

Uwe Walter Groß, Dipl.-Ing.

# Synthese und Charakterisierung von Cyclohexasilan-basierenden Push-Pull-Systemen

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Stüger

Institut für Anorganische Chemie

Graz, April 2014

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 meine Eltern, meinen Bruder und Jana.

“Values are like fingerprints. Nobody’s are the same,  
but you leave ‘em all over everything you do.”

*Elvis Aaron Presley*

*American singer, musician and actor (1935 – 1977)*

“Werte sind wie Fingerabdrücke. Keiner hat dieselben,  
aber Du hinterlässt sie bei allem, was Du tust.“

*Elvis Aaron Presley*

*Amerikanischer Sänger, Musiker und Schauspieler (1935 – 1977)*

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle besonders bei Prof. Harald Stüger für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die fachliche Beratung und das in mich gesteckte Vertrauen bedanken. Lieber Harald, danke vielmals, dass ich meinen Ideen nachkommen durfte und du mir die Möglichkeit gegeben hast, in deiner Arbeitsgruppe selbständig zu forschen.

Prof. Tanja Wrodnigg möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Bei Prof. Roland Fischer und Ana Torvisco Gomez möchte ich mich für die kristallographischen Strukturaufklärungen bedanken.

Prof. Hansjörg Weber möchte ich für die zahlreichen Hilfestellungen bei diversen Problemen beim Aufnehmen und Auswerten von NMRs danken.

Ich möchte mich vor allem bei meinen Arbeitskollegen bedanken, die mich in den letzten vier Jahren begleitet, unterstützt und zum Lachen gebracht haben. Besonders bei Thomas Mitterfellner, dessen Know how scheinbar unendlich ist, möchte ich mich für diverse Ideen, Anregungen und Zusprüche bedanken. Die Gespräche mit ihm sei es über organische-, anorganische- oder physikalische Chemie aber auch Gespräche über Musik und Gott und die Welt waren immer sehr anregend. Auch Christoph Walkner möchte ich danken. Durch seine innere Ruhe, seine Ausgeglichenheit und seine Freundlichkeit hat er mir zahlreiche schöne und witzige Tage im Labor/Schreibraum beschert. Bei Bernd Hasken möchte ich mich für seine typische „haskische“-Art bedanken. Er hat mir mit seinem „Ach Uwe“ immer wieder ein Schmunzeln ins Gesicht gezaubert. Andrea Temmel möchte ich für ihre angenehme Art und ihr Verständnis danken. Danke Andrea für dein offenes Ohr und deine moralische Stütze. Michael Haas möchte ich für seine Geduld mit mir und sein Verständnis danken. Auch wenn seine musikalische Begabung einem ab und an das Trommelfell gezerrt hat, werde ich die lauten, schrägen und nicht ganz passenden Töne missen.

Bei meinen Studenten Marko „Klatschatsch“ Kljajic, Bernhard Müller, Nikolaus Guttenberger, Lisa Offner, Elisabeth Fuchs, Martin Rausch, Katharina Plasch und Georg Michelitsch möchte ich mich für ihre ausgezeichnete Mitarbeit und ihr Engagement bedanken.

Besonders bei Thoni möchte ich mich für die Kaffeepausen, die entliehenen Säulen, DC-Kammern, etc. bedanken und dafür, dass du mir immer ein guter Freund warst. Es war interessant, wie ähnlich unsere synthetischen Probleme waren, obwohl wir in unterschiedlichster Richtung forschten.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten Jana Rentner für ihre Geduld, ihre Hilfe und Unterstützung. Danke Jana für die unzähligen Gespräche und Diskussionen, die mir immer wieder neue Ideen gebracht haben. Dein Optimismus und deine fröhliche Art haben mir immer wieder Kraft gegeben.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern und meinem Bruder, die mir durch ihre Unterstützung erst ermöglicht haben, diese Arbeit zu verfassen. Mama, Papa, danke, dass ihr immer für mich da wart, mich unterstützt habt egal in welchen Lebenslagen und immer an mich geglaubt habt. Meinem Bruder David möchte ich für die vielen lustigen Stunden danken, in denen wir gemeinsam in der Garage diverse Geräte für das Labor gebaut, modifiziert und repariert haben.

## Kurzfassung

Derzeit werden Donor-Akzeptor (D-A) Wechselwirkungen von Verbindungen des Typs Donor-Spacer-Akzeptor intensiv untersucht, um Schlüsselfragen wie Elektronentransferprozesse oder künstliche Photosynthese detailliert aufzuklären. In diesem Zusammenhang zeigen Oligo- und Polysilane interessante photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, die durch die delokalisierten  $\sigma$ -Elektronen entlang des Silizium-Grundgerüsts hervorgerufen werden. Diese sogenannte  $\sigma$ -Delokalisation ist insbesondere bei Cyclopolysilanringen und Käfigen sehr ausgeprägt, da durch das starre Silangerüst intramolekulare Wechselwirkungen durch den Raum inhibiert werden. Deshalb liegt das Augenmerk dieser Arbeit auf der Entwicklung neuer Synthesewege, um unbekannte cyclische Silane des Typs Donor-Spacer-Akzeptor zugänglich zu machen.

Die Darstellung und Isolierung von cyclischen Silanen, die ein endocyclisches Donor-Atom enthalten und in *para*-Position einen Akzeptor besitzen, gestaltete sich jedoch als sehr schwierig. Eines der Hauptprobleme war die Funktionalisierung des Ringsystems mit dem entsprechenden Akzeptor, denn durch den im Ring enthaltenen Donor wurde das cyclische Silan stabilisiert und machte somit eine nucleophile Substitution unmöglich.

Dennoch wurde in dieser Arbeit ein neuer, vielversprechender Syntheseweg zur Darstellung innovativer Donor-Akzeptor-Verbindungen entwickelt. Ausgehend von dieser robusten Syntheseroute konnten bereits neun cyclische Silane mit verschiedensten Donoren und Akzeptoren mit Hilfe der Salzeliminierungsreaktion hergestellt und erfolgreich isoliert werden.

## Abstract

Currently, donor-acceptor (D-A) interactions from compounds of the type donor-spacer-acceptor are intensively studied to elucidate key issues such as electron transfer processes or artificial photosynthesis in detail. In this context, oligo- and polysilanes exhibit interesting photophysical and electrochemical properties caused by delocalized  $\sigma$ -electrons along the silicon backbone. This so-called  $\sigma$ -delocalization is strongly pronounced especially in cyclopolysilane rings and cages, since intramolecular interactions through space are inhibited by the rigid silane backbone. Therefore, this thesis is focused on the development of new synthetic routes to establish new cyclic donor-spacer-acceptor silanes.

The synthesis and purification of compounds containing an endocyclic donor atom and an exocyclic acceptor in *para*-position turned out to be very difficult. One of the main problems was the functionalization of the ring system with the appropriate acceptor, because the donor stabilizes the cyclic silane and thereby a nucleophilic substitution was impossible.

However, a promising new synthetic route for the preparation of innovative donor-acceptor compounds has been developed in this work. Based on this novel and robust synthetic route, nine cyclic silanes have already been successfully prepared and isolated with a variety of donors and acceptors.



# Inhalt

1	Zielsetzung und Einleitung .....	1
2	Literaturteil .....	3
2.1	Nicht lineare Optik (NLO) .....	3
2.1.1	NLO zweiter Ordnung.....	4
2.1.2	NLO dritter Ordnung.....	4
2.1.3	Theoretischer Hintergrund der nicht linearen Optik.....	4
2.2	Delokalisierung der $\sigma$ -Elektronen .....	6
2.3	Charge-Transfer.....	8
3	Polysilane, Cyclopolysilane und zugehörige Heterocyclen .....	10
3.1	Darstellungsmethoden für Polysilane .....	10
3.1.1	Wurtz-analoge Bindungsknüpfung.....	10
3.1.2	Salzeliminierungsreaktion zur Si-Si-Bindungsknüpfung.....	16
3.1.3	Si-Si-Bindungsknüpfung durch Elektrochemische Reduktion .....	18
3.1.4	Si-Si-Bindungsknüpfung durch Thermolyse oder Photolyse von Bis(silanyl)quecksilberverbindungen .....	18
3.2	Einführung funktioneller Gruppen bei Silanen.....	19
3.2.1	Abspaltung von Phenylsubstituenten.....	19
3.2.2	Abspaltung von Alkylgruppen .....	19
3.2.3	Halogenierung von Silanen .....	20
3.2.4	Einführung Funktioneller Gruppen durch nucleophile Substitution.....	21
4	Synthesen .....	23
4.1	Syntheseweg 1.....	23
4.2	Syntheseweg 2.....	25
4.2.1	Aufbau des Polysilangerüstes .....	27
4.2.2	Cyclisierung und Einführung der endocyclischen Heteroatome .....	30
4.2.3	Einführung der Cyanoakzeptorgruppe.....	36
4.3	Syntheseweg 3.....	38

4.4	Syntheseweg 4.....	39
4.5	Syntheseweg 5.....	43
4.6	Vergleich unterschiedlicher cyclischer Silane im UV-Vis-Bereich .....	51
4.7	Molekülstrukturen .....	55
5	Experimenteller Teil.....	57
5.1	Arbeitstechniken und Analysemethoden.....	57
5.2	Darstellung von bekannten Verbindungen.....	60
5.2.1	Dodecamethylcyclohexasilan ( <b>17</b> ) .....	60
5.2.2	1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan ( <b>83</b> ) und 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan ( <b>85</b> ).....	61
5.2.3	Phenyllithium ( <b>145</b> ).....	62
5.2.4	Decamethyl-7-oxahexasilanorbornan ( <b>146</b> ).....	62
5.2.5	1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan ( <b>83</b> ) .....	63
5.2.6	1,4-Diphenyldecamethylcyclohexasilan ( <b>147</b> ) und 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan ( <b>148</b> ).....	64
5.2.7	1-Chlor-4-trifluormethansulfonyldecamethylcyclohexasilan ( <b>94</b> ) .....	65
5.2.8	1-Chlor-4-phenyldecamethylcyclohexasilan ( <b>96</b> ) .....	65
5.2.9	1-Phenyl-2-trifluormethansulfonyltetramethyldisilan ( <b>105</b> ) .....	66
5.2.10	1-Phenyl-2-chlortetramethyldisilan ( <b>118</b> ) .....	67
5.2.11	4-Brombenzaldehyddimethylacetal ( <b>124</b> ) .....	68
5.2.12	Trimethyl(phenanthren-9-ylethynyl)silan ( <b>143</b> ).....	68
5.2.13	9-Ethynylphenanthren ( <b>142a</b> ) .....	70
5.2.14	Tris(trimethylsilyl)silan ( <b>86</b> ).....	71
5.2.15	Tris(trimethylsilyl)chlorsilan ( <b>71</b> ) bzw. Tris(trimethylsilyl)bromsilan ( <b>87b</b> ).....	72
5.3	Darstellung neuer Verbindungen .....	73
5.3.1	2,2-Bis(trimethylsilyl)-4-phenylheptamethyltetrasilan ( <b>106</b> ).....	73
5.3.2	2-Trimethylsilyl-4-phenylheptamethyltetrasilyl-2-kalium ( <b>115</b> ).....	74
5.3.3	1,5-Diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilan ( <b>107</b> ) .....	75
5.3.4	3,3-Bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilyl-1,5-ditriflat ( <b>108</b> ).....	76
5.3.5	1,5-Dichlor-3,3-bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilan ( <b>150</b> ) .....	76

5.3.6	1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-oxaocetamethylcyclohexasilan ( <b>109a</b> ) .....	77
5.3.7	1-Trimethylsilyl-4-oxaocetamethylcyclohexasilan-1- kalium ( <b>138a</b> ).....	78
5.3.8	1-Trimethylsilyl-1-hydro-4-oxaocetamethyl- cyclohexasilan ( <b>151</b> ).....	79
5.3.9	1-Chloro-1-trimethylsilyl-4-oxaocetamethyl- cyclohexasilan ( <b>110a</b> ) .....	79
5.3.10	1-Trimethylsilyl-1-methyl-4-oxaocetamethyl-cyclohexasilan ( <b>130</b> ) .....	80
5.3.11	1-Kalium-4-oxanonamethylcyclohexasilan ( <b>152</b> ) .....	81
5.3.12	1-Hydro-4-oxaocetamethylcyclohexasilan ( <b>153</b> ) .....	81
5.3.13	1-Chloro-4-oxaocetamethylcyclohexasilan ( <b>131</b> ) .....	82
5.3.14	2-(4-Brombenzyliden)malonsäuredinitril ( <b>154</b> ) .....	83
5.3.15	(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)lithium ( <b>111</b> ) .....	83
5.3.16	4-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)undecamethyl-cyclohexasilan ( <b>125</b> ) .....	84
5.3.17	(Octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan-3-yl)kalium ( <b>155</b> ) .....	85
5.3.18	Nonamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan ( <b>156</b> ) .....	85
5.3.19	1,1,2,2,4,4,5,5-Octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan ( <b>157</b> ).....	86
5.3.20	3-Chlor-octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl) pentasilan ( <b>133</b> ) .....	87
5.3.21	2-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan ( <b>88a</b> ) .....	88
5.3.22	(2-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-yl)-kalium ( <b>137</b> ).....	89
5.3.23	Phenylethynyl-4-methylbenzolsulfinat ( <b>139a</b> ) .....	89
5.3.24	Hexamethyl-2-(phenylethynyl)-2-(trimethylsilyl)trisilan ( <b>88c</b> ).....	91
5.3.25	Octamethyl-4-(phenylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan ( <b>140aa</b> )...91	
5.3.26	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-Adamantan-1-yl(octamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasil-4-yl)methanon ( <b>159</b> ) .....	92
5.3.27	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-(octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasil-1-yl) anilin ( <b>109b</b> ) .....	94
5.3.28	<i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>5</sup> -Di((3 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>S</i> )-adamant-1-yl)octamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)pentasilan-1,5-diamin ( <b>121b</b> ) .....	95
5.3.29	<i>N</i> -Methyl-octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-azacyclohexasilan ( <b>109d</b> ).....	96
5.3.30	2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-azacyclohexasilan ( <b>109e</b> ) .97	
5.3.31	<i>N</i> -Lithium-octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasilan ( <b>109f</b> ) .....	98

5.3.32	<i>N</i> -( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-aza-cyclohexasilan ( <b>109g</b> ) .....	99
5.3.33	Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-thiacyclohexasilan ( <b>109c</b> ).....	100
5.3.34	Phenanthren-9-ylethynyl-(4-methylbenzolsulfinat) ( <b>139b</b> ).....	101
5.3.35	Hexamethyl-2-(phenanthren-9-ylethynyl)-2-(trimethylsilyl)trisilan ( <b>88d</b> ) .....	102
5.3.36	Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxa-cyclohexasilan ( <b>140ab</b> ) .....	104
5.3.37	Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-1,1,4-tris(trimethylsilyl) cyclohexasilan ( <b>140c</b> ).....	105
5.4	Kristallographische Daten.....	107
5.4.1	Octamethyl-4-(phenylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan ( <b>140aa</b> ) .	107
5.4.2	Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxa-cyclohexasilan ( <b>140ab</b> ) .....	108
5.4.3	1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-oxaoctamethyl- cyclohexasilan ( <b>109a</b> ) .....	109
5.4.4	<i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>5</sup> -Di((3 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>S</i> )-adamant-1-yl)-octamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)pentasilan-1,5-diamin ( <b>121b</b> ) .....	110
5.4.5	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-(octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasil-1-yl) anilin ( <b>109b</b> ) .....	111
5.4.6	Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-thiacyclohexasilan ( <b>109c</b> ).....	112
6	Zusammenfassung .....	113
7	Tabellenverzeichnis.....	115
8	Abbildungsverzeichnis.....	116
9	Abkürzungsverzeichnis .....	119
10	Literaturverzeichnis .....	121
	Lebenslauf.....	126

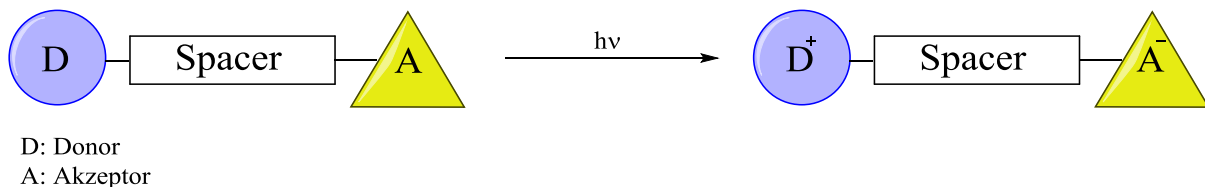
# 1 Zielsetzung und Einleitung

---

Seit den 80er Jahren ist das Interesse an Oligo- und Polysilanen enorm gewachsen. Grund dafür sind neben der Stabilität der Silane ihre besonderen elektronischen Eigenschaften, die auf die Delokalisierung der  $\sigma$ -Elektronen entlang des Silizium Spacers zurückzuführen sind. Bei diesen Oligo- und Polysilanen zeigen sich Parallelen zu  $\pi$ -konjugierten Kohlenwasserstoffverbindungen wie z. B.

- ein niedriges Ionisierungspotential,
- eine erhöhte Absorption im UV Bereich und
- Ausbildung von „Charge-Transfer“ Komplexen mit organischen  $\pi$ -Akzeptoren.

Durch die richtige Positionierung von geeigneten Donoren und Akzeptoren lässt sich ein Elektronenfluss erzeugen, welcher als Halbleiter effektiv genutzt werden könnte. In den meisten Arbeiten über Donor-Akzeptor Wechselwirkungen von Verbindungen, die aufgebaut sind wie in Abbildung 1 dargestellt, besteht der Spacer aus einem linearen und somit flexiblen Silan.<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>



**Abbildung 1:** Donor-Spacer-Akzeptor Verbindung

Durch die Flexibilität des linearen Spacers kommt es neben der gewollten Wechselwirkung über das Siliziumgrundgerüst („through bond interaction“) immer auch zur ungewollten direkten Übertragung der Ladung vom Donor zum Akzeptor (Abbildung 2). Diese sogenannte „through space interaction“ kommt zu Stande, wenn eine räumliche Nähe zwischen Donor und Akzeptor besteht.

---

<sup>1</sup> G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, 9, 2640–2643.

<sup>2</sup> G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics* **1991**, 10, 3656–3659.

<sup>3</sup> G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, 10, 3660–3668.

<sup>4</sup> M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2973–2979.

<sup>5</sup> Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 356–367.

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, 19, 770–774.

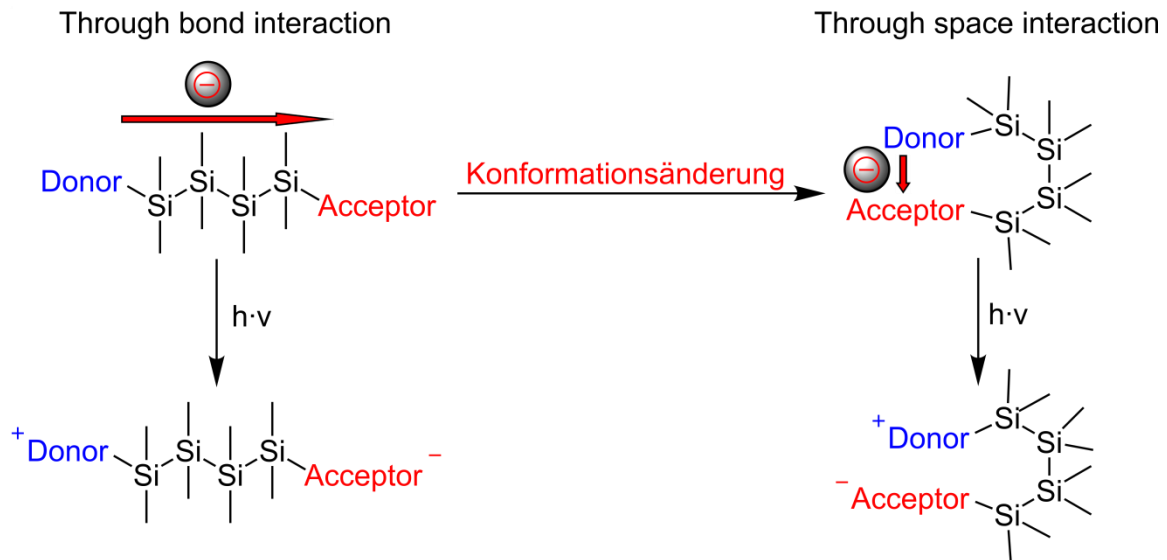


Abbildung 2: Through bond interaction vs. Through space interaction

Durch die Verwendung von starren Siliziumspacern wäre die unerwünschte “through space interaction” unterdrückt. Als starres Siliziumgrundgerüst eignen sich zum Beispiel wie in Abbildung 3 gezeigt heterocyclische Cyclohexasilane oder Cyclopolysilane mit käfigförmigen Strukturen.

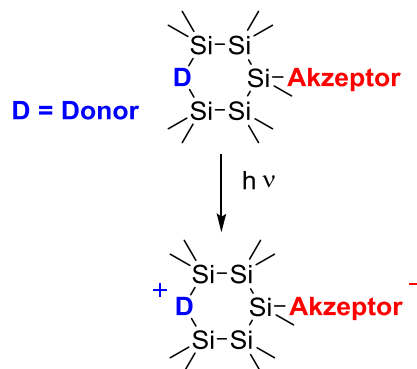


Abbildung 3: Through bond interaction

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, einen Syntheseweg zur Darstellung solcher bisher unbekannter Cyclopolysilanderivate des Typs „Donor-Spacer-Akzeptor“ zu entwickeln und deren elektronische Eigenschaften spektroskopisch zu untersuchen.

## 2 Literaturteil

### 2.1 Nicht lineare Optik (NLO)<sup>8</sup>

Ein lineares dielektrisches Medium ist dadurch charakterisiert, dass das Verhältnis zwischen Polarisierung  $P$  und dem elektrischen Feld  $\epsilon$  linear ist (Abbildung 4), wohingegen bei einem nichtlinearen dielektrischem Medium das Verhältnis zwischen  $P$  und  $\epsilon$  nicht linear ist (Abbildung 5).

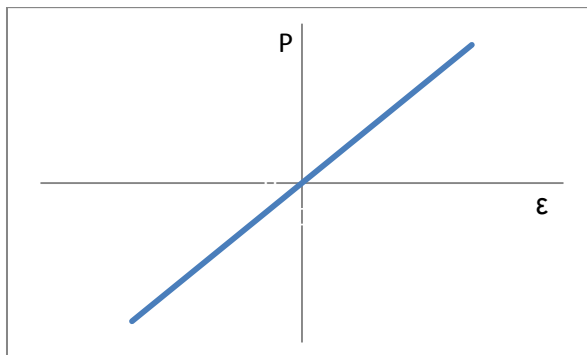


Abbildung 4: P- $\epsilon$  Verhältnis für ein lineares dielektrisches Medium

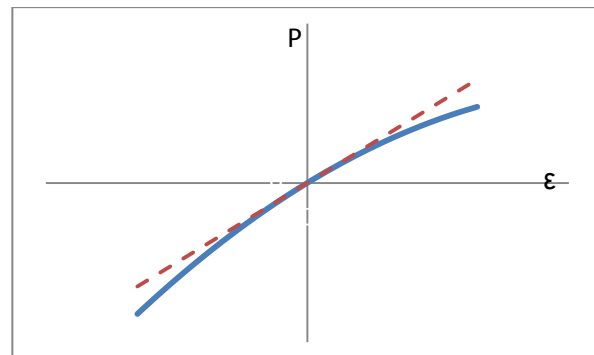


Abbildung 5: P- $\epsilon$  Verhältnis für ein nichtlineares dielektrisches Medium

Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften (NLO's) sind schon seit Jahrzehnten bekannt und seit den 80er Jahren ist das Interesse daran exponentiell gestiegen. NLO's werden bei der Informationsverarbeitung, bei optischen Schaltern in der Telekommunikation und als optische Frequenzwandler eingesetzt. Es wurden hierfür sowohl organische als auch anorganische NLO's, wie z. B: Halbleiter, anorganische Kristalle ( $\text{LiNbO}_3$ ), organische, kristalline Monomere aber auch Polymere mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen untersucht.<sup>9</sup> Keine dieser Substanzen deckt das gesamte Anwendungsspektrum ab. Daher ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien im Grenzbereich Materialwissenschaften, Physik und Chemie unabdingbar in der gegenwärtigen Forschung.<sup>10</sup> Bislang werden die Vorteile bei einer Anwendung einer Verbindung durch deren Nachteile bei einer anderen Anwendung aufgehoben und dadurch bestimmen die Vor- bzw. Nachteile einer Substanz wie und wo sie zum Einsatz (NLO zweiter oder dritter Ordnung) gebracht werden kann.<sup>9</sup>

<sup>8</sup> W. Nie, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 520-545.

<sup>9</sup> N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37-56.

<sup>10</sup> T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167-187.

### 2.1.1 NLO zweiter Ordnung

Der nichtlineare optische Effekt zweiter Ordnung wurde erstmals 1961 von Weinreich et. al.<sup>11</sup> beschrieben. Das Licht eines roten Rubinlasers wurde durch einen Quarzkristall und anschließend durch ein Prisma gestrahlt. Neben der eingestrahlten Wellenlänge wurde auch ein gewisser Anteil an blauem Licht nachgewiesen (Licht mit der halben Wellenlänge bzw. doppelten Frequenz). Mit Hilfe einer NLO zweiter Ordnung kann die Frequenz eines Lichtimpulses verdoppelt werden (SHG: „second harmonic generation“).<sup>12</sup>

### 2.1.2 NLO dritter Ordnung

Über NLO's dritter Ordnung ist wesentlich weniger bekannt als über NLO's zweiter Ordnung. Dennoch ist das Interesse an ihnen in der Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektronik und Datenverarbeitung von großem Interesse. Die nichtlineare Optik der dritten Ordnung oder auch THG („third harmonic generation“) genannt, führt zur Änderung des Brechungsindex.<sup>13</sup>

### 2.1.3 Theoretischer Hintergrund der nicht linearen Optik

Durch die Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie kommt es zur Polarisierung dieser Materie. Bei der linearen Optik wird durch das mit dem Licht verknüpfte elektrische Feld  $E$  die Elektronendichte eines Atoms verschoben. Diese Verlagerung der Elektronendichte vom Kern weg erzeugt eine Ladungstrennung mit einem Dipolmoment  $\mu$ . Dieser induzierte Dipol ist bei geringen Feldstärken zum einwirkenden Feld direkt proportional. Daraus ergibt sich für ein Atom bzw. ein Molekül Beziehung ( 1 ), bei der  $\alpha$  die lineare Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. Atoms darstellt.<sup>9</sup>

$$\text{Polarisierung} = \mu = \alpha E \quad ( 1 )$$

Für makroskopische Stoffmengen gilt zur Definition der linearen Polarisierung  $P$  Gleichung ( 2 ), bei der  $\chi$  für die lineare Suszeptibilität eines Molekülensembles steht.

$$P = \chi E \quad ( 2 )$$

Die lineare Suszeptibilität  $\chi$  ist eine dimensionslose Proportionalitätskonstante, für die der Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante eine wichtige Rolle spielen.<sup>9</sup>

Durch die Verwendung eines Lasers wird ein sehr starkes elektrisches Feld induziert. Dies kann zur Folge haben, dass sich die Polarisierbarkeit der Probe ändert und die Moleküle den

---

<sup>11</sup> P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118-120.

<sup>12</sup> I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291-361.

<sup>13</sup> I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 349-405.



linearen Bereich verlassen. Die daraus entstehende nichtlineare molekulare Polarisierung  $P_M$  wird in Gleichung ( 3 ) dargestellt.<sup>14</sup>

$$P_M = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (3)$$

$P_M$  ist eine Funktion der einwirkenden Feldstärke und führt zu nichtlinearen Effekten. Der Term  $\beta$  beschreibt die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit und ist somit ein Effekt zweiter Ordnung. Der Terminus  $\gamma$  definiert die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit und ist somit ein Effekt dritter Ordnung. Bei makroskopischen Proben definiert sich die Polarisierung  $P$  durch die Gleichung ( 4 ).<sup>14</sup>

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (4)$$

Hierbei ist  $P_0$  der statische Dipol der jeweiligen Probe und  $\chi^{(n)}$  sind die nichtlinearen Suszeptibilitäten der (n)-ten Ordnung.

Die Anforderungen für eine NLO-Aktivität sind:

- die Polarisierbarkeit der Substanz,
- eine asymmetrische Ladungsverteilung,
- mobile konjugierte Elektronen und
- eine nichtpunktsymmetrische Packung im Kristall.

Um prognostizieren zu können, ob eine neue Verbindung als NLO-Material geeignet ist, hat sich das „zwei Stufen System“<sup>15</sup> als hilfreich erwiesen. Daraus ergeben sich 3 wesentliche Eigenschaften, die ein NLO-Material haben muss<sup>16,17</sup>:

- Grundzustand mit geringem energetischen Abstand zum ersten angeregten Zustand,
- Große Oszillatorstärken für die elektronischen Übergänge und
- Dipolmomente des Grund- und angeregten Zustandes müssen sich stark unterscheiden.

In den 90er Jahren wurden Siliziumverbindungen dargestellt, bei denen die Donor- und Akzeptorgruppe durch einen permethylierten Siliziumspacer getrennt ist (Abbildung 6).<sup>9</sup>

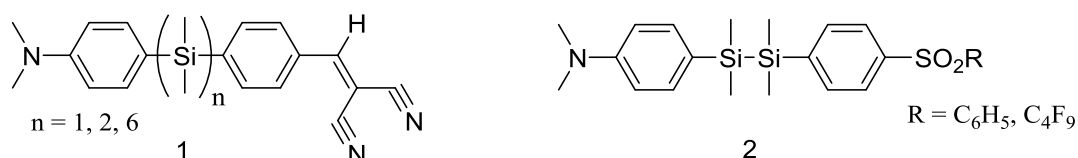
---

<sup>14</sup> B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2464-2471.

<sup>15</sup> J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664-2668.

<sup>16</sup> J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446-457.

<sup>17</sup> B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1070-1074.

Abbildung 6: NLO auf Siliziumbasis<sup>9</sup>

Mit diesen Verbindungen konnte bewiesen werden, dass die Hyperpolarisierbarkeit mit steigender Anzahl der Siliziumatomen im Spacer größer wird.<sup>9</sup> Dieses Phänomen ist der Delokalisierung der Si-Si- $\sigma$ -Bindungselektronen zuzuschreiben.

## 2.2 Delokalisierung der $\sigma$ -Elektronen

Interessanter Weise besteht der Großteil des Siliziums in der Informationstechnik aus einfachen Si-Si- $\sigma$  Bindungen mit derselben Gitterstruktur wie bei einem Diamant. Dennoch unterscheiden sich Diamant und Silizium enorm in ihren elektronischen Eigenschaften. Dies wurde erstmals Mitte des 20. Jahrhunderts nachgewiesen.<sup>18</sup> Gilman et al.<sup>19</sup> haben beobachtet, dass Alkane kein Licht über 190 nm absorbiert, wohingegen permethylierte Oligosilane wie z. B. Hexamethyldisilan starke Absorptionen bei 200-300 nm aufweisen. Bei genauerer Betrachtung ist ein Trend zu erkennen. Je länger die Siliziumkette ist, umso höher wird das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) (Tabelle 1).<sup>20</sup>

Tabelle 1: UV-Absorptionen diverser Silane<sup>20</sup>

$[Me(Me_2Si)_nMe]$	$\lambda_{\max}$
n = 2	198 nm
n = 3	215 nm
n = 4	235 nm
n = 5	250 nm
n = 6	260 nm
n = 10	279 nm
n = 18	291 nm
n = 24	293 nm

Michl et al.<sup>21</sup> zeigten in ihrer Arbeit, dass die Verschiebungen der Absorptionsmaxima  $\sigma\sigma^*$  Übergänge sind. Das beweist das Vorhandensein einer  $\sigma$ -Delokalisation. Studien ergaben,

<sup>18</sup> R.S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4541-4544.

<sup>19</sup> H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 369-371.

<sup>20</sup> H. Gilman, P. J. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 102-104.

<sup>21</sup> H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 999-1020.

dass diese  $\sigma$ -Delokalisation durch ein erhöhtes HOMO und ein abgesenktes LUMO hervorgerufen wird und dies eine Folge von  $\sigma$ -Hyperkonjugation und  $\sigma$ -Konjugation ist.<sup>22,23</sup> Laut Gilman et. al.<sup>19</sup> weisen Silane, die mit  $sp$ - bzw.  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffverbindungen substituiert sind, eine bathochrome Verschiebung auf (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Absorptionsmaxima diverser Verbindungen<sup>19</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max}$
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	199.5 nm
$\text{CH}_2\text{CHSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CHCH}_2$	225.0 nm
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_3$	230.5 nm
$\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$	236.0 nm
$\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$	246.5 nm

Nicht nur bei linearen Systemen sondern auch bei cyclischen Silanen wurden entsprechende Ergebnisse gefunden. West<sup>24</sup> zeigte 1982, dass Ringsysteme des Typs  $(\text{Me}_2\text{Si})_n$  bei kleineren Ringen (z. B:  $n = 5$ ) ebenfalls Absorptionen bei ca. 300 nm aufweisen. Bei steigender Ringgröße und Halogensubstitution lässt sich eine bathochrome Verschiebung erkennen (Tabelle 3).<sup>25</sup>

**Tabelle 3:** UV-Vis-Absorptionsmaxima Cyclischer Silane ( $\text{Si}_n\text{X}_{2n}$ )<sup>25</sup>

	$\text{Si}_4\text{X}_8$	$\text{Si}_5\text{X}_{10}$	$\text{Si}_6\text{X}_{12}$
X	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$
Me	302 nm	275 nm	258 nm
Cl	394 nm	305 nm	322 nm
Br	402 nm	320 nm	344 nm
I	424 nm	380 nm	400 nm
OMe	-	295 nm	316 nm

Nicht nur die ausgeprägten UV-spektroskopischen Eigenschaften der Polysilane sondern auch die Tatsache, dass sie sich leicht zu Radikalanionen reduzieren lassen und mit geeigneten Akzeptoren sogenannte „Charge-Transfer-Komplexe“ bilden, machen diese Verbindungen besonders interessant.<sup>24,26</sup>

<sup>22</sup> T. Schepers, J. Michl, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, 15, 490-498.

<sup>23</sup> H. S. Plitt, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 400-405.

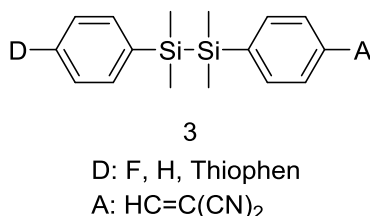
<sup>24</sup> R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041-1050.

<sup>25</sup> H. Stueger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 873-887.

<sup>26</sup> H. Bock, W. Ensslin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, 10, 404-405.

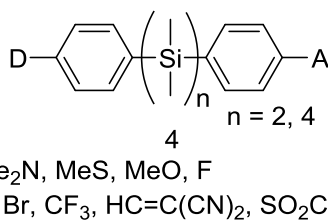
## 2.3 Charge-Transfer

Zu Beginn der 90er Jahre hat die Suche nach neuen NLO-Materialien Mignani et. al.<sup>27</sup> zu Molekülen geführt, die auf dem Prinzip des „Intramolecular Charge Transfer (ICT)“ beruhen. Diese Verbindungen sind Donor-Akzeptor-funktionalisierte Silane wie in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** Einige Donor-Akzeptor-Verbindung von Mignani et. al.<sup>27</sup>

Zwei Jahre später wurden von Hissink et. al.<sup>28</sup> ähnliche Donor-Akzeptor Verbindungen (Abbildung 8) synthetisiert. Der direkte Vergleich mit alkenverbrückten Analoga (Stilben oder Diazoverbindungen) ergab jedoch schwächere Wechselwirkungen bei den Silanverbindungen.



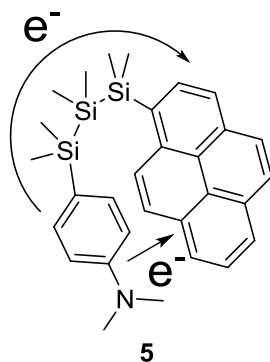
**Abbildung 8:** Donor-Akzeptor-Verbindungen von Hissink<sup>28</sup>

1994 entdeckten De Schryver et. al.<sup>29</sup> neben dem „Charge Transfer“ vom Donor über den Silanspacer zum Akzeptor (Through Bond Interaction (TBI)) auch den Ladungstransfer über den Raum (Through Space Interaction (TSI)) (Abbildung 9).

