19:** Beispiel für die dehydrierende Kupplung.

#### Thermolyse oder Photolyse von Bis(silanyl)quecksilberverbindungen:

Aus H-Silanen lassen sich leicht Quecksilbersilanverbindungen herstellen, die schnell wieder unter Si-Si-Bindungsknüpfung zerfallen. Die Nachteile dieser Methode liegen in der Toxizität des angewendeten Reduktionsmittels Dialkylquecksilber und des Nebenproduktes Quecksilber (**Abbildung 20**).<sup>58</sup>



**Abbildung 20:** Photolyse von Bis(silanyl)quecksilberverbindungen.

<sup>55</sup> [28] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478; [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92; [77] R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731; [78] C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110–2125.

<sup>56</sup> [28] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478; [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92; [77] R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731; [78] C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110–2125.

<sup>57</sup> [79] J. Y. Corey, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **2004**, pp. 1–52.

<sup>58</sup> [80] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1495–1526. [81] F. K. Mitter, G. I. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 1–5.

**Elektrochemische Reduktion:**

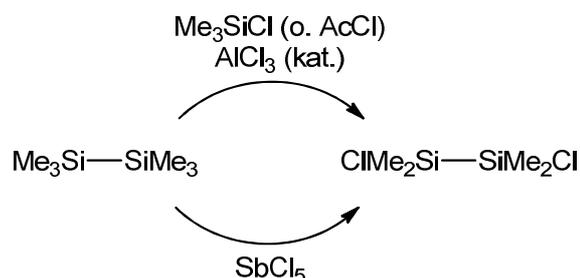
Si-Si-Bindungen können auch elektrochemisch geknüpft werden. Hierbei werden Alkylsilylhalogenide in einer kathodischen Reduktion umgesetzt (**Abbildung 21**).<sup>59</sup>



**Abbildung 21:** Elektrochemische Reduktion von Silylhalogeniden.

**2.2.2 Funktionalisierung von Silanen****2.2.2.1 Einführung von Abgangsgruppen****Substitution von Alkylgruppen:**

Alkylsubstituenten an Silanen können sukzessive abgespalten und durch Chloride substituiert werden. Als Beispiel soll hier die Chlorierung von Hexamethyldisilan dienen (**Abbildung 22**). Mit Trimethylchlorsilan und Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) als Katalysator kann das Disilan zum entsprechenden Dichlortetramethyldisilan umgesetzt werden.<sup>60</sup> Das Reaktionsgleichgewicht liegt jedoch zugunsten der Edukte. Deshalb wird das als zweites Produkt entstehende Tetramethylsilan im Laufe der Reaktion abdestilliert. Alternativ kann als Chlorierungsmittel auch Acylchlorid dienen.<sup>61</sup>



**Abbildung 22:** Chlorierung von Hexamethyldisilan.

Als zweite Alternative kann die Chlorierung auch mit starken Chlorierungsmitteln wie Antimonpentachlorid ( $\text{SbCl}_5$ ) durchgeführt werden.<sup>62</sup> Der Vorteil liegt darin, dass durch Verwendung von geringeren Mengen Antimonchlorid auch das Monochlorid dargestellt werden kann. Durch diese Reaktion lassen sich auch cyclische Silanderivate wie das Dodecamethylcyclohexasilan chlorieren.<sup>63</sup> So werden Gemische aus mono-, di- und trichlorierten Cyclohexasilanen gewonnen, wobei die Dichloride sowohl in 1,4- als auch in 1,3-Position am Silanring gebunden sind.

<sup>59</sup> [82] V. V. Jouikov, *ECS Transactions* **2008**, *15*, 317–323; [83] T. Fuchigami, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 1187–1232.

<sup>60</sup> [84] G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 59–79.

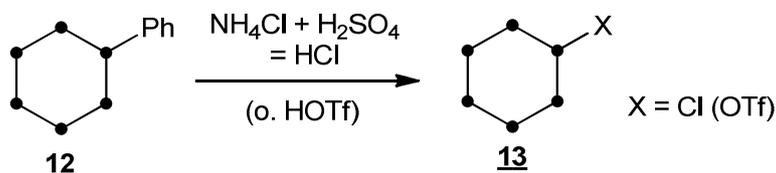
<sup>61</sup> [85] S. E. Denmark, J. M. Kallemeyn, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3483–3486.

<sup>62</sup> [86] E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 839.

<sup>63</sup> [87] B. Derczewski, W. Wojnowski, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 229–232; [39] T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften Sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane, Dissertation Technische Universität Graz, **2010**.

### Saure Abspaltung von Phenylsubstituenten:

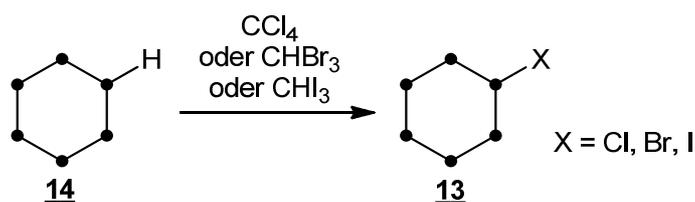
Phenylsubstituenten können mit Säuren von Oligosilanen abgespalten werden. Klassische Beispiele sind Chlorwasserstoff aus dem das entsprechende Chlorid gewonnen wird<sup>64</sup>, und Trifluormethansulfonsäure (HOTf), aus dem das Triflat (OTf) erhalten wird<sup>65</sup> (**Abbildung 23**). Diese Reaktionen verlaufen in der Regel sehr selektiv.



**Abbildung 23:** Saure Abspaltung von Phenylsubstituenten.<sup>66</sup>

### Halogenierung von H-Silanen:

Wasserstoffe können am Silan durch Halogenkohlenwasserstoffe abgespalten und das Silan entsprechend halogeniert werden. Typische Halogenierungsmittel sind Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, NCS, Bromoform, NBS und Jodoform (**Abbildung 24**).<sup>67</sup>



**Abbildung 24:** Halogenierung von H-Silanen.<sup>67</sup>

<sup>64</sup> [88] B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32.

<sup>65</sup> [89] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C23–C26.

<sup>66</sup> [88] B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32; [89] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C23–C26.

<sup>67</sup> [90] E. Hengge, H. Siegl, B. Stadelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 187–192; [91] E. Hengge, M. Eibl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 137–144; [92] W. Gee, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1964**, 2845–2846.

### 2.2.2.2 Funktionalisierung durch nucleophile Substitution

Wie in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben lassen sich Silane mit unterschiedlichen Methoden halogenieren. Für weitere Funktionalisierungen lassen sich diese Halogene relativ leicht substituieren. Die Anzahl der anzuwendenden Methoden ist jedoch gering, da es schnell zu einer Spaltung der Si-Si-Bindung kommt.

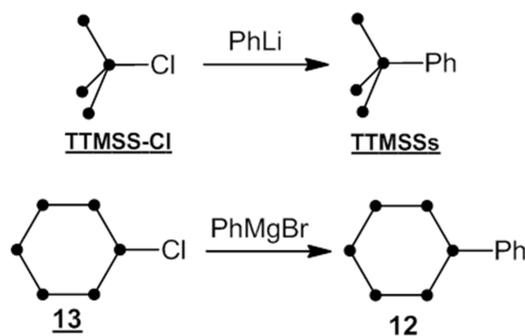
Eine sehr gängige Methode für die Funktionalisierung von Silanen ist die nucleophile Substitution von Silylhalogeniden (oder Triflaten) mit metallorganischen Verbindungen. Dabei wird in den meisten Fällen auf Organolithium- oder Grignard-Verbindungen zurückgegriffen.<sup>68</sup> In

**Abbildung 25** sind zwei Beispiele für die entsprechenden Substitutionen aufgeführt.

Zum einen die Reaktion des Tris(trimethylsilyl)chlorids (**TTMSS-Cl**) mit

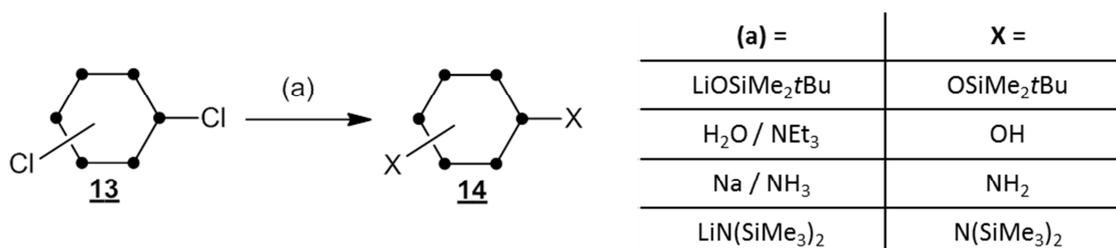
Phenyllithium und zum anderen die Grignard-Reaktion von

Chloroundecamethylcyclohexasilan (**13**) mit Phenylmagnesiumbromid.



**Abbildung 25:** Nucleophile Substitution von Silylhalogeniden mit Metallorganen.<sup>68</sup>

Die Halogene lassen sich auch mit Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff abspalten. Mit Wasser und Triethylamin als Hilfsbase lassen sich aus chlorierten Cyclohexasilanderivaten die entsprechenden Hydroxide darstellen.<sup>69</sup> In einer ganz ähnlichen Reaktion lässt sich das Amin mit Ammoniak und Natrium darstellen.<sup>70</sup> Auch mit stärkeren Nucleophilen wie einem Lithiumsilanolat<sup>71</sup> oder einen Lithiumbis(trimethylsilyl)amid<sup>72</sup> lassen sich Heterosubstitutionen durchführen (**Abbildung 26**).



**Abbildung 26:** Heterosubstitutionen an Chlorocyclohexasilanderivaten.<sup>69-72</sup>

<sup>68</sup> [88] B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32; [50] H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane Mit Interessanten Elektronischen Und Nichtlinearen Optischen Eigenschaften, Dissertation Technische Universität Graz, **1999**; [93] F. K. Mitter, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 47–52; [94] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, 21, 1023–1030.

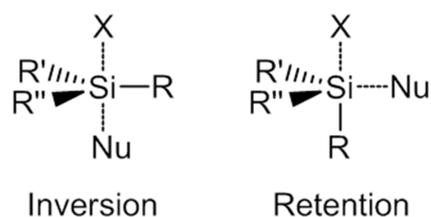
<sup>69</sup> [39] T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften Sauerstoffs-substituierter Cyclohexasilane, Dissertation Technische Universität Graz, **2010**.

<sup>70</sup> [95] H. Stueger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, 29, 618–623.

<sup>71</sup> [40] K. Renger, A. Kleewein, H. Stüger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, 169, 125–128.

<sup>72</sup> [38] H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics* **2005**, 24, 6374–6381.

Der Mechanismus der Substitution wurde bereits in vielen Reviews diskutiert.<sup>73</sup> Dabei ist zu beachten, dass die Reaktion nicht nach einem klassischen S<sub>N</sub>1-Mechanismus abläuft, sondern den S<sub>N</sub>2-Mechanismus bevorzugt. Studien haben ergeben, dass zunächst ein koordinativer Kontakt des Nucleophils zum Si nötig ist, um die Si-X-Bindung zu aktivieren. Ein solcher fünffachkoordinierter Übergangszustand muss aber nicht zwangsweise zu einer Inversion der Substituenten führen (**Abbildung 27**). Ein zweiter möglicher Mechanismus findet unter Retention der Substituenten über einen fünffachkoordinierten Übergangszustand statt, bei dem das Nucleophil und die Abgangsgruppe *cis* zueinander ausgerichtet sind.<sup>74</sup> Dabei spielen sowohl die Art des Nucleophils, das Lösungsmittel, als auch die Abgangsgruppe eine wichtige Rolle und können den Mechanismus beeinflussen.<sup>75</sup>



**Abbildung 27:** Mechanismen der nucleophilen Substitution am Silan.<sup>74</sup>

### 2.2.2.3 Funktionalisierung über Metallsilanide

Ausgehend von Metallsilaniden, wie z.B. **TTMSS-M** (M = Li, K; **Abbildung 28**), das schon in Kapitel 2.2.1.2 behandelt wurde, können ebenfalls Funktionalisierungen durchgeführt werden. Es können beispielsweise durch Si-Si-Bindungsknüpfung bereits funktionalisierte Silane eingeführt werden (Kapitel 2.2.1.2).<sup>76</sup> In Transmetallierungsreaktionen können die Alkalimetalle durch Erdalkali- oder frühe Übergangsmetalle ausgetauscht werden.<sup>77</sup> Mit Acylhalogeniden können Acylsilane dargestellt werden.<sup>78</sup> Eine Aufarbeitung mit einem sauren wässrigen Medium führt zur Bildung des entsprechenden H-Silans **TTMSS-H**<sup>79</sup>, das anschließend entsprechend der Reaktion in **Abbildung 24** für weitere Funktionalisierungen

<sup>73</sup> [96] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, n.d., pp. 495–511; <sup>[97]</sup> N. Auner, *Organosilicon chemistry: from molecules to materials 3.*, VCH, Weinheim [u.a.], 1997; <sup>[98]</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon And Breach, Basel, Switzerland, 1995.

<sup>74</sup> [99] L. H. Sommer, W. D. Korte, C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3463–3469; <sup>[100]</sup> R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 165–173.

<sup>75</sup> [96] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003, pp. 495–511; <sup>[100]</sup> R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 165–173.

<sup>76</sup> [74] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.

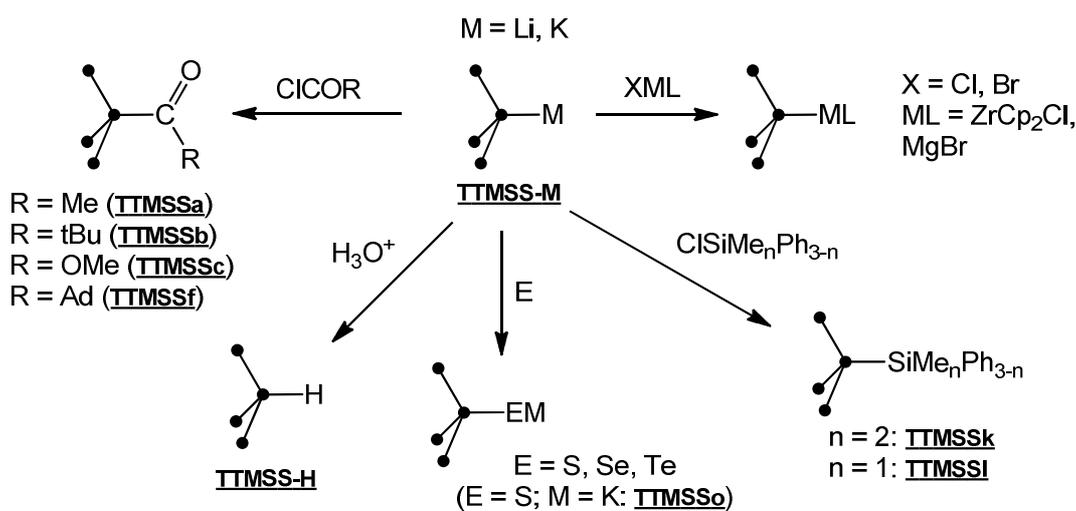
<sup>77</sup> [101] B. K. Campion, J. Falk, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2049–2056.

<sup>78</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383; <sup>[12]</sup> A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672.

<sup>79</sup> [73] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91–101; <sup>[74]</sup> C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.

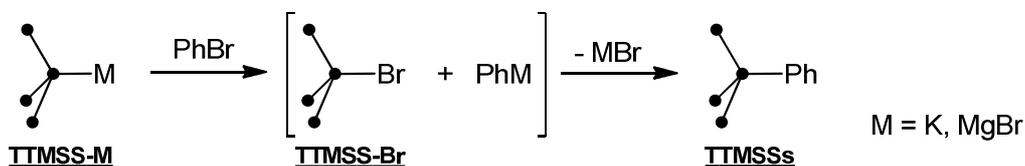
halogeniert werden kann<sup>80</sup>. Und mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur lassen sich die entsprechenden Chalkogenide darstellen<sup>81</sup>.

Bei Reaktionen mit organischen Halogeniden ist jedoch darauf zu achten, dass Silanide dazu tendieren in Transmetallierungsreaktionen die entsprechenden Halogenide zu bilden. So reagiert das **TTMSS-M** in **Abbildung 17** (Seite - 14 -) zunächst mit Dibrommethan zum **TTMSS-Br**, das anschließend *in situ* mit einem zweiten **TTMSS-M** zu Verbindung **4** reagiert.<sup>82</sup> Das parallel entstehende Bromethylithium bzw. Bromethylkalium wird unter Metallsalzabspaltung zum Ethylen reduziert.



**Abbildung 28:** Reaktionen ausgehend von Metallsilaniden.<sup>76-81</sup>

Bei einer Reaktion von **TTMSS-M** mit Phenylbromid wird zwar das **TTMSSs** erhalten, jedoch nicht in einer Einschritt-Reaktion. Zunächst bilden sich als Zwischenprodukte das **TTMSS-Br** und die entsprechende organometallische Verbindung, die im Anschluss zum Produkt weiter reagieren (**Abbildung 29**).<sup>83</sup> Entsprechend werden auch große Mengen des Nebenproduktes Hexakis(trimethylsilyl)disilan (**4**) gefunden.



**Abbildung 29:** Reaktionsweg von **TTMSS-M** mit Phenylbromid zum **TTMSSs**.<sup>83</sup>

<sup>80</sup> [102] A. G. Brook, L. Yau, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 9–14.

<sup>81</sup> [103] H. Lange, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 36–42; [104] H. Lange, U. Herzog, H. Borrmann, B. Walfort, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 4897–4908.

<sup>82</sup> [72] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 67–76.

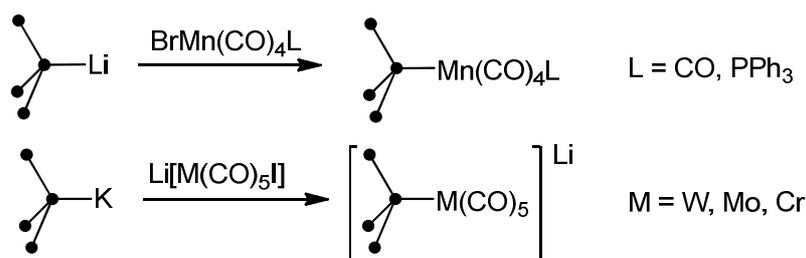
<sup>83</sup> [105] M. J. Sanganee, P. G. Steel, D. K. Whelligan, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3337–3339.

Bei der Reaktion mit Acylchlorid (**Abbildung 28**) ist eine solche Transmetallierungsreaktion unterdrückt. Es entsteht kein Silylhalogenid und kein entsprechendes organometallisches Zwischenprodukt. Mit dieser Ausnahme sind Funktionalisierungen aus genannten Gründen ausgehend von Silaniden wie **TTMSS-M** und organischen Halogeniden nur begrenzt möglich.

#### 2.2.2.4 Übergangsmetallkomplexe von peralkylierten Oligosilanen

Übergangsmetallkomplexe von Siliciumverbindungen gibt es durchaus reichlich.<sup>84</sup> In vielen Fällen ist das Silicium dabei mit Halogenen oder Arylsubstituenten versehen.<sup>85</sup> Häufig handelt es sich auch um Komplexe von H-Silanen wie es bei Übergangszuständen der dehydrierenden Kupplung (Kapitel 2.2.1.3) der Fall ist.<sup>86</sup> Übergangsmetallkomplexe von H-Silanen mit fünffach oder sechsfach koordiniertem Silicium wurden häufig von *Tilley et. al.* präsentiert.<sup>87</sup> Es existiert auch eine große Anzahl von Silen-, Disilen- oder Silylenkomplexen.<sup>88</sup> Stabile Komplexe, bei denen peralkylierte Oligosilane an einzelne Übergangsmetalle koordiniert sind, ohne dabei komplexe Cluster aufzubauen, sind jedoch eher selten. Die Darstellung einiger dieser Komplexverbindungen soll hier kurz diskutiert werden.

Für die Darstellung dieser Verbindungen gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist die Halogensubstitution an einem Übergangsmetallhalogenid (**Abbildung 30**).<sup>89</sup> Mit dieser Methode werden vor allem Übergangsmetalle der Gruppen 3 bis 7 dargestellt. Dabei werden Alkalimetallsilanide wie das **TTMSS-Li** oder **TTMSS-K** mit Übergangsmetallhalogenkomplexen unter Abspaltung der Alkalimetallhalogenide umgesetzt.



**Abbildung 30:** Darstellung von Silyl-Übergangsmetallkomplexen durch Halogensubstitution am Metallkomplex.

<sup>84</sup> [106] M. S. Eisen, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 2037–2128.

<sup>85</sup> [107] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.

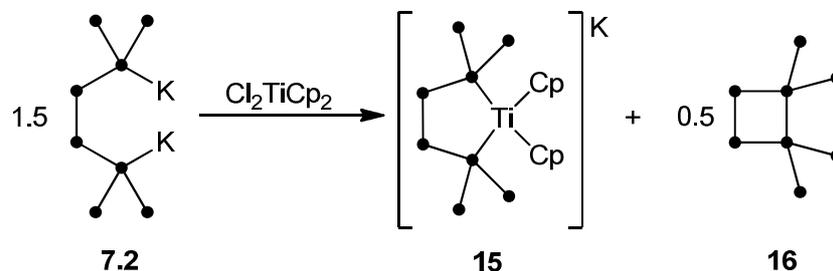
<sup>86</sup> [79] J. Y. Corey, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **2004**, pp. 1–52.

<sup>87</sup> [108] M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11115–11121.

<sup>88</sup> [109] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271.

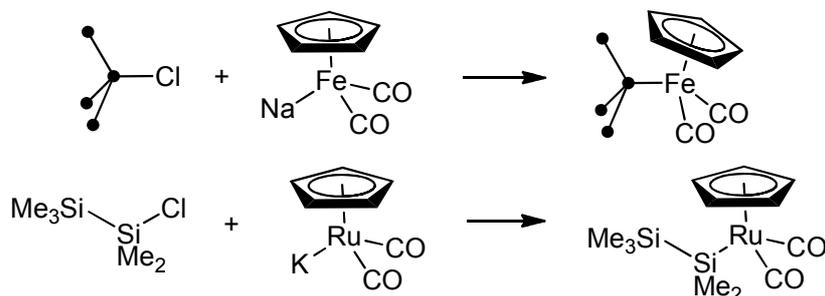
<sup>89</sup> [110] B. K. Nicholson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 211–220; [111] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, *24*, 4649–4653;

Dass diese Reaktion nicht immer so trivial verläuft, zeigt die Umsetzung der Verbindung **7.2** mit Titanocendichlorid (**Abbildung 31**).<sup>90</sup> Dabei wird das Titan(IV) zum Titan(III) unter Bildung des cyclischen Komplexes **15** reduziert. Als Nebenprodukt entsteht ein halbes Äquivalent des Cyclotetrasilans **16**.



**Abbildung 31:** Darstellung des Titanocen(III)komplexes **15**.

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung dieser Komplexe ist die Substitution an Silylhalogeniden mit anionischen Übergangsmetallkomplexen. Dies funktioniert mit den stark nucleophilen Fp- und Rp-Anionen (**Abbildung 32**), die ausgehend von den dimeren  $\text{Fp}_2$  und  $\text{Rp}_2$  sowohl chemisch mit Reduktionsmitteln als auch elektrochemisch gut zugänglich sind.<sup>91</sup> Aber auch entsprechende Rheniumpentacarbonylkomplexe wurden mit dieser Methode dargestellt.<sup>92</sup>



**Abbildung 32:** Darstellung von ÜM-Komplexen durch Substitution an Silylhalogeniden.

Die Darstellung von Silylübergangsmetallkomplexen, ausgehend von H-Silanen, ist meist komplexerer Natur. In vielen Fällen entstehen dabei keine Komplexe der Art  $\text{R}_3\text{Si} \rightarrow \text{ML}_n$ , sondern es bilden sich koordinative Bindungen der Si-H- $\sigma$ -Bindungsorbitale mit dem Metallzentrum. Dabei werden häufig Verbindungen isoliert, mit Si-Koordinationszahlen größer als 4.<sup>93</sup> Die entstehenden Komplexe sind meist instabil und reagieren unter Si-Si-Bindungsknüpfung weiter. Dies wird für die katalytische dehydrierende Kupplung genutzt (Kapitel 2.2.1.3).

<sup>90</sup> [112] M. Zirngast, U. Flörke, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.* **2009**, 5538.

<sup>91</sup> [110] B. K. Nicholson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 211–220; [48] M. Braunwarth, Neue Rutheniumkomplexe Mit Siliziumorganischen Liganden, Diplomarbeit Technische Universität Graz, **2008**; [113] K. H. Pannell, A. R. Bassindale, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 1–9; [47] G. Fürpass, Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen Als Donor in Dipolaren Oligosilanen, Technische Universität Graz, **2000**; [114] K. H. Pannell, J. M. Rozell, W. M. Tsai, *Organometallics* **1987**, 6, 2085–2088.

<sup>92</sup> [114] K. H. Pannell, J. M. Rozell, W. M. Tsai, *Organometallics* **1987**, 6, 2085–2088.

<sup>93</sup> [107] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175–292; [108] M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 11115–11121.

Tabelle 4: Darstellungsmethoden von polycyclischen Silanen.

Edukte	Mechanismus	Produkt	Bez.	Ausbeute
$\text{MeSiCl}_3 + \text{Me}_2\text{SiCl}_2$	Wurtz-Kupplung (Na/K)		2	0.5 % <sup>94</sup>
	Wurtz-Kupplung (Li)			19 % <sup>94</sup>
	$2 \text{ KOtBu} + \text{Me}_2\text{SO}_4$			95 % <sup>95</sup>
 + $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$	Salzeliminierung		<b>BOS</b>	96 % <sup>95</sup>
 + $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$	Salzeliminierung		17	95 % <sup>95</sup>
	katalysierte Isomerisierung		18	90 % <sup>96</sup>
 + $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	1) Transmetallierung 2) intramolekulare Salzeliminierung		19	94 % <sup>95</sup>
 + $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$	Salzeliminierung		20	97 % <sup>95</sup>
 + $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$	Salzeliminierung		21	37 % <sup>95</sup>
$\text{Me}_2\text{CHC}(\text{Me}_2)\text{-SiCl}_3$	Wurtz-Kupplung (Na)	 ● = $\text{Si-C}(\text{Me}_2)\text{CHMe}_2$	22a	2.6 % <sup>98</sup>
$2,6\text{-Et}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{-SiCl}_3$	Wurtz-Kupplung (Mg/MgBr <sub>2</sub> )	 ● = $2,6\text{-Et}_2\text{C}_5\text{H}_3$	22b	1 % <sup>97</sup>
$(2,6\text{-iPr}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{SiCl}_2)_2$ (oder $2,6\text{-Et}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{-SiCl}_3$ )	Wurtz-Kupplung (Mg/MgBr <sub>2</sub> )	 ● = $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_5\text{H}_3$	23	7 % (1 %) <sup>99</sup>

### 2.2.3 Bicyclische Silane

Über die Jahre wurde eine große Anzahl an unterschiedlichen bicyclischen Silanen mit unterschiedlichen Methoden dargestellt. In **Tabelle 4** sind eine Reihe der Verbindungen und deren Darstellungsmethoden aufgeführt. Viele der einfachen Bicyclen lassen sich durch Wurtz-Kupplung darstellen.<sup>94</sup> Die Ausbeuten bleiben dabei jedoch in den meisten Fällen gering. Es wird erneut deutlich, was die Entwicklung der TMS-Abspaltung mit KOtBu und die anschließende Reaktionen mit Chlorsilanen für einen Fortschritt gebracht hat. So lassen sich eine große Anzahl verschiedener Bicyclen mit guten Ausbeuten darstellen.<sup>95</sup> Dabei ist natürlich zu bedenken, dass die Ausgangssubstanzen relativ aufwendig darzustellen sind. Auch durch Aluminiumchlorid katalysierte Umlagerungs- und Isomerisierungsreaktionen lassen sich neue bicyclische Silane darstellen.<sup>96</sup> Aus diesen Reaktionen werden häufig Gemische aus unterschiedlichen cyclischen und bicyclischen Verbindungen erhalten. Nur in seltenen Fällen, wie im Beispiel **18**, wird selektiv ein Produkt erhalten.<sup>96</sup>

Bei gespannteren Verbindungen der Zusammensetzung (SiR)<sub>n</sub> wie der kubischen Struktur **22** oder dem trigonalen Prisma **23** werden sterisch anspruchsvollere Substituenten benötigt. Zwei kubische Silane wurden nahezu zeitgleich von *Sekiguchi*<sup>97</sup> (**22b**: R = CMe<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>) und *Matsumoto*<sup>98</sup> (**22a**: R = Diisopropylphenyl) dargestellt. Verbindung **22b** weist dabei eine nahezu perfekte Würfelstruktur auf, **22a** ist leicht verzerrt. Beide kubischen Strukturen wie auch das Prisma **23**<sup>99</sup> wurden mit der Wurtz-analogen Kupplung dargestellt. Die Ausbeuten bei diesen Verbindungen sind jedoch gering. Trotz großer Ringspannungen ist das Prisma **23** im festen Zustand über Monate sowohl thermisch als auch gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil.

Die Darstellungsmöglichkeiten der bicyclischen Grundstruktur von **BOS** und **2**, die in dieser Arbeit behandelt wird, wurde in Kapitel 2.2.1 bereits diskutiert. Die von *West* und *Kira* dargestellte Verbindung **2** wurde von *Kira* weiter funktionalisiert (**Abbildung 33**).<sup>100</sup> So konnten sowohl das Monochlorid **2-Cl** als auch das Dichlorid **Cl-BOS-Cl** durch Chlorierung mit BCl<sub>3</sub> dargestellt werden. **2-Cl** konnte weiterhin mit Kaliumgraphit zum Kaliumsilanid **2-K** und weiter mit Trimethylchlorsilan zu **BOS-Me** umgesetzt werden. Die nucleophile Substitution an **2-Cl** erwies sich aus sterischen Gründen als schwierig, konnte im Endeffekt jedoch mit Phenyllithium unter Zusatz von TMEDA im Milligramm-Maßstab realisiert und so **2-Ph**

<sup>94</sup> [69] R. West, A. Indriksons, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6704–6705; <sup>[70]</sup> W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 626–627.

<sup>95</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92; <sup>[115]</sup> M. Ishikawa, M. Watanabe, J. Iyoda, H. Ikeda, M. Kumada, *Organometallics* **1982**, *1*, 317–322.

<sup>96</sup> [28] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478. <sup>[116]</sup> H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Poelt, *Organometallics* **2011**, *30*, 3939–3954.

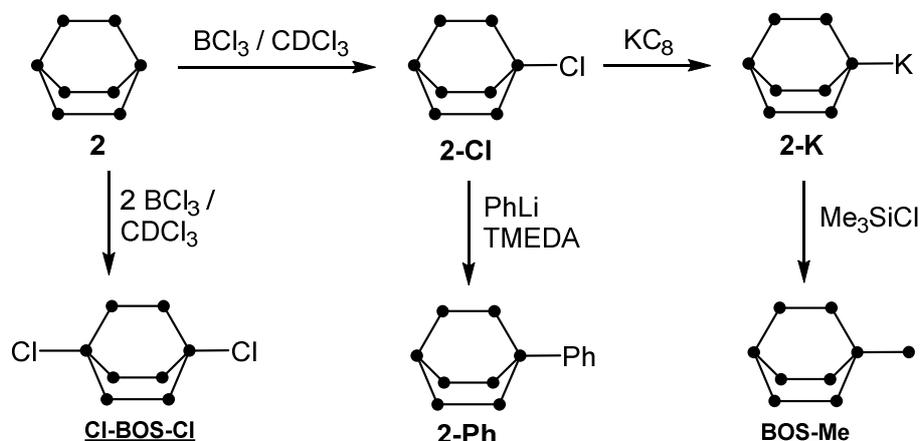
<sup>97</sup> [117] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260–6262.

<sup>98</sup> [118] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem., Int. Ed. in English* **1992**, *31*, 1354–1356.

<sup>99</sup> [119] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5853–5854.

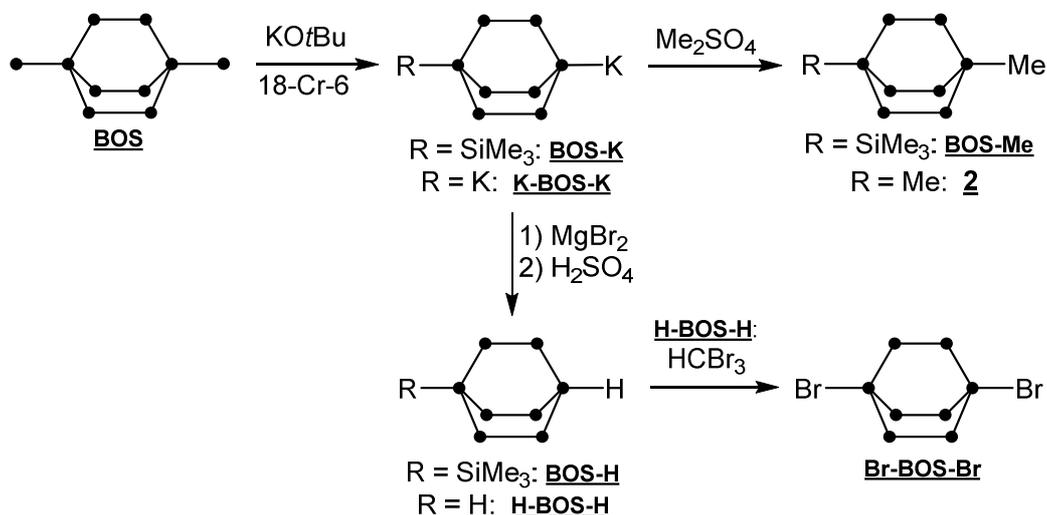
<sup>100</sup> [70] W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 626–627.

dargestellt werden.<sup>101</sup> Mit anderen Nucleophilen konnte **2-Cl** nicht zur Reaktion gebracht werden.



**Abbildung 33:** Funktionalisierung der bicyclischen Grundstruktur **2** nach Kira.<sup>100, 101</sup>

Bei der von Marschner *et. al.* dargestellten Verbindung **BOS** kann mit  $\text{KOtBu}$  selektiv eine oder beide Trimethylsilylsubstituenten abgespalten werden (**Abbildung 34**).<sup>102</sup> Ausgehend von den so erhaltenen Kaliumsilaniden **BOS-K** und **K-BOS-K** können mit Methylsulfat die Verbindungen **BOS-Me** bzw. **2** oder, mit einer verdünnten Schwefelsäure, die H-Silane **BOS-H** bzw. **H-BOS-H** dargestellt werden. Ausgehend von **H-BOS-H** wurde ebenfalls das Dibromid **Br-BOS-Br** dargestellt.<sup>103</sup> Ein Monohalogenid **BOS-X** konnte in den üblichen Publikationen nicht gefunden werden.



**Abbildung 34:** Funktionalisierung von **BOS** nach Marschner.<sup>102, 103</sup>

<sup>101</sup> [62] W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chem Comm* **2005**, 4666.

<sup>102</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, **685**, 79–92.

<sup>103</sup> [29] A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, **3**, 175–185.

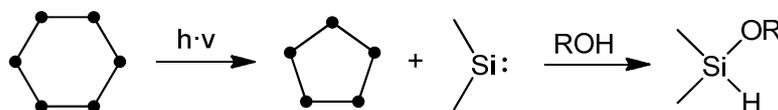
## 2.2.4 Photoreaktivität von Silanen

### 2.2.4.1 Allgemein

Die Chemie der permethylierten Silane wird häufig mit der organischen Chemie der Kohlenwasserstoffe verglichen. Dabei spiegeln die Siliciumatome den Kohlenstoff wider und die Methylsubstituenten die organisch gebundenen Protonen. Bis zu einem gewissen Grad sind diese Vergleiche auch durchaus sinnvoll, aber beim Vergleich der mittleren Bindungsenergien der Si-Si- ( $\sim 302$  kJ/mol) und der C-C-Bindungen ( $\sim 345$  kJ/mol) sowie der Si-C- ( $\sim 323$  kJ/mol) und der C-H-Bindung ( $\sim 416$  kJ/mol) sind bereits deutliche Unterschiede zu erkennen.<sup>104</sup> Weiterhin verfügen Siliciumverbindungen im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen über freie d-Orbitale, die bei Reaktionen zur Verfügung stehen. Werden dazu die unterschiedlichen Polaritäten in Betracht gezogen, so sind doch große Unterschiede in den Verbindungsklassen zu finden. Dementsprechend zeigen die Verbindungen auch recht große Unterschiede in ihren chemischen Eigenschaften. Dies drückt sich vor allem dadurch aus, dass sich Si-C-Bindungen relativ leicht mit Säuren spalten lassen (Kapitel 2.2.2.1) und Si-Si-Bindungen vor allem basisch leicht gespalten werden. Einfache Kohlenwasserstoffe sind gegenüber diesen Medien stabil.

Neben den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zeigen Si-Si-Bindungen ebenfalls eine gewisse Labilität gegenüber physikalischen Einflüssen wie Licht oder Hitze. Entsprechend ist die elektronische Anregung durch Licht nicht nur für Donor-Akzeptor-Eigenschaften von Interesse (Kapitel 2.1), sondern auch aufgrund der Photoreaktivität der Si-Si-Bindungen.<sup>105</sup>

Ein typisches Beispiel für die lichtinduzierte Si-Si-Bindungsspaltung ist die photochemische Ringkontraktion von Dodecamethylcyclohexasilan.<sup>106</sup> In dieser Reaktion wurde zum ersten Mal ein Silylen, das Dimethylsilylen nachgewiesen, das in unterschiedlichen Abfangreaktionen wie der Alkoholaddition oder einer [4+1]-Cycloaddition mit einem Butadien nachgewiesen werden konnte (**Abbildung 35**).



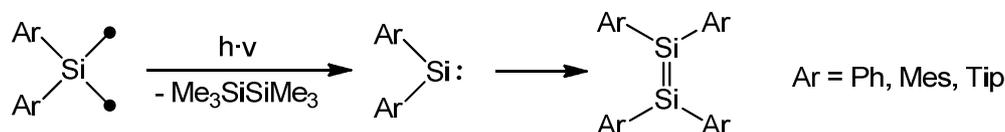
**Abbildung 35:** Ringkontraktion von Dodecamethylcyclohexasilan.

<sup>104</sup> [120] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin; New York, **1999**.

<sup>105</sup> [22] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 999–1020; [121] A. G. Brook, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 1233–1310.

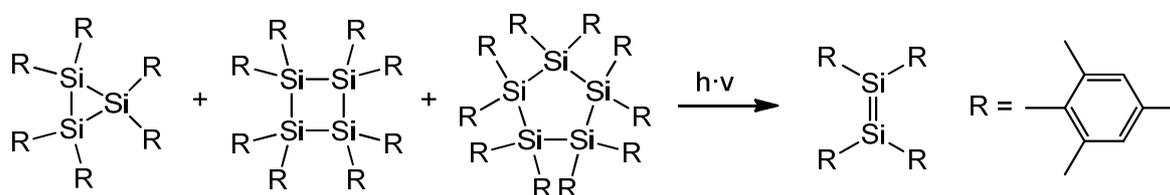
<sup>106</sup> [122] M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 325–332; [123] G. Levin, P. K. Das, C. L. Lee, *Organometallics* **1988**, *7*, 1231–1232.

Als sehr gute Möglichkeit zur Darstellung von Silylenen hat sich die zweifache Trimethylsilylabspaltung von 2,2-diarylsubstituierten Trisilanen erwiesen (**Abbildung 36**). Bei starker sterischer Abschirmung dimerisieren die Silylene und bilden stabile Disilene mit einer Si-Si-Doppelbindung.<sup>107</sup>



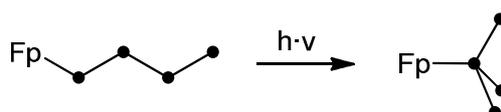
**Abbildung 36:** Photochemische Silylendarstellung ausgehend von 2,2-Diaryltrisilanen.

Später wurde die Darstellung der Disilene von *Napolitano et. al.* optimiert und ausgehend von einem Gemisch aus cyclischen, permesitylsubstituierten Tri-, Tetra- und Pentasilanen äquimolar dargestellt (**Abbildung 37**).<sup>108</sup>



**Abbildung 37:** Darstellung eines Disilens.

Auch Fp-Komplexe von permethylierten Silanen (vergl. Kapitel 2.2.2.4) sind bekannt dafür, sich durch Licht umzulagern. Dabei bilden sich bevorzugt Komplexe, bei dem das koordinierende Silanzentrum möglichst stark verzweigt ist, wie z.B. das **TTMSS-Fp** (**Abbildung 38**).<sup>109</sup>



**Abbildung 38:** Umlagerung eines Fp-Komplexes mit linearem Silanliganden.

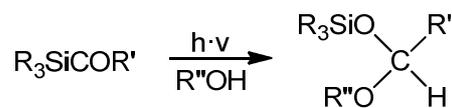
<sup>107</sup> [124] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343–1344; [121] A. G. Brook, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**., pp. 1233–1310.

<sup>108</sup> [125] C. Chiappe, G. Imperato, D. Lenoir, E. Napolitano, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8893–8895.

<sup>109</sup> [126] K. H. Pannell, L. J. Wang, J. M. Rozell, *Organometallics* **1989**, 8, 550–552.

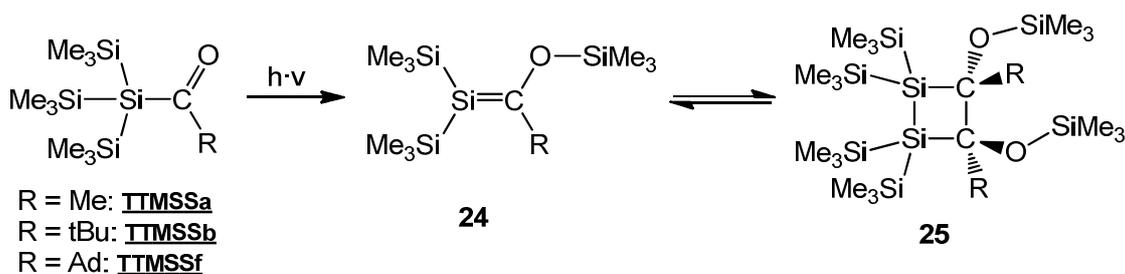
### 2.2.4.2 Silendarstellung durch lichtinduzierte Umlagerung nach Brook

Für diese Arbeit ist besonders die photochemische Trimethylsilylumlagerung nach Brook von Interesse und soll entsprechend etwas genauer diskutiert werden. Diese Reaktion wurde 1973 zum ersten Mal von *Duff und Brook* beobachtet.<sup>110</sup> In diesem Fall wurden alkylierte oder arylierte Acylsilane mit Licht mit Wellenlängen von 360 bis 450 nm bestrahlt, wodurch die Silylgruppe vom C zum O wandert. Das dabei entstehende Silylen reagiert in Anwesenheit von Alkoholen zu einem gemischten Silaacetal (**Abbildung 39**).



**Abbildung 39:** Trialkylsilylumlagerung eines Acylsilans.<sup>110</sup>

In späteren Forschungen wurde die Reaktion auf Tris(trimethylsilyl)acetylacetylsilane ausgedehnt. Dabei stellte sich heraus, dass in diesem Fall nicht die gesamte Tris(trimethyl)silylanyleinheit, sondern nur eine Trimethylsilylgruppe wandert. Dabei entsteht das Silen (**24**) mit einer Si-C-Doppelbindung (**Abbildung 40**).<sup>111</sup>



**Abbildung 40:** TMS-Umlagerung zur Darstellung von Si-C-Doppelbindungen.<sup>111</sup>

Das Silen zeigt in Abhängigkeit des Substituenten R die Tendenz zum Disilacyclobutan **25** zu dimerisieren. Bei einem Phenylsubstituenten liegt beispielsweise komplett das Dimer vor, welches in der Wärme wieder zurück zum Silen reagiert.<sup>112</sup> Mit einem Methylsubstituenten bildet sich ebenfalls das Dimer, das in weiterer Folge in einer radikalischen Reaktion zu einem Silaalken reagiert. Ein *tert*butylsubstituiertes Silen liegt in Lösung bei Raumtemperatur in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht zu etwa gleichen Teilen vor.<sup>113</sup> Mit einem sterisch stark anspruchsvollen Adamantylsubstituenten wird die Dimerisierung unterdrückt und es liegt ausschließlich das monomere Silen vor.

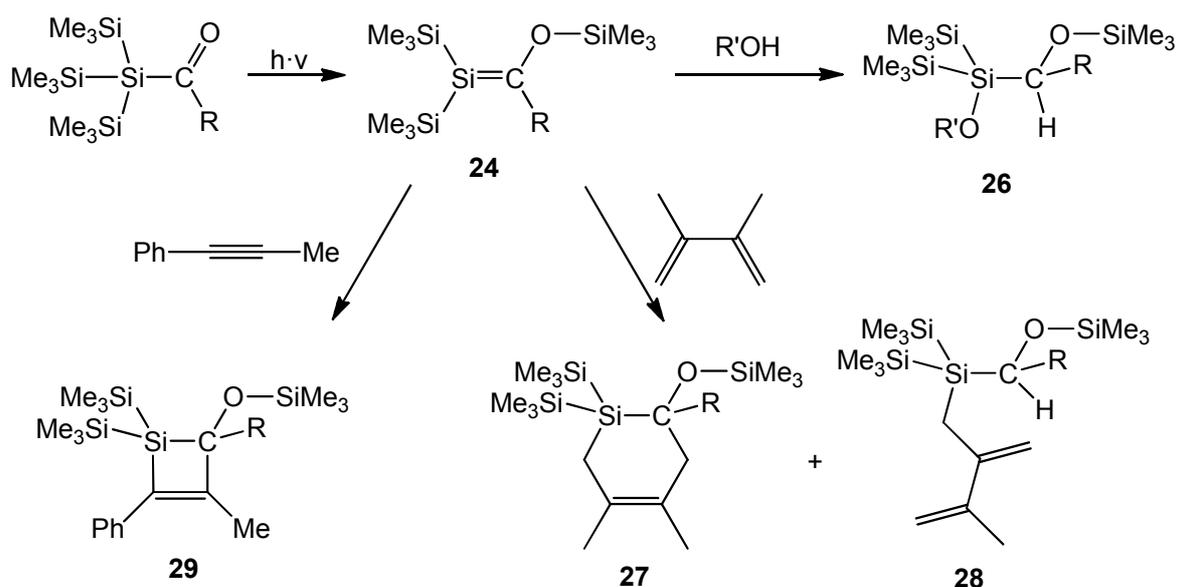
<sup>110</sup> [127] J. M. Duff, A. G. Brook, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2869–2883.

<sup>111</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383; [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672; [11] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6750–6752.

<sup>112</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.

<sup>113</sup> [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672; [11] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6750–6752.

In **Abbildung 41** sind drei Beispiele aufgeführt in denen die Silene in Abfangreaktionen nachgewiesen wurden. Die Reaktion mit Alkoholen, speziell mit Methanol, ist wahrscheinlich die gängigste Methode zum Nachweis von kurzlebigen Silenen. In diesem Fall entstehen die Additionsprodukte (**26**) quantitativ.<sup>114</sup> Die Methanol-Abfangreaktion und deren *syn*- und *anti*-Additionsmechanismen wurden in der Literatur schon weitreichend behandelt.<sup>115</sup> Weitere aussagekräftige Abfangreaktionen sind die [2+2]-Cycloaddition mit Phenylpropin zum Silacyclobutaen **29** und die [2+4]-Cycloaddition mit Dimethylbutadien zum Silacyclohexaen **27**.<sup>116</sup> Durch Aktivierung einer C-H-Bindung entsteht bei der zweiten Reaktion die Verbindung **28** in großen Mengen als Nebenprodukt.<sup>117</sup>



**Abbildung 41:** Bekannte Abfangreaktionen des Brook'schen Silens.<sup>114-117</sup>

<sup>114</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.

<sup>115</sup> [128] H. Sakurai, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 827–855.

<sup>116</sup> [13] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83–95.

<sup>117</sup> [14] A. G. Brook, K. Vorspohl, M. Hesse, R. R. Ford, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, *6*, 2128–2137.

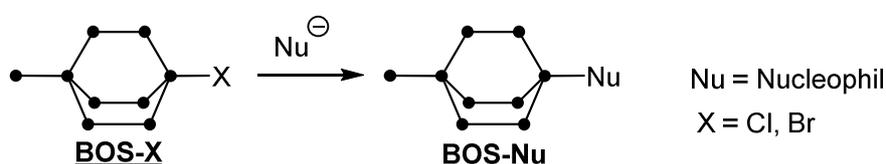
### 3 Synthesen und Eigenschaften funktionalisierter bicyclischer und cyclischer Silane

---

Für die Darstellung von funktionalisierten bicyclischen Silanen waren drei unterschiedliche Synthesestrategien vorgesehen:

#### (1) Funktionalisierung durch nucleophile Substitution:

Die nucleophile Substitution ist wohl die gängigste Art Silane zu funktionalisieren. Auf diese Weise lassen sich leicht Arylsubstituenten einführen, die eine gute Wechselwirkung mit dem Silangerüst garantieren (**Abbildung 42**). Durch weitere Funktionalisierungen an der para-Position können diese leicht in gute Donoren und Akzeptoren überführt werden. Arbeiten von Kira *et. al.* zeigen erste Erfolge an sehr ähnlichen Verbindungen, berichten jedoch auch von synthetischen Problemen aufgrund der sterischen Abschirmung des zentralen, halogenierten Siliciumatoms.<sup>118</sup>



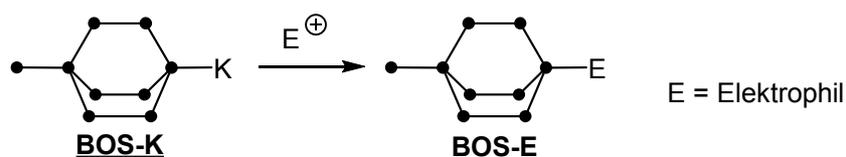
**Abbildung 42:** Nucleophile Substitution am **BOS**-Halogenid.

#### (2) Funktionalisierung durch elektrophile Substitution:

Die zweite Strategie geht von einem Silan mit umgekehrter Polarisierung aus. Das bereits bekannte Kaliumsilanid **BOS-K** soll in diesem Fall mit Elektrophilen umgesetzt werden, um so die entsprechenden funktionalisierten Verbindungen zu erhalten (**Abbildung 43**). Da mit vielen organischen Halogeniden in entsprechenden Reaktionen mit Metallsilaniden jedoch Transmetallierungsreaktionen beobachtet werden, sind die Möglichkeiten hier begrenzt.<sup>119</sup>

<sup>118</sup> [70] W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 626–627; <sup>[62]</sup> W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 4666.

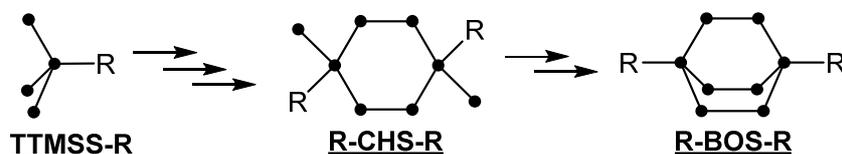
<sup>119</sup> [105] M. J. Sanganee, P. G. Steel, D. K. Whelligan, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3337–3339.



**Abbildung 43:** Elektrophile Substitution am BOS-K.

### (3) Aufbau von bereits funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen.

Die dritte Strategie sieht vor, das Silan in einer früheren Stufe der Synthese zu funktionalisieren und ausgehend von dieser Basis die bicyclische Struktur nach *Marschner et. al.* aufzubauen.<sup>120</sup> Als Basisverbindung dienen in diesen Fällen funktionalisierte Tris(trimethylsilyl)silanderivate (TTMSS-R), die schrittweise zunächst zum cyclischen (R-CHS-R), dann zum bicyclischen Silan (R-BOS-R) aufgebaut werden sollen (**Abbildung 44**, siehe auch **Abbildung 18**, Seite - 14 -). Aufgrund der hochreaktiven Natur des einzusetzenden Kaliumbutanolats und der in Zwischenstufen entstehenden Kaliumsilanide können jedoch nur sehr stabile Substituenten R eingesetzt werden. Etwaige halogenierte organische Substituenten für möglichst leicht zugängliche Folgereaktionen sind entsprechend keine Option.



**Abbildung 44:** Aufbau von bereits funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen.

<sup>120</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

## 3.1 Funktionalisierung durch nucleophile Substitution

### 3.1.1 Halogenierung

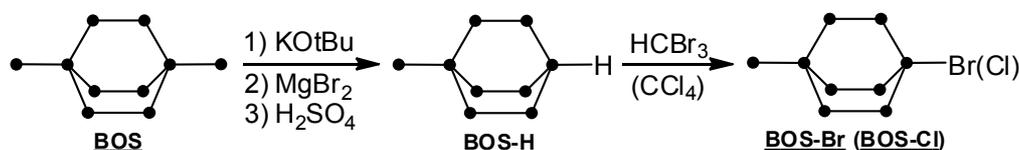


Abbildung 45: Halogenierung des H-Silans **1H**.

Zur Funktionalisierung des Bicyclosilans **BOS** sollten zunächst die Halogenide **BOS-Br** und **BOS-Cl** dargestellt werden. Hierzu wurde das bicyclische Silan **BOS** und das H-Silan **BOS-H** nach einer Methode von *Marschner et. al.*<sup>121</sup> hergestellt. Diese Verbindung kann nun bromiert werden, indem es in Bromoform gelöst (bzw. chloriert indem es in Tetrachlorkohlenstoff gelöst) wird und einige Stunden rührt (Abbildung 45). Die entstehenden Verbindungen **BOS-Br** und **BOS-Cl** (Abbildung 46) sind sowohl gegenüber Sauerstoff als auch Feuchtigkeit stabil, so dass in weiterer Folge nicht die Notwendigkeit besteht unter Schutzgas zu arbeiten. Nachdem das Rohprodukt mit wenig Aceton gewaschen wurde, werden die reinen Halogenide in sehr guten Ausbeuten über 90 % erhalten.

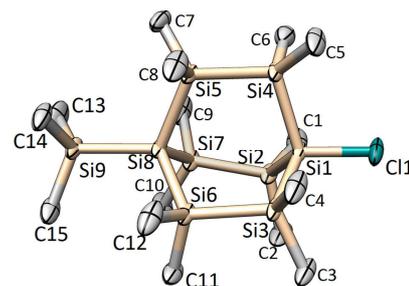


Abbildung 46: Molekülstruktur von **BOS-Cl**.

### 3.1.2 Nucleophile Substitution am Brückenkopfsiliciumatom

Die anschließende nucleophile Substitution am halogenierten Brückenkopfsiliciumatom zur weiteren Funktionalisierung mit organischen  $\pi$ -Systemen blieb erfolglos. Dabei wurde auf organometallische Nucleophile unterschiedlicher Größe und Reaktivität zurückgegriffen (Abbildung 47). Variationen der Reaktionsbedingungen durch die Wahl des Lösungsmittels (THF, Diethylether, Toluol, Heptan) als auch durch Variationen der Reaktionstemperatur ( $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) haben nicht zum Erfolg geführt. Auch der Zusatz von Additiven wie TMEDA (um die Reaktivität von Phenyllithium zu erhöhen<sup>122</sup>) oder Silbertriflat (welches als Lewis Säure die Reaktivität des Silylchlorids erhöht<sup>123</sup>) führten nicht zum gewünschten Resultat. Die vergleichbare und bereits von *Kira et. al.*<sup>124</sup> publizierte nucleophile Substitution am 1-Chlorotridecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (**2-Cl**) mit Phenyllithium konnte ebenfalls nicht reproduziert werden.

<sup>121</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

<sup>122</sup> [129] C. Elschenbroich, *Organometallic Chemie*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.

<sup>123</sup> [130] *Silver in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, **2010**.

<sup>124</sup> [62] W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 4666.

Statt der gewünschten Substitutionsreaktionen wird beobachtet, dass sich sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum breite Signale in den typischen Verschiebungsbereichen der methylierten Silane bilden. Dies deutet eindeutig daraufhin, dass sich vermutlich durch Si-Si-Bindungsspaltung, polymere Silane bilden, die auch optisch in den meisten Reaktionslösungen in Form von transparenten Schlieren zu beobachten sind, die nach Filtration in Form eines farblosen Rückstands sichtbar werden.

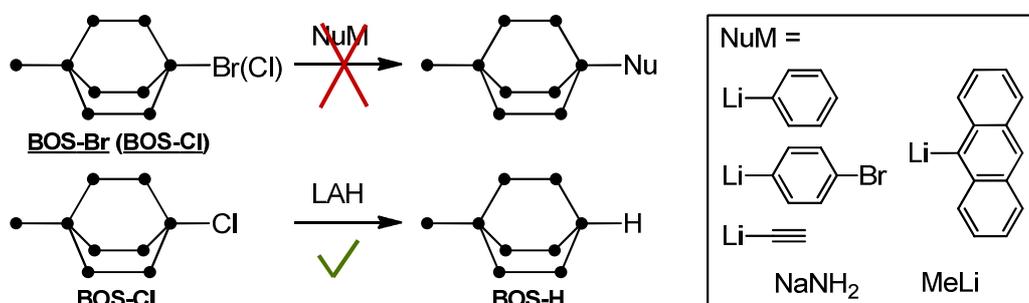


Abbildung 47: Nucleophile Substitution am bicyclischen Silan **BOS-Br** bzw. **BOS-Cl**.

Der Grund dafür, dass die Reaktion nicht abläuft, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit im Mechanismus. Zur weiteren Erklärung soll der halogenierte Bicyclus mit dem offenkettigen Halogenyltris(trimethylsilyl)silan (**TTMSS-X**) verglichen werden (**Abbildung 48**). Dabei fällt auf, dass sich die räumliche Umgebung des halogenierten Siliciums beider Verbindungen stark ähnelt. Nucleophile Substitutionen am offenkettigen **TTMSS-X** mit ähnlichen und gleichen organometallischen Verbindungen sind jedoch weitläufig in der Literatur bekannt.<sup>125</sup> Somit lässt sich aus den hier ermittelten Ergebnissen darauf schließen, dass der Angriff des Nucleophils beim **TTMSS-X** von der Rückseite stattfindet. Dieser Mechanismus ist bei den bicyclischen Halogeniden (**BOS-Cl**, **BOS-Br**) nicht möglich. Der Angriff von vorne scheint des Weiteren verhindert zu werden, da das zentrale Silicium sterisch stark von den benachbarten  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen abgeschirmt wird. Diese These wird von dem Ergebnis gestützt, dass die Verbindung **BOS-Cl** mit dem sehr kleinen Nucleophil LAH in einer sehr sauberen Reaktion hydriert werden kann (**Abbildung 47**).

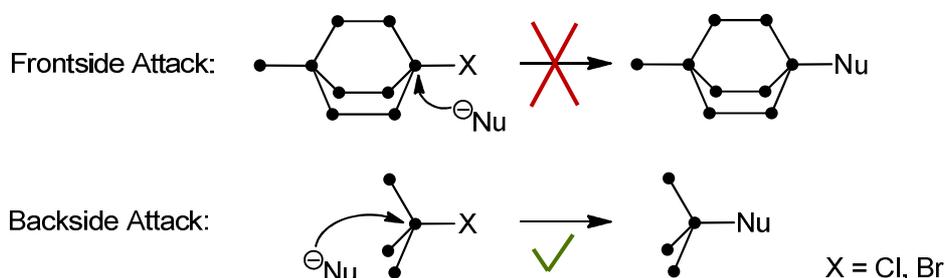


Abbildung 48: Mechanismus der nucleophilen Substitution am **BOS-X** und **TTMSS-X**.<sup>125</sup>

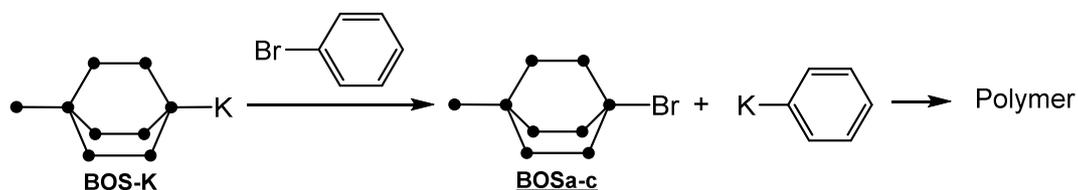
<sup>125</sup> [77] R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731; [94] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030; [131] C. Mechtler, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3254–3261; [132] M. Shimizu, K. Oda, T. Bando, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2006**, *Vol. 35*, 1022–1023.

## 3.2 Funktionalisierung durch elektrophile Substitution

### 3.2.1 Synthese von bicyclischen und cyclischen Acylsilanen

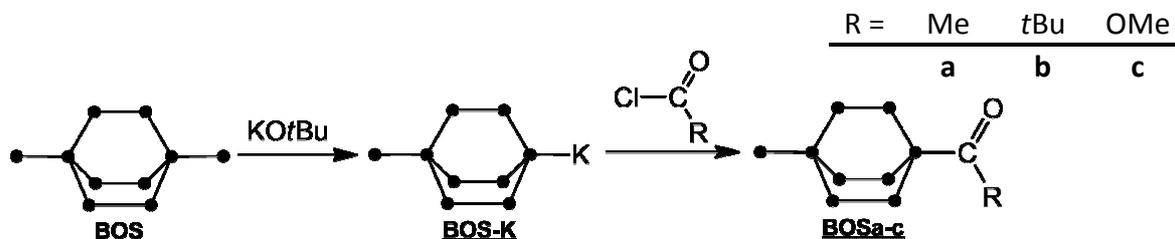
#### 3.2.1.1 Bicyclische Acylsilane

Das Silanid **BOS-K** (**Abbildung 49**) wurde ebenfalls von *Marschner et al.*<sup>126</sup> synthetisiert. Beim Versuch, dieses negativ polarisierte Silanid mit organischen Halogeniden wie Brombenzol umzusetzen, findet eine Transmetallierung statt. Dabei entstehen das Silylbromid **BOSa-Br** und die entsprechende organometallische Verbindung Phenylkalium (**Abbildung 49**). Diese Verbindungen reagieren dann weiter, wie unter Kapitel 3.1.2 beschrieben, und bilden entsprechende Polymere. Dieses Reaktionsschema ist von der offenkettigen Silanidverbindung **TTMSS-K** in der Literatur bekannt, jedoch entsteht in dem Fall in einer Folgereaktion das phenylierte Tristrimethylsilylsilan **TTMSSs** (siehe auch **Abbildung 17**, Seite - 14 -).<sup>127</sup>



**Abbildung 49:** Reaktion von **BOS-K** mit Brombenzol.

Mit Acylhalogeniden findet diese Transmetallierungsreaktion jedoch nicht statt und die acylsubstituierten bicyclischen Verbindungen werden in einer sauberen Reaktion erhalten (**Abbildung 50**). Das Kaliumsilanid **BOS-K** wurde für diese Reaktion mit KOtBu in DME als Lösungsmittel hergestellt. Dies garantiert eine schnelle und selektive Umsetzung zum Monokaliumsilanid. Das Acylchlorid wurde in einer etherischen Lösung auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und langsam mit der *in situ* dargestellten DME-Lösung des **BOS-K** versetzt. Die erhaltenen Acylsilane sind sowohl luft- als auch feuchtigkeitsstabil und können entsprechend wässrig aufgearbeitet werden. Eine zu saure wässrige Phase scheint jedoch eine Polymerisation herbeizuführen. Des Weiteren sind die erhaltenen Verbindungen lichtempfindlich und sollten möglichst unter Lichtausschluss gehandhabt und gelagert werden.



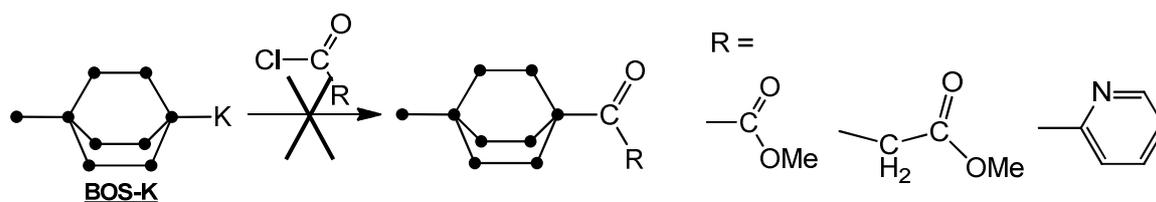
**Abbildung 50:** Synthese von bicyclischen Acylsilanen (**BOSa-c**).

<sup>7</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

<sup>127</sup> [133] M. Sangane J., P. G. Steel, D. K. Whelligan, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3337–3339.

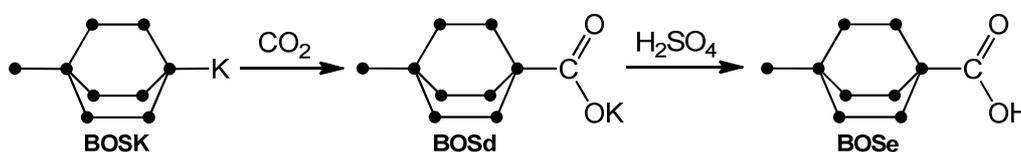
Es wurden die drei unterschiedlichen Verbindungen **BOSa**, **BOSb** und **BOSc** dargestellt. Das Acylsilan **BOSa** scheint gegenüber Licht und saurem wässrigen Medium weniger stabil zu sein, als das Trimethylacylsilan **BOSb**, was vermutlich mit der unterschiedlichen Größe der Substituenten R zusammenhängt. Die Verbindung **BOSc** nimmt in dieser Reihe eine besondere Stellung ein, da hier kein Alkylsubstituent am Carbonylkohlenstoff gebunden ist, sondern eine Methoxygruppe. Während **BOSb** über Monate stabil bei Raumtemperatur gelagert werden kann, beginnen sich **BOSa** innerhalb von 2 bis 3 Wochen und **BOSc** in 4 bis 5 Wochen zu zersetzen und bilden polymere Silane unbekannter Struktur und Zusammensetzung.

Versuche, **BOS-K** oder **TTMSS-K** mit Methylchlorooxoacetat ( $R = \text{COOMe}$ ), Methyl-3-chloro-3-oxopropionat ( $R = \text{CH}_2\text{COOMe}$ ) oder 2-Pyridincarbonylchlorid ( $R = 2\text{-Pyridyl}$ ) umzusetzen, führten nicht zum entsprechenden carbonylsubstituierten Produkt (**Abbildung 51**). Hier scheint der zweite Carbonylkohlenstoff bzw. der Pyridinring die selektive Umsetzung mit dem chlorierten Carbonylkohlenstoff zu verhindern. Die entstehenden Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden.



**Abbildung 51:** Fehlgeschlagene Synthesen von bicyclischen Carbonylsilanen.

Bei der Umsetzung des Kaliumsilanids **BOS-K** mit einer etherischen Kohlendioxidlösung wurde das Carboxylat **BOSd** und, nach Aufarbeitung mit einer wässrigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, die entsprechende Carbonsäure **BOSE** erhalten (**Abbildung 52**). Der Diethylether wird hierfür auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt und mit trockenem  $\text{CO}_2$  durchspült bis die Lösung gesättigt ist. Anschließend wird mit einer **BOS-K**-Lösung versetzt und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Das Carboxylat kann ebenfalls isoliert werden, wurde jedoch nicht analysenrein gewonnen. Die Carbonsäure wird in guten Ausbeuten ( $> 90\%$ ) in reiner Form erhalten.



**Abbildung 52:** Reaktion des Silanids **BOS-K** zur Carbonsäure **BOSe**.

Als Beispiel für die monosubstituierten bicyclischen Acylsilane ist in **Abbildung 53** oben das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **BOSb** dargestellt. Das Signal der Trimethylsilylgruppe ist bei  $-5.8$  ppm zu finden. Jeweils drei der endocyclischen  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten sind magnetisch äquivalent, so dass in diesem Fall zwei Signale erhalten werden ( $-37.76$  und  $-38.09$  ppm). Das quartäre Siliciumatom erzeugt ein Signal bei  $-130.82$  ppm, das acylsubstituierte Silicium bei  $-75.68$  ppm.

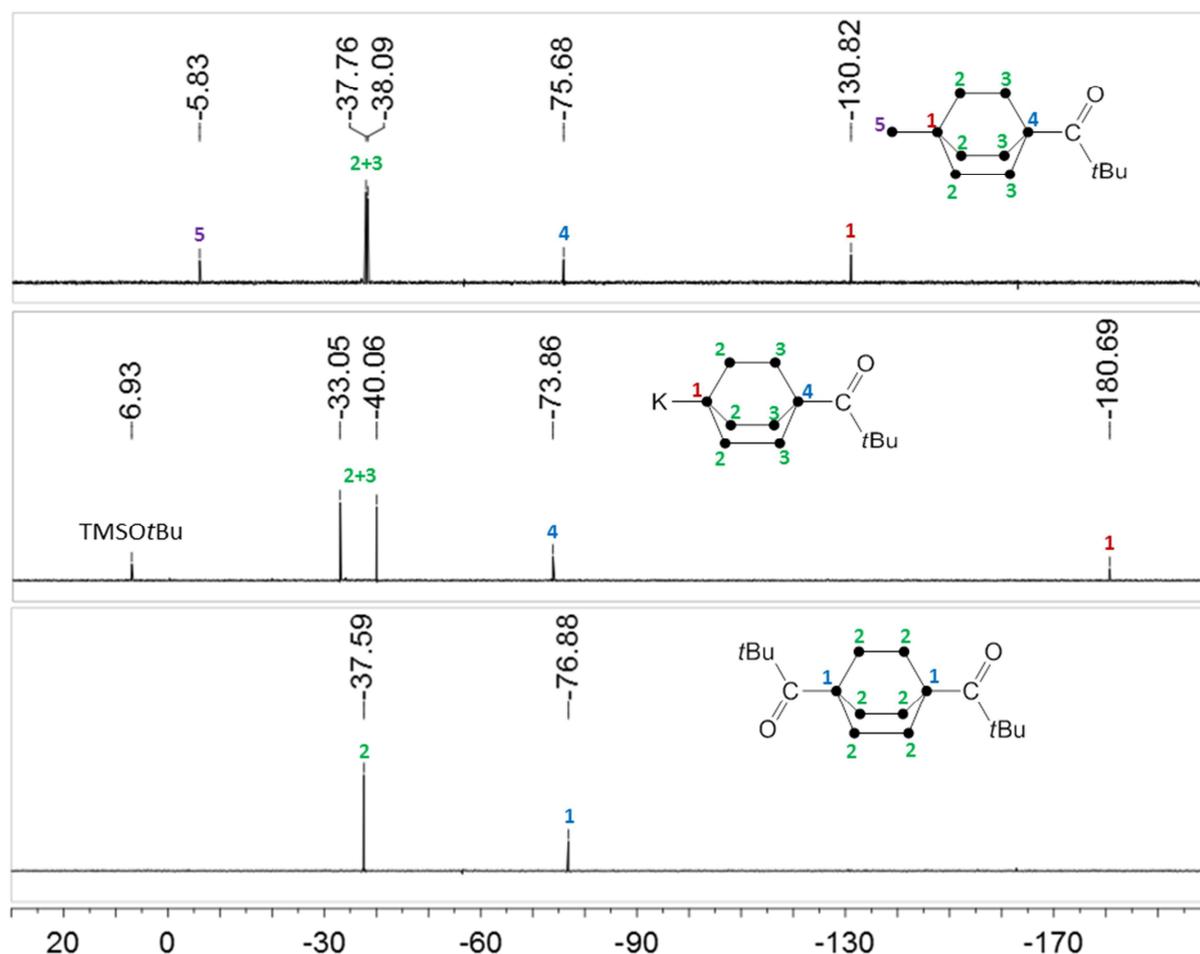
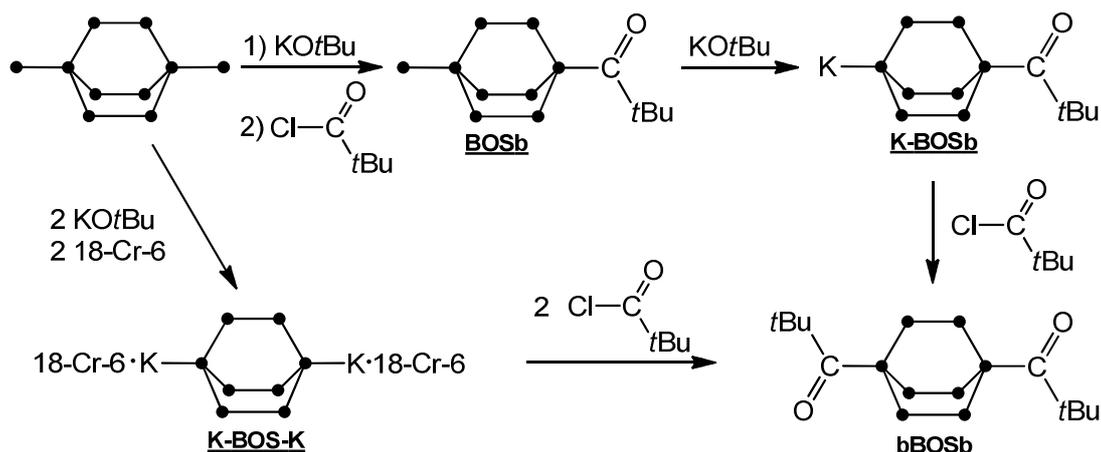


Abbildung 53:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **BOSb** (oben;  $\text{CDCl}_3$ ), **K-BOSb** (mitte;  $\text{DME}/\text{D}_2\text{O}$ ) und **bBOSb** (unten;  $\text{CDCl}_3$ ).

Für die Bifunktionalisierung der bicyclischen Verbindungen muss die Möglichkeit bestehen den zweiten Trimethylsilylsubstituenten abzuspalten (**Abbildung 54**). Dies wurde im Falle von **BOSb** erfolgreich durchgeführt. Die Bildung des Kaliumsilanids **K-BOSb** wurde mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (**Abbildung 53** mitte). Besonders charakteristisch ist die Bildung des neuen Signals bei  $-180.69$  ppm. Zudem sind keine Signale im Bereich der quartären Silane ( $\sim -130$  ppm) und der quartär gebundenen Trimethylsilylgruppe ( $\sim -5$  ppm) mehr vorhanden. Das Signal bei  $6.93$  ppm stammt von dem Silicium im Butoxytrimethylsilan, welches durch Abspaltung der TMS-Gruppe mit  $\text{KOtBu}$  entsteht.

Bei einer weiteren Umsetzung von **K-BOSb** mit Trimethylacylchlorid wird die symmetrische Verbindung **bBOSb** erhalten (**Abbildung 54**). Diese kann auch direkt aus dem Dikaliumdisilanid **K-BOS-K**<sup>128</sup> und 2 Äquivalenten Trimethylacylchlorid dargestellt werden. Durch die Symmetrie von **bBOSb** werden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR nur zwei Signale erhalten. Die Signale der carbonylsubstituierten Brückenkopfsiliciumatome erscheinen bei einer typischen Verschiebung von  $-76.88$  ppm, die der sekundären endocyclischen  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten bei  $-37.59$  ppm.

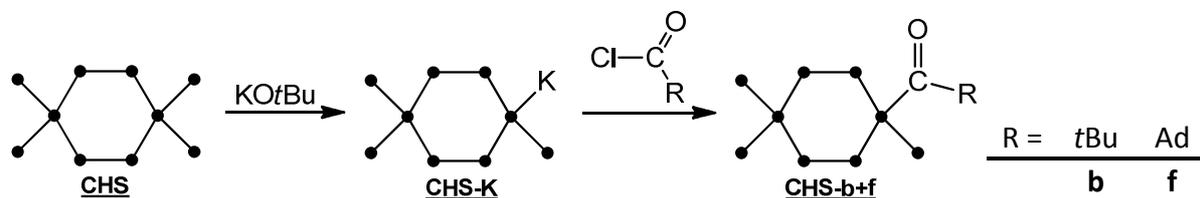
<sup>128</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.

Abbildung 54: Synthese von **bBOSb**.

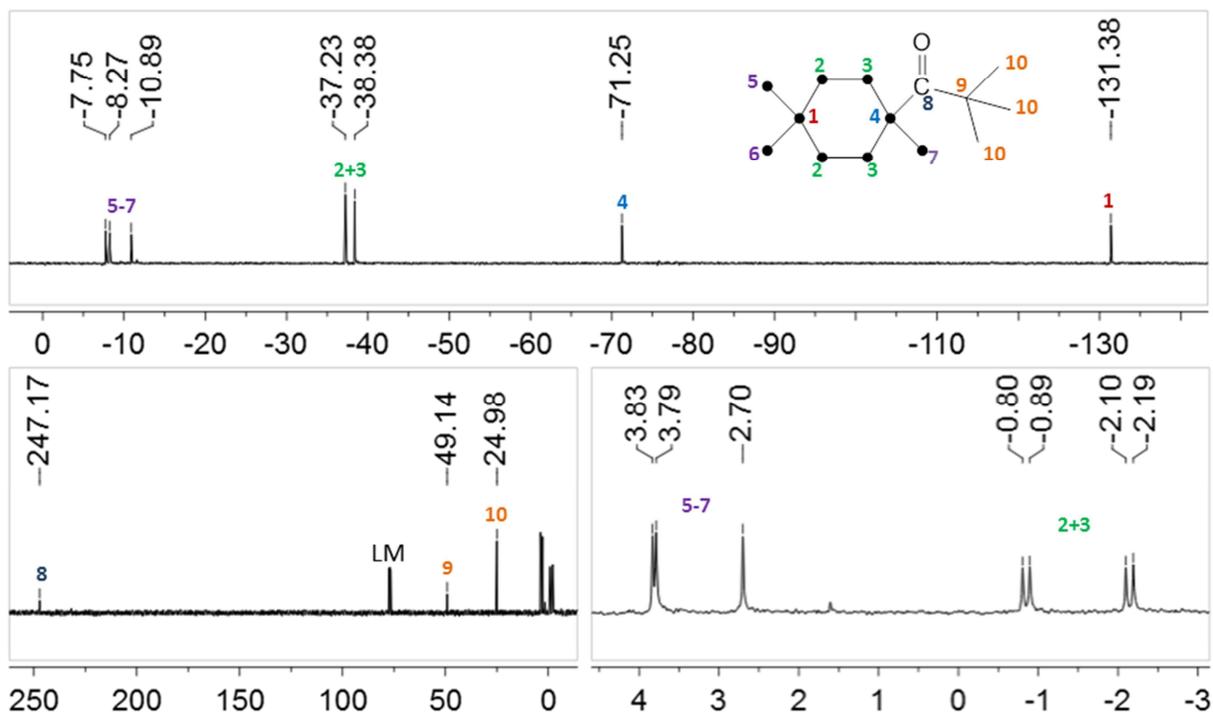
Die Trimethylsilylabspaltung mit KOtBu ist prinzipiell auch am Acylsilan **BOSa** möglich. Die anschließend dargestellten Reaktionsprodukte **aBOSa** und **cBOSa** konnten zwar in  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren beobachtet, jedoch nicht isoliert werden, da diese Verbindungen sich als sehr instabil herausstellten. Der Versuch, die Trimethylsilylgruppe von **BOSc** abzuspalten, schlug fehl. Nach der Folgereaktion mit Chloromethylformiat wurde ein Substanzgemisch erhalten, dessen Inhaltsstoffe nicht genauer identifiziert werden konnten.

### 3.2.1.2 Cyclische Acylsilane

Neben den bicyclischen Silanen wurden nach dem gleichen Verfahren zwei cyclische Acylsilane ausgehend von **CHS-K** dargestellt (Abbildung 55).<sup>129</sup> Die beiden Produkte **CHSb** und **CHSf** wurden direkt aus den Reaktionsgemischen in guter Reinheit und entsprechend guten Ausbeuten über 90 % erhalten. Für eine höhere Reinheit kann aus Aceton umkristallisiert werden, wodurch sich die Ausbeute jedoch deutlich verringert. Die Substanzen sind wie die bicyclische Verbindung **BOSb** stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit und zeigen eine geringe Instabilität gegen Licht.

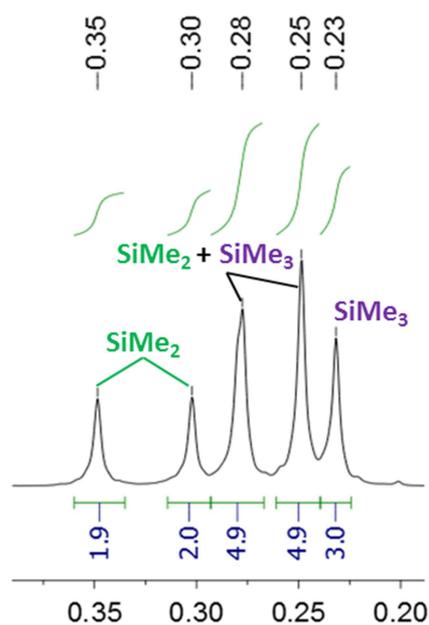
Abbildung 55: Synthese von Cabonylcyclohexasilanen **CHSb** und **CHSf**.

<sup>129</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.



**Abbildung 56:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR- (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten; links: komplett; rechts: Ausschnitt) von **CHSb**.

Die NMR-Spektren der Verbindungen zeigen gewisse Unterschiede zu denen der bicyclischen Acylsilane. So erscheinen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **CHSb** (Abbildung 56) drei Signale für die drei  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen, wobei die unterschiedlichen Signale für Si5 und Si6 durch die räumliche Zuordnung zur Carbonylgruppe zustande kommen. Zudem ist das Signal des carbonylgebundenen Siliciums im cyclischen Derivat um 4.4 ppm tieffeldverschoben. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist nicht nur das Signal des Carbonylkohlenstoffs (247.17 ppm) charakteristisch, sondern auch die vier Signale der Methylkohlenstoffe im Silanring. Diese Aufspaltung kommt durch die unterschiedliche räumliche Zuordnung von axialen und äquatorialen Methylgruppen zur Carbonylgruppe zustande. Diese Aufspaltung erscheint auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Hier liegen die Signale jedoch sehr nah beieinander und überlappen (besonders bei **CHSf**). Durch eine entsprechende Signalintegration kann dennoch verdeutlicht werden wo sich die Signale der  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen überlagern, so dass sie entsprechend zugeordnet werden können (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **BOSf** mit Signalintegration.

Bei der Umsetzung der acylsubstituierten Cyclohexasilane mit KOtBu kommt es zur Bildung eines Silenolats **CHSg** (Abbildung 58). Dies ist bisher die einzige bekannte TMS-Abspaltung mit KOtBu, bei der es nicht selektiv zur Bildung eines tertiären Silanids kommt. *Oshita et al.*<sup>130</sup> stellte vergleichbare offenkettige Silenolate (z.B. **TTMSSg**) aus Hypersilyllithium (**TTMSS-Li**) und Carbonyltris(trimethylsilyl)silanen (z.B. **TTMSSb**) her, *Ottosson et al.*<sup>131</sup> aus Trimethylacyltris(trimethylsilyl)silan (**TTMSSb**) und KOtBu. Aus Kombination dieser Ergebnisse ist die Bildung des Silenolats **CHSg** entsprechend zu erwarten. Ob es bei dieser Reaktion jedoch erst zur Bildung eines kurzlebigen tertiären Silanids kommt, dass sich anschließend nach *Oshita*<sup>132</sup> weiter zum Silenolat umlagert, bleibt hier jedoch ungeklärt. Wird die Verbindung **CHSg** mit Methyljodid umgesetzt, wird ebenfalls erwartungsgemäß das Acylsilan **CHSh** erhalten.

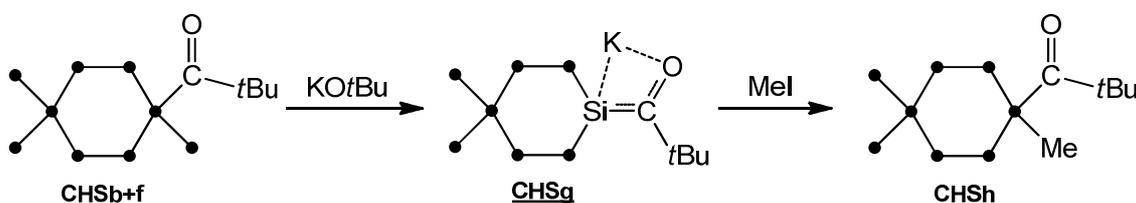


Abbildung 58: Bildung des Silenolats **CHSg**.

Für **CHSg** sind zwei mesomere Grenzstrukturen denkbar. Zum einen das Acylsilanid, bei dem die negative Ladung am acylsubstituierten Silicium lokalisiert ist, und zum anderen das Silenolat, bei dem eine Si-C-Doppelbindung vorliegt, und die negative Ladung am Sauerstoff lokalisiert ist (Abbildung 59).

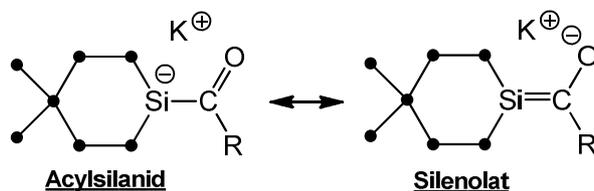


Abbildung 59: Mesomere Grenzstrukturen von **CHSg**.

In **Abbildung 60** oben sind sowohl das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum als auch ein Ausschnitt des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **CHSg** dargestellt. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen am entsprechenden offenkettigen Silenolat (Me<sub>3</sub>Si)MeSi=C(OK)tBu (**TTMSSg**) überein.<sup>131</sup> Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die endocyclischen SiMe<sub>2</sub>-Gruppen (Si2 und Si3). Bei einer stark ausgeprägten Si-C-Doppelbindung würden, aufgrund unterschiedlicher räumlicher Anordnung von Si2 und Si3 zum Sauerstoff, vier

<sup>130</sup> [134] J. Ohshita, S. Masaoka, Y. Masaoka, H. Hasebe, M. Ishikawa, A. Tachibana, T. Yano, T. Yamabe, *Organometallics* **1996**, *15*, 3136–3146; <sup>[135]</sup> J. Ohshita, E. Nekoda, S. Masaoka, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 49 – 54.

<sup>131</sup> [136] T. Guliyshvili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1640–1642.

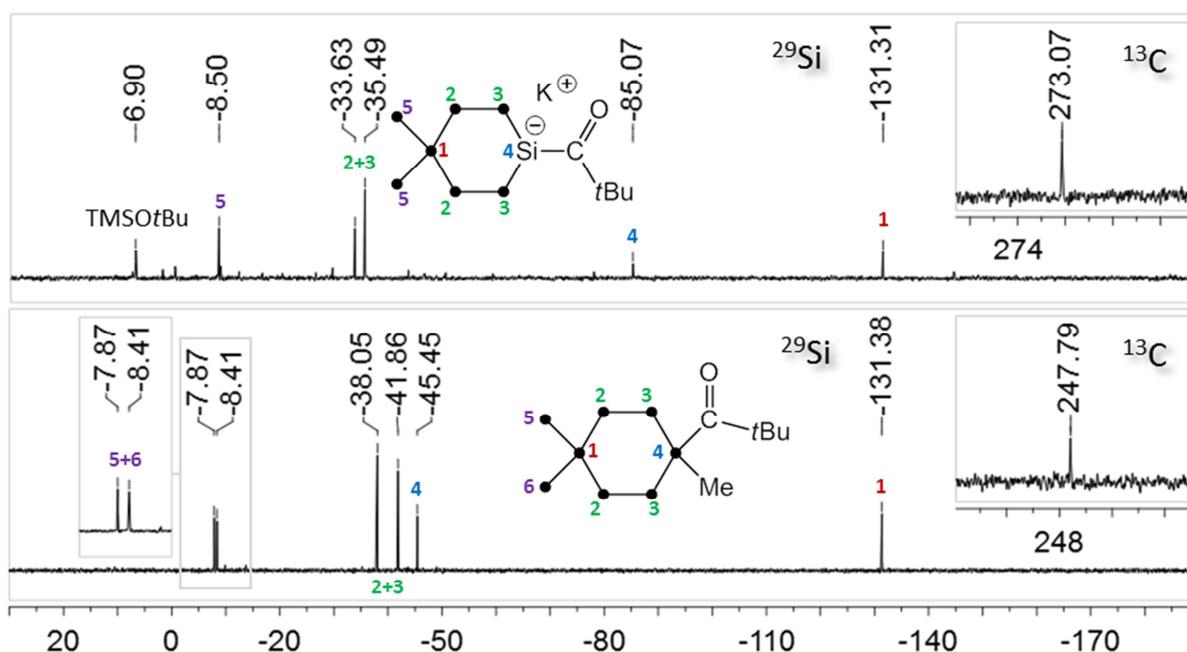
<sup>132</sup> [134] J. Ohshita, S. Masaoka, Y. Masaoka, H. Hasebe, M. Ishikawa, A. Tachibana, T. Yano, T. Yamabe, *Organometallics* **1996**, *15*, 3136–3146; <sup>[135]</sup> J. Ohshita, E. Nekoda, S. Masaoka, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 49 – 54.

Signale entstehen. Dies deutet eindeutig darauf hin, dass eine frei rotierbare Si-C-Bindung vorliegt und **CHSg** eher als Acylsilanid zu formulieren ist. Das Signal des zentralen Siliciums (Si4) bei  $-85.07$  ppm ist jedoch für ein sekundäres Silanid recht stark tieffeldverschoben,<sup>133</sup> im Vergleich zu den Acylsilanen **CHSh** ( $\delta^{29}\text{Si} = -45,45$  ppm) und **CHSb** ( $\delta^{29}\text{Si} = -71,25$  ppm) wiederum hochfeldverschoben. (Tabelle 5, siehe auch Kapitel 3.3.1). Die ebenfalls vorhandene Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffs (**CHSb**: 247.17 ppm) deutet darauf hin, dass die Elektronendichte am Carbonyl-C sehr gering und entsprechend auf das Sauerstoff- und das Siliciumatom verteilt ist.

**Tabelle 5:**  $^{13}\text{C}$ - (Carbonyl-C) und  $^{29}\text{Si}$ - (Zentrales Si) NMR-Signale von Silenolaten, Acylsilanen und sekundären Silaniden.

	$^{13}\text{C}$	$^{29}\text{Si}$
<b>CHSg</b>	273.07	-85.07
<b>CHSh</b>	247.79	-45.45
<b>CHSb</b>	247.17	-75.68
<b>TTMSSg</b>	274.1	-78.7
Ph(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Si-K	-	-100.32
Me(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Si-K	-	-127.37

In **Abbildung 60** unten sind das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und ein Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **CHSh** dargestellt. Die Spektren zeigen typische Verschiebungen der SiMe<sub>3</sub>- und SiMe<sub>2</sub>-Gruppen. Die starke Tieffeldverschiebung von Si4 ( $-45.45$  ppm) im Vergleich zu den oben beschriebenen Acylsilanen (**CHSb**:  $-71.25$  ppm), ist auf den Methylsubstituenten zurückzuführen.

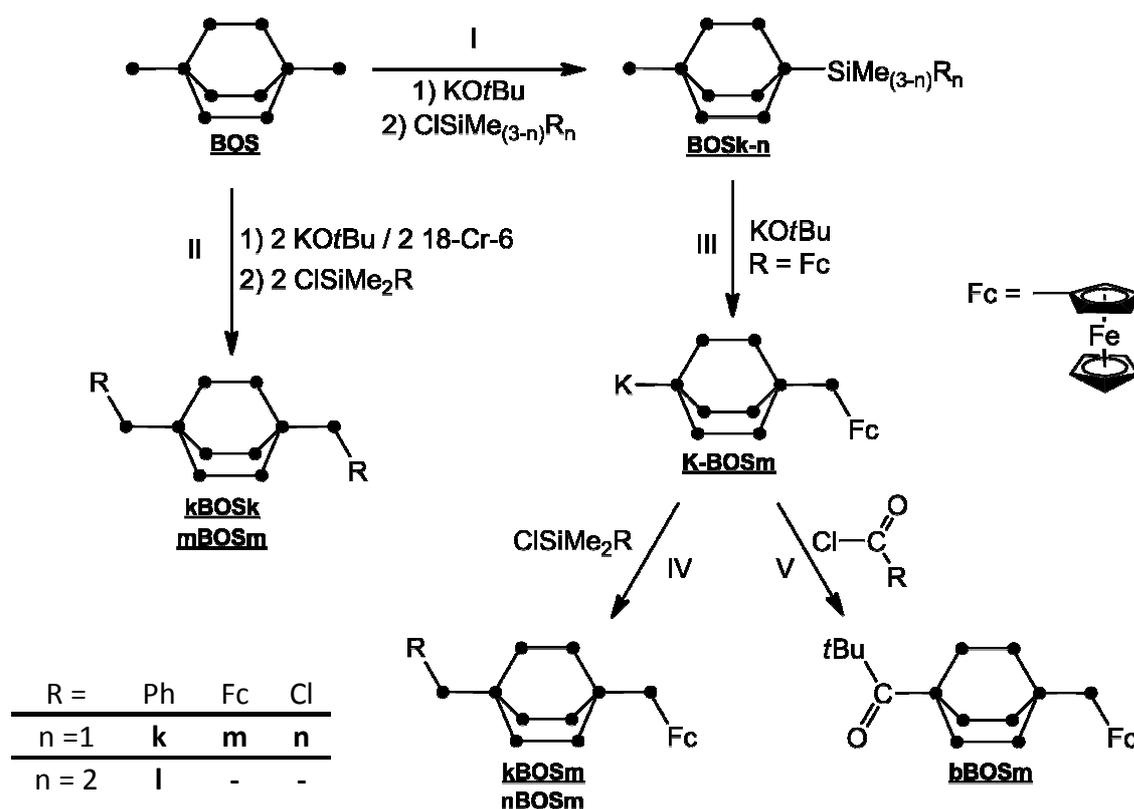


**Abbildung 60:**  $^{29}\text{Si}$ - und Ausschnitte der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **CHSg** (oben;  $\text{D}_2\text{O}$ ) und **CHSh** (unten;  $\text{CDCl}_3$ ).

<sup>133</sup> [94] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1023–1030.

### 3.2.2 Funktionalisierung durch Si-Si-Bindungsknüpfung

Neben den Acylsilanen konnten weitere funktionalisierte bicyclische Silane durch Si-Si-Bindungsknüpfung gewonnen werden. Hierbei wurde das **BOS-K** mit unterschiedlichen Chlorsilanen umgesetzt (**Abbildung 61**; Reaktion I), wobei  $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{SiMePh}_2$ ,  $-\text{SiMe}_2\text{Fc}$  und  $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  als funktionelle Gruppen eingeführt werden konnten. Im Falle von **BOSn** steht dabei ein gut zugängliches Chlorid für potentielle weitere Funktionalisierungen zur Verfügung.

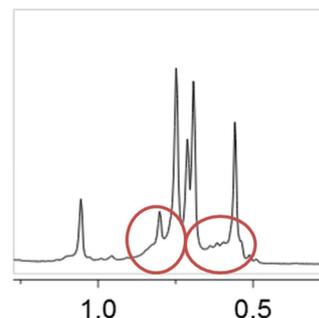


**Abbildung 61:** Funktionalisierung von **BOS** durch Si-Si-Bindungsknüpfung.

In einer ähnlichen Reaktion kann der Bicyclus ausgehend von **K-BOS-K** mit zwei Äquivalenten eines Chlorsilans zu bisfunktionalisierten Verbindungen umgesetzt werden (**Abbildung 61**; Reaktion II). Dargestellt wurden in diesem Fall die Bis(dimethylphenylsilyl) (**kBOSk**) und die Bis(ferrocenyldimethylsilyl) (**mBOSm**) substituierten Verbindungen.

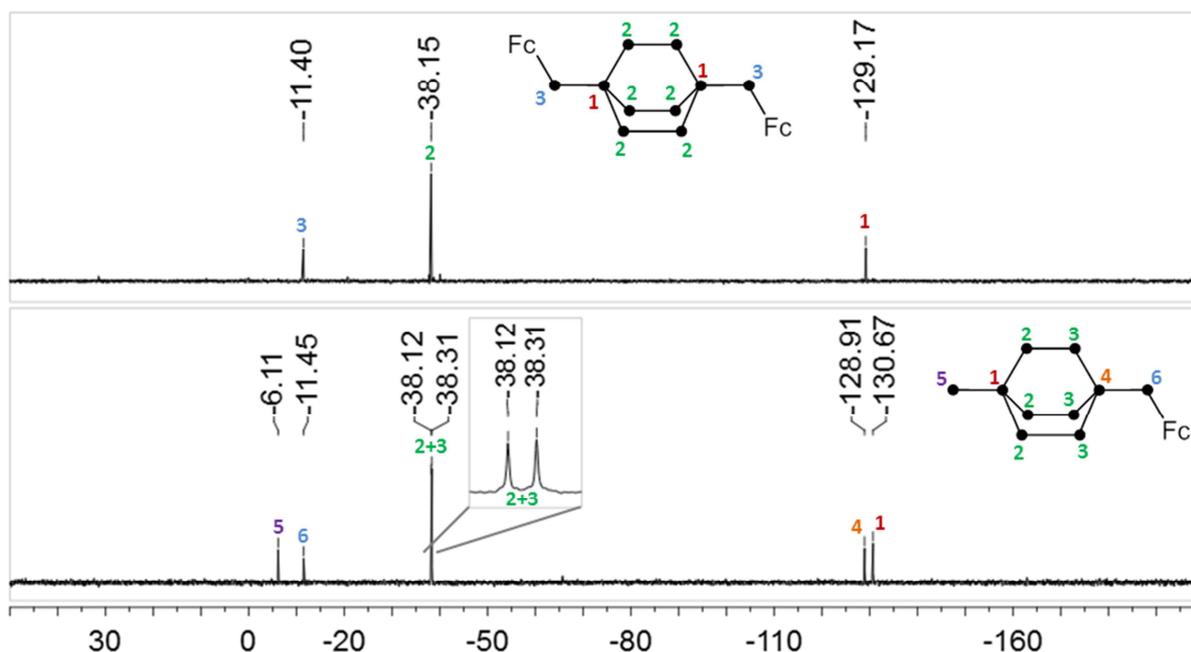
Abgesehen von **mBOSm** werden alle diese Substanzen mit Ausbeuten über 56 % gewonnen. Die Verluste kommen zu einem großen Teil durch den Reinigungsvorgang beim Umkristallisieren zustande. Die Reaktionen selbst laufen sehr selektiv und mit wenigen Nebenreaktionen ab. So war beim **BOSn** keine Umkristallisation nötig, da das Produkt aus der Reaktion nach Abtrennen des entstehenden Kaliumchlorids, in reiner Form gewonnen wurde. Entsprechend steigt hier die Ausbeute auf über 90 %. Die Verunreinigungen sind vor allem in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich der Methylsilanprotonen als breites Signal unter den Produktsignalen zu erkennen (**Abbildung 62**).

Zur Darstellung von asymmetrisch funktionalisierten Bicyclen wurde das Ferrocenderivat **BOSm** mit KOtBu umgesetzt (**Abbildung 61**; Reaktion III), woraus selektiv das Kaliumsilanid **K-BOSm** erhalten wird. Bei einer weiteren Umsetzung mit den entsprechenden Chlorosilanen zur Si-Si-Bindungsknüpfung wurden die Verbindungen **kBOSm** und **nBOSm** dargestellt (**Abbildung 61**; Reaktion IV). Des Weiteren wurde das Kaliumsilanid **K-BOSm** mit Trimethylacetylchlorid umgesetzt (**Abbildung 61**; Reaktion V) und so entsprechend der Reaktionen aus Kapitel 3.2.1.1 die Verbindung **bBOSm** gewonnen.



**Abbildung 62:**  
1H-NMR-Spektrum vom  
Rohprodukt **BOSm**.

Erneut laufen sowohl die TMS-Abspaltung als auch die nachfolgende Funktionalisierung selektiv und quantitativ ab. Es werden kaum verunreinigte Rohprodukte erhalten, bei denen die Ausbeute durch Umkristallisation unterschiedlich stark abnimmt (**kBOSm**: 80 %; **nBOSm**: 56 %).



**Abbildung 63:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **mBOSm** (oben) und **BOSm** (unten) in  $\text{CDCl}_3$ .

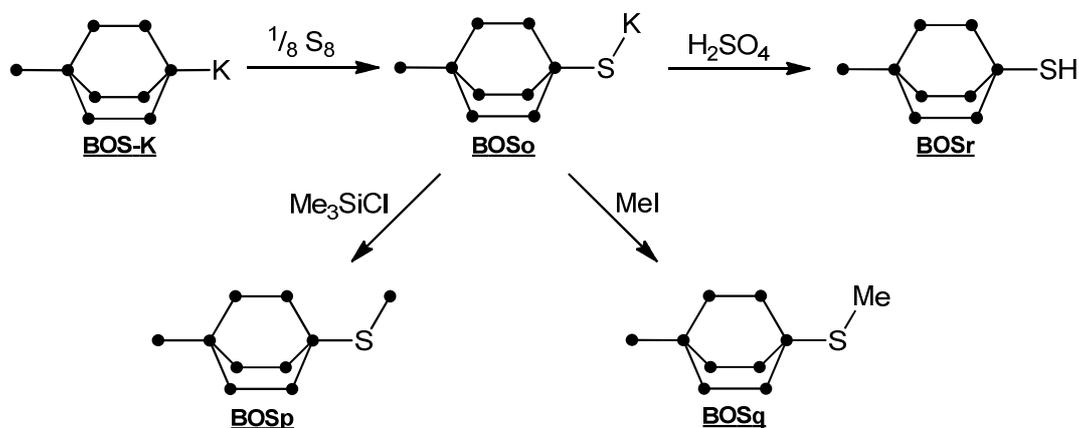
In **Abbildung 63** sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren von **BOSm** und **mBOSm** in  $\text{CDCl}_3$  abgebildet. Aufgrund der Symmetrie von **mBOSm** beschränkt sich das NMR-Spektrum auf drei Signale. In der asymmetrischen Verbindung **BOSm** sind entsprechend sechs Signale zu finden. Durch den Vergleich mit **mBOSm** kann das Signal bei  $-6.11$  ppm der TMS-Gruppe zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der quartären Siliciumatome unterscheiden sich um  $0.26$  ppm, eine exakte Zuordnung ist aber nicht möglich. Durch die große Ähnlichkeit der Brückenkopfs substituenten von **BOSm** liegen die beiden Signale der  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen im Bicyclus sehr nah beieinander.

### 3.2.3 Weitere synthetisierte Verbindungen

#### 3.2.3.1 Silyl-Schwefel-Verbindungen

Entsprechend den Arbeiten von *Herzog et al.*<sup>134</sup>, wurde das Kaliumsilanid **BOS-K** mit elementarem Schwefel umgesetzt (**Abbildung 64**). Das erhaltene Thiolat **BOSo** ist in etherischen Lösungsmitteln instabil, so dass das **BOS-K** zunächst isoliert und von den Lösungsmitteln DME bzw. THF befreit werden sollte.