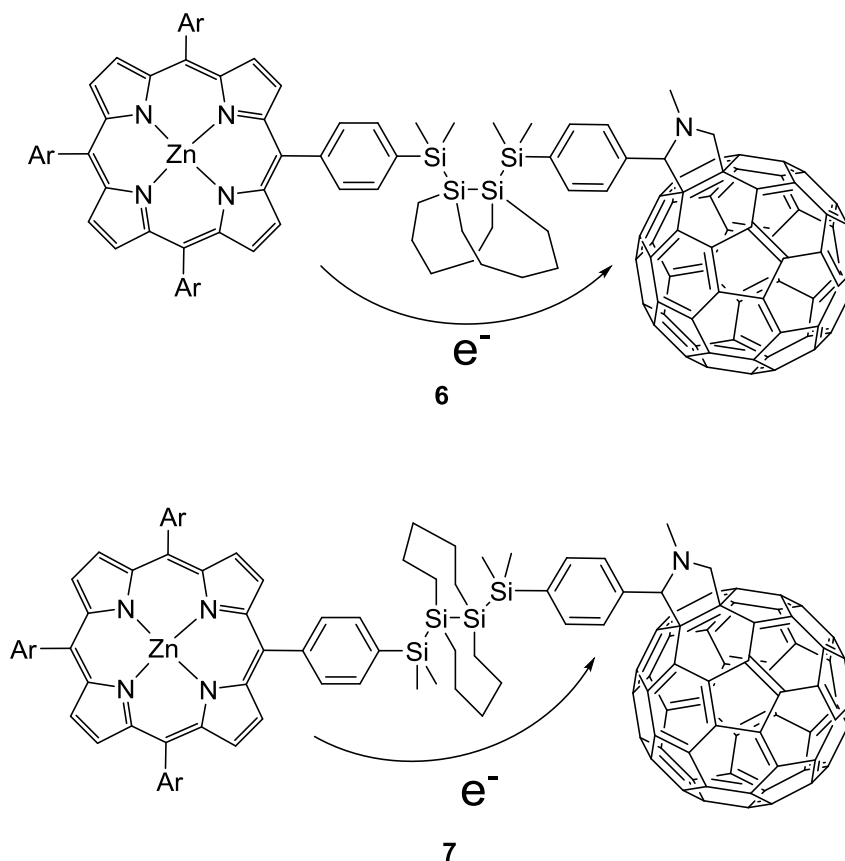
<sup>27</sup> G. Mignani, A. Krämer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soulat, *Organometallics* **1991**, 10, 3656-3659.

<sup>28</sup> D. Hissink, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 25-34.

<sup>29</sup> F.C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaerea, E. Herman, A. Onkelinx, J.W. Verhoeven, J. Gelan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 82, 171-179.

Abbildung 9: TBI vs. TSI<sup>29</sup>

Tamao et. al.<sup>30</sup> stellten in ihrer Arbeit über tetrasilangekuppelte-Zink-Porphyrin-[60]fulleren-Verbindungen fest, dass die TSI wesentlich schneller abläuft als die TBI. Tamao et. al. beschrieben außerdem eine mögliche Kontrolle der Konformation eines linearen Spacers durch Einführen von Alkylbrücken. Demnach beeinflusst die Konformation des Siliziumspacers nicht die D-A-Wechselwirkung (Abbildung 10).<sup>31</sup>

Abbildung 10: Konformationssteuerung durch Alkylgruppen<sup>31</sup>

<sup>30</sup> M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2973-2979.

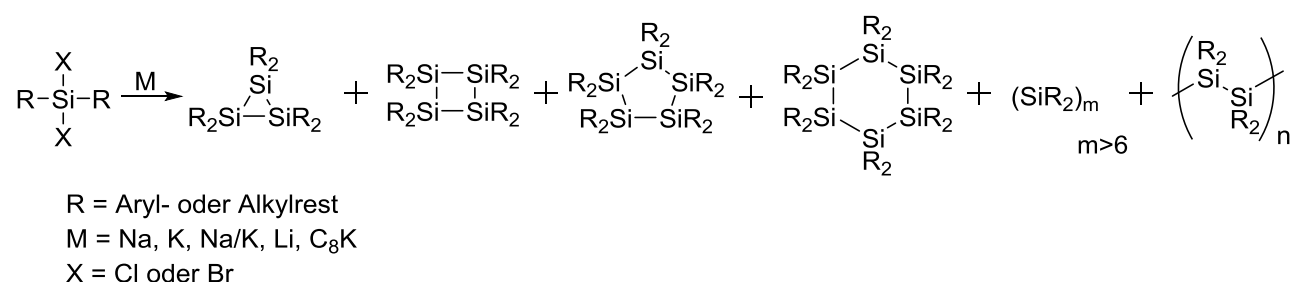
<sup>31</sup> Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 356-367.

## 3 Polysilane, Cyclopolysilane und zugehörige Heterocyclen

### 3.1 Darstellungsmethoden für Polysilane

#### 3.1.1 Wurtz-analoge Bindungsknüpfung

Eine der wichtigsten und zugleich auch ältesten Methoden zur Si-Si-Bindungsknüpfung ist die Wurtz-analoge Kupplung von Organosilylhalogeniden mit Alkalimetallen. Diese Methode wurde 1921 von Kipping et. al.<sup>32,33</sup> entwickelt und wird noch heutzutage sehr oft zur Synthese von linearen und cyclischen Polysilanen verwendet (Abbildung 11). Hierzu werden verschiedene Diaryl- bzw. Dialkyldichlorsilane mit einem Alkalimetall, welches als Reduktionsmittel fungiert, umgesetzt.<sup>34</sup> Die am häufigsten verwendeten reduktiven Kupplungsreagenzien sind Natrium, Kalium, Lithium, eine Na/K Legierung oder C<sub>8</sub>K. Bei diesen Kupplungsreaktionen erhält man meist ein Gemisch bestehend aus cyclischen Polysilanen unterschiedlicher Ringgröße und Polymeren.<sup>35</sup> Die Auftrennung dieses Produktgemisches kann durch Umkristallisation, Destillation oder Säulenchromatographie erfolgen.



**Abbildung 11:** Reaktionsprodukte bei der dehalogenierenden Kupplung von Diaryl- bzw. Dialkyhalogeniden mit reduktiven Kupplungsreagenzien<sup>35</sup>

Die Zusammensetzung des Produktgemisches hängt sehr stark von verschiedenen Faktoren wie von den Reaktionsbedingungen<sup>36</sup>, Wahl des Reduktionsmittels und Größe der organischen Substituenten ab. Die organischen Substituenten haben einen beträchtlichen Einfluss auf die Ringgröße der entstehenden Cyclosilane. Allgemein kann man sagen, bei kleinen Substituenten entstehen große Ringsysteme und bei großen Substituenten eher kleine Ringe<sup>37</sup> bzw. offenkettige Polysilane.

<sup>32</sup> F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, 119, 830-847.

<sup>33</sup> F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1924**, 125, 2291-2297.

<sup>34</sup> H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi, Y. Nagai, *Organometallics*, **1984**, 3, 141-147.

<sup>35</sup> R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041-1050.

<sup>36</sup> K. Matyjaszewski, D. Greszta, J. S. Hrkach, H. K. Kim, *Macromolecules* **1995**, 28, 59-72.

<sup>37</sup> A. Schafer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311-312.

Mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten können Cyclotrisilane wie z. B.: [(2,6-Xylyl)<sub>2</sub>Si]<sub>3</sub> oder [(*t*-Bu)<sub>2</sub>Si]<sub>3</sub> dargestellt werden (Abbildung 12).<sup>38</sup>

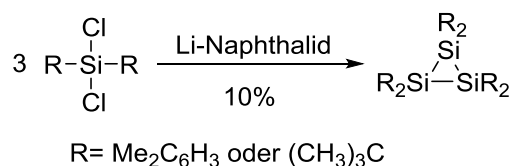


Abbildung 12: Darstellung von Cyclotrisilanen<sup>38</sup>

Durch etwas kleinere Substituenten wie Phenyl-<sup>32,39,40</sup> oder *t*-Butyl<sup>41</sup>, können Cyclotetrasilane synthetisiert werden (Abbildung 13).

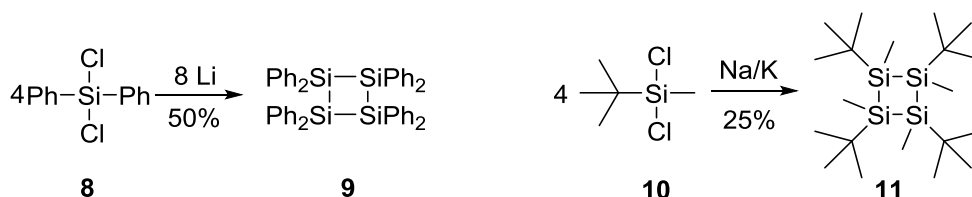


Abbildung 13: Darstellung von Cyclotetrasilanen<sup>31,39,40,41</sup>

Mit organischen Resten wie etwa einem Ethyl-<sup>42</sup> oder Phenylrest<sup>43</sup> können Cyclopentasilane dargestellt werden (Abbildung 14).

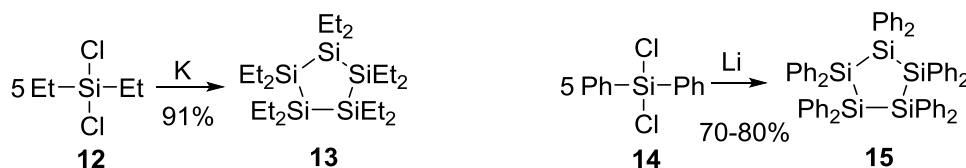


Abbildung 14: Darstellung von Cyclopentasilanen<sup>42,43</sup>

Durch die Verwendung von kleinen Substituenten wie z. B. Methylresten, wird bevorzugt das Cyclohexasilan gebildet (Abbildung 15).<sup>44,45,46</sup>

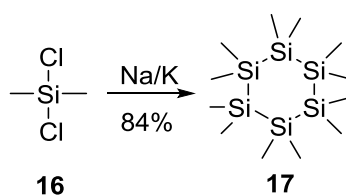


Abbildung 15: Darstellung von Dodecamethylcyclohexasilan<sup>44,45,46</sup>

<sup>38</sup> M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1479-1493.

<sup>39</sup> A. Jarvie, H. S. Winkler, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1921-1924. <sup>40</sup> H. Gilman, D. J. Peterson, R. A. Tomasi, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 167-171.

<sup>40</sup> H. Gilman, D. J. Peterson, R. A. Tomasi, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 167-171.

<sup>41</sup> M. Biernbaum, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, C13-C14.

<sup>42</sup> C. W. Carlson, K. Matsumura, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, C5-C6.

<sup>43</sup> H. Gilman, G. Schwebke, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2693-2699.

<sup>44</sup> R. West, L. Brough, W. Wojnowski, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 265-268.

<sup>45</sup> E. Carberry, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5440-5446.

<sup>46</sup> L. F. Brough, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3049-3056.

Homocyclische Ringsysteme, bestehend aus mehr als sechs Siliziumatomen, sind eher selten, dennoch sind Verbindungen mit bis zu 35 Siliziumatomen bekannt (Tabelle 4).<sup>47,48</sup> Die Darstellung dieser Cyclopolysilane erfolgt aus  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und einer Na/K-Legierung. Anschließend werden die Produkte durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt.

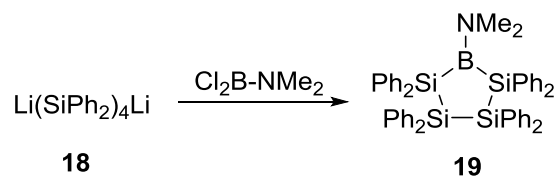
**Tabelle 4:** Ausbeuten von Permethylcyclohexasilanen<sup>47</sup>

n	Ausbeute [%]	n*	Ausbeute [%]
5	17.0	13	0.19
6	52.1	14	0.21
7	2.6	15	0.22
8	1.3	16	0.19
9	0.76	17	0.14
10	0.16	18	0.09
11	0.18	19	0.05
12	0.16	20-35	0.15

\*Für  $n > 8$  wurden die Ausbeuten aus den HPLC-Peakflächen errechnet. (n = Anzahl der Siliziumatome)

### 3.1.1.1 Heterocyclische Silane

Das Einführen von Heteroatomen in das Ringsystem von Cyclopolysilanen führt zu einer Vielzahl an heterocyclischen Silanen. Die Darstellung eines Heterocyclus, der ein Element der 3. Hauptgruppe beinhaltet, stellt sich als schwierig dar. Der einzige bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse ist  $\text{Si}_4\text{B}$ , welches aus  $\text{Li}(\text{SiPh}_2)_4\text{Li}$  und  $\text{Cl}_2\text{B-NMe}_2$  dargestellt wird.<sup>49,50,51,52,53</sup>



**Abbildung 16:** Darstellung des  $\text{Si}_4\text{B}$ -Ringes<sup>49,50</sup>

Die Synthese von Heterocyklen mit Elementen aus der 4. Hauptgruppe erweist sich hingegen als relativ einfach. Bei der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  mit Li entsteht

<sup>47</sup> L. F. Brough, K. Matsumura, R. West, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 1022-1023.

<sup>48</sup> M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, 27, 6472-6478.

<sup>49</sup> E. Hengge, D. Wolfer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 413-424.

<sup>50</sup> E. Hengge, D. Wolfer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 304.

<sup>51</sup> H. Stueger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 1-15.

<sup>52</sup> H. Stueger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1043-1051.

<sup>53</sup> C. Knopf, J. Wagler, E. Brendler, H. Borrmann, G. Roewer, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 1337-1347.



ein Gemisch aus  $\text{Me}_{10}\text{Si}_x\text{Ge}_{5-x}$  ( $x = 0-5$ ),  $\text{Me}_{12}\text{Si}_y\text{Ge}_{6-y}$  ( $y = 0-6$ ) und  $\text{Me}_{14}\text{Si}_z\text{Ge}_{7-z}$  ( $z = 0-7$ ). Die Hauptprodukte sind Sechsringe (Abbildung 17), aber es wurden auch Achtringe nachgewiesen.<sup>54</sup>

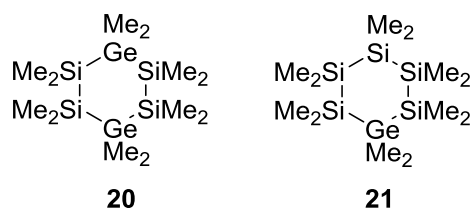


Abbildung 17: Ausgewählte, bekannte heterocyclische Sechsringe<sup>54</sup>

Als Alternativroute zur Darstellung von Germanium- und Zinn-heterocyclischen Verbindungen bietet sich die Umsetzung von  $\text{Li}(\text{SiPh}_2)_4\text{Li}$  mit  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  oder  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  an (Abbildung 18).<sup>55</sup> Eine Umsetzung mit  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$  führt nicht zum gewünschten  $\text{Si}_4\text{Pb}$ , da das  $\text{Ph}_2\text{PbCl}_2$  zu elementarem Blei reduziert wird.

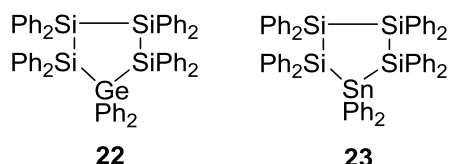


Abbildung 18: Ausgewählte Germanium- bzw. Zinn-heterocyclische Verbindungen<sup>55</sup>

Die bekanntesten Vertreter von Heterocyklen, die Elemente der 5. Hauptgruppe enthalten, sind N-Heterocyklen. Der kleinste stickstoffhaltige Ring ist ein Dreiring, der durch Pyrolyse entsteht (Abbildung 19)<sup>56</sup>.

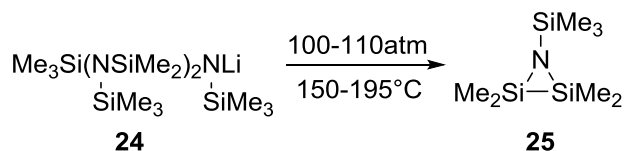


Abbildung 19: Pyrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSiMe}_2)_2\text{NLi}$  zu  $(\text{SiMe}_2)_2\text{NSiMe}_3$ <sup>56</sup>

Geeignete Ausgangsmaterialien zur Darstellung von weiteren N-Heterocyklen sind  $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{NHMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NH}$  (Abbildung 20a und Abbildung 20b).<sup>57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67</sup>

<sup>54</sup> E. Carberry, B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, C43-C47.

<sup>55</sup> E. Hengge, U. Brychcy, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 1309-1317.

<sup>56</sup> W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 720-723.

<sup>57</sup> I. Geisler, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 13, 775-776.

<sup>58</sup> U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 234-235.

<sup>59</sup> U. Wannagat, O. Brandstätter, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 345.

<sup>60</sup> J. W. Conolly, B. F. Stockton, C. M. Emerick, E. A. Bernheim, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 93-97.

<sup>61</sup> U. Wannagat, S. Meier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 179-187.

<sup>62</sup> D. J. Brauer, H. Bürger, H. H. Moretto, U. Wannagat, K. Wiegeler, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 161.

<sup>63</sup> U. Wannagat, R. Seifert, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 83-89.

<sup>64</sup> H. Bürger, K. Wiegeler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 279-292.

<sup>65</sup> U. Wannagat, H. Autzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 132-138.

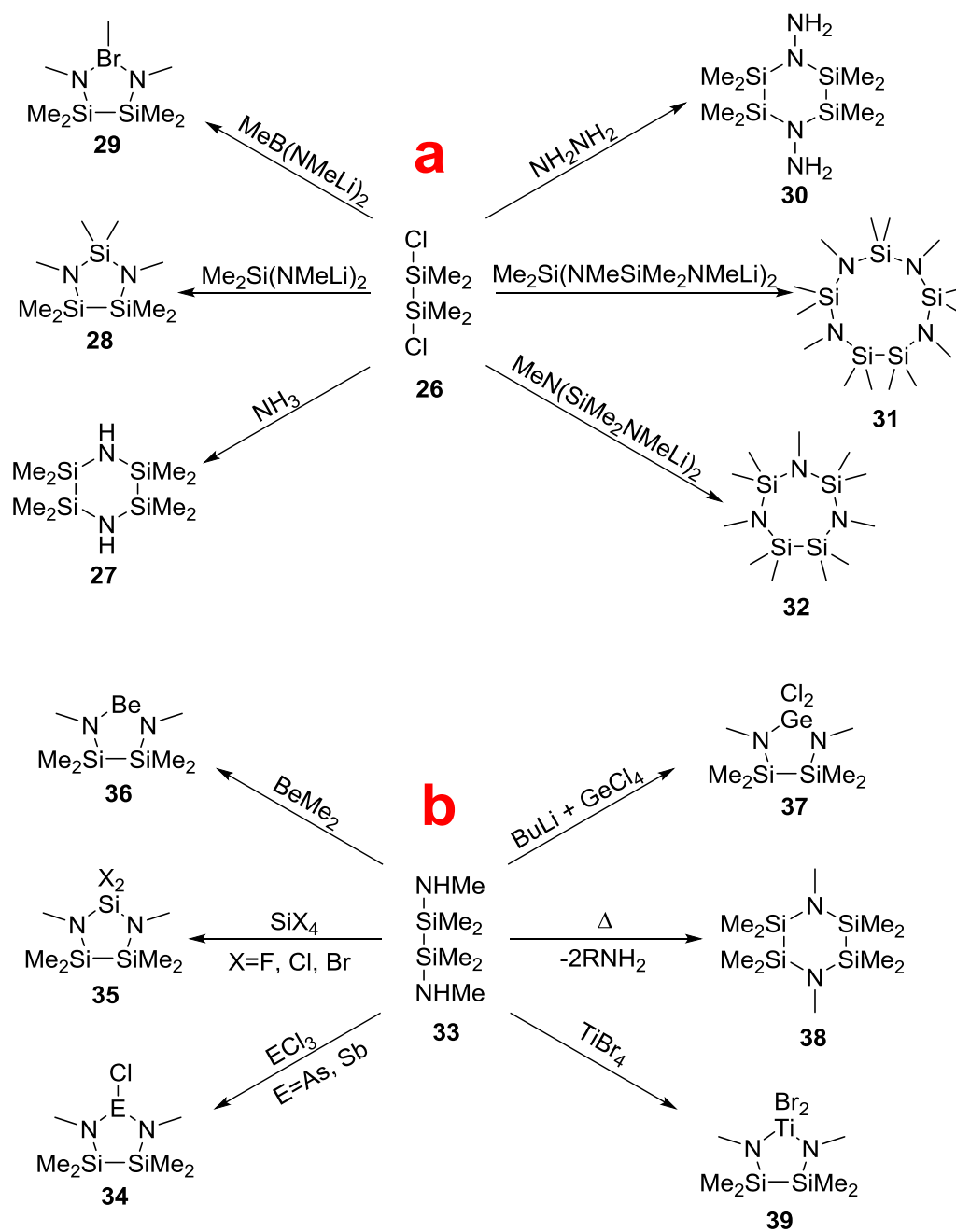


Abbildung 20: Darstellung von N-heterocyclischen Silanen aus  $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  bzw. aus  $\text{NHMeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{NHMe}$ <sup>57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67</sup>

Weitere relevante heterocyclische Silane mit Elementen aus der 5. Hauptgruppe sind P-Heterocyclen. Diese Verbindungen entstehen hauptsächlich durch die Umsetzung von Si-Li Verbindungen mit Phosphorhalogeniden oder P-Li Verbindungen mit Siliziumhalogeniden (Abbildung 21).<sup>55</sup>

<sup>66</sup> U. Wannagat, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 87-92.

<sup>67</sup> U. Wannagat, H. Autzen, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 41-47.

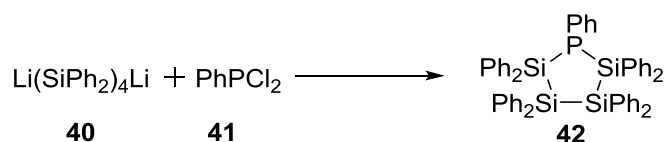


Abbildung 21: Darstellung von  $\text{Ph}_8\text{Si}_4\text{PPh}^{55}$

Die ältesten, bekannten heterocyclischen Silane enthalten Elemente der 6. Hauptgruppe. 1921 wurde erstmals von Kipping et. al.<sup>68,69</sup>  $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{O}$  synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 22).

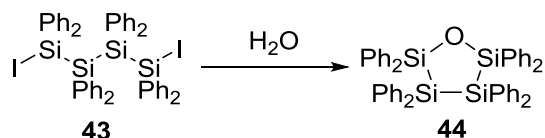


Abbildung 22: Darstellung von  $\text{Si}_4\text{Ph}_8\text{O}^{68,69}$

Durch Hydrolyse von 1,2-Dichlor- bzw. 1,2-Difluortetramethyldisilan kann  $\text{Si}_4\text{Me}_8\text{O}_2$  dargestellt werden, welches in Sesselkonformation kristallisiert (Abbildung 23).<sup>70</sup>

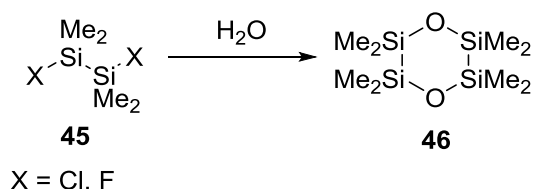


Abbildung 23: Darstellung von  $\text{Si}_4\text{Me}_8\text{O}_2^{70}$

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Cyclosiloxanen ist die Oxidation von  $(\text{SiMe}^t\text{Bu})_4$  mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu  $(\text{SiMe}^t\text{Bu})_4\text{O}_n$  (bei  $n = 1, 2$  und  $4$ ) (Abbildung 24).<sup>71</sup>

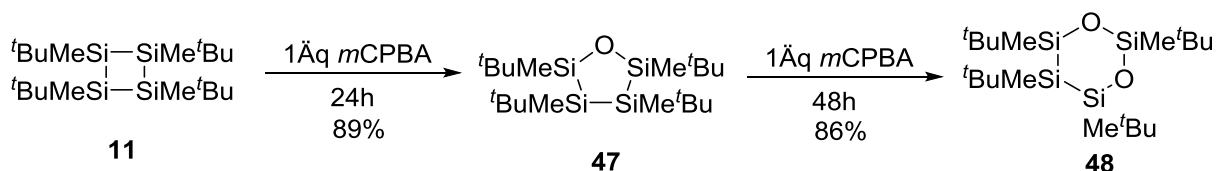


Abbildung 24: Oxidation von  $(\text{SiMe}^t\text{Bu})_4^{71}$

Heterocyclische Ringe, die sowohl Sauerstoff als auch Schwefel enthalten, wurden erstmals 1979 von Weber et. al.<sup>72</sup> synthetisiert (Abbildung 25).

<sup>68</sup> F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830-847.

<sup>69</sup> F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 2590-2597.

<sup>70</sup> M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shiina, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1264-1268.

<sup>71</sup> B. J. Hermer, R. West, *Organometallics* **1982**, 1, 1463-1466.

<sup>72</sup> H. S. D. Soysa, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, C1-C4.

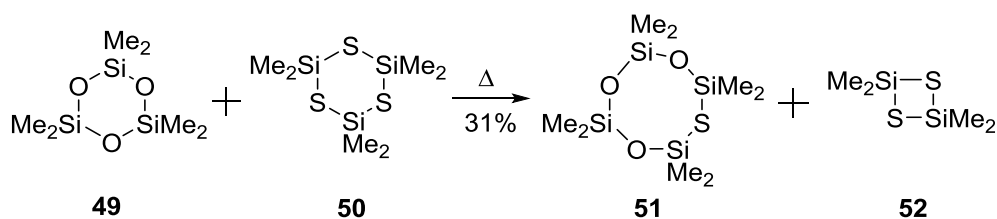


Abbildung 25: Darstellung von 51<sup>72</sup>

Jedoch sind Verbindungen die Schwefel oder Selen enthalten eher selten. Eine weitere Möglichkeit um Monothia- und Monoselenacyclohexasilan darzustellen, ist die Umsetzung von Decamethylcyclopentasilan mit elementarem Schwefel bzw. Selen (Abbildung 26).<sup>73,74,75</sup>

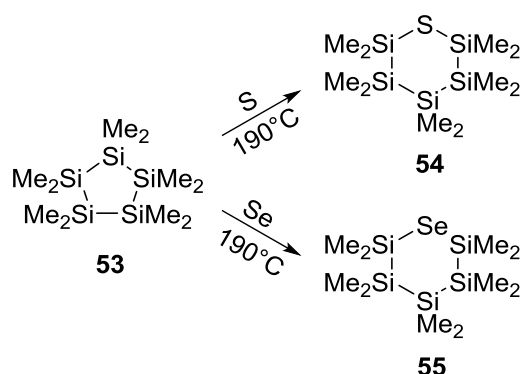


Abbildung 26: Darstellung von Monothia- und Monoselenacyclohexasilan<sup>73,74</sup>

### 3.1.2 Salzeliminierungsreaktion zur Si-Si-Bindungsknüpfung

Da die Wurtz-analoge Kupplung bei komplexeren Strukturen an ihre Grenzen stößt, bietet die Salzeliminierungsreaktion eine gute Alternative. Es sind damit auch asymmetrische Strukturen möglich (Abbildung 27).<sup>76</sup>

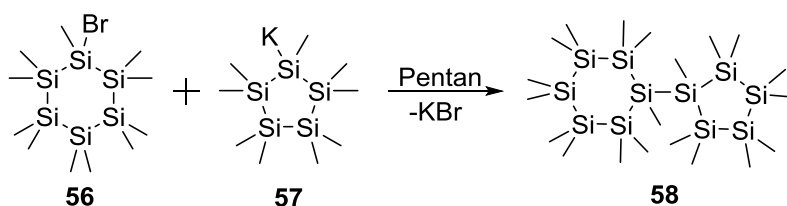


Abbildung 27: Salzeliminierungsreaktion<sup>76</sup>

1968 wurde von Gilman et. al.<sup>77</sup>  $(\text{SiMe}_3)_4\text{Si}$  mit Methyllithium zu  $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiLi}$  umgesetzt (Abbildung 28). Die Folgereaktion von dieser Organosilylalkalimetallverbindung mit

<sup>73</sup> M. Wojnowska, W. Wojnowski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, C1-C2.

<sup>74</sup> E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, C65-C69.

<sup>75</sup> E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, C17-C20.

<sup>76</sup> E. Hengge, P. Gspaltl, A. Spielberger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 165-169.

<sup>77</sup> H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 91-101.

Dibromethan führt zu  $((\text{SiMe}_3)_3\text{Si})_2$  (Abbildung 28).<sup>78</sup> Eine Weiterentwicklung dieser Synthese gelang 1998 Marschner et. al.<sup>79</sup>, indem er anstelle von Methylolithium zum Abspalten der Trimethylsilyl-Gruppe Kalium-*tert*-butanolat ( $\text{KO}^t\text{Bu}$ ) verwendete (Abbildung 28). Der Vorteil bei der Verwendung von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ist die wesentlich höhere Selektivität im Vergleich zu Methylolithium, denn  $\text{MeLi}$  tendiert dazu, auch innen liegende Si-Si-Bindungen zu spalten.<sup>77,79,80</sup>

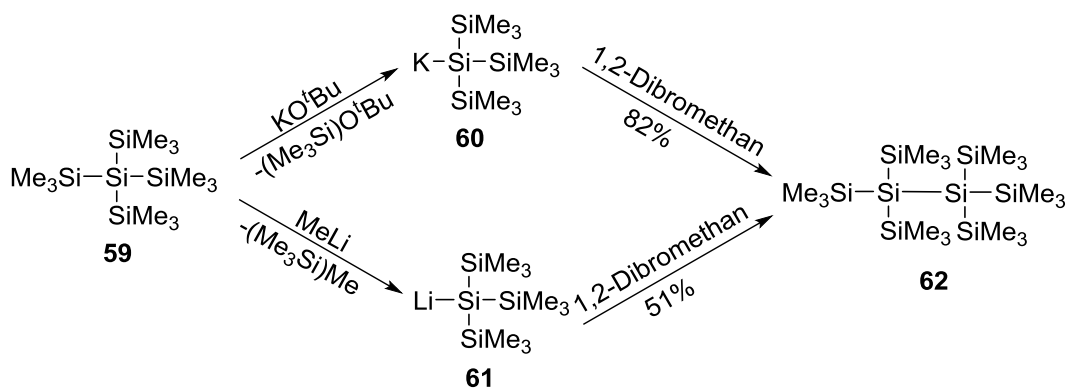


Abbildung 28: Synthese von  $((\text{SiMe}_3)_3\text{Si})_2$  (obere Route von Gilman, untere Route von Marschner)<sup>77,79</sup>

Hypersilylkalium, welches bei der Trimethylsilylabspaltung entsteht, kann anschließend zu den unterschiedlichsten Verbindungen umgesetzt werden (Abbildung 29).

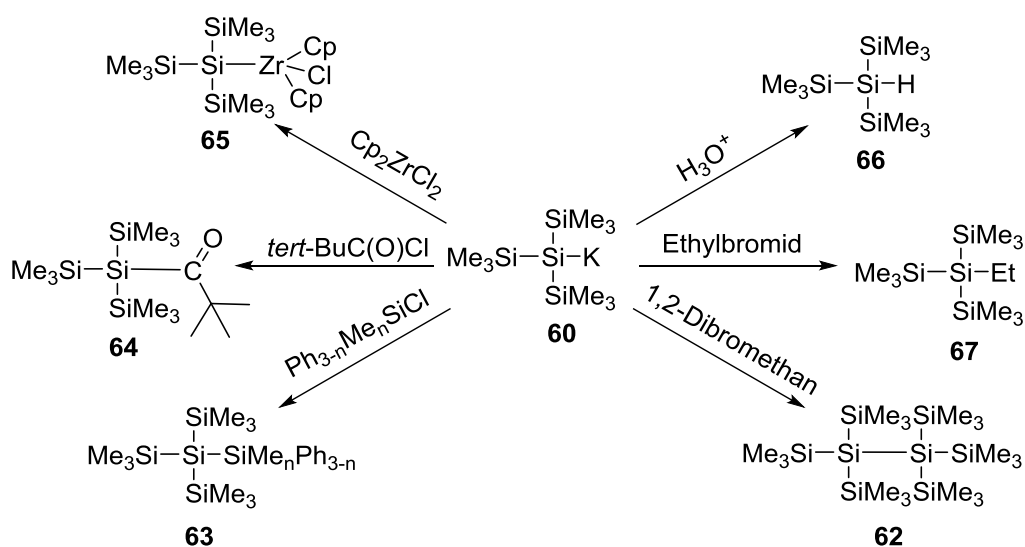


Abbildung 29: Salzeliminierungsreaktionen mit Hypersilylkalium

<sup>78</sup> H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 67–76.

<sup>79</sup> C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.

<sup>80</sup> Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, *Organometallics* **1997**, 16, 1265–1269.

Mit Hilfe dieser Salzeliminierungsreaktionen kann eine Vielzahl an Oligosilanen durch Kettenverlängerung<sup>81,82</sup> dargestellt werden (Abbildung 30).

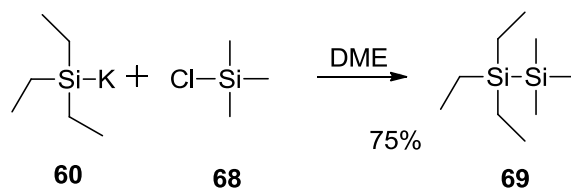


Abbildung 30: Kettenverlängerung durch Salzeliminierungsreaktion<sup>81,82</sup>

### 3.1.3 Si-Si-Bindungsknüpfung durch Elektrochemische Reduktion

Hengge et. al.<sup>83,84</sup> haben 1976 eine Methode entwickelt, um Si-Si-Bindungen durch kathodische Reduktion zu knüpfen. Dabei wurde Trimethylchlorsilan in 1,2-Dimethoxyethan zu ((SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> elektrochemisch umgesetzt (Abbildung 31).

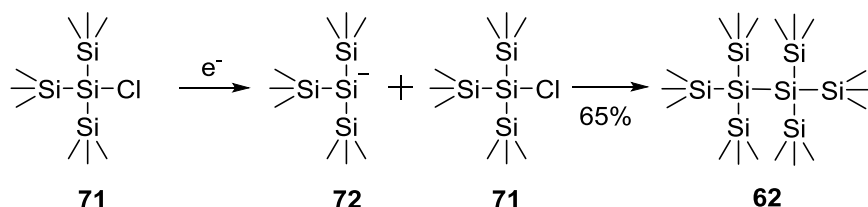


Abbildung 31: Darstellung von Hexamethyldisilan durch Elektrochemische Reduktion<sup>83,84</sup>

Dies ist eine sehr sanfte Kupplungsmethode, die auch bei tieferen Temperaturen möglich ist.

### 3.1.4 Si-Si-Bindungsknüpfung durch Thermolyse oder Photolyse von Bis(silanyl)quecksilberverbindungen

Es lassen sich aus H-Silanen sehr leicht Quecksilbersilyle darstellen, die unter photolytischer oder thermischer Einwirkung zerfallen und dabei unter Quecksilberabspaltung eine Si-Si-Bindung ausbilden (Abbildung 32).<sup>85,86,87</sup>

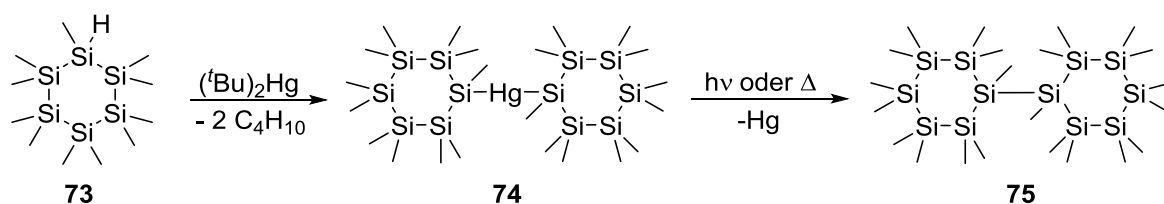


Abbildung 32: Photolyse bzw. Thermolyse von Bis(cyclohexasilanyl)quecksilber<sup>85,86,87</sup>

<sup>81</sup> W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, C6-C8.

<sup>82</sup> R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 168-169.

<sup>83</sup> E. Hengge, G. Litscher, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 414.

<sup>84</sup> C. Jammegg, S. Graschy, E. Hengge, *Organometallics* **1994**, 13, 2397-2400.

<sup>85</sup> E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495-1526.

<sup>86</sup> M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, C11-C12.

<sup>87</sup> F. K. Mitter, G. I. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 1-5.

## 3.2 Einführung funktioneller Gruppen bei Silanen

Da die Stoffeigenschaften und chemischen Eigenschaften von Silanen maßgeblich durch funktionelle Gruppen beeinflusst werden, ist es bei der Syntheseplanung oft wichtig, diverse Gruppen einzuführen, zu ersetzen, zu schützen oder zu entfernen.

### 3.2.1 Abspaltung von Phenylsubstituenten

Die Abspaltung von Phenylsubstituenten bei linearen und cyclischen Oligosilanen kann durch Umsetzung mit HCl<sup>88</sup> oder Trifluormethansulfonsäure (TfOH)<sup>89,90</sup> erfolgen (Abbildung 33).

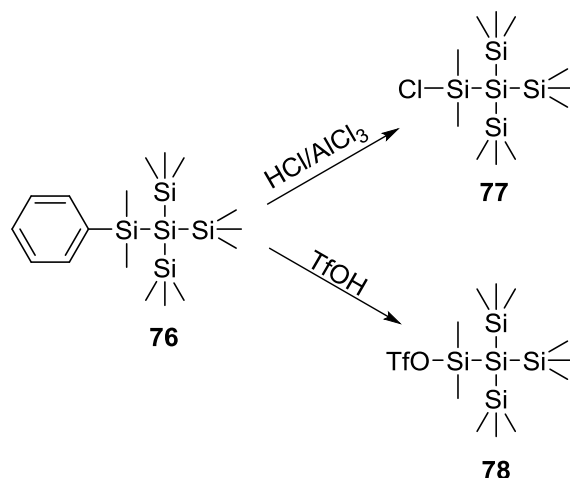


Abbildung 33: Dearylierung von 76 durch HCl bzw. TfOH<sup>88,89,90</sup>

Das Interesse an Trifluormethansulfonsäure zur Funktionalisierung von Oligosilanen steigt stetig. Neben der einfachen Handhabung und den sehr guten Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten und tiefen Temperaturen überzeugt vor allem die selektive Reaktionsgeschwindigkeit bei der Spaltung diverser funktioneller Gruppen. Die Spaltungsgeschwindigkeit nimmt von  $\alpha$ -Naphthyl>Phenyl>Halogen>H>>Methyl>Ethyl><sup>t</sup>Butyl ab<sup>90</sup>. Dadurch ist die Spaltung diverser Gruppen selektiv steuerbar.

### 3.2.2 Abspaltung von Alkylgruppen

Eine Möglichkeit, um Alkylsubstituenten durch ein Chlorid zu ersetzen, ist die Umsetzung eines Silans mit einem Chlorierungsmittel wie Antimonpentachlorid (SbCl<sub>5</sub>) (Abbildung 34).<sup>91,92</sup> Weitere übliche Chlorierungsmittel sind Thionylchlorid,

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

<sup>89</sup> K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 7-12.

<sup>90</sup> W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 377-383.

<sup>91</sup> E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 839.

<sup>92</sup> H. Sakurai, I. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5493-5497.

Phosphorpentachlorid und Chloride von Metallen der 3. bis 5. Hauptgruppe ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , ...).

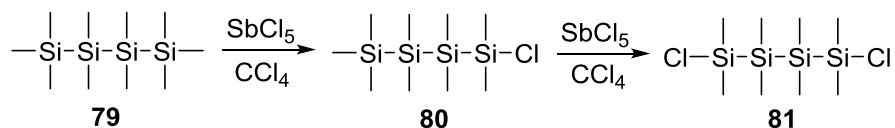


Abbildung 34: Stufenweise Chlorierung von  $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$  mit  $\text{SbCl}_5$ <sup>91,92</sup>

Ein Vorteil bei der Verwendung von  $\text{SbCl}_5$  ist, dass der Chlorierungsgrad durch die Reaktionstemperatur und Menge des eingesetzten  $\text{SbCl}_5$  variiert werden kann. Somit ist es möglich, bei der Chlorierung von Dodecamethylcyclohexasilan das Monochlor-, Dichlor- oder Trichlorcyclohexasilan zu synthetisieren und anschließend von den durch die Ringkontraktion entstandenen Cyclopentasilanderivaten zu isolieren (Abbildung 35).<sup>93,94,95,96</sup>

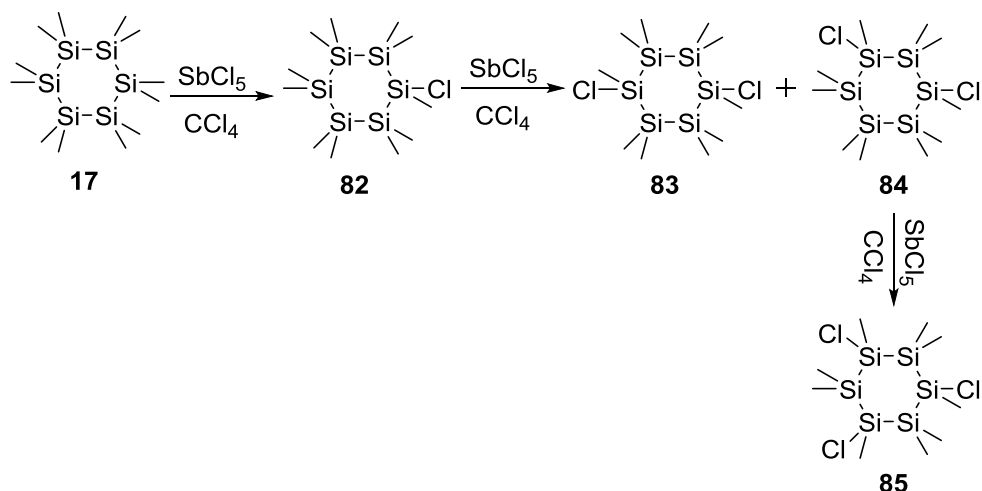


Abbildung 35: Mono-, Di- und Trichlorierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  mit  $\text{SbCl}_5$ <sup>93,94</sup>

### 3.2.3 Halogenierung von Silanen

Aufgrund der hohen positiven Partialladung von Silizium ist die Substitution eines Protons durch ein Halogen sehr einfach. Als effektive Halogenierungsmittel haben sich  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHI}_3$ , NBS und NCS erwiesen (Abbildung 36).<sup>97,98</sup>

<sup>93</sup> T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane, *Dissertation TU Graz*, **2010**.

<sup>94</sup> H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane mit interessanten elektronischen und nichtlinearen optischen Eigenschaften, *Dissertation TU Graz*, **2000**.

<sup>95</sup> V. E. M. Kaats-Richters, T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, *Organometallics* **2003**, *22*, 2249-2258.

<sup>96</sup> A.I. Chernyavskii, D.Y. Larkin, N.A. Chernyavskaya, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 17-23.

<sup>97</sup> E. Hengge, H. Siegl, B. Stadelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 187-192.

<sup>98</sup> E. Hengge, M. Eibl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 137-144.



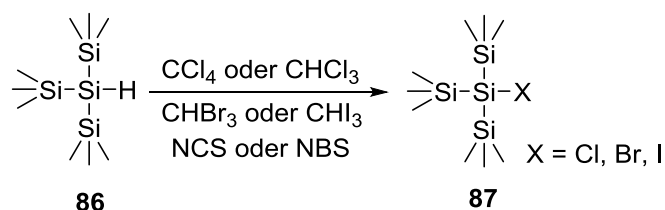


Abbildung 36: Halogenierung von  $(\text{SiMe}_3)_3\text{Si-H}$ <sup>97,98</sup>

### 3.2.4 Einführung Funktioneller Gruppen durch nucleophile Substitution

Halogenierte bzw. triflatierte Oligosilane können durch nucleophile Substitution funktionalisiert werden. Bei der Wahl der Funktionalisierungsmethode ist darauf zu achten, dass es nicht zu einer Si-Si-Bindungsspaltung kommt. Weit verbreitet für die Derivatisierung ist die Verwendung von metallorganischen Verbindungen wie Organolithiumverbindungen oder Grignardreagenzien (Abbildung 37).<sup>99</sup>

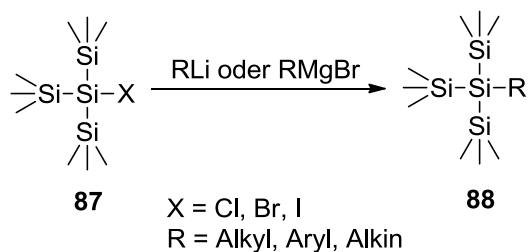


Abbildung 37: Nucleophile Substitution mit Organolithiumverbindungen bzw. Grignardreagenzien<sup>99</sup>

Silylhalogenide können auch mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  bzw. Methanol und  $\text{Et}_3\text{N}$  funktionalisiert werden (Abbildung 38).<sup>98</sup>

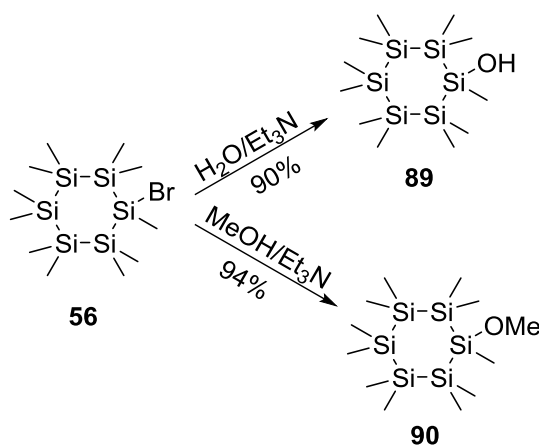
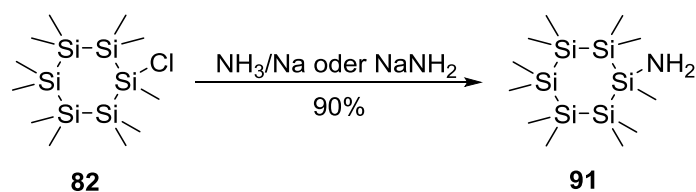


Abbildung 38: Darstellung von 1-Hydroxy- bzw. 1-Methoxycyclohexasilan<sup>98</sup>

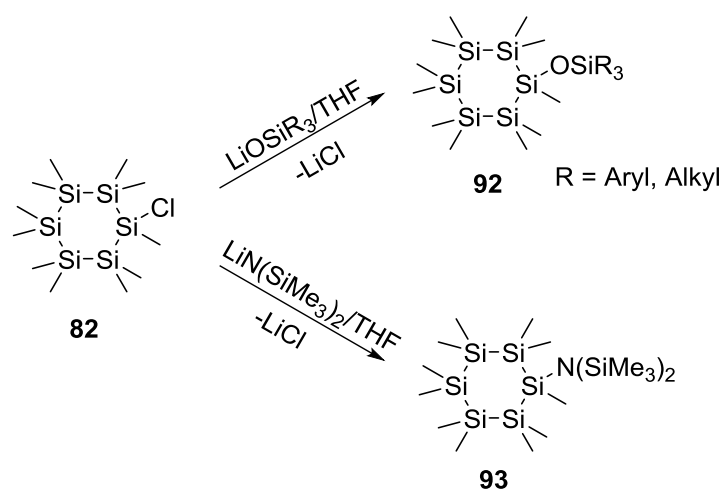
<sup>99</sup> B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32.

Die Umsetzung von Silylhalogeniden mit Ammoniak und Natrium bzw. Natriumamid führt zur Darstellung von Aminoderivaten (Abbildung 39).<sup>100</sup> Allerdings neigen Hydroxy- bzw. Aminosilane zur Kondensation.



**Abbildung 39:** Nucleophile Substitution von 1-Bromcyclohexasilan zu 1-Aminocyclohexasilan<sup>100</sup>

Die Heterosubstitution von Silylhalogeniden kann auch mit Nucleophilen wie Lithiumsilanolat oder Lithiumbis(trimethylsilyl)amid durchgeführt werden (Abbildung 40).<sup>101</sup>



**Abbildung 40:** Derivatisierung von  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Cl}$  zu  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{OSiR}_3$  und  $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>101</sup>

<sup>100</sup> H. Stueger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, 29, 618–623.

<sup>101</sup> H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics*, **2005**, 24, 6374-6381.

## 4 Synthesen

---

Aufbauend auf der bereits bekannten Literatur war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung neuer Zugänge zu cyclischen Push-Pull-Systemen auf Siliziumbasis. Die Synthesewege sollten so flexibel gestaltet werden, dass damit die Wahl der Donoren bzw. Akzeptoren variabel bleibt. Deshalb wurden verschiedene Herangehensweisen entwickelt, die in den nachfolgenden Synthesewegen diskutiert werden.

### 4.1 Syntheseweg 1

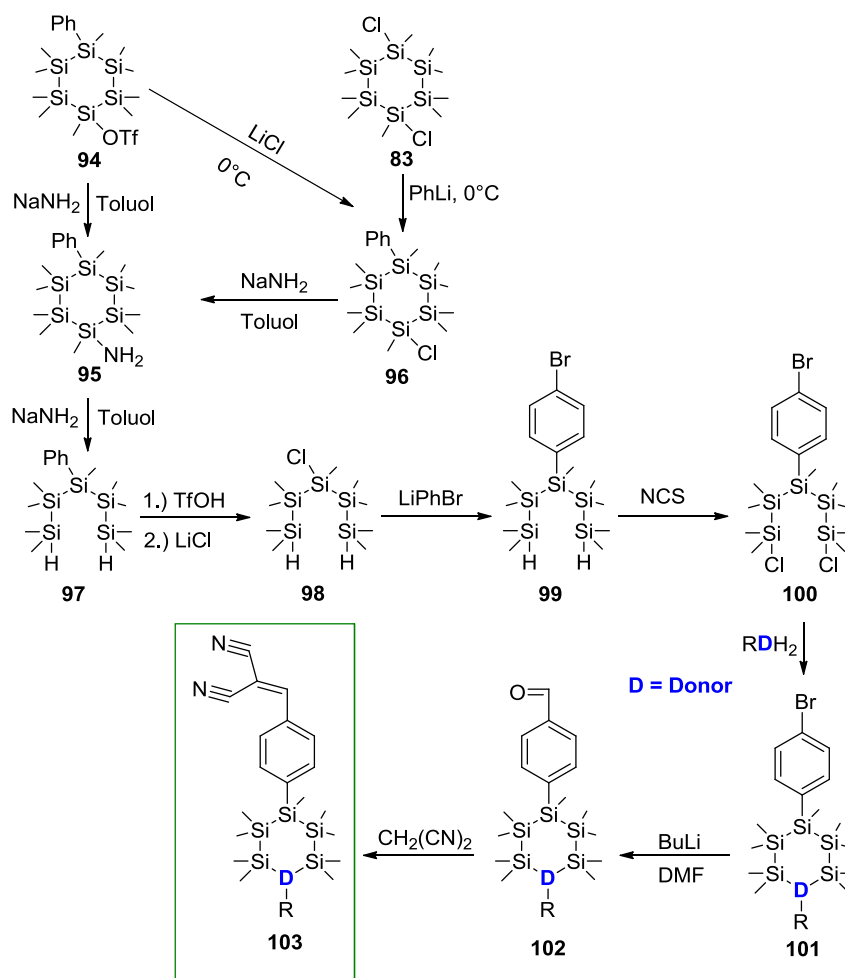
Der zur Synthese der Heterocyclen **103** geplante Syntheseweg 1 ist in Schema 1 dargestellt. Dabei soll 1-Ph-4-ClSi<sub>6</sub>Me<sub>10</sub>, das nach literaturbekannter Methode<sup>102</sup> ausgehend von 1,4-Cl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Me<sub>10</sub> zugänglich ist, mit NaNH<sub>2</sub> zum Aminoderivat **95** umgesetzt werden.<sup>103</sup> Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents an NaNH<sub>2</sub> soll sich daraus das offenkettige Pentasilan **97** herstellen lassen. Im Anschluss soll der Phenylrest mit TfOH abgespalten und im Folgeschritt durch ein Cl<sup>-</sup> substituiert werden. Danach folgt die Kupplung mit LiPhBr zu **99**, welches dann durch NCS zu **100** chloriert werden soll. Der nächste Schritt in diesem Synthesepfad ist die Einführung des Donors unter Ausbildung des Ringsystems. Dazu muss das Dichlorid **100** mit einem Donor, welcher zwei acide Protonen enthält, zu **101** umgesetzt werden. Abschließend muss noch der Akzeptor nach literaturbekannter Methode<sup>104</sup> hergestellt werden, um das gewünschte Zielmolekül **103** zu erhalten.

---

<sup>102</sup> P. Gspaltl, A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 129-133.

<sup>103</sup> H. Stüger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, *29*, 618-623.

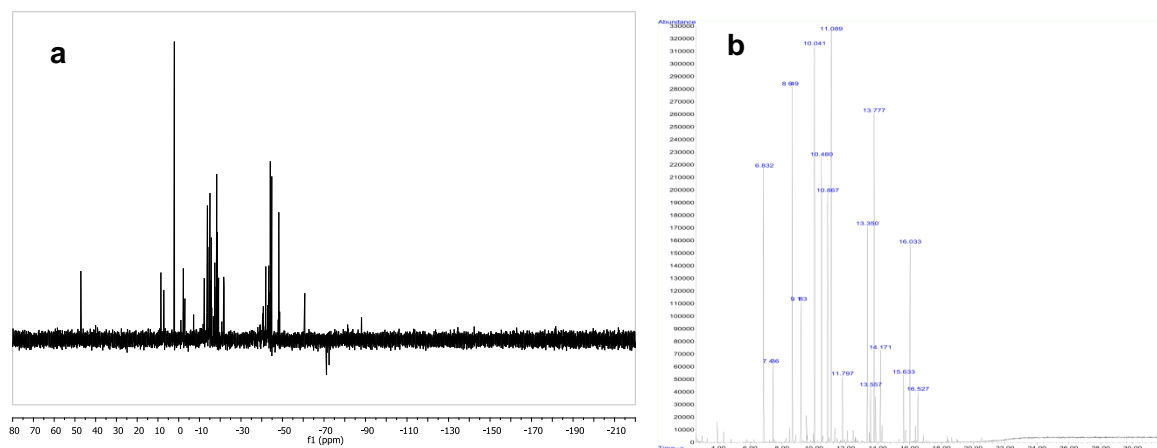
<sup>104</sup> A. Gazit, P. Yaish, C. Gilon, A. Levitzki, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2344-2352.



**Schema 1:** Syntheseweg zur Darstellung von **103**

Als problematisch erwies sich im Syntheseweg 1 bereits die Aminierung des Silyltriflats **94** bzw. Chlorsilans **96** mit  $\text{NaNH}_2$ , die in beiden Fällen lediglich mit Ausbeuten von etwa 12 % durchgeführt werden konnte, da es zu einer Vielzahl an Nebenreaktionen kam. Erstaunlich ist, dass für die analoge Reaktion von Chlorundecamethylcyclohexasilan in der Literatur Ausbeuten von etwa 90 % angegeben wurden.<sup>103</sup> Ob dies auf elektronische Einflüsse der Phenylgruppe zurückzuführen ist, kann ohne weiterführende Untersuchungen nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

Schwierig gestaltete sich im weiteren Verlauf von Syntheseweg 1 auch die Ringöffnung von **95** mit  $\text{NaNH}_2$  zum offenkettigen Pentasilan **97**. Diese Methode wurde zwar bereits in der Literatur<sup>103</sup> im Mikromaßstab (NMR Versuch) beschrieben, beim Upscaling auf präparative Mengen kam es aber zu einer Vielzahl an Nebenreaktionen, die eine Isolierung des Produktes unmöglich machten. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 41a) und das Gaschromatogramm der erhaltenen Reaktionslösung (Abbildung 41b) zeigen die Bildung zahlreicher Spezies mit unbekannter Struktur.



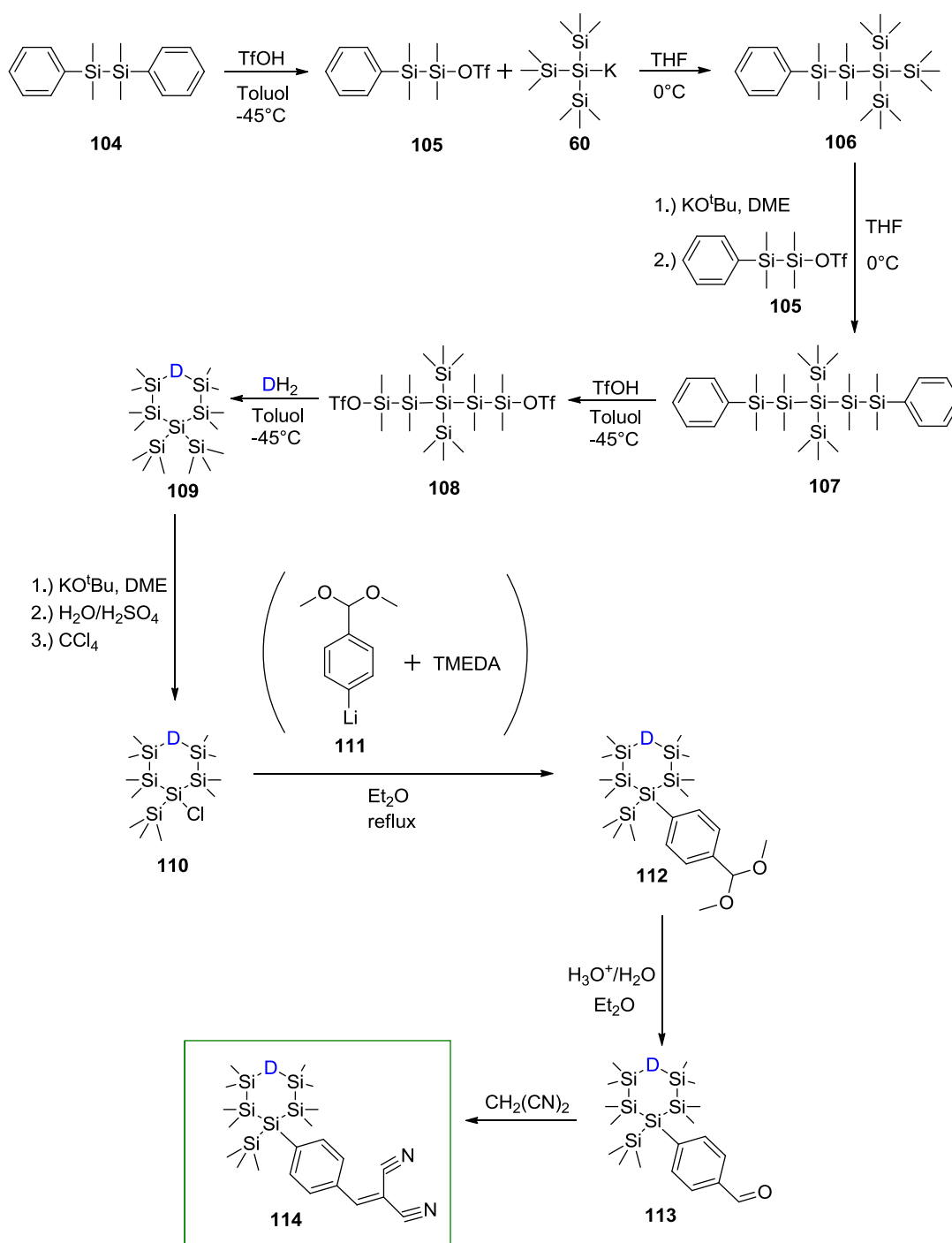
**Abbildung 41:**  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (a) und Gaschromatogramm (b) der nach  $\text{NaNH}_2$  induzierter Ringöffnung von **95** erhaltenen Reaktionslösung

Syntheseweg 1 ist demnach für die Herstellung präparativer Mengen der heterocyclischen Zielverbindungen **103** nicht geeignet.

## 4.2 Syntheseweg 2

Da Syntheseweg 1 nicht zielführend war, wurde eine neue Strategie entwickelt, welche in Schema 2 dargestellt ist.

## Synthesen



**Schema 2:** Syntheseweg 2 zur Darstellung der heterocyclischen Zielverbindungen vom Typ **114**

Die Grundidee des 2. Synthesepfades war es, das Siliziumgerüst als linearen Spacer, ausgehend von 1,4-Ph<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> aufzubauen. Das Disilan **104** soll durch Adaption einer Methode von Marschner et. al.<sup>105</sup> mit **60** zum Hexasilan **106** gekuppelt werden. Durch eine weitere Umsetzung mit Disilan **105** soll **106** zum Heptasilan **107** verlängert werden. Eine Umsetzung von **107** mit 2 Äquivalenten TfOH soll das Ditriflat **108** ergeben. Im Folgeschritt sollte **108** mit diversen Donoren zu **109** cyclisiert werden. Anschließend soll eine TMS-

<sup>105</sup> A. Wallner, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, H. W. Rohm, M. Köckerling, C. Krempner, *Organometallics* **2008**, *27*, 5221–5229.

Gruppe durch ein Chloratom ersetzt und mit dem lithiierten Acetal **111** gekuppelt werden. Danach soll das Acetal **112** noch entschützt und der daraus entstehende Aldehyd **113** mit  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  zur gewünschten Donor-Akzeptor-Verbindung **114** umgesetzt werden.

#### 4.2.1 Aufbau des Polysilangerüstes

Wie aus dem Gaschromatogramm der erhaltenen Reaktionslösung (Abbildung 42) erkennbar ist, entstanden bei der Kupplung des Disilanyltriflats **105** mit dem Kaliumsilanid **60** zum Hexasilan **106** durch Nebenreaktionen ca. 25% Tetrakis(trimethylsilyl)silan (**59**) und ca. 10% eines nichtidentifizierten Nebenproduktes.

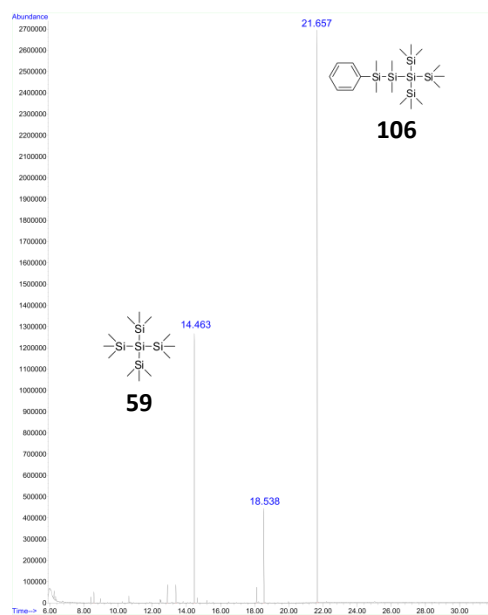
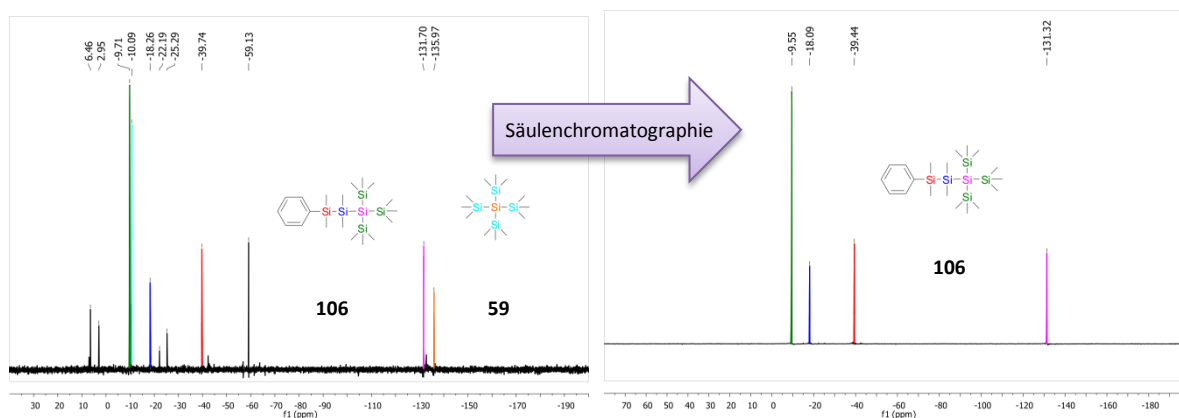


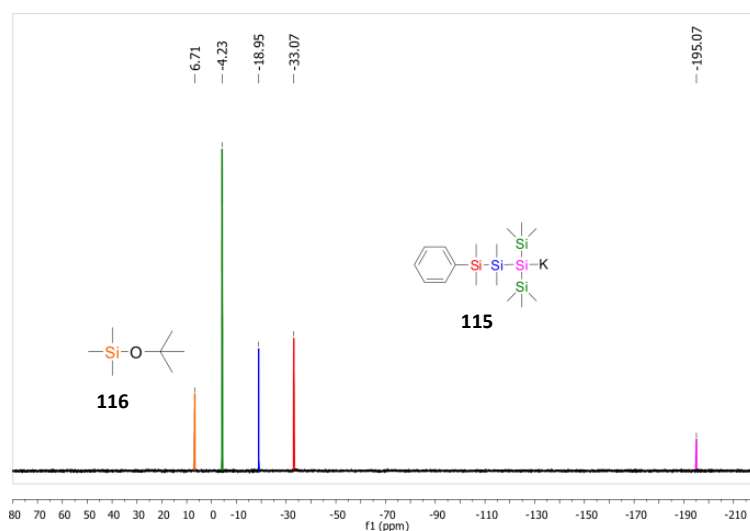
Abbildung 42: GC-Chromatogramm der Kupplung zum Hexasilan **106**

Durch Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationäre Phase und *n*-Heptan als Eluent, konnte das Hexasilan **109** aus diesem Gemisch in Ausbeuten von etwa 66 % isoliert werden. Wie aus Abbildung 43 erkennbar ist, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum des Reaktionsproduktes **106** nach der säulenchromatographischen Trennung nur mehr die für **106** zu erwartenden Signale bei -131.32, -39.44, -18.09 und -9.55 ppm.

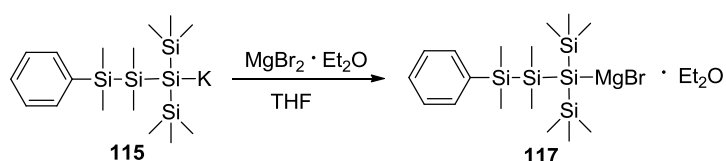


**Abbildung 43:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **106** vor und nach säulenchromatografischer Trennung mit *n*-Heptan über Kieselgel

Wie schon bei der Darstellung von **106** kam es auch bei der nachfolgenden Kettenverlängerungsreaktion zu Nebenreaktionen. Wie aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ersichtlich ist (Abbildung 45), entstanden neben dem Zielprodukt **107** und weiteren nicht definierten Nebenprodukten auch das Hexasilan **106** und  $(\text{SiMe}_3)_4\text{Si}$  (**59**). Schwierigkeiten bei der Bildung des Kaliumsilanids **115** aus der Reaktion von **106** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  können dabei als Ursache ausgeschlossen werden, da das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Silanidlösung (vergleiche Abbildung 44) neben dem Signal für das zweite Spaltprodukt  $\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$  (**116**) bei 6.71 ppm lediglich die für **115** zu erwartenden 4 Linien bei -195.5, -33.07, -18.95 und -4.23 ppm zeigt.



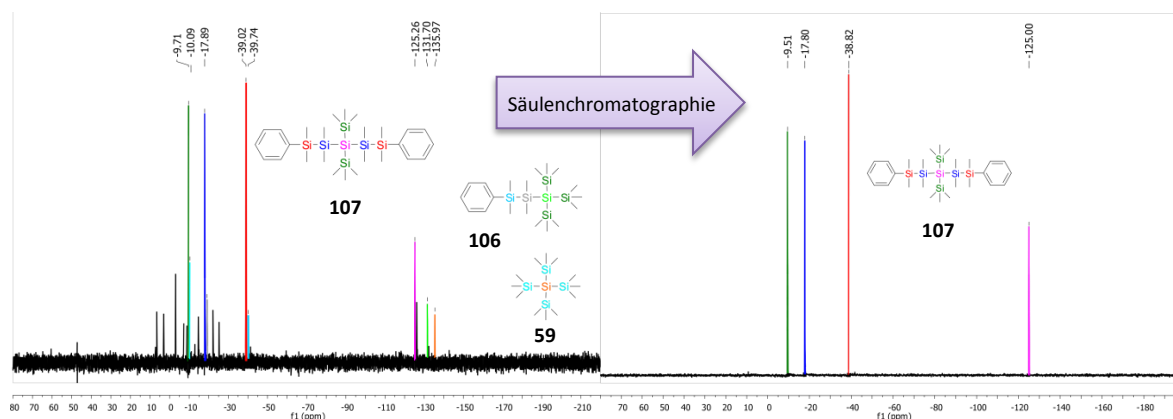
**Abbildung 44:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Kaliumsilanid **115** in DME



**Schema 3:** Ummetallierungsreaktion von **115** zu **117**

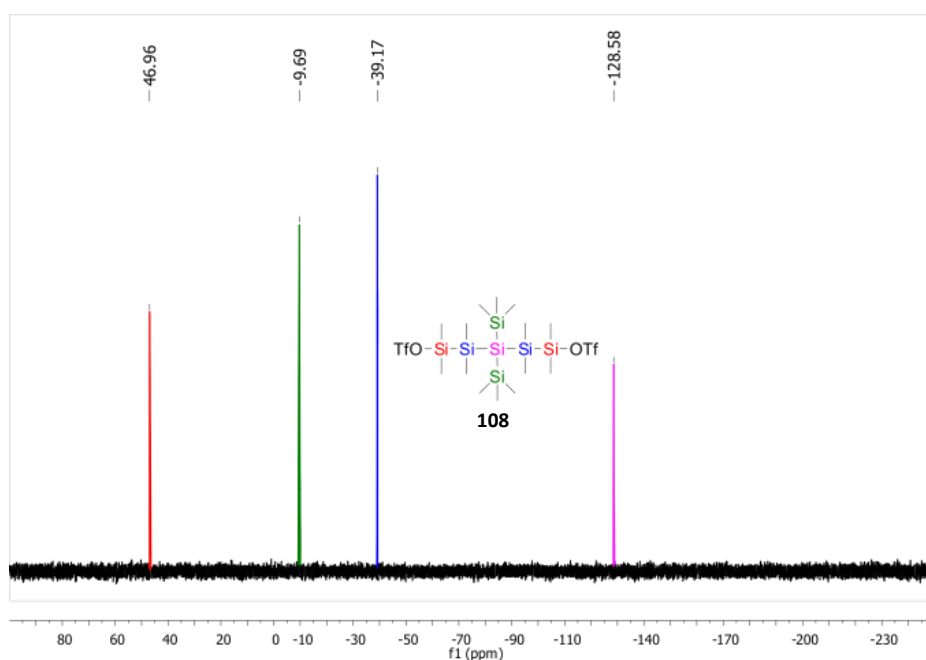


Auch die Ummetallierung des Kaliumsilanids **115** zur MgBr-Spezies **117** nach Schema 3 oder die Verwendung von  $\text{PhSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  **118** anstelle des OTf-Derivates **105** führten zu keinem selektiveren Reaktionsverlauf. Das erhaltene Produktgemisch bestehend aus **59**, **106** und **107** konnte jedoch säulenchromatographisch getrennt und das Zielprodukt **107** in Ausbeuten von etwa 50% isoliert werden. Wie aus Abbildung 45 erkennbar ist, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes **107** nach der säulenchromatographischen Trennung nur mehr die für **107** zu erwartenden Signale.



**Abbildung 45:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **107** vor und nach säulenchromatografischer Trennung mit *n*-Heptan über Kieselgel

Quantitativ verlief hingegen die anschließende Umsetzung von **107** mit TfOH zum Silanylditriplat **108**. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Reaktionslösung zeigt lediglich die für **108** zu erwartenden vier Signale (Abbildung 46). Da **108** sehr hydrolyseempfindlich ist, wurde es für die nachfolgenden Cyclisierungsreaktionen jeweils frisch hergestellt.

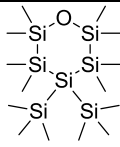
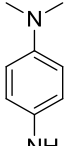
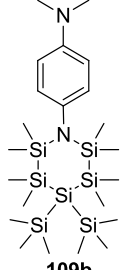
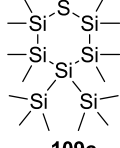
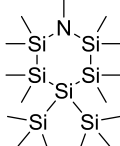
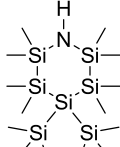
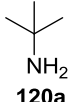
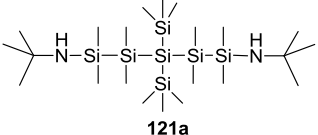
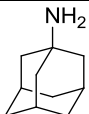
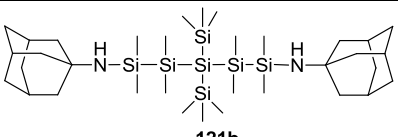


**Abbildung 46:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Silanylditriplat **108**

## 4.2.2 Cyclisierung und Einführung der endocyclischen Heteroatome

Zur Cyclisierung und Einführung der endocyclischen Heteroatome wurde **108** mit verschiedenen O-, N- und S-funktionellen Reagenzien umgesetzt. Tabelle 5 zeigt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und Ergebnisse, die nachfolgend diskutiert werden.