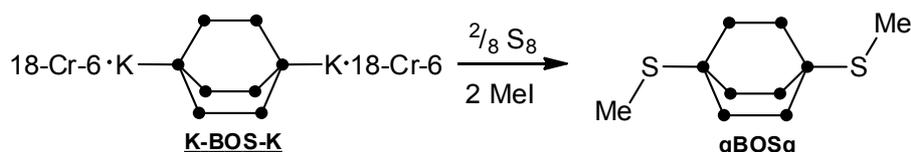
Mit Elektrophilen wie Trimethylchlorsilan oder Methyljodid werden der entsprechende Trimethylsilylthioether **BOSp** und der Methylthioether **BOSq** erhalten. Aufgrund der sterischen Abschirmung des Brückenkopfsilans (siehe Kapitel 3.1.2) ist diese Si-S-Bindung im Vergleich zu anderen Thiosilanen sehr stabil. Diese Stabilisierung geht so weit, dass das **BOSq** wässrig aufgearbeitet und unter Luftatmosphäre säulenchromatographisch gereinigt werden kann. Entsprechend kann auch das Thiolat **BOSo** direkt zu verdünnter Schwefelsäure gegeben und so das Thiol **BOSr** gewonnen werden (**Abbildung 64**). Die Verbindungen **BOSq** oder **BOSr** sind nach Kenntnisstand des Autors die einzigen Verbindungen mit Si-S-Bindung, die gegenüber wässrigem Medium stabil sind. Diese Stabilität geht beim **BOSp** aufgrund der terminalen Me<sub>3</sub>Si-S-Bindung verloren.



**Abbildung 64:** Reaktionen des Kaliuthiolats **BOSo**.

Ausgehend vom Dikaliumsilanid **K-BOS-K** kann ebenfalls der Bismethylthioether **qBOSq** gewonnen werden (**Abbildung 65**). Hier werden entsprechend zwei Äquivalente Schwefel und Methyljodid zur Reaktion gebracht. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Verbindung stabil gegenüber wässrigem Medium ist.

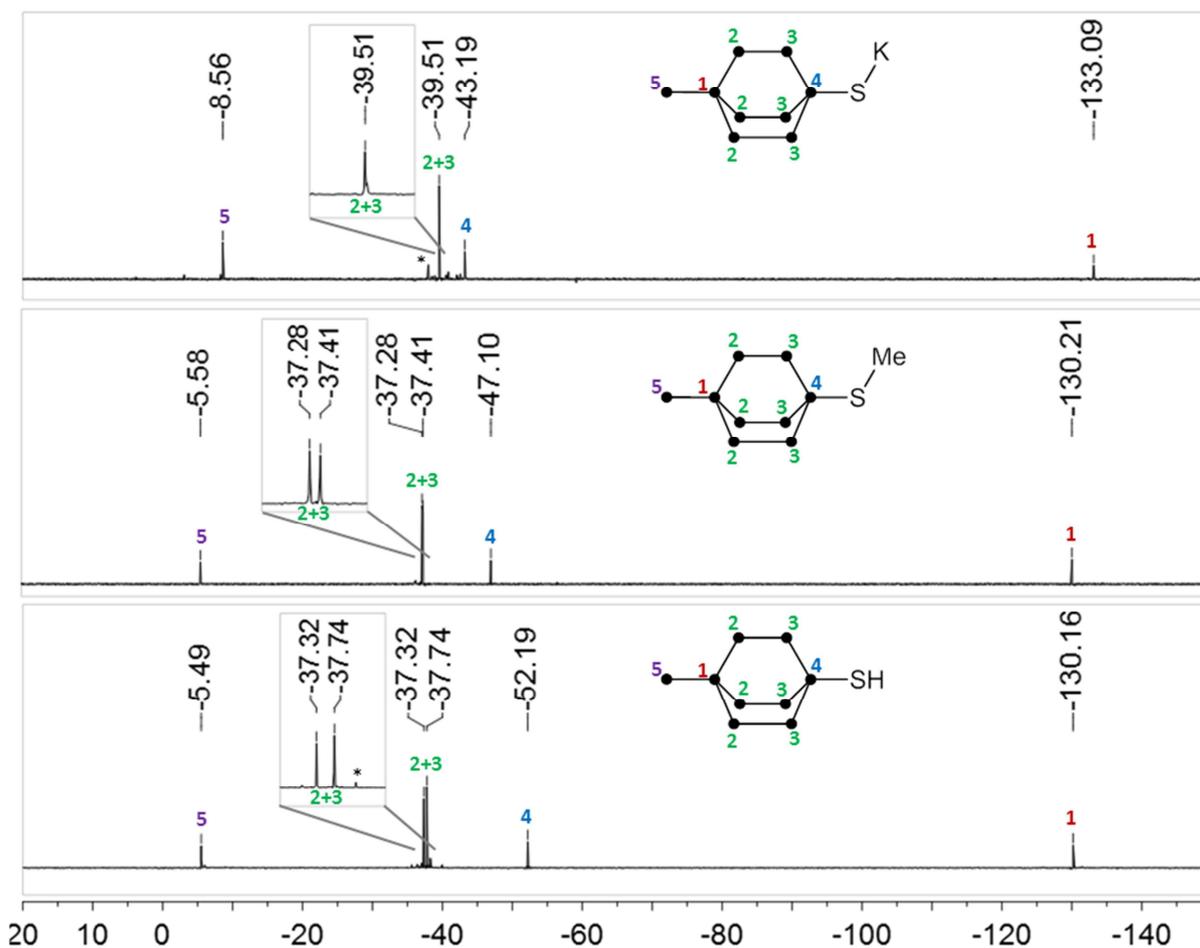
<sup>134</sup> [103] H. Lange, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 36–42; <sup>[104]</sup> H. Lange, U. Herzog, H. Borrmann, B. Walfort, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 4897–4908.



**Abbildung 65:** Synthese des Dithioethers **qBOSq**.

Alle hier erwähnten Thiolverbindungen werden als ölige Rohprodukte gewonnen und konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ebenfalls sind die Substanzen (trotz ihrer Stabilität gegenüber Wasser) auf Dauer instabil und zersetzen sich auch bei tiefen Temperaturen innerhalb weniger Tage zu polymeren Silanen unbekannter Struktur und Zusammensetzung. **BOSq** konnte säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt und analytisch rein gewonnen werden. Jedoch war die Substanz innerhalb weniger Stunden wieder mit polymeren Zersetzungsprodukten verunreinigt. Alle anderen Thioverbindungen konnten nur als Rohprodukt isoliert werden und enthielten Verunreinigungen, die auch in den NMR-Spektren deutlich zu erkennen sind (mit \* gekennzeichnet).

In **Abbildung 66** sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **BOSo**, **BOSq** und **BOSr** dargestellt. Es ist darauf zu achten, dass **BOSo** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , **BOSq** und **BOSr** in  $\text{CDCl}_3$  vermessen wurden. An den Signalen der Trimethylsilylgruppe und des quartären Siliciumatoms ist zu erkennen, dass die



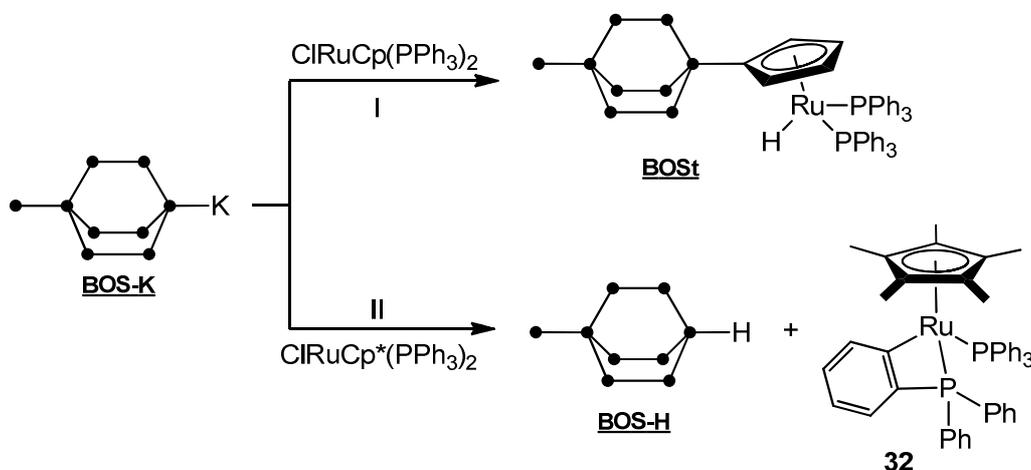
**Abbildung 66:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **BOSo** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), **BOSq** und **BOSr** (je  $\text{CDCl}_3$ ).

Signale in  $C_6D_6$  im Vergleich zu den  $CDCl_3$ -Signalen um ca. 3 ppm hochfeldverschoben sind. Ansonsten lassen sich alle Signale eindeutig zuordnen. Das wichtigste Signal ist dabei das am Schwefel gebundene tertiäre Si-Atom. Beim Thiolat liegt das Signal bei  $-43.19$  ppm, was jedoch sehr lösungsmittelabhängig sein dürfte. Die Signale der endocyclischen  $SiMe_2$ -Gruppen Si2 und Si3 fallen übereinander. Die entsprechenden Signale von Si4 bei **BOSq** und **BOSr** sind ebenfalls um 5 ppm untereinander verschoben, was darauf hindeutet, dass der Substituent am Schwefel einen deutlichen Einfluss auf das tertiäre Si-Atom nimmt. In diesem Fall sind deutlich die zwei Signale für die endocyclischen  $SiMe_2$ -Gruppen zu erkennen. Vorliegende Verunreinigungen von **BOSo** und **BOSr** sind in den Spektren mit Sternen (\*) markiert.

### 3.2.3.2 Übergangsmetallverbindungen

Im Rahmen der Arbeit wurden diverse Versuche unternommen, **BOS-K** bzw. **TTMSS-K** mit Übergangsmetallhalogeniden der Gruppen 8, 9 und 10 umzusetzen. Die Reaktionen hatten zum Ziel, in einer Transmetallierungsreaktion das negativ geladene Brückenkopfsiliciumatom als Ligand einzusetzen, um so redoxaktive Übergangsmetallkomplexe darzustellen. Auch wenn erfolgreiche Umsetzungen dieser Art ausblieben, sollen hier einige interessante Ergebnisse präsentiert werden.

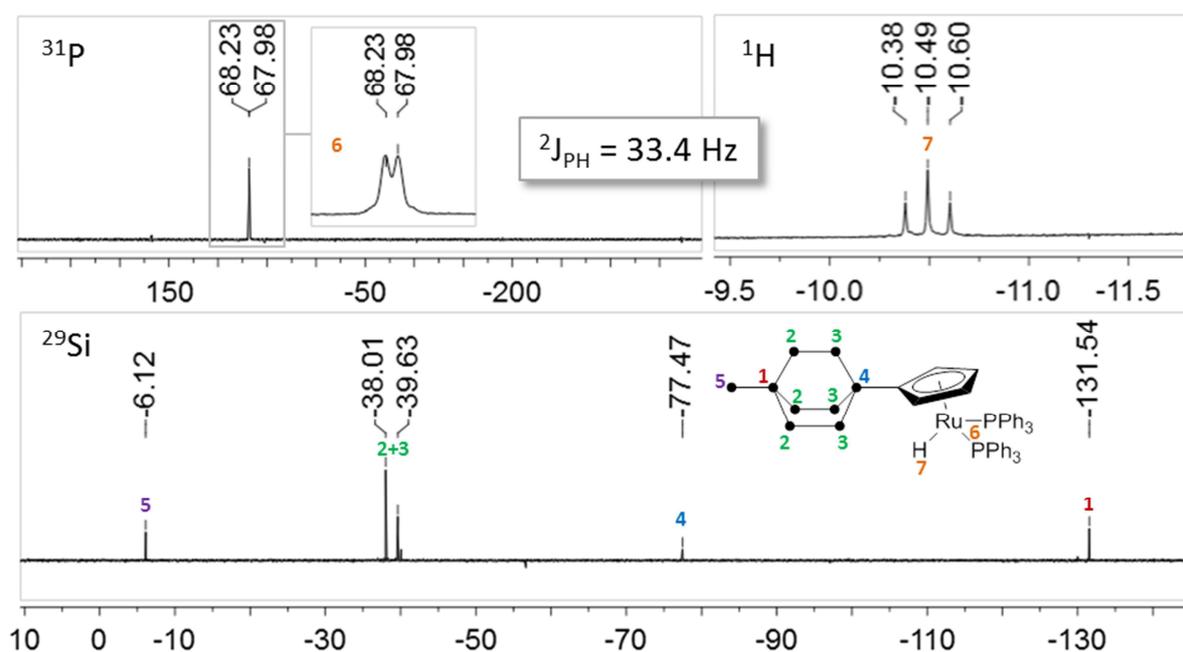
Aus einer Umsetzung des Kaliumsilanids **BOS-K** mit Chlorocyclopentadienylbis(triphenylphosphin)ruthenium(II) ( $ClRuCp(PPh_3)_2$ ) wurde äquimolar die Verbindung **BOSr** erhalten (**Abbildung 67**; Reaktion I). Möglicherweise wird in dieser Reaktion zunächst der Silylruthenium-Komplex erhalten, der anschließend intramolekular durch Wasserstoffwanderung vom Cp zum Ru umlagert. Ähnliche Produkte wurden von *Malisch et. al.* bei Reaktionen von Fp-Si-Verbindungen mit basischen Lithiumamiden gefunden.<sup>135</sup>



**Abbildung 67:** Umsetzung von **BOS-K** mit Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexen.

<sup>135</sup> [137] G. Thum, W. Ries, D. Greissing, W. Malisch, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, 252, C67–C72.

**BOS<sub>t</sub>** konnte nicht vollständig von unbekannt organischen Verunreinigungen befreit werden. Jedoch konnten alle relevanten Signale in den NMR-Spektren **BOS<sub>t</sub>** zugeordnet werden (**Abbildung 68**). Sehr charakteristisch ist in diesem Fall das Dublett im Protonen gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (68.2 ppm; Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuH: 67.1 ppm<sup>136</sup>). Dies kommt durch die Kopplung der Phosphorkerne mit dem Hydrid zustande. Dadurch ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Aufspaltung des Hydridsignals zu einem Triplet (-10.5 ppm) zu beobachten. Die Kerne koppeln mit einer Kopplungskonstanten von 33.4 Hz (Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuH: 34.0 Hz<sup>136</sup>). Im nicht abgebildeten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden ebenfalls Kopplungen sowohl von den Phenylkohlenstoffen als auch von den Cyclopentadienylkohlenstoffen zu den Phosphorkernen gefunden. Im <sup>29</sup>Si-INEPT-NMR-Spektrum ist das Signal des tertiären Cp-gebundenen Silans bei -77.47 ppm zu finden.



**Abbildung 68:** <sup>29</sup>Si-, <sup>31</sup>P- und Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **BOS<sub>t</sub>** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

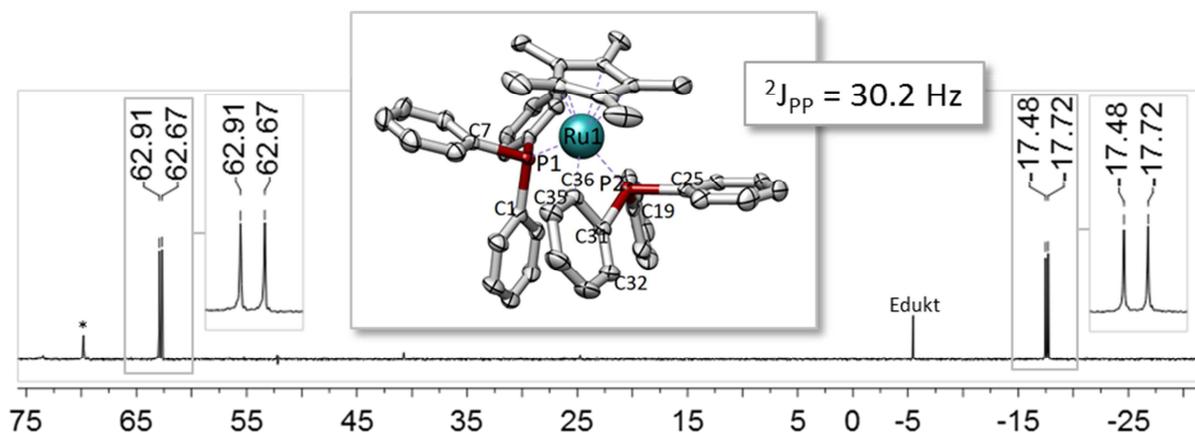
Der Versuch, den Hydridkomplex **BOS<sub>t</sub>** nach *Ashok et. al.*<sup>[139]</sup> mit Dichlormethan zum stabileren Chloridderivat umzusetzen, führte zur Chlorierung des zentralen Siliciumatoms Si4 und damit erneut zum **BOS-Cl** sowie einem nicht weiter definierten Rutheniumkomplex.

Wird der Cyclopentadienylligand durch ein Pentamethylcyclopentadienyl ersetzt, so ist der oben beschriebene Reaktionspfad nicht mehr möglich. In diesem Fall findet eine C-H-Aktivierung am Phenylring statt (**Abbildung 67**; Reaktion II). Als Hauptprodukt in der Reaktionslösung wurden einerseits das **BOS-H** NMR-spektroskopisch und andererseits der Rutheniumkomplex **32** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch und kristallographisch durch Einkristallstrukturanalyse (**Abbildung 69**) nachgewiesen. Eine vergleichbare Reaktion konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

<sup>136</sup> [138] T. Wilczewski, M. Bocheńska, J. F. Biernat, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 215, 87–96.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen von **32** (in Å).

Ru-C36	Ru-P1	Ru-P2	P1-C1	P2-C25	P2-C31
2.088	2.288	2.304	1.847	1.838	1.800

**Abbildung 69:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und Molekülstruktur von **32**.

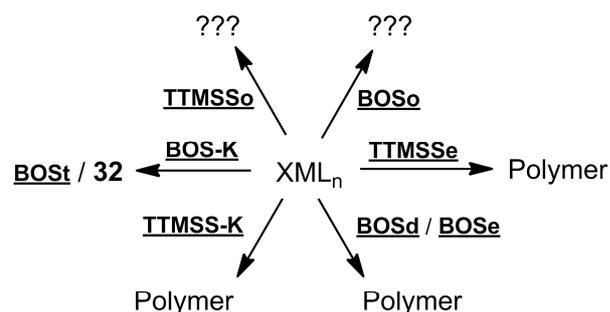
Die beiden magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkerne zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts (62.9 ppm und  $-17.5$  ppm) mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 30.2 Hz. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.4.1, Seite - 141 -). Einige Bindungslängen, die aus der Kristallstrukturanalyse gewonnen werden konnten, sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Der Ru-C36-Abstand (2.088 Å) zeigt eindeutig, dass eine koordinative Bindung vorliegt (typische Werte bei ähnlichen Verbindungen liegen zwischen 2.054 und 2.146 Å<sup>137</sup>). Ebenfalls fällt auf, dass die Bindung zwischen dem ipso-Kohlenstoff C31 des koordinierenden Phenyls zum P2, im Vergleich zu den anderen P-C-Bindungen, eindeutig verkürzt ist.

Die beiden entstandenen Produkte **BOS-H** und **32** konnten jedoch nicht vollständig voneinander und von vorliegenden Verunreinigungen getrennt werden, so dass eine weitere Charakterisierung nicht möglich war.

In **Tabelle 7** sind verschiedene Übergangsmetallprecursoren aufgelistet, die in weiteren Reaktionen umgesetzt wurden. Aus weiteren Koordinationsversuchen von **BOS-K** oder dem offenkettigen Derivat **TTMSS-K** wurden nur wenige Informationen erhalten (**Abbildung 70**). Das Resultat in all diesen Fällen war die Bildung von unlöslichen und nicht weiter zu identifizierenden Silanpolymeren und/oder paramagnetischen Substanzen. Beide Fälle machen eine NMR-spektroskopische Strukturaufklärung praktisch unmöglich. Lediglich aus einer Reaktionslösung von **TTMSS-K** mit FpBr konnte ein Einkristall eines Nebenproduktes (**TTMSS-Fp<sub>2</sub>**) gewonnen werden (**Abbildung 71**). In Anbetracht der Arbeit von *Malisch et. al.*<sup>138</sup> könnte diese Verbindung nach Umlagerung eines entstandenen TTMSS-Fp-Komplexes

<sup>137</sup> [140] S. G. Bott, H. Shen, M. G. Richmond, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 3838–3845; [141] J. H. Park, J. H. Koh, J. Park, *Organometallics* **2001**, 20, 1892–1894.

<sup>138</sup> [137] G. Thum, W. Ries, D. Greissing, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, C67–C72.



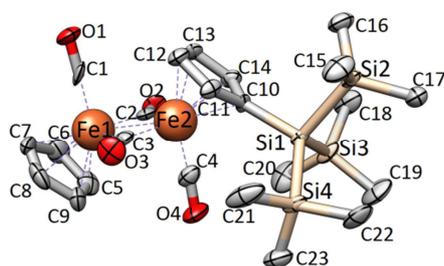
**Abbildung 70:** Weitere Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen.

**Tabelle 7:** Übersicht der Übergangsmetallprecursoren und damit umgesetzte Silane.

	XML <sub>n</sub>
<b>BOS-K</b>	RuClCp(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , RuClCp*(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>TTMSS-K</b>	CrCl <sub>2</sub> · 2THF, FpBr, FeCl <sub>2</sub> , NiBr <sub>2</sub> , RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , PtCl <sub>2</sub> (Bipy) <sub>2</sub>
<b>BOSd / e</b>	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>TTMSSe</b>	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , RuClCp(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>BOSo</b>	RuClCp(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>TTMSSo</b>	NiBr <sub>2</sub> , RuClCp(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

entstanden sein. Koordinationsversuche des Carboxylats **BOSd** oder der Carbonsäuren **BOSe** und **TTMSSe** führten zu ähnlichen Ergebnissen. Die Vermutung, dass CO<sub>2</sub> abgespalten wird, um ähnliche Produkte zu bilden, konnte nicht bestätigt werden. Aus einer Umsetzung des Thiolats **BOSO** mit dem ClRuCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde eine Vielzahl von Produkten gewonnen, die alle nicht identifiziert werden konnten. Versuche, **TTMSSo** zu komplexieren, führten ebenfalls zu keinen auswertbaren Ergebnissen.

**TTMSS-Fp<sub>2</sub>** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c (**Abbildung 71**; siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.4.2, Seite - 142 -). Die Si-Si-Bindungslängen liegen in zu erwartenden Bereichen und auch das Fp<sub>2</sub>-Gerüst entspricht literaturbekanntem Verbindungen (**Tabelle 8**).<sup>139</sup>



**Abbildung 71:** Molekülstruktur von **TTMSS-Fp<sub>2</sub>**.

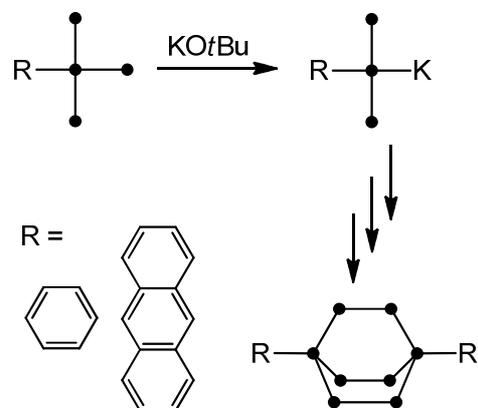
**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen von **TTMSS-Fp<sub>2</sub>**.

Si1-C10	1.906(6)
Si1-Si2	2.353(2)
Fe2-C10	2.121(6)
Fe2-C12	2.129(6)
Fe1-Fe2	2.5228(12)
Fe2-C4	1.758(7)
Fe1-C1	1.760(7)

<sup>139</sup> [142] H. Sun, J. Gu, Z. Zhang, H. Lin, F. Ding, Q. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7498–7500.

### 3.3 Aufbau von bereits funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen

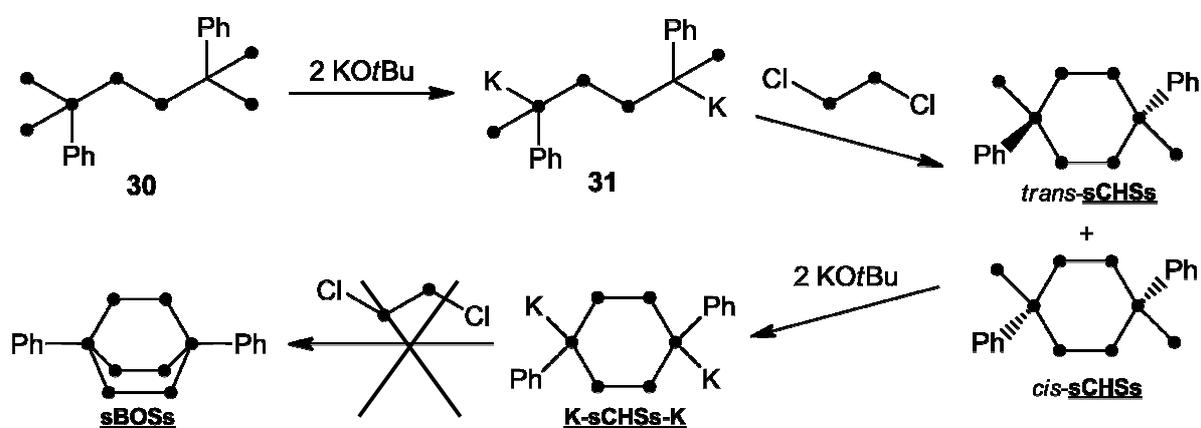
Eine weitere Strategie zur Synthese von funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silanen bestand darin, ein bereits funktionalisiertes Silan zur bicyclischen Käfigstruktur aufzubauen (Vergl. **Abbildung 18**, Seite - 14 -). Als Basis diente ein Phenyl- bzw. Anthracenyl substituiertes Tris(trimethylsilyl)silan (**Abbildung 72**). Das Anthracenyltris(trimethylsilyl)silan konnte jedoch nicht zum gewünschten Kaliumsilanid umgesetzt werden und es wurde ein unbekanntes Produktgemisch erhalten. Der Grund liegt vermutlich in der relativ hohen Acidität des C-10 gebundenen Anthracenylprotons. Da die entsprechenden Produkte jedoch nicht isoliert und identifiziert werden konnten, bleibt dies nur eine Vermutung.



**Abbildung 72:** Strategie zur Synthese funktionalisierter bicyclischer Silanen.

#### 3.3.1 1,4-Diphenylcyclohexasilan

Die analoge Reaktion des Phenyltris(trimethylsilyl)silans (**TTMSSs**) inklusive der Folgereaktion zu Verbindung **30** (**Abbildung 73**) wurde bereits von *Krempner et al.*<sup>140</sup> publiziert. Durch die Umsetzung von **30** mit zwei Äquivalenten KOtBu wird das Dikaliumsilanid **31** erhalten (**Abbildung 73**). Die Verbindung konnte <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (**Abbildung 82**) und wurde anschließend mit



**Abbildung 73:** Synthesestrategie für die Verbindungen sCHSs und sBOSSs.

<sup>140</sup> [143] C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, C. Mamat, A. Spannenberg, K. Weichert, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1581–1584.

Dichlorotetramethyldisilan zu **sCHSs** umgesetzt. Erwartungsgemäß wird ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis 1:1 gewonnen. Das *trans*-Isomer kann durch Umkristallisieren aus Aceton in reiner Form gewonnen werden, wobei jedoch ein *trans*-verunreinigtes *cis*-Isomer zurück bleibt. Säulenchromatographisch über Kieselgel konnten die Produkte jedoch voneinander getrennt und so die isomerenreinen Produkte gewonnen werden. Nach Kenntnisstand des Autors ist dies das erste Mal, dass von einem in reiner Form gewonnenem *cis*-1,4-Diphenylcyclohexasilan berichtet wird.

Aus einer Umsetzung von **sCHSs** mit zwei Äquivalenten KO<sup>t</sup>Bu in THF wurde anschließend die Verbindung **K-sCHSs-K** erhalten und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopisch nachgewiesen (**Abbildung 82**; Seite - 63 -). Die anschließende Reaktion mit Tetramethyldichlordisilan zum **sBOs** hat nicht zum Erfolg geführt. Breite Signale in den NMR-Spektren des Produktes zeigen, dass erneut nur polymere Silane entstanden sind.

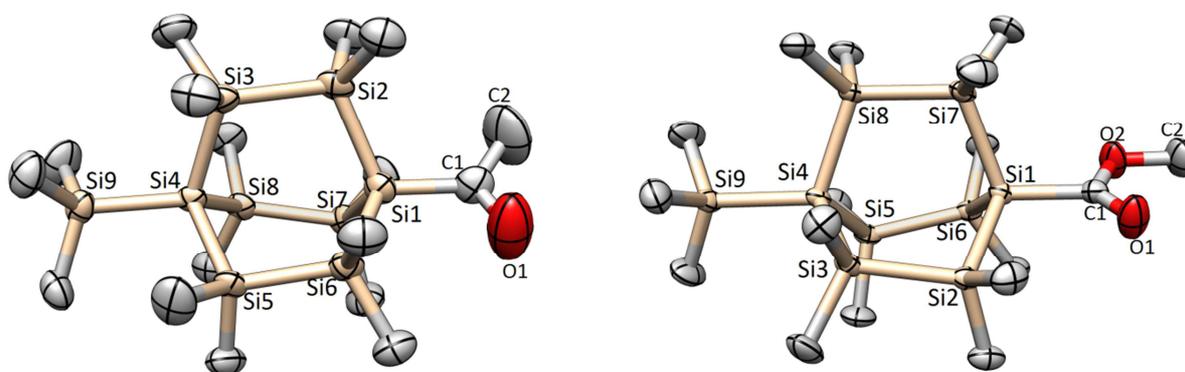
## 3.4 Analytische Aspekte der funktionalisierten cyclischen und bicyclischen Silane

### 3.4.1 Allgemeine analytische Aspekte der Acylsilane

#### 3.4.1.1 Molekülstrukturen der bicyclischen Acylsilane

Von den Verbindungen **BOSa**, **BOSc** und **BOSE** sowie von der Verbindung **TTMSSe**<sup>141</sup> konnten Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse gewonnen werden (**Abbildung 74** und **Abbildung 75**). **BOSa** und **BOSc** kristallisieren in der Raumgruppe P2(1)/c in einem monoklinen Kristallsystem. **BOSE** und **TTMSSe** kristallisieren in der Raumgruppe P-1 in einem triklinen Kristallsystem (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.2, Seite - 129 -). Bei den **BOSe**-Kristallen ist das Lösungsmittel Isopropanol im Kristall eingebunden. In den Molekülstrukturen sind weder Spiegelebenen noch Rotationssymmetrien zu finden.

In **Tabelle 9** sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **BOSa** und **BOSc** aufgelistet. Wie bei den Oktabicyclosilanen bekannt<sup>142</sup>, sind die Käfigstrukturen leicht verdrillt. Dies wird durch den Torsionswinkel Si1-Si2-Si3-Si4 deutlich. Die Si1-C1-Bindung ist, wie bei Acylsilanen bekannt<sup>143</sup>, im Vergleich zu anderen Si-C-Bindungen (1.85 – 1.90 Å) leicht verlängert (1.92 – 1.93 Å). Interessant ist, dass der Bindungswinkel Si1-C1-O2 in **BOSc** (und **BOSE**) mit 111.59° (114.5°) recht klein ist (theoretisch 120°). Im Vergleich dazu liegt der Bindungswinkel von Si1-C1-C2 in **BOSa** bei 122.1°.



**Abbildung 74:** Molekülstrukturen von **BOSa** (links) und **BOSc** (rechts).

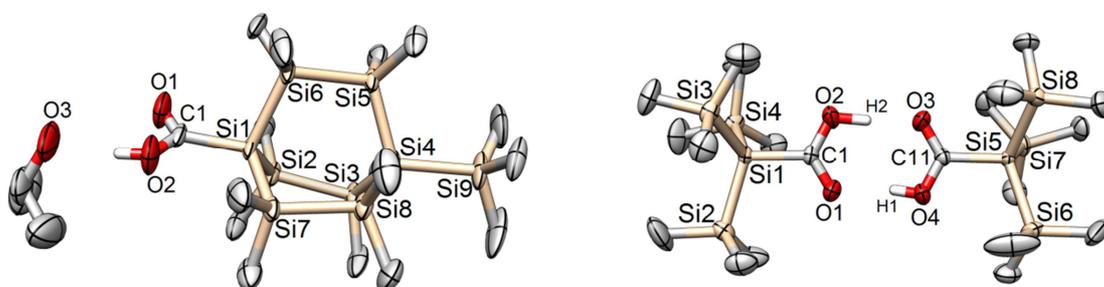
<sup>141</sup> [144] O. W. Steward, G. L. Heider, J. S. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 33–42.

<sup>142</sup> [62] W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 4666; <sup>[29]</sup> A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185.

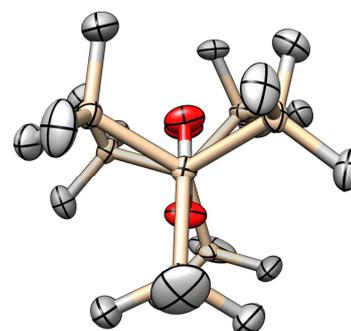
<sup>143</sup> [145] P. C. Bulman Page, M. J. McKenzie, S. S. Klair, S. Rosenthal, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1998**, *2*, 1599–1665.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **BOSa** und **BOSc**.

	<b>BOSa</b>		<b>BOSc</b>	
Bindungslängen: (Å)	Si1-C1	1.917(4)	Si1-C1	1.9345(19)
	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.89	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.89
	C1-O1	1.231(4)	C1-O1	1.2011(19)
	C1-C2	1.473(5)	C1-O2	1.357(2)
	Si-Si	2.34 – 2.37	Si-Si	2.34 – 2.37
Bindungswinkel: (°)	Si1 C1 O1	121.3(3)	Si1 C1 O1	126.86(12)
	Si1 C1 C2	122.1(3)	Si1 C1 O2	111.59(10)
	O1 C1 C2	116.6(4)	O1 C1 O2	121.54(13)
Torsionswinkel (°):	Si6 Si1 C1 O1	12.9(4)	Si2 Si1 C1 O1	16.81(15)
	Si1-Si2-Si3-Si4	22.38(6)	Si1-Si2-Si3-Si4	19.15(3)

**Abbildung 75:** Molekülstruktur der Verbindungen **BOSe** (links) **TTMSse** (rechts).

Die Molekülstruktur von **TTMSse** ist in der allgemein bekannten Literatur noch nicht veröffentlicht worden und soll hier ebenfalls diskutiert werden. In **Tabelle 10** sind einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **BOSe** und **TTMSse** aufgelistet. Im Gegensatz zu **BOSe** lagern sich die Moleküle von **TTMSse** so an, dass zwei Moleküle über zwei Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Dies zeigt sich auch in der leicht verlängerten C-O-Doppelbindung. Die Carboxylgruppen und die zentralen Siliciumatome Si1 und Si5 liegen dabei komplett in einer Ebene (siehe auch **Abbildung 76**). Im Kristall von **BOSe** wird eine solche Dimerisierung durch die Einlagerung von Isopropanol verhindert.

**Abbildung 76:** **TTMSse** (Ansicht entlang der C1 C11 Achse.)

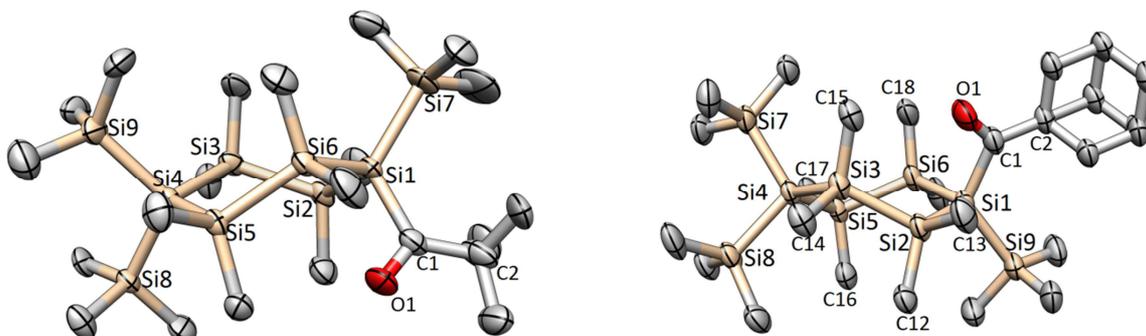
Die trimethylacylsubstituierten bicyclischen Silane neigen dazu, Fehlorderungen im Kristall zu bilden. Aus diesem Grund konnten keine eindeutigen Molekülstrukturen von **BOSb**, **bBOSb** und **mBOSb** ermittelt werden.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **BOSe** und **TTMSse**.

	<b>BOSe.</b>		<b>TTMSse</b>	
	Bindungslängen: (Å)	Si1-C1	1.942(5)	Si1-C1
			Si5-C11	1.928(2)
Si-CH <sub>3</sub>		1.87 – 1.89	Si-CH <sub>3</sub>	1.86 – 1.88
C1-O1		1.194(6)	C1-O1	1.249(2)
			C11-O3	1.257(2)
C1-O2		1.311(6)	C1-O2	1.294(2)
		C11-O4	1.290(2)	
	Si-Si	2.33 – 2.35	Si-Si	2.34 – 2.35
Bindungswinkel: (°)	Si1 C1 O1	123.2(4)	Si1 C1 O1	119.99(15)
			Si5 C11 O3	121.13(14)
	Si1 C1 O2	114.5(3)	Si1 C1 O2	118.04(13)
			Si5 C11 O4	117.05(13)
	O1 C1 O2	122.2(4)	O1 C1 O2	121.95(16)
		O3 C11 O4	121.82(16)	
Torsionswinkel (°):	Si7 Si1 C1 O2	8.3(4)	Si2 Si1 C1 O1	1.64(16)
			Si6 Si5 C11 O4	14.46(16)
	Si1-Si2-Si3-Si4	16.60(8)	C11 O4 O1 C1	0.22

### 3.4.1.2 Molekülstrukturen der cyclischen Acylsilane

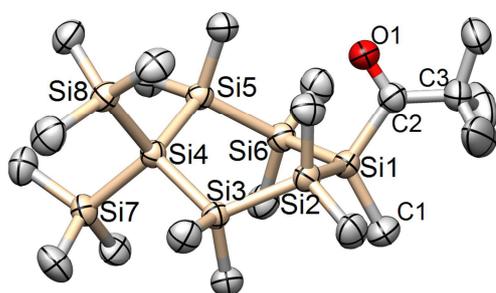
In **Abbildung 77** sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **CHSb** und **CHSf** dargestellt. **CHSb** kristallisiert in der Raumgruppe P2(1)/n, **CHSf** in P-1 und beide in der Twistkonformation (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.2, Seite - 133 -). Die Bindungslängen der Si1-C1-Bindungen sind mit 1.98 bzw. 1.96 Å (**Tabelle 11**) im Vergleich zu anderen Acylsilanen, wie auch den bicyclischen Acylsilanen ungewöhnlich lang.

**Abbildung 77:** Molekülstruktur von **CHSb** und **CHSf**.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **CHSb** und **CHSf**.

	<b>CHSb</b>		<b>CHSf</b>	
Bindungslängen: (Å)	Si1-C1	1.980(4)	Si1-C1	1.962(2)
	Si-CH <sub>3</sub>	1.86 – 1.89	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.89
	C1-O1	1.217(4)	C1-O1	1.226(3)
	C1-C2	1.534(7)	C1-O2	1.528(3)
	Si-Si	2.34 – 2.37	Si-Si	2.34 – 2.37
Bindungswinkel: (°)	Si1-C1-O1	113.3(3)	Si1-C1-O1	113.18(15)
	Si1-C1-C2	126.0(3)	Si1-C1-O2	126.89(16)
	O1 -1-C2	120.7(3)	O1-C1-O2	119.86(18)
	C1-Si1-Si7	120.76(5)	C1-Si1-Si9	121.79(7)
	C1-Si1-Si2	101.22(5)	C1-Si1-Si2	99.12(7)
	C1-Si1-Si6	99.08(5)	C1-Si1-Si6	102.07(6)
Torsionswinkel (°):	Si6-Si1-C1-O1	159.75	Si9-Si1-C1-O1	158.45
	C2-C1-Si1-Si7	23.05	C2-C1-Si1-Si9	24.46

Auch von **CHSh** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Verbindung kristallisiert in der eher seltenen orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit einer  $D_{2h}$ -Symmetrie (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.2, Seite - 135 -). Die Molekülstruktur (**Abbildung 78**) weist ebenfalls eine Twistkonformation auf, bei der die Bindungslängen und -winkel im Allgemeinen denen der Molekülstrukturen von **CHSb** und **CHSf** entsprechen (**Tabelle 29**).

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **CHSh**.**Abbildung 78:** Molekülstruktur von **CHSh**.

Bindungslängen: (Å)	Si1-C2	1.951(2)
	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.90
	C2-O1	1.224(2)
	C2-C3	1.528(3)
	Si-Si	2.34 – 2.37
Bindungswinkel: (°)	O1-C2-Si1	112.79(15)
	Si1-C2-C3	126.90(15)
	O1-C2-C3	120.30(18)
	C1-Si1-C2	117.75(9)
	C2-Si1-Si2	102.81(6)
	C2-Si1-Si6	103.08(7)
Torsionswinkel: (°)	C1-Si1-C2-O1	168.02
	C3-C2-Si1-C1	13.26

Bei allen drei Molekülen ist der jeweilige Carbonylsauerstoff (O1) über dem Silanring zentriert. Durch die hohen sterischen Ansprüche des Adamantyl bzw. *tert*Butylsubstituenten entsteht so ein recht großer Winkel zwischen Si1, dem Carbonylkohlenstoff und dem Trimethylsilylsubstituenten bzw. dem Methylsubstituenten. Die weiteren Bindungslängen und Winkel weisen keine Besonderheiten auf und entsprechen bekannten Verbindungen.<sup>144</sup>

### 3.4.1.3 Weitere analytische Eigenschaften der Acylsilane im Vergleich

In **Tabelle 13** sind ausgewählte analytische Daten der gewonnenen Acylsilane zusammengefasst und einigen Literaturwerten<sup>145</sup> gegenübergestellt. Die erhaltenen Werte stimmen insgesamt gut mit den Literaturwerten der bereits bekannten Produkte überein. So zeigt der Carbonylkohlenstoff in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eine sehr deutliche Tieffeldverschiebung, wie es auch bei **TTMSSb** und **TTMSSf** der Fall ist. Zu dem Methylformiat substituierten **TTMSSc** und der Carbonsäure **TTMSSe** konnten keine <sup>13</sup>C-Daten gefunden werden, jedoch stimmen die Werte mit anderen silylsubstituierten Carbonsäuren (z.B. Ph<sub>2</sub>tBuSiCO<sub>2</sub>H: 189.58 ppm in CDCl<sub>3</sub>) und Carbonsäureestern (z.B. Ph<sub>2</sub>tBuSiCO<sub>2</sub>Me: 184.18 ppm in CDCl<sub>3</sub>) gut überein.<sup>146</sup> Die deutliche Tieffeldverschiebung des Signals des carbonylsubstituierten Si-Atoms im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **CHSh** ist durch den neu eingeführten Methylsubstituenten zu erklären.

In der Carbonylbande im UV-Spektrum von **BOSa** ist deutlich eine Schwingungsfinestruktur zu erkennen. Diese Aufspaltung in drei Signale ist von Acylsilanen bereits bekannt und wird entsprechend oft beobachtet.<sup>147</sup> Mit wachsenden sterischen Ansprüchen des Substituenten R nimmt die Feinaufspaltung ab und ist bei **BOSb**, **CHSb**, **CHSf** und **CHSh** entsprechend nur noch in Form von Schultern zu erkennen. Nur bei **bbOSm** ist durch die einseitige Anhebung der Bande durch das Ferrocensignal eine Aufspaltung in ein zweites Feinstruktursignal zu erkennen (siehe **Abbildung 85** in Kapitel 3.4.4). Die Carbonsäuren und Carbonsäureester zeigen in diesem Bereich keine Absorptionsbanden, weil diese zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind<sup>148</sup> und von weiteren Signalen verdeckt werden.<sup>149</sup> Weitere Aspekte der UV-Spektren werden in Kapitel 3.4.4 ausführlich diskutiert.

<sup>144</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ully, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

<sup>145</sup> [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667–5672; [102] A. G. Brook, L. Yau, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 9–14.

<sup>146</sup> [146] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 740–743.

<sup>147</sup> [145] P. C. Bulman Page, M. J. McKenzie, S. S. Klair, S. Rosenthal, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1998**, 2, 1599–1665; [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667–5672; [13] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667–5672.

<sup>148</sup> [147] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart [u.a.], **2005**.

<sup>149</sup> [102] A. G. Brook, L. Yau, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 9–14.

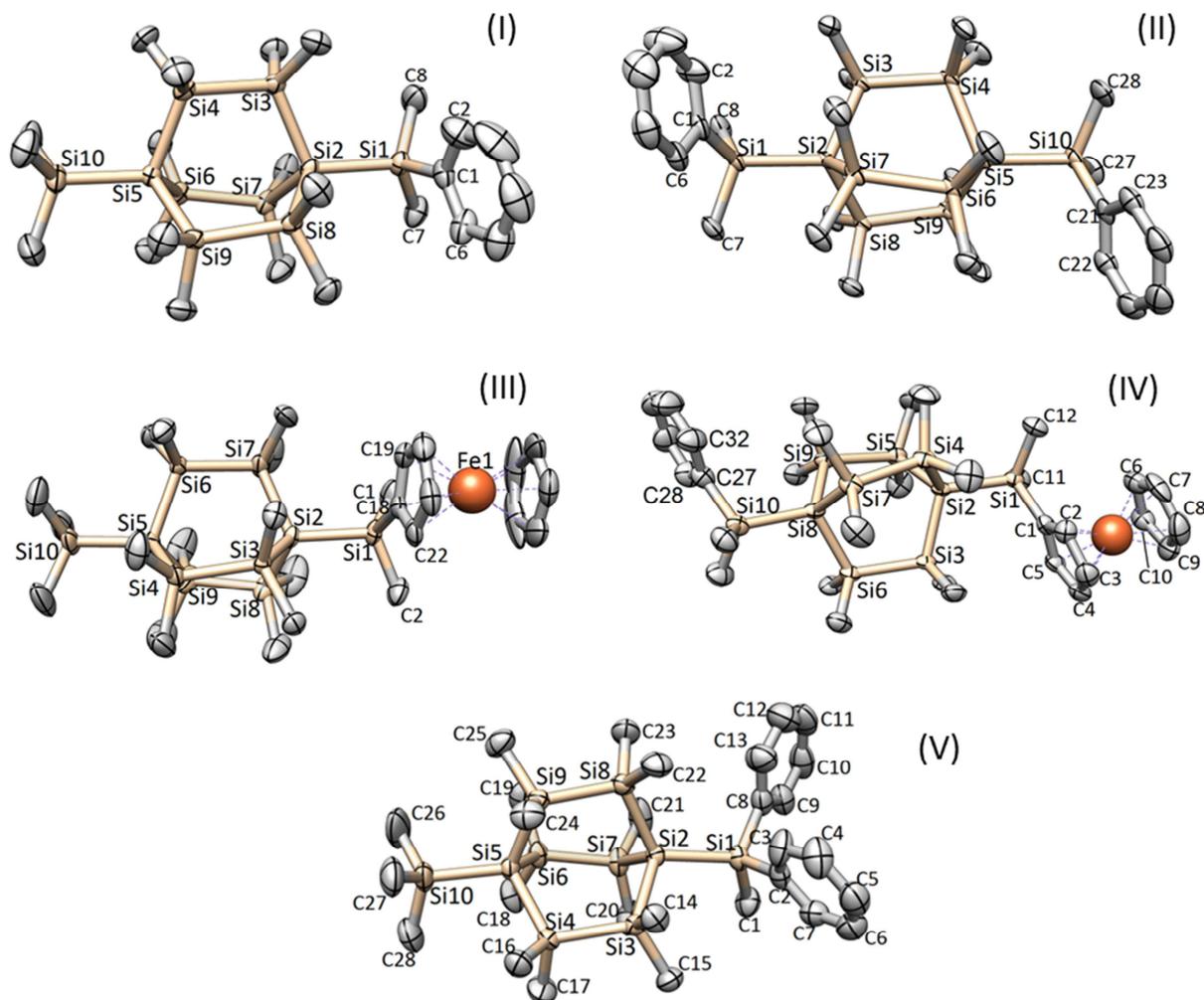
Die Banden der Carbonylstreckschwingungen im IR-Spektrum stimmen sehr gut mit den Werten aus der Literatur überein. Die meisten Signale liegen zwischen  $1618\text{ cm}^{-1}$  (**CHSh**) und  $1632\text{ cm}^{-1}$  (**BOSa**). Nur die Signale der Ester **BOSc** und **TTMSSc** liegen etwas abseits zu höheren Frequenzen verschoben.<sup>149</sup>

**Tabelle 13:** Charakteristische analytische Eigenschaften der dargestellten cyclischen und bicyclischen Acylsilane im direkten Vergleich mit literaturbekannten offenkettigen Acylsilanen.

	NMR [ppm] in CDCl <sub>3</sub>		UV-VIS [nm] ( $\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	IR (CO) [cm <sup>-1</sup> ]	Si-C(O)- Bindungs- länge [Å]
	<sup>13</sup> C	<sup>29</sup> Si			
<b>BOSa</b>	244.06	-72.68	359 (134), 372 (185), 387 (152)	1632	1.917(4)
<b>BOSb</b>	247.64	-75.68	371 (190)	1625	?
<b>BOSc</b>	187.77	-76.68	-	1662	1.9345(19)
<b>BOSe</b>	193.10	-76.72	-	1631	1.942(5)
<b>bBOSb</b>	247.09	-76.88	371 (206)	1621	?
<b>bBOSm</b>	247.74	-76.00	371 (241), 384 (238)	1621	?
<b>CHSb</b>	247.17	-71.82	367 (150)	1623	1.980(4)
<b>CHSf</b>	248.22	-71.25	370 (200)	1621	1.962(2)
<b>CHSh</b>	247.79	-45.45	368 (196)	1618	1.951(2)
<b>TTMSSb</b> <sup>145</sup>	244.6 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-78.1 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	348 (100), 366 (127), 380 (97) (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	1620	?
<b>TTMSSc</b> <sup>145</sup>	?	-74.45	-	1655	?
<b>TTMSSe</b> <sup>145</sup>	?	-73.84	-	1630	1.930(2), 1.928(2)
<b>TTMSSf</b> <sup>145</sup>	245.9 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	-78.8(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	366 (210) (Et <sub>2</sub> O)	1620	?

### 3.4.2 Allgemeine analytische Aspekte der Phenyl- und Ferrocenyl substituierten Silane

Von den Verbindungen **BOSk** (I), **kBOSk** (II), **BOSm** (III), **kBOSm** (IV) und **BOSI** (V) konnten Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden (**Abbildung 79**). **BOSk** (I), **kBOSk** (II) und **kBOSm** (IV) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P-1, **BOSm** (III) in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c und **BOSI** (V) in der orthorhombischen Raumgruppe Pca2(1) (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.3, Seite - 136 -).



**Abbildung 79:** Molekülstrukturen von **BOSk** (I), **kBOSk** (II), **BOSm** (III), **kBOSm** (IV) und **BOSI** (V).

In **Tabelle 14** und **Tabelle 15** sind einige ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der fünf Molekülstrukturen dargestellt. Alle Strukturen sind wie zu erwarten. Im Fall von **BOSk** und **BOSI** sind zwei unterschiedliche Molekülstrukturen im Kristallgitter eingebunden, die sich vor allem im Rotationsgrad der endständigen Si1-Si2-Bindungen unterscheiden. Bei markanten Unterschieden in den Torsionswinkel sind die Daten der zweiten Struktur in eckigen Klammern in **Tabelle 14** und **Tabelle 15** zu finden.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **BOSk**, **kBOSk** und **BOSm**.