Tabelle 5: Cyclisierungsreaktionen von **108**

Reagenz	Produkt	Bemerkung
H <sub>2</sub> O	 <b>109a</b>	Produkt isoliert und vollständig charakterisiert; Ausbeute 60 %; Kristallstrukturanalyse
 <b>119</b>	 <b>109b</b>	Produkt isoliert; unvollständig charakterisiert da eine Aufreinigung nicht möglich war; keine Ausbeute bestimmt; Kristallstrukturanalyse
Li <sub>2</sub> S(Et <sub>3</sub> BH)	 <b>109c</b>	Produkt isoliert und vollständig charakterisiert; Ausbeute 45 %; Kristallstrukturanalyse
NH <sub>2</sub> Me	 <b>109d</b>	Produkt isoliert und vollständig charakterisiert; Ausbeute 58 %; kristallisiert amorph
NH <sub>3</sub>	 <b>109e</b>	Produkt isoliert und vollständig charakterisiert; Ausbeute 58 %; Kristallqualität nicht ausreichend für eine Kristallstrukturanalyse
 <b>120a</b>	 <b>121a</b>	Produkt nicht isoliert; Cyclisierung nicht möglich
 <b>120b</b>	 <b>121b</b>	Produkt isoliert und vollständig charakterisiert; Ausbeute 45 %; Kristallstrukturanalyse; Cyclisierung nicht möglich

### 4.2.2.1 Oxacyclohexasilan

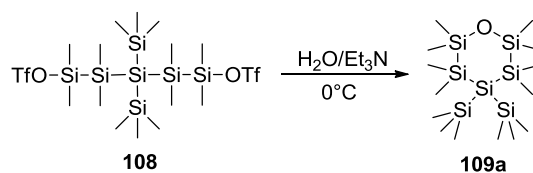


Abbildung 47: Cyclisierung von **108** zu **109a**

Die Synthese des Oxacyclohexasilans **109a** gelang einfach durch Hydrolyse von **108** mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  als Hilfsbase (Abbildung 47). Nach Kristallisation aus Pentan oder nach Säulenchromatographie konnte die Zielverbindung **109a** in 60 % Ausbeute in Form farbloser, luftstabiler Kristalle isoliert werden. Wie aus Abbildung 48 erkennbar ist, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes **109a** nach der säulenchromatographischen Trennung nur mehr die für **109a** zu erwartenden 4 Signale.

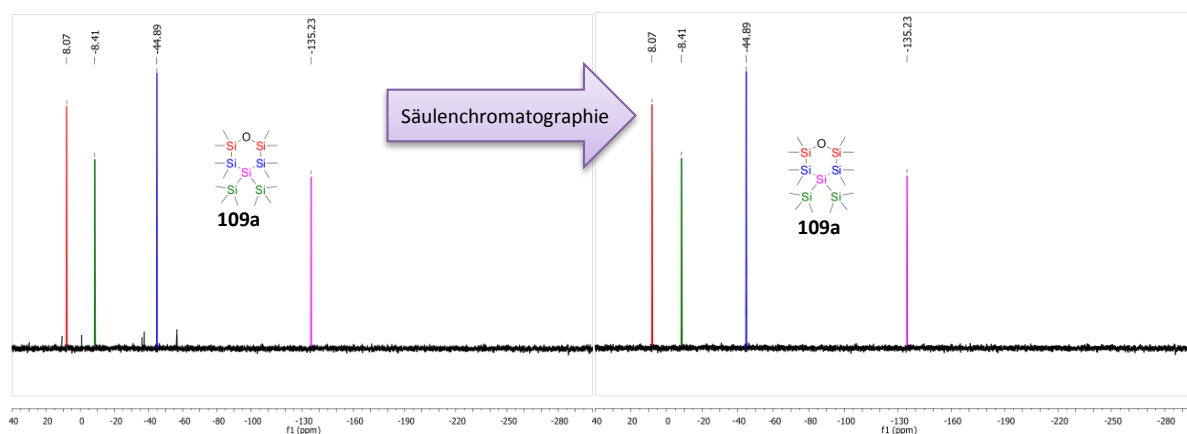


Abbildung 48:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **109a** vor und nach säulenchromatographischer Trennung mit *n*-Heptan über Kieselgel

Das Reaktionsprodukt **109a** wurde sowohl spektroskopisch und durch Elementaranalyse als auch durch eine Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Strukturdaten sowie eine vergleichende Diskussion befinden sich im Kapitel 4.7. Die im experimentellen Teil zusammengefassten Daten stehen im Einklang mit der für **109a** vorgeschlagenen Struktur. Aufgrund der außergewöhnlich hohen Stabilität gegenüber Hydrolyse und Luft und der relativ einfachen Darstellung ist **109a** ein ideales Substrat für Folgereaktionen.

### 4.2.2.2 Thiacyclohexasilan

Mit  $\text{Li}_2\text{S}(\text{Et}_3\text{BH})$  ließ sich **108** glatt zum Thiacyclohexasilan **109c** umsetzen (Abbildung 49).

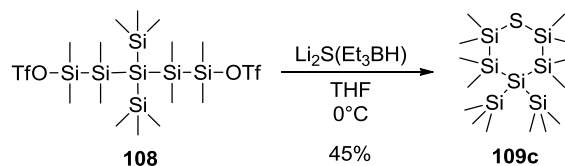


Abbildung 49: Cyclisierung von **108** zu **109c**

$\text{Li}_2\text{S}(\text{Et}_3\text{BH})$  wurde vor der Umsetzung nach einer Vorschrift von Hengge et. al.<sup>106</sup> aus  $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$  und Schwefel frisch synthetisiert und anschließend direkt in der Synthese von **109c** eingesetzt. Nach Kristallisation aus Pentan konnte die Zielverbindung **109c** in 45 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Das Reaktionsprodukt **109c** wurde sowohl spektroskopisch und durch Elementaranalyse als auch durch eine Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Die im experimentellen Teil zusammengefassten Daten stehen im Einklang mit der für **109c** vorgeschlagenen Struktur. Strukturdaten sowie eine vergleichende Diskussion finden sich im Kapitel 4.7 wieder.

Bei Folgereaktionen wurden vor allem bei der  $\text{KO}^t\text{Bu}$ -induzierten Abspaltung einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe wesentlich mehr Nebenreaktionen beobachtet als bei der vergleichbaren Si-O-Verbindung **109a**. Aufgrund dieser Tatsache und wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit, die sich ebenfalls nachteilig im Verlauf weiterer Folgereaktionen auswirkten, wurden keine weiteren Reaktionen mit **109c** mehr durchgeführt.

### 4.2.2.3 Azacyclohexasilane

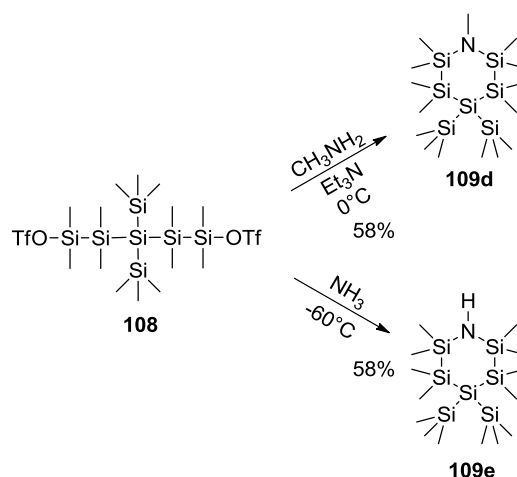


Abbildung 50: Darstellung der Azacyclohexasilane **109d** und **109e**

Die Synthese von *N*-Methylazacyclohexasilan (**109d**) erfolgte über die Umsetzung von **108** mit einer 1M etherischen  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Lösung in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  als Hilfsbase (Abbildung

<sup>106</sup> H. Stueger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 1-15.

50). Nach Kristallisation aus Pentan konnte die Zielverbindung **109d** in 58 % Ausbeute in Form von farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen isoliert werden. Wie aus Abbildung 51 erkennbar ist, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **109d** die 4 zu erwartenden Signale bei -137.78, -43.77, -8.32 und -1.64 ppm.

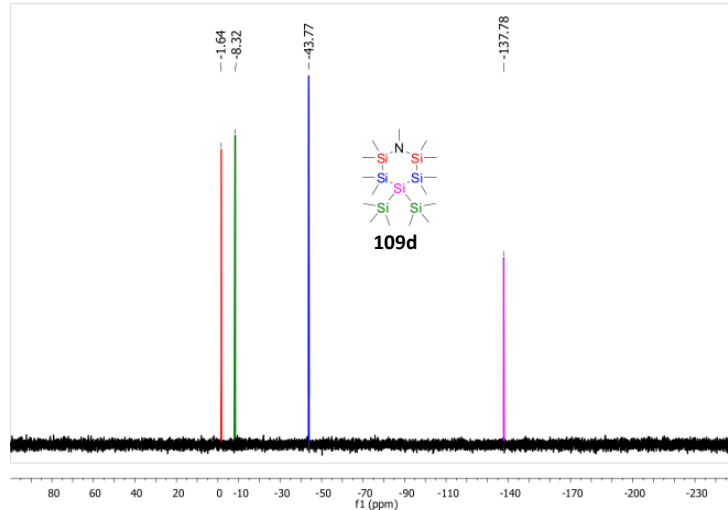


Abbildung 51:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **109d**

Die Darstellung vom Aminocyclohexasilan **109e** gelang über den Ringschluß von **108** mit flüssigem  $\text{NH}_3$ , welcher gleichzeitig auch als Hilfsbase und Lösungsmittel diente (Abbildung 50). Nach Kristallisation aus Pentan konnte die Zielverbindung **109e** in 58 % Ausbeute in Form von farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen isoliert werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes **109e** zeigte im Einklang mit der Struktur von **109e** 4 Linien bei -135.70, -44.67, -8.44 und -5.24 ppm (Abbildung 52).

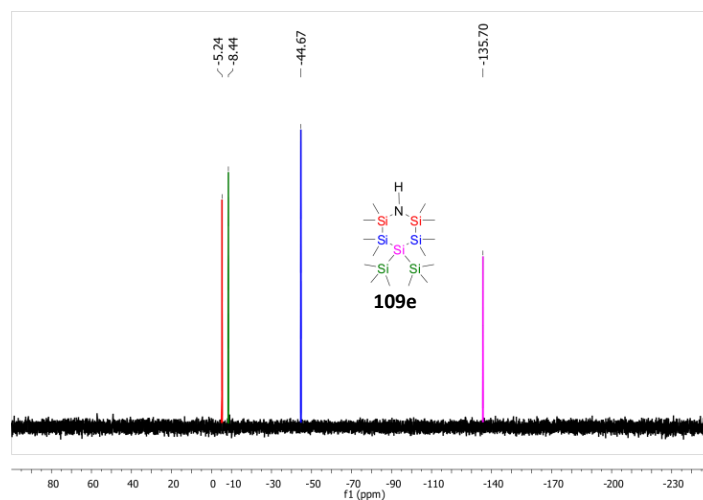


Abbildung 52:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Aminocyclohexasilan **109e**

Die isolierten Reaktionsprodukte **109d** und **109e** wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Die Kristallqualität reichte jedoch nicht für eine Einkristallstrukturanalyse aus.

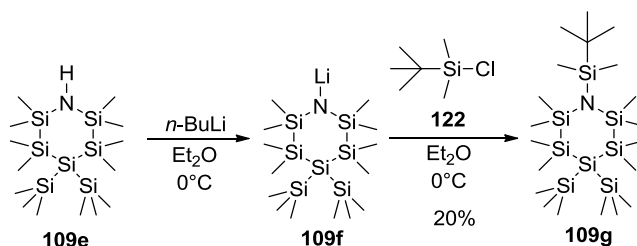


Abbildung 53: Darstellung von **109g** aus **109e**

Da **109e** sehr hydrolyseempfindlich ist, wurde **109g** hergestellt, um die Hydrolysestabilität zu steigern. Dazu wurde **109e** mit *n*-BuLi zur lithiierten Spezies **109f** umgesetzt und anschließend mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan **122** zu **109g** gekuppelt (Abbildung 53). Nach Kristallisation aus Pentan konnte die Zielverbindung **109g** in 20 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Das Reaktionsprodukt **109g** wurde spektroskopisch und durch Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes **109g** zeigt im Einklang mit der Struktur von **109g** 5 Linien bei -135.29, -44.38, -8.17, -4.90 und -4.04 ppm (Abbildung 54).

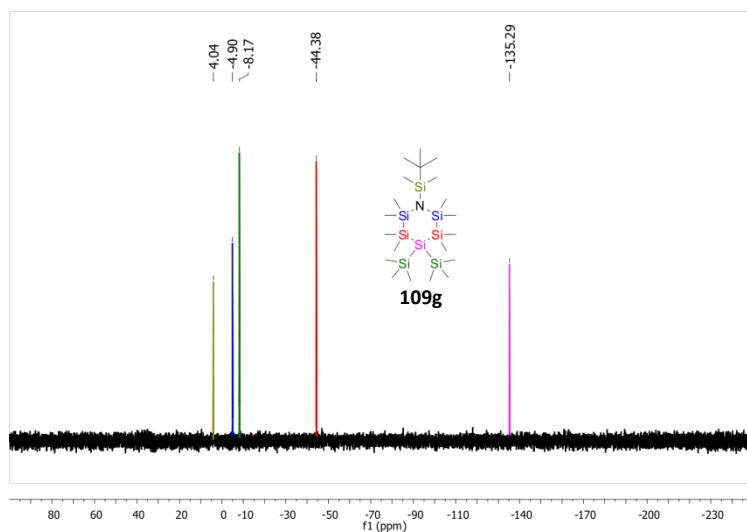


Abbildung 54:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **109g**

Obwohl das tertiäre Amin **109g** sterisch stark abgeschirmt ist, reagierte es in Gegenwart von Wasser immer noch quantitativ zum Sauerstoffring **109a**. Dies konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden (Abbildung 55).

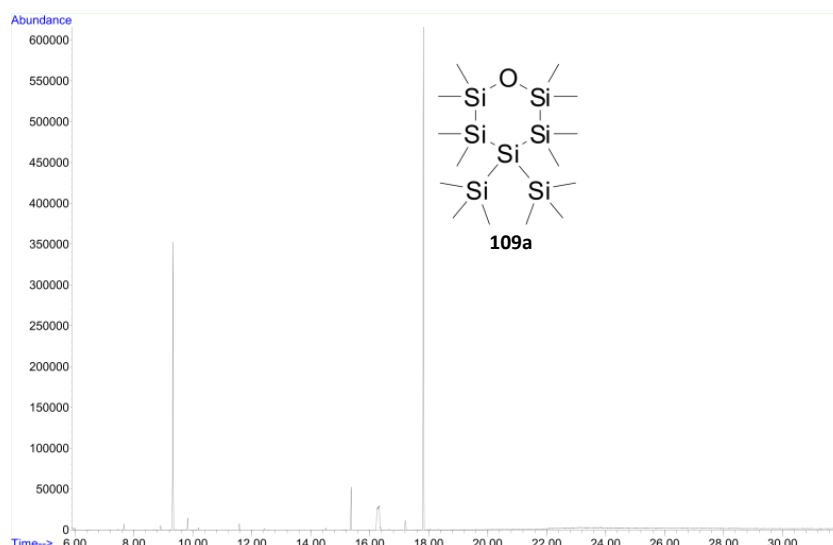


Abbildung 55: Gaschromatogramm der Reaktionslösung von **109g**

Da **109g** nicht hydrolysestabil ist und in Gegenwart der Si-N-Si Bindung keine säulenchromatographische Trennung möglich ist, ist der Heterocyclus **109g** für Folgereaktionen auch nur eingeschränkt tauglich.

Die direkte Synthese von sperrigen *N*-Heterocyclen durch Cyclisierung aus **108** mit diversen Aminen (**120a** und **120b**) ist nicht zielführend (Abbildung 56). Vermutlich aus sterischen Gründen ergab die Umsetzung von **108** mit *t*-BuNH<sub>2</sub> oder AdNH<sub>2</sub> selektiv die entsprechenden offenkettigen Octasilane **121a,b**, die thermisch auch unter drastischen Bedingungen nicht cyclisierbar waren.<sup>107</sup>

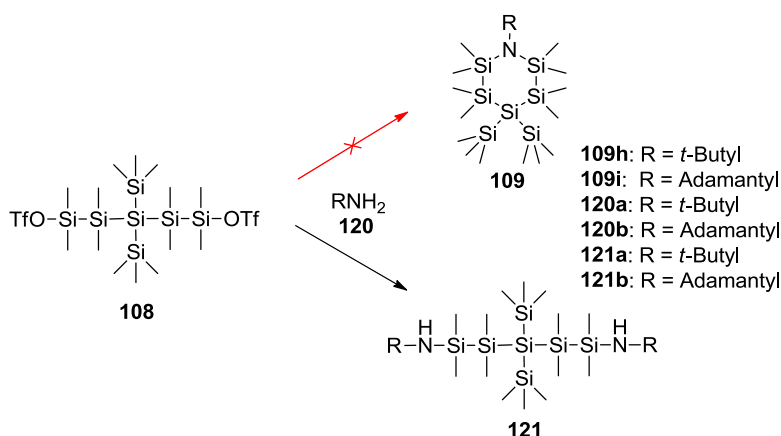


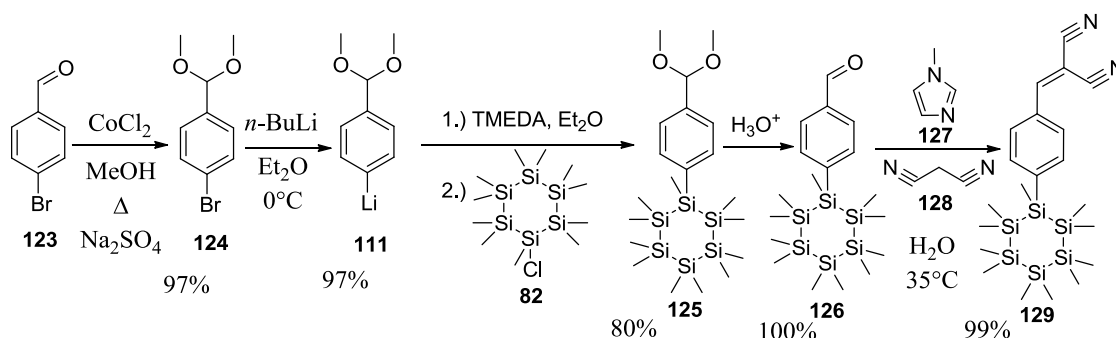
Abbildung 56: Umsetzung von **108** mit *tert*-Butylamin (**120a**) bzw. Adamantylamin (**120b**)

Beide Verbindungen (**121a** und **121b**) konnten durch <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren charakterisiert werden. Durch Kristallisation aus Aceton wurde das Reaktionsprodukt **121b** als farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle erhalten und sowohl durch eine Elementaranalyse als auch durch eine Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

<sup>107</sup> T. H. Newman, R. West, R. T. Oakley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, 159-168.

### 4.2.3 Einführung der Cyanoakzeptorgruppe

Als Vorversuch, um die optimalen Reaktionsparameter ermitteln zu können, wurde **129** ausgehend von **123**, synthetisiert (Schema 4). Hierzu wurde der Aldehyd **123** nach einer abgeänderten Vorschrift von Punniyamurthy et. al.<sup>108</sup> mittels Cobalt(II)-katalysierter Synthese geschützt (Schema 4).



Schema 4 Darstellung der Siliziumspacer-Akzeptor-Verbindung **129**

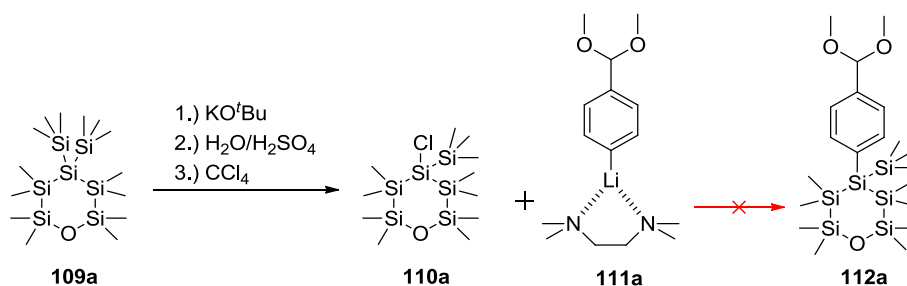
Um das entstehende Wasser zu binden, das in Anwesenheit des  $\text{CoCl}_2$  als Rückreaktion das gebildete Acetal **124** wieder spaltet, wurde zu Reaktionsbeginn etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zugegeben. Dadurch steigerte sich die Ausbeute auf 97%. Die anschließende Lithiierung des Vollacetals **124** mit  $n\text{-BuLi}$  verlief mit 97% sehr gut. Anschließend erfolgte die Kupplung des lithiierten Acetals **111** mit dem Chlorcyclohexasilan (**82**) mit Ausbeuten von bis zu 80%. Die Umsatzkontrolle erfolgte mittels GC. Der nächste Schritt war die saure Hydrolyse des Vollacetals **125** zum Aldehyden **126**, welcher dann durch die Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäuredinitril (**128**) zum Benzylidenmalonsäuredinitril **129** reagierte. Die Knoevenagel-Kondensation wurde nach einer Vorschrift von Malhotra et. al.<sup>109</sup> mit identischer Ausbeute (99%) durchgeführt.

Da die Vorversuche zur Darstellung von **129** in sehr guten Ausbeuten funktionierten, wurden diese Parameter zur Kupplung des lithiierten Acetals **111a** mit dem O-Ring **110a** verwendet (Schema 5).

<sup>108</sup> S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4917-4920.

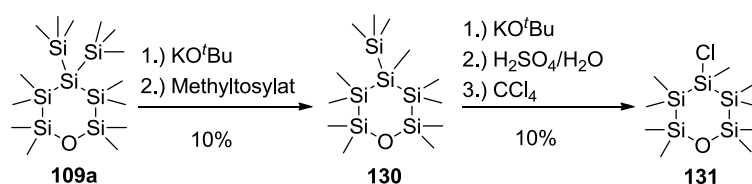
<sup>109</sup> A. Pande, K. Ganesan, A. K. Jain, P. K. Gupta, R. C. Malhotra, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 133-136.





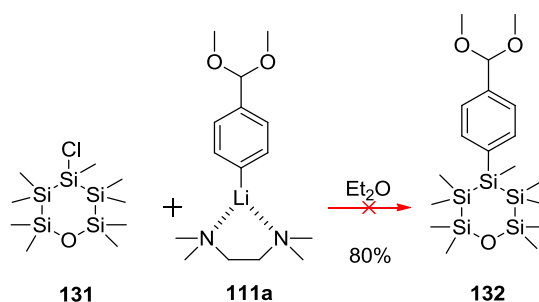
Schema 5: Kupplungsreaktion von **110a** zu **112a**

Ausgehend von **109a** wurde **110a** in drei Stufen über die Chlorierung des entsprechenden H-Silans mit Ausbeuten von insgesamt 20% dargestellt (Schema 5). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes **110a** zeigt im Einklang mit der Struktur von **110a** 4 Linien bei 8.78, -9.66, -11.96 und -45.15 ppm. Die Kupplungsreaktion von **110a** mit dem lithiierten Acetal **111a** verlief jedoch erfolglos. Auch die Variation der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und der Zutropfgeschwindigkeit führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die TMS-Gruppe das Chlorid-Atom sterisch abschirmt und daher der lithiierte Acetal **111a** nicht nukleophil angreifen kann. Aus diesem Grund wurde die TMS-Gruppe durch eine Methylgruppe ersetzt (Schema 6), wodurch sich **131** von **82** nur noch durch das endocyclische O-Atom unterscheidet.



Schema 6: Synthese von **131**

Auch die Umsetzung von **131** mit dem lithiierten Acetal **111a** verlief jedoch erfolglos (Schema 7).



Schema 7: Kupplungsreaktion von **131** zu **132**

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass der im Ring befindliche Sauerstoff durch seine Donorwirkung die Elektronendichte entlang des Siliziumgrundgerüsts schiebt und somit die Chlor-Silizium Bindung stabilisiert (Abbildung 57).

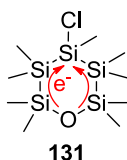
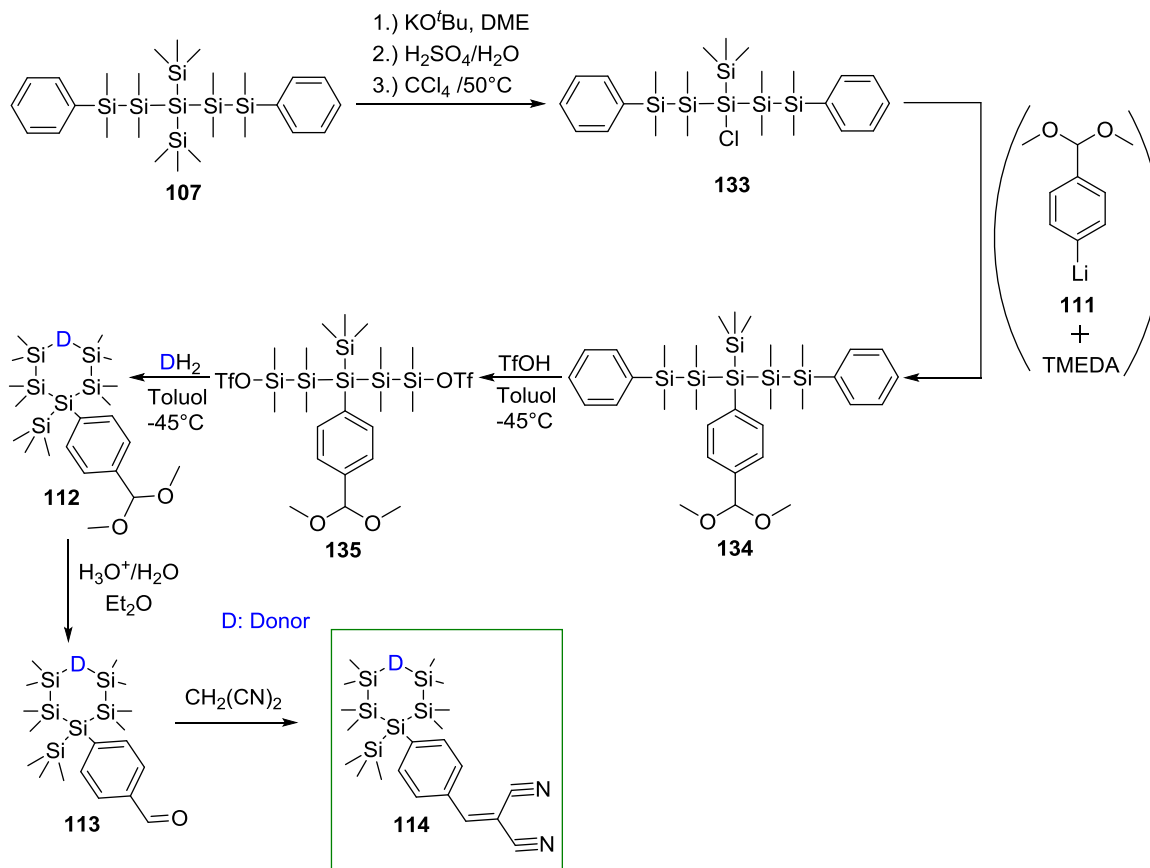


Abbildung 57: Stabilisierung der Si-Cl Bindung

### 4.3 Syntheseweg 3

Da die Kupplung des Ringsystems **131** mit **111a** nicht funktionierte, wurde Syntheseweg 3 entwickelt (Schema 8). Hierbei soll der Akzeptor **111a** mit dem Siliziumgrundgerüst **133** gekuppelt werden, bevor der Ringschluß durchgeführt wird. Ausgehend vom linearen Pentasilan **107**, soll im ersten Schritt eine TMS-Gruppe durch ein Chlor-Atom substituiert werden. Das daraus erhaltene Chlorsilan **133** soll im Folgeschritt mit dem lithiierten Teilakzeptor **111** zu **134** gekuppelt werden. Eine Umsetzung von **134** mit zwei Äquivalenten TfOH soll das Ditriflat **135** ergeben, welches dann mit diversen Donoren zum Ringsystem **112** cyclisiert werden kann. Im Anschluss soll das Vollacetal **112** am Donor zum Aldehyd **113** sauer hydrolysiert werden, um im Folgeschritt mit Malonsäuredinitril in einer Knoevenagel-Kondensation das Benzylidenmalonsäuredinitril **114** zu ergeben.



Schema 8: Syntheseweg 3

Die Darstellung des Chlorsilans **133** aus **107** erfolgte quantitativ über drei Schritte (Schema 8). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes **133** zeigte im Einklang mit der Struktur von **133** 4 Linien bei -38.48, -17.89, -10.90 und -8.73 ppm (Abbildung 58). Leider musste im Verlauf der Experimente festgestellt werden, dass bei der Kupplung des chlorierten Hexasilans **133** mit **111** (Schritt 2 in Schema 8) auch unter relativ drastischen Bedingungen kein Umsatz vom Chlorsilan **133** zu beobachten war. Auch nach einer Reaktionszeit von 24h bei 70°C waren im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich die Signale von **133** zu erkennen.

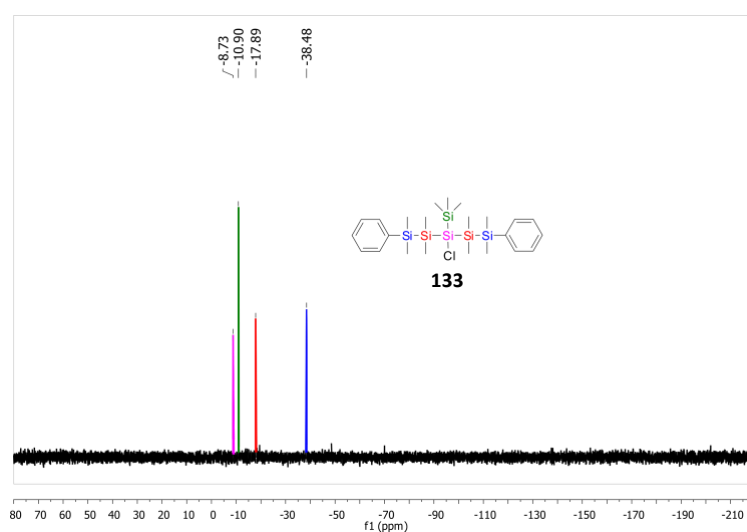
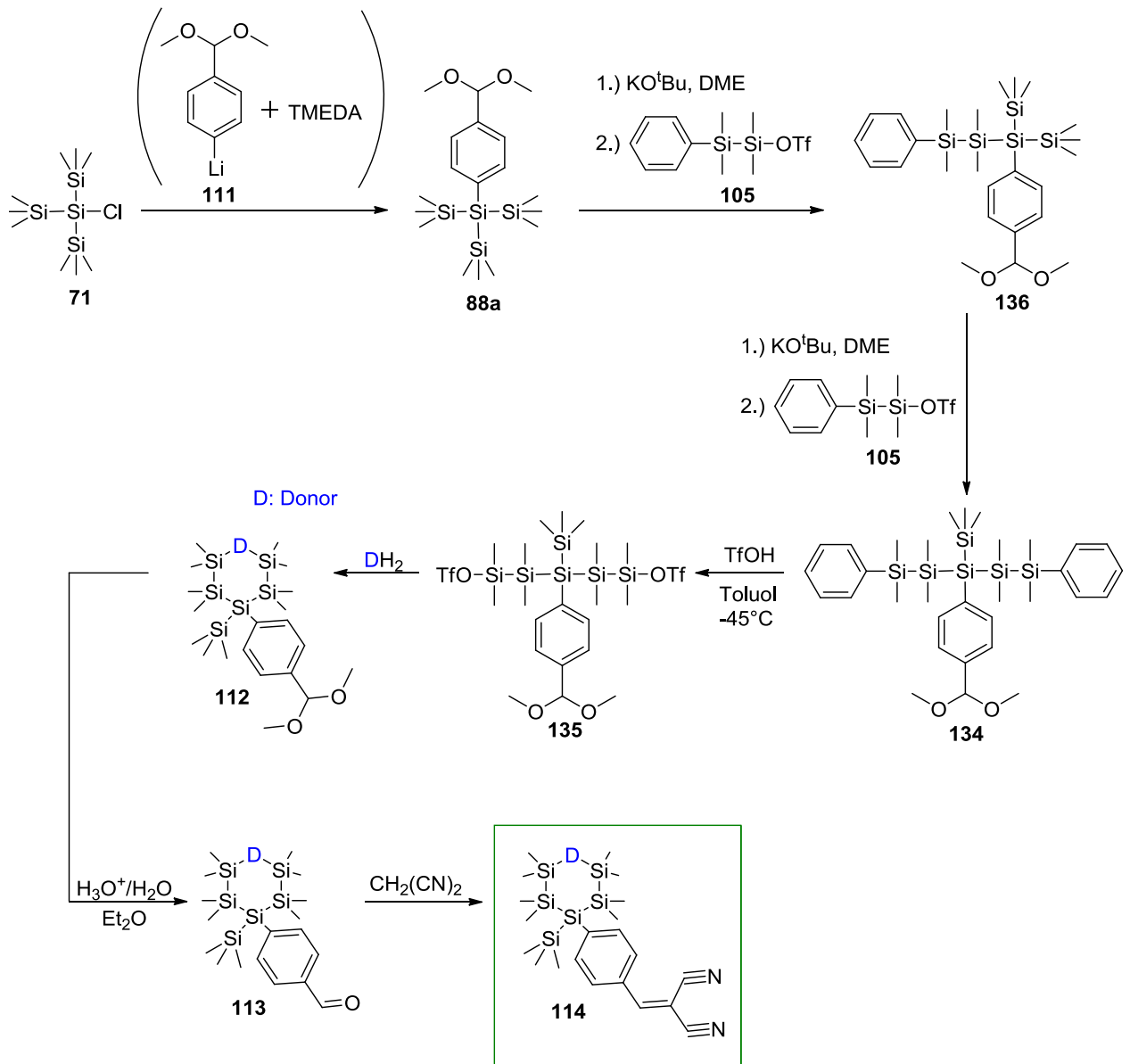


Abbildung 58:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **133**

## 4.4 Syntheseweg 4

Da auch das offenkettige Chlorsilan **133** nicht mit dem lithiiertem Acetal **111** gekuppelt werden konnte, wurde Syntheseweg 4 entwickelt (Schema 9). Bei dieser Syntheseroute soll **111** bereits vor dem Aufbau des offenkettigen  $\text{Si}_5$ -Gerüsts eingeführt werden. Dazu soll Tris(trimethylsilyl)silylchlorid (**71**) mit **111** zu **88a** umgesetzt werden, aus dem anschließend über 4 Syntheseschritte das Pentasilan **134** aufgebaut werden soll. Der Folgeschritt wäre die Abspaltung der terminalen Phenylgruppen mittels TfOH und die anschließende Ringbildung unter Einführung des Donors. Danach soll das Vollacetal **112** sauer hydrolysiert und der erhaltene Aldehyd **113** mittels Knoevenagel-Kondensation zum Benzylidenmalonsäuredinitril **114** umgesetzt werden.



Schema 9: Syntheseweg 4

Als problematisch erwies sich dabei allerdings bereits die Kupplung von **71** mit **111** (Schritt 1), die nur im kleinen Maßstab (0.7 mmol) relativ sauber verlief (vergleiche Abbildung 59 und Abbildung 60). Aus der erhaltenen Reaktionslösung konnten durch Kristallisation aus Aceton bei -30°C lediglich 0.2g an reinem **88a** isoliert werden, was für weiterführende präparative Anwendungen definitiv ungenügend ist.

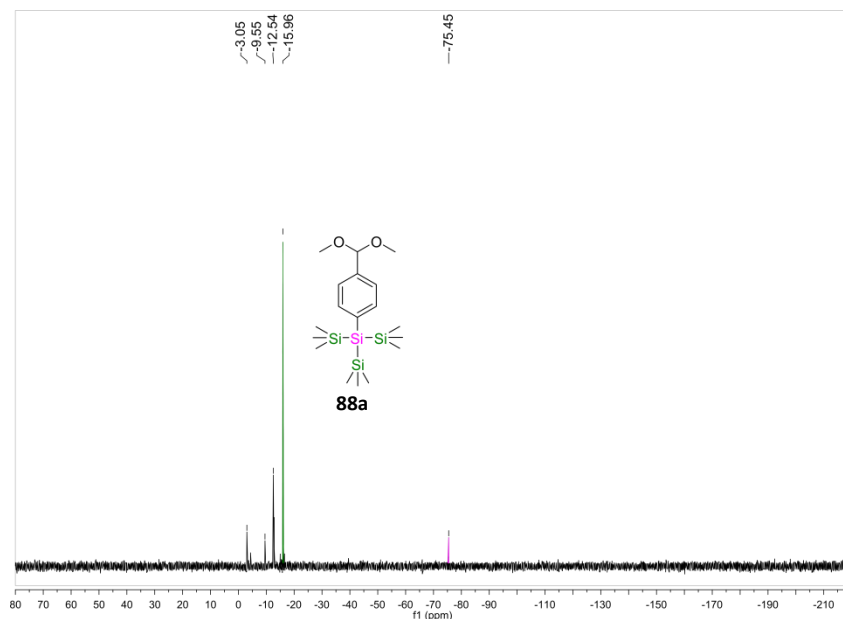


Abbildung 59:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der nach Schritt 1 erhaltenen Reaktionslösung von **88a**

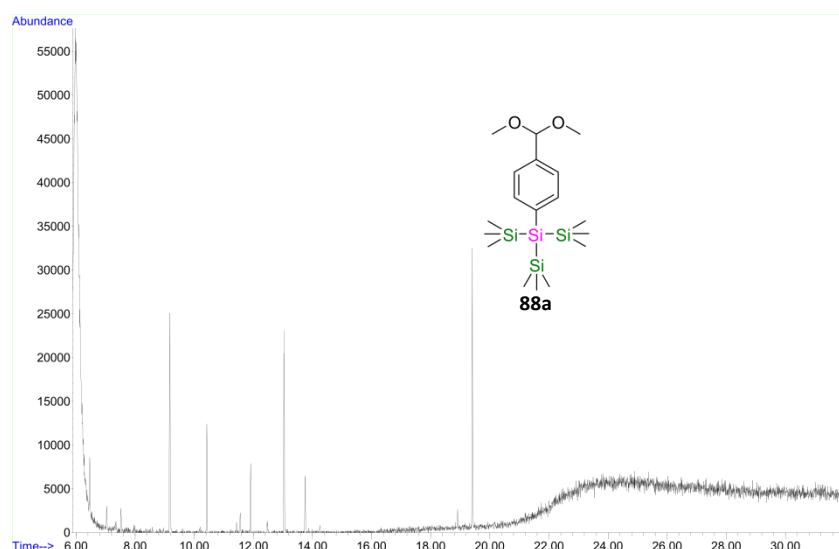
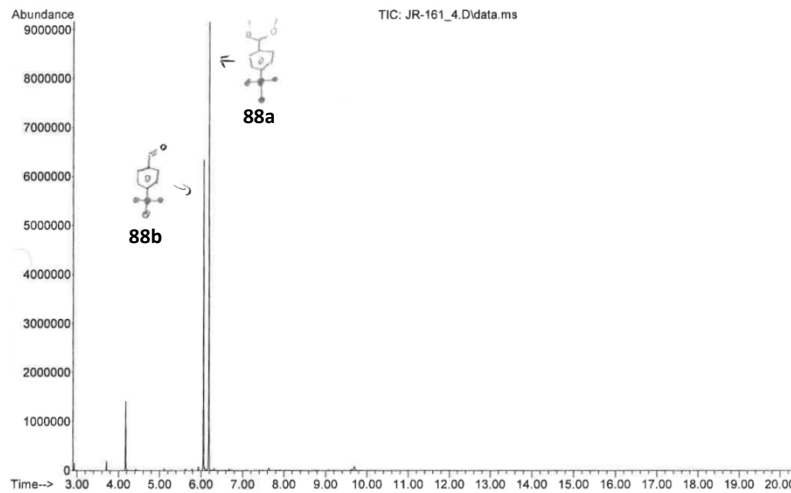


Abbildung 60: Gaschromatogramm der nach Schritt 1 erhaltenen Reaktionslösung von **88a**

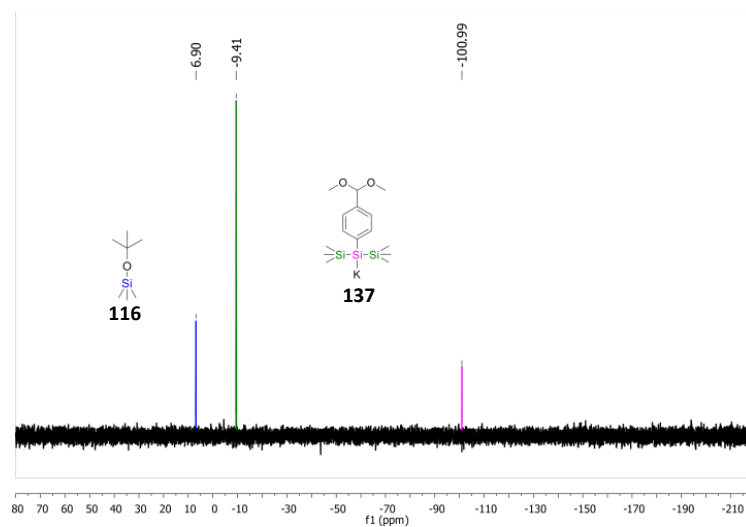
Beim Upscaling dieser Reaktion traten vermehrt Nebenreaktionen auf, wodurch die Reinigung des Produktes **88a** durch Kristallisation nicht mehr möglich war. Eine säulenchromatographische Reinigung über saurem Kieselgel von **88a** gelang ebenfalls nicht, da das Vollacetal **88a** in Gegenwart der stationären Phase teilweise gespalten wurde (vergleiche Abbildung 61). Bei Verwendung von neutralem oder basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als stationäre Phase ging die Trennleistung verloren. Auch die Zugabe von  $\text{Et}_3\text{N}$  zum Eluenten, um die Acidität des Kieselgels zu neutralisieren und somit eine Acetalspaltung zu verhindern, führte zur Verminderung der Trennleistung und machte somit die Isolierung von **88a** in präparativ verwendbaren Mengen unmöglich.

## Synthesen

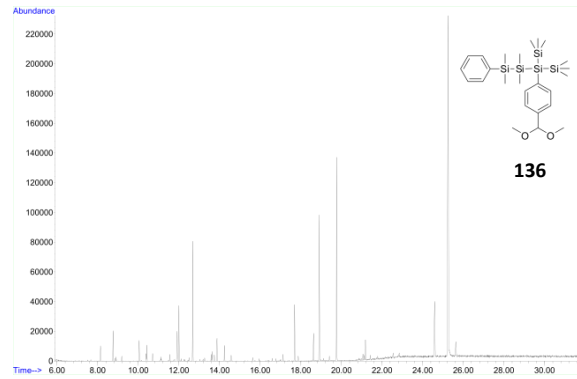


**Abbildung 61:** Gaschromatogramm von **88a** nach Säulenchromatographie über saurem Kieselgel. Das Chromatogramm zeigt neben **88a** auch etwa 40% des Produktes der Acetalspaltung **88b**

Weitere Probleme ergaben sich auch im weiteren Verlauf von Schema 9. Zwar konnte gezeigt werden, dass sich **88a** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  mehr oder weniger quantitativ zum Kaliumsilanid **137** umsetzen ließ (vergleiche Abbildung 62), bei der nachfolgenden Kupplung mit dem Disilanyltriflat **105** zum Pentasilan **136** entstanden jedoch zahlreiche Nebenprodukte (Abbildung 63).



**Abbildung 62:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der nach Umsetzung von **88a** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  erhaltenen Reaktionslösung. Das Spektrum zeigt neben den für **137** zu erwartenden Linien bei -100.99 ppm und -9.41 ppm lediglich das Signal des 2. Reaktionsproduktes  $\text{Me}_3\text{SiO}^t\text{Bu}$  (**116**).



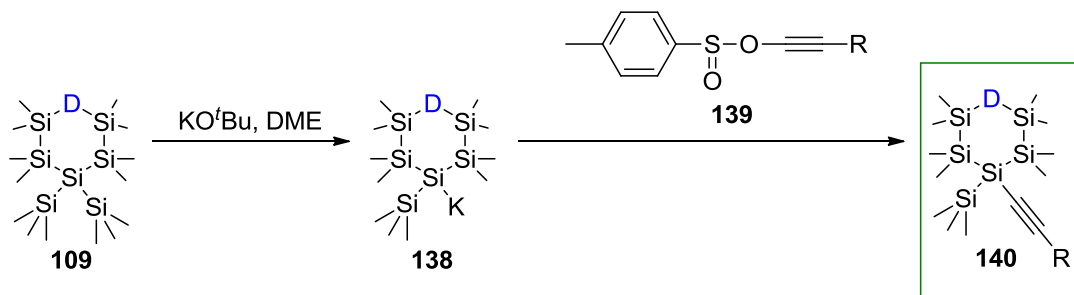
**Abbildung 63:** GC-MS der nach Umsetzung von **88a** nach Schritt 2 erhaltenen Reaktionslösung. Das Chromatogramm zeigt neben dem gewünschten Produkt **136** ( $t_R = 25.25$ ; 52 %;  $M^+ = 472.1$ ) zahlreiche Nebenprodukte unbekannter Struktur.

Ein Aufreinigen dieses Produktgemisches durch Säulenchromatographie mit  $Al_2O_3$  als stationäre Phase (Eluent *n*-Heptan oder *n*-Heptan + 1%  $Et_2O$ ) war nicht möglich.

## 4.5 Syntheseweg 5

Da der Syntheseweg 4 nicht zielführend war, wurde eine neue Strategie entwickelt, welche in Schema 10 dargestellt ist. Die Grundidee war eine elektrophile Alkinylierung von Kaliumsilanid-Verbindungen, da Chlorsilane an einem tertiären Silizium-Atom offenbar nicht reaktiv genug für eine  $S_N$ -Reaktion mit **111a** sind.

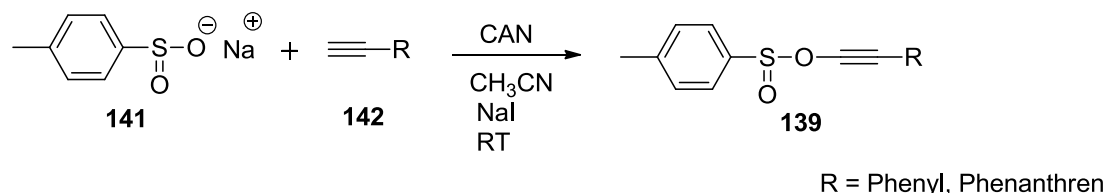
Da die Darstellung des Ringsystems **109** problemlos verlaufen war, soll das daraus hergestellte Kaliumsilanid **138** mit einem Sulfinylakzeptor **139** über 2 Stufen gekuppelt werden (Schema 10).



**Schema 10:** Syntheseweg 5

#### 4.5.1.1 Darstellung des Sulfinyl-Akzeptors

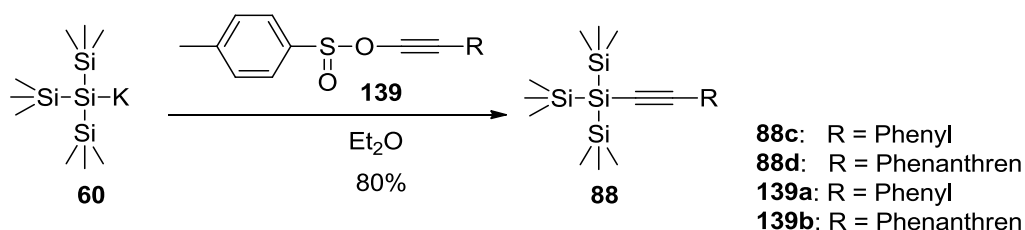
Die Darstellung der Sulfinylakzeptorgruppen von **139** (R = Ph, Phen) erfolgte wie in der Literatur beschrieben<sup>110,111,112</sup> durch die Cer(IV)ammoniumnitrat (CAN) vermittelte oxidative Addition vom Arylsulfinat **141** an die entsprechenden Alkine<sup>113</sup> **142** (Schema 11).



Schema 11: Darstellung des Sulfinyl-Akzeptors **139**

#### 4.5.1.2 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)ethynylbenzol (**88c**) und Tris(trimethylsilyl)ethynylphenanthren (**88d**)

Als Vorversuch wurde das Kaliumsilanid **60** mit Phenylethynyl-*p*-tolylsulfinat (**139a**) bzw. Phenanthrenethynyl-*p*-tolylsulfinat (**139b**) gekuppelt und die Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel und Zutropfgeschwindigkeit) optimiert (Schema 12).



Schema 12: Kupplung von Kaliumsilanid **60** mit Sulfin **139a** bzw. **139b**

In Abbildung 64 sind die DC's der Reaktionen vor und nach der Parameteroptimierung zur Darstellung von **88c** abgebildet. Man erkennt deutlich, dass die Nebenreaktionen durch die Parameteroptimierung weniger werden und dafür mehr **88c** entsteht.

<sup>110</sup> V. Nair, A. Augustine, T. G. George, L. G. Nair, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 6763-6765.

<sup>111</sup> L. Waykole, L. A. Paquette, *Organic Syntheses* **1989**, 67, 149-156.

<sup>112</sup> V. Nair, A. Augustine, T. D. Suja, *Synthesis* **2002**, 15, 2259-2265.

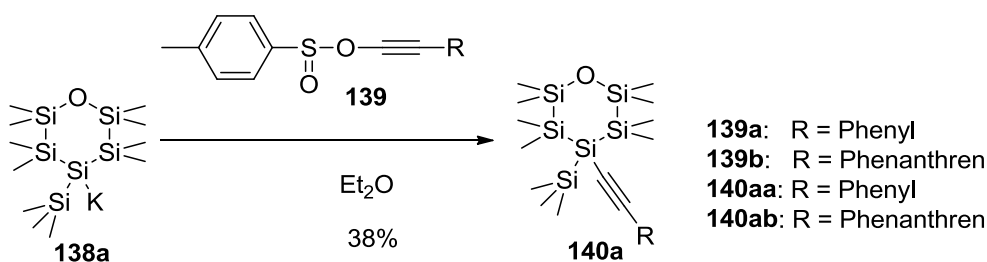
<sup>113</sup> Das TMS geschützte 9-Ethynylphenanthren wurde in einer Sonogashira-Reaktion aus 9-Bromphenanthren mit TMS-acetylen, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, und Triethylamin nach einer Vorschrift von Mayor et. al. dargestellt. Im Folgeschritt wurde das TMS-geschützte 9-Ethynylphenanthren mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entschützt. S. Grunder, D. M. Torres, C. Marquardt, A. Blaszczyk, R. Krupke, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 478-496.





Abbildung 64: DC-Vergleich von **88c** vor und nach der Parameteroptimierung

Nachdem die Reaktionsparameter optimiert wurden, wurde die Kupplung vom Ringsystem **138a** mit den Acetylenakzeptoren **139a** und **139b** durchgeführt (Schema 13).

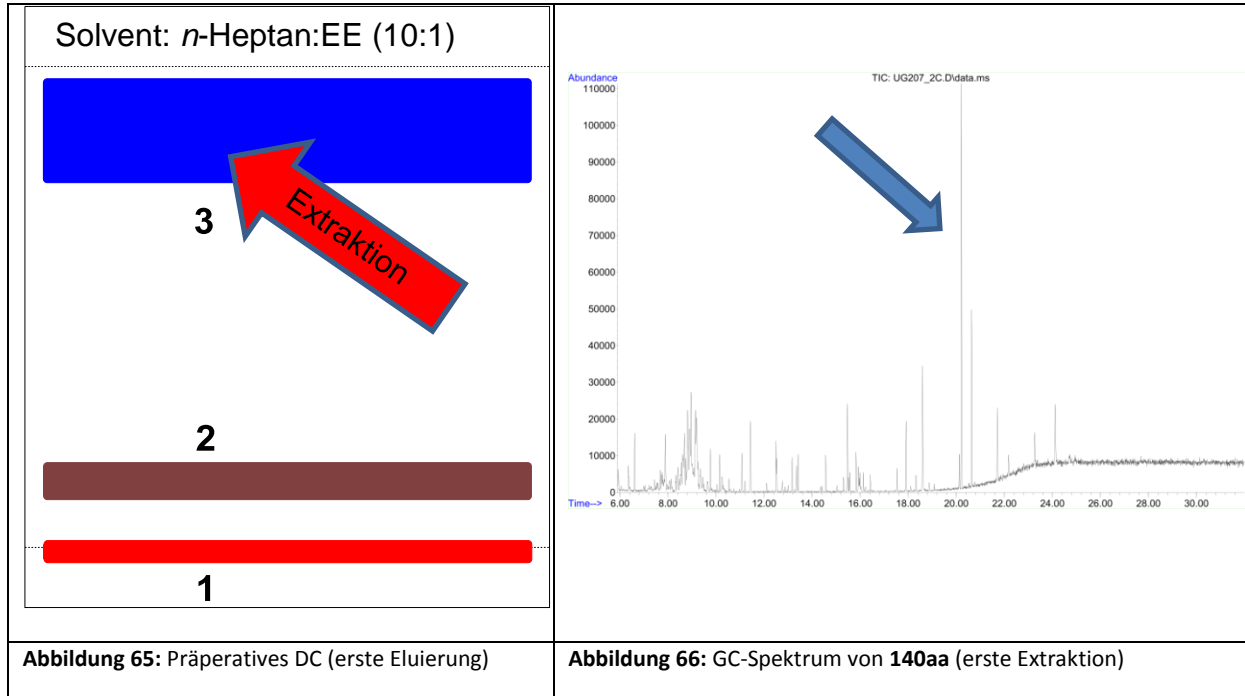


Schema 13: Kupplung des Ringsystems **138a** mit **139** zu **140a**

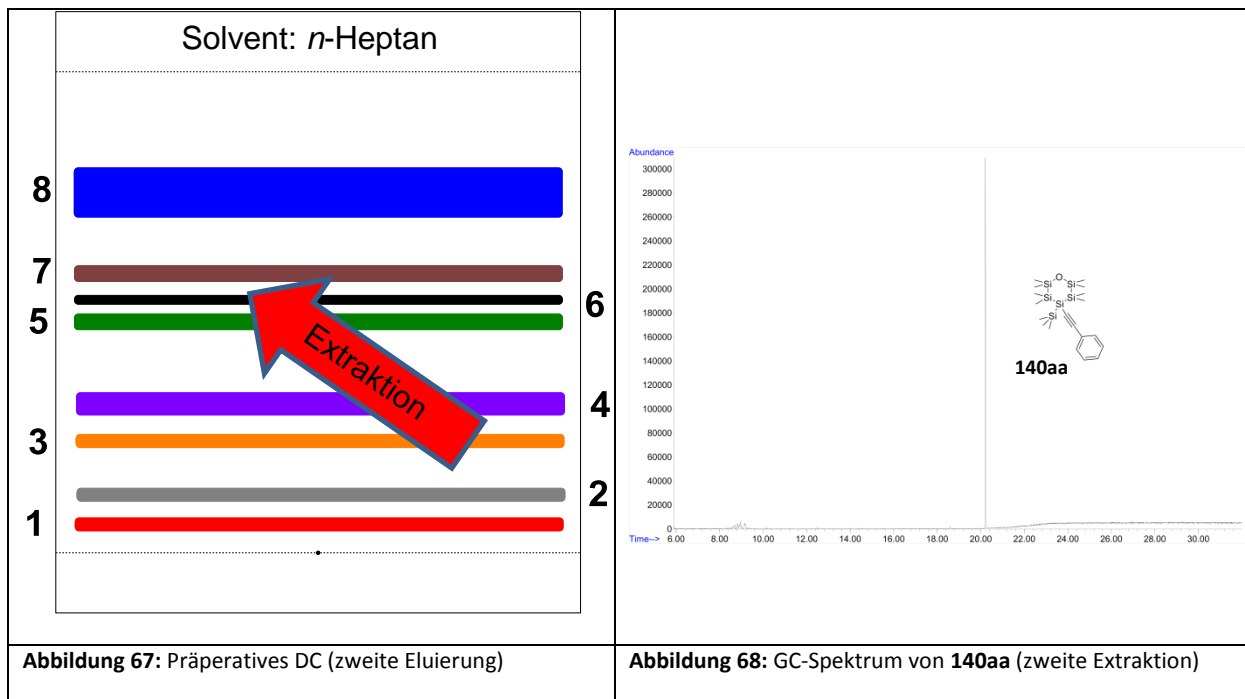
Bei der Kupplung des ringförmigen Kaliumsilanids **138a** mit den Akzeptoren **139a** und **139b** entstanden sehr viele Nebenprodukte. Trotz der optimierten Reaktionsbedingungen konnte vorerst nur eine Ausbeute von 6% erreicht werden. Die Reaktionsparameter (Temperatur und Lösungsmittel) wurden erneut optimiert und somit konnten Ausbeuten von bis zu 38% erhalten werden. Die Aufreinigung von **140aa** erfolgte durch zwei hintereinander gekoppelte präparative DC's mit unterschiedlichen Eluenten (Abbildung 65 und Abbildung 67). Bei der ersten präparativen DC (Eluent: *n*-Heptan/Essigester (10:1)) wurde die oberste Bande (Bande 3 in Abbildung 65) isoliert, in Essigester extrahiert und somit von den unpolaren Nebenprodukten abgetrennt. Im Anschluss wurde eine weitere präparative DC angefertigt, jedoch mit *n*-Heptan als Eluent. Wie in Abbildung 67 dargestellt, wurde Bande 6 isoliert, in Essigester extrahiert und aus Pentan bei  $-90^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die Aufreinigung von **140ab** erfolgte analog, durch zwei präparative DC's und anschließendes Auskristallisieren aus Pentan bei  $-90^{\circ}\text{C}$ . Die farblosen Kristalle der Reaktionsprodukte **140aa** und **140ab** wurden sowohl spektroskopisch und durch Elementaranalyse als auch durch eine Einkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Strukturdaten sowie eine vergleichende

Diskussion befinden sich im Kapitel 4.7. Die im experimentellen Teil zusammengefassten Daten stehen im Einklang mit der für **140aa** und **140ab** vorgeschlagenen Struktur.

#### 4.5.1.2.1 1. Präparative DC



#### 4.5.1.2.2 2. Präparative DC:



**140ab** ist sehr lichtempfindlich. Durch Sonneneinstrahlung polymerisierte die NMR-Probe innerhalb weniger Stunden. In Abbildung 69 ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum und in Abbildung 70  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgebildet, das diese These untermauert.

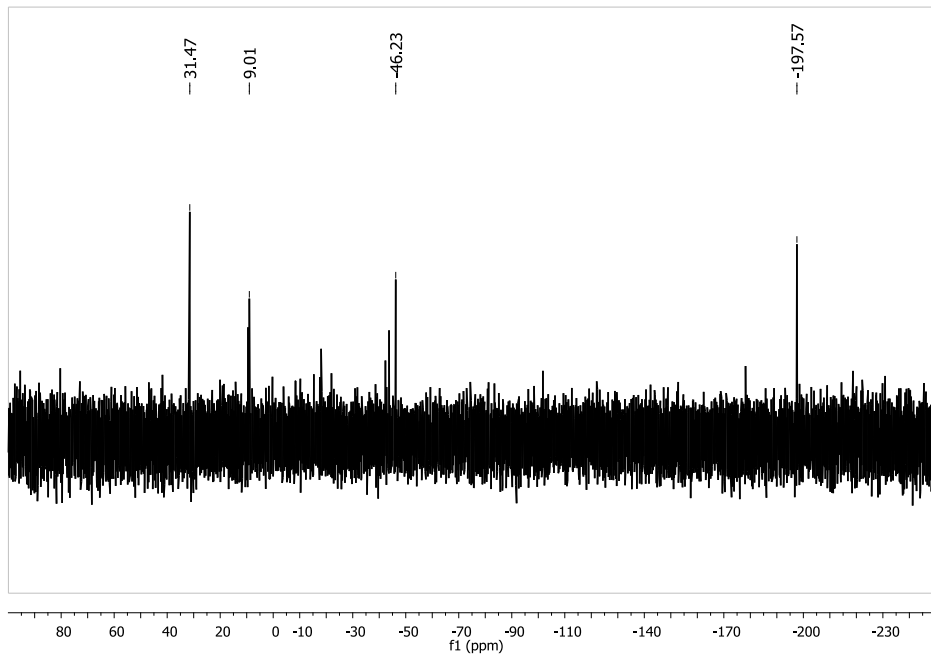


Abbildung 69:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **140ab** nach der Polymerisation

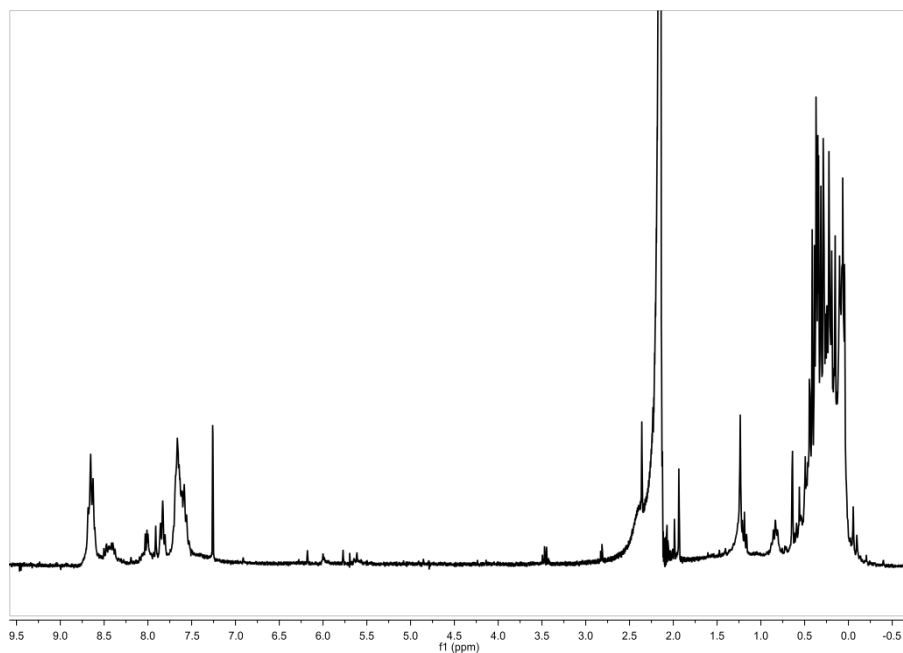
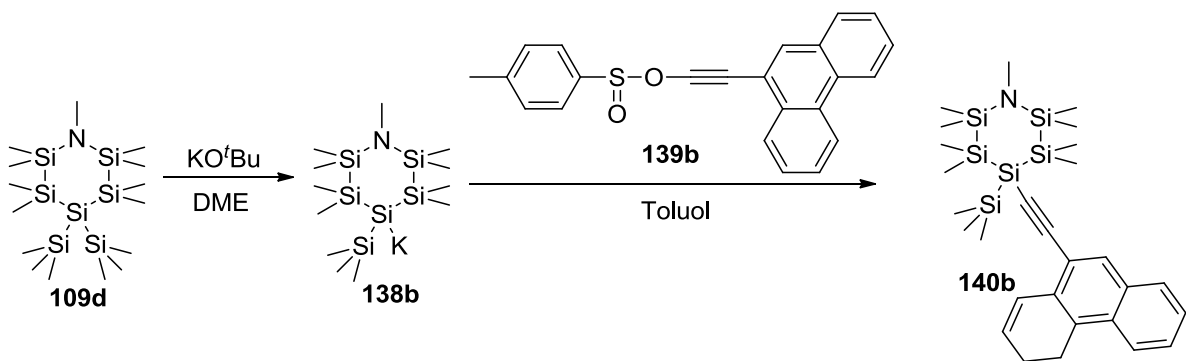


Abbildung 70:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **140ab** nach der Polymerisation

Neben der Darstellung des Oxacyclohexasilans mit Phenyl (**140aa**)- bzw. Phenanthrenakzeptor (**140ab**) wurde auch die Stickstoffspezies **140b** hergestellt. Hierfür wurde das *N*-Methylcyclohexasilan (**109d**) gewählt (Schema 14).

### 4.5.1.3 Darstellung von *N*-Methyl-2,2,3,3,5,5,6,6-octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexilan (**140b**)



Schema 14: Kupplungsreaktion des (*N*-Methylcyclohexilan)kaliums **138b** mit Ethinylphenanthren **139b**

Schon bei der Darstellung des Kaliumsilanids **138b** sieht man im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 71), dass Nebenprodukte entstanden sind.

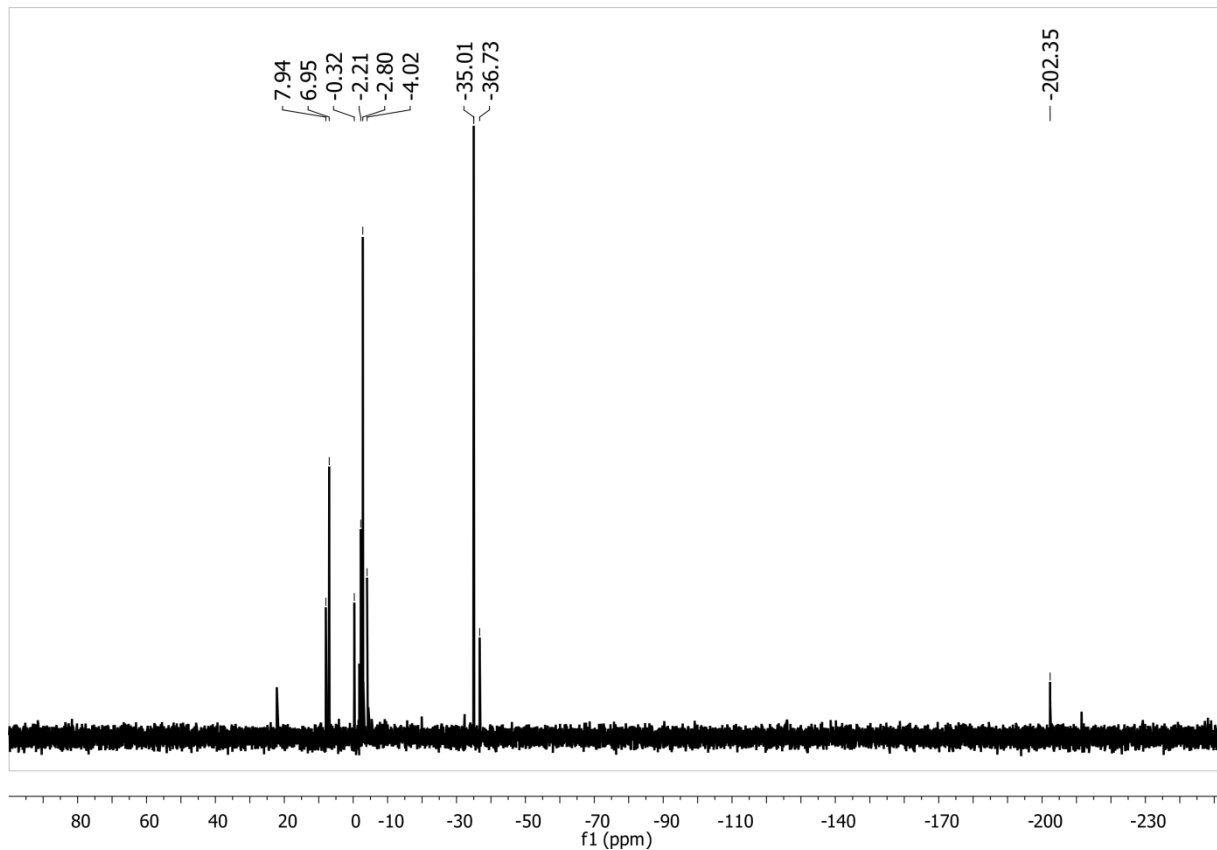


Abbildung 71:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der nach Umsetzung von **109d** mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  erhaltenen Reaktionslösung. Das Spektrum zeigt neben den für **138b** zu erwartenden Linien, mehrere Nebenprodukte.

Bei der Kupplung des Kaliumsilanids **138b** mit Ethinylphenanthren **139b** sind mehrere Nebenprodukte entstanden, die auch durch Umkristallisieren nicht abgetrennt werden konnten (Abbildung 72). Versuche zur chromatographischen Reinigung scheiterten an der Hydrolyselabilität der Si-N-Bindung.

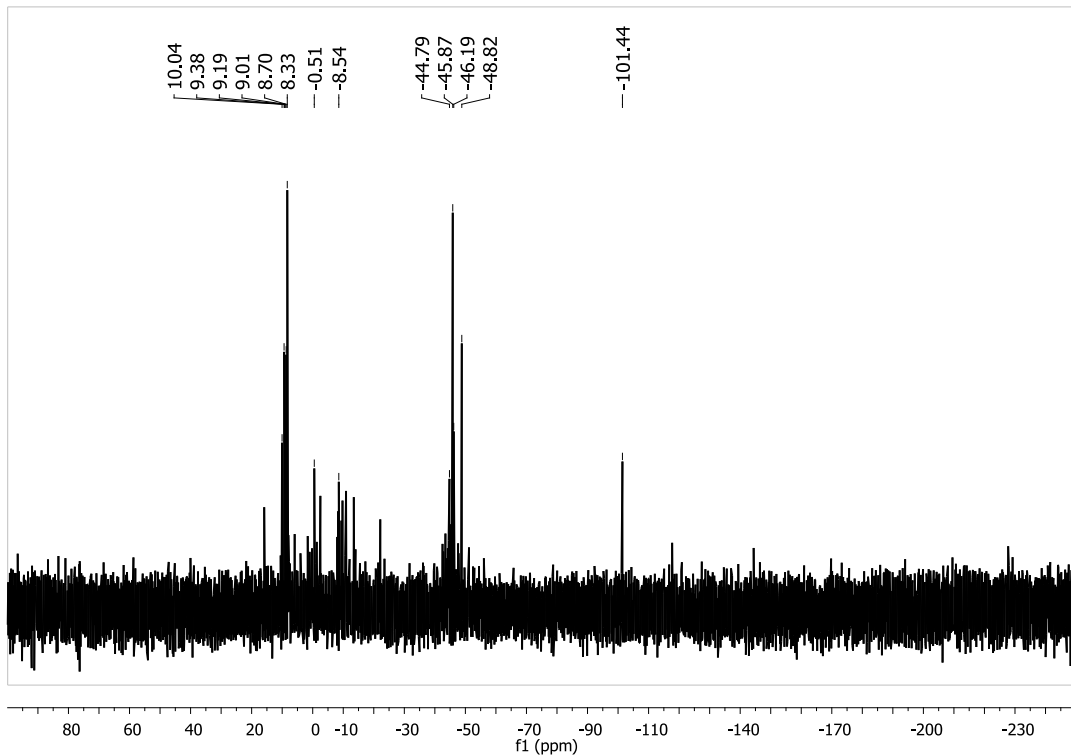
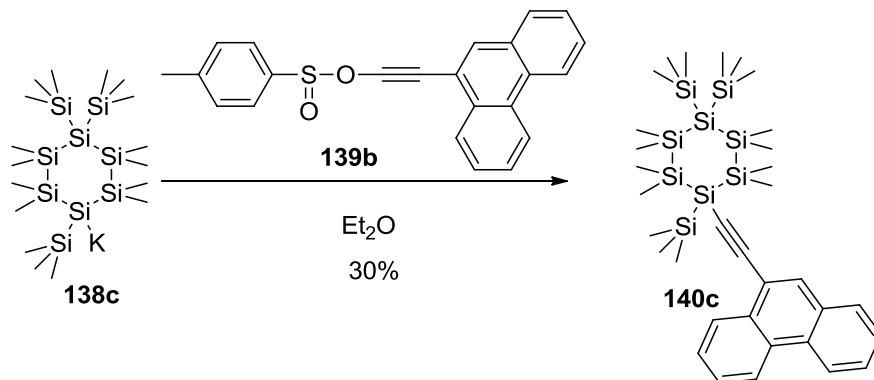


Abbildung 72:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der nach Kupplung von Kaliumsilanid **138b** mit Ethynylphenanthren **139b** erhaltenen Reaktionslösung

#### 4.5.1.4 Darstellung von 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-1,1,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (**140c**)



Schema 15: Kupplungsreaktion des Kaliumsilanids **138c** mit Ethynylphenanthren **139b** zu **140c**

Das Kaliumsilanid **138c** wurde mit Ethynylphenanthrensulfinat **139b** zu **140c** umgesetzt (Schema 15). Bei dieser Reaktion entstanden wesentlich weniger Nebenprodukte als bei der Kupplung des O-Ring-Kaliumsilanids **138a** mit demselben Akzeptor **139b** (Abbildung 73). Eine mögliche Erklärung für diesen drastischen Reaktionsunterschied könnte sein, dass durch die Donorwirkung des Sauerstoffatoms Nebenreaktionen begünstigt wurden.

O-Ring **140ab**

Ohne Donor **140c**

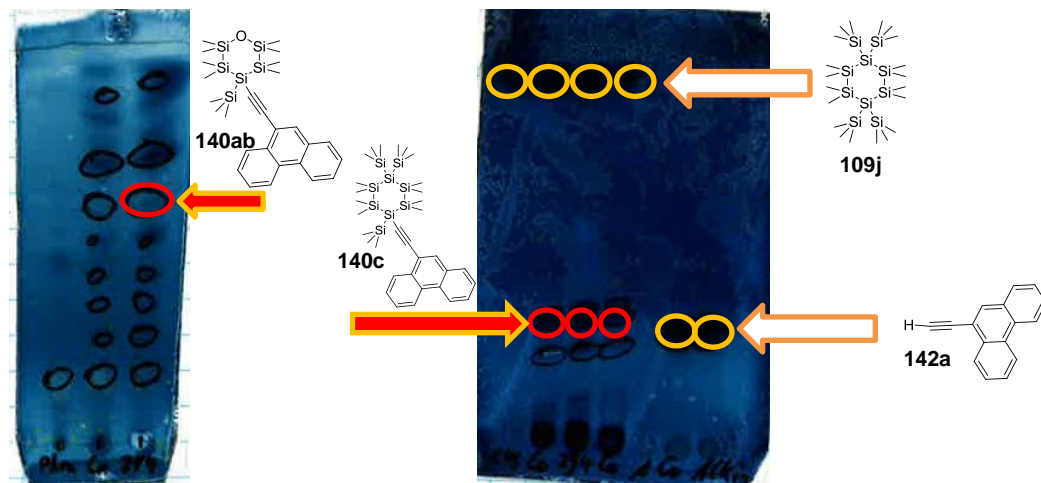


Abbildung 73: Vergleich der DC's von der Akzeptoreinführung zur Darstellung von **140ab** und **140c**

Die Isolierung von **140c** erfolgte durch zwei gekoppelte präparative DC's. In Abbildung 74 ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **140c** dargestellt.