	<b>BOSk</b> (I)		<b>kBOSk</b> (II)		<b>BOSm</b> (III)	
Bindungslängen: (Å)	Si1-Si2	2.3584 (6)	Si1-Si2	2.3560 (8)	Si1-Si2	2.3568 (5)
	Si5-Si10	2.3469 (6)	Si5-Si10	2.3527 (8)	Si5-Si10	2.3453 (5)
	Si8-Si9	2.3517 (6)	Si6-Si7	2.3643 (9)	Si8-Si9	2.3598 (6)
	Si-Si	2.34 – 2.36	Si-Si	2.34 – 2.36	Si-Si	2.33 – 2.37
	Si1-C1	1.8922 (17)	Si1-C1	1.8859 (15)	Si1-C18	1.8624 (15)
			Si10-C21	1.8816 (14)		
	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.89	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.90	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.90
-	-	-	-	Fe1-C18	2.0699 (13)	
				Fe1 C20	2.0478 (17)	
Bindungswinkel: (°)	C1-Si1-Si2	109.47 (5)	C1-Si1-Si2	109.86 (5)	Si2-Si1-C18	108.67 (4)
			C21-Si10-Si5	110.12 (4)		
Torsionswinkel: (°)	Si8-Si2-Si1-C1	33.41(6) [25.30(6)]	C1-Si1-Si2-Si7	38.30(5)	Si3-Si2-Si1-C18	40.89(5)
			C21-Si10-Si5-Si6	31.41(5)		
	Si2-Si3-Si4-Si5	18.92(3)	Si2 Si3 Si4 Si5	15.63(2)	Si2-Si3-Si4-Si5	13.30(3)
	C2-C1-Si1-Si2	78.98 (13) [85.29(14)]	C22-C21-Si10-Si5	80.03(11)	C19-C18-Si1-Si2	86.12
C2-C1-Si1-Si2			83.92(13)			

Alle Bicyclen sind in ihrer Grundstruktur leicht verdreht, was sich in den Torsionswinkeln im Silankäfig widerspiegelt. Diese liegen zwischen 13.3° bei **BOSm** und 18.9° bei **BOSk**. Die Phenyl- und Ferrocenylsubstituenten liegen nie genau auf Lücke zu den Dimethylsilyleinheiten des Bicyclus. Ausgedrückt wird dies durch den Torsionswinkel des entsprechenden Substituenten zur nächststehenden Ring-SiMe<sub>2</sub>-Einheit, die in allen Fällen deutlich kleiner als 60° ist. Besonders deutlich wird dies bei dem Phenylsubstituenten von **kBOSm** (25.04°). Wird dazu die verlängerte Bindungslänge der Si5-Si9 Bindung (2.3722(10) Å) in Betracht gezogen, könnte dies auf eine leichte Wechselwirkung des Phenylsubstituenten mit dem σ\*-Orbital der Si-Si-Bindung hindeuten.

Die Ebenen der Phenyl- und Cyclopentadienylsubstituenten stehen praktisch senkrecht zu den Si1-Si2 Bindungen. Die ist ein bekanntes Phänomen in arylsubstituierten Silanen und ist auf Wechselwirkungen der σ(Si-Si)-π(Phenyl)-Orbitale zurückzuführen.<sup>150</sup> Dieser Effekt ist bei **BOSI** aufgrund der sterischen Abstoßung beider Phenylsubstituenten weniger ausgeprägt.

<sup>150</sup> [36] M. Yamamoto, T. Kudo, M. Ishikawa, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3144–3154.

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **kBOSm** und **BOSI**.

	<b>kBOSm</b> (IV)		<b>BOSI</b> (V)	
<b>Bindungslängen:</b> (Å)	Si1-Si2	2.3501 (10)	Si1-Si2	2.3588 (10)
	Si8-Si10	2.3658 (10)	Si5-Si10	2.3532 (10)
	Si5-Si9	2.3722 (10)	Si3-Si4	2.3577 (10)
	Si-Si	2.34 – 2.36	Si-Si	2.34 – 2.37
	Si1-C1	1.866(3)	Si1-C2	1.889(3)
	Si10-C27	1.885 (3)	Si1-C8	1.876 (3)
	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.90	Si-CH <sub>3</sub>	1.87 – 1.90
	Fe1-C1	2.057 (3)	-	-
	Fe1-C3	2.051 (3)	-	-
<b>Bindungswinkel:</b> (°)	Si2-Si1-C1	107.90 (9)	C2-Si1-Si2	112.30 (9)
	Si8-Si10-C27	110.21 (9)	C8-Si1-Si2	113.60 (9)
<b>Torsionswinkel:</b> (°)	Si3-Si2-Si1-C1	32.54	Si3-Si2-Si1-C2	44.20 [30.38]
	Si9-Si8-Si10-C27	25.04	Si8-Si2-Si1-C8	42.22 [32.38]
	Si2-Si4-Si7-Si8	17.74	Si2-Si3-Si4-Si5	17.22
	C2-C1-Si1-Si2	84.37	C3-C2-Si1-Si2	55.55 [68.72]
	C28-C27-Si10-Si8	90.20	C9-C8-Si1-Si2	123.32 [117.73]

Alle anderen Bindungslängen und Bindungswinkel im Silangerüst deuten darauf hin, dass keine besonderen Wechselwirkungen oder Ringspannungen vorliegen. Die Fe1-C18 Bindung von **BOSk** ist jedoch etwas verlängert, was darauf hinweist, dass die beiden Cp-Ringe nicht parallel zueinander stehen und leicht zur SiMe<sub>2</sub>-Gruppe geöffnet sind. Dies tritt bei **kBOSm** jedoch nicht auf.

Aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Daten in **Tabelle 16** geht hervor, dass die Substituenten vor allem einen Einfluss auf die direkt gebundenen Siliciumkerne ausüben, jedoch weitaus weniger auf die SiMe<sub>2</sub>-Einheiten im Bicyclus. Auf das am nächsten liegende quartäre Si-Atom hat das Chlorid einen deutlich stärkeren Einfluss als die Phenyl- und Ferrocenylsubstituenten. Genau wie bei **BOS-K** hat auch das negative Siliciumatom bei **K-BOSm** keinen starken Einfluss auf die chemische Verschiebung des gegenüberliegenden quartären Si-Atoms. Und auch die Einführung einer Trimethylacylgruppe beeinflusst die chemischen Verschiebungswerte im gesamten bicyclischen System nur wenig.

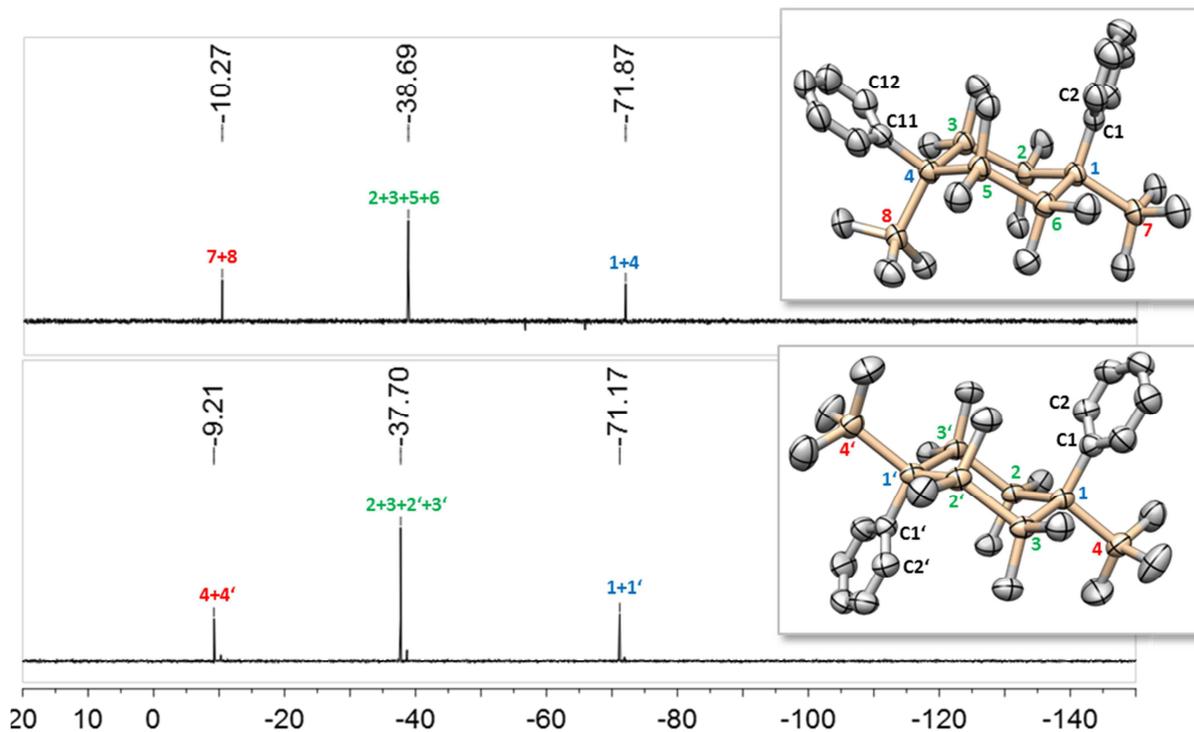
**Tabelle 16:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale aller in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  (\*in DME /  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare).

	<i>prim. Si</i>	<i>sec. Si</i>	<i>tert. Si</i>	<i>quart. Si</i>
<b><u>BOS</u></b> <sup>151</sup>	-6.1	-38.3	-	-130.2
<b><u>BOSk</u></b>	-6.05, -10.54	-37.89, -38.26	-	-129.04, -131.00
<b><u>BOSl</u></b>	-6.08, -11.81	-37.76, -38.18	-	-128.37, -131.45
<b><u>BOSm</u></b>	-6.11, -11.45	-38.12, -38.31	-	-128.90, -130.67
<b><u>BOSn</u></b>	33.27, -6.13	-38.21, -38.42	-	-125.01, -130.48
<b><u>kBOSk</u></b>	-10.60	-37.90	-	-129.73
<b><u>mBOSm</u></b>	-11.40	-38.14	-	-129.12
<b><u>BOS-K</u></b> *	-6.85	-33.73, -39.61	-178.63	-129.57
<b><u>K-BOSm</u></b> *	-11.71	-34.32, -39.67	-177.62	-127.89
<b><u>kBOSm</u></b>	-10.59, -11.60	-37.89, -38.09	-	-129.28, -129.55
<b><u>nBOSm</u></b>	34.12, -11.22	-37.92, -38.35	-	-124.89, -128.74
<b><u>bBOSm</u></b>	-11.33	-37.54, -38.10	-76.00	-129.59

---

<sup>151</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

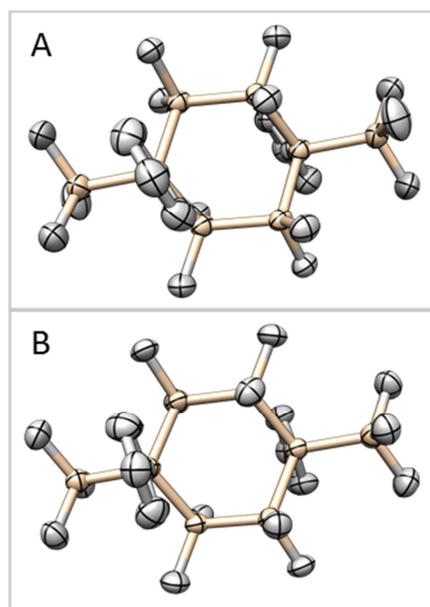
### 3.4.3 Allgemeine analytische Aspekte von *cis*- und *trans*-1,4-Diphenylcyclohexasilan



**Abbildung 80:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) und Molekülstrukturen der *cis*- (oben) und *trans*- (unten) Isomeren von sCHSs.

In **Abbildung 80** sind sowohl die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektren als auch die Molekülstrukturen der Isomere von sCHSs dargestellt. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR sind die Signale der primären  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und endocyclischen  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen von *cis*-sCHSs und *trans*-sCHSs um ca. 1 ppm verschoben, das Signal der tertiären Si-Atome um nur 0.7 ppm. Die Signale in  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich nur minimal.

Beide Isomere kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, jedoch in unterschiedlichen Raumgruppen (*cis*: P 21/n; *trans*: P 2(1)/c), und beide in der Sesselkonformation (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.5, Seite - 143 -). Im Kristallgitter von *trans*-sCHSs finden sich zwei unterschiedliche, jeweils punktsymmetrische Molekülstrukturen, die sich in Bindungswinkeln und Bindungslängen nur sehr leicht unterscheiden. Der einzige markante Unterschied liegt an der Verdrillung der Phenylsubstituenten, was an den entsprechenden Torsionswinkeln zu erkennen ist (**Tabelle 17**). In **Abbildung 81** ist deutlich zu erkennen, dass in Struktur A die Phenylebene beinahe parallel zu der



**Abbildung 81:** Molekülstrukturen A und B von *trans*-sCHSs.

darunterliegenden endocyclischen Si-Si-Bindung verläuft (Torsionswinkel Si2-Si1-C1-C2: 5.98°). Bei Struktur B ist eindeutig eine Abweichung zu erkennen (Torsionswinkel Si2-Si1-C1-C2: 21.23°). Die Phenylsubstituenten liegen jeweils in axialer Position. In beiden Molekülstrukturen unterscheiden sich Bindungswinkel und -längen kaum von denen im *cis*-Isomer. Die Unterschiede in den Torsionswinkeln von Si1-Si2-Si3-Si4 im *cis*-Isomer und von Si1-Si2-Si3'-Si1' im *trans*-Isomer sind wohl Packungseffekten zuzuschreiben.

Überraschend unterschiedliche Eigenschaften zeigen die beiden Isomere im Schmelzpunkt, der beim *cis*-Isomer um 50 °C geringer ist als beim *trans*-Isomer (*cis*: 140 – 142 °C; *trans*: 191 – 192 °C). Bei den Massenspektren unterscheiden sich die Fragmente geringfügig in der Intensität, jedoch treten keine erwähnenswerten neuen Fragmente auf. Das IR-Spektrum des *cis*-Isomers zeigt zwei Signale mehr im Bereich der Si-Si-Valenzschwingungen, aber ansonsten gleichen sich die Spektren. Die UV-Spektren werden in Kapitel 3.4.4.3 (Seite - 67 -) diskutiert.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *cis*- und *trans*-**sCHSs**.

	<i>cis</i> - <b>sCHSs</b>		<i>trans</i> - <b>sCHSs</b>		
			Struktur:	A	B
Bindungslängen: (Å)	Si1-C1	1.894(4)	Si1-C1	1.908(4)	1.930(4)
	Si4-C11	1.911(4)	Si1'-C1'		
	Si1-Si7	2.3501(16)	Si1-Si4	2.3473(14)	2.3484(15)
	Si4-Si8	2.3675(16)	Si1'-Si4'		
	Si-Si-Ring	2.34 – 2.36	Si-Si-Ring	2.34 – 2.36	
Bindungswinkel: (°)	C1-Si1-Si7	106.57(13)	C1-Si1-Si4	106.01(12)	102.66(13)
	C11-Si4-Si8	102.84(13)	C1'-Si1'-Si4'		
Torsionswinkel: (°)	Si1-Si2-Si3-Si4	55.92	Si1-Si2-Si3'-Si1'	61.58	60.36
	Si6-Si1-C1-C2	7.48	Si2-Si1-C1-C2	5.98	21.23
	Si3-Si4-C11-C12	14.54	Si2'-Si1'-C1'-C2'		

**Abbildung 82** zeigt die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Dikaliumdisilanide **31** und **K-sCHSs-K**. Im Spektrum von **31** sind noch Signale für die Trimethylsilylsubstituenten zu finden (-7.96 ppm), bei **K-sCHSs-K** liegen entsprechend keine Signale mehr vor. Bei 6.91 bzw. 6.58 ppm zeigen beide Spektren das Signal des TMS-Abspaltungsproduktes TMSOtBu. Vorhandene Verunreinigungen sind in den Spektren mit Sternen (\*) gekennzeichnet. Bei -95.07 bzw. -93.52 ppm liegen die Signale der phenylsubstituierten negativ polarisierten Siliciumatome. Zieht man das NMR-Signal des zentralen Si-Atoms bei Ph(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Si-K bei -100.32 ppm hinzu (**Abbildung 83, Tabelle 18**), deutet dies auf eine Verringerung der Elektronendichte am zentralen Si (Si1) hin. Weiterhin sind die Signale der SiMe<sub>2</sub>-Gruppen von **K-sCHSs-K** im Vergleich zu **31** um über 2 ppm hochfeldverschoben, was auf eine erhöhte Elektronendichte

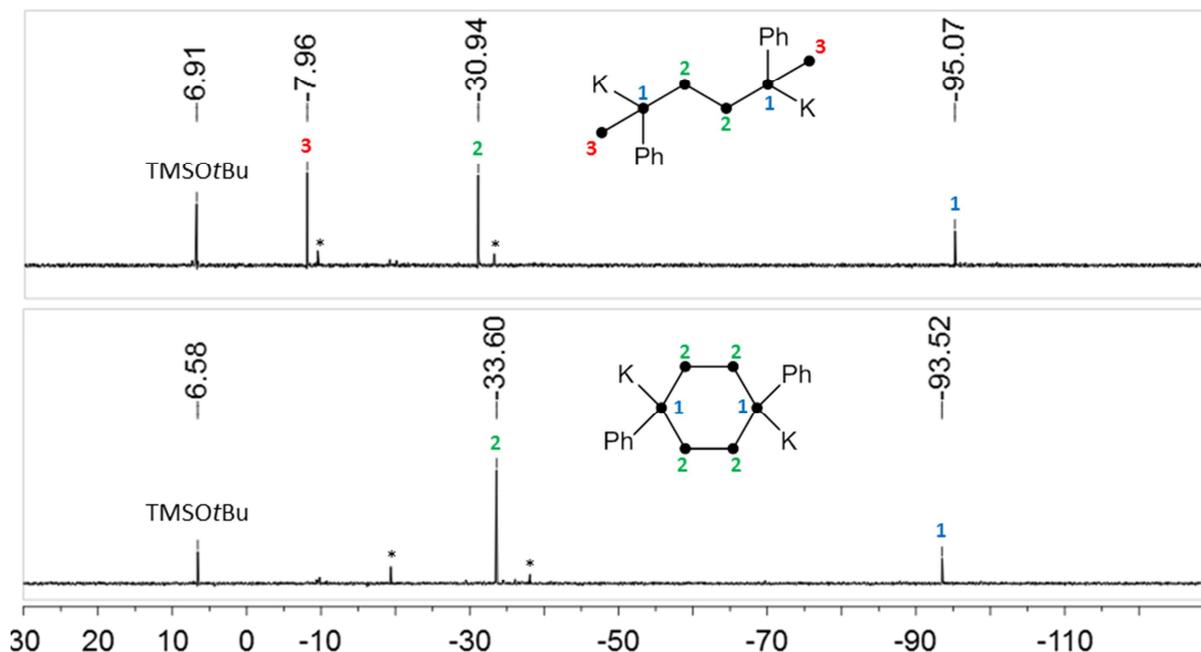


Abbildung 82:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **31** (in DME/ $\text{D}_2\text{O}$ ) und **K-sCHSSs-K** (in THF/ $\text{D}_2\text{O}$ ).

bei **K-sCHSSs-K** hindeutet. Diese Werte deuten auf eine Delokalisierung der negativen Ladung sowohl über das  $\pi$ -System der Phenylgruppe als auch über das Silangerüst hin. Weiterhin scheint diese Delokalisierung von  $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si-K}$  über **31** zu **K-sCHSSs-K** zuzunehmen. Jedoch ist bei den entsprechenden NMR-Werten darauf zu achten, dass die Spektren von **TTMSSs-K** und **K-sCHSSs-K** in THF, **31** jedoch in DME gemessen wurden. Als interner Standard wurden in allen Fällen  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillaren eingesetzt.

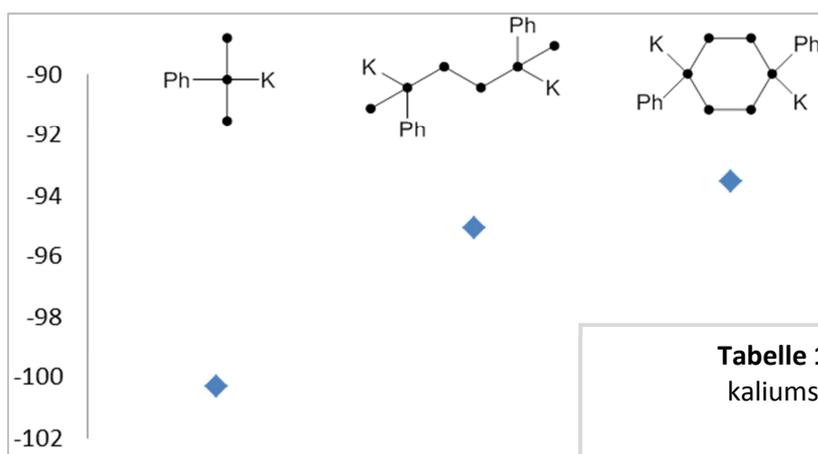


Abbildung 83:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Si-K-Einheiten der Phenylkaliumsilanide.

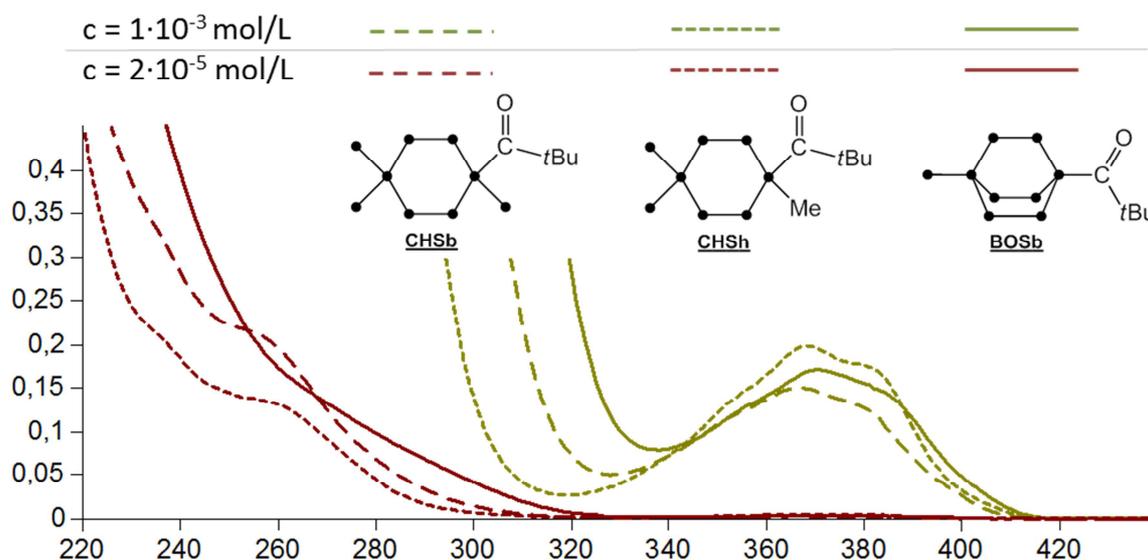
Tabelle 18:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Phenylkaliumsilanide ( $^1$  THF/ $\text{D}_2\text{O}$ ;  $^2$  DME/ $\text{D}_2\text{O}$ )

	Si-K [ppm]	SiMe <sub>2</sub> [ppm]
$\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si-K}^1$	-100.32	-
<b>31</b> <sup>2</sup>	-95.07	-30.94
<b>K-sCHSSs-K</b> <sup>1</sup>	-93.52	-33.60

### 3.4.4 UV-Spektroskopische Untersuchungen

#### 3.4.4.1 Acylsilane

Zur Ermittlung von Wechselwirkungen der Substituenten mit dem Si-Si-Gerüst wurden von den dargestellten Verbindungen UV-VIS-Spektren vermessen. In **Abbildung 84** sind die Spektren der Trimethylacylsilane **CHSb**, **CHSh** und **BOSb** in zwei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Alle Spektren zeigen bei  $\sim 370$  nm eine schwache Bande für den  $n\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe. In diesen Absorptionsbanden ist auch eine Schwingungsfeinstruktur zu erkennen. Die Spektren unterscheiden sich nur schwach in ihrer Intensität. Die cyclischen Acylsilane **CHSb** und **CHSh** zeigen eine Schulter bei  $\sim 255$  nm. Auch hier zeigen sich einzig Unterschiede in der Intensität, die bei **CHSb** deutlich stärker ausfällt (**CHSb**:  $\epsilon(255 \text{ nm}) = 10790 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; **CHSh**:  $\epsilon = 6860 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Das Cyclohexasilan **CHS** zeigt in diesem Bereich ebenfalls eine Absorptionsschulter ( $264 \text{ nm}^{152}$ ). Die Schulter des bicyclischen Acylsilans **BOSb** reicht bis über  $300$  nm. Dies ist bei bicyclischen Silanen bekannt und ist kürzlich durch TD-DFT-Rechnungen von *Marschner und Ottosson* einem  $\sigma\pi^*$ -Übergang zugeordnet worden.<sup>153</sup>



**Abbildung 84:** UV-VIS-Spektren von den Acylsilanen **CHSb**, **CHSh** und **BOSb**.

Auffällige Substituenteneffekte in den UV-Spektren sind nicht zu beobachten. Besonders bei den Carbonylbanden ist deutlich zu erkennen, dass keine besonderen Verschiebungen in der Energie (z.B. im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{SiCOMe}$ ;  $\lambda = 372 \text{ nm}$  ( $126$ )<sup>154</sup>) auftreten. Auch im Absorptionsbereich der Polysilane zwischen  $200$  und  $300$  nm deutet nichts auf Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit dem Silanring hin.

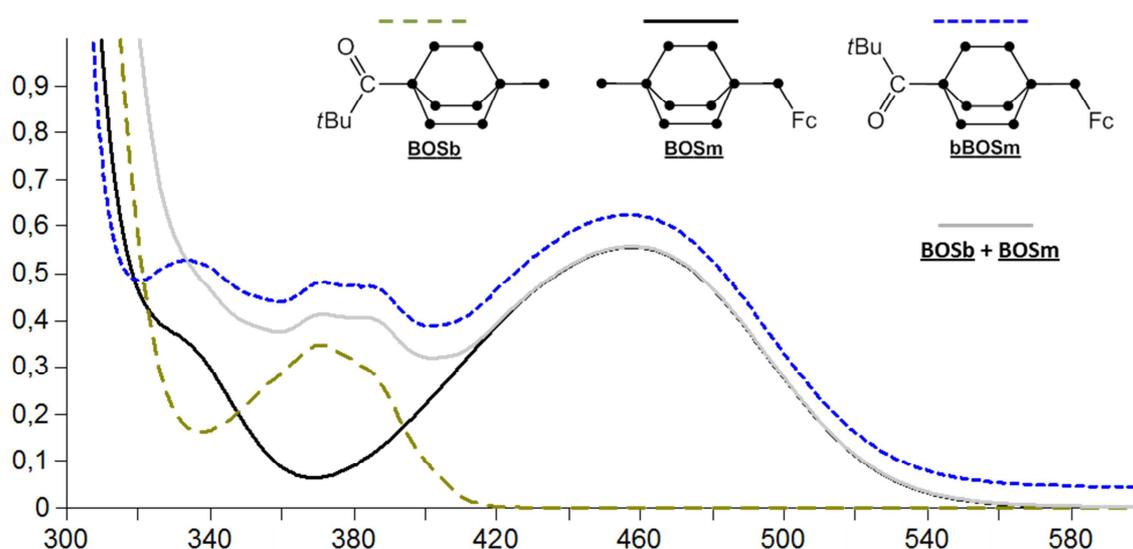
<sup>152</sup> [29] A. Wallner, M. Höbbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185.

<sup>153</sup> [31] A. Wallner, R. Emanuelsson, J. Baumgartner, C. Marschner, H. Ottosson, *Organometallics* **2013**, *32*, 396–405.

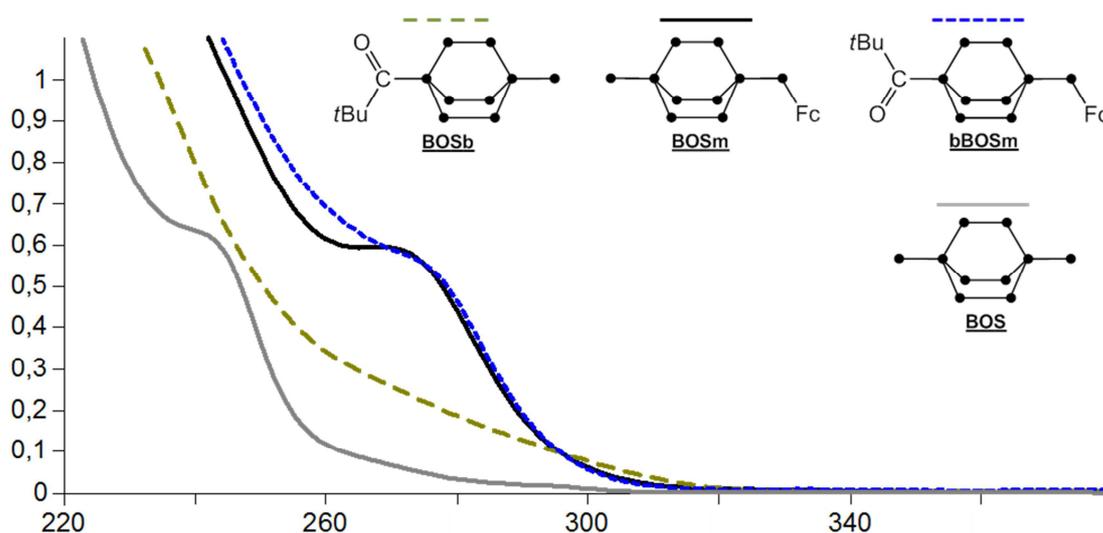
<sup>154</sup> [145] P. C. Bulman Page, M. J. McKenzie, S. S. Klair, S. Rosenthal, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1998**, *2*, 1599–1665.

### 3.4.4.2 Substituentenwechselwirkungen in bicyclischen Silanen

**Abbildung 85** zeigt die UV-VIS-Spektren von **BOSb**, **BOSm** und **bBOSm** sowie die Additionskurve von **BOSb** + **BOSm**. Zu sehen sind die schwachen Absorptionen im sichtbaren Bereich. Das Spektrum von **BOSm** zeigt die für Ferrocenverbindungen typische Bande bei 460 nm und die Schulter bei 340 nm, die auf eine lokale Anregung im Ferrocensubstituenten zurückzuführen sind. **BOSb** zeigt die typische Bande des  $\pi^*$ -Übergangs in der Carbonylgruppe bei 370 nm. Die Addition beider Kurven in diesem Bereich stimmt sehr gut mit den Signalen von **bBOSm** überein, die entsprechend eine Kombination der Ferrocen- und Carbonyl-Übergänge widerspiegeln.



**Abbildung 85:** UV-Spektren von **BOSb**, **BOSm**, die Addition beider Spektren und von **bBOSm** ( $2 \cdot 10^{-3}$  M in n-Hexan).



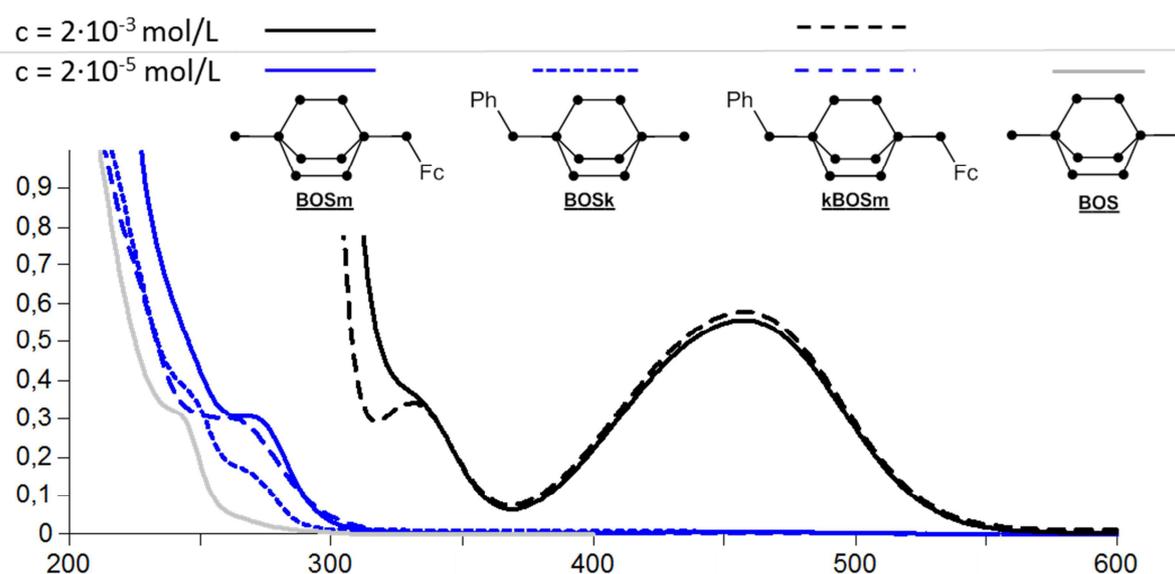
**Abbildung 86:** UV-Spektren von **BOSb**, **BOSm**, **bBOSm** und **BOS** ( $4 \cdot 10^{-5}$  M in n-Hexan).

**Abbildung 86** zeigt den UV-Bereich der Spektren von **BOSb**, **BOSm**, **bBOSm** und **BOS**. Die langwelligsten Absorptionsbanden von **BOSm** und **bBOSm** sind um 30 nm bathochrom verschoben. Die drei substituierten Bicyclen zeigen Absorptionen bis über 300 nm, wo **BOS**

praktisch transparent ist. Eine eindeutige Schulter, die sowohl bei den ferrocenylsubstituierten Verbindungen (265 nm) als auch bei **BOS** (240 nm) auftritt, ist beim carbonylsubstituierten **BOSb** nicht auszumachen.

Die bathochromen Verschiebungen in den Spektren der ferrocensubstituierten Verbindungen **BOSm** und **bBOSm** (Abbildung 86) sind Substituenteneffekten zuzuschreiben. Da aber die Trimethylacetylgruppe der Ferrocenylverbindung **bBOSm** keinen Einfluss auf die Schulter bei 270 nm nimmt, scheinen keine erwähnenswerten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vorzuliegen. Vielmehr zeigt das Spektrum von **bBOSm** eine Kombination der Elektronenübergänge von **BOSb** und **BOSm**.

In **Abbildung 87** sind die UV-Spektren von **BOSm**, **BOSk**, **kBOSm** und **BOS** abgebildet. Die beiden ferrocensubstituierten Verbindungen zeigen erneut die typischen schwachen Banden der Ferrocenylgruppe bei 460 nm und 340 nm. Im UV-Bereich weisen alle drei funktionalisierten Verbindungen einen um 20 bis 30 nm bathochromen Shift der langwelligsten Absorptionsbande auf, der durch  $\sigma\pi$ -Hyperkonjugation hervorgerufen wird.<sup>155</sup>



**Abbildung 87:** UV-Spektren von **BOSm**, **BOSk** und **kBOSm**.

Sowohl die Phenyl- als auch die Ferrocenylsubstituenten zeigen Substituenteneffekte in den UV-Spektren. Die Ferrocengruppe scheint einen etwas stärkeren Einfluss auf die Elektronenübergänge im Silan aufzuweisen, da der bathochrome Shift bei **BOSm** etwas stärker ausfällt als bei **BOSk**. Nennenswerte Wechselwirkungen zwischen Phenyl- und Ferrocenylsubstituenten in **kBOSm** sind jedoch nicht zu beobachten, da das langwelligste Maximum relativ zu **BOSm** und **BOSk** nur unwesentlich verschoben ist.

<sup>155</sup> [50] H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane Mit Interessanten Elektronischen Und Nichtlinearen Optischen Eigenschaften, Dissertation Technische Universität Graz, 1999.

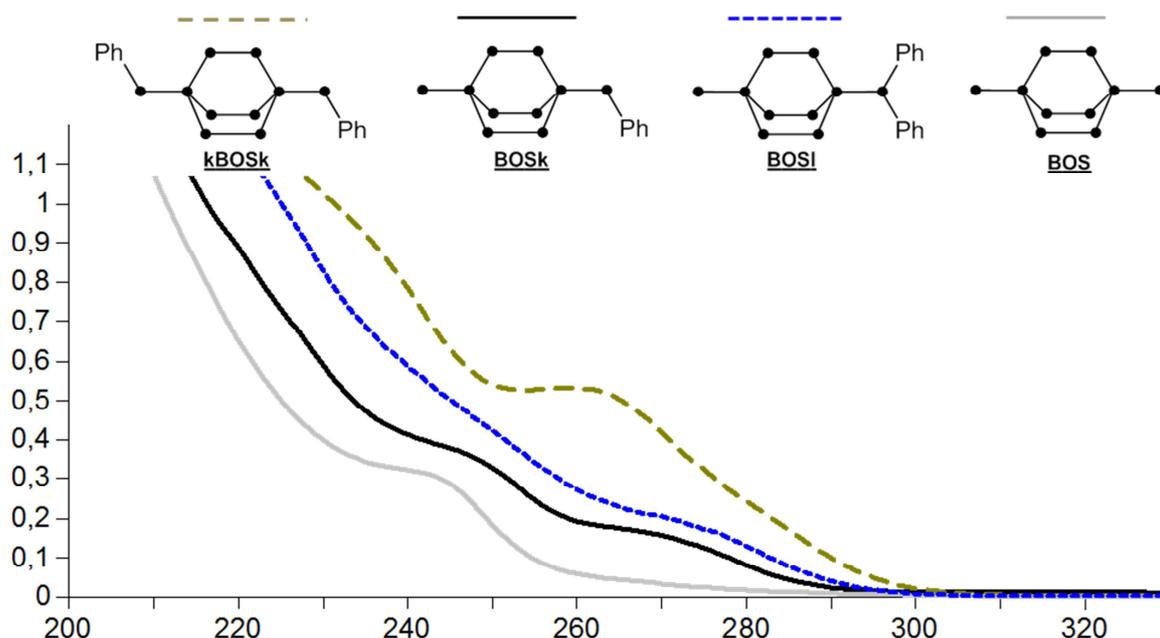


Abbildung 88: UV-Spektren von **kBOSk**, **BOSk**, **BOSI** und **BOS** ( $2 \cdot 10^{-5}$  M in Hexan).

In **Abbildung 88** ist ein Auszug der kurzwelligen Region der UV-Spektren von **BOSk**, **kBOSk**, **BOSI** und **BOS** abgebildet. Die Effekte der Substituenten auf die Absorption sind deutlich zu erkennen. Besonders die zwei Phenylgruppen von **kBOSk** bewirken eine deutlich stärkere Absorptionsbande bei 260 nm als die einzelne Phenylgruppe bei **BOSk** (**BOSk**:  $\epsilon = 9290 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , **kBOSk**:  $\epsilon = 26615 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Und auch die hochwelligsten Absorptionen von **kBOSk** sind noch bis 300 nm zu erkennen. **BOSk** und auch **BOSI** absorbieren nur bis 290 nm. Somit erfährt das bicyclische System erneut eine bathochrome Verschiebung um 10 nm durch die Wechselwirkungen mit dem zweiten Phenylsubstituenten in **kBOSk**. In **BOSI** fallen diese Wechselwirkungen weniger stark aus bei **kBOSk**. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass das  $\pi$ -System der Phenylsubstituenten bei **BOSI** aus sterischen Gründen nicht die Möglichkeit hat, im selben Ausmaß mit der Si-Si- $\sigma$ -Bindung zu interagieren, wie es bei **BOSk** und **kBOSk** der Fall ist (Vergleiche Molekülstrukturen Kapitel 3.4.2 auf Seite - 57 -).

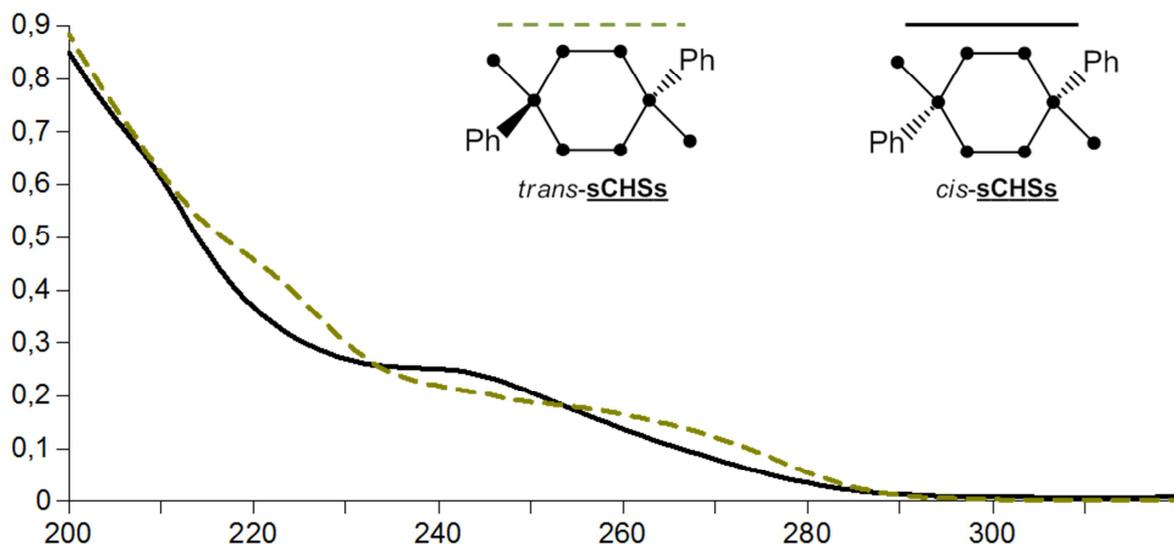
### 3.4.4.3 1,4-Diphenylcyclohexasilan

Die UV-Vis-Absorptionsspektren von *cis*- und *trans*-**sCHSs** (**Abbildung 89**) zeigen eindeutige Unterschiede. Das *cis*-Isomer zeigt eine deutliche Schulter bei 240 nm ( $25010 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), das *trans*-Isomer eine breite Schulter bei ca. 260 nm ( $16760 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). *Marschner et al.*<sup>156</sup> berichteten, dass das Cyclohexasilan **CHS** bei beiden Wellenlängen Signale zeigt (245 nm ( $36000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 264 nm ( $7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )). **TTMSSs** zeigt laut *Shizuka et al.*<sup>157</sup> eine Bande bei 241 nm mit einer etwas geringeren Intensität ( $13000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Dazu

<sup>156</sup> [29] A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185.

<sup>157</sup> [148] H. Shizuka, H. Obuchi, M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 383.

zeigt sich beim Spektrum des *cis*-Isomers eine leichte Schulter bei 209 nm ( $62880 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und beim *trans*-Isomer eine Schulter bei 223 nm ( $41140 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).



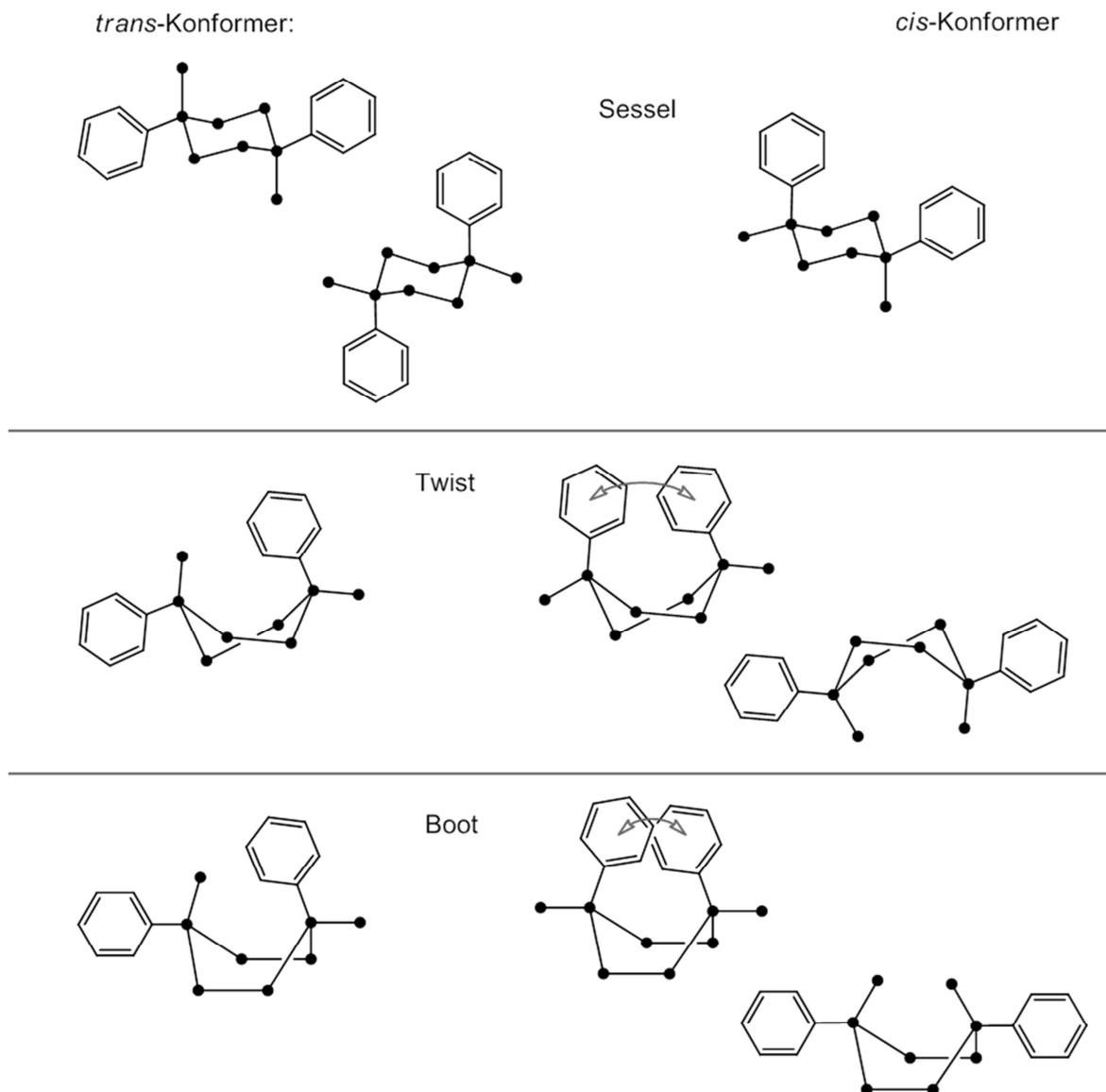
**Abbildung 89:** UV-Absorptionsspektren von *cis*- und *trans*-sCHSs ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$ ).

Die deutlich sichtbaren Unterschiede in den UV-Spektren von *cis*- und *trans*-sCHSs zeigen eindeutig, dass die Anordnung der Phenylsubstituenten im Cyclohexasilans einen Einfluss auf die Elektronenübergänge im Silanring ausübt. Eine Erklärung wäre, dass Wechselwirkungen zwischen den Phenylsubstituenten des *cis*-Isomers Einfluss auf das Spektrum nehmen. Die Schulter bei 240 nm, die nur beim *cis*-Isomer auftritt, könnte z.B. auf  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der Phenylsubstituenten untereinander durch  $\pi$ -Stacking hinweisen. Diese können vor allem in einem von zwei möglichen Bootkonformeren oder auch in einem von zwei Twistkonformationen auftreten (**Abbildung 90**). Im *trans*-Isomer sind keine entsprechenden Wechselwirkungen zwischen den Phenylsubstituenten möglich, da aufgrund der isomeren Struktur die Phenylsubstituenten eindeutig auf Abstand gehalten werden.

Eine zweite Erklärung wäre, dass die Phenylsubstituenten einen starken Einfluss auf die bevorzugte Konformation des Silanrings ausüben. Die Unterschiede in den Spektren würden entsprechend auf Konformationseffekte hindeuten. Dass das *trans*-Isomer aufgrund der Sterik die Sesselkonformation, das *cis*-Isomer eher die Twistkonformation (obwohl es im Kristall die Sesselkonformation annimmt (vergl. **Abbildung 80**)) bevorzugt, ist eine reine Vermutung. Da jedoch Cyclohexasilanderivate in Lösung bei Raumtemperatur eine starke Fluktuation zwischen den Konformationen aufweisen, ist diese Vermutung unwahrscheinlich.

Ebenfalls könnten Rotationsisomere unterschiedlicher Stabilität vorliegen. Die einzelnen Rotamere würden in dem Fall unterschiedlich starke Beiträge zu den Absorptionsbanden leisten und so das UV-VIS-Spektrum beeinflussen.

Insgesamt gibt es eine Vielzahl an möglichen Ursachen, die die Unterschiede in den UV-Spektren von *cis* und *trans*-sCHSs erklären könnten. Entsprechend sind alle hier aufgeführten Annahmen reine Vermutungen. Theoretische Berechnungen können möglicherweise zur Aufklärung der ungeklärten Effekte beitragen.

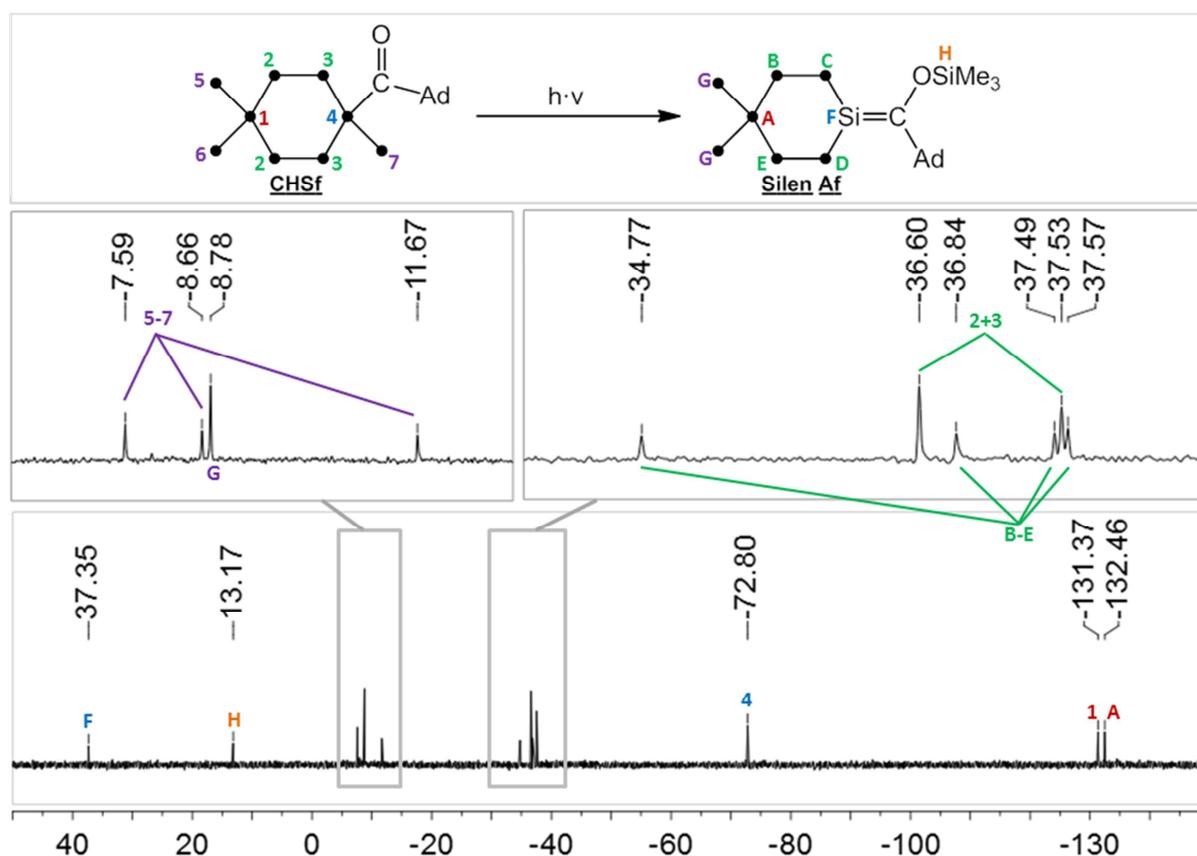


**Abbildung 90:** Mögliche auftretende Konformationen von *trans*- (links) und *cis*- (rechts) sCHSs.

## 3.5 Darstellung cyclisch gebundener Silene

### 3.5.1 Exo-cyclische Si-C-Doppelbindungen

Mit den Acylsilanen **CHSb** und **CHSf** wurden lichtinduzierte Umlagerungsreaktionen nach Brook<sup>158</sup> durchgeführt. Dafür wurde eine Probe der Acylsilanverbindung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit einer 150 W Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, mit einer Wellenlänge von >300 nm bestrahlt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierzu wurde alle 2 Stunden sowohl ein <sup>1</sup>H- als auch ein <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum vermessen und die Probe anschließend weiter bestrahlt. Nach 2 Stunden ist schon deutlich zu erkennen, dass sich eine neue Verbindung bildet. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nach 4 Stunden und die dazugehörige Reaktionsgleichung von **CHSf** sind in **Abbildung 91** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das **Silen Af** mit der exocyclischen Si-C-Doppelbindung bildet (siehe auch **Abbildung 95**), welches hier neben dem Edukt vorliegt. Besondere Bedeutung hat das Signal bei 37.35 ppm, welches dem  $\pi$ -gebundenen Silicium zuzuordnen ist. Im Vergleich zu offenkettigen Silenen ist eine leichte Hochfeldverschiebung zu erkennen (vergl. **Tabelle 19**).<sup>159</sup> Das Signal bei 13.17 ppm liegt in



**Abbildung 91:** Photoreaktion von **CHSf** und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nach 4 Stunden Bestrahlung.