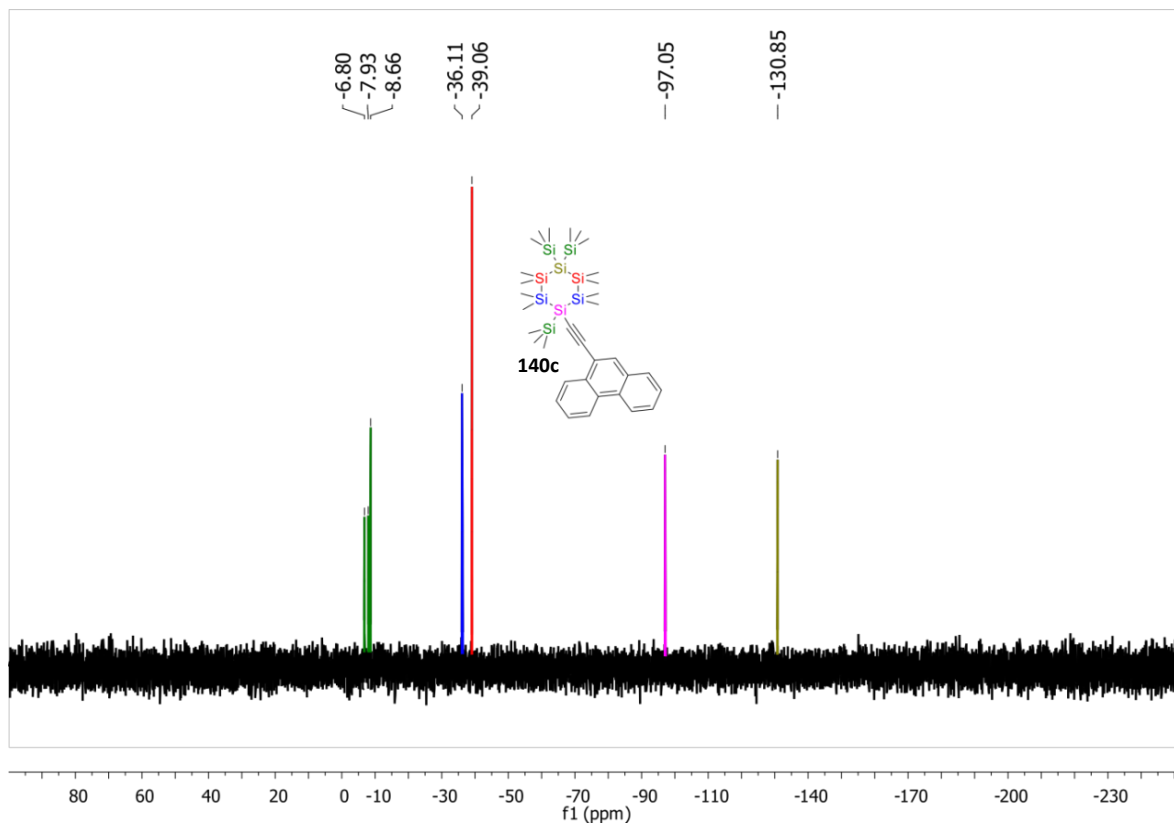


Abbildung 74:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **140c**

## 4.6 Vergleich unterschiedlicher cyclischer Silane im UV-Vis-Bereich

Ob und wie stark eine intramolekulare Donor/Akzeptorwechselwirkung bei den synthetisierten Verbindungen **140ab** und **140c** vorliegt, wurde mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde das Ringsystem mit und ohne Donor (**140ab** und **140c**) sowie mit und ohne Akzeptor (**109a** und **109j**) UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Ein zusätzliches Absorptionsmaximum im synthetisierten Donor/Akzeptor-Molekül im Vergleich zum einzelnen Donor bzw. Akzeptor weist auf einen intramolekularen „charge transfer“ hin. Dies geschieht, wenn Elektronendichte vom Donor durch elektronische Anregung, über das Siliziumgrundgerüst zum Akzeptor verschoben wird (Abbildung 75).

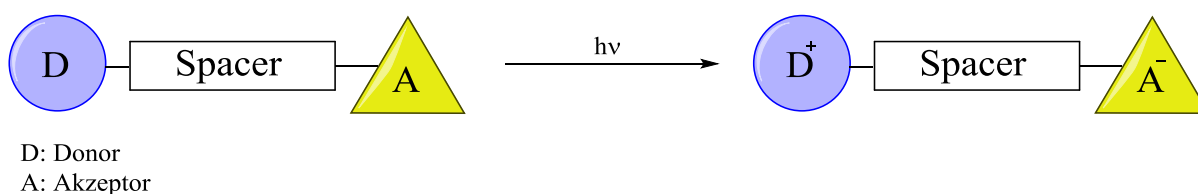


Abbildung 75: Ladungstrennung nach elektronischer Anregung

In Abbildung 76 sind die UV-Vis-Spektren von **109a**, **109d**, **109e**, **109g** und **109j** gegenübergestellt.

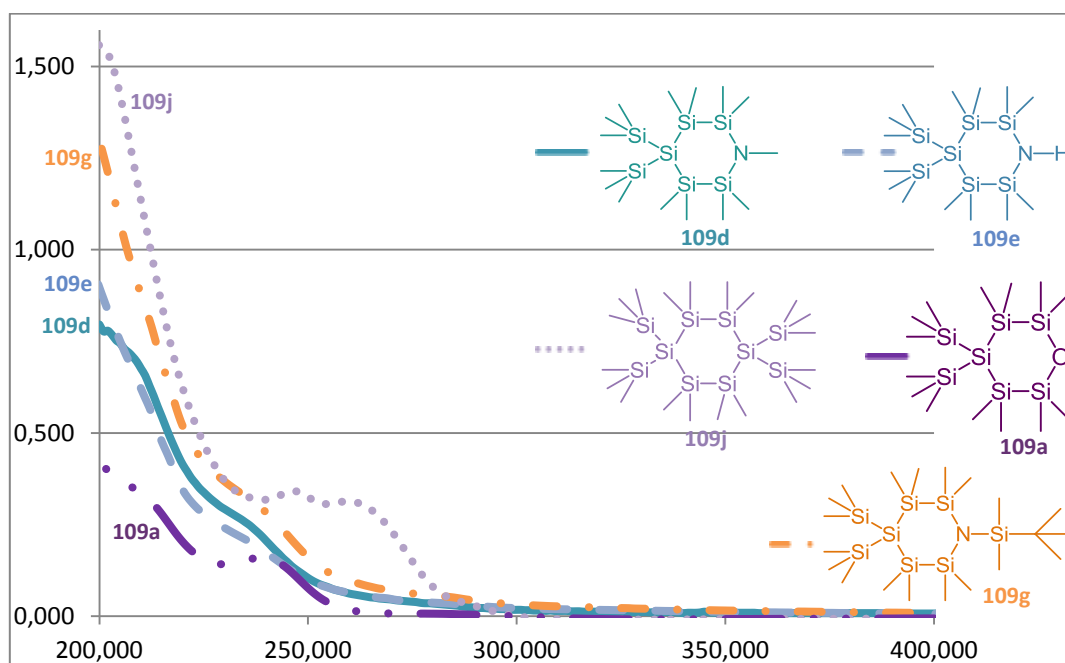


Abbildung 76: UV-Vis-Spektren aller Ringsysteme ohne Akzeptor

Der Siliziumring **109j** zeigt eine größere bathochrome Verschiebung als der O-Ring **109a**. Dies lässt sich dadurch erklären, dass **109j** offenbar das ausgedehntere konjugierte System besitzt. Im Gegenzug dazu scheint das O-Atom die Si-Si-Delokalisation zu unterbrechen. In

Abbildung 77 sind die UV-Vis-Spektren der Akzeptor-Verbindungen ohne Ringsystem (**88d**, **142a** und **143**) dargestellt.

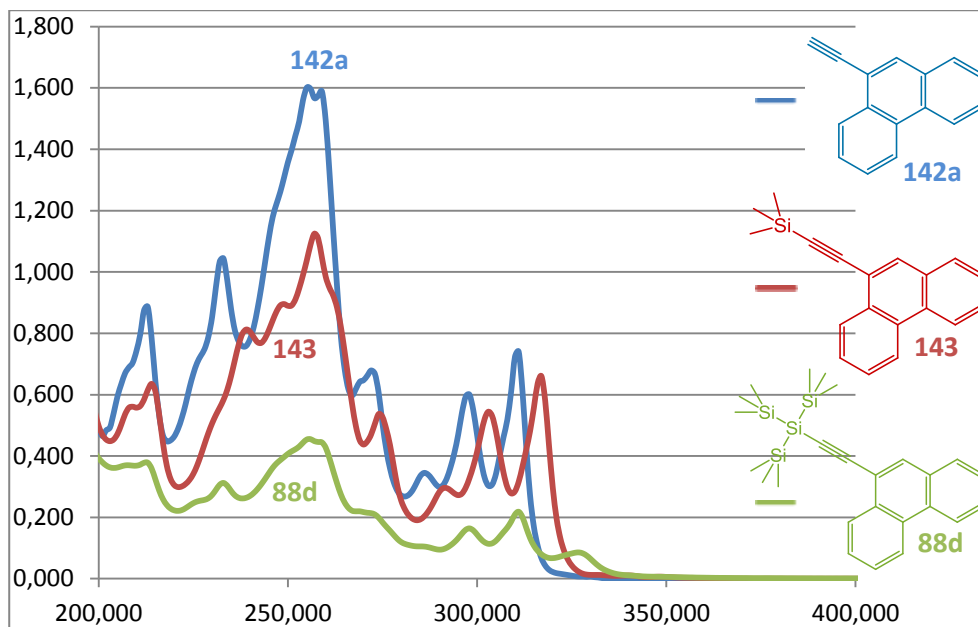
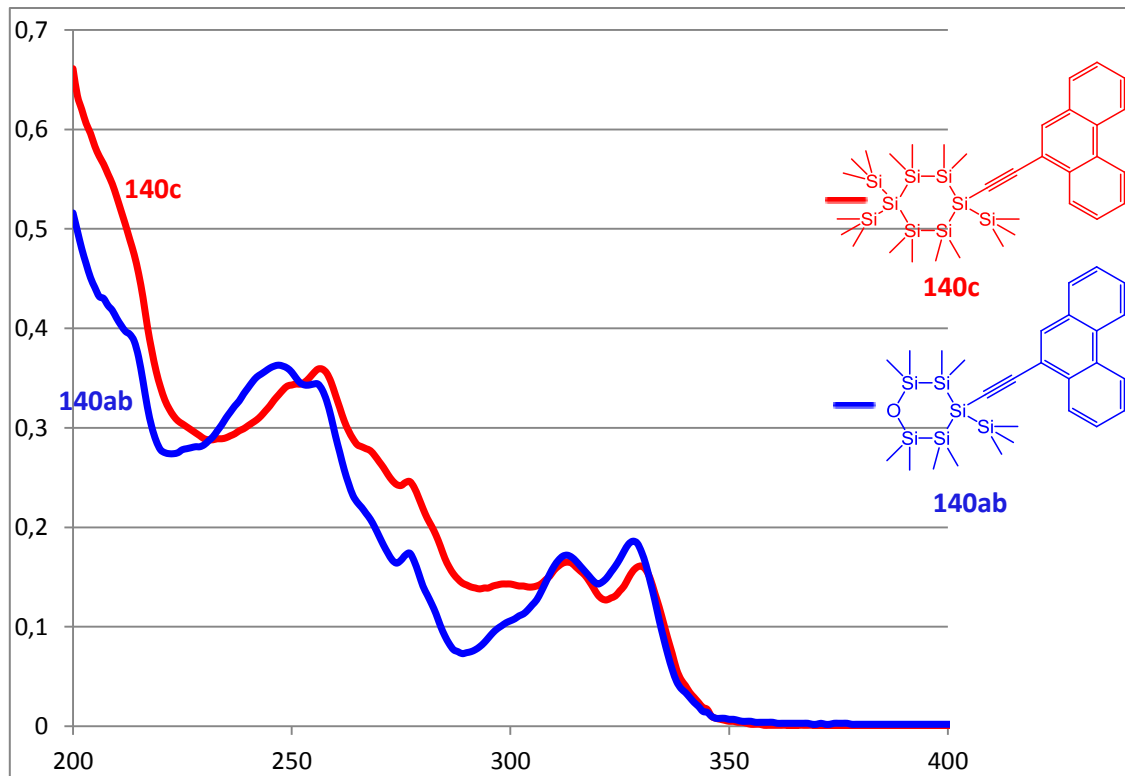


Abbildung 77: UV-Vis-Spektren der Phenanthrenderivate ohne Ringsystem (**88d**, **142a** und **143**)

Beim Vergleich der UV-Vis-Spektren von **88d**, **142a** und **143** in Abbildung 77 sieht man sehr deutlich die vibronischen Übergänge des Phenanthrens. Auch eine leichte bathochrome Verschiebung von **142a** zu **143** und zu **88d** ist erkennbar, die vermutlich durch die Vergrößerung des konjugierten Systems zustande kommt. Bei **88d** ist im Vergleich zu **143** und **142a** auch eine Änderung der relativen Intensität zu erkennen. In der nachfolgenden Abbildung 78 sind die UV-Vis-Spektren von **140ab** und **140c** dargestellt.



Abbildung 78: UV-Vis-Spektren von **140ab** und **140c**

Die Spektren der beiden cyclischen Silane **140ab** und **140c** sind nahezu ident, jedoch ist bei **140c** ein sehr geringer Shift ins Bathochrome zu erkennen, was durch das größere delokalisierte System zustande kommt. Man erkennt deutlich die Banden des Phenanthrens bei 330, 310 und 250 nm. Da kein zusätzliches Absorptionsmaximum und auch keine relevante Rotverschiebung entstanden sind, liegt kein nutzbares Push-Pull-System vor. Beim direkten Vergleich der Sauerstoffverbindung **140ab** mit dem cyclischen Silan **140c** kann kein Vorteil in Bezug auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung festgestellt werden. In Abbildung 79 sind die UV-Vis-Spektren von **88d** und **140c** gegenübergestellt. Auch hier ist ein leichter bathochromer Shift von **140c** im Vergleich zu **88d** zu sehen, da das konjugierte Si-Si-System von **140c** größer ist.

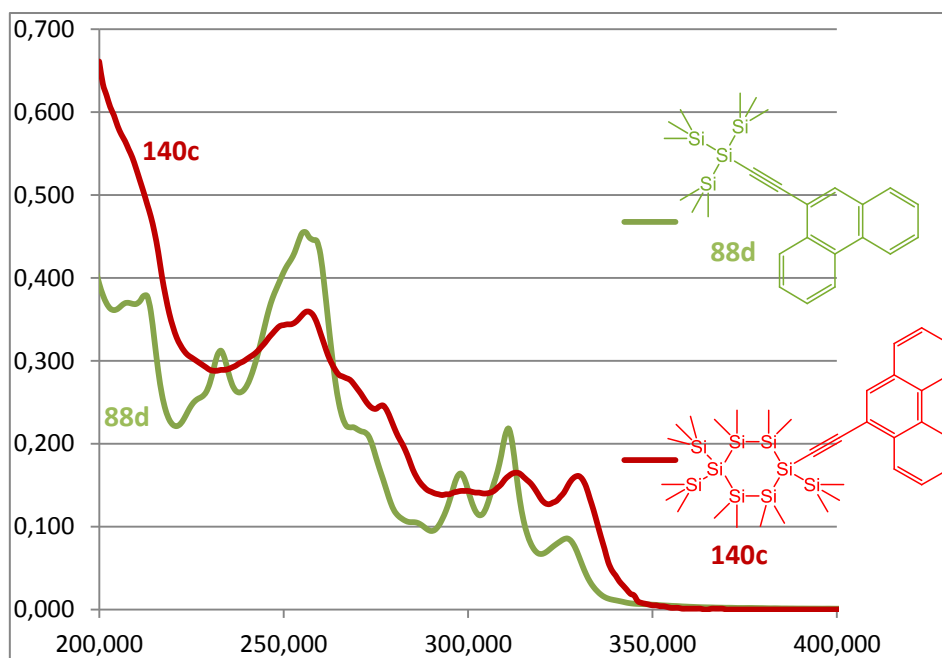


Abbildung 79: UV-Vis-Spektrum von 88d und 140c

In Tabelle 6 sind die UV-Vis-Daten von **88d**, **109a**, **109d**, **109e**, **109g**, **140ab**, **140c** und **143** tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 6: UV-Vis-Daten von **88d**, **109a**, **109d**, **109e**, **109g**, **140ab**, **140c** und **143**

Substanz	( $\lambda_{\max}$ ) [nm]	$\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
<b>88d</b>	328	5466
<b>109a</b>	240	7895
<b>109d</b>	235	35555
<b>109e</b>	239	20111
<b>109g</b>	237	17100
<b>140ab</b>	328	14307
<b>140c</b>	330	22857
<b>143</b>	317	44000

## 4.7 Molekülstrukturen

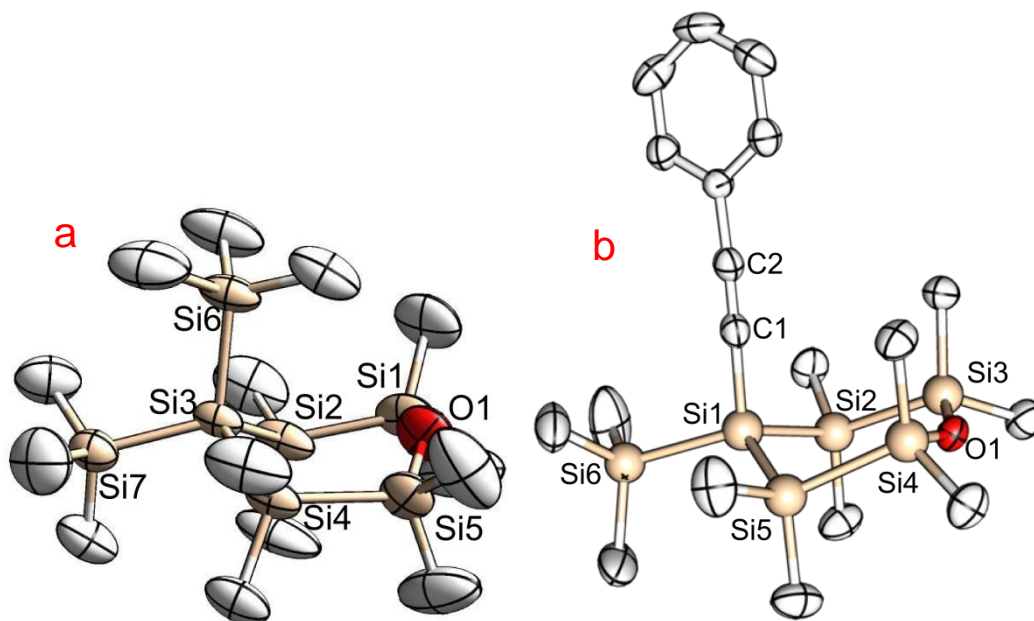


Abbildung 80: Molekülstruktur von **109a** (a) und **140aa** (b)

Die Kristallstrukturen in Abbildung 80 beweisen, dass durch den Phenylakzeptor die Konformation des O-Ringes **140aa** in eine eindeutige Sesselform dirigiert wird (Abbildung 80b). Der O-Ring **109a** hat im Vergleich dazu eine leicht gewölbte Wannenform (Abbildung 80a).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **109a** und **140aa**

	<b>109a</b>		<b>140aa</b>	
Bindungslängen (Å):	O1-Si1	1.647	O1-Si4	1.656
	Si1-Si2	2.355	Si4-Si5	2.382
	Si-CH <sub>3</sub>	1.865-1.890	Si1-C1	1.849
			Si-CH <sub>3</sub>	1.860-1.882
Bindungswinkel (°):	Si1-O1-Si5	140.98	Si3-O1-Si4	140.42
	O1-Si5-Si4	110.68	O1-Si4-Si5	109.91
			Si2-Si1-C1	106.78
Torsionswinkel (°):	O1-Si1-Si2-Si3	5.66	Si1-Si2-Si3-O1	-46.51
	Si1-O1-Si5-Si4	39.01	Si3-O1-Si4-Si5	-58.01
			Si3-Si2-Si1-C1	-60.02

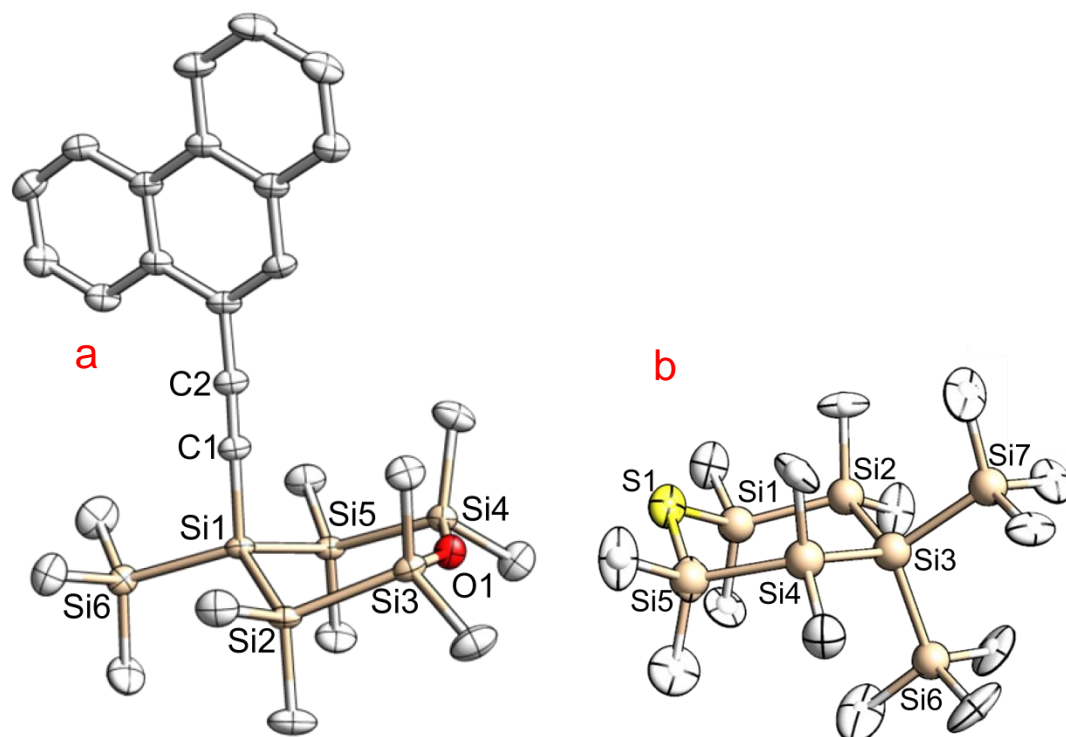


Abbildung 81: Molekülstruktur von 140ab (a) und 109c (b)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 140ab und 109c

	140ab		109c	
Bindungslängen (Å):	O1-Si3	1.647	S1-Si1	2.152
	Si3-Si2	2.353	Si1-Si2	2.382
	Si1-C1	1.846	Si-CH <sub>3</sub>	1.846-1.909
	Si-CH <sub>3</sub>	1.862-1.887		
Bindungswinkel (°):	Si4-O1-Si3	148.16	Si5-S1-Si1	107.36
	O1-Si3-Si2	108.98	S1-Si1-Si2	113.82
	Si2-Si1-C1	104.26	Si4-Si3-Si7	110.88
Torsionswinkel (°):	Si1-Si2-Si3-O1	34.28	S1-Si1-Si2-Si3	-52.51
	Si4-O1-Si3-Si2	-42.09	Si5-S1-Si1-Si2	65.93
	Si3-Si2-Si1-C1	65.78		

## 5 Experimenteller Teil

---

### 5.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden

#### 5.1.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden mit standardisierter Schlenktechnik unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Schutzgas wurde durch ein  $P_4O_{10}$ -Trockenrohr geleitet, um es von möglicher Restfeuchte zu befreien. Zum Trocknen von Glasgeräten wurden diese dreimal abwechselnd evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma INNOVATIVE TECHNOLOGY über  $Al_2O_3$  getrocknet. Trockene, halogenierte Lösungsmittel wurden über  $P_4O_{10}$  getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck destilliert. Trockenes Aceton und trockenes  $CH_3CN$  wurden als „extra dry“ von der Firma Acros gekauft und ohne weitere Trocknung eingesetzt. Alle eingesetzten Amine wurden über Na getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Trifluormethansulfonsäure wurde in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäureanhydrid refluxiert und anschließend bei Normaldruck destilliert. Alle anderen Chemikalien wurden, falls nicht anders angeführt, in handelsüblicher Qualität eingesetzt.

#### 5.1.2 Massenspektrometrie

Die GC-MS-Analysen wurde mit Hilfe eines gekoppelten Gaschromatographen 7890A GC-System und 5975 C VL MSD der Firma Agilent Technologies durchgeführt, dessen Ionisierungsquelle eine Elektronenstoß-Ionisationsquelle (70eV) ist. Das verwendete Trägergas ist Helium 5.0 und die verwendete HP-5MS Säule hat eine Länge von 30 m, eine Schichtdicke von 0.25  $\mu m$  und einen Innendurchmesser von 250  $\mu m$ . Bei sehr polaren Substanzen und Verbindungen mit hohem Molekulargewicht ( $MG > 600$  g/mol) wurde ein hochauflösendes Massenspektrum gemessen. Diese Messung wurde auf einem Waters GCT Premier mit Direkteinlass (DI) gemessen.

#### 5.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren wurde mit einem 300MHz Varian Inova 300 Spektrometer durchgeführt. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Wurde ein NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung gemessen, wurde eine  $D_2O$ -Kappilare verwendet um ein Deuterium-Lock-Signal zu erhalten. Bei der Aufnahme von  $^{29}Si$ -NMR-Spektren wurde eine INEPT-Pulssequenz (WALTZ-16 Breitband  $^1H$  Entkopplung) verwendet.

### 5.1.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Alpha-P unter Verwendung eines Platinum-ATR-Probenmoduls direkt aus der reinen Substanz aufgenommen.

### 5.1.5 UV-Vis-Spektroskopie

Für die UV-Vis spektroskopischen Untersuchungen wurden alle Verbindungen in *n*-Hexan (CHROMASOLV<sup>®</sup> Plus, für HPLC, ≥95%) gelöst und in unterschiedlichen Konzentrationen an einem Perkin Elmer Lambda 35 oder einem Shimadzu UV-1800 vermessen. Das *n*-Hexan wurde über Na getrocknet und bei Normaldruck destilliert. Für die Messung wurden 10mm Quarzglas-Küvetten (HELLMA) verwendet.

### 5.1.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktmessgerät der Marke Büchi 535 bestimmt und wurden nicht korrigiert.

### 5.1.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (C, H, N) erfolgten an einem Kendro Laboratory Product (Elementar Vario EL). Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und jeweils der Mittelwert wurde angegeben.

### 5.1.8 Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die zu vermessenden Kristalle auf einer Glasfaserspitze montiert. Die Messungen erfolgten mit einem Bruker APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor (Strahlungsquelle: Mo/K- $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Die Absorptionskorrektur wurde durch die Verwendung von SADABS vorgenommen.<sup>114,115</sup> Die Lösung der Strukturen wurde je nach Bedarf durch eine direkte Methode oder mit der Patterson Option durchgeführt und mit dem full-matrix-least-squares Verfahren mit SHELXS verfeinert.<sup>116</sup>

### 5.1.9 Dünnschichtchromatographie

Bei den für die Dünnschichtchromatographie verwendeten Platten handelt es sich um Fertigplatten der Firma Merck<sup>®</sup> und Macherey Nagel<sup>®</sup>. Die Detektion der getrennten Substanzen erfolgte durch bestrahlen mit einer UV-Lampe bei 254 nm bzw. 366 nm und

---

<sup>114</sup> R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, 51, 33-38.

<sup>115</sup> G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Absorption Correction, Universität Göttingen, Germany* **2003**.

<sup>116</sup> G. M. Sheldrick, *Version 6.1, Bruker-AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA* **2002**.

Experimenteller Teil

durch anschließendes besprühen bzw. tauchen mit geeigneten Reagenzien (Sprüh- bzw. Tauchreagenzien).

Es wurden zwei verschiedene Plattentypen verwendet:

- DC-Alufolie mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Firma Merck®) und
- DC-Alufolie mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral) Alugram® 60 Alox N/UV<sub>254</sub> (Firma Macherey Nagel).

Folgende Sprüh- bzw. Tauchreagenzien wurden genutzt:

- Vanillin/Schwefelsäure (1g Vanillin / 100 mL konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Ammoniummolybdat/Cersulfat: (100g Ammoniummolybdat und 8g Cer(IV)sulfat / 1080mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%))
- Ninhydrin: (Ninhydrin (0.2 Gew.%) in EtOH)
- KMnO<sub>4</sub>: (3g KMnO<sub>4</sub>, 20g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 mL 5% NaOH in 300 mL H<sub>2</sub>O)

Nach dem Benetzen der DC-Platten in den jeweiligen Färbereagenzien wurden die Platten zum Entwickeln langsam mit einem Heißluftfön erwärmt.

### 5.1.10 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurden folgende stationäre Phasen verwendet:

- Kieselgel 60 (0.035 – 0.070 mm; Acros Organics)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch 90 (0.063 – 0.20 mm; Roth)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral 60 (0.050 – 0.20 mm; Acros Organics)

Die jeweiligen mobilen Phasen sind bei den einzelnen Darstellungen angegeben.

### 5.1.11 Präparative Dünnschichtchromatographie

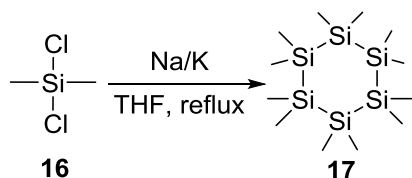
Bei der Trennung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie wurden zwei verschiedene Glas-Fertigplatten der Firma Merck® verwendet.

- SIL G-200 UV<sub>254</sub> (2 mm Schichtdicke)
- SIL G-100 UV<sub>254</sub> (1 mm Schichtdicke)

Die Detektion der Banden erfolgte durch bestrahlen mit einer UV-Lampe bei 254 nm bzw. 366 nm.

## 5.2 Darstellung von bekannten Verbindungen

### 5.2.1 Dodecamethylcyclohexasilan (17)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	3500	129.7	430	1.06	455	<b>16</b>
x	x	x	x	x	91	Natrium
x	x	x	x	x	151	Kalium
x	x	x	1500	x	x	THF
x	x	x	x	x	7.2	Naphthalin

91g Na und 151g K werden mittels KPG-Rührer gerührt, bis nahezu alles flüssig ist. Um eine homogene Na/K Legierung zu erhalten, wird mittels Heizpilz auf Stufe I geheizt werden. Auf diese silberne Legierung werden 1.5L trockenes THF gegeben. Durch starkes Rühren mit dem KPG-Rührer entsteht eine graue/silberne Suspension. Diese heterogene Mischung wird auf Rückfluss gebracht (Heizpilz Stufe II). Anschließend wird der Heizpilz entfernt und in die noch refluxierende Lösung 430mL Dichlordimethylsilan (**16**) getropft, wobei eine dunkelblaue bis violette Suspension entsteht. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 12h refluxiert. Anschließend werden 7.2g Naphthalin zugegeben und für weitere 24h auf Rückfluss erhitzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wird auf 0°C gekühlt und 300mL HCl (10%) werden langsam zugetropft. Zu der hell-violetten Suspension werden 1L H<sub>2</sub>O gegeben, bis sich der gesamte farblose Niederschlag löst. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Pentan (2x 400mL) nachgewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird abfiltriert und die klare, gelbe Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der gelbe Feststoff wird in 80mL Aceton in der Siedehitze gelöst und bei -30°C auskristallisiert. Die farblosen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet.

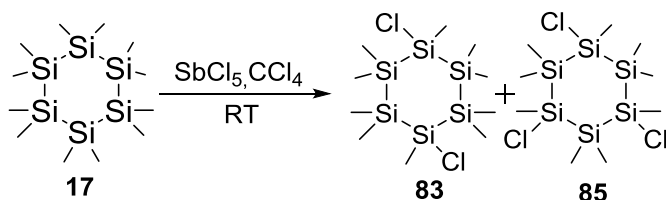
**Ausbeute:** 125.5g (0.36mol; 61.5%) farblose Kristalle.

**MS (EI):** ( $m/z$ )= 348.3 (M<sup>+</sup>), 333.2 (M-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 16.01min.



## 5.2.2 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan (**83**) und 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan (**85**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1.05	287	348.94	x	x	100.0	<b>17</b>
2.05	597	299.02	76.3	2.34	178.6	$\text{SbCl}_5$
x	x	x	550	x	x	$\text{CCl}_4$

100g Dodecamethylcyclohexasilan (**17**) werden in 300mL  $\text{CCl}_4$  gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  mit einem Eisbad gekühlt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 76.32mL  $\text{SbCl}_5$  und 250mL  $\text{CCl}_4$ , über einen Zeitraum von 6h zugetropft. In diesem Zeitraum wird die Reaktionslösung immer gelblicher und ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Suspension wird für 12h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend bei vermindertem Druck abkondensiert und der graue Niederschlag mit 200mL trockenem Pentan suspendiert. Die Salze werden abfiltriert und die klare gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Der leicht gelbliche Rückstand wird 2h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Die braune, hochviskose Substanz wird mittels Sublimation gereinigt. Das erhaltene Produkt ist ein farbloser Feststoff.

**Ausbeute:** 109.5g (Gemisch aus 1,2-Dichlordecamethylcyclohexasilan und 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan) (4:1).

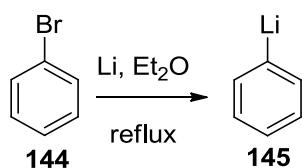
**MS (EI):** ( $m/z$ )= 388.0 ( $\text{M}^+_{83}$ ), 410.0 ( $\text{M}^+_{85}$ ).

**GC- $t_R$ :** 17.69min, 17.80min (*cis/trans* **83**), 18.31min (**85**).

### **NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = **83**: 16.14 ( $\text{Si-Cl}$ )<sub>cis</sub>, 15.95 ( $\text{Si-Cl}$ )<sub>trans</sub>, -39.84 ( $\text{SiMe}_2$ )<sub>trans</sub>, -40.09 ( $\text{SiMe}_2$ )<sub>cis</sub>; **85**: 14.40 ( $\text{Si-Cl}$ ), 11.80 ( $\text{Si-Cl}$ ), -37.73 ( $\text{SiMe}_2$ ).

### 5.2.3 Phenyllithium (145)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1.00	500	157.01	53	1.5	78.5	Brombenzol
2.12	1060	6.94	x	x	7.4	Lithium (Pulver)
x	x	x	300	x	x	Et <sub>2</sub> O

Es werden 7.35g Li-Pulver in 200mL Et<sub>2</sub>O suspendiert. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 100mL Et<sub>2</sub>O und 78.5g Brombenzol (**144**) getropft. Nach ca. 20mL wird zum Starten der Reaktion, der Reaktionskolben mittels Heizpilz Stufe I auf Rückfluss gebracht. Danach wird der Heizpilz entfernt und die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, dass es gelinde weiter siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch 1h refluxiert und die rötlich/braune Suspension filtriert. Nach 24h bei -70°C wird der Lösungsmittelüberstand unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit 100mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der farblose Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet und bei -70°C gelagert.

**Ausbeute:** 31.52g, (380mmol, 75%), farblose Kristalle.

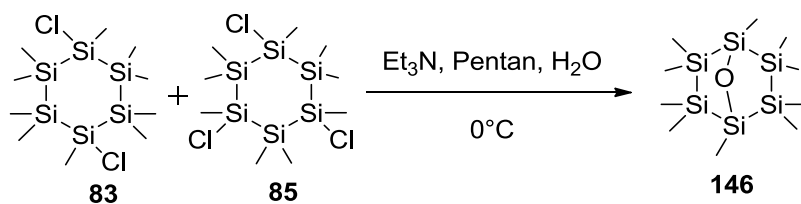
**MS (EI):** ( $m/z$ )= 78.1 ( $M^+$ ).

**GC-t<sub>R</sub>:** 2.78min.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 8.31 (2H, d, Ph), 7.33 (2H, dd, Ph), 7.21 (1H, t, Ph).

### 5.2.4 Decamethyl-7-oxahexasilanorbornan (146)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	140	x	x	x	55.7	<b>83</b> und <b>85</b> (4:1)
x	x	101.19	98.4	0.73	71.8	Triethylamin
x	x	18.02	179.1	1.00	179.1	Wasser
x	x	x	620	x	x	Pentan

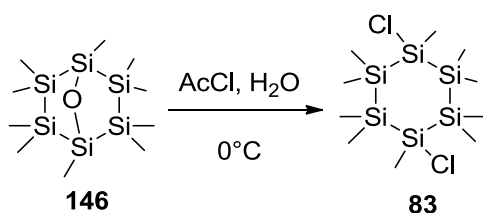
Es werden 250mL Pentan und 180mL Wasser in einem Kolben mit Et<sub>3</sub>N auf pH=9 eingestellt (10 Tropfen). Über einen Tropftrichter wird eine Lösung aus 98.4mL Et<sub>3</sub>N und 140mL Pentan und über einen zweiten Tropftrichter eine Lösung bestehend aus 55.7g des Gemisches von **83** und **85** und 240mL Pentan simultan bei 0°C zugetropft. Die trübe Reaktionslösung wird 1h bei RT gerührt und anschließend die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Die organische Phase wird von der wässrigen getrennt, die wässrige Phase mit Pentan gewaschen (2x 100mL) und die kombinierten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trocknungsmittel wird im Anschluss entfernt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck abkondensiert. Der daraus erhaltene gelbe, hochviskose Sirup wird sublimiert. Der erhaltene, farblose Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 29.2g (72.8mmol, 52%), farbloser Feststoff.

**MS (EI):** (*m/z*)= 334.1 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 15.69min.

### 5.2.5 1,4-Dichlordecamethylcyclohexasilan (**83**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	210	334.86	x	x	70.3	<b>146</b>
x	2110	78.49	150	1.1	165.0	Acetylchlorid
x	1110	18.02	20	1.0	20.0	Wasser

Es werden 70.29g Decamethyl-7-oxahexasilanorbonan (**146**) unter Eiskühlung in 165mL Acetylchlorid gelöst. Zu dieser farblosen Lösung werden langsam 20mL Wasser zugetropft. Anschließend wird das Eisbad entfernt und die farblose Suspension wird 12h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert. Die farblose, hochviskose Substanz

Experimenteller Teil

wird in 40 mL Pentan gelöst und die unlöslichen Partikel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und die farblosen Kristalle im Ölvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 8.44g (21.7mmol, 80%), farblose Kristalle.

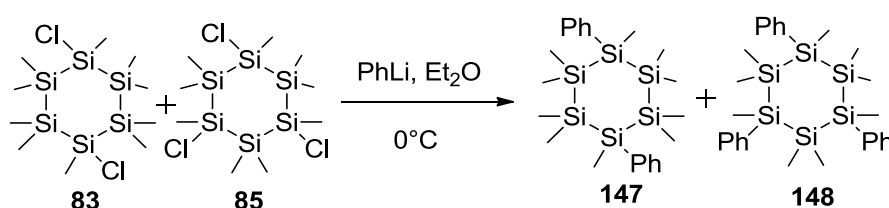
**MS (EI):** ( $m/z$ )= 388.0 ( $M^+$ ).

**GC- $t_R$ :** 17.7min, 17.8min (*cis/trans*).

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.14 ( $\text{Si-Cl}$ )<sub>cis</sub>, 15.95 ( $\text{Si-Cl}$ )<sub>trans</sub>, -39.84 ( $\text{SiMe}_2$ )<sub>trans</sub>, -40.09 ( $\text{SiMe}_2$ )<sub>cis</sub>.

## 5.2.6 1,4-Diphenyldecamethylcyclohexasilan (147) und 1,3,5-Triphenylnonamethylcyclohexasilan (148)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	50	389.76	x	x	20	<b>83</b> und <b>85</b> (4:1)
3	150	84.04	x	x	29.3	Phenyllithium
x	x	x	300	x	x	Et <sub>2</sub> O

Es werden 20g von einem Gemisch aus **83** und **85** in 200mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser klaren Lösung werden 29.3g PhLi, gelöst in 180mL Et<sub>2</sub>O, zugegeben. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels GC-MS. Nach quantitativer Umsetzung werden 100mL einer wässrigen 1M HCl Lösung vorsichtig zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3x 100mL) gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das orange Öl wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend sublimiert. Der erhaltene farblose, hochviskose Sirup wird aus wenig *iso*-Propanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden mit 0°C kaltem *iso*-Propanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 6.5g (13.7mmol, 54%), farblose Kristalle.

**MS (EI):** ( $m/z$ )= 472.2 ( $M^+$ ).

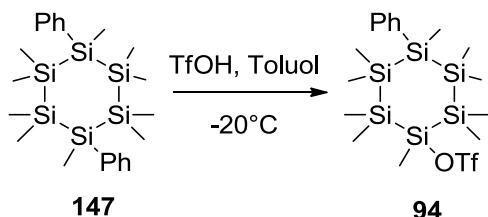
**GC- $t_R$ :** 24.79min, 24.99min (*cis/trans*).

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.19 (24H, s, 4x  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.50 (6H, s, 2x  $\text{PhSi-CH}_3$ ), 7.12-7.48 (10H, m, Ph).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 41.18 ( $\text{SiMe}_2$ ), -42.09 ( $\text{SiMePh}$ ).

**5.2.7 1-Chlor-4-trifluormethansulfonyldecamethylcyclohexasilan (94)**



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1.00	2.0	473.07	x	x	1.0	<b>147</b>
1.06	2.2	150.08	0.2	1.7	0.3	TfOH
x	x	x	27.0	x	x	Toluol

1g **147** wird in 27mL Toluol gelöst und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung werden über einem Zeitraum von 7min 0.2mL Trifluormethansulfonsäure getropft. Anschließend wird das Kühlbad entfernt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels GC-MS. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch unter verminderten Druck auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und ohne weitere Reinigungsschritte in der nächsten Reaktion eingesetzt.

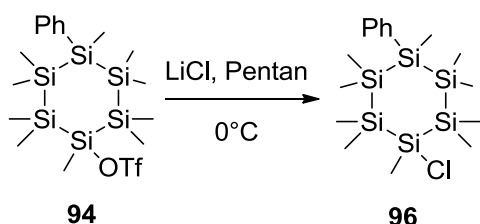
**MS (EI):** ( $m/z$ )= 475.1 ( $\text{M}^+\text{CF}_3$ ).

**GC- $t_R$ :** 21.93min.

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 49.64 ( $\text{Si-OTf}$ ), -39.04 ( $\text{Si-Ph}$ ), -41.29, -43.73 ( $\text{SiMe}_2$ ).

**5.2.8 1-Chlor-4-phenyldecamethylcyclohexasilan (96)**



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1.00	2.0	545.03	x	x	x	<b>94</b>
2.23	4.7	42.39	x	x	0.2	Lithiumchlorid (trocken)
x	x	x	7	x	x	Pentan

Das Rohprodukt **94** wird mit 10mL Et<sub>2</sub>O verdünnt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung werden 0.2g LiCl gegeben. Die Suspension wird bei RT für 12h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der farblose Rückstand in 7mL Pentan suspendiert. Die flüssige Phase wird abdekantiert und das Lösungsmittel anschließend im Ölvakuum entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs.

**Ausbeute:** 0.72g (1.6mmol, 83%), farbloser Feststoff.

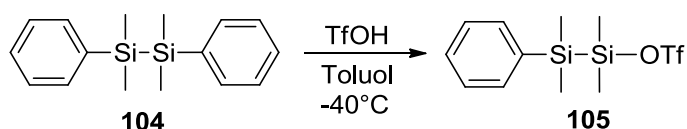
**MS (EI):** (*m/z*)= 430.2 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 21.24min.

**NMR:**

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 18.34 (Si-Cl), -39.00 (Si-Ph), -41.50, -42.13 (SiMe<sub>2</sub>).

### 5.2.9 1-Phenyl-2-trifluormethansulfonyltetramethyldisilan (105)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	37	270.52	x	x	10.0	<b>104</b>
1	37	150.08	3.3	1.7	5.6	TfOH
x	x	x	300.0	x	x	Toluol

10g von **104** werden in 300mL Toluol gelöst und auf -40°C gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung werden über einen Zeitraum von 5min 3.28mL TfOH getropft. Die Reaktionslösung rührt 12h bei RT. Der Umsatz wird mittels NMR kontrolliert. Die farblose Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Experimenteller Teil

**Ausbeute:** 8.1g (23.68mmol, 64%) farbloses Öl.

**MS (EI):** ( $m/z$ )= 194.1 ( $M-H^+$ ).

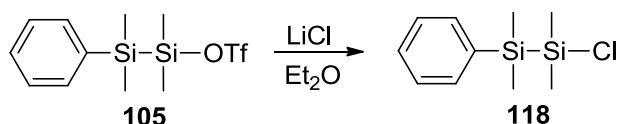
**GC- $t_R$ :** 10.71min.

**NMR:**

$^1H$  ( $D_2O$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.40 (6H, s,  $SiMe_2-TfOH$ ), 0.42 (6H, s,  $SiMe_2-Ph$ ), 7.06-7.17 (5H, m, Ph).

$^{29}Si$  ( $D_2O$ ):  $\delta$  [ppm] = 42.58 ( $SiMe_2OTf$ ), -22.14 ( $SiMe_2Ph$ ).

### 5.2.10 1-Phenyl-2-chlortetramethyldisilan (118)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1.0	37	342.48	x	x	x	<b>105</b>
4.5	170	42.39	x	x	7	LiCl
x	x	x	150	x	x	$Et_2O$

**105** wird mit 150mL  $Et_2O$  verdünnt und zu dieser farblosen Lösung werden 7g LiCl zu gegeben. Der Umsatz wird  $^{29}Si$  NMR-spektroskopisch kontrolliert. Wenn die Substitutionsreaktion nach 12 h nicht vollständig ist, werden 50mL THF zugegeben. Nach weiteren 12h ist die Chlorierung quantitativ und das Lösungsmittel wird abkondensiert. Der farblose Rückstand wird in 400mL Pentan suspendiert und durch eine Umkehrfritte filtriert. Anschließend wird das Pentan unter verminderten Druck abkondensiert und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 4.3g eines farblosen Öls.

**Ausbeute:** 4.3g (18.8mmol, 51%), farbloses Öl.

**MS (EI):** ( $m/z$ )= 228.1 ( $M^+$ ).

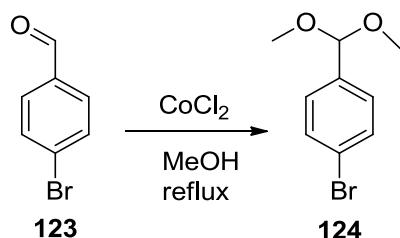
**GC- $t_R$ :** 12.28min.

**NMR:**

$^1H$  ( $D_2O$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.73 (6H, s,  $SiMe_2-TfOH$ ), 0.77 (6H, s,  $SiMe_2-Ph$ ) 7.06-7.17 (5H, m, Ph).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -21.76 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), 20.56 ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ).

### 5.2.11 4-Brombenzaldehyddimethylacetal (124)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	5.4	185.02	x	x	1	<b>123</b>
5mol%	0.27	129.84	x	x	0.035	$\text{CoCl}_2$
x	x	x	20	0.79	x	$\text{MeOH}$

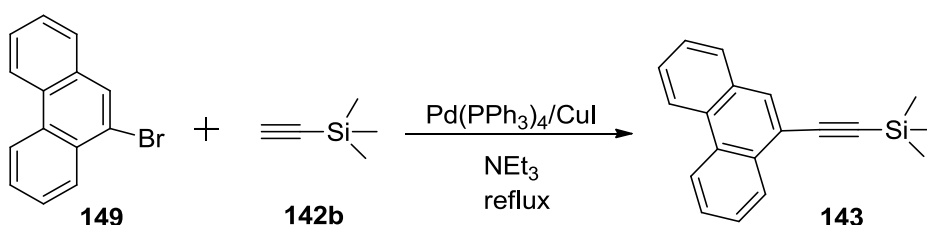
1g *p*-Brombenzaldehyd (**123**) wird mit 35mg  $\text{CoCl}_2$  und 2 Spatel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 20mL  $\text{MeOH}$  suspendiert. Die violette Suspension wird für 12h refluxiert. Die Umsatzkontrolle der nun rosaroten Suspension erfolgt mittels GC-MS. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und der farblose, leicht hellblaue Rückstand wird mit 10mL Pentan suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und die farblose, klare Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene farblose Öl kristallisiert bei RT zu farblosen Kristallen aus.

**Ausbeute:** 0.13g (0.56mmol; 56%), farblose Kristalle.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 230 ( $\text{M}^+$ ), 200.9 ( $\text{M}^+-\text{OMe}$ ), 156 ( $\text{M}^+-\text{CH}(\text{OMe})_2$ ).

**GC- $t_R$ :** 4.04min.

### 5.2.12 Trimethyl(phenanthren-9-ylethynyl)silan (143)





## Experimenteller Teil

äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	20.5	257.13	x	x	5.26	<b>149</b>
1.8	36.1	98.22	5	0.69	3.48	<b>142b</b>
3.2mol%	0.66	1155.56	x	x	0.76	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
3.1mol%	0.63	190.44	x	x	0.12	CuI
x	x	101.19	60	0.73	43.8	Et <sub>3</sub> N

5.26g **149** werden in 60mL Et<sub>3</sub>N gelöst und entgast (3 Zyklen bestehend aus Ultraschall, Vakuum und N<sub>2</sub>). Danach werden 3.48g **142b**, 760mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 120mg CuI zugegeben. Anschließend wird die klare, gelbe Lösung für 2.5h auf Rückfluss erhitzt. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels GC-MS. Nach quantitativer Umsetzung wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert. Das Lösungsmittel der klaren, orangen Lösung wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das orange ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluent: Pentan). Die Analytik stimmt mit den Daten der Literatur überein.

**Ausbeute:** 4.64g (16.9mmol; 83%), farbloser Feststoff.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 274.1 (M<sup>+</sup>), 259.1 (M<sup>+</sup>-Me).

**GC-t<sub>R</sub>:** 20.68min.

### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.69-8.61 (3H, m, Ar-H), 8.15 (1H, s, Ar-H), 7.91-7.60 (5H, m, Ar-H), 0.55 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 132.56, 131.20, 131.15, 130.43, 130.10, 128.64, 127.63, 127.18, 127.14, 127.04, 126.99, 122.83, 122.67, 119.61, 103.54, 99.23 (C<sub>q</sub>), 0.36 (CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = -20.03.

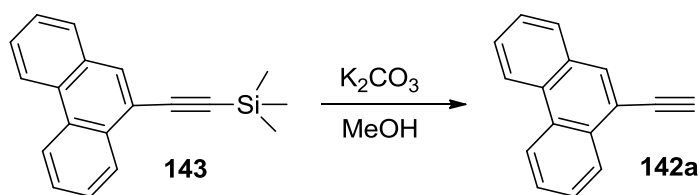
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (Eluent: Pentan).

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 317 (44000), 303 (36333), 291 (19666), 274 (35800), 262 (61533), 257 (75000), 248 (59400), 239 (54200), 215 (46000), 208 (37666).

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3056, 2954 (w, Si-CC), 2148 (m, CC), 1592, 1489, 1447, 1376, 1302, 1247, 1063, 1031, 838, 764, 745, 722, 686, 624, 616, 552, 512, 467, 423.

**MP:** T = 52 – 53°C.

### 5.2.13 9-Ethynylphenanthren (142a)



Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	16.9	274.43	x	x	4.64	<b>143</b>
0.2	3.4	138.20	x	x	0.47	$\text{K}_2\text{CO}_3$
x	x	x	100	x	x	MeOH

4.64g **143** werden in 100mL MeOH gelöst und entgast (3 Zyklen bestehend aus Ultraschall, Vakuum und  $\text{N}_2$ ). Anschließend werden 470mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben und für 12h bei RT gerührt. Der Umsatz wird mittels GC-MS kontrolliert. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das braune Öl in 100mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 100mL ges.  $\text{NaHCO}_3$  Lösung aufgenommen. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x100mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Im Anschluss wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Analytik stimmt mit den Daten der Literatur überein.

**Ausbeute:** 3.41g (16.9mmol; 99.7%) beiger Feststoff.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 202.1 ( $\text{M}^+$ ).

**GC- $t_R$ :** 18.36min.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	95.10%	95.02%
H	4.90%	4.98%

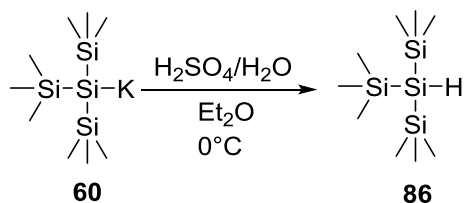
**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.70-8.64 (2H, m, Ar-H), 8.51-8.48 (1H, m, Ar-H), 8.08 (1H, s, Ar-H), 7.87 (1H, d, Ar-H), 7.72-7.58 (4H, m, Ar-H), 3.50 (1H, s, CH).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 132.94, 131.09, 130.95, 130.45, 130.01, 128.59, 127.72, 127.15, 126.98, 126.81, 122.76, 122.62, 118.54, 81.93 ( $\text{C}_q$ ), 81.62 (C-H).

**MP:** T = 63.5 – 66.0°C.

### 5.2.14 Tris(trimethylsilyl)silan (86)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	8.1	286.75	x	x	x	<b>60</b>
x	x	x	40	x	x	Et <sub>2</sub> O
x	x	x	20	x	x	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)

Es werden 20mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) und 20mL Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird **60**, verdünnt mit 20mL Et<sub>2</sub>O, langsam über einem Zeitraum von 10min zugetropft. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x15mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Danach wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels NMR und GC. Man erhält 1.67g eines farblosen Öls.

**Ausbeute:** 1.67g (6.7 mmol; 83%), farbloses Öl.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 2.33 (1H, d, Si-H), 0.16 (27H, s, 3xSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

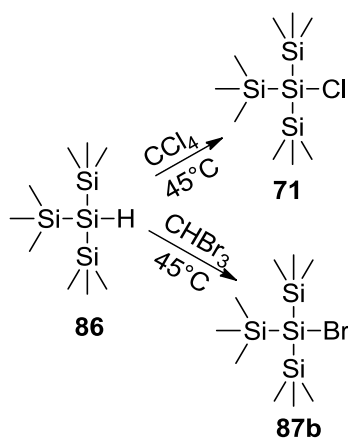
<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -11.96 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -116.10 (Si<sub>H</sub>).

<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 1.71 (3x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 248.1 (M<sup>+</sup>), 233.1 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 218.1 (M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 4.7min.

## 5.2.15 Tris(trimethylsilyl)chlorsilan (71) bzw. Tris(trimethylsilyl)bromsilan (87b)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	6.7	248.66	x	x	1.67	<b>86</b>
x	x	x	20	x	x	$\text{CCl}_4$
x	x	x	20	x	x	$\text{CHBr}_3$

1.67g **86** werden in 20mL  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHBr}_3$  gelöst und für 12h bei  $45^\circ\text{C}$  gerührt. Der Umsatz wird mittels NMR kontrolliert. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und das farblose Öl wird ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

**Ausbeute:** 1.76g (6.2 mmol; 93%), farbloses Öl.

### NMR:

#### $\text{Si}_4\text{Me}_9\text{Br}$ :

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.18 (27H, s, 3x  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.73 ( $\text{CH}_3$ ).

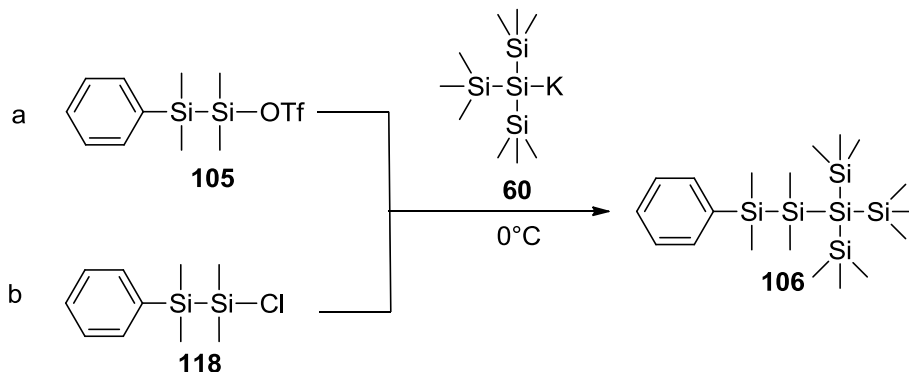
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -12.80 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -24.44 ( $\text{Si}_{\text{Br}}$ ).

#### $\text{Si}_4\text{Me}_9\text{Cl}$ :

$^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.16 (27H, s, 3x  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.98 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -11.96 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -12.97 ( $\text{Si}_{\text{Cl}}$ ).

**MS (EI):**Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>Br: $(m/z) = 328.0(M^+)$ .Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>Cl: $(m/z) = 282.2 (M^+)$ .**GC-t<sub>R</sub>:**Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>Br: 12.8min.Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>Cl: 12.0min.**5.3 Darstellung neuer Verbindungen****5.3.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)-4-phenylheptamethyltetrasilan (106)**

äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	15	286.75	x	x	4.8	<b>60</b>
1	15	342.48	x	x	5.1	<b>105</b>
1	15	228.87	x	x	3.5	<b>118</b>
x	x	x	100	x	x	Pentan

**105** bzw. **118** werden in 100mL Pentan gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter starkem Rühren wird **60**, gelöst in 30mL Toluol, langsam zugetropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit so eingestellt, dass die vorgelegte Lösung sich nicht verfärbt. Die graue Suspension rührt 12h bei RT. Anschließend wird die Suspension in ein auf 0°C gekühltes Gemisch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50mL 10%) und Et<sub>2</sub>O (50mL) geleert. Die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (2x 50mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

entfernt. Das farblose Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Heptan).

**Ausbeute:** 4.34g (9.8mmol, 66%), farbloses Öl.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.15-7.42 (5H, m, Ph), 0.41 (6H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-Ph}$ ), 0.26 (6H, s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.20 (27H, s,  $3 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

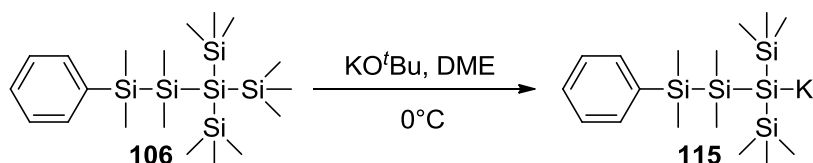
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -12.36 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -20.71 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -42.17 ( $\text{SiMe}_2$ ), -134.23 ( $\text{Si}_q$ ).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 440.3 ( $\text{M}^+$ ).

**GC- $t_R$ :** 21.66min.

**$R_f$ :** 0.62 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.2 2-Trimethylsilyl-4-phenylheptamethyltetrasilyl-2-kalium (115)



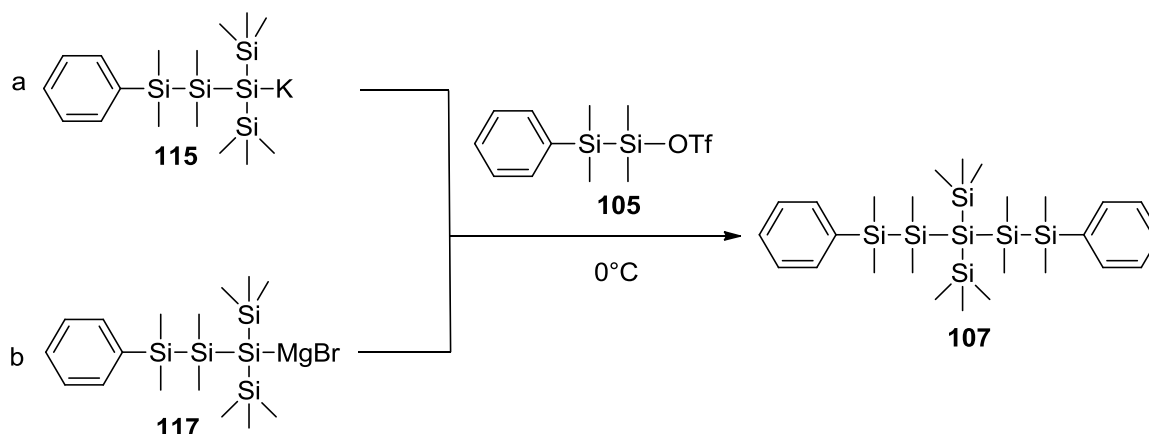
äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	8	441.07	x	x	3.45	<b>106</b>
1.03	8	112.21	x	x	0.91	KO <sup>t</sup> Bu
x	x	x	3	x	x	DME

3.45g **106** und 0.91g KO<sup>t</sup>Bu werden auf 0°C gekühlt und mit 3mL THF suspendiert. Nach 3h wird der Umsatz NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die dunkelbraune Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in die Folgereaktion eingesetzt.

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O/THF}$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.02 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -19.29 ( $\text{SiMe}_2$ ), -33.63 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -193.06 ( $\text{Si}_q$ ).

### 5.3.3 1,5-Diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilan (107)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	7.8	406.97	x	x	3.19	<b>115</b>
1	7.8	546.21	x	x	4.29	<b>117</b>
1	7.8	342.48	x	x	2.74	<b>105</b>
x	x	x	50	x	x	THF

**115** bzw. **117** wird in 50mL THF verdünnt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird **105** über einen Zeitraum von 20min langsam zugetropft. Der Umsatz wird mittels NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die bräunliche Suspension wird auf eine eisgekühlte Lösung, bestehend aus 50mL Et<sub>2</sub>O und 50mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%), langsam geleert. Die Phasen werden in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3x 50mL) gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Trocknungsmittel abfiltriert und die gelbe Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das orange Öl wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Heptan).

**Ausbeute:** 2.21g (4.0mmol, 50%), farbloses Öl.

#### NMR:

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.65 (10H, m, Ph), 0.67 (12H, s, SiMe<sub>2</sub>-Ph), 0.45 (12H, s, SiMe<sub>2</sub>), 0.39 (18H, s, 2xSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = -9.51 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -17.79 (SiMe<sub>2</sub>Ph), -38.82 (SiMe<sub>2</sub>), -124.99 (Si<sub>q</sub>).

**MS (EI):** (*m/z*) = 445.3 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>).

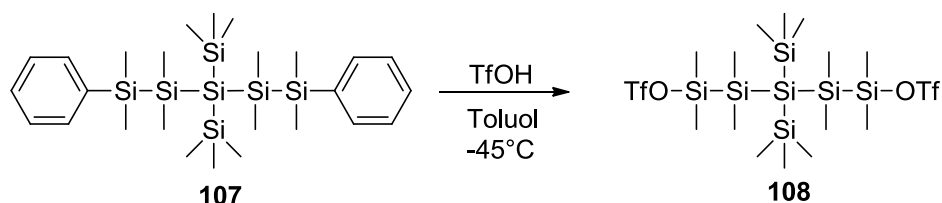
**GC-t<sub>R</sub>:** 12.82min.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	56.4 %	55.7%
H	9.2%	9.3%

$R_f$ : 0.38 (Eluent: *n*-Heptan).

**5.3.4 3,3-Bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilyl-1,5-ditriflat (108)**



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	2.9	561.25	x	x	1.64	<b>107</b>
2.04	5.9	150.08	0.52	1.7	0.89	TfOH
x	x	x	80	x	x	Toluol

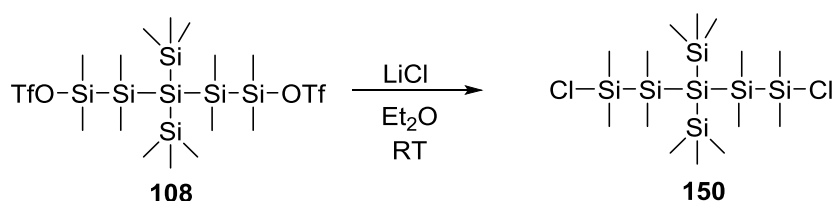
1.64g **107** wird in 80mL Toluol gelöst und auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung werden 0.52mL TfOH zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt 12h bei RT. Der Umsatz wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die farblose Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in der nächsten Reaktion eingesetzt.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.02 (18H, s,  $2\text{xSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.12 (12H, s,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.36 (12H, s,  $\text{SiMe}_2\text{-OTf}$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 46.96 ( $\text{SiMe}_2\text{OTf}$ ), -9.69 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -39.17 ( $\text{SiMe}_2$ ), -128.58 ( $\text{Si}_q$ ).

**5.3.5 1,5-Dichlor-3,3-bis(trimethylsilyl)octamethylpentasilan (150)**



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.68	705.02	x	x	x	<b>108</b>
20	33.6	42.39	x	1.5	x	LiCl
x	x	x	20	x	x	$\text{Et}_2\text{O}$



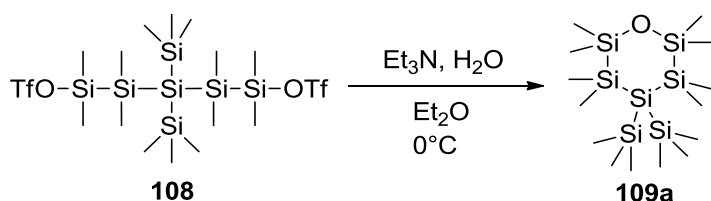
**108** wird mit 20mL Et<sub>2</sub>O verdünnt. Bei RT werden 1.5g LiCl zugegeben und 4h gerührt. Die Umsatzkontrolle erfolgt über NMR Spektroskopie und GC-MS. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der farblose Rückstand in Pentan aufgenommen. Das Lösungsmittel wird durch eine Umkehrfritte vom Niederschlag entfernt und ohne weitere Reinigungsschritte in die Folgereaktion eingesetzt.

**NMR:**

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 23.50 (SiMe<sub>2</sub>Cl), -9.67 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -39.20 (SiMe<sub>2</sub>), -128.63 (Si<sub>q</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 476.10 (M<sup>+</sup>).

### 5.3.6 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-oxaocetamethylcyclohexasilan (109a)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	4.1	705.02	x	x	x	<b>108</b>
7	28.9	101.19	4	0.73	2.92	Et <sub>3</sub> N
55	222.22	18	4	1	4	H <sub>2</sub> O
x	x	x	30	x	x	Et <sub>2</sub> O

Ein Gemisch aus Et<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und Et<sub>3</sub>N wird auf 0°C gekühlt, vorgelegt. Unter starkem Rühren wird langsam **108** zugetropft. Anschließend werden im Scheidetrichter die Phasen getrennt und die H<sub>2</sub>O Phase mit Et<sub>2</sub>O (3x20mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird im Anschluss abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der hochviskose, farblose Sirup wird in 2mL Pentan aufgenommen und bei -70°C gelagert. Die farblosen Kristalle werden isoliert und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.95 g (2.24mmol; 60%).

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	40.40%	39.74 %
H	9.76%	10.01%

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.28 (18H, s,  $2\times\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.29 (24H, s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.20 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.48 ( $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.91 ( $\text{Si}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.07 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), -8.41( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -44.89 ( $\text{SiMe}_2$ ), -135.23 ( $\text{Si}_q$ ).

**MP:** T = 200 – 203°C.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 422.2 (M+-H), 407.14 (M+-Me), 349.2 (M+-TMS).

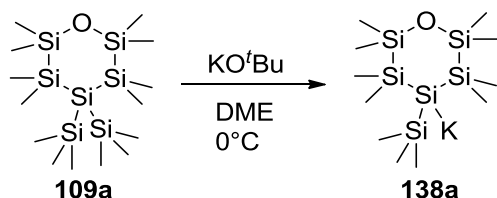
**GC-t<sub>R</sub>:** 18.12min.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 210 (15018), 240 (7895).

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3000-2800 (breit, m,  $\text{CH}_3$ ); 1464, 1375, 1249, 1171 (breit, m,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), 1018, 832, 799, 720 (m,  $\text{Si}-\text{Si}$ ).

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.63 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.7 1-Trimethylsilyl-4-oxaocetamethylcyclohexasilan-1-kalium (138a)



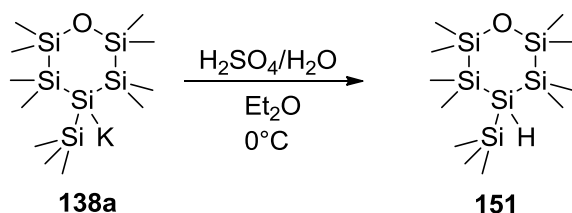
äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.06	423.08	x	x	0.45	<b>109a</b>
1	1.06	112.21	x	x	0.12	KO <sup>t</sup> Bu
x	x	x	3	x	x	DME

0.45g **109a** und 0.12g KO<sup>t</sup>Bu werden auf 0°C gekühlt und in 3mL DME suspendiert. Nach 3h wird der Umsatz NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die klare gelbe Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in die Folgereaktion eingesetzt.

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.96 ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), -3.90 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -37.74 ( $\text{SiMe}_2$ ), -191.68 ( $\text{Si}_q$ ).

### 5.3.8 1-Trimethylsilyl-1-hydro-4-oxaocetamethyl-cyclohexasilan (151)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.6	388.99	x	x	x	<b>138a</b>
x	x	x	10	x	x	Et <sub>2</sub> O
x	x	x	10	x	x	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)

Ein Gemisch aus 10mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) und 10mL Et<sub>2</sub>O werden auf 0°C vorgekühlt. **138a**, verdünnt in 10mL Et<sub>2</sub>O, wird langsam zugetropft. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die H<sub>2</sub>O Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x15mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird in der Folgereaktion ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

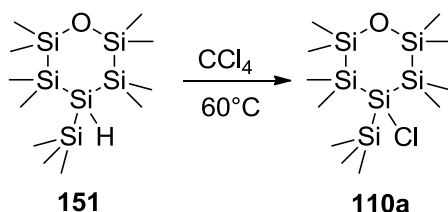
#### NMR:

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 8.53 (Si-O-Si), -11.33 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -45.75 (SiMe<sub>2</sub>), -117.56 (Si<sub>H</sub>).

MS (EI): (m/z) = 350.2 (M<sup>+</sup>).

GC-t<sub>R</sub>: 14.21min.

### 5.3.9 1-Chloro-1-trimethylsilyl-4-oxaocetamethyl-cyclohexasilan (110a)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.6	350.90	x	x	x	<b>151</b>
x	x	x	10	x	x	CCl <sub>4</sub>

**151** wird in 10mL CCl<sub>4</sub> gelöst und für 12h bei 60°C gerührt. Der Umsatz wird mittels GC-MS und NMR-spektroskopisch überprüft. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und das farblose Öl wird ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

**Ausbeute:** 0.45g (0.12mmol; 20%).

**NMR:**

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 0.17 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.26 (24H, m, CH<sub>3</sub>).

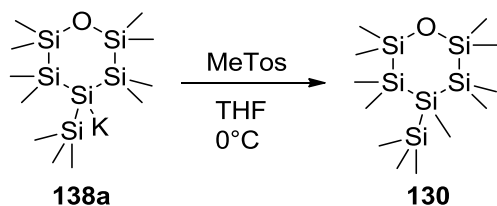
<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 3.11 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.48 (-O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.03 (Si<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O): δ [ppm] = 8.78 (Si-O-Si), -9.66 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -11.96 (Si<sub>cl</sub>), -45.15 (SiMe<sub>2</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 384.1 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 15.65min.

### 5.3.10 1-Trimethylsilyl-1-methyl-4-oxaocetamethyl-cyclohexasilan (**130**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1	388.99	x	x	x	<b>138a</b>
1	1	186.23	x	x	0.2	Methyltosylat
x	x	x	10	x	x	THF

0.2g Methyltosylat werden in 10mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird **138a**, verdünnt in 5mL THF, langsam zugetropft. Die farblose Suspension rührt 1h bei RT. Die Umsatzkontrolle erfolgt NMR-spektroskopisch. Anschließend wird die Suspension auf ein Gemisch, bestehend aus 50mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) und 50mL Et<sub>2</sub>O, geleert. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die H<sub>2</sub>O Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3x30mL) gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trocknungsmittel wird anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbe Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: *n*-Heptan). Man erhält 0.1g eines farblosen Öls.

**Ausbeute:** 0.1g (0.27mmol; 5%) farbloses Öl.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	40.01%	39.50 %
H	9.94%	10.01%

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.16 (27H, s,  $9\times\text{CH}_3$ ), 0.21 (9H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

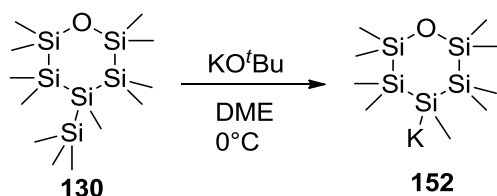
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.65 (Si-O-Si), -10.27 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -47.14 ( $\text{SiMe}_2$ ), -86.74 ( $\text{Si}_q$ ).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 364.14 ( $\text{M}^+$ ).