<sup>158</sup> [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672; [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998; [11] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6750–6752; [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.

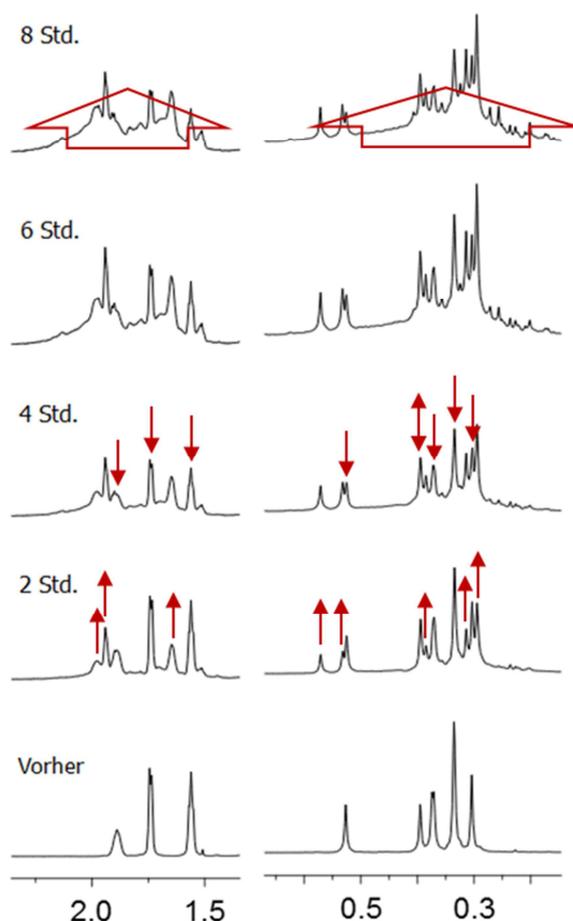
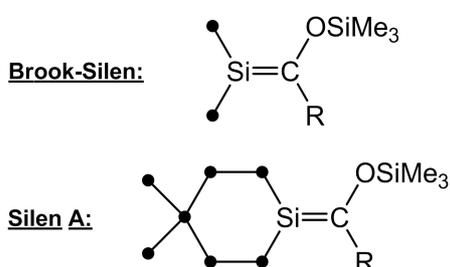
<sup>159</sup> [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998.

einem typischen Verschiebungsbereich für sauerstoffgebundene Silane und ist entsprechend der „gewanderten“ Trimethylsilyleinheit zuzuschreiben. Die beiden Trimethylsilylgruppen auf der gegenüber liegenden Seite der Si-C-Doppelbindung sind aufgrund der planaren Umgebung der Doppelbindung magnetisch äquivalent und erzeugen entsprechend nur ein Signal. Im Gegensatz dazu ist jeder SiMe<sub>2</sub>-Gruppe im Ring aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Nähe zum Adamantyl- bzw. Trimethylsiloxysubstituenten ein eigenes Signal zuzuordnen. Weitere Signale treten im <sup>29</sup>Si-NMR nicht auf, wodurch ausgeschlossen werden kann, dass ein stabiles Dimer, also ein Disilacyclobutan entsteht. (Vergleiche **Abbildung 40**, Seite - 28 -).

Auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lässt sich sehr deutlich erkennen, dass eine neue Gruppe von Signalen entsteht (**Abbildung 92**). Durch Integration lässt sich bestimmen, dass sich bei der Photoreaktion von **CHSf** nach 4 Stunden ein Edukt- zu Produkt-Verhältnis von ca. 1:1 eingestellt hat. Bei **CHSb** liegt das Verhältnis bei ca. 2:1. Wird die Reaktionslösung weiter bestrahlt, so ändert sich dieses Verhältnis nur geringfügig. Vielmehr ist zu erkennen, dass

**Tabelle 19:** <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Shifts der sp<sup>2</sup>-hybridisierten Atome in den offenkettigen Silenen nach Brook und den exocyclischen **Silenen A** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

R =	Silen	<sup>29</sup> Si	<sup>13</sup> C
tBu	Brook <sup>160</sup>	41.5	212.7
	Silen A	37.00	214.39
Ad	Brook <sup>160</sup>	41.4	214.2
	Silen A	37.45	215.93



**Abbildung 92:** Zeitliche Entwicklung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Photoreaktion von **CHSf** nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden.

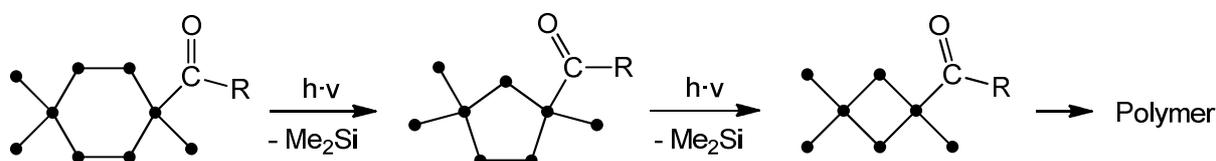
<sup>160</sup> [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672;

sich der Untergrund unter den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen erhebt, was auf die Bildung von Polymeren hindeutet.

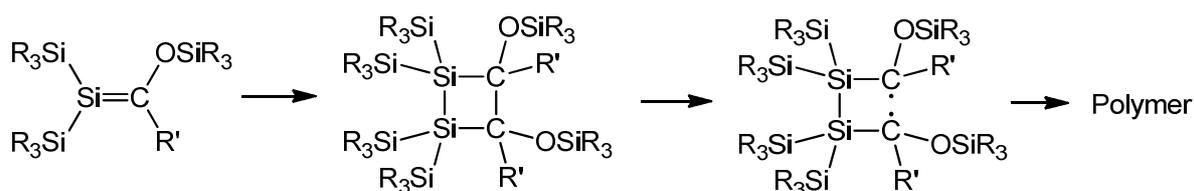
Ebenfalls wurde nach einer vierstündigen Bestrahlung von beiden Photoreaktionen ein  $^{13}\text{C}$ -NMR aufgenommen. Das Signal für das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom erscheint bei 214.39 ppm für das **Silen Ab** bzw. bei 215.93 ppm für das **Silen Af**. Diese Werte stimmen gut mit den Werten der entsprechenden offenkettigen Silene nach Brook überein (Vergleiche **Tabelle 19**).<sup>161</sup>

Nach Aufkonzentrieren der Lösung sind nur noch Polymer und Edukt im NMR auszumachen. Dabei ist zu erkennen, dass die Reaktion nicht reversibel zum Edukt zurückreagiert, sondern vielmehr das Silen komplett polymerisiert. Dieses Verhalten ist von den von *Brook et. al.* dargestellten Silenen nicht bekannt.<sup>162</sup> Aus diesem Grund war eine Isolierung der **Silene Af** und **Ab** nicht möglich.

Die sich bildenden Polymere konnten nicht genauer identifiziert werden. Es ist möglich, dass sie durch Ringkontraktion (**Abbildung 93**) oder durch die hohe Reaktivität der Si-C-Doppelbindung entstehen. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung eines kurzlebigen Dimers, welches aufgrund seines biradikalischen Charakters<sup>163</sup> zu polymeren Verbindungen weiter reagiert (**Abbildung 94**).



**Abbildung 93:** Mögliche Polymerisation durch Ringkontraktion.



**Abbildung 94:** Mögliche Polymerisation über ein diradikalisches Dimer.

<sup>161</sup> [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998.

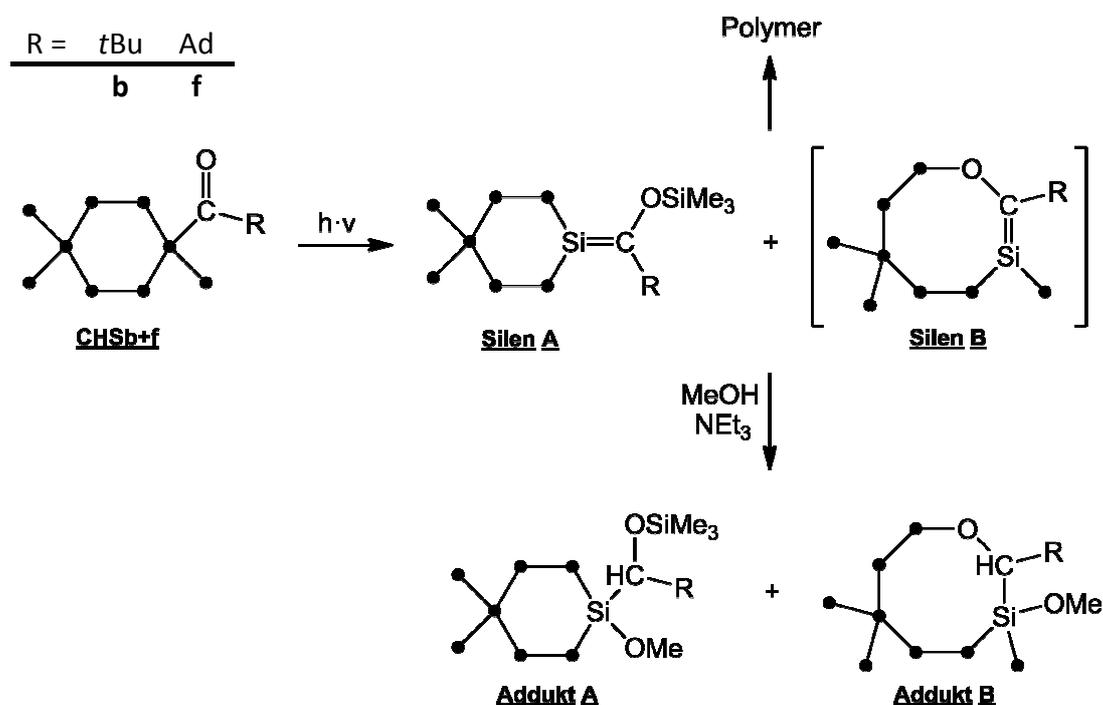
<sup>162</sup> [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672; [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998.

<sup>163</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.

### 3.5.2 Silennachweis durch Abfangreaktionen

Um die Silene **Ab** und **Af** in einer Abfangreaktion nachzuweisen, wurden die Photolysereaktionen in einem Gemisch aus Benzol und Methanol durchgeführt (**Abbildung 95**). Aus diesen Reaktionslösungen wurden die zwei unterschiedlichen Additionsprodukte **Addukt A** und **Addukt B** erhalten. Triethylamin wird der Reaktion als Hilfsbase zugesetzt, wodurch die Produkte in einer höheren Reinheit gewonnen werden.<sup>164</sup>

Das **Addukt A** ist entsprechend der Ergebnisse in Kapitel 3.5.1 zu erwarten.<sup>165</sup> Die Methoxygruppe addiert an das  $sp^2$ -hybridisierte Silicium, das dazugehörige Proton an den entsprechenden Kohlenstoff. Die Entstehung des **Addukts B** lässt darauf schließen, dass sich während der Photoreaktion nicht nur das **Silen A**, sondern in einer Konkurrenzreaktion durch Ringerweiterung das **Silen B** mit einer endocyclischen Si-C-Doppelbindung bildet. Dieses **Silen B** ist jedoch weitaus weniger stabil als das **Silen A** und wird entsprechend schnell zersetzt, so dass es NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen ist.



**Abbildung 95:** Photoreaktion der Acylsilane **CHSc** und **CHSf** und die Methanol Abfangreaktion.

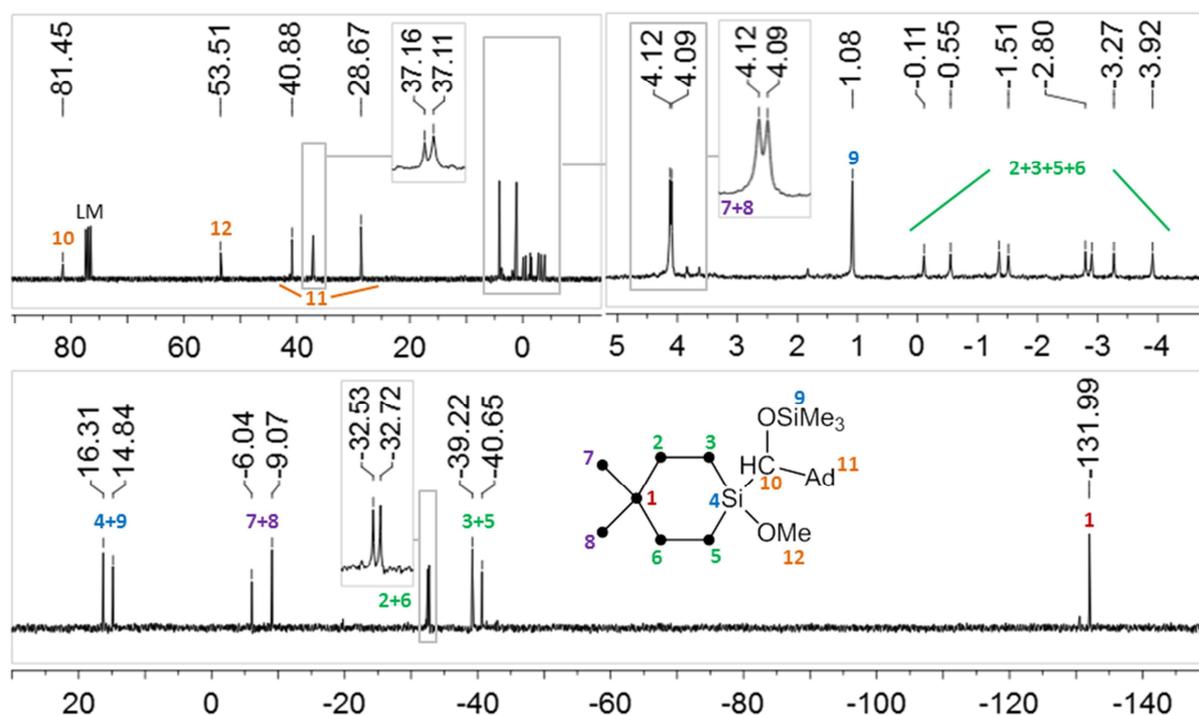
Eine Isolierung der Addukte erfolgt durch ein aufwendiges Procedere mit mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton bzw. säulenchromatographisch über Kieselgel mit anschließender Umkristallisation aus Aceton (siehe auch Kapitel 4.3.2.1 und 4.3.2.2).

<sup>164</sup> [128] H. Sakurai, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 827–855.

<sup>165</sup> [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3381–3383.

In **Abbildung 96** sind die NMR-Spektren ( $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) von **Addukt Af** dargestellt. Die Siliciumkerne in der Verbindung sind alle magnetisch nicht äquivalent. Die Signale der sauerstoffgebundenen Si-Atome sind bei 16.31 ppm bzw. 14.84 ppm zu finden. Die Trimethylsilylgruppen (6.04 und 9.07 ppm) sind aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Zuordnung zum Methoxysubstituenten magnetisch nicht äquivalent. Durch die sterisch stark anspruchsvolle Adamantyl-Gruppe entsteht eine hohe Rotationsbarriere der Si(4)-C(10)-Bindung, wodurch die magnetische Äquivalenz der endocyclischen Si-Atome 2 und 6 bzw. 3 und 5 verloren geht. Dieser Effekt tritt ebenfalls bei dem *tert*Butyl substituierten Produkt auf und ist schon von den offenkettigen Abfangprodukten bekannt.<sup>166</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich für die Methylgruppen im Silanring 8 Signale, eins für jeden ringgebundenen Kohlenstoff. Dies ist einerseits durch die erwähnte Rotationsbarriere und andererseits durch eine unterschiedliche räumliche Zuordnung zur Methoxygruppe zu erklären. Weiterhin sind die Signale des Adamantylsubstituenten (40.88 – 28.67 ppm), des tertiären Kohlenstoffs (81.45 ppm) und des Methoxysubstituenten (53.51 ppm) in charakteristischen Verschiebungsbereichen zu finden.

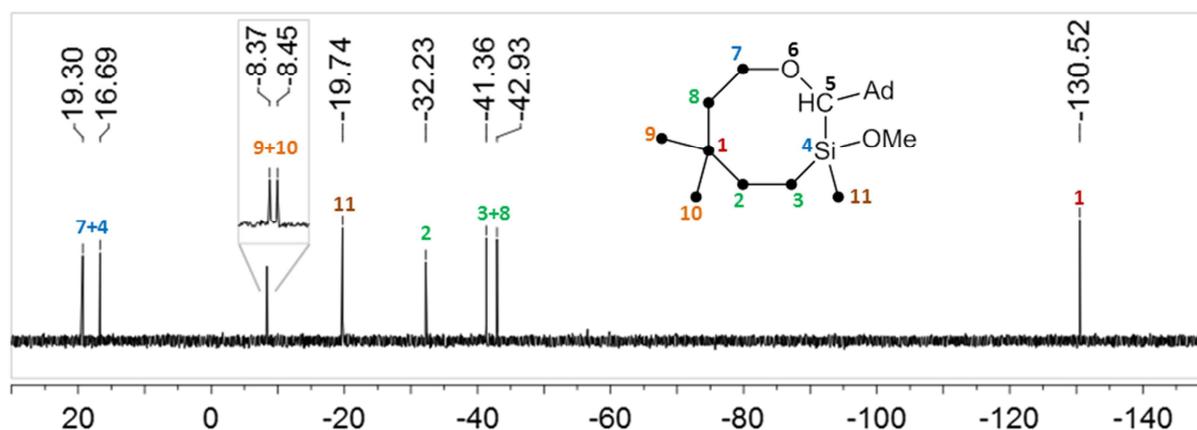
Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass im Fall des **Adduktes A** ein chirales Zentrum an C10 vorliegt. Es wird vermutet, dass ein Racemat entsteht. Da die beiden Enantiomere identische NMR-Spektren zeigen, ist eine Quantifizierung an dieser Stelle jedoch nicht möglich.



**Abbildung 96:**  $^{13}\text{C}$ - (oben; links: gesamt; rechts: Ausschnitt) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (unten) in  $\text{CDCl}_3$  von **Addukt Af**.

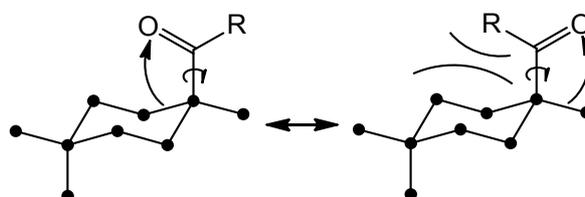
<sup>166</sup> [15] K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709.

In **Abbildung 97** ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des **Addukts Bf** abgebildet. Die Signale der sauerstoffgebundenen Si-Atome Si4 und Si7 sind im Vergleich zum **Addukt A** etwas tieffeldverschoben. Sehr charakteristisch ist das Signal von Si11 bei  $-19.74$  ppm. Dieses Signal stimmt gut mit den Trimethylsilylsignalen von offenkettigen Methanolabfangprodukten überein<sup>167</sup> und ist im Vergleich zu den beiden anderen TMS-Einheiten um 11 ppm hochfeldverschoben. Entsprechend sind auch die Signale von Si3 und Si8 im Vergleich zu Si2 um ca. 10 ppm hochfeldverschoben.



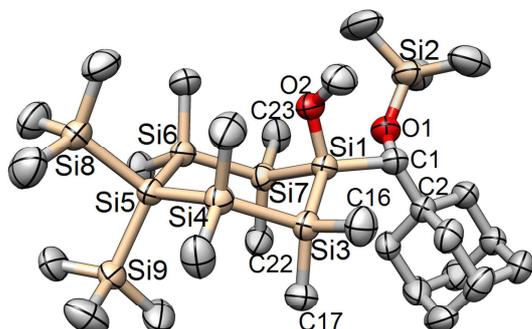
**Abbildung 97:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum  $\text{CDCl}_3$  von **Addukt Bf**.

Die beiden **Addukte A** und **B** entstehen abhängig vom Substituenten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. So entsteht mit dem Adamantylsubstituenten wesentlich mehr von dem **Addukt B** (**Addukt A** : **B** ca. 3 : 2) als bei dem *tert*Butylsubstituenten (**Addukt A** : **B** ca. 3 : 1). Der Grund ist wohl in den unterschiedlichen sterischen Ansprüchen der Substituenten und einer entsprechend unterschiedlichen Rotationsbarriere in der Si-C-Bindung des Acylsilans zu finden. So dürfte der sehr große Adamantylsubstituent ein Rotamer bevorzugen, in dem es nicht in einen Konflikt mit dem ebenfalls sperrigen Cyclohexasilanring kommt (**Abbildung 98** links). In dieser Lage liegen die Substituenten beispielsweise in den Kristallstrukturen der Acylcyclohexasilane **CHSb** und **CHSf** vor (**Abbildung 77**; Seite - 53 -). Entsprechend liegt hier der Sauerstoff bevorzugt über dem Silanring und so kommt es zur Bildung des **Silens B**.



**Abbildung 98:** Zwei unterschiedliche Rotamere der Acylsilane.

<sup>167</sup> [15] K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709.



**Abbildung 99:** Molekülstruktur von **Addukt Af**.

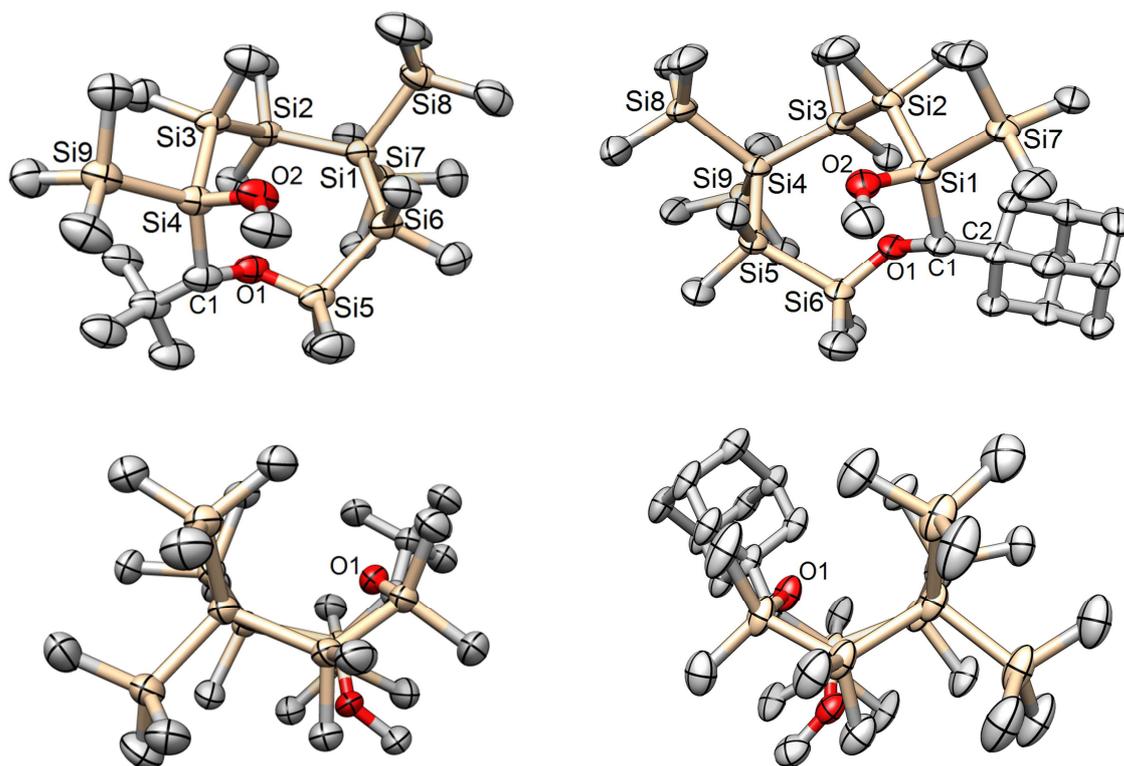
**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Addukt Af**.

Bindungslängen (Å)	Si1-O2	1.6789(17)
	Si1-C1	1.930(3)
	C1-O1	1.434(3)
	O1-Si2	1.6506(19)
	Si-Si	2.35 – 2.38
Bindungswinkel (°)	O1-C1-Si4	102.91(16)
	Si4-Si3-Si1	107.90(3)
	Si3-Si4-Si5	115.20(4)
Torsionswinkel (°)	C16-Si3-Si1-Si7	3.17

Von **Addukt Af** konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (**Abbildung 99**). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/c (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.6.1, Seite - 145 -). In der Einheitszelle liegen R- und S-Isomere im Racemat vor und sind punktsymmetrisch zueinander. In **Tabelle 20** sind einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel vom **Addukt Af** aufgelistet. Die Bindungslängen liegen in einem zu erwartenden Bereich. Si1 ist leicht über den Ring gebogen, wodurch ein eher kleiner Winkel Si4-Si3-Si1 entsteht. Ebenfalls liegen dadurch Si1, Si3 und Si7 mit den Methylkohlenstoffen C16 und C23 praktisch in einer Ebene. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an den hohen sterischen Ansprüchen der Adamantylgruppe.

Von **Addukt Ab** konnten ebenfalls Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse gewonnen werden, in denen das beschriebene Produkt erkannt wurde. Jedoch lag eine starke Fehlordnung vor, wodurch sich eine detaillierte Diskussion erübrigt.

Aus beiden **Addukten B** konnten ebenfalls Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Beide kristallisieren in einem triklinen Kristallgitter in der Raumgruppe P-1 und unterscheiden sich auch in der Molekülstruktur äußerst wenig (siehe auch kristallographische Daten: Kapitel 4.4.5, Seite - 146 -). Die Bindungswinkel im Ring sind zum Teil sehr groß. Beide Moleküle kristallisieren in einer Art Wannenkonformation, bei der der Ringsauerstoff O1 sehr stark in die Wanne hinein gefaltet ist. Das Ringsauerstoffatom wird dadurch regelrecht von den Methylsilanen eingekapselt (**Abbildung 100** unten). Dies wird auch durch die großen Torsionswinkel C1-O1-Si5-Si6 (123.26°) bei **Addukt Bb** und C1-O1-Si6-Si5 (122.76°) bei **Addukt Bf** deutlich.

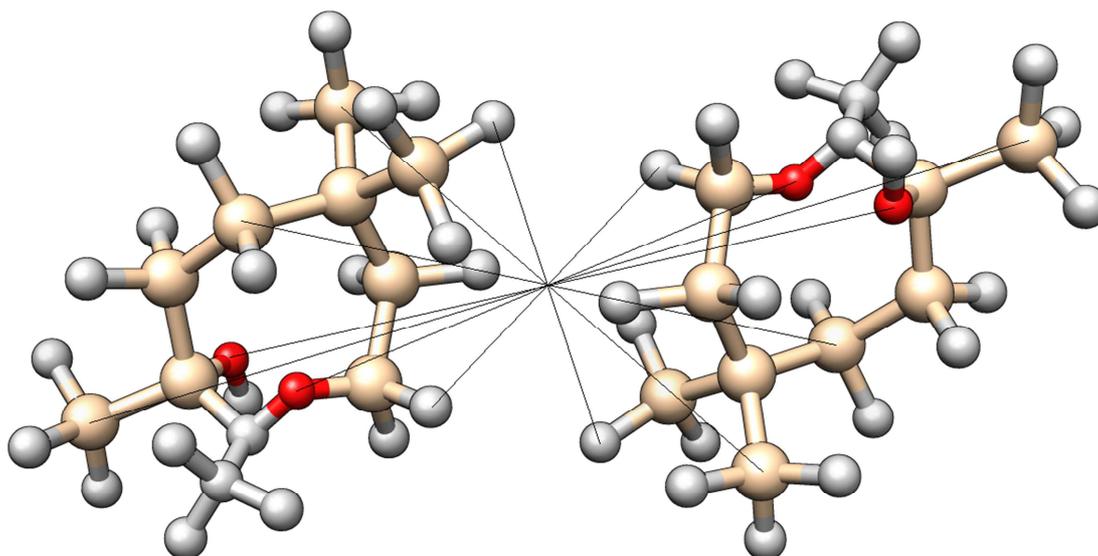


**Abbildung 100:** Molekülstrukturen von **Addukt Bb** (links, oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht) und **Addukt Bf** (rechts, oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht).

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Addukt Bb** und **Addukt Bf**.

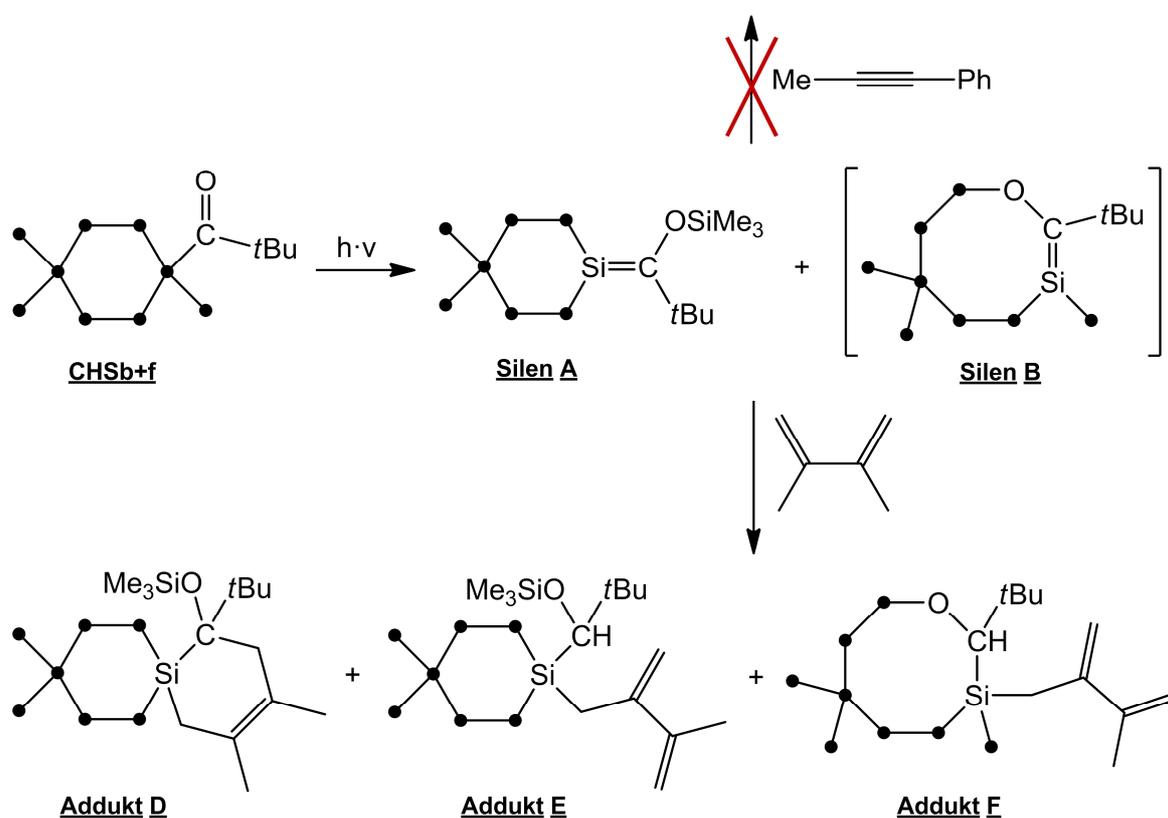
	<b>Addukt Bb</b>		<b>Addukt Bf</b>	
Bindungslängen: (Å)	Si4-O2	1.6723(16)	Si1-O2	1.6730(18)
	Si4-C1	1.929(2)	Si1-C1	1.925(3)
	C1-O1	1.448(3)	C1-O1	1.458(3)
	O1-Si5	1.6567(16)	O1-Si6	1.6543(18)
	Ring-Si-Si	2.35 – 2.36	Ring-Si-Si	2.34 – 2.36
	Si-SiMe <sub>3</sub>	2.35 – 2.38	Si-SiMe <sub>3</sub>	2.36 – 2.38
Bindungswinkel: (°)	O1-C1-Si4	103.57(13)	O1-C1-Si1	103.08(15)
	C1-O1-Si5	128.38(13)	C1-O1-Si6	128.47(16)
	Ring-Si-Si-Si	112.4 – 123.0	Ring-Si-Si-Si	111.3 – 123.3
Torsionswinkel: (°)	C1-O1-Si5-Si6	123.26	C1-O1-Si6-Si5	122.76

Im Fall der **Addukte B** treten zwei chirale Zentren auf. Die Molekülstruktur vom **Addukt Bb** in **Abbildung 100** zeigt das S,S-Enantiomer, die vom **Addukt Bf** zeigt das R,R-Enantiomer. Bei beiden liegen jedoch in den Einheitszellen beide Enantiomere vor, die über eine Punktsymmetrie ineinander überführbar sind (**Abbildung 101**).



**Abbildung 101:** Verdeutlichung der Punktsymmetrie von R,R- und S,S-Enantiomeren von **Addukt Bb**.

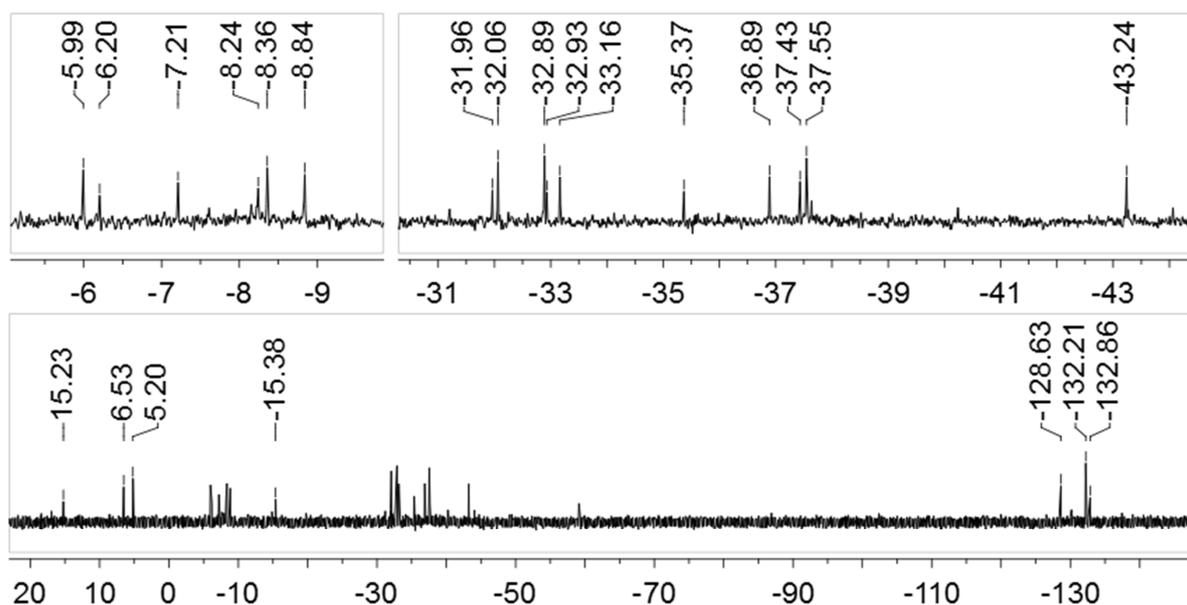
Aus diesen Gründen soll hier die Vermutung geäußert werden, dass ein Racemat aus S,S und den dazu spiegelverkehrten R,R-Enantiomeren entsteht. Bei den dazu diastereomeren S,R- oder R,S-Enantiomeren würde eine andere Stereoisomerie und somit eine andere räumliche Umgebung vorliegen, wodurch ein zweiter Satz von NMR-Signalen entstehen würde. Da dies nicht der Fall ist, kann die Bildung dieser Isomere ausgeschlossen werden.



**Abbildung 102:** Abfangreaktionen mit 1-Phenyl-1-propin und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, das Silen durch Abfangreaktionen nachzuweisen (**Abbildung 102**). Bei einem Zusatz von Phenylpropin zur Photoreaktion von **CHSb** in Benzol konnte im NMR-Spektrum nur das Silen, jedoch kein Cycloadditionsprodukt beobachtet werden. Die Photoreaktion von **CHSb** in reinem Phenylpropin führte zu einer Polymerisation.

Aus der Abfangreaktion der Photoreaktion mit 2,3-Butadien in Benzol resultierte das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum in **Abbildung 103**. Aus den je drei Signalen zwischen 0 und 20 ppm (sauerstoffgebundene Si), sowie zwischen -128 und -133 ppm (quartäre Si) ist zu entnehmen, dass mindestens drei Abfangprodukte entstanden sind. Für die am quartären Silicium gebundenen Trimethylsilylsubstituenten sind entsprechend sechs Signale zwischen -5 und -9 ppm zu finden. Das Signal bei -15.38 ppm zeigt, dass nur ein Additionsprodukt ausgehend vom **Silen B** entstanden ist, da diese Verschiebung charakteristisch für die sekundär gebundene Trimethylsilyleinheit ist.<sup>168</sup> Aus den Signalen bei 15.23, 6.53 und 5.20 ppm kann bestimmt werden, welche Additionsprodukte entstanden sind. Es ist bekannt, dass eine entsprechende Si-C-Doppelbindung mit 1,3-Dimethylbutadien sowohl durch [2+4] Cycloaddition, als auch durch eine C-H-Aktivierung mit einer Seitengruppe reagiert. Das Signal bei 15.23 ppm deutet auf eine [2+4]-Cycloaddition hin, da die Verschiebung gut zu der  $\text{OSiMe}_3$ -Gruppe von dem offenkettigen Brookschen Addukt passt (14.52 ppm).<sup>168</sup> Die beiden anderen Signale deuten auf eine Addition der C-H-Bindung, erneut aufgrund der typischen Verschiebung der  $\text{OSiMe}_3$ -Gruppe, hin (Brook: 5.05 ppm).<sup>168</sup> Entsprechend kann definiert werden, dass es sich bei den drei Produkten um **Addukt D**, **Addukt E** und **Addukt F** handelt. Ein [2+4]-Cycloadditionsprodukt mit dem **Silen B** scheint nicht vorzuliegen. Weiterhin sollten 11 Signale zwischen -30 und -45 ppm für die restlichen endocyclischen  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen vorliegen. Es finden sich jedoch nur 10, wobei das letzte Signal



**Abbildung 103:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aus der Abfangreaktion der Photoreaktionsprodukte mit 2,3-Butadien.

<sup>168</sup> [14] A. G. Brook, K. Vorspohl, M. Hesse, R. R. Ford, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, *6*, 2128–2137.

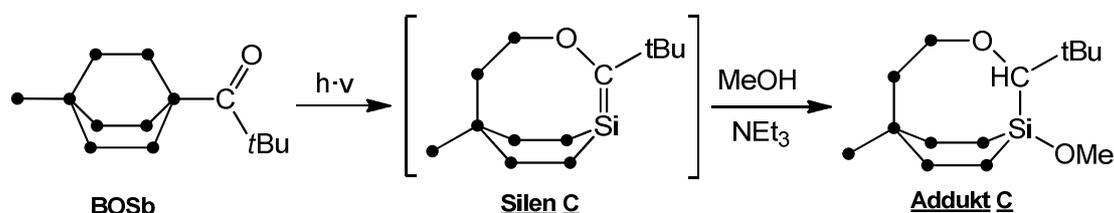
wahrscheinlich von einem anderen überlagert wird. Um welche Signale es sich dabei handelt, ist nicht genau zu bestimmen. Eine Integration der Signale ist aufgrund der INEPT-Pulssequenz nicht verlässlich.

Diese Produkte konnten in einer GC-MS-Analyse nur bedingt bestätigt werden. Es werden im Gaschromatogramm zwei Fraktionen gefunden, von denen eine Fraktion ein Massenspektrum mit einem Signal der Molekülmasse der Produkte zeigt. Die zweite Fraktion zeigt im Massenspektrum ein schwaches Signal, welches der Molekülmasse der Produkte minus einer Trimethylsilylgruppe entspricht. Des Weiteren konnten bei beiden Massenspektren Signale bei 73.1 ( $\text{TMS}^+$ ), 207.0, 325.2 und 465.2 gefunden werden, woraus auf eine sehr ähnliche Zusammensetzung der Produkte geschlossen werden kann. Dass kein drittes Signal gefunden wurde, kann zwei Gründe haben: Entweder konnte die Substanz nicht in die Gasphase überführt werden, oder das Signal wird von einem der beiden anderen Signale überlagert. Der zweite Grund ist wegen der gleichen Masse und ähnlichen Polarität der Produkte nicht unwahrscheinlich.

### 3.5.3 Selektive Darstellung endocyclischer Si-C-Doppelbindungen

Es wurden zwei weitere Experimente mit dem Ziel der selektiven Darstellung endocyclischer Silene durchgeführt. Als Edukte dienten Acylsilanderivate bei denen kein Trimethylsilylsubstituent für die Umlagerung zur Verfügung steht.

Wird in einem entsprechenden NMR-Versuch das bicyclische Acylsilan **BOSb** in einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Methanol-Lösung und einem Tropfen Triethylamin über mehrere Stunden bestrahlt wird im NMR-Spektrum selektiv das **Addukt C** gefunden (**Abbildung 104**). Im Gegensatz zu den obigen Abfangreaktionen wird in diesem Fall ohne Triethylamin die Ausbeute des **Adduktes C** auf ein Minimum reduziert. Aufgrund der planaren Umgebung der Si-C-Doppelbindung kann damit gerechnet werden, dass im **Silen C** eine sehr hohe Ringspannung vorliegt und die Verbindung somit entsprechend kurzlebig ist. Demnach lässt sich vermuten, dass eine Zersetzung des Produktes schneller abläuft als die Abfangreaktion ohne Triethylamin, jedoch langsamer als die Abfangreaktion mit Triethylamin.



**Abbildung 104:** Photoreaktion von **BOSb** inklusive Methanolabfangreaktion.

In **Abbildung 105** ist das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **Addukt C** dargestellt. Obwohl die Signale der sauerstoffgebundenen Si-Atome bei 18.35 ppm und 8.63 ppm um 10 ppm zueinander verschoben sind, können sie aus diesen Ergebnissen nicht eindeutig zugeordnet werden. Beim Vergleich mit Literaturwerten liegt jedoch die Vermutung nahe, dass das Signal bei 8.63 ppm dem sekundären Silan (Si4) zuzuordnen ist.<sup>169</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR ist erneut für jeden ringsilangebundene Methylkohlenstoff ein Signal zu sehen. Entsprechend sind 12 Signale zu finden, von denen 11 zwischen 0 und -4.1 ppm liegen. Das Zwölfte liegt mit 3.75 ppm im positiven Bereich der Skala, welches vermutlich einem der Methyl-C am Si8 zuzuordnen ist.

In einer GC-MS-Untersuchung konnte die Verbindung ebenfalls nachgewiesen werden. Dabei wurden Massensignale sowohl für die Molekülmasse als auch für typische Fragmente ([M-Me]<sup>+</sup>; [M-TMS]<sup>+</sup>) gefunden.

<sup>169</sup> [15] K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709.

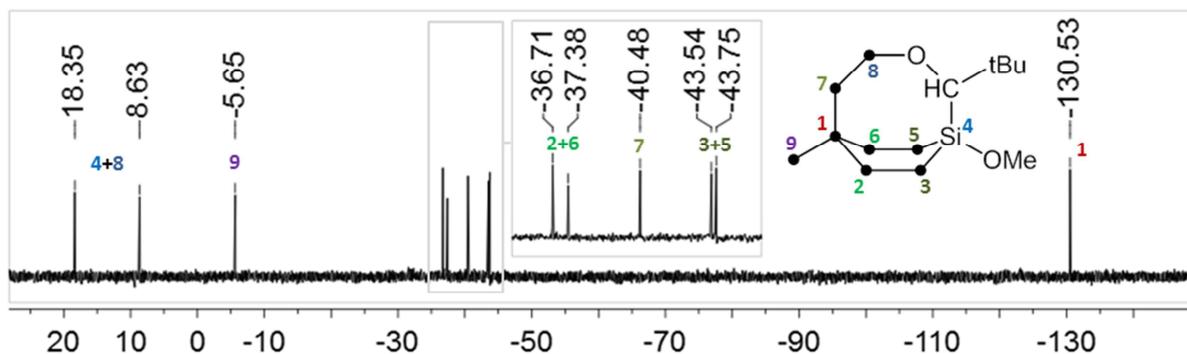


Abbildung 105:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **Addukt C**.

In einer zweiten Reaktion zur selektiven Bildung und zum Nachweis einer endocyclischen Si-C-Doppelbindung, wurde das cyclische Acylsilan **CHSh** mit in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und Methanol im Photoreaktor bestrahlt (**Abbildung 106**). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt eindeutig, dass sich in diesem Fall zwei verschiedene Spezies bilden (**Abbildung 107**).

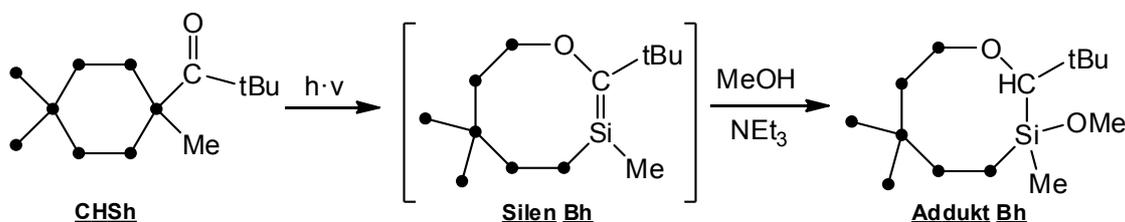


Abbildung 106: Photoreaktion von **CHSh** und Abfangreaktion zum **Addukt Bh**.

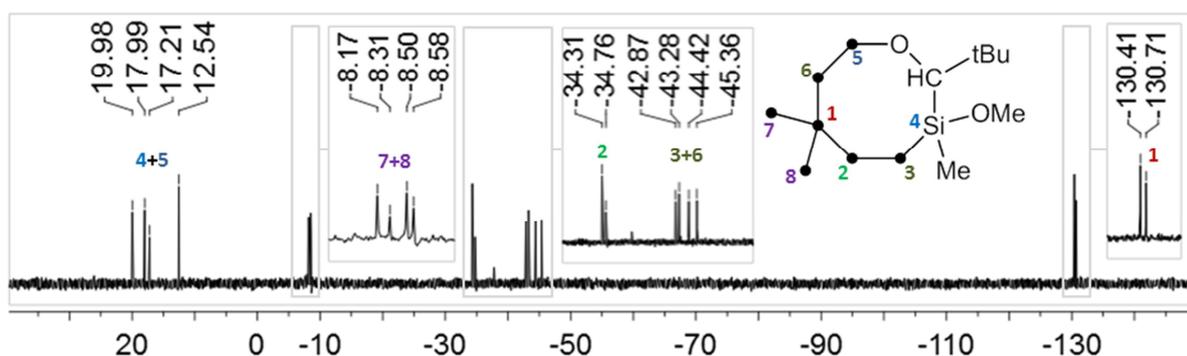
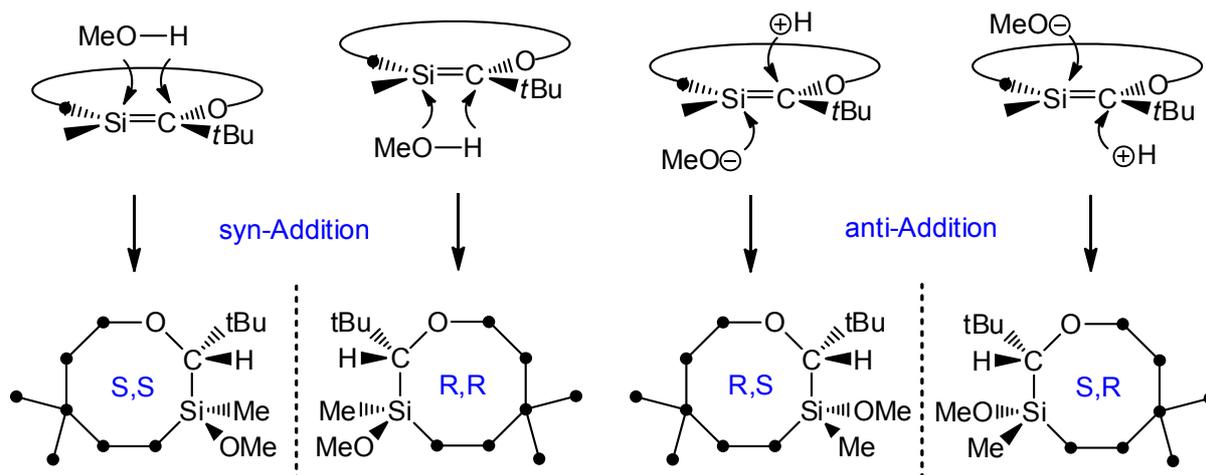


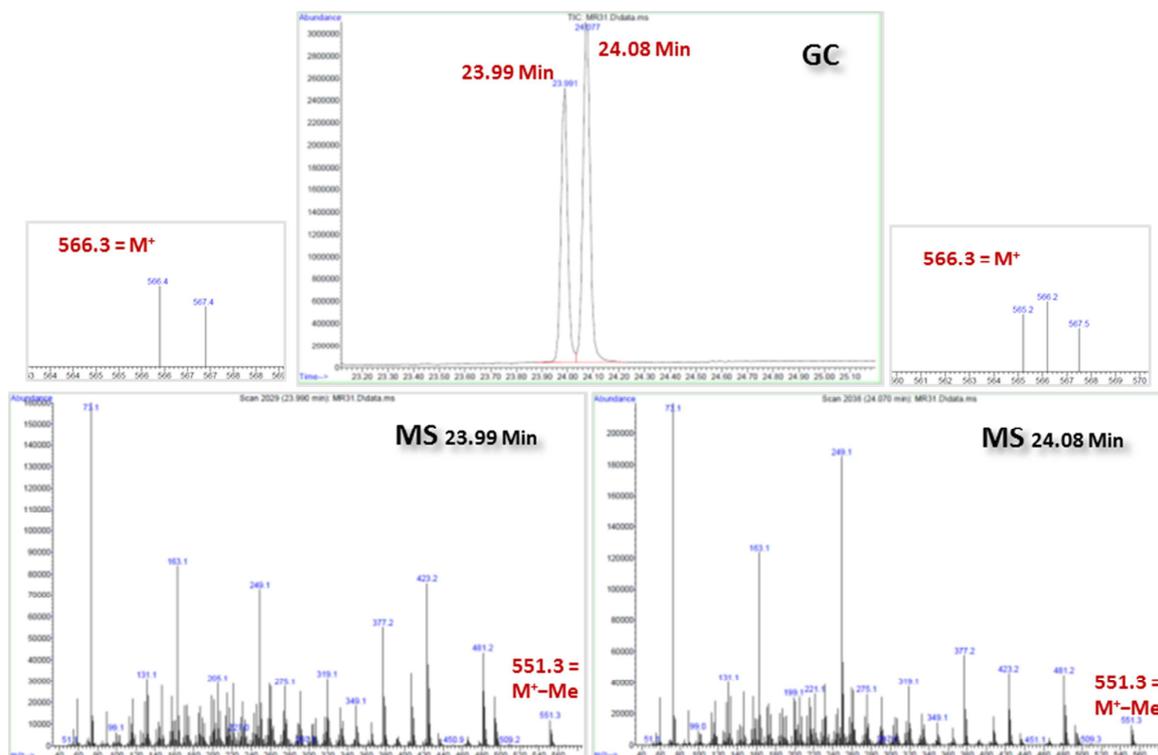
Abbildung 107:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **Addukt Bh** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich hierbei um die Enantiomere mit R,R-, und S,S-Konformation und die dazu diastereoisomeren R,S- und S,R-Isomere (**Abbildung 108**). Wie oben bereits erwähnt, unterscheiden sich die NMR-Spektren von R,R- und S,S-Enantiomeren nicht, da sie spiegelsymmetrisch sind. Ebensov wenig unterscheiden sich die Spektren der ebenfalls spiegelsymmetrischen R,S- und S,R-Enantiomere. Jedoch unterscheiden sich das Spektrum der R,R- und S,S-Enantiomere von den Spektren der dazu diastereomeren R,S- und S,R-Enantiomere.



**Abbildung 108:** Enantiomere von **Addukt Bh** und dessen Entstehung durch syn- und anti-Addition.

Entsprechend liegen in diesem Fall in den NMR-Spektren für jeden Kern zwei Signale vor. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist dies deutlich zu erkennen (**Abbildung 107**). Im Methylsilanbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums überlagern sich viele Signale und sind entsprechend nicht mehr eindeutig auszumachen, aber für die Protonen der *tert*Butyl-, CH- und OMe-Einheiten sind jeweils zwei Signale auszumachen. Entsprechendes trifft auch für das  $^{13}\text{C}$ -NMR zu. Auch hier überlagern sich einige Signale. Für die Methylsubstituenten im Ring werden 18 Signale erwartet, aufgrund von Überlagerungen werden jedoch nur 17 gefunden. Zwei Signale der Trimethylsilyleinheiten überlagern sich ebenfalls, so dass nur drei gefunden werden.



**Abbildung 109:** oben, mitte: Gaschromatogramm von **Addukt Bh**; unten links: MS der GC-Phase nach 23.99 Minuten; oben links: Ausschnitt; unten rechts: MS des GC-Phase nach 24.08 Minuten; oben rechts: Ausschnitt.

Diese Vermutungen werden von der Analyse am GC-MS-Spektrometer bestätigt (**Abbildung 109**). Durch unterschiedliche Eigenschaften in der Polarität der Diastereomere werden die S,S- und R,R-Enantiomere von den S,R- und R,S-Enantiomeren gaschromatographisch getrennt und es werden zwei Signale im Chromatogramm erhalten. Die Analyse der Gasphasen am Massenspektrometer zeigt zwei sich in der Fragmentierung stark ähnelnde Spektren. In beiden Massenspektren werden sowohl ein schwaches Molekülsignal ( $[M^+]$ ) als auch ein Signal für ein Fragment, bei dem eine Methylgruppe abgespalten wurde ( $[M-Me]^+$ ).

Es ist anzumerken, dass sich die Priorität in der R- und S-Nomenklatur durch die Einführung des Methylsubstituenten ändert. Dennoch entspricht das S,S-Isomer vom **Addukt Bh** weiterhin den S,S-Isomeren von **Addukt Bb** und **Addukt Bf**. Die R,R und S,S-Isomere entstehen entsprechend in allen Fällen durch eine *syn*-Addition (**Abbildung 108**). Der im Vergleich zum Trimethylsilylsubstituenten sehr kleine Methylsubstituent ermöglicht jedoch auch eine *anti*-Addition, wodurch die R,S- und S,R-Isomere entstehen. Durch Integration der  $^1\text{H}$ -Signale der *tert*Butyl- oder Methoxyprotonen lässt sich bestimmen, dass die Diastereomere im Verhältnis 1:1.3 entstehen. Welches GC-Signal dem *syn*- und welches dem *anti*-Additionsprodukt entspricht, bleibt ungeklärt.

Dass die **Silene Bb** und **Bf** nur nach dem *syn*-Mechanismus reagieren, das **Silen Bh** jedoch beide Reaktionswege einschlägt, ist durchaus beachtlich. *Sukari et. al.*<sup>170</sup> bestimmten an 1-Silacyclopenta-1-enen, dass der Mechanismus der Reaktion nicht nur von den Substituenten am Silen abhängt, sondern auch von der Konzentration und Säurestärke des Alkohols, und in diesem Fall wahrscheinlich auch von der Konzentration der Hilfsbase Triethylamin. So würde der Einsatz von *tert*Butanol womöglich zur selektiven Bildung des *syn*-Additionsproduktes führen, eine geringere Triethylaminkonzentration zur vermehrten Bildung des *anti*-Additionsproduktes. Andererseits könnte eine verringerte Methanolkonzentration und / oder eine erhöhte Triethylaminkonzentration bei der Photoreaktion von **CHSb** und **CHSf** zur Bildung eines *anti*-Additionsproduktes führen.

---

<sup>170</sup> [149] M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3986–3987.

## 4 Experimenteller Teil

---

### 4.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden

#### Synthesetechniken

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen unter Stickstoff Schutzgasatmosphäre mit standardisierten Schlenktechniken durchgeführt. Das Schutzgas wurde zur Trocknung durch ein P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Trockenrohr (mit 2·70 cm Länge und 4 cm Durchmesser) geleitet. Zur Entfernung von Restfeuchtigkeit aus den Reaktionsgefäßen wurden diese dreimal unter Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet.

Im Fall der Acylsilane wurde nicht nur unter Schutzgasatmosphäre synthetisiert, sondern soweit möglich auch unter Lichtausschluss gearbeitet. Die Lagerung und Analyse der fertigen Verbindungen erfolgte ebenfalls (soweit möglich) im Dunkeln.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Innovative Technology über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Feuchtigkeit befreit. THF wurde zudem über CaH destilliert und so von Restfeuchtigkeit sowie vom Stabilisator Butylhydroxytoluol getrennt.

Die Ausgangsverbindungen **BOS**, **CHS**, **BOS-H**<sup>171</sup>, PhMe<sub>2</sub>SiCl<sup>172</sup>, Ph<sub>2</sub>MeSiCl, (ClMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub><sup>173</sup>, **21**<sup>174</sup>, FcMe<sub>2</sub>SiCl<sup>175</sup>, **TTMSSo**<sup>176</sup> und **TTMSSs**<sup>177</sup> sowie die Verbindung **TTMSSe**<sup>178</sup> wurden nach bekannten Arbeitsvorschriften synthetisiert und gereinigt. CO<sub>2</sub> wurde aus einer Gasflasche bezogen und zum Entfernen von Feuchtigkeit über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> geleitet. Sonstige verwendete Chemikalien wurden von Lieferanten bezogen und, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

---

<sup>171</sup> [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

<sup>172</sup> [150] A. Deally, F. Hackenberg, G. Lally, H. Müller-Bunz, M. Tacke, *Organometallics* **2012**, 5782–5790.

<sup>173</sup> [84] G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 59–79.

<sup>174</sup> [143] C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, C. Mamat, A. Spannenberg, K. Weichert, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1581–1584.

<sup>175</sup> [151] M. Herberhold, A. Ayazi, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 71–80.

<sup>176</sup> [103] H. Lange, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 36–42.

<sup>177</sup> [152] K. Oka, R. Nakao, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 7–18.

<sup>178</sup> [144] O. W. Steward, G. L. Heider, J. S. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 33–42.

### Photoreaktionen

Für die Photoreaktionen wurden Teile des Heraeus Labor-UV-Reaktorsystems UV-RS-2 verwendet. Hierzu wurde der UV-Tauchstrahler im Quarz-Tauchrohr und Quarz-Kühlrohr in ein mit Wasser gefülltes verspiegeltes Dewar-Gefäß getaucht. In direkter Nähe zum Kühlrohr (>1 cm) wurde das jeweilige Reaktionsgefäß (Schlenkrohr, NMR-Röhrchen) angebracht. Als Lampe diente der UV-Tauchstrahler TQ 150, ein 150 W Quecksilber-Mitteldruckstrahler mit einer breitbandigen Emission >190 nm. Da mit Reaktionsgefäßen aus einfachem Laborglas gearbeitet wurde, wurden die Proben nur mit Wellenlängen >300 nm zur Reaktion gebracht. Der Strahler wurde über das entsprechende Vorschaltgerät des UV-Reaktorsystems UV-RS-2 betrieben.

### NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden auf einem Varian Inova 300 Spektrometer aufgenommen. Die  $^1\text{H}$  Resonanzfrequenz für dieses Gerät liegt bei 299.949 MHz ( $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz,  $^{29}\text{Si}$ : 59.6 MHz). Im Fall von methylierten Siliciumatomen wurden  $^{29}\text{Si}$  Spektren mit einer INEPT Pulssequenz (WALTZ-16 Breitband  $^1\text{H}$  Entkopplung) aufgenommen. Es wurden dabei die standardgemäßen Delay-Parameter  $d2 = 0.0278$  ms ( $\Delta$ ) und  $d3 = 0.0718$  ms ( $\tau$ ) verwendet.<sup>179</sup> Für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ -Kerne wurden standardisierte Ein-Puls-Sequenzen verwendet.

Für isolierte Substanzen wurden  $\text{CDCl}_3$  oder für weniger stabile Verbindungen  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel verwendet. Für NMR-Spektren aus Reaktionslösungen wurden  $\text{D}_2\text{O}$  gefüllte Kapillaren zugesetzt um ein Deuterium Lock-Signal zu erhalten.

### Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden zwei unterschiedliche Geräte genutzt. Für wenig polare und leicht in die Gasphase überführbare Substanzen wurde das 5975C VL MSD mit Elektronenstoß Ionisation (EI) mit einem gekoppelten Gaschromatograph 7890A GC System von Agilent Technologies genutzt. Das Gerät verwendet eine HP-5MS Säule mit 30 m Länge, 250  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser und 0.25  $\mu\text{m}$  Schichtdicke. Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden auf einem Waters GCT Premier mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) und Direkeinlass (DI) vermessen.

### IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden auf einem Bruker Alpha-P mit einem Platinum-ATR-Probenmodul direkt aus der reinen Substanz vermessen.

---

<sup>179</sup> [153] B. J. Helmer, R. West, *Organometallics* **1982**, *1*, 877–879.

### UV/VIS Spektroskopie

Mit Ausnahme von **mBOSm** wurden alle UV-spektroskopischen Untersuchungen in Hexan-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen an einem Perkin Elmer Lambda 35 oder einem Perkin Elmer Lambda 25 durchgeführt. **mBOSm** wurde in einer Toluollösung am Lambda 35 vermessen.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario EL (C, H, N) oder einem Elementar Vario EL III (C, H, N, S) durchgeführt.

### Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi 535 bestimmt.

### Kristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalysen wurden die Einkristalle auf einer Glasfaser aufgetragen und mit einem Bruker APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor (Mo/K- $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) vermessen. Durch die Verwendung von SADABS wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen.<sup>180</sup>

Die Strukturen wurden entweder durch direkte Methoden oder mit der Patterson Option in SHELXS gelöst und durch ein „full-matrix-least-squares“-Verfahren mit SHELXS verfeinert.<sup>181</sup>

Die Raumgruppenbestimmung und die Strukturlösung wurden mit Hilfe von PLATON evaluiert.<sup>182</sup> Kein Wasserstoffatom wurde anisotropisch verfeinert. Wasserstoffatome wurden an den für sie berechneten Positionen fixiert, dabei wurden die Bindungslängen und -winkel bei Standardbedingungen angenommen.

---

<sup>180</sup> [154] R. H. Blessing, *Acta Crystallographica A* **1995**, *51*, 33–38; <sup>[155]</sup> Sheldrick, *SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Correction, Universität Goettingen, Germany* **2003**.

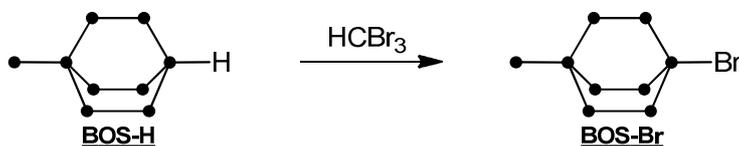
<sup>181</sup> [156] G. M. Sheldrick, *Version 6.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI* **2002**.

<sup>182</sup> [157] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7.

## 4.2 Synthesen

### 4.2.1 Silylhalogenide

#### 4.2.1.1 1-Bromododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOS-Br**)



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [g]	V [mL]
<b>BOS-H</b>	479,30		4.13	1	1.98	
HBr <sub>3</sub>	252,73	2.89	25.89	3.5	14.45	5

1.98 g (4.13 mmol) **BOS-H** werden in 5 mL HBr<sub>3</sub> gelöst und das Gemisch für 48 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen und der Rückstand mit wenig Aceton gewaschen. Das Produkt wird als weißes Pulver gewonnen.

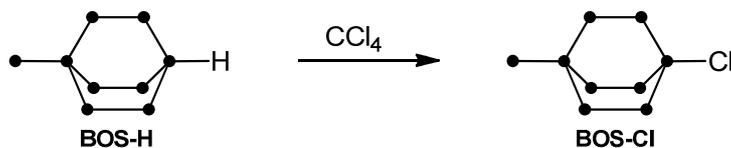
**Ausbeute:** 2.16 g (3.90 mmol; 94 %).

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.39 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.32 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.25 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).  
<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -5.50 (SiMe<sub>3</sub>), -15.10 (SiBr), -37.25, -37.67 (SiMe<sub>2</sub>), -130.61 (Si<sub>q</sub>).

**GC-MS:** (m/z) = 543.1 ([M-Me]<sup>+</sup>), 485.0 ([M-TMS]<sup>+</sup>), 404.0 ([M-TMS-Br]<sup>+</sup>), 131.0 ([Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

#### 4.2.1.2 1-Chlorododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOS-Cl**)



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [g]	V [mL]
<b>BOS-H</b>	479,30		3.55	1	1.70	
CCl <sub>4</sub>	153.82	1.58	102,72	3.5	15.80	10

1.7 g (3.55 mmol) **BOS-H** werden in 10 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Aceton gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1.74 g (3.39 mmol; 96 %).

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.40 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.32 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.25 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.65 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -1.19, -4.24 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

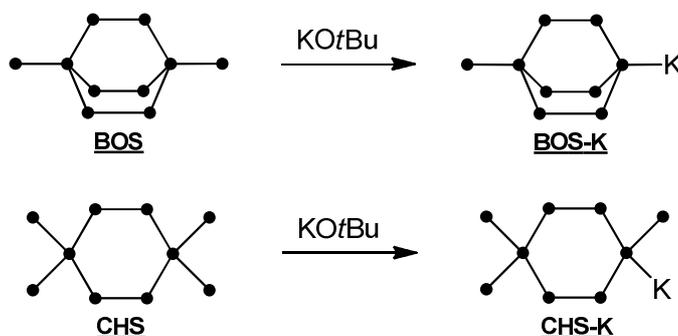
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.32 ( $\text{SiCl}$ ), -5.47 ( $\text{SiMe}_3$ ), -36.67, -37.20 ( $\text{SiMe}_2$ ), -130.88 ( $\text{Si}_q$ ).

**GC-MS:**

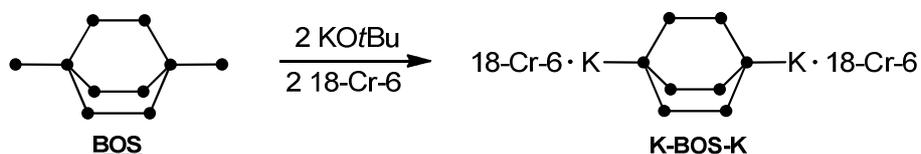
( $m/z$ ) = 512.2 ( $[\text{M}]^+$ ), 477.3 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 439.1 ( $[\text{M}-\text{TMS}]^+$ ), 404.1 ( $[\text{M}-\text{Cl}-\text{TMS}]^+$ ), 73.1 ( $[\text{TMS}]^+$ ).

**4.2.2 Kaliumsilanide**

**BOS-K** und **CHS-K** werden nach einer modifizierten Methode von Marschner *et. al.*<sup>183</sup> ausgehend von **BOS** bzw. **CHS** mit 1.1 Äquivalenten  $\text{KOtBu}$  in wenig THF oder DME für jede Folgereaktion frisch dargestellt. Nach 60 min Rühren bei RT ist die Reaktion beendet und wird, falls nicht weiter erwähnt, direkt aus der Reaktionslösung weiter verwendet.



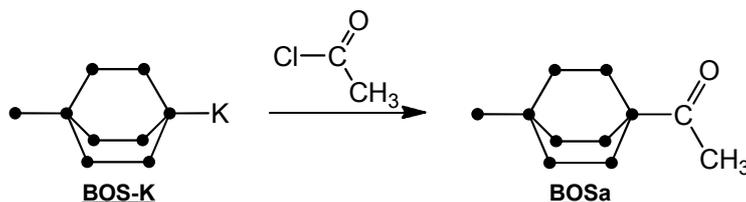
Zur Abspaltung von beiden TMS-Gruppen des Bicyclus **BOS** mit 2.2 Äquivalenten  $\text{KOtBu}$  wird die Reaktion in Toluol durchgeführt. Zusätzlich werden 2.2 Äquivalente des Kronenethers 18-Krone-6 als Additiv zugesetzt. Das Disilanid **K-BOS-K** wird innerhalb von 60 min äquimolar erhalten und wurde ebenfalls (soweit nicht anders erwähnt) direkt aus der Reaktionslösung weiter verwendet.



<sup>183</sup> [158] R. Fischer, T. Konopa, S. Ully, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 79–92.

## 4.2.3 Acylsilane

### 4.2.3.1 1-Acyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSa**)



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [g]	V [mL]
<b>BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48		4.0	1	2.21	
	KOtBu	112.21		4.4	1.1	0.47	
	AcCl	78,50	1.10	4.2	1.05	0.33	0.30

0.30 mL (10.33 g, 4.2 mmol, 1.05 eq.) des Acetylchlorids werden in 40 mL Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf –80 °C gekühlt. Unter Rühren wird die stark gefärbte Lösung von **BOS-K**, dargestellt aus 2.21 g **BOS** (4.0 mmol) und 0.47 g KOtBu (4.4 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME, zugetropft. Die erhaltene farblose Suspension wird noch eine Stunde bei –80 °C gerührt, anschließend wird das Kühlbad entfernt und eine weitere Stunde bei RT gerührt. Die Lösung wird auf eine 2 %ige Schwefelsäure gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des öligen Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (LM: Toluol/Heptan; 10/1). Das Produkt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der an der Oberfläche schnell eine harzige Konsistenz annimmt.

**Ausbeute:** 0.88 g (1.69 mmol; 42 %).

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 2.30 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 0.34 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.24 (9H, s, Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 244.06 (Si<sub>tert</sub>COCH<sub>3</sub>), 42.69 (COCH<sub>3</sub>), 3.48 (Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –1.38, –2.78 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = –5.65 (SiMe<sub>3</sub>), –38.05, –39.76 (SiMe<sub>2</sub>), –72.68 (SiCOMe), –129.78 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

#### **HRMS (DI-EI):**

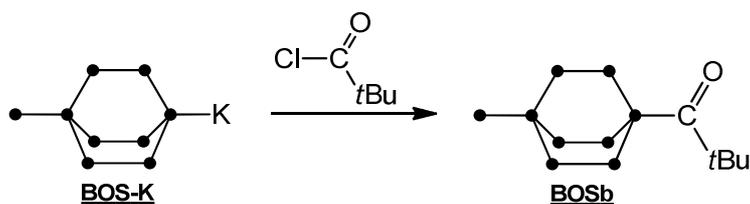
Berechnet: m/z = 520.1628.

Gefunden: m/z = 520.1653.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 215 (36650), 359 (134), 372 (185), 387 (152).

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2945 (w,  $\nu_{as}$ CH<sub>3</sub>); 2892 (w,  $\nu_s$ CH<sub>3</sub>); 1635 (m,  $\nu$ C=O); 1402 (w,  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub>); 1249 (m,  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub>); 1037; 839, 796, 725 (s,  $\rho$ CH<sub>3</sub>); 687, 655, 639, 625 (m,  $\nu$ Si-Me); 473, 395(m,  $\nu$ Si-Si).

#### 4.2.3.2 1-Trimethylacyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSb**)



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>BOS-K</b>	<b>BOS</b>	551.48		1.5	1	827	
	KOtBu	112.21		1.6	1.07	180	
	ClCOtBu	120.58	0.98	3	2	362	0.37

362 mg (3 mmol, 2 eq.) des Trimethylacetylchlorids werden in 20 mL Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf –80 °C gekühlt. Eine 5 mL DME-Lösung von **BOS-K** (1.5 mmol), dargestellt aus 827 mg **BOS** (1.5 mmol) und 180 mg KOtBu (1.6 mmol, 1.07 eq.), wird langsam zugetropft. Die erhaltene farblose Suspension wird noch weitere 30 min bei –80 °C gerührt, anschließend auf RT gebracht und auf eine 2 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Die organischen Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene weiße Rohprodukt wird für eine bessere Reinheit aus Aceton umkristallisiert.

#### **Ausbeute:**

Rohprodukt: 740 mg (1.31 mmol; 88 %).

Nach Umkr.: 520 mg (0.92 mmol; 61 %).

#### **EA:**

Berechnet: C = 42.64; H = 9.66.

Messwert: C = 41.90; H = 9.12.

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 1.04 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.24 (9H, s, Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 247.64 ((COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.41 (COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.67 (COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.46 (Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –1.19 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), –1.90 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = –5.83 (SiMe<sub>3</sub>), –37.76, –38.09 (SiMe<sub>2</sub>), –75.68 (SiCOtBu), –130.82 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**MP:** T = 202 – 204 °C.

#### **HRMS (DI-EI):**

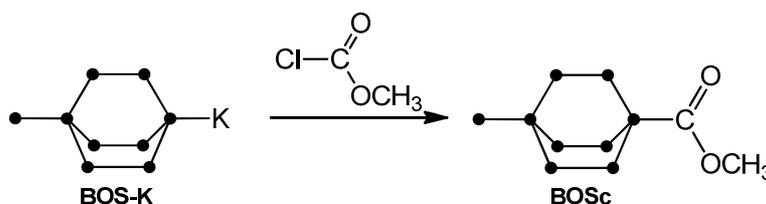
Berechnet: m/z = 562.2098.

Gefunden: m/z = 562.2119.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 371 (175), 255 (10790).

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2949 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2892 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1625 (m,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1398 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1476, 1359 (w,  $\delta_{\text{s}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1249 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1033; 924; 835, 793 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 728, 682 (m,  $\nu\text{Si}-\text{Me}$ ); 646, 635, 623; 472, 398 (w,  $\nu\text{Si}-\text{Si}$ ).

#### 4.2.3.3 1-Methylcarboxydodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2] octasilan (**BOSc**)



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48		1.0	1	552	
	KOtBu	112.21		1.1	1.1	123	
	ClCOOMe	94.50	1.22	5	5	473	0.39

473 mg (5 mmol, 5 eq.) des Chloromethylformiats werden in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Eine Lösung von **BOS-K**, dargestellt aus 552 mg **BOS** (1.0 mmol) und 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME, wird langsam zugetropft, so dass die Reaktionslösung farblos bleibt. Die erhaltene Suspension wird noch 30 min bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend auf RT gebracht und auf eine 2 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird das Produkt in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen erhalten, die bei Raumtemperatur eine harzige Konsistenz annehmen.

**Ausbeute:** 490.0 mg (0.89 mmol; 89 %).

#### **EA:**

Berechnet: C = 38.00; H = 9.00.

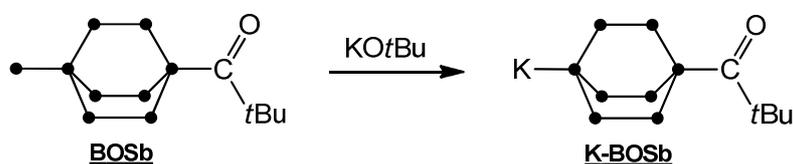
Messwert: C = 37.26; H = 8.40.

#### **NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.63 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 0.33 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.31 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.25 (9H, s,  $\text{Si}_q\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 187.77 ( $\text{COOCH}_3$ ), 49.13 ( $\text{COOCH}_3$ ), 3.57 ( $\text{Si}_q\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -1.32 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -3.05 ( $\text{Si}_{\text{sec}}(\text{CH}_3)_2$ ).

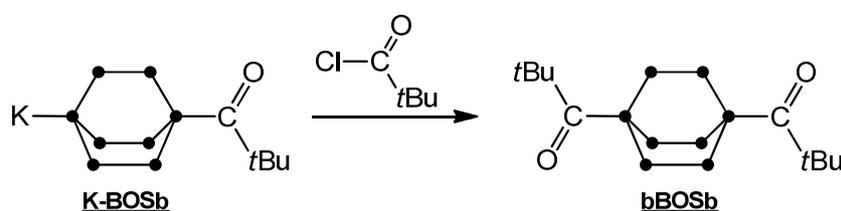
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.52 ( $\text{SiMe}_3$ ), -38.09 ( $\text{SiMe}_2$ ), -39.19 ( $\text{SiMe}_2$ ), -76.68 ( $\text{SiCOOMe}$ ), -129.63 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

**HRMS (DI-EI):**Berechnet:  $m/z = 536.1578$ .Gefunden:  $m/z = 536.1600$ .**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 230 (21250).**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2944 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2887 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1662 (m,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1397 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1246 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 834, 796, 732 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 685 (m,  $\nu\text{Si}-\text{Me}$ ), 654, 637, 624; 401 (w,  $\nu\text{Si}-\text{Si}$ ).**4.2.3.4 1-Kalium-4-trimethylacyldodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilanid (K-BOSb)**

**BOSb** wird bei RT mit 1.1 Äquivalenten KOtBu in wenig DME gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie aus der Reaktionslösung mit einer  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapillare. Nach 45 min ist die Reaktion beendet. Das Produkt wurde direkt aus der tiefroten Reaktionslösung weiterverwendet.

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  (DME /  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.93 ( $\text{Me}_3\text{SiOtBu}$ ), -33.05, -40.06 ( $\text{SiMe}_2$ ), -73.86 ( $\text{SiCOtBu}$ ), -180.69 ( $\text{SiK}$ ).

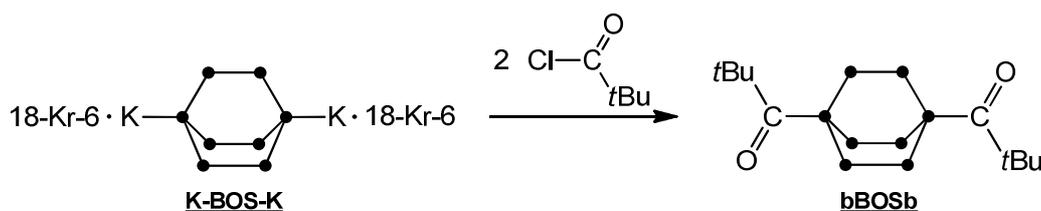
**4.2.3.5 1,4-Bis(trimethylacyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]silan (bBOSb)**Ausgehend von **K-BOSb**:

	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOSb</b> aus	<b>BOSb</b>	563.41	0.5	1	282	
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62	
ClCOtBu	120.58	0.98	0.55	1.1	66	0.07

0.5 mmol **K-BOSb** werden wie unter 4.2.3.3 beschrieben aus 282 mg **BOSb** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) in 10 mL DME dargestellt und zu einer  $-80^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von 66 mg Trimethylacylchlorid (0,07 mL, 0.55 mmol, 1.1 eq.) in 10 mL Diethylether gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min in der Kälte gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und weitere 30 min gerührt. Die noch leicht rötliche Lösung wird auf eine 3%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegeben, wobei sie sich entfärbt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der weiße Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet. Das so gewonnene Rohprodukt wird aus Aceton bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

**Ausbeute:** 130 mg (0.23 mmol; 46 %).

Ausgehend von **K-BOS-K**:



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48		0.5	1	276	
	KOtBu	112.21		1.1	2.2	123	
	18-Cr-6	264.32		1.1	2.2	290	
	ClCOtBu	120.58	0.98	1.1	2.2	132	0.35

0.5 mmol **K-BOS-K** werden wie unter 4.2.2 beschrieben aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol), 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 2.2 eq.) und 290 mg 18-Cr-6 (1.1 mmol, 2.2 eq.) in 10 mL Toluol dargestellt, auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt und ClCOtBu wird schnell zugegeben. Die Lösung wird für 30 min in der Kälte gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und weitere 30 min gerührt. Die nun farblose Suspension wird auf eine 3 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Aceton bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

**Ausbeute:** 140 mg (0.24 mmol; 48 %).

**EA:**

Berechnet: C = 45.93; H = 9.46.

Messwert: C = 43.89; H = 8.69.

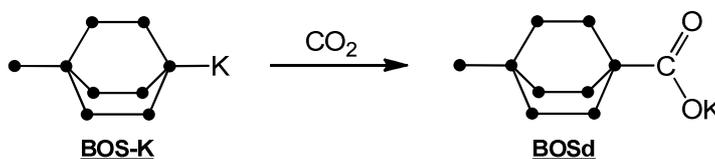
**NMR:** $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.04 (18H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.34 (36H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 247.09 ( $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ), 48.45 ( $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.63 ( $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ ), -1.88 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ). $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -37.59 ( $\text{SiMe}_2$ ), -76.88 ( $\text{SiCOOtBu}$ ).**MP:**

T = 218 – 219 °C (dec.).

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 574.2278.

Gefunden: m/z = 574.2303.

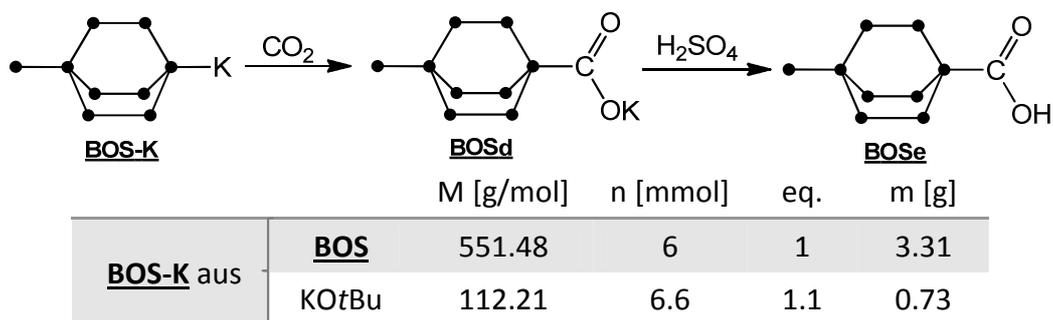
**UV-VIS:** $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 233 (21950), 371 (206).**IR** $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2899 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1621 (m,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1472, 1391, 1362 (w,  $\nu\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1249 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1033; 920; 836, 796, 729, 687, 637 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 482, 432 (w,  $\nu\text{Si-Si}$ ).**4.2.3.6 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-kaliumcarboxylat (BOSd)**

		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [g]
<b>BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48	3	1	1.65
	KOtBu	112.21	3.2	1.07	0.36

Durch 150 mL, -70 °C kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  wird 20 min lang  $\text{CO}_2$  geleitet. Zu dieser  $\text{CO}_2$ -gesättigten, noch immer kalten Lösung wird eine DME-Lösung von 3 mmol **BOS-K**, dargestellt aus 1.65 g **BOS** (3 mmol) und 0.36 g KOtBu (3.2 mmol, 1.07 eq.) in 10 mL DME, zugetropft. Das Gemisch wird noch 30 min weiter bei -70 °C gerührt und anschließend auf RT gebracht. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und das so gewonnene Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Auf eine Reinigung des Produktes wurde verzichtet.

**NMR:** $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.32, 0.29 (je 18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.24 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.67 ( $\text{SiMe}_3$ ), -38.05, -39.68 ( $\text{SiMe}_2$ ), -80.25 ( $\text{SiCOOK}$ ), -129.62 ( $\text{Si}_q$ ).

#### 4.2.3.7 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-carbonsäure (BOSe)



Durch 150 mL,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  wird 20 min lang  $\text{CO}_2$  geleitet. Zu dieser  $\text{CO}_2$ -gesättigten, noch immer kalten Lösung wird eine Lösung von **BOS-K**, dargestellt aus 3.31 g **BOS** (6 mmol) und 0.73 g KOtBu (6.6 mmol, 1.1 eq.) in 10 mL DME, getropft. Das Gemisch wird weitere 30 min bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht. Die Lösung wird zu einer 2 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das weiße, pulverige Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.01 g (5.75 mmol; 96 %).

**EA:**

Berechnet: C = 36.72; H = 8.86.

Messwert: C = 36.08; H = 8.28.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.36, 0.32 (je 18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.25 (9H, s,  $\text{Si}_q\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 193.10 ( $\text{SiCOOH}$ ), 3.58 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-1.31$ ,  $-3.07$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-5.49$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $-38.12$ ,  $-39.22$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-76.72$  ( $\text{SiCOOH}$ ),  $-129.61$  ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

**MP:** T = 163 – 165  $^\circ\text{C}$  (dec.).

**HRMS (DI-EI):** ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ )

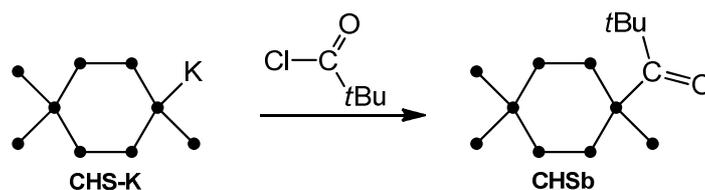
Berechnet: m/z = 521.1343.

Gefunden: m/z = 521.1346.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 230 (21550).

**IR**

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3200 – 2500 (breit, m,  $\nu\text{OH}$ ) 2945 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2888 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1631 (m,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1402 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1243 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1199, 1174; 1055; 834, 794, 729 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 685, 653, 637, 624 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 590; 494, 470, 402 (w,  $\nu\text{Si}-\text{Si}$ ).

4.2.3.8 1-Trimethylacyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (**CHSb**)

		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [g]	V [mL]
<b>CHS-K</b> aus	<b>CHS</b>	581.55		3	1	1.74	
	KOtBu	112.21		3.3	1.1	0.37	
	ClCOtBu	120.58	0.98	3.3	1.1	0.40	0.41

0.40 g (3.3 mmol, 1.1 eq.) ClCOtBu werden in 50 mL Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf –80 °C gebracht. Eine 10 mL DME-Lösung von **CHS-K**, dargestellt aus 1.74 g **CHS** (3 mmol) und 0.37 g KOtBu (3.3 mmol, 1.1 eq.), wurde langsam zugetropft, so dass sich die Lösung entfärbt. Anschließend wird noch 30 min bei –80 °C gerührt. Die Lösung wird auf RT erwärmt, weitere 60 min gerührt und auf eine 3 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus wenig Aceton umkristallisiert. Man erhält analytisch reine farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 1.37 g (2.31 mmol; 77 %).

**EA:**

Berechnet: C = 44.52; H = 10.19.

Messwert: C = 44.15; H = 9.82.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 1.03 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.35, 0.30, 0.28, 0.21 (je 6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.26, 0.24, 0.23 (je 9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 247.17 (SiCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.14 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.98 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.70, 3.79, 3.84 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.89, 0.80, –2.09, –2.19 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = –7.76, –8.61, –11.54 (SiMe<sub>3</sub>), –37.01, –38.00 (SiMe<sub>2</sub>), –71.82 (SiCOtBu), –131.40 (Si<sub>7</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**MP:** T = 159 – 161 °C.

**HRMS (DI-EI):**

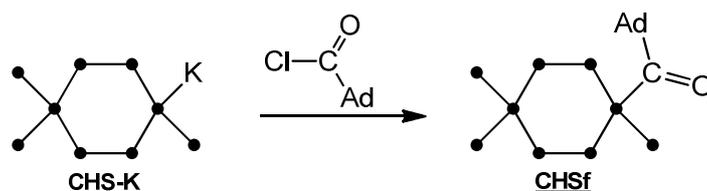
Berechnet: m/z = 592.2568.

Gefunden: m/z = 592.2603.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>–1</sup> cm<sup>–1</sup>]) = 257 (10875), 367 (190).

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2946 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2890 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1623 (m,  $\nu\text{C=O}$ ); 1398 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1473, 1358 (w,  $\nu\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1246 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1028 (w); 929 (w); 831, 792 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 682 (m,  $\nu\text{Si-Me}$ ); 619; 423 (w,  $\nu\text{Si-Si}$ ).

#### 4.2.3.9 1-Adamantylcarbonyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (**CHSf**)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [g]
<b>CHS-K</b> aus	<b>CHS</b>	581.55	5	1	2.91
	KOtBu	112.21	5.5	1.1	0.62
	ClCOAd	198.69	5	1	0.99

0.99 g (5 mmol, 1 eq.) Adamantylcarbonylchlorid (ClCOAd) werden in 50 mL Diethylether gelöst, auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht und langsam mit einer aus 2.91 g **CHS** (5 mmol) und 0.62 g KOtBu (5.5 mmol, 1.1 eq.) in 30 mL DME hergestellten **CHS-K**-Lösung (siehe Kap. 4.2.2) versetzt. Es wird 20 min in der Kälte gerührt, die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht und weitere 30 min gerührt. Die Lösung wird auf eine 3 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert und als kristalliner, weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.02 g (3.01 mmol; 60 %).

#### **EA:**

Berechnet: C = 50.07; H = 9.91.

Messwert: C = 49.91; H = 9.52.

#### **NMR:**

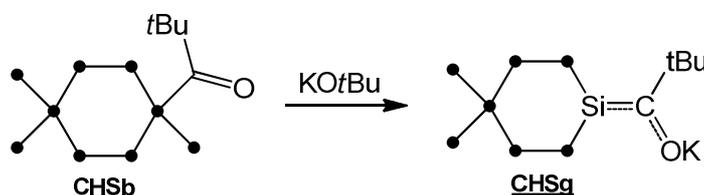
$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 2.06 (3H, b, Ad-CH), 1.72 (6H, b, Ad- $\text{CH}_2$ ), 1.67 (6H, d, Ad- $\text{CH}_2$ ), 0.35, 0.30 (je 6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.28, 0.25 (je 15H, ü,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  +  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.23 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 248.22 (SiCOAd), 51.51 (Ad-C-CO), 36.99, 36.70 (Ad- $\text{CH}_2$ ), 28.03 (Ad-CH), 3.86, 3.83, 2.83 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.69, -0.91, -1.68, -2.01 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -7.75, -8.26, -10.89 ( $\text{SiMe}_3$ ), -37.23, -38.38 ( $\text{SiMe}_2$ ), -71.25 (SiCOAd), -131.38 ( $\text{Si}_q$ ).

#### **MP:**

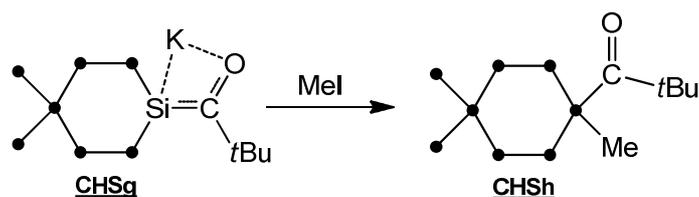
T = 148 – 151  $^\circ\text{C}$ .

**HRMS (DI-EI):**Berechnet:  $m/z = 670.3037$ .Gefunden:  $m/z = 670.3065$ .**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 371 (200).**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2899, 2853 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1621 (m,  $\nu\text{C=O}$ ); 1451, 1344 (w,  $\nu\text{Ad}$ ); 1398 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1244 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1135; 987; 916; 829, 791 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 730, 681 (m,  $\nu\text{Si-Me}$ ); 648, 618; 465, 420 (w,  $\nu\text{Si-Si}$ ).**4.2.3.10 (4,4-Bis[trimethylsilyl]octamethylcyclohexasil-1-enyl)tertbutyl  
kaliumcarbinolat (CHSg)**

**CHSb** wird zusammen mit 1.1 eq. KOtBu in wenig DME (bzw. THF) gelöst und bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie. Je nach Lösungsmittel ist die Reaktion nach ca. 30 min (bzw. 60 min) beendet. Das Produkt kann zur Folgereaktion direkt aus der Reaktionslösung weiterverwendet werden (siehe Kapitel 4.2.3.11). Zur Isolierung des Produktes wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und in Heptan aufgenommen. Der Rückstand wird abfiltriert, zweimal mit wenig Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Eine Reinigung durch Kristallisation war nicht erfolgreich.

**NMR:** $^{13}\text{C}$  (THF /  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 273.07 (CO). $^{29}\text{Si}$  (THF /  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -8.50, ( $\text{SiMe}_3$ ), -33.63, -35.49 ( $\text{SiMe}_2$ ), -85.07 ( $\text{Si}(\text{CO})$ ), -131.31 ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ).

## 4.2.3.11 Nonamethyl-4-trimethylacyl-1,1-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSh)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>CHSg</b> aus	<b>CHSb</b>	593.48	1	1	593.5
	KOtBu	112.21	1.1	1.1	123.4
	Mel				ca. 3 Tr.

**CHSg** wird aus 593.5 mg **CHSb** (1 mmol) und 123.4 mg KOtBu (1.1 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME dargestellt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Die tiefrote Reaktionslösung wird anschließend tropfenweise mit Methyljodid versetzt, bis die sich bildende Suspension farblos wird. Das Gemisch wird mit einer 3 %igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung extrahiert, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt warm in Aceton gelöst und bei -30 °C auskristallisiert.

**Ausbeute:** 360 mg (0.67 mmol; 67 %).

**EA:**

Berechnet: C = 44.87; H = 10.17.

Messwert: C = 44.29; H = 9.67.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.03 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.51 (3H, s, SiCH<sub>3</sub>), 0.36, 0.26, 0.18, 0.12 (je 6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.24, 0.23 (je 9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 247.79 (CO), 49.09 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.39 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.64, 3.55 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.03, -1.54, -4.41, -5.26 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.23 (SiCH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -7.87, -8.41 (SiMe<sub>3</sub>), -38.05, -41.86 (SiMe<sub>2</sub>), -45.45 ((OC)SiMe), -131.38 (Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MP:** T = 82 – 84 °C (dec.).

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 534.2329.

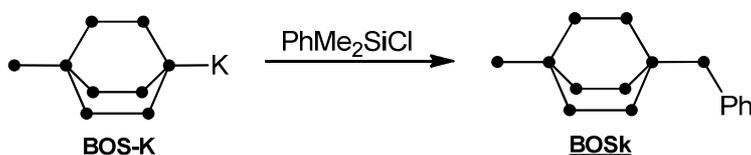
Gefunden: m/z = 534.2343.

**UV-VIS:** λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 255 (6860), 368 (196).

**IR** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2949 (m, ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 2894 (m, ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>); 1618 (w, νC=O); 1473, 1399, 1360 (w, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1248 (m, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1025 (m); 945 (w); 834, 794, 765 (s, ρCH<sub>3</sub>), 684 (m, νSi-Me); 624 (m).

## 4.2.4 Reaktionen mit Chlorosilanen

### 4.2.4.1 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSk**)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48	0.5	1	276
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62
	PhMe <sub>2</sub> SiCl	170.71	0.6	1.2	103

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (5.5 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME dargestellt. Das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 mL Toluol gelöst und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 103 mg (0.6 mmol, 1.2 eq.) Chlorodimethylphenylsilan werden langsam zugegeben und die Lösung wird 30 min in der Kälte gerührt. Das farblose Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und auf eine 10 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das weiße Rohprodukt wird im Hochvakuum getrocknet und aus wenig Pentan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 210 mg (0.34 mmol; 69 %).

#### **EA:**

Berechnet: C = 45.02; H = 9.20.

Messwert: C = 44.12; H = 8.86.

#### **NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.32 – 7.55 (5H, m,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 0.55 (6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 0.25 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.22 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.20 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 141.50, 133.98, 128.40, 127.67 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_6$ ), 3.55 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.70 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_6$ ),  $-1.17$ ,  $-1.31$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-6.05$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $-10.54$  ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ),  $-37.89$ ,  $-38.26$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-129.04$  ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ),  $-131.00$  ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

**MP:** T = 131 – 133.

#### **HRMS (DI-EI):**

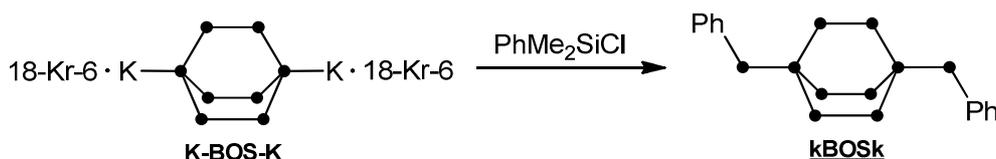
Berechnet: m/z = 612.2075.

Gefunden: m/z = 612.2104.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 246 (18900), 265 (8200).

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3068, 3047 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2934 (w,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2887 (w,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1430, 1398 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1243 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1106, 1066; 838, 789, 755, 729 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 698, 682, 648, 620 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 476 (w,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

#### 4.2.4.2 1,4-Bis(dimethylphenylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (kBOSk)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOS-K</b> aus	<b>BOS</b>	551.48	0.5	1	276	
	KOtBu	112.21	1.1	2.2	123	
	18-Cr-6	264.32	1.1	2.2	291	
	PhMe <sub>2</sub> SiCl	170.71	1.0	2	170	0.20

**K-BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol), 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 2.2 eq.) und 264 mg 18-Cr-6 (1.1 mmol, 2.2 eq.) in 10 mL Toluol dargestellt und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser gelben Suspension werden 170 mg (1.0 mmol, 2 eq.) Clorodimethylphenylsilan gegeben. Die Lösung wird 15 min in der Kälte gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Die nun farblose Suspension wird mit einer 10%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  extrahiert, die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und das weiße Produkt im Hochvakuum getrocknet. Zur Reinigung wird aus Pentan umkristallisiert und das Produkt in Form farbloser Kristalle gewonnen.

**Ausbeute:** 220 mg (0.33 mmol; 65 %).

#### **EA:**

Berechnet: C = 49.78; H = 8.65.

Messwert: C = 49.72; H = 8.17.

#### **NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.53 – 7.31 (10H, m,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 0.54 (12H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 0.17 (36H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 141.42, 133.94, 128.39, 127.66 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 1.64 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ),  $-1.36$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-10.60$  ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ),  $-37.90$  ( $\text{SiMe}_2$ ),  $-129.73$  ( $\text{Si}_q$ ).

**MP:** T = 180.7 – 182.2 °C.

**HRMS (DI-EI):**

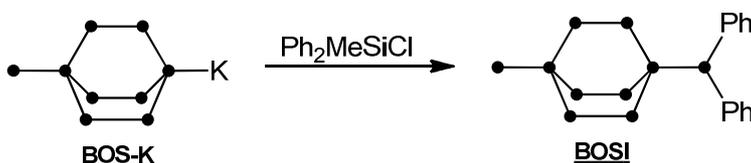
Berechnet: m/z = 674.2231.

Gefunden: m/z = 674.2247.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 260 (26200).

**IR**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3067, 3048 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2947 (w,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2887 (w,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1429, 1398 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1246 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1102, 1066; 834, 791, 760, 729 (s,  $\rho\text{CH}$ ); 697, 684, 643 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 476 (w,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

**4.2.4.3 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methyldiphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSI)**



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	1.3	1	716
	KOtBu	112.21	1.43	1.1	161
	Ph <sub>2</sub> MeSiCl	132.78	1.43	1.1	333

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 716 mg **BOS** (1.3 mmol) und 161 mg KOtBu (1.43 mmol, 1.1 eq.) in DME dargestellt und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 15 mL Toluol gelöst und auf –80 °C gekühlt. 333 mg Chloromethyldiphenylsilan (1.43 mmol, 1.1 eq.) wird zugegeben und die Suspension 30 min in der Kälte gerührt. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und mit einer 10%igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die gesammelten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und aus einem Gemisch aus Diethylether und Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 670 mg (0.99 mmol; 76 %).

**EA:**

Berechnet: C = 49.78; H = 8.65.

Messwert: C = 47.95; H = 8.40.

**NMR:**

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.62 – 7.33 (10H, m, Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 0.82 (3H, s, Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>), 0.26 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.23 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.17 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 138.91, 135.18, 128.71, 127.67 (Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 3.48 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), -1.41 (ü, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -6.08 (SiMe<sub>3</sub>), -11.81 (SiMe<sub>2</sub>Ph), -37.76, -38.18 (SiMe<sub>2</sub>), -128.37 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph), -131.45 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**MP:** T = 136 – 138 °C.

**MS (DI-EI):** m/z = 674.2 (M<sup>+</sup>); 477.1 (M<sup>+</sup>-SiMePh<sub>2</sub>); 403.1 (M<sup>+</sup>-SiMePh<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>-H); 197.1 (SiMePh<sub>2</sub>); 73.0 (TMS).

**HRMS (DI-EI):**

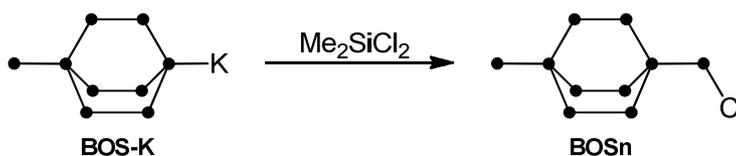
Berechnet: m/z = 674.2231.

Gefunden: m/z = 674.2265.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 260 (10145).

**IR**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3070 (w, vArylC-H); 2947 (w, v<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 2887 (w, v<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>); 1430, 1398 (w,  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub>); 1246 (m,  $\delta_{as}$ CH<sub>3</sub>); 1102; 834, 796, 774, 729 (s,  $\rho$ CH<sub>3</sub>); 697, 683, 649, 622 (s,  $\rho$ CH<sub>3</sub>); 504, 479 (w, vSi-Si).

#### 4.2.4.4 1-(Chlorodimethylsilyl)dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSn**)



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [g]	V [mL]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	4	1	2.21	
	KOtBu	112.21	4.2	1.05	0.47	
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	129.06	1.06	16	4	2.06	1.95

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 2.21 g **BOS** (4 mmol) und 0.47 g KOtBu (4.2 mmol, 1.05 eq.) in 5 mL DME dargestellt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. 2.06 g Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (1.95 mL, 16 mmol, 4 eq.) werden in 20 mL Toluol gelöst, auf -70 °C gekühlt und so langsam mit obiger Lösung versetzt, dass die Reaktionslösung farblos bleibt. Anschließend werden noch 30 min bei -70°C gerührt und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel und das überschüssige Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> werden abkondensiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und in 20 mL Heptan aufgenommen. Der Niederschlag wird über Celite abfiltriert, das Filtrat im

Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der so gewonnene weiße Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.13 g (3.72 mmol; 93 %).

**EA:**

Berechnet: C = 35.70; H = 8.99.

Messwert: C = 34.72; H = 8.78.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.58 (6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 0.37, 0.31 (je 18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.26 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.24 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), 3.37 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -1.34, -1.66 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

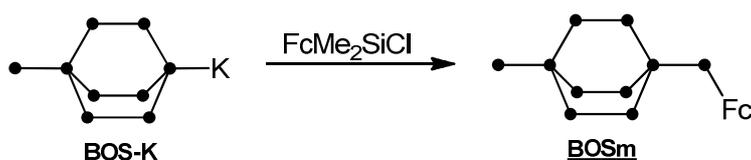
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 33.27 ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ), -6.13 ( $\text{SiMe}_3$ ), -38.21, -38.42 ( $\text{SiMe}_2$ ), -125.01 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ), -130.48 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

**MP:** T = 155 – 157 °C.

**GC-MS:**  $m/z$  = 570.3 ( $[\text{M}]^+$ ), 555.1 ( $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ), 497.1 ( $[\text{M}-\text{TMS}]^+$ ), 477.2 ( $[\text{M}-\text{SiMe}_2\text{Cl}]^+$ ), 73.1 ( $[\text{TMS}]^+$ ).

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2948 (w,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2886 (w,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1400, 1248 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1037; 837 790 726 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 683 649 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 498, 473, 441 (w,  $\nu\text{Si-Si}$ ).

#### 4.2.4.5 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (BOSm)



	M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [g]	
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	5	1	2.76
	KOtBu	112.21	5.5	1.1	0.62
FcMe <sub>2</sub> SiCl	278.63	5.2	1.04	1.45	

Eine Lösung von 1.45 g Chloroferrocenyldimethylsilan (5.2 mmol, 1.04 eq.) in 50 mL DME wird auf -50 °C gekühlt. Eine aus 2.76 g **BOS** (5 mmol) und 0.62 g KOtBu (5.5 mmol, 1.1 eq.) *in situ* dargestellte Lösung von **BOS-K** in DME wird langsam zugetropft. Die gelbe Lösung rührt für 30 min bei -50 °C und wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Das Gemisch wird mit einer 10 %igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  extrahiert, die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt,

der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und das Produkt aus einem Gemisch aus Aceton und Diethylether umkristallisiert.

**Ausbeute:** 2.83 g (3.92 mmol; 78 %).

**EA:**

Berechnet: C = 44.95; H = 8.38.

Messwert: C = 44.35; H = 8.28.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.35, 4.10 (je 2H, b,  $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}$ ), 4.17 (5H, s,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ), 0.51 (6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ ), 0.23 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.21 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.17 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 74.92, 73.37, 70.75 ( $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2$ ), 68.17 ( $\text{FeC}_5\text{H}_5$ ), 3.51 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.95 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Fc}$ ), -1.27, -1.34 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -6.11 ( $\text{SiMe}_3$ ), -11.45 ( $\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ), -38.12, -38.31 ( $\text{SiMe}_2$ ), -128.90 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ), -130.67 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

**MP:** T = 186 – 187 °C.

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 720.1739.

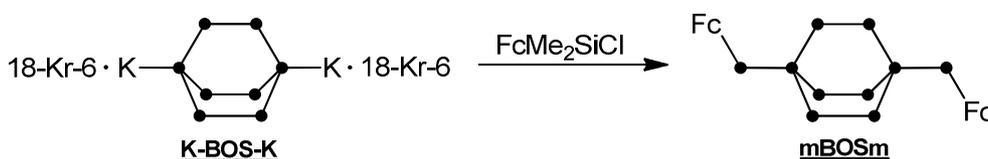
Gefunden: m/z = 720.1785.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 233 (14100), 458 (280).

**IR**

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3088 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2944 (w,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2887 (w,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1398 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1247 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1162 (s,  $\nu_{\text{ocpFc}}$ ); 1105, 1036; 842, 785, 755, 728 (s,  $\rho_{\text{CH}_3}$ ); 679, 650, 622 (s,  $\rho_{\text{CH}_3}$ ); 481, 462, 426 (w,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

**4.2.4.6 1,4-Bis(ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (mBOSm)**



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [g]
<b>K-BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	1.8	1	0.99
	KOtBu	112.21	3.8	2.1	0.43
	18-Cr-6	264.32	3.8	2.1	1.00
	FcMe <sub>2</sub> SiCl	278.63	4.1	2.3	1.15

**K-BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 0.99 g **BOS** (1.8 mmol), 0.43 g KOtBu (3.8 mmol, 2.1 eq) und 1.00 g 18-Cr-6 (3.8 mmol, 2.1 eq.) dargestellt und anschließend auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht. 1.15 g FcMe<sub>2</sub>SiCl (4.1 mmol, 2.3 eq.), gelöst in 20 mL Toluol, wird langsam zugegeben. Das Gemisch wird 30 min bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wird auf eine 10 %ige Schwefelsäure gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Toluol extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wird aus Diethylether umkristallisiert.

**Ausbeute:** 320 mg (0,36 mmol; 20 %).

**EA:**

Berechnet: C = 48.50; H = 7.46.

Messwert: C = 47.92; H = 7.02.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 4.31, 4.05 (je 4H, b, FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>), 4.14 (10H, b, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe), 0.51 (12H, s, FcSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>q</sub>), 0.13 (36H, s, Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 74.61, 73.16, 70.51 (FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>), 67.92 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe), 1.92 (FcSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>q</sub>), -1.39 (Si<sub>q</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -11.40 (FcSiMe<sub>2</sub>Si<sub>q</sub>), -38.14 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>2</sub>), -129.12 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T > 290 °C.

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 890.1561.

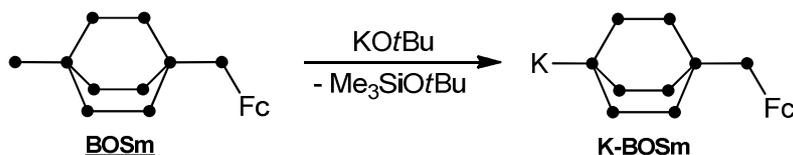
Gefunden: m/z = 890.1549.

**UV-VIS:** λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 329 (423), 457 (573).

**IR**

ν [cm<sup>-1</sup>] = 3091 (w, ν<sub>Aryl</sub>C-H); 2947 (w, ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 2887 (w, ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>); 1402 (w, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1246 (m, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1158 (s, γ<sub>ocp</sub>Fc); 1102, 1039, 997; 834, 817, 783, 757, 726 (s, ρCH<sub>3</sub>); 682, 645, 633 (s, ρCH<sub>3</sub>); 496, 480, 463, 420 (w, νSi-Si).

#### 4.2.4.7 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-4-kaliumdodecamethylbicyclo [2.2.2]octasilanid (**K-BOSm**)



**BOSm** wird zusammen mit 1.1 eq. KOtBu in THF (bzw. DME) bei Raumtemperatur gerührt. Nach 40 min hat die Lösung eine rote Farbe angenommen und die Reaktion ist beendet. Das Produkt wird direkt aus der Reaktionslösung weiter verwendet. (Siehe 4.2.4.8, 4.2.4.9 und 4.2.4.10)

#### **NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.58 ( $\text{Me}_3\text{Si-OtBu}$ ), -11.71 ( $\text{FcMe}_2\text{SiSi}_q$ ), -34.32, -39.67 ( $\text{SiMe}_2$ ), -127.89 ( $\text{Si}_q$ ), -177.62 ( $\text{SiK}$ ).

#### 4.2.4.8 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(dimethylphenylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (**kBOSm**)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>K-BOSm</b> aus:	<b>BOSm</b>	721.47	0.5	1	361
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62
	PhMe <sub>2</sub> SiCl	170.71	0.55	1.1	94

**K-BOSm** wird, wie unter 4.2.4.7 beschrieben, aus 361 mg **BOSm** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) in 3 mL DME dargestellt. 94 mg PhMe<sub>2</sub>SiCl (0.55 mmol, 1.1 eq.) werden in 10 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -70 °C gekühlt. Die **K-BOSm**-Lösung wird langsam zutropft, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Anschließend wird noch 15 min bei -70 °C gerührt, das Kühlbad entfernt und weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Die Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand gründlich im Vakuum getrocknet. Der orange Feststoff wird erneut in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 10 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die gesammelten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das rote, ölige Rohprodukt aus wenig Aceton umkristallisiert und in Form eines orangenen Feststoffs erhalten. Für eine höhere Reinheit kann zusätzlich säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel von weiteren Verunreinigungen getrennt werden.

**Ausbeute:** 310.0 mg (0,40 mmol; 80 %).

**EA:**

Berechnet: C = 49.05; H = 7.98.

Messwert: C = 48.71; H = 7.55.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.54 – 7.32 (5H, m,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 4.18 (5H, b,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ), 4.35, 4.10 (je 2H, b,  $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}$ ), 0.55 (12H, b,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  +  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ ), 0.18 (36H, b,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 141.52 (*ipso* $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.96 (*o* $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.38 (*p*  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.66 (*m* $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 75.23, 73.85, 71.02 ( $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2$ ), 68.42 ( $\text{FeC}_5\text{H}_5$ ), 1.95( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Fc}$ ), 1.65 ( $\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.34, -1.36 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -10.59 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -11.60 ( $\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ), -37.89, -38.09 ( $\text{SiMe}_2$ ), -129.28 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -129.55 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ).

**MP:** T = 153 – 156 °C.

**HRMS (DI-EI):**

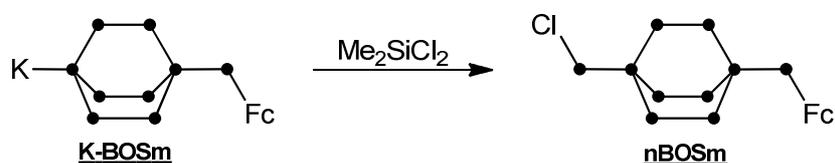
Berechnet: m/z = 732.1896.

Gefunden: m/z = 732.1866.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 332 (172), 457 (290).

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3069 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2951 (m,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2886 (m,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1400 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1244 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1158 (w,  $\nu_{\text{ocpFc}}$ ); 1106, 1034; 835, 787, 729 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 697, 684, 649 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 476 (m,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

**4.2.4.9 1-(Chlorodimethylsilyl)-4-(ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (nBOSm)**



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOSm</b> aus:	<b>BOSm</b>	721.47	0.5	1	361	
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62	
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	129.06	1.06	5.0	10	645	0.61

**K-BOSm** wird aus 361 mg **BOSm** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) in DME, wie unter 4.2.4.7 beschrieben, dargestellt. 645 mg  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (0.61 mL, 5 mmol, 10 eq.) werden in 5 mL Toluol gelöst, auf  $-60$  °C gekühlt und langsam mit obiger Lösung versetzt. Es werden noch 10 min bei  $-60$  °C gerührt, anschließend wird das Gemisch auf

Raumtemperatur gebracht und weitere 10 min gerührt. Das Lösungsmittel und weitere flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Heptan aufgenommen. Der Niederschlag wird über Celite abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingengt, mit etwas trockenem Aceton versetzt und bei -30 °C gelagert. Die orangenen Kristalle werden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 210.0 mg (0,28 mmol; 56 %).

**EA:**

Berechnet: C = 42.09; H = 7.74.

Messwert: C = 42.51; H = 7.75.

**NMR:**

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 4.16 (5H, b, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)), 4.34, 4.08 (je 2H, b, Si(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe), 0.60 (6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 0.54 (6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)), 0.29 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.19 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 74.33, 73.17, 70.64 (FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>2</sub>), 67.99 (FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 8.43 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.98 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fc), -1.38, -1.57 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 34.12 (SiMe<sub>2</sub>Cl), -11.22 (SiMe<sub>2</sub>Fc), -37.92, -38.35 (SiMe<sub>2</sub>), -124.89 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>2</sub>Cl), -128.74 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>2</sub>Fc).

**MP:** T = 203 – 204 °C (dec.).

**HRMS (DI-EI):**

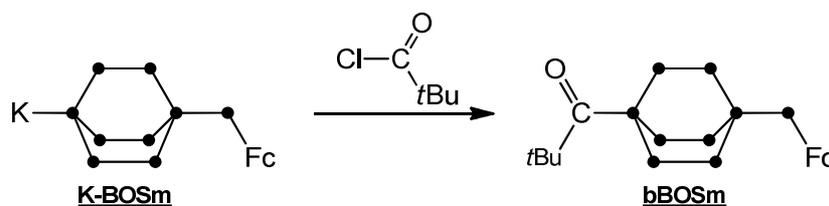
Berechnet: m/z = 740.1193.

Gefunden: m/z = 740.1226.

**IR**

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3089 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2951 (w,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2886 (w,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1403, 1244 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1158 (s,  $\gamma_{\text{ocpFc}}$ ); 1103, 1034, 837, 786, 727 (s,  $\rho_{\text{CH}_3}$ ); 682, 655 (s,  $\rho_{\text{CH}_3}$ ); 499, 475, 447, 424 (w,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

**4.2.4.10 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-trimethylacylbicyclo [2.2.2]octasilan (bBOSm)**



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOSm</b> aus:	<b>BOSm</b>	721.47		0.5	1	361	
	KOtBu	112.21		0.55	1.1	62	
	ClCOtBu	120.58	0.98	0.55	1.1	66	0.067

66 mg ClCotBu (0.067 mL, 0.55 mmol, 1.1 eq.) werden in 10 mL Diethylether auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit **K-BOSm**, dargestellt aus 361 mg BOSm (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (5.5 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME, versetzt. Die Lösung wird weitere 30 min bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und weitere 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine 3 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die flüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der orangene Feststoff wird mit wenig Aceton gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 280 mg (0.39 mmol; 78 %).

**EA:**

Berechnet: C = 47.49; H = 8.25.

Messwert: C = 46.82; H = 7.93.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.36, 4.10 (je 2H, b,  $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}$ ), 4.18 (5H, b,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ), 1.02 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.52 (6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_4)$ ), 0.28, 0.20 (je 18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 247.74 (CO), 74.23, 73.15, 70.65 ( $\text{SiC}_5\text{H}_4$ ), 68.00 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 48.39 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.66 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.90 ( $\text{FcSi}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.33, -1.93 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -11.33 ( $\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ), -37.54, -38.10 ( $\text{SiMe}_2$ ), -76.00 ( $\text{SiCotBu}$ ), -129.59 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_2\text{Fc}$ ).

**MP:** T = 219 – 221  $^{\circ}\text{C}$ .

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 732.1919.

Gefunden: m/z = 732.1945.

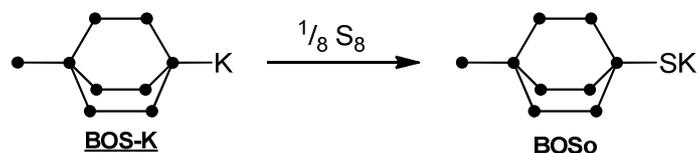
**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ]) = 334 (264), 371 (241), 384 (238), 456 (311).

**IR**

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 2885 (m,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ); 1621 (m,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); 1402 (w,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1476, 1359 (w,  $\delta_{\text{s}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1246 (m,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1164, 1037, 923 (w); 785 (s  $\rho\text{CH}_3$ ); 729, 686, 644 (m,  $\nu\text{Si-Me}$ ); 481 (m,  $\nu\text{Si-Si}$ ).

## 4.2.5 Schwefelverbindungen

### 4.2.5.1 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-kaliumthiolatobicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSo**)



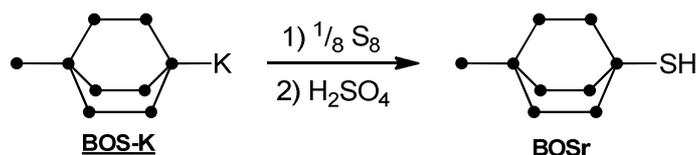
		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	0.5	1	276
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62
	S	32.06	0.5	1	16

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) dargestellt. Das Lösungsmittel und weitere flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol gelöst. Es werden 16 mg Schwefel (0.5 mmol, 1 eq.) zugegeben und 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Produkt im Vakuum getrocknet.

#### **NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -8.56 ( $\text{SiMe}_3$ ), -37.97 ( $\text{SiMe}_2$ ), -43.19 ( $\text{SiSK}$ ), -133.19 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ).

### 4.2.5.2 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-thiolobicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSr**)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	1	1	558
	KOtBu	112.21	1.1	1.1	123
	S	32.06	1	1	32

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 558 mg **BOS** (1 mmol) und 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 1.1 eq.) in 5 mL DME dargestellt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Die gelbe Lösung wird auf 0 °C gekühlt und mit 32 mg Schwefel (1 mmol, 1 eq.) versetzt. Es wird 10 min gerührt und anschließend die immer noch gelbe Lösung auf 10 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das sehr viskose Öl wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 340 mg (0.62 mmol; 62 %).

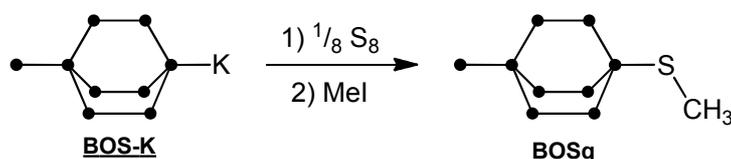
**NMR:**

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.33, 0.29 (je 18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.26 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.65 (1H, s, SiSH).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 3.62 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.18, -4.07 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -5.49 (SiMe<sub>3</sub>), -37.32, -37.74 (SiMe<sub>2</sub>), -52.19 (SiSH), -130.16 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**4.2.5.3 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)1-(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSq)**



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	0.5	1	275	
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62	
S	32.06		0.5	1	16	
Mel	141.94	2.27	2	4	284	0.13

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 275 mg **BOS** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) dargestellt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und in 5 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gebracht und mit 16 mg (0.5 mmol, 1 eq.) Schwefel versetzt. Die weiterhin gelbe Lösung wird 10 min gerührt, mit 284 mg (0.13 mL, 2 mmol, 4 eq.) Methyljodid versetzt und weitere 10 min gerührt. Die farblose Suspension wird auf eine 10 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Heptan/Essigesther-Gemisch (50/1) gereinigt und als leicht gelbliches, sehr viskoses Öl gewonnen.

**Ausbeute:** 90.0 mg (0.17 mmol; 34 %).

**NMR:**

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 2.11 (3H, s, SiSCH<sub>3</sub>), 0.35, 0.32 (je 18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.25 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 12.17 (SiSCH<sub>3</sub>), 3.56 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.28, -3.01 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -5.58 (SiMe<sub>3</sub>), -37.28, -37.41 (SiMe<sub>2</sub>), -47.10 (SiSMe), -130.21 (Si<sub>q</sub>).

**GC-MS:** m/z = 524.2 ([M]<sup>+</sup>), 509.2 ([M-Me]<sup>+</sup>), 451.2 ([M-TMS]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

#### 4.2.5.4 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-((trimethylsilyl)thio)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSp**)



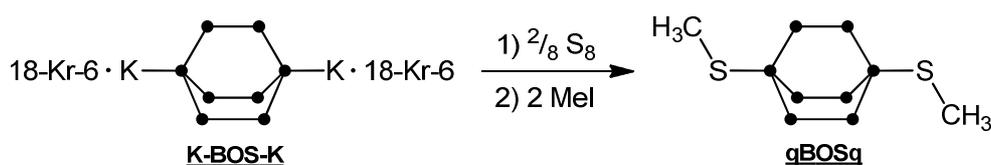
		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48		1	1	551	
	KOtBu	112.21		1.1	1.1	123	
	S	32.06		1	1	32	
	Me <sub>3</sub> SiCl	108.64	0.85	8.0	8	869	1.0

**BOS-K** wird aus 551 mg **BOS** (1 mmol) und 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 1.1 eq.) dargestellt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Es werden 32 mg Schwefel (1 mmol, 1 eq.) zugegeben und 15 min gerührt. Die gelbe Lösung wird mit 1 mL Trimethylchlorsilan (869 mg, 8 mmol, 8 eq.) versetzt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

#### **NMR:**

<sup>29</sup>Si (Toluol / D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 29.77 (überschüssiges ClSiMe<sub>3</sub>), 14.11 (SSiMe<sub>3</sub>), -6.00 (SiSiMe<sub>3</sub>), -36.94, -37.14 (SiMe<sub>2</sub>), -51.70 (SiSSiMe<sub>3</sub>), -131.58 (SiSiMe<sub>3</sub>).

#### 4.2.5.5 Dodecamethyl-1,4-bis(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan (**qBOSq**)



		M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<b>K-BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48		0.5	1	276	
	KOtBu	112.21		1.1	2.2	123	
	18-Cr-6	264.32		1.1	2.2	291	
	S	32.06		1	2	32	
	Mel	141.94	2.27	2	4	284	0.13

**K-BOS-K** wird, wie oben beschrieben, aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol), 123 mg KOtBu (1.1 mmol, 2.2 eq.) und 290 mg 18-Cr-6 (1.1 mmol, 2.2 eq.) dargestellt. Zu der gelben Suspension werden 32 mg Schwefel (1 mmol, 2 eq.) gegeben, wobei sofort ein roter Niederschlag ausfällt. Es wird über Nacht gerührt, wobei der rote Niederschlag wieder verschwindet und

eine gelbe Lösung über einem weißen Niederschlag erhalten wird. Diese Suspension wird mit 284 mg MeI (0.13 mL, 2 mmol, 4 eq.) versetzt, 10 min gerührt und auf eine 10 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel Heptan / Essigesther; 33 / 1).

**Ausbeute:** 70.0 mg (0.14 mmol; 28 %).

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 2.11 (6H, s, SiSCH<sub>3</sub>), 0.37 (36H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

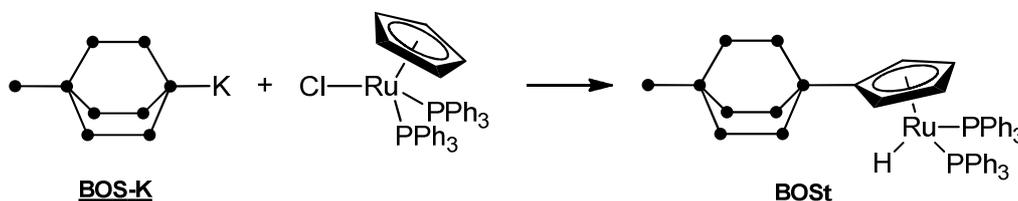
<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 15.76 (SiSCH<sub>3</sub>), 0.00 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -36.26 (SiMe<sub>2</sub>), -48.17 (SiMe).

**GC-MS:** m/z = 498.1 ([M]<sup>+</sup>) 483.1 ([M-Me]<sup>+</sup>), 453.1 ([M-3\*Me]<sup>+</sup>), 395.0 ([M-Me-SiMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

## 4.2.6 Übergangsmetallkomplexe

### 4.2.6.1 TMS-BOS-CpRuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**BOST**)



	M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]	
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	0.5	1	276
	KOtBu	112.21	0.55	1.1	62
ClRuCp(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	726.19	0.5	1	363	

**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 276 mg **BOS** (0.5 mmol) und 62 mg KOtBu (0.55 mmol, 1.1 eq.) in THF dargestellt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol gelöst. ClRuCp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird zugegeben und es wird eine gelbe Suspension erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL Heptan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und noch zweimal mit wenig Heptan gewaschen. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Form eines gelben Feststoffs gewonnen. Eine Aufreinigung durch Kristallisation des Produktes war nicht erfolgreich. Entsprechend wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

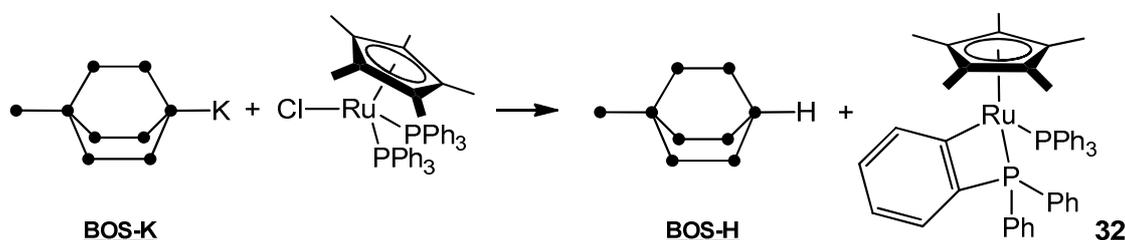
**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.42 – 7.22 (12H, m, m-PhCH), 6.64 – 6.62 (18H, m, o- u. p-PhC), 4.69, 3.32 (je 2H, b,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.13, 0.11 (je 18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.02 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -10.76 (1H, t,  $^2J_{\text{HP}} = 33.4$  Hz, RuH).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 146.54 (d v d,  $^1J_{\text{CP}} = 39.2$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 18.6$  Hz, ipso-PhC), 139.47 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, o-PhC), 133.33 (s, p-PhC), 132.32 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, m-PhC), 91.66 (s, Si-CpC), 91.43 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, CpCH), 90.18 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz, CpCH), 8.92 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.31, 2.96 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -6.12 (SiMe3), -38.02, -39.64 (SiMe2), -77.50 (SiCp), -131.63 (Siq).

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 65.66 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 33.4$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ).

**4.2.6.2 BOS-H und  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (32)**

	M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [mg]	
<b>BOS-K</b> aus:	<b>BOS</b>	551.48	0.2	1	113
	KOtBu	112.21	0.2	1	22
18-Cr-6	264.32	0.2	1	53	
$\text{ClRuCp}^*(\text{PPh}_3)_2$	796.32	0.2	1	159	

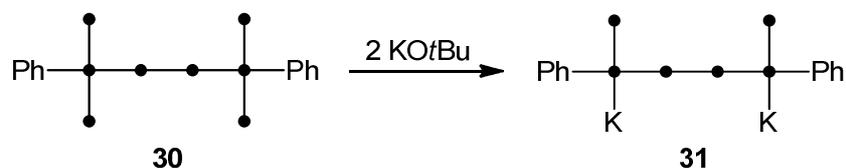
**BOS-K** wird, wie unter 4.2.2 beschrieben, aus 113 mg **BOS** (0.2 mmol) und 22 mg KOtBu (0.2 mmol, 1 eq.) dargestellt. Das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit 53 mg 18-Cr-6 (0.2 mmol, 1 eq.) in 2 mL Toluol wieder gelöst. 159 mg  $\text{ClRuCp}^*(\text{PPh}_3)_2$  (0.2 mmol, 1 eq.) werden in 4 mL Toluol aufgeschlemmt, auf 0 °C gekühlt und mit obiger Lösung von **BOS-K** versetzt. Nach 1.5 Stunden Rühren wird eine orange Lösung mit wenig feinem Niederschlag erhalten. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und die erhaltenen Produkte wurden nicht weiter gereinigt.

**NMR:**

$^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 62.91 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.1$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 17.48 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 30.1$  Hz, RuPh $\text{PPh}_2$ ).

## 4.2.7 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan

### 4.2.7.1 2,5-Dikaliumdecamethyl-2,5-diphenylhexasilanid (**22**)

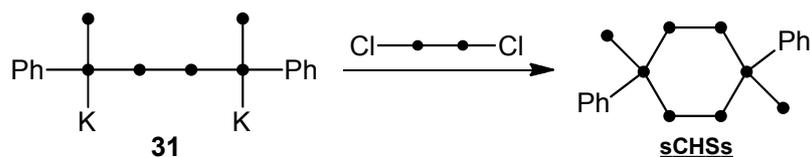


Verbindung **30** wird zusammen mit 2.1 Äquivalenten KOtBu in wenig DME gelöst und über Nacht gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie und das Produkt wird direkt aus der Reaktionslösung weiter verwendet (s. Kapitel 4.2.7.2).

#### **NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.93 ( $\text{Me}_3\text{Si-OtBu}$ ), -7.95 ( $\text{SiMe}_3$ ), -30.93 ( $\text{SiMe}_2$ ), -95.19 ( $\text{KSIPh}$ ).

### 4.2.7.2 Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (**sCHSs**)



		M [g/mol]	n [mmol]	eq.	m [g]
<b>31</b> aus:	<b>30</b>	618.27	3,3	1	2,07
	KOtBu	112.21	7.1	2.2	0.79
	( $\text{ClMe}_2\text{Si}$ ) <sub>2</sub>	187.22	4.4	1.3	0.83

0.83 g Dichlorotetramethyldisilan (4.4 mmol, 1.3 eq.) werden in 1.0 L Diethylether gelöst und langsam mit einer Lösung von **31**, dargestellt aus 2.07 g **30** (3.3 mmol) und 0.79 g KOtBu (7.1 mmol, 2.2 eq.) in 20 mL DME, versetzt. Es wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die farblose Suspension auf eine 10 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrigen Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt.

#### **trans-Isomer:**

Nach Umkristallisieren aus Aceton wird das *trans*-Isomer in isomerenreiner Form als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 740 mg (1.25 mmol; 38 %).

**cis-Isomer:**

Nach säulenchromatischer Reinigung über Kieselgel (LM: Heptan) wird das *cis*-Isomer isomerenrein als weißer Feststoff gewonnen.

**Ausbeute:** 390 mg (0.66 mmol; 20 %).

**EA:** Berechnet: C = 52.98; H = 8.89.

*trans:* Messwert: C = 51.63; H = 8.74.

*cis:* Messwert: C = 50.47; H = 8.26.

**NMR:**

*trans:*

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.46 – 7.21 (10H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.43, 0.04 (je 12H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.12 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 136.90 (*o*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.85 (*ipso*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.50 (*p*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.34 (*m*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.58 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.24, -2.76 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -9.21 (SiMe<sub>3</sub>), -37.70 (SiMe<sub>2</sub>), -71.15 (SiPh).

*cis:*

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.32 – 7.08 (10H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.38, 0.23 (je 12H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.15 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 136.72 (*o*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.57 (*ipso*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.35 (*m*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.26 (*p*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.47 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.36, -2.82 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -10.27 (SiMe<sub>3</sub>), -38.69 (SiMe<sub>2</sub>), -71.87 (SiPh).

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet  $m/z$  = 588.2224.

*trans:*

Gefunden  $m/z$  = 588.2244.

*cis:*

Gefunden  $m/z$  = 588.2233.

**MP:**

*trans:* T = 191 – 192 °C.

*cis:* T = 140 – 142 °C.

**UV-VIS:**

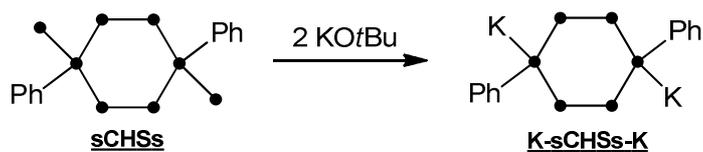
*trans:*  $\epsilon$  (260 nm) = 16760 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

*cis:*  $\epsilon$  (240 nm) = 25010 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR:**

*trans:*  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3062, 3046 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2943(m,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2886 (m,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1480, 1426, 1399 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1242 (s,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1086, 1064, 1025, 999 (w); 831, 790, 729 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 697, 686, 650, 640, 622 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 484, 450, 431, 394 (m,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

*cis:*  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3064, 3053 (w,  $\nu_{\text{ArylC-H}}$ ); 2944 (m,  $\nu_{\text{asCH}_3}$ ); 2888 (m,  $\nu_{\text{sCH}_3}$ ); 1480, 1426, 1397 (w,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1241 (m,  $\delta_{\text{asCH}_3}$ ); 1088, 1064, 1024, 999 (w); 829, 791, 729 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 697, 685, 649, 635, 623 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ); 488, 466, 450, 432, 402, 393 (m,  $\nu_{\text{Si-Si}}$ ).

**4.2.7.3 1,4-Dikaliumoctamethyl-1,4-diphenylcyclohexasilanid (K-sCHSs-K)**

sCHSs wird zusammen mit 2.1 äquivalenten KOtBu in wenig THF gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie.

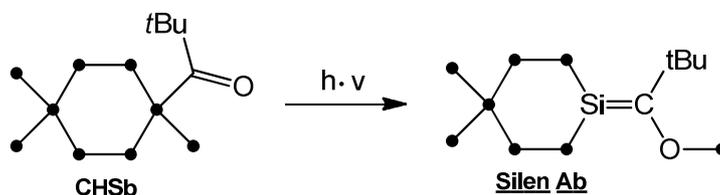
**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.58 ( $\text{Me}_3\text{Si-OtBu}$ ), -33.60 ( $\text{SiMe}_2$ ), -93.52 ( $\text{KSiPh}$ ).

## 4.3 Photoreaktionen

### 4.3.1 Silene

#### 4.3.1.1 5-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propylidene)-1,1,3,3,4,4,6,6-octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hexasilinan (Silen Ab)



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]
<b>CHSb</b>	592.26	0.051	30

In einem NMR-Röhrchen werden 30 mg (0.051 mmol) **CHSb** in 0.7 mL Deuterobenzol gelöst und mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Reaktion wird  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 4 Stunden erhält man ein Gemisch aus Edukt und Produkt im Verhältnis 2:1. Bei längerer Bestrahlungsdauer wird dieses Gleichgewicht nicht zugunsten des Produktes verschoben, sondern man erhält ein nicht genauer definiertes Polymergebisch.

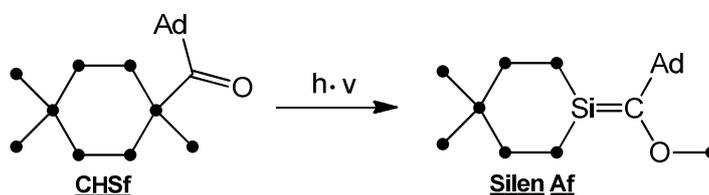
#### **NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.26 (9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.55 – 0.28 (51 H, m,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 214.39 ( $\text{Si}=\text{C}$ ), 42.70 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.49 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.27 ( $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ), 1.17 ( $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.60, -1.49, -1.66, -2.54 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 37.00 ( $\text{Si}=\text{C}$ ), 13.16 ( $\text{OSiMe}_3$ ), -8.79 ( $\text{Si}_q(\text{SiMe}_3)_2$ ), -34.41, -36.81, -37.44, -37.58 ( $\text{SiMe}_2$ ), -132.43 ( $\text{Si}_q$ ).

#### 4.3.1.2 5-((3r,5r,7r)-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methylene)octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilinan (Silen Af)



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]
<b>CHSf</b>	671.59	0.045	30

In einem NMR-Röhrchen werden 30 mg (0.045 mmol) **CHSf** in 0.7 mL Deuterobenzol gelöst und mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 4 Stunden wird ein Gemisch aus Edukt und Produkt im Verhältnis 1:1 erhalten. Bei längerer Bestrahlungsdauer wird dieses Gleichgewicht nicht zugunsten des Produktes verschoben, sondern man erhält ein nicht genauer definiertes Polymergebisch.

**NMR:**

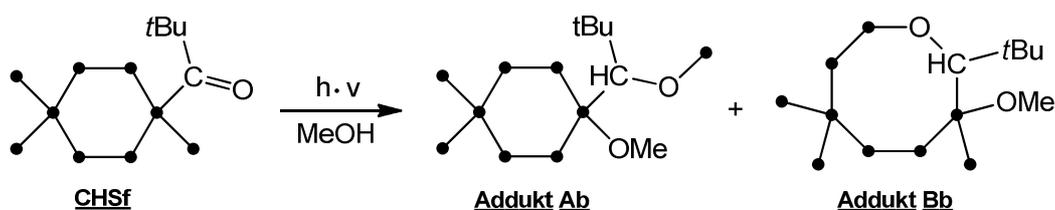
$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.98 (3H, b, Ad-CH), 1.94 (6H, b, Ad-CH<sub>2</sub>), 1.65 (6H, d, Ad-CH<sub>2</sub>), 0.59, 0.53, 2 mal 0.39 (je 6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.31 (9H, s, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.29 (18H, s, Si<sub>q</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 215.93 (Si=C), 45.04, 42.15, 36.78, 29.03 (Ad-C), 3.29 (Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.32, -1.43, -1.62, -2.47 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 37.45 (Si=C), 13.27 (OSiMe<sub>3</sub>), -8.69 (Si<sub>q</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -34.68, -36.75, -37.40, -37.48 (SiMe<sub>2</sub>), -132.38 (Si<sub>q</sub>).

**4.3.2 Abfangreaktionen**

**4.3.2.1 3-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-3-methoxyoctamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan (Addukt Ab) und 5-(tertbutyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bb).**



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	V
<b>CHSb</b>	592.26	1.0	593	
MeOH				5 mL
NEt <sub>3</sub>				2-3 Tr.

593 mg (1.0 mmol) von **CHSb** werden in 10 mL Benzol und 5 mL Methanol gelöst. Weiterhin werden 2-3 Tropfen Triethylamin zugesetzt. Das Gemisch wird 7 Stunden lang bestrahlt. Anschließend werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur Isolierung der einzelnen Produkte wird unterschiedlich verfahren.

**Addukt Ab:**

Das Produkt wird wiederholt aus Aceton umkristallisiert und in reiner Form erhalten. Die Ausbeuten waren im Anschluss sehr gering und wurden nicht genau bestimmt.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.83 (1H, s, CH(OTMS)tBu), 3.40 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 0.96 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.36 - 0.24 (24H, 8 s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.27, 0.23, 0.14 (je 9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 80.14 (CH(OTMS)tBu), 53.41 (OCH<sub>3</sub>), 35.08 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.34 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.97, 3.92, 0.86 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.24, -0.53, -1.33, -1.52, -3.01, -3.15, -3.22, -3.88 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.13, 14.95 (OSiMe<sub>3</sub> + Si<sub>sec</sub>(OMe)), -6.48, -9.21 (Si<sub>q</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -33.05, -33.22, -39.55, -41.00 (SiMe<sub>2</sub>), -132.16 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 124 – 127 °C.

**GC-MS:** m/z = 609.4 ([M-Me]<sup>+</sup>); 551.3 ([M-OtBu]<sup>+</sup>); 465.2 ([M-CH(OTMS)tBu]<sup>+</sup>); 377.1 ([M-CH(OTMS)tBu-TMS-Me]<sup>+</sup>); 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

**IR** v [cm<sup>-1</sup>] = 2949, 2892, 2824 (m, ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1477, 1462, 1359 (w, νC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1400 (w, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1258, 1247 (m, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1073, 1044 (s, δSiO); 828, 792, 754 (s, ρCH<sub>3</sub>); 682, 647, 623 (s, νSi-Me); 479, 470, 399 (m, νSi-Si).

**Addukt Bb:**

Das zweite Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (LM: Heptan) und anschließender Umkristallisation aus Aceton gewonnen. Die Ausbeuten waren im Anschluss sehr gering und wurden nicht genau bestimmt.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.56 (1H, s, CH(O)tBu), 3.43 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.39 - 0.17 (51H, m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 80.95 (SiCH(tBu)OSi), 53.66 (OCH<sub>3</sub>), 34.76 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.02f (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.81, 3.60, 1.71 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.24, -0.02, -1.18, -1.45, -2.21, -2.85, -4.13 (Si<sub>ring</sub>(CH<sub>3</sub>)).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 19.63, 16.79 (Si<sub>sec</sub>(OMe), OSiMe<sub>3</sub>), -8.39, -8.44 (Si<sub>q</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.66 (Si<sub>sec</sub>SiMe<sub>3</sub>), -32.23, -41.53, -43.09 (SiMe<sub>2</sub>), -130.65 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 136 – 138 °C.

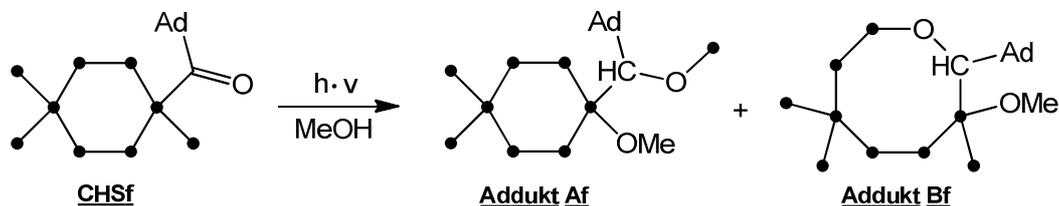
**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 624.2830.

Gefunden: m/z = 624.2855.

**IR** v [cm<sup>-1</sup>] = 2947 (m, ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 2892(m, ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>); 2825(w); 1478, 1461, 1360 (w, νC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1397 (w, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1244 (s, δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>); 1178 (w); 1076, 1034, 1020, 1009 (s, δSiO); 826, 792, 778, 742, 712, 683, 647, 623 (s, ρCH<sub>3</sub>; νSi-Me); 507, 444, 409, 399 (m, νSi-Si).

**4.3.2.2 3-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-methoxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)hexasilinan (Addukt Af) und 5-(Adamantyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bf).**



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	V
<b>CHSf</b>	671.59	0.86	578	
MeOH				7.5 mL
NEt <sub>3</sub>				3 Tr.

578 mg **CHSf** (0.86 mmol) werden in einem Gemisch aus 7.5 mL Benzol und 7.5 mL Methanol gelöst und mit 3 Tropfen Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wird 8 Stunden am Photoreaktor bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in wenig Pentan gelöst, die Lösung filtriert und erneut im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Zur Isolierung des jeweiligen Adduktes wird wie folgt verfahren.

**Addukt Af:**

Das Produkt wird wiederholt aus Aceton umkristallisiert und in reiner Form aus dem Feststoff erhalten. Die Ausbeuten waren im Anschluss sehr gering und wurden nicht genau bestimmt.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.83 (1H, s, CH(OTMS)tBu), 3.40 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 0.96 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.36 - 0.24 (24H, 8 s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.27, 0.23, 0.14 (je 9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 80.14 (CH(OTMS)tBu), 53.41 (OCH<sub>3</sub>), 35.08 (CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 28.34 (CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3.97, 3.92, 0.86 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.24, -0.53, -1.33, -1.52, -3.01, -3.15, -3.22, -3.88 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 16.13, 14.95 (OSiMe<sub>3</sub> + Si<sub>sec</sub>(OMe)), -6.48, -9.21 (Si<sub>q</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -33.05, -33.22, -39.55, -41.00 (SiMe<sub>2</sub>), -132.16 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 186 – 188 °C.

**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 702.3300.

Gefunden: m/z = 702.3335.

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2897, 2850 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ), 2824 (w); 1450, 1400 (w,  $\nu_{\text{Ad}}$ ); 1244 (s,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1072, 1037 (s,  $\delta\text{SiO}$ ); 864, 829, 792, 750, 731, 706, 682, 649, 636, 623 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ;  $\nu\text{Si-Me}$ ); 496, 480, 470, 396, 386 (m,  $\nu\text{Si-Si}$ ).

**Addukt Bf:**

Das zweite Produkt wird nach mehrfacher Umkristallisation aus Aceton aus der überstehenden Lösung erhalten. Die Ausbeuten waren im Anschluss sehr gering und wurden nicht genau bestimmt.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.46 (1H, s,  $\text{CH}(\text{O})\text{tBu}$ ), 3.41 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 1.97 – 1.26 (16H, m, Ad-H), 0.38, 0.31, 0.27, 0.25, 0.20, 0.17, 0.10, 0.00 (je 3H, 8 mal s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) 0.28, 0.26, 0.24 (je 9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 81.85 ( $\text{SiCH}(\text{tBu})\text{OSi}$ ), 53.66 ( $\text{OCH}_3$ ), 41.30, 37.00, 36.72, 28.63 (Ad-C), 3.83, 3.62, 1.81 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.62, -0.02, -1.05, -1.14, -1.38, -2.15, -2.88, -3.94 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 19.30, 16.69 ( $\text{OSiMe}_2 + \text{Si}_{\text{sec}}(\text{OMe})$ ), -8.37, -8.45 ( $\text{Si}_{\text{q}}(\text{SiMe}_3)_2$ ), -19.74 ( $\text{Si}_{\text{sec}}\text{SiMe}_3$ ), -32.23, -41.36, -42.93 ( $\text{SiMe}_2$ ), -130.52 ( $\text{Si}_{\text{q}}$ ).

**MP:** T = 188 – 191 °C.

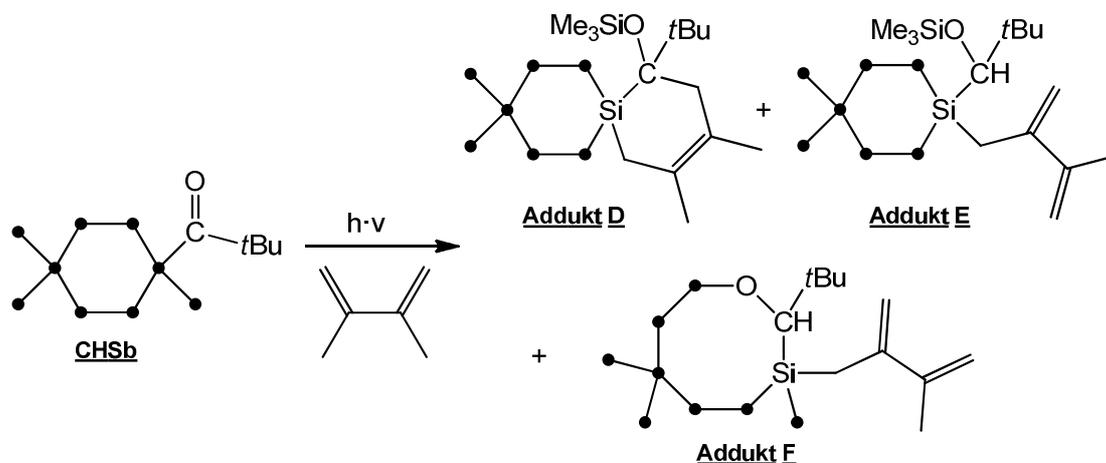
**HRMS (DI-EI):**

Berechnet: m/z = 702.3300.

Gefunden: m/z = 702.3348.

**IR**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2944, 2897, 2846, 2821 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1449, 1397 (w,  $\nu_{\text{Ad}}$ ); 1245 (s,  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ); 1074, 1023 (s,  $\delta\text{SiO}$ ); 828, 790, 777, 756, 741, 709, 681, 645, 623 (s,  $\rho\text{CH}_3$ ;  $\nu\text{Si-Me}$ ); 504, 451, 430, 407, 392 (m,  $\nu\text{Si-Si}$ ).

#### 4.3.2.3 Photoreaktion von CHSb in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (Addukte D, E und F)



	M [g/mol]	$\delta$ [g/mL]	n [mmol]	eq.	m [mg]	V [mL]
<u>CHSb</u>	593.48		0.042	1	25	
2,3 Dimethylbutadien	82.15	0.726	0.89	21	73	0.1

In einem NMR-Röhrchen werden 25 mg CHSb (0.042 mg) und 0.1 mL 2,3-Dimethylbutadien (73 mg, 0.89 mmol, 21 eq.) in 0.6 mL THF gelöst und am Photoreaktor 7 Stunden lang bestrahlt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Lösungsmittel und weitere flüchtige Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt.

#### NMR:

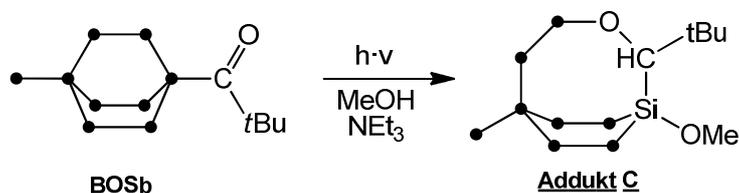
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.23 ppm (Addukt D:  $\text{OSiMe}_3$ ), 6.53, 5.20 (Addukt E:  $\text{OSiMe}_3$ , Addukt F:  $\text{OSiMe}_2$ ), -5.99, -6.20, -7.21, -8.24, -8.36, -8.84 ( $\text{Si}_q\text{SiMe}_3$ ), -15.38 (Addukt F:  $\text{Si}_{\text{sec}}\text{SiMe}_3$ ), -31.96, -32.06, -32.89, -32.93, -33.16, -35.37, -36.89, -37.43, -37.55, -43.24 ( $\text{Si}_{\text{sec}}\text{Me}_2$ ), -128.63, -132.21, -132.86 ( $\text{Si}_q$ ).

#### GC-MS:

GC-Signal A:  $m/z$  = 674.4 ( $[\text{M}]^+$ ), 659.4 ( $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ), 601.3 ( $[\text{M}-\text{TMS}]^+$ ), 73.1 ( $[\text{TMS}]^+$ ).

GC-Signal B:  $m/z$  = 601.3 ( $[\text{M}-\text{TMS}]^+$ ), 73.1 ( $[\text{TMS}]^+$ ).

**4.3.2.4 5-(tert-butyl)-6-methoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,10,10-dodecamethyl-1-(trimethylsilyl)-4-oxa-1,2,3,6,7,8,9,10-octasilabicyclo[4.2.2]decane (Addukt C)**



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	V
<b>BOSb</b>	563.41	0.071	40	
MeOH				0.3 mL
NEt <sub>3</sub>				1 Tr.

In einem NMR-Röhrchen werden 40 mg **BOSb** (0.071 mmol) und 1 Tr. NEt<sub>3</sub> in 0.3 mL Benzol und 0.3 mL Methanol gelöst und 6 Stunden lang im Photoreaktor bestrahlt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und das ölige Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Eine Reinigung durch Kristallisation war nicht erfolgreich.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.68 (1H, s, CHtBu), 3.47 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 0.99 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 – 0.18 (35H, m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>).

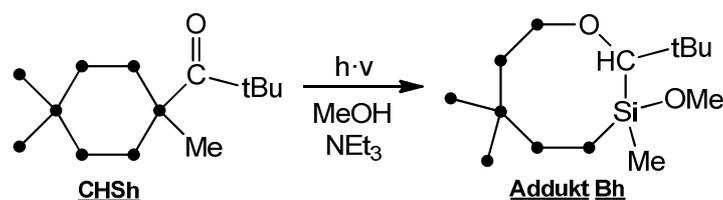
<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 76.31 (CHtBu), 54.53 (OCH<sub>3</sub>), 35.50 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.17 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.82 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.75, -0.05, -0.25, -0.36, -0.66, -1.08, -1.48, -1.68, -2.23, -3.32, -3.85, -4.07 (Si<sub>ring</sub>(CH<sub>3</sub>)).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 18.35, 8.63 (SiOMe + CHOSiMe<sub>2</sub>), -5.65 (SiMe<sub>3</sub>), -36.71, -37.38, -40.48 (Si<sub>q</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), -43.54, -43.75 (MeOSi(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -130.53 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

**GC-MS:**

m/z = 594.2 ([M]<sup>+</sup>), 579.3 ([M-Me]<sup>+</sup>), 571 ([M-TMS]<sup>+</sup>), 451 ([M-TMS-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

#### 4.3.2.5 5-(*tert*butyl)-4-methoxynonamethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacycloocane (Addukt Bh)



	M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	V
<b>CHSh</b>	535,33	0.075	40	
MeOH				0.3 mL
NEt <sub>3</sub>				1 Tr.

In einem NMR-Röhrchen werden 40 mg **CHSh** (0.075 mmol) und einem Tropfen NEt<sub>3</sub> in 0.3 mL Benzol und 0.3 mL Methanol gelöst und 6 Stunden lang am Photoreaktor bestrahlt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das farblose, ölige Rohprodukt im Hochvakuum getrocknet. Eine Reinigung durch Kristallisation war nicht erfolgreich.

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.50, 3.49 (1H, s, CHtBu), 3.42, 3.37 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 0.95, 0.90 (9H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.35 – 0.11 (35H, m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 79.10, 78.78 (CHtBu), 51.34, 50.60 (OCH<sub>3</sub>), 34.81, 36.62 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.49, 28.28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.72, 3.66 (2 Mal), 3.56 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.02, -0.22, -0.49, -0.73, -0.80, -0.84, -0.87, -0.89, -1.03, -1.23, -1.27, -1.38, -1.97, -3.79, -4.24, -4.36, -4.63 (Si<sub>ring</sub>(CH<sub>3</sub>)).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 19.98, 17.99, 17.21, 12.54 (2 Mal SiOMe + 2 Mal CHOSiMe<sub>2</sub>), -8.17, -8.31, -8.50, -8.58 (SiMe<sub>3</sub>), -34.31, -34.76, -42.87, -43.28, -44.42, -45.36 (SiMe<sub>2</sub>), -130.41, -130.71 (Si<sub>q</sub>SiMe<sub>3</sub>).

#### **GC-MS:**

Substanz A m/z = 566.3 ([M]<sup>+</sup>), 551.3 ([M-Me]<sup>+</sup>), 493 ([M-TMS]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

Substanz B m/z = 566.3 ([M]<sup>+</sup>), 551.3 ([M-Me]<sup>+</sup>), 493 ([M-TMS]<sup>+</sup>), 73.1 ([TMS]<sup>+</sup>).

## 4.4 Krsitallographische Daten

### 4.4.1 Halogenide

#### 4.4.1.1 1-Chlorododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOS-Cl)

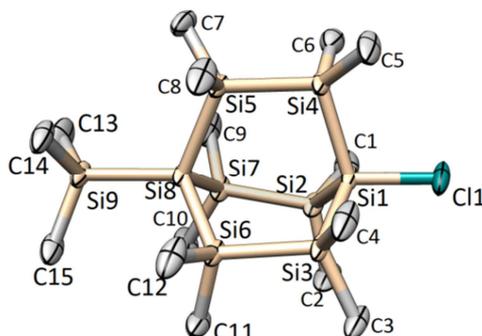


Tabelle 22: Kristallographische Daten von BOS-Cl.

<b>Summenformel</b>	$C_{15}H_{45}ClSi_9$
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	513.77
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>Zellparameter</b>	$a = 16.2552(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.678(2)^\circ$ $b = 16.3384(7) \text{ \AA}$ $\beta = 118.383(2)^\circ$ $c = 16.7493(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 104.276(2)^\circ$
<b>Zellvolumen [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	3415.7(3)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4
<b>Dichte [<math>\text{g/cm}^3</math>]</b>	0.999
<b>Absorptionskoeffizient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	0.430
<b>F(000)</b>	1112
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.66 x 0.53 x 0.16
<b><math>\Theta</math> Bereich [<math>^\circ</math>]</b>	2.41 to 28.00
<b>Indexbereich</b>	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 22$
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	62814 / 16463 [R(int) = 0.0351]
<b>Vollständigkeit bis <math>\Theta = 28.00^\circ</math> [%]</b>	99.8
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	16463 / 0 / 481
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	1.078
<b>R-Werte <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0760
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0792
<b>Restelektronendichte [<math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math>]</b>	0.434 / -0.206

## 4.4.2 Acylsilane

### 4.4.2.1 1-Acyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSa)

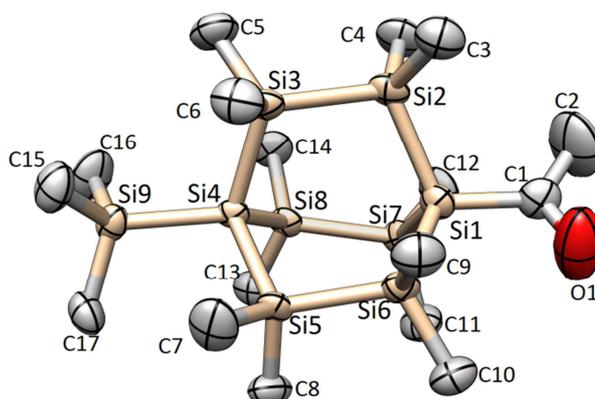


Tabelle 23: Kristallographische Daten von BOSa.

<b>Summenformel</b>	C <sub>17</sub> H <sub>48</sub> OSi <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	521.36	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c	
<b>Zellparameter</b>	a = 17.3627(17) Å b = 10.7968(11) Å c = 17.9881(19) Å	α = 90° β = 106.455(3)° γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3234.0(6)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.071	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.377	
<b>F(000)</b>	1136	
<b>Krystalldimensionen [mm]</b>		
<b>Θ Bereich [°]</b>	2.23 to 26.00	
<b>Indexbereich</b>	-20 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 21	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	30691 / 6338 [R(int) = 0.0734]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 26.00° [%]</b>	99.6	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	6338 / 0 / 260	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.022	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1015	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0921, wR2 = 0.1184	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.965 / -0.422	

#### 4.4.2.2 1-Methylcarboxydodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (BOSc)

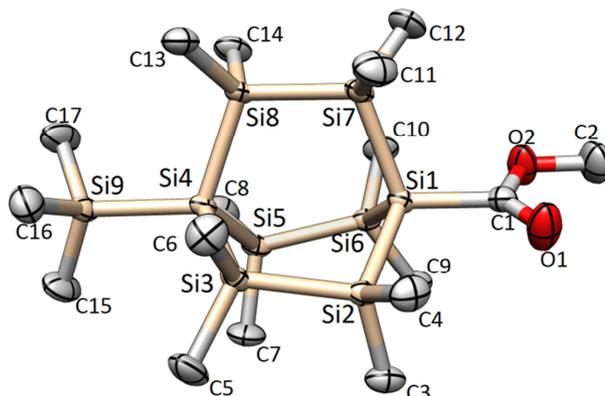


Tabelle 24: Kristallographische Daten von **BOSc**.

<b>Summenformel</b>	$C_{17}H_{48}O_2Si_9$
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	537.33
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 2(1)/c
<b>Zellparameter</b>	a = 17.320(17) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 10.787(11) Å $\beta = 105.76(2)^\circ$ c = 18.200(19) Å $\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3273(6)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.091
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.376
<b>F(000)</b>	1168.0
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.41 x 0.39 x 0.07
<b><math>\Theta</math> Bereich [°]</b>	2.22 to 29.00
<b>Indexbereich</b>	$-23 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 24$
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	39241 / 8698 [R(int) = 0.0356]
<b>Vollständigkeit bis <math>\Theta = 29.00^\circ</math> [%]</b>	99.9
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	8698 / 0 / 269
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.064
<b>R-Werte I &gt; 2<math>\sigma</math>(I)</b>	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0618
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0696
<b>Restelektronendichte [e<sup>-</sup>Å<sup>-3</sup>]</b>	0.470 / -0.205

#### 4.4.2.3 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-carbonsäure (BOSe)

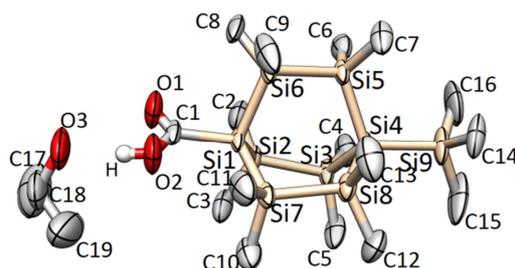
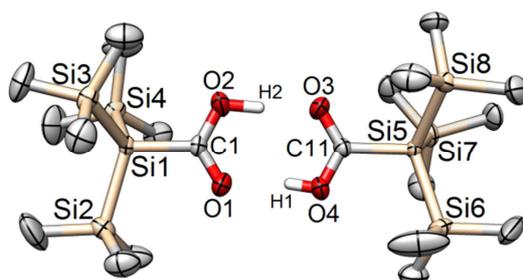
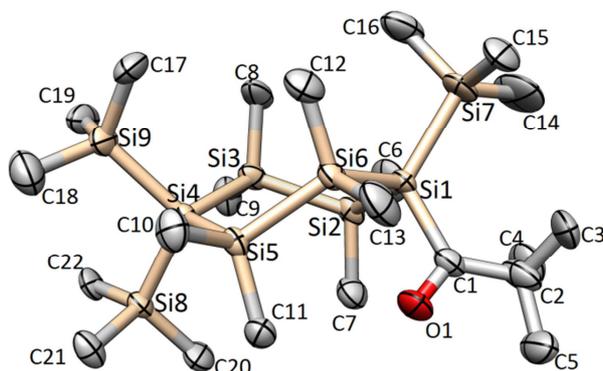


Tabelle 25: Kristallographische Daten von **BOSe**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>19</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>9</sub>
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	583.43
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>Zellparameter</b>	a = 9.7433(14) Å      α = 66.895(7)° b = 10.3424(14) Å    β = 90.051(7)° c = 22.040(3) Å      γ = 65.335(8)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1820.0(4)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.065
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.345
<b>F(000)</b>	636
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.21 x 0.17 x 0.14
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.02 to 25.50
<b>Indexbereich</b>	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 26
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	6737 / 6737 [R(int) = 0.0000]
<b>Vollständigkeit bis Θ = 25.50 ° [%]</b>	99.3
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	6737 / 0 / 300
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.104
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1154
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1308
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.563 / -0.426

4.4.2.4 Tris(trimethylsilyl)silylcarbonsäure (TTMSSe)Tabelle 26: Kristallographische Daten von TTMSSe.

<b>Summenformel</b>	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	292.68	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 8.982(8) Å b = 14.529(13) Å c = 15.861(14) Å	α = 68.13(3)° β = 75.62(2)° γ = 86.24(3)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1860(3)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.045	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.309	
<b>F(000)</b>	640	
<b>Krystalldimensionen [mm]</b>	0.29 x 0.25 x 0.19	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.65 to 29.00	
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, 21 ≤ l ≤ -21	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	9868 / 7909 [R(int) = 0.0379]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 25.50 ° [%]</b>	99.8	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	9868 / 0 / 312	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.102	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0539	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0982, wR2 = 0.1053	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.456 / -0.258	

4.4.2.5 1-Trimethylacycloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (**CHSb**)Tabelle 27: Kristallographische Daten von **CHSb**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>22</sub> H <sub>60</sub> OSi <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	593.51	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/n	
<b>Zellparameter</b>	a = 13.8325(6) Å b = 17.2254(7) Å c = 16.2546(7) Å	α = 90° β = 102.3860(10)° γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3782.8(3)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.042	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.329	
<b>F(000)</b>	1304	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.24 x 0.22 x 0.19	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.74 to 28.00	
<b>Indexbereich</b>	-18 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	108220 / 9123 [R(int) = 0.0335]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	100.0	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	9123 / 0 / 309	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.095	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0772	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0846	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	1.381 / -0.361	

#### 4.4.2.6 1-Adamantylcarbonyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (CHSf)

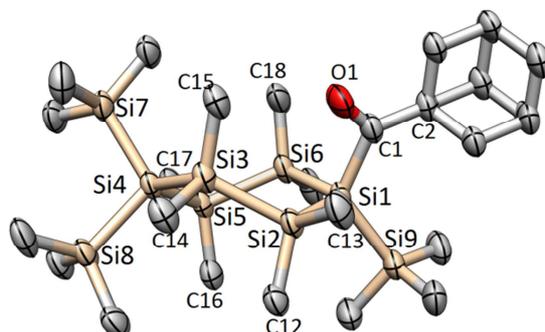
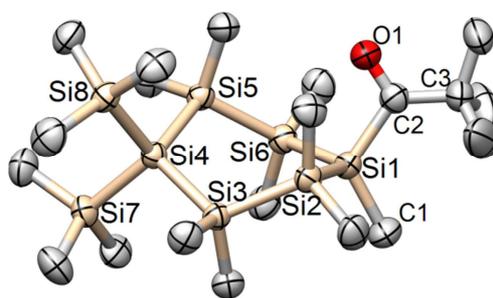


Tabelle 28: Kristallographische Daten von **CHSf**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>28</sub> H <sub>66</sub> OSi <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	671.62	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 10.2132(2) Å b = 14.6578(4) Å c = 15.6476(4) Å	α = 64.4730(10)° β = 82.291(2)° γ = 78.7490(10)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2069.88(9)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.078	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.308	
<b>F(000)</b>	736	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.08 x 0.07 x 0.03	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.56 to 27.14	
<b>Indexbereich</b>	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	55164 / 8851 [R(int) = 0.0878]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	100.0	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	8851 / 0 / 360	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.984	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0950	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1075	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.488 / -0.314	

4.4.2.7 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-trimethylacylnonamethylcyclohexasilan (**CHSh**)Tabelle 29: Kristallographische Daten von **CHSh**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>20</sub> H <sub>54</sub> OSi <sub>8</sub>
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	535.35
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch
<b>Raumgruppe</b>	Pbca
<b>Zellparameter</b>	a = 10.0156(3) Å     α = 90° b = 23.1604(7) Å     β = 90° c = 29.3386(10) Å     γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	6805.5(4)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	8
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.045
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.326
<b>F(000)</b>	2352
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.25 x 0.25 x 0.23
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.76 to 27.10
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 29, -37 ≤ l ≤ 33
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	111980 / 7478 [R(int) = 0.1108]
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	99.5
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	7478 / 0 / 280
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.984
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0938
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1062
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.521 / -0.339

### 4.4.3 Ausgehend von Reaktionen mit Chlorsilanen

#### 4.4.3.1 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSk**)

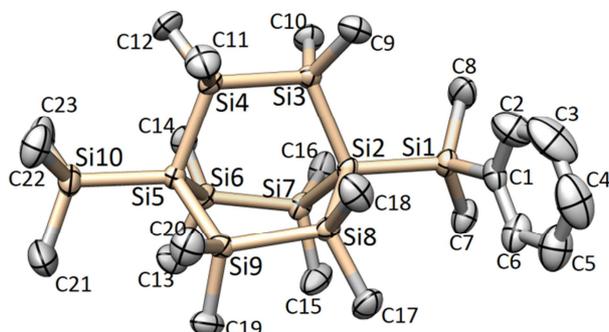
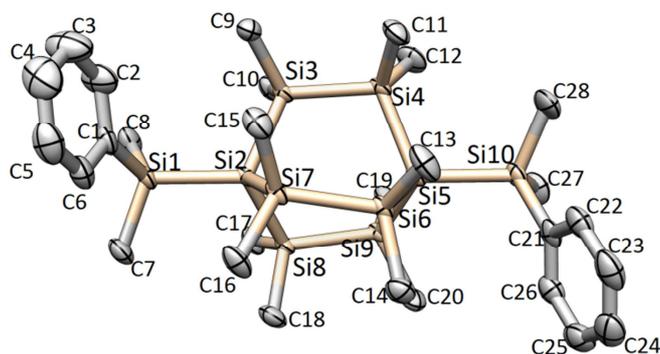


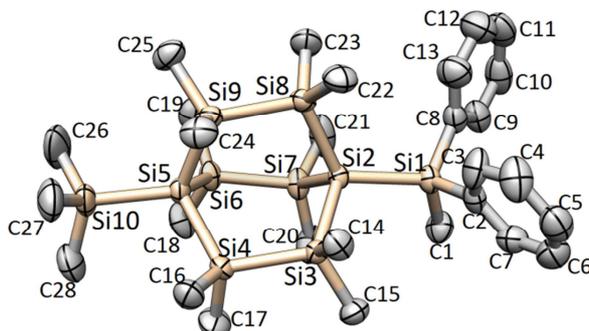
Tabelle 30: Kristallographische Daten von **BOSk**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>56</sub> Si <sub>10</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	613.58	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 9.7198(4) Å b = 19.8473(8) Å c = 20.3583(8) Å	α = 90.707(2)° β = 91.3570(10)° γ = 96.7540(10)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3898.6(3)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.045	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.349	
<b>F(000)</b>	1336	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.486 x 0.397 x 0.127	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.00 to 29.06	
<b>Indexbereich</b>	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 27	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	88454 / 20635	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	99.5	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	20635 / 0 / 629	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.063	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0776	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0909	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.506 / -0.333	

4.4.3.2 1,4-Bis(dimethylphenylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan (**kBOSk**)Tabelle 31: Kristallographische Daten von **kBOSk**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> Si <sub>10</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	675.62	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 9.653(4) Å b = 13.811(4) Å c = 16.329(4) Å	α = 71.78(2)° β = 85.55(2)° γ = 80.98(2)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2041.3(11)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.099	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.339	
<b>F(000)</b>	732.0	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.32 x 0.28 x 0.22	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.31 to 28.00	
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	142299 / 9858 [R(int) = 0.0768]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	100.0	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	9858 / 0 / 359	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.097	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0663	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0706	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.397 / -0.324	

#### 4.4.3.3 Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methyldiphenylsilyl) bicyclo[2.2.2]octasilan (**BOSI**)



**Tabelle 32:** Kristallographische Daten von **BOSI**.

<b>Summenformel</b>	$C_{28}H_{58}Si_{10}$
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	675.62
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch
<b>Raumgruppe</b>	$Pca2(1)$
<b>Zellparameter</b>	$a = 17.2861(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 27.2812(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 17.5884(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	8294.4(3)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4
<b>Dichte [<math>\text{g/cm}^3</math>]</b>	1.082
<b>Absorptionskoeffizient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	0.334
<b>F(000)</b>	2928
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.25 x 0.20 x 0.09
<b><math>\Theta</math> Bereich [<math>^\circ</math>]</b>	2.23 to 27.10
<b>Indexbereich</b>	$-22 \leq h \leq 22, -26 \leq k \leq 34, -22 \leq l \leq 22$
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	251929 / 18177 [R(int) = 0.0601]
<b>Vollständigkeit bis <math>\Theta = 27.10^\circ</math> [%]</b>	99.8
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	18177 / 1 / 717
<b>Goodness-of-fit von <math>F^2</math></b>	1.055
<b>R-Werte <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	$R1 = 0.0364, wR2 = 0.0806$
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	$R1 = 0.0521, wR2 = 0.0884$
<b>Restelektronendichte [<math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math>]</b>	0.554 / -0.329

#### 4.4.3.4 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (**BOSm**)

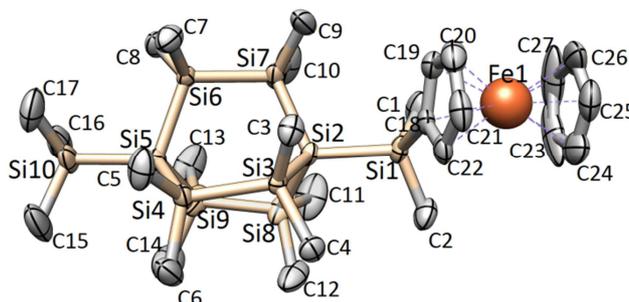
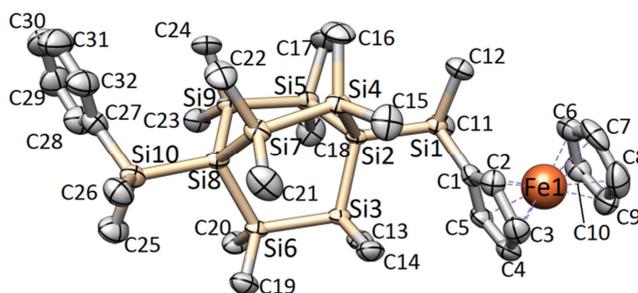


Tabelle 33: Kristallographische Daten von **BOSm**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>27</sub> H <sub>60</sub> FeSi <sub>10</sub>
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	721.50
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c
<b>Zellparameter</b>	a = 11.8320(5) Å      α = 90° b = 15.4908(5) Å      β = 96.742(2)° c = 22.9089(11) Å      γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	4169.9(3)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.149
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.666
<b>F(000)</b>	1552
<b>Krystalldimensionen [mm]</b>	0.61 x 0.42 x 0.21
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.73 to 35.29
<b>Indexbereich</b>	-19 ≤ h ≤ 19, -25 ≤ k ≤ 23, -36 ≤ l ≤ 37
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	194982 / 18570 [R(int) = 0.0337]
<b>Vollständigkeit bis Θ = 30.00° [%]</b>	100.0
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	18570 / 0 / 360
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.081
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0955
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1108
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	1.268 / -0.905

#### 4.4.3.5 1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-dodecamethyl-4-(dimethylphenylsilyl)bicyclo [2.2.2]octasilan (**kBOSm**)



**Tabelle 34:** Kristallographische Daten von **kBOSm**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>32</sub> H <sub>62</sub> FeSi <sub>10</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	783.57	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 9.7295(5) Å b = 11.0452(5) Å c = 21.0052(9) Å	α = 94.983(2)° β = 96.290(2)° γ = 98.578(2)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2206.36(18)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.179	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.634	
<b>F(000)</b>	840	
<b>Kristalldimensionen [mm<sup>3</sup>]</b>	0.35 x 0.15 x 0.15	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.87 to 27.13	
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 11, -26 ≤ l ≤ 26	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	59646 / 9449 [R(int) = 0.0526]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 27.13° [%]</b>	96.6	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	9449 / 0 / 404	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	0.947	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0393, wR2 = 0.1100	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1361	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.615 / -0.337	

## 4.4.4 Übergangsmetallkomplexe

### 4.4.4.1 Cp\*Ru(PPh<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (32)

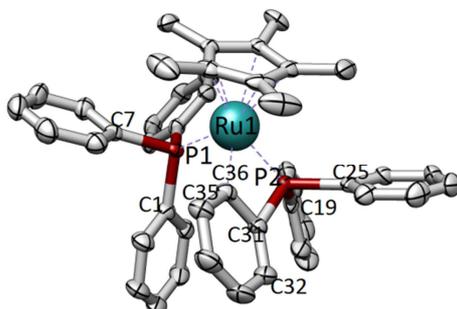
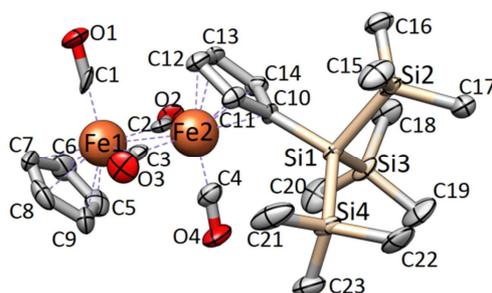


Tabelle 35: Kristallographische Daten von **32**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>46</sub> H <sub>44</sub> P <sub>2</sub> Ru
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	760.20
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c
<b>Zellparameter</b>	a = 39.0613(17) Å    α = 90° b = 10.1695(5) Å    β = 100.085(2)° c = 20.2260(12) Å    γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	7910.3(7)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	8
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.337
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.512
<b>F(000)</b>	3312
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.35 x 0.25 x 0.24
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.06 to 30.00
<b>Indexbereich</b>	-54 ≤ h ≤ 45, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	95793 / 11538 [R(int) = 0.0283]
<b>Vollständigkeit bis Θ = 25.00° [%]</b>	100.0
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	11538 / 0 / 470
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.102
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0707
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0762
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.768 / -0.638

4.4.4.2 TTMSS-Fp<sub>2</sub>Tabelle 36: Kristallographische Daten von **TTMSS-Fp<sub>2</sub>**.

<b>Summenformel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	600.58
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c
<b>Zellparameter</b>	a = 13.5952(8) Å      α = 90° b = 13.1993(8) Å      β = 110.088(3)° c = 17.2079(10) Å      γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2900.1(3)
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.376
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.191
<b>F(000)</b>	1256
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.12 x 0.10 x 0.06
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.59 to 25.00
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	27318 / 4977 [R(int) = 0.1132]
<b>Vollständigkeit bis Θ = 25.00° [%]</b>	97.2
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	4977 / 0 / 308
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.024
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1288
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.1233, wR2 = 0.1586
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.935 / -0.594

## 4.4.5 Diphenylcyclohexasilane

### 4.4.5.1 *trans*-Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (*trans*-sCHSs)

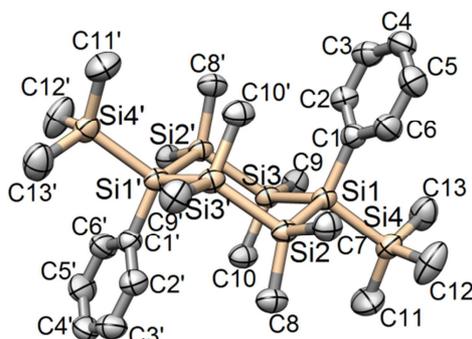
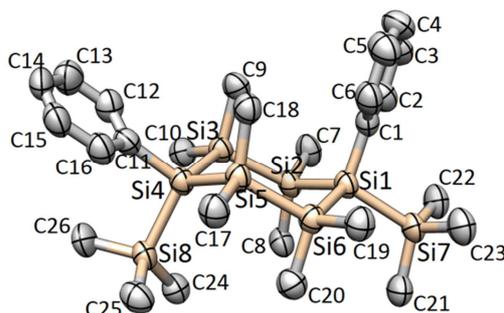


Tabelle 37: Kristallographische Daten von *trans*-sCHSs.

<b>Summenformel</b>	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> Si <sub>8</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	589.40	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c	
<b>Zellparameter</b>	a = 16.5508(5) Å b = 14.1662(5) Å c = 15.9393(5) Å	α = 90° β = 107.0980(10)° γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3572.0(2)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.096	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.315	
<b>F(000)</b>	1280	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.17 x 0.12 x 0.08	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.93 to 27.16	
<b>Indexbereich</b>	-20 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	169827 / 7894 [R(int) = 0.0931]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 27.16° [%]</b>	99.5	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	7894 / 0 / 321	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.035	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0914	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1022	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.478 / -0.275	

#### 4.4.5.2 *cis*-Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan (*cis*-sCHSs)



**Tabelle 38:** Kristallographische Daten von *cis*-sCHSs.

<b>Summenformel</b>	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> Si <sub>8</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	589.40	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n	
<b>Zellparameter</b>	a = 9.6402(4) Å b = 23.5123(9) Å c = 15.8687(6) Å	α = 90° β = 94.877(2)° γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	3583.8(2)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.092	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.314	
<b>F(000)</b>	1280.0	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.24 x 0.23 x 0.23	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.55 to 27.35	
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 11, -30 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 20	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	154891 / 7976 [R(int) = 0.1735]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 27.35° [%]</b>	98.3	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	7976 / 0 / 321	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.070	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R = 0.0585, wR2 = 0.1211	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R = 0.1408, wR2 = 0.1630	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.571 / -0.433	

## 4.4.6 Silenabfangprodukte

### 4.4.6.1 3-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-methoxyoctamethyl-6,6-tis(trimethylsilyl)hexasilinan (Addukt Af)

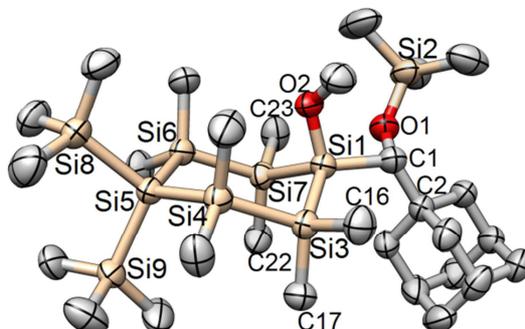


Tabelle 39: Kristallographische Daten von Addukt Af.

<b>Summenformel</b>	C <sub>29</sub> H <sub>70</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	703.66	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c	
<b>Zellparameter</b>	a = 10.6353(5) Å b = 22.6638(9) Å c = 17.6854(7) Å	α = 90° β = 93.846(2)° γ = 90°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	4253.2(3)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.099	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.304	
<b>F(000)</b>	1544	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.19 x 0.18 x 0.18	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.92 to 27.13	
<b>Indexbereich</b>	-13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 29, -22 ≤ l ≤ 22	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	81215 / 9411 [R(int) = 0.0908]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 27.13° [%]</b>	99.9	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	9411 / 0 / 379	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.021	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1526	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0664, wR2 = 0.1639	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	1.438 and -0.671	

#### 4.4.6.2 5-tert-Butyl-4-methoxyoktamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooktan (Addukt Bb)

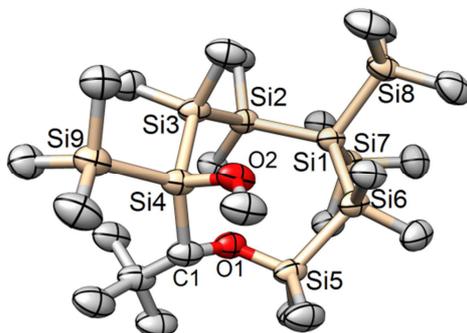
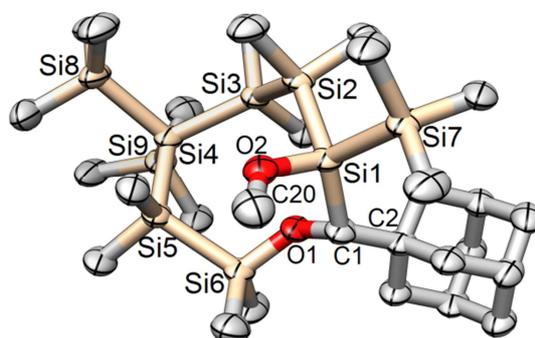


Tabelle 40: Kristallographische Daten von Addukt Bb.

<b>Summenformel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	625.55	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 9.5421(6) Å b = 12.2890(8) Å c = 17.3550(11) Å	α = 97.377(3)° β = 99.925(3)° γ = 99.497(3)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	1951.2(2)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.065	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.324	
<b>F(000)</b>	688	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.09 x 0.08 x 0.08	
<b>Θ Bereich [°]</b>	1.92 to 25.00	
<b>Indexbereich</b>	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	33110 / 6818 [R(int) = 0.0769]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	99.2	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	6818 / 0 / 332	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.049	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0392, wR2 = 0.1014	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1094	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.416 / -0.355	

#### 4.4.6.3 5-(Adamantyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan (Addukt Bf)



**Tabelle 41:** Kristallographische Daten von **Addukt Bf**.

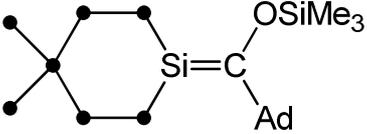
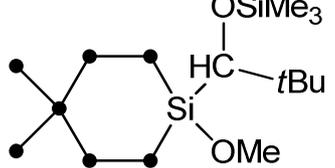
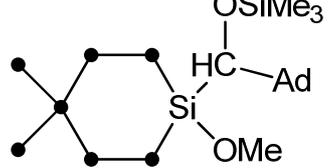
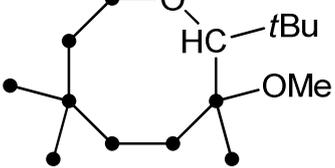
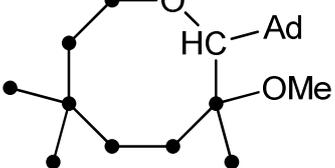
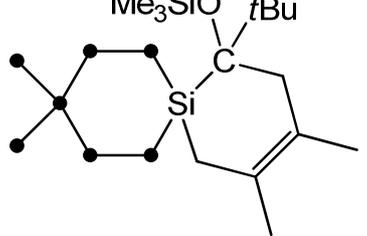
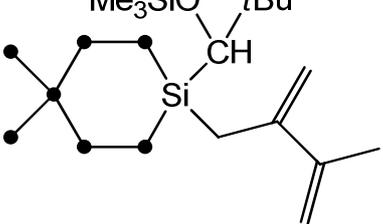
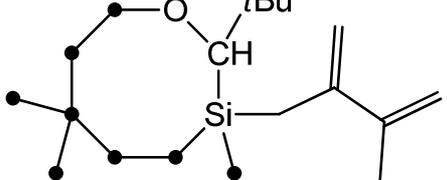
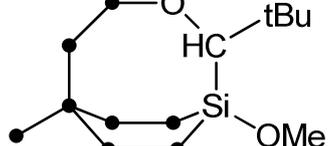
<b>Summenformel</b>	C <sub>29</sub> H <sub>70</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>9</sub>	
<b>Molekulare Masse [g/mol]</b>	703.66	
<b>Kristallsystem</b>	triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Zellparameter</b>	a = 10.3156(4) Å b = 11.6125(5) Å c = 19.9069(7) Å	α = 84.182(2)° β = 75.753(2)° γ = 67.7310(10)°
<b>Zellvolumen [Å<sup>3</sup>]</b>	2138.83(14)	
<b>Formeleinheiten pro Zelle</b>	2	
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1.093	
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	0.302	
<b>F(000)</b>	772	
<b>Kristalldimensionen [mm]</b>	0.20 x 0.15 x 0.09	
<b>Θ Bereich [°]</b>	2.11 to 25.00	
<b>Indexbereich</b>	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
<b>Reflexe ges. / unabh.</b>	28.560 / 7283 [R(int) = 0.0769]	
<b>Vollständigkeit bis Θ = 28.00° [%]</b>	96.6	
<b>Daten / restraints / Parameter</b>	7283 / 0 / 379	
<b>Goodness-of-fit von F<sup>2</sup></b>	1.038	
<b>R-Werte I &gt; 2σ(I)</b>	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1501	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1603	
<b>Restelektronendichte [e·Å<sup>-3</sup>]</b>	0.777 / -0.515	

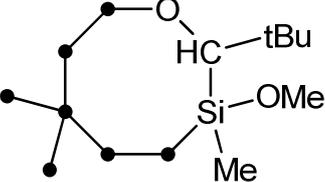
## 4.5 Verzeichnis neu dargestellter Substanzen:

Struktur	Kurzbezeichnung	Name nach IUPAC
	<b><u>BOS-Br</u></b>	1-bromododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOS-Cl</u></b>	1-Chlorododecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSa</u></b>	1-Acyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSb</u></b>	1-Trimethylacyldodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSc</u></b>	1-Methylcarboxydodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2] octasilan
	<b><u>K-BOSb</u></b>	4-Kalium-1-trimethylacyl dodecamethylbicyclo[2.2.2]silanid
	<b><u>bBOSb</u></b>	1,4-Bis(trimethylacyl) dodecamethylbicyclo[2.2.2]silan
	<b><u>BOSd</u></b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-kaliumcarboxylat
	<b><u>BOSe</u></b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilanyl-1-carbonsäure
	<b><u>CHSb</u></b>	1-Trimethylacyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan
	<b><u>CHSf</u></b>	1-Adamantylcarbonyloctamethyl-1,4,4-tris(trimethyl-silyl) cyclohexasilan

Struktur	Kurzbezeichnung	Name nach IUPAC
	<b><u>CHSg</u></b>	(4,4-Bis[trimethylsilyl]octamethylcyclohexasil-1-enyl) <i>tertbutylkaliumcarbinolat</i>
	<b><u>CHSh</u></b>	1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-trimethylacylnonamethylcyclohexasilan
	<b><u>BOSk</u></b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>kBOSk</u></b>	1,4-Bis(dimethylphenylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSl</u></b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methyl-diphenylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSn</u></b>	1-(Chlorodimethylsilyl)-dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>BOSm</u></b>	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>mBOSm</u></b>	1,4-Bis(ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>K-BOSm</u></b>	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-4-kaliumdodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilanid
	<b><u>kBOSm</u></b>	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethyl-4-(dimethylphenylsilyl)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>nBOSm</u></b>	1-(Chlorodimethylsilyl)-4-(ferrocenyldimethylsilyl)dodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan
	<b><u>bBOSm</u></b>	1-(Ferrocenyldimethylsilyl)-4-trimethylacyldodecamethylbicyclo[2.2.2]octasilan

Struktur	Kurzbezeichnung	Name nach IUPAC
	<b>31</b>	2,5-dikaliumdecamethyl-2,5-diphenylhexasilanid
	<b>sCHSs</b>	Octamethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-diphenylcyclohexasilan
	<b>K-sCHSs-K</b>	1,4-Dikaliumoctamethyl-1,4-diphenylcyclohexasilanid
	<b>BOSo</b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-kaliumthiolatobicyclo[2.2.2]octasilan
	<b>BOSp</b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-((trimethylsilyl)thio)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b>BOSq</b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b>BOSr</b>	Dodecamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-thiolobicyclo[2.2.2]octasilan
	<b>qBOSq</b>	Dodecamethyl-1,4-bis(methylthio)bicyclo[2.2.2]octasilan
	<b>BOS<sub>t</sub></b>	(4-Trimethylsilyldodecamethyl bicyclo[2.2.2]octasilan-1-yl)cyclopentadienylhydrido bis(triphenylphosphin)ruthenium(II)
	<b>32</b>	(Pentamethyl)cyclopentadienyl-2-((diphenyl)phosphino)phenyl-(triphenylphosphin)ruthenium(II)
	<b>Silen Ab</b>	5-(2,2meth-diyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propylidene)-1,1,3,3,4,4,6,6-octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hexasilinan

Struktur	Kurzbezeichnung	Name nach IUPAC
	<b><u>Silen Af</u></b>	5-((3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i> )-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methylene) octamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan
	<b><u>Addukt Ab</u></b>	3-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-3-methoxyoctamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)cyclohexasilan
	<b><u>Addukt Af</u></b>	3-Adamantan-1-yl((trimethylsilyl)oxy)methyl)-3-methoxy-1,1,2,2,4,4,5,5-octamethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)hexasilinan
	<b><u>Addukt Bb</u></b>	5-( <i>tert</i> butyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan
	<b><u>Addukt Bf</u></b>	5-(Adamantyl)-4-methoxyoctamethyl-1,1,4-tris(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctan
	<b><u>Addukt Db</u></b>	11-( <i>tert</i> -butyl)decamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-11-((trimethylsilyl)oxy)-1,2,3,4,5,6-hexasilaspiro[5.5]undec-8-en
	<b><u>Addukt Eb</u></b>	3-(2,2-dimethyl-1-((trimethylsilyl)oxy)propyl)octamethyl-3-(3-methyl-2-methylenebut-3-en-1-yl)-6,6-bis(trimethylsilyl)hexasilinan
	<b><u>Addukt Fb</u></b>	8-( <i>tert</i> -butyl)octamethyl-7-(3-methyl-2-methylenebut-3-en-1-yl)-4,4,7-tris(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6,7-oxahexasilocan
	<b><u>Addukt Cb</u></b>	5-( <i>tert</i> -butyl)-6-methoxydodecamethyl-1-(trimethylsilyl)-4-oxa-1,2,3,6,7,8,9,10-octasilabicyclo[4.2.2]decane

Struktur	Kurzbezeichnung	Name nach IUPAC
	<u>Addukt Bh</u>	5-( <i>tert</i> butyl)-4-methoxynonamethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-6-oxa-1,2,3,4,7,8-hexasilacyclooctane

## 5 Literaturverzeichnis

---

- [1] *Molecular Wires: From Design to Properties*, Springer, Berlin ; New York, **2005**.
- [2] L. D. A. Siebbeles, F. C. Grozema, *Charge and exciton transport through molecular wires*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [3] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics* **1991**, *10*, 3656–3659.
- [4] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, *9*, 2640–2643.
- [5] G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, *10*, 3660–3668.
- [6] Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 356–367.
- [7] M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 2973–2979.
- [8] H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, *19*, 770–774.
- [9] F. C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J. W. Verhoeven, J. Gelan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *82*, 171–179.
- [10] A. G. Brook, J. W. Harris, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 3381–3383.
- [11] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 6750–6752.
- [12] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. N. Winnie, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5667–5672.
- [13] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 83–95.
- [14] A. G. Brook, K. Vorspohl, M. Hesse, R. R. Ford, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, 2128–2137.
- [15] K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics* **1989**, *8*, 693–709.
- [16] K. M. Baines, A. G. Brook, *Organometallics* **1987**, *6*, 692–696.

- [17] A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994–998.
- [18] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Nano Today* **2007**, *2*, 18–25.
- [19] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953–1010.
- [20] J. R. Pinzon, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, *Topics in Current Chemistry* **2012**, *312*, 127–174.
- [21] *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, Amsterdam ; Boston, **2007**.
- [22] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure and Applied Chemistry* **2003**, *75*, 999–1020.
- [23] K. Matyjaszewski, D. Greszta, J. S. Hrkach, H. K. Kim, *Macromolecules* **1995**, *28*, 59–72.
- [24] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 369–371.
- [25] W. G. Boberski, A. L. Allred, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *88*, 65–72.
- [26] C. G. Pitt, M. M. Bursey, P. F. Rogerson, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 519–522.
- [27] R. West, *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54*, 1041–1050.
- [28] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6472–6478.
- [29] A. Wallner, M. Hölbling, J. Baumgartner, C. Marschner, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 175–185.
- [30] E. Hengge, H. Stüger, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 2177–2216.
- [31] A. Wallner, R. Emanuelsson, J. Baumgartner, C. Marschner, H. Ottosson, *Organometallics* **2013**, *32*, 396–405.
- [32] T. Iwamoto, D. Tsushima, E. Kwon, S. Ishida, H. Isobe, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2340–2344.
- [33] H. Sakurai, M. Kumada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1964**, *37*, 1894–1895.
- [34] H. Sakurai, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *200*, 261–286.
- [35] J. A. Shaw-Taberlet, J.-R. Hamon, T. Roisnel, C. Lapinte, M. Flock, T. Mitterfellner, H. Stueger, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 2046–2055.
- [36] M. Yamamoto, T. Kudo, M. Ishikawa, S. Tobita, H. Shizuka, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 3144–3154.
- [37] H. Stueger, E. Hengge, *Monatshefte der Chemie* **1988**, *119*, 873–887.
- [38] H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics* **2005**, *24*, 6374–6381.
- [39] T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften Sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane, Dissertation Technische Universität Graz, **2010**.
- [40] K. Renger, A. Kleewein, H. Stüger, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2001**, *169*, 125–128.

- [41] H. Stueger, G. Fuerpass, J. Baumgartner, T. Mitterfellner, M. Flock, *Zeitschrift für Naturforschung* **2009**, *64b*, 1598–1606.
- [42] H. Bock, W. Ensslin, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1971**, *10*, 404–405.
- [43] D. Hissink, H. J. Bolink, J.-W. Eshuis, P. F. van Hutten, G. G. Malliaras, G. Hadziioannou, in (Ed.: G.R. Moehlmann), **1993**, pp. 37–47.
- [44] D. Hissink, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, F. van Bolhuis, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *454*, 25–34.
- [45] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983–1987.
- [46] C. Grogger, H. Fallmann, G. Fürpaß, H. Stüger, G. Kickelbick, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *665*, 186–195.
- [47] G. Fürpass, Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen Als Donor in Dipolaren Oligosilanen, Technische Universität Graz, **2000**.
- [48] M. Braunwarth, Neue Rutheniumkomplexe Mit Siliziumorganischen Liganden, Diplomarbeit Technische Universität Graz, **2008**.
- [49] P. Hamon, F. Justaud, O. Cador, P. Hapiot, S. Rigaut, L. Toupet, L. Ouahab, H. Stueger, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17372–17383.
- [50] H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane Mit Interessanten Elektronischen Und Nichtlinearen Optischen Eigenschaften, Dissertation Technische Universität Graz, **1999**.
- [51] R. S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4541–4544.
- [52] T. Karatsu, T. Shibata, A. Nishigaki, A. Kitamura, Y. Hatanaka, Y. Nishimura, S. Sato, I. Yamazaki, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12184–12191.
- [53] T. Karatsu, M. Terasawa, S. Yagai, A. Kitamura, T. Nakamura, Y. Nishimura, I. Yamazaki, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 1029–1035.
- [54] K. Tamao, H. Tsuji, M. Terada, M. Asahara, S. Yamaguchi, A. Toshimitsu, *Angewandte Chemie* **2000**, *39*, 3287–3290.
- [55] A. Bande, J. Michl, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 8504–8517.
- [56] P. Trefonas, J. R. Damewood, R. West, R. D. Miller, *Organometallics* **1985**, *4*, 1318–1319.
- [57] D. W. Rooklin, T. Schepers, M. K. Raymond-Johansson, J. Michl, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, *2*, 511.
- [58] H. Tsuji, A. Toshimitsu, K. Tamao, J. Michl, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 10246–10248.
- [59] H. Rautz, H. Stüger, G. Kickelbick, C. Pietzsch, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *627*, 167–178.

- [60] A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **1987**, *327*, 508–511.
- [61] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6090–6092.
- [62] W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, M. Kira, *Chemical Communications* **2005**, 4666.
- [63] F. S. Kipping, J. E. Sands, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1921**, *119*, 830.
- [64] F. S. Kipping, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1924**, *125*, 2291.
- [65] U. G. Z. Stolberg, *Angewandte Chemie* **1963**, *75*, 206–206.
- [66] H. Gilman, R. A. Tomasi, *The Journal of Organic Chemistry* **1963**, *28*, 1651–1653.
- [67] R. D. Miller, J. Michl, *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1359–1410.
- [68] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 311–312.
- [69] R. West, A. Indriksons, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 6704–6705.
- [70] W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 626–627.
- [71] H. Gilman, C. L. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 1454–1454.
- [72] H. Gilman, R. L. Harrell, *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, *9*, 67–76.
- [73] H. Gilman, C. L. Smith, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *14*, 91–101.
- [74] C. Marschner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 221–226.
- [75] S. M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *499*, 247–252.
- [76] R. Fischer, T. Konopa, S. Ully, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *685*, 79–92.
- [77] R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3723–3731.
- [78] C. Marschner, *Organometallics* **2006**, *25*, 2110–2125.
- [79] J. Y. Corey, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **2004**, pp. 1–52.
- [80] E. Hengge, R. Janoschek, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 1495–1526.
- [81] F. K. Mitter, G. I. Pollhammer, E. Hengge, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *314*, 1–5.
- [82] V. V. Jouikov, *ECS Transactions* **2008**, *15*, 317–323.
- [83] T. Fuchigami, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 1187–1232.
- [84] G. Fritz, B. Grunert, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1981**, *473*, 59–79.
- [85] S. E. Denmark, J. M. Kallemeyn, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3483–3486.
- [86] E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, *37*, 839.

- [87] B. Derczewski, W. Wojnowski, *Journal für Praktische Chemie* **1990**, 332, 229–232.
- [88] B. J. Helmer, R. West, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, 236, 21–32.
- [89] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 369, C23–C26.
- [90] E. Hengge, H. Siegl, B. Stadelmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 479, 187–192.
- [91] E. Hengge, M. Eibl, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 371, 137–144.
- [92] W. Gee, R. A. Shaw, B. C. Smith, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 2845–2846.
- [93] F. K. Mitter, E. Hengge, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 332, 47–52.
- [94] C. Kayser, R. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2002**, 21, 1023–1030.
- [95] H. Stueger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, 29, 618–623.
- [96] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 495–511.
- [97] N. Auner, *Organosilicon chemistry : from molecules to materials 3.*, VCH, Weinheim [u.a.], **1997**.
- [98] International Symposium on Organosilicon Chemistry, *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon And Breach, Basel, Switzerland, **1995**.
- [99] L. H. Sommer, W. D. Korte, C. L. Frye, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, 3463–3469.
- [100] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, 144, 165–173.
- [101] B. K. Campion, J. Falk, T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 2049–2056.
- [102] A. G. Brook, L. Yau, *Journal of Organometallic Chemistry* **1984**, 271, 9–14.
- [103] H. Lange, U. Herzog, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 36–42.
- [104] H. Lange, U. Herzog, H. Borrmann, B. Walfort, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 4897–4908.
- [105] M. J. Sanganee, P. G. Steel, D. K. Whelligan, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, 68, 3337–3339.
- [106] M. S. Eisen, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 2037–2128.
- [107] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 175–292.
- [108] M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 11115–11121.
- [109] P. D. Lickiss, *Chemical Society Reviews* **1992**, 21, 271.
- [110] B. K. Nicholson, J. Simpson, *Journal of Organometallic Chemistry* **1974**, 72, 211–220.

- [111] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2005**, *24*, 4649–4653.
- [112] M. Zirngast, U. Flörke, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chemical Communications* **2009**, 5538.
- [113] K. H. Pannell, A. R. Bassindale, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *229*, 1–9.
- [114] K. H. Pannell, J. M. Rozell, W. M. Tsai, *Organometallics* **1987**, *6*, 2085–2088.
- [115] M. Ishikawa, M. Watanabe, J. Iyoda, H. Ikeda, M. Kumada, *Organometallics* **1982**, *1*, 317–322.
- [116] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Poelt, *Organometallics* **2011**, *30*, 3939–3954.
- [117] A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 6260–6262.
- [118] H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1354–1356.
- [119] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 5853–5854.
- [120] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin; New York, **1999**.
- [121] A. G. Brook, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 1233–1310.
- [122] M. Ishikawa, M. Kumada, *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *42*, 325–332.
- [123] G. Levin, P. K. Das, C. L. Lee, *Organometallics* **1988**, *7*, 1231–1232.
- [124] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [125] C. Chiappe, G. Imperato, D. Lenoir, E. Napolitano, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 8893–8895.
- [126] K. H. Pannell, L. J. Wang, J. M. Rozell, *Organometallics* **1989**, *8*, 550–552.
- [127] J. M. Duff, A. G. Brook, *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 2869–2883.
- [128] H. Sakurai, in *The Chemistry of Functional Groups* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2003**, pp. 827–855.
- [129] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [130] *Silver in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., **2010**.
- [131] C. Mechtler, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 3254–3261.
- [132] M. Shimizu, K. Oda, T. Bando, T. Hiyama, *Chemistry Letters* **2006**, *Vol. 35*, 1022–1023.
- [133] M. Sanganee J., P. G. Steel, D. K. Whelligan, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 3337–3339.
- [134] J. Ohshita, S. Masaoka, Y. Masaoka, H. Hasebe, M. Ishikawa, A. Tachibana, T. Yano, T. Yamabe, *Organometallics* **1996**, *15*, 3136–3146.
- [135] J. Ohshita, E. Nekoda, S. Masaoka, M. Ishikawa, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *544*, 49 – 54.

- [136] T. Guliashvili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1640–1642.
- [137] G. Thum, W. Ries, D. Greissinger, W. Malisch, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *252*, C67–C72.
- [138] T. Wilczewski, M. Bocheńska, J. F. Biernat, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *215*, 87–96.
- [139] R. F. N. Ashok, M. Gupta, K. S. Arulsamy, U. C. Agarawala, *Inorganica chimica acta* **1985**, *98*, 169–179.
- [140] S. G. Bott, H. Shen, M. G. Richmond, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 3838–3845.
- [141] J. H. Park, J. H. Koh, J. Park, *Organometallics* **2001**, *20*, 1892–1894.
- [142] H. Sun, J. Gu, Z. Zhang, H. Lin, F. Ding, Q. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7498–7500.
- [143] C. Krempner, U. Jäger-Fiedler, C. Mamat, A. Spannenberg, K. Weichert, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1581–1584.
- [144] O. W. Steward, G. L. Heider, J. S. Johnson, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *168*, 33–42.
- [145] P. C. Bulman Page, M. J. McKenzie, S. S. Klair, S. Rosenthal, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1998**, *2*, 1599–1665.
- [146] K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 740–743.
- [147] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart [u.a.], **2005**.
- [148] H. Shizuka, H. Obuchi, M. Ishikawa, M. Kumada, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1984**, *80*, 383.
- [149] M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 3986–3987.
- [150] A. Deally, F. Hackenberg, G. Lally, H. Müller-Bunz, M. Tacke, *Organometallics* **2012**, 5782–5790.
- [151] M. Herberhold, A. Ayazi, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *656*, 71–80.
- [152] K. Oka, R. Nakao, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *390*, 7–18.
- [153] B. J. Helmer, R. West, *Organometallics* **1982**, *1*, 877–879.
- [154] R. H. Blessing, *Acta Crystallographica A* **1995**, *51*, 33–38.
- [155] Sheldrick, *SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Correction, Universität Goettingen, Germany* **2003**.
- [156] G. M. Sheldrick, *Version 6.1, Bruker AXS, Inc., Madison, WI* **2002**.
- [157] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7.
- [158] R. Fischer, T. Konopa, S. Ullly, J. Baumgartner, C. Marschner, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *685*, 79–92.

# Lebenslauf

---

## Dipl. Chem. Bernd Hasken

Geb.: 19. Juni 1981 in Emsbüren, Deutschland.

### Schulischer Werdegang

---

1998 – 2001	Gymnasium Georgianum Lingen mit Abschluss Abitur.
1994 – 1998	Realschule Emsbüren.
1992 – 1994	Orientierungsstufe Emsbüren.
1988 – 1992	Grundschule Emsbüren.

### Wehrdienst

---

08/2001 – 05/2002 **Zivildienst** beim mobilen und sozialen Hilfsdienst des Deutschen Roten Kreuzes Lingen.

### Studium

---

10/2002 – 09/2008 **Chemie-Studium**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

02/2008 – 09/2008 **Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster** mit dem Titel:  
„Reaktionen von Tetraaminocyclotetraphosphanen und P,P'-Dichlorocyclodiphosphazanen.“  
**Abschluss im September 2008 mit dem Diplom Chemie.**

### Dissertation

---

05/2009 – 05/2013 **Dissertation am Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz** mit dem Titel:  
„Darstellung funktionalisierter cyclischer und bicyclischer Silane und dessen Eigenschaften bei elektronischer Anregung“  
**Abschluss 29. Mai 2013 mit der Promotion.**