**GC- $t_R$ :** 12.55min.

**$R_f$ -Wert:** 0.53 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.11 1-Kalium-4-oxanonamethylcyclohexasilan (152)



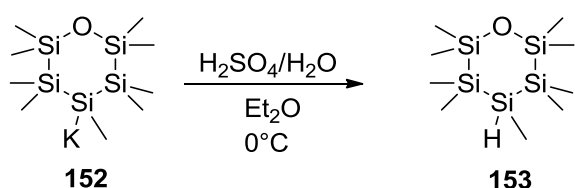
äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.1	364.93	x	x	0.037	<b>130</b>
1	0.1	112.21	x	x	0.012	KO <sup>t</sup> Bu
x	x	x	1	x	x	DME

37mg **130** wird mit 12mg KO<sup>t</sup>Bu bei 0°C mit 1mL DME suspendiert. Nach 15min wird die Eiskühlung entfernt und für weitere 2h bei RT gerührt. Der Umsatz wird NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die grüne, klare Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in die Folgereaktion eingesetzt.

**NMR:**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.53 (Si-O-Si), -42.17 ( $\text{SiMe}_2$ ), -48.60 ( $\text{Si}_K$ ).

### 5.3.12 1-Hydro-4-oxaoctamethylcyclohexasilan (153)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.1	330.84	x	x	x	<b>152</b>
x	x	x	10	x	x	Et <sub>2</sub> O
x	x	x	10	x	x	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)

Ein Gemisch aus 10mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) und 10mL Et<sub>2</sub>O werden auf 0°C vorgekühlt. **152**, verdünnt in 10mL Et<sub>2</sub>O, wird langsam zugetropft. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die H<sub>2</sub>O Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x15mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird in der Folgereaktion ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

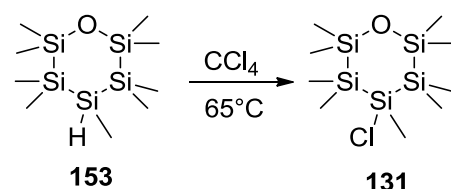
**NMR:**

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 9.59 (Si-O-Si), -41.65 (Si<sub>H</sub>), -48.49 (SiMe<sub>2</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 292.8 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 5.11min.

### 5.3.13 1-Chloro-4-oxaocetamethylcyclohexasilan (131)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.1	292.75	x	x	x	<b>153</b>
x	x	x	5	x	x	CCl <sub>4</sub>

**153** wird in 5mL CCl<sub>4</sub> gelöst und für 12h bei 65°C gerührt. Der Umsatz wird mittels GC-MS und NMR-spektroskopisch überprüft.

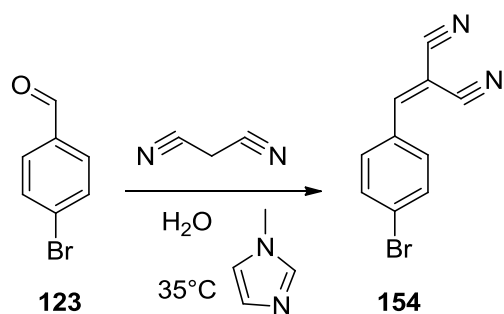
**NMR:**

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 9.59 (Si-O-Si), -10.80 (Si<sub>Cl</sub>), -48.49 (SiMe<sub>2</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 326.1 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 6.22min.

### 5.3.14 2-(4-Brombenzyliden)malonsäuredinitril (**154**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	10.8	185.02	x	x	2	<b>123</b>
1	10.8	66.06	x	x	0.71	Malonsäuredinitril
0.01	0.11	82.10	0.009	0.79	1.03	1-Methyl-1H-imidazol
x	x	18.01	6	1	6	Wasser

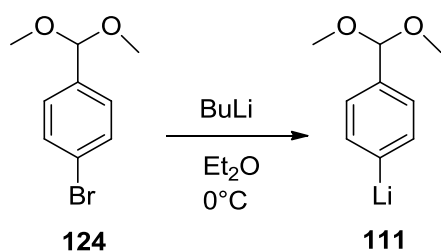
6mL Wasser, 710mg Malonsäuredinitril und 9.2 $\mu$ l 1-Methyl-1H-imidazol werden gemischt und auf 35°C erwärmt. Zu dieser farblosen Lösung werden 2g **123**, gelöst in 4mL THF, zugegeben. Diese farblose Suspension rührt 1.5h bei 35°C. Der Umsatz wird mittels GC-MS kontrolliert. Der gelbliche Feststoff wird anschließend abfiltriert und am Ölvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.4g (10.37mmol; 96%), farbloser Feststoff.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 232 ( $M^+$ ), 207.0 ( $M^+ - CN$ ), 153.1 ( $M^+ - Br$ ).

**GC- $t_R$ :** 6.51min.

### 5.3.15 (4-(Dimethoxymethyl)phenyl)lithium (**111**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	2.03	231.09	0.34	1.383	0.47	<b>124</b>
1.05	2.13	64.05	0.85	x	x	BuLi (2.5M)
x	x	x	4	x	x	Et <sub>2</sub> O

470mg **124** werden in 4mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 0.85mL BuLi langsam über einen Zeitraum von 4min zugegeben. Die nun grüne Lösung rührt 5min bei 0°C und weitere 30min bei RT. Die Umsatzkontrolle der orangen Suspension wird mittels

Experimenteller Teil

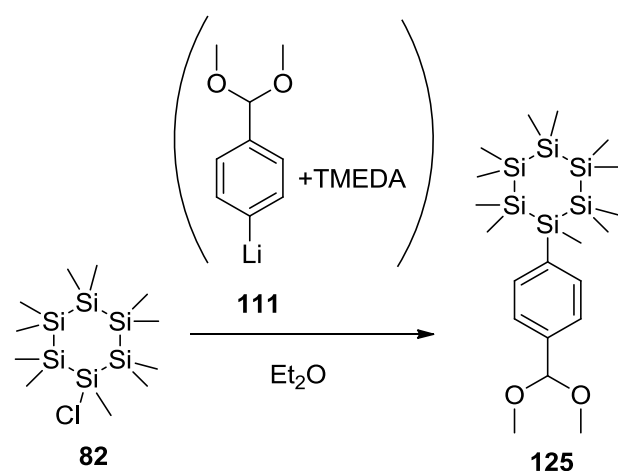
GC-MS geprüft. Das Reaktionsgemisch wird ohne weitere Reinigungsschritte in die Folgereaktion eingesetzt.

**Rohausbeute:** (1.91mmol; 94%).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 137.06 ( $M^+$ -Me), 121.07 ( $M^+$ -OMe).

**GC- $t_R$ :** 4.29min.

### 5.3.16 4-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)undecamethyl- cyclohexasilan (125)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.4	369.35	x	x	0.52	<b>82</b>
1	1.4	158.12	x	x	0.22	<b>111</b>
1	1.4	116.24	0.21	0.78	0.16	TMEDA
x	x	x	20	x	x	Et <sub>2</sub> O

Zu 0.22g **111** werden 0.21mL TMEDA zugetropft. Die Lösung rührt 5 min bei RT und wird anschließend langsam in einem Zeitraum von 15min zu **82**, welche in 20mL Et<sub>2</sub>O gelöst ist, zugetropft. Die braune Lösung rührt 1h bei RT und wird anschließend 12h refluxiert. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels GC-MS. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung ausgeschüttelt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x20mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, danach das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt kann aus Aceton umkristallisiert werden.

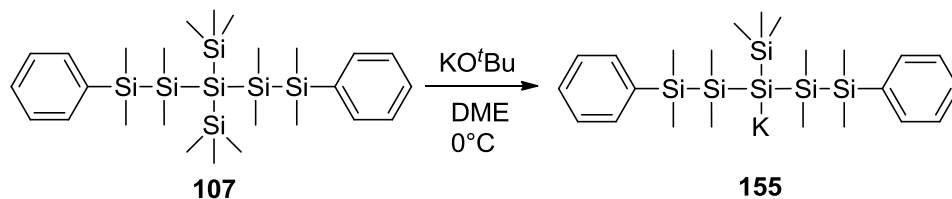
**Ausbeute:** 0.54g (1.12mmol; 80%), farblose Kristalle.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 469.1 ( $M^+$ -CH<sub>3</sub>).

**GC- $t_R$ :** 9.01min.



### 5.3.17 (Octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan-3-yl)kalium (155)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.05	561.29	x	x	0.59	<b>107</b>
1	1.05	112.21	x	x	0.12	KO <sup>t</sup> Bu
x	x	x	2	x	x	DME

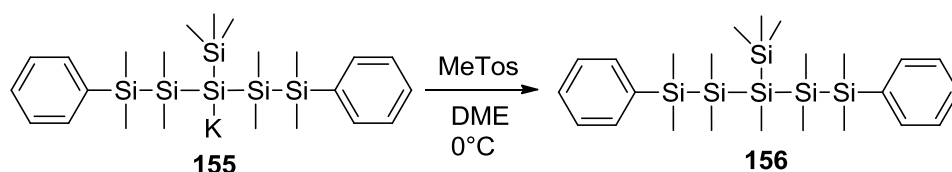
590mg **107** und 120mg KO<sup>t</sup>Bu werden bei 0°C mit 2mL DME suspendiert. Nach 15min wird das Eisbad entfernt und die gelblich/grüne Suspension rührt weitere 2h bei RT. Der Umsatz der orangen, klaren Lösung erfolgt NMR-spektroskopisch. Die Reaktionslösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

#### NMR:

<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 7.95-7.80 (4H, m, Ar-H), 7.70-7.67 (3H, m, Ar-H), 7.57-7.49 (3H, m, Ar-H), 0.73 (4H, s, CH<sub>3</sub>), 0.67 (7H, s, CH<sub>3</sub>), 0.54-0.37 (22H, m, CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = -4.01 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -18.92 (SiMe<sub>2</sub>Ph), -32.07 (SiMe<sub>2</sub>), -194.97 (Si<sub>q</sub>).

### 5.3.18 Nonamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan (156)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.05	527.20	x	x	x	<b>155</b>
1	1.05	186.23	x	x	0.20	Methyltosylat
x	x	x	10	x	x	DME

200mg Methyltosylat werden in 10mL DME gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird langsam in einem Zeitraum von 10min **155**, verdünnt mit 10mL DME, zuge tropft. Anschließend rührt die graue Suspension 12h bei RT. Der Umsatz wird durch DC und NMR-spektroskopisch überprüft. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer

abgezogen und das graue Öl mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: *n*-Heptan). Man erhält 99mg eines farblosen Öls.

**Ausbeute:** 99mg (0.20 mmol; 19%), farbloses Öl.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	59.01%	57.29%
H	10.34%	9.22%

**NMR:**

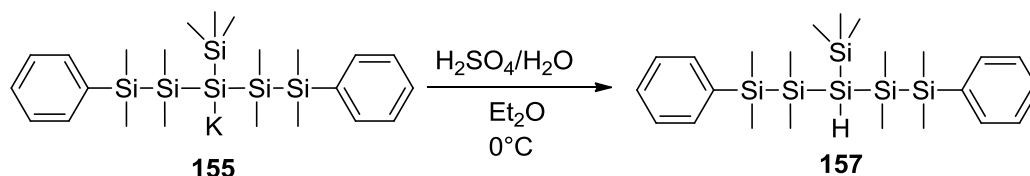
$^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.62-7.41 (10H, m, Ar-H), 0.41 (7H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.34 (23H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.28 (6H, s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -9.51 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -15.44 ( $\text{SiMe}_2$ ), -39.08 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -81.65 ( $\text{SiMe}$ ).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 384.0 ( $\text{M}^+ - \text{TMS} - 3\text{CH}_3$ ), 367.0 ( $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{Ph}$ ).

**$R_f$ -Wert:** 0.60 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.19 1,1,2,2,4,4,5,5-Octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan (157)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.95	527.20	x	x	x	<b>155</b>
x	x	x	15	x	x	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (10%)
x	x	x	25	x	x	$\text{Et}_2\text{O}$

Ein Gemisch bestehend aus 15mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und 15mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%) wird auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. **155** wird mit 10mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt und langsam über einen Zeitraum von 5min zu diesem Gemisch zugegeben. Die farblose Suspension wird 30min bei RT gerührt und anschließend im Scheidetrichter die Phasen getrennt. Die  $\text{H}_2\text{O}$  Phase wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x15mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Trocknungsmittel wird anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt. Der Umsatz wird durch DC und NMR-spektroskopisch kontrolliert. Man erhält 200mg eines gelblichen Öls.

**Ausbeute:** 200mg (0.39 mmol; 42%), gelbliches Öl.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	58.06%	56.48%
H	10.66%	9.07%

**NMR:**

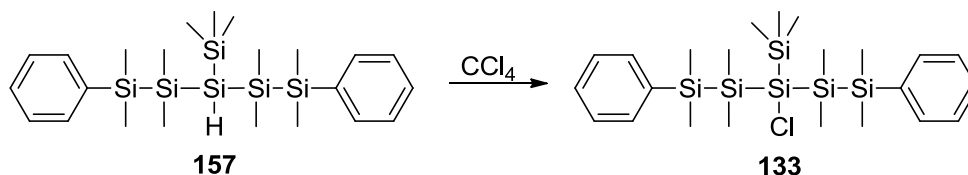
$^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.1-8.05 (2H, m, Ar-H), 7.94-7.91 (2H, m, Ar-H), 7.82-7.78 (6H, m, Ar-H), 0.91-0.52 (33H, m,  $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -10.31 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -18.44 ( $\text{SiMe}_2$ ), -41.12 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ), -115.63 ( $\text{SiH}$ ).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 370.1 ( $\text{M}^+ - \text{TMS} - 3 \times \text{CH}_3$ ).

**$R_f$ -Wert:** 0.53 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.20 3-Chlor-octamethyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyl)pentasilan (133)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.39	489.11	x	x	0.2	<b>157</b>
x	x	x	4	x	x	$\text{CCl}_4$

200mg **157** werden in 4mL  $\text{CCl}_4$  gelöst. Die klare, leicht gelbliche Lösung rührt 12h bei RT. Die Umsatzkontrolle erfolgt NMR-spektroskopisch. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und man erhält 56mg eines farblosen Öls. Dies wird ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

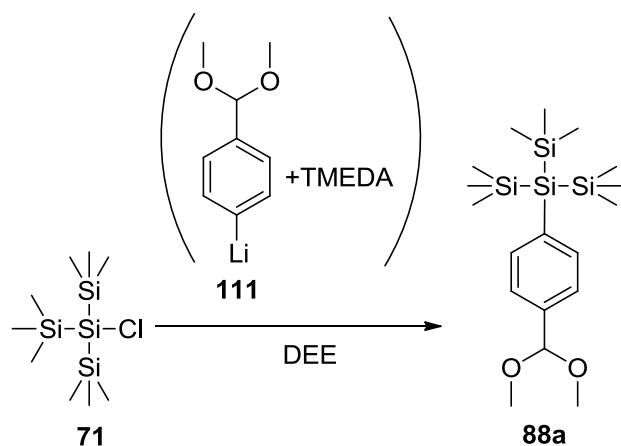
**Ausbeute:** 56mg (0.1 mmol; 26%), farbloses Öl.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.33 (4H, m, Ar-H), 7.26-7.23 (6H, m, Ar-H), 0.19 (10H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.16 (20H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.12 (3H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -8.73 ( $\text{Si}_{\text{Cl}}$ ), -10.90 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -17.89 ( $\text{SiMe}_2$ ), -38.48 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}$ ).

### 5.3.21 2-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)hexamethyl-2-(trimethylsilyl)trisilan (88a)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	6.25	283.11	x	x	1.77	<b>71</b>
1	6.25	158.12	x	x	0.99	<b>111</b>
1	6.25	116.24	0.94	0.78	0.73	TMEDA
x	x	x	50	x	x	Et <sub>2</sub> O

Zu 0.99g **111** werden 0.94mL TMEDA zugetropft. Diese Lösung rührt bei RT für 5min und wird dann anschließend langsam in einem Zeitraum von 15min zu **71**, welche in 50mL Et<sub>2</sub>O gelöst ist, zugetropft. Die braune Lösung rührt 1h bei RT und wird anschließend 12h refluxiert. Die Umsatzkontrolle erfolgt NMR-spektroskopisch und durch GC-MS. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus Et<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und Eis gequenchet. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x20mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl kann aus Aceton bei -30°C auskristallisiert werden.

**Ausbeute:** 290mg (0.73 mmol; 12%), farblose Kristalle.

#### EA:

	Gefunden	Berechnet
C	56.04%	54.21%
H	10.66%	9.60%

#### NMR:

<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 7.99-7.96 (2H, m, Ar-H), 7.88-7.85 (2H, m, Ar-H), 3.73 (6H, s, 2xOCH<sub>3</sub>), 0.76 (27H, s, 3x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

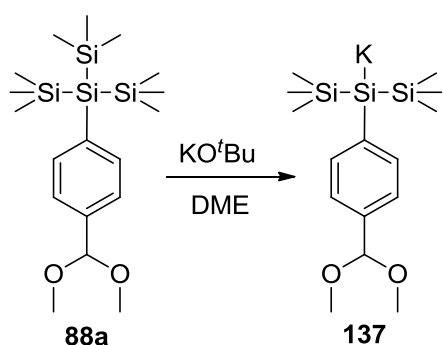
<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = -12.47 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -76.91 (Si<sub>q</sub>).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 383.2 ( $M^+ - CH_3$ ), 367.1 ( $M^+ - OMe$ ).

**GC- $t_R$ :** 7.5min.

**$R_f$ -Wert:** 0.54 (Eluent: Cyclohexan/EE (5:1)).

### 5.3.22 (2-(4-(Dimethoxymethyl)phenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-yl-kalium (137)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	3.63	398.84	x	x	1.45	<b>88a</b>
1	3.63	112.21	x	x	0.42	KO <sup>t</sup> Bu
x	x	x	3	x	x	DME

1.45g **88a** und 420mg KO<sup>t</sup>Bu werden in 3mL DME suspendiert. Nach 2.5h wird der Umsatz NMR-spektroskopisch und durch GC-MS kontrolliert. Die braune Reaktionslösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in der Folgereaktion eingesetzt.

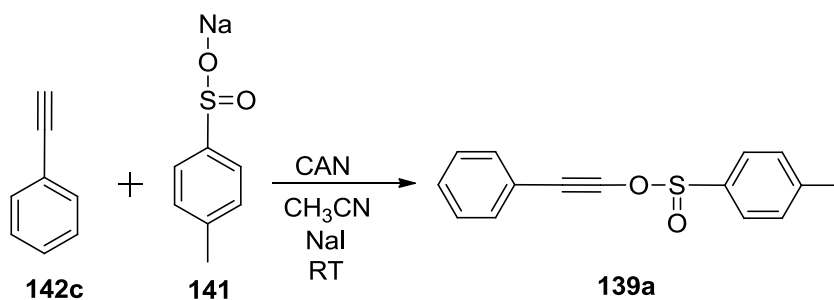
**NMR:**

<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = -9.41 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -100.99 (Si<sub>K</sub>).

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 295.1 ( $M^+ - OMe$ ).

**GC- $t_R$ :** 16.8min.

### 5.3.23 Phenyletynyl-4-methylbenzolsulfinat (139a)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1	102.13	0.11	0.93	0.1	<b>142c</b>
1.2	1.2	178.18	x	x	0.23	<b>141</b>
1.2	1.2	149.89	x	x	0.18	Nal
2.5	2.5	x	x	x	1.39	CAN
x	x	x	15	x	x	CH <sub>3</sub> CN (anhydr.)
x	x	x	100	x	x	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
x	x	x	100	x	x	ges. NaCl Lösung
x	x	x	x	x	0.28	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
x	x	x	5	x	x	Aceton
x	x	x	x	x	x	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (anhydr.)

225mg Natrium-*p*-toluolsulfinat (**141**), 182mg Nal und 112 $\mu$ l Phenylacetylen (**142c**) werden in 5mL CH<sub>3</sub>CN suspendiert. Zu dieser farblosen Suspension wird langsam über einen Zeitraum von 15min eine Lösung aus 1.39g CAN gelöst in 10mL CH<sub>3</sub>CN zugetropft. Die orange/braune Suspension rührt 12h bei RT und wird dann auf ein Gemisch, bestehend aus 30mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 30mL ges. NaCl-Lösung geschüttet. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 20mL) gewaschen. Die rotbraune organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wird in 5mL trockenem Aceton und 280mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für 12h refluxiert. Der Umsatz wird mittels GC, DC und NMR überprüft. Nach vollständiger Umsetzung wird zu dieser braun/orangen Suspension ein Gemisch aus 50mL H<sub>2</sub>O und 50mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (anhydr.) getrocknet. Das Trocknungsmittel wird im Anschluss abfiltriert und die klare, hellgelbe Lösung bis zur Trockene einrotiert. Das beige Rohprodukt wird aus EE und *n*-Heptan (9:1) umkristallisiert. Die Analytik stimmt mit den Daten der Literatur überein.

**Ausbeute:** 167mg (0.65 mmol; 65%), beiger Feststoff.

#### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	70.41%	70.29%
H	4.89%	4.72%

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.95 (d, 2H, ArH, J=8 Hz), 7.50-7.42 (m, 3H, ArH), 7.39-7.34 (m, 4H, ArH), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 145.44, 138.87, 132.67, 131.50, 130.48, 128.67, 127.45, 117.90, 93.00, 85.58, 21.73.

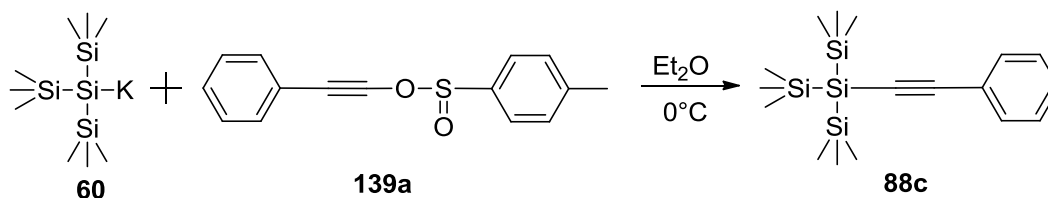
Experimenteller Teil

**MS (EI):**  $(m/z) = 257.1 (M^+)$ .

**GC-t<sub>R</sub>:** 22.19min.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.42 (Eluent: *n*-Heptan/EE (9:1)).

### 5.3.24 Hexamethyl-2-(phenylethynyl)-2-(trimethylsilyl)trisilan (88c)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1	256.32	x	x	0.26	<b>139a</b>
1	1	286.75	x	x	x	<b>60</b>
x	x	x	30	x	x	$\text{Et}_2\text{O}$

260mg **139a** werden in 20mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser beigen, klaren Lösung wird langsam, in einem Zeitraum von 10min, **60** gelöst in 8mL  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Nach 2h wird der Umsatz mittels DC kontrolliert. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der braune Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: *n*-Heptan).

**Ausbeute:** 157mg (0.45 mmol; 45%), farblose Kristalle.

**NMR:**

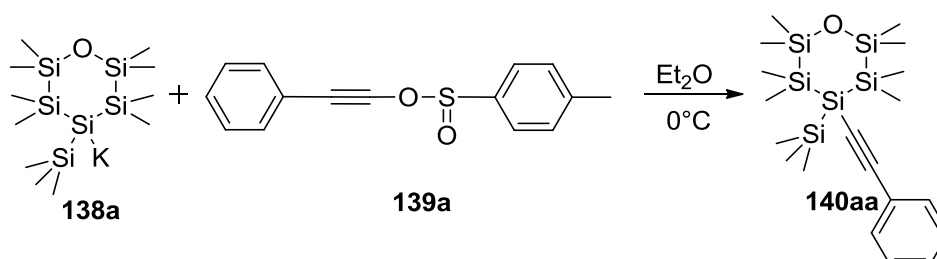
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm] = -11.49 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -100.56 ( $\text{Si}_q$ ).

**MS (EI):**  $(m/z) = 348.2 (M^+)$ , 333.1 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 275.1 ( $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**GC-t<sub>R</sub>:** 17.54min.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.25 Octamethyl-4-(phenylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan (140aa)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.44	388.99	x	x	x	<b>138a</b>
1.05	0.47	256.32	x	x	0.12	<b>139a</b>
x	x	x	30	x	x	Et <sub>2</sub> O

120mg **139a** werden in 20mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird **138a**, das in 10mL Et<sub>2</sub>O gelöst ist, langsam über einen Zeitraum von 10min zugetropft. Die braune Suspension rührt 2h bei RT. Der Umsatz wird mittels GC und DC kontrolliert. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbe Öl wird mit Hilfe von 2 präoperativen DC's gereinigt (1. Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1), 2. Eluent: *n*-Heptan). Das Produkt kristallisiert bei RT zu farblosen Kristallen aus.

**Ausbeute:** 71mg (0.16 mmol; 36%), farblose Kristalle.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.10 (5H, m, Ar-H), 0.33-0.08 (33H, m, CH<sub>3</sub>).

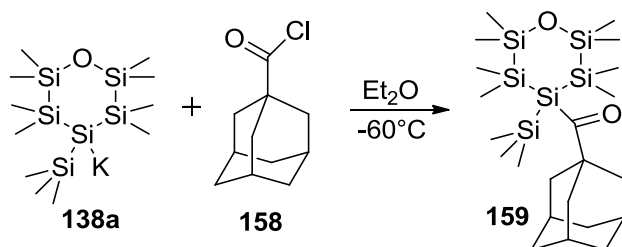
<sup>29</sup>Si (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm] = 9.06 (Si-O-Si), -8.73 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -46.26 (SiMe<sub>2</sub>), -101.96 (Si<sub>q</sub>).

**MS (EI):** (*m/z*) = 435.1 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 377.1 (M<sup>+</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 20.21min.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.31 (Eluent: *n*-Heptan).

### 5.3.26 (3*R*,5*R*,7*R*)-Adamantan-1-yl(octamethyl-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasil-4-yl)methanon (**159**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.18	388.99	x	x	x	<b>138a</b>
1.5	1.3	198.69	x	x	0.27	<b>158</b>
x	x	x	90	x	x	Et <sub>2</sub> O

270mg Adamantylcarbonylchlorid (**158**) werden in 90mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -60°C gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird langsam, über einen Zeitraum von 10min, **138a**, das in 10mL Et<sub>2</sub>O gelöst ist, zugetropft. Die farblose Suspension rührt 1h bei -60°C und eine



## Experimenteller Teil

weitere Stunde bei RT. Der Umsatz wird mittels NMR kontrolliert. Anschließend wird die Suspension auf ein 0°C kaltes Gemisch, bestehend aus 30mL Et<sub>2</sub>O und 15mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%), getropft. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2x20mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbliche Öl wird durch eine präparative DC gereinigt (Eluent: Pentan). Das Produkt kristallisiert als farblose Nadeln aus.

**Ausbeute:** 0.27g (0.53mmol; 45%), farblose Kristalle.

### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	52.01%	51.49%
H	10.60%	9.43%

### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 2.07 (3H, s, Ad-CH), 1.74-1.66 (12H, m, Ad-CH<sub>2</sub>), 0.30-0.18 (33H, m, Si-CH<sub>2</sub> + Si-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 250.1 (C=O), 37.16, 36.73 (Ad-CH<sub>2</sub>), 28.05 (Ad-CH), 2.77, 2.54, 2.19, -2.29, -2.80 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.19 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

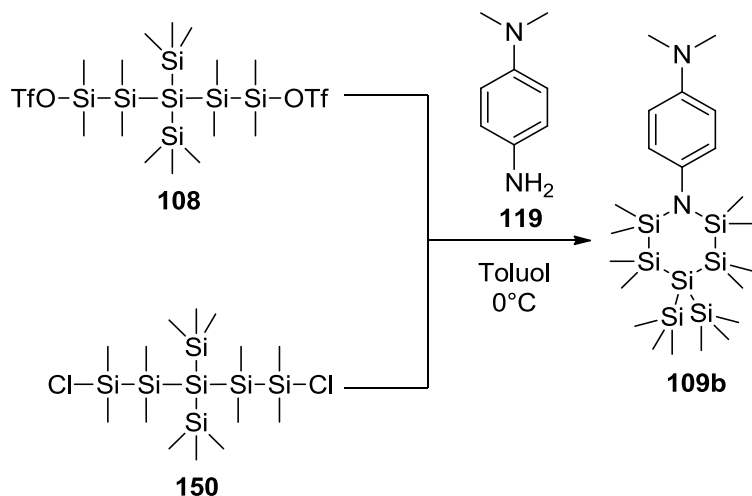
<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 9.41 (Si-O-Si), -10.60 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -44.36 (SiMe<sub>2</sub>), -76.91 (Si<sub>q</sub>).

**MS (EI):** (m/z) = 481.1 (M<sup>+</sup>-O-CH<sub>3</sub>), 349.1 (M<sup>+</sup>-Adamantylcarbonyl).

**GC-t<sub>R</sub>:** 25.86min.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.01 (Eluent: Pentan).

### 5.3.27 *N,N*-Dimethyl-4-(octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasil-1-yl)anilin (**109b**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.7	705.02/477.99	x	x	x	<b>108/150</b>
1.5	2.5	136.19	x	x	0.3	NH <sub>2</sub> PhNMe <sub>2</sub>
4	6.7	101.19	0.55	0.73	0.4	Et <sub>3</sub> N
x	x	x	3	x	x	Toluol

**108** oder **150**, gelöst in Toluol, wird auf 0°C gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wird ein Gemisch, bestehend aus 300mg *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (**119**) und 550µl Et<sub>3</sub>N gelöst in 3mL Toluol, langsam zugetropft. Die dunkelgrüne Lösung rührt weitere 30min bei 0°C und anschließend für 12h bei RT. Die Umsatzkontrolle wird mittels NMR und GC durchgeführt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der grau/braune Rückstand mit Pentan suspendiert und durch einen Spritzenvorfilter filtriert. Das orange Filtrat wird auf ca. 2mL eingengt und in der Glovebox auskristallisiert.

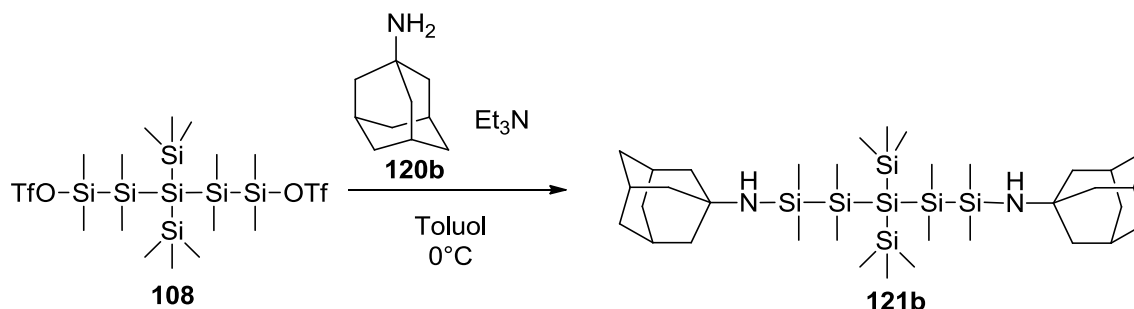
#### NMR:

<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 25.68 (Si-N-Si), -9.08 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -36.70 (SiMe<sub>2</sub>), -127.62 (Si<sub>q</sub>).

MS (EI): ( $m/z$ ) = 540.3 (M<sup>+</sup>).

GC-t<sub>R</sub>: 25. 61min.

### 5.3.28 *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>-Di((3*S*,5*S*,7*S*)-adamant-1-yl)octamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)pentasilan-1,5-diamin (**121b**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.7	705.02	x	x	x	<b>108</b>
2.2	3.8	151.25	x	x	0.57	Amantadin
3	5.2	101.19	0.7	0.73	0.51	Et <sub>3</sub> N
x	x	x	30	x	x	Toluol

290mg Amantadin (**120b**) und 0.7ml Et<sub>3</sub>N werden in 30mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird **108** langsam, über einen Zeitraum von 20min, zugegeben. Die farblose Suspension rührt 2h bei RT. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels NMR. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der farblose Rückstand in Pentan suspendiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel anschließend abkondensiert. Das Rohprodukt kann durch Kristallisation aus Aceton und Pentan gereinigt werden. Man erhält farblose nadelartige Kristalle.

**Ausbeute:** 0.9g (1.2mmol; 74%), farblose Kristalle.

#### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	57.81%	57.71%
H	10.63%	10.54%

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 1.93 (6H, s, Ad-CH), 1.72 (12H, s, Ad-CH<sub>2</sub>), 1.52 (12H, s, Ad-CH<sub>2</sub>), 0.79 (2H, s, NH), 0.43 (24H, s, SiMe<sub>2</sub>), 0.4 (18H, s, SiMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 51.18 (Ad-C<sub>q</sub>), 47.49, 36.31 (Ad-CH<sub>2</sub>), 30.16 (Ad-CH), 4.01 (-N-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.68 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.58 (Si-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

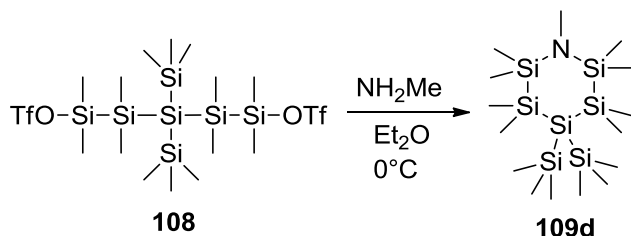
<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -8.83 (Si-NH-Ad), -9.67 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -40.53 (SiMe<sub>2</sub>), -127.70 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 105–107°C.

**UV-VIS:** λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 230 (17620).

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3372 (w, N-H); 2947, 2805; 1239 (s, CH<sub>3</sub>); 1137 (Si-N); 1046, 887 (s, CH<sub>3</sub>); 779, 682, 621 (Si-Si).

### 5.3.29 *N*-Methyl-octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-azacyclohexasilan (109d)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.7	705.02	x	x	x	<b>108</b>
x	x	31.06	30	x	x	NH <sub>2</sub> Me (etherisch)

30mL CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> gelöst in Et<sub>2</sub>O wird auf -10°C gekühlt. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird langsam über einen Zeitraum von 20min **108**, gelöst in Toluol, zutropft. Nach 1h wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung rührt weitere 3h bei RT. Anschließend wird das Lösungsmittel bis zur Trockene abkondensiert. Der farblose Rückstand wird in Pentan suspendiert und durch einen Spritzenvorfilter filtriert. Die klare, farblose Lösung wird auf ca. 1mL eingeeengt und bei -90°C gelagert. Die farblosen Kristalle werden isoliert und am Ölvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.43g (0.99mmol; 58%), farblose Kristalle.

#### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	41.01%	41.31%
H	10.61%	10.40%

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.21 (12H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.29 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33 (12H, s, N-Si-CH<sub>3</sub>), 2.39 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 30.58 (NMe), 3.09 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.38 (-N-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -1.46 (Si-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

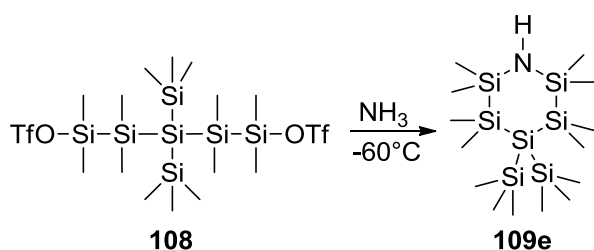
<sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = -1.63 (Si-N-Si), -8.41 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -43.78 (SiMe<sub>2</sub>), -137.92 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 160.5 – 162°C.

**MS (EI):** (*m/z*) = 435.2 (M<sup>+</sup>), 420.17 (M<sup>+</sup>-Me), 362.15 (M<sup>+</sup>-TMS).

**GC-t<sub>R</sub>:** 19.53min.**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 209 (89861), 235 (35555).**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2947, 2891 (m, CH<sub>3</sub>), 2804 (w, N-Me); 1243, 1053, 1028, 891, 826, 794 (s, CH<sub>3</sub>); 757, 682 (m, Si-Me); 650, 623, 550, 478 (w, Si-Si).**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3372 (w, NH); 2947, 2805 (s, CH<sub>3</sub>); 1239 (Si-N-Si); 1137, 1046, 887 (s, CH<sub>3</sub>); 779, 682, 621 (w, Si-Si).

### 5.3.30 2,2,3,3,5,5,6,6-Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-azacyclohexasilan (109e)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.89	705.02	x	x	x	<b>108</b>
x	x	17.03	50	0.68	x	NH <sub>3</sub> (flüssig)

50mL Ammoniak werden auf 2g Na kondensiert und danach in den Reaktionskolben kondensiert. Im Anschluss wird **108**, gelöst in 30mL Toluol, langsam zu dem auf -60°C gekühlten NH<sub>3</sub> zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe, wird das Kühlbad entfernt und der Ammoniak langsam abgedampft. Die daraus erhaltene farblose Suspension wird unter verminderten Druck vom Lösungsmittel befreit und der farblose Rückstand in 10mL Pentan suspendiert. Der Feststoff wird mittels Spritzenvorfilter entfernt und das klare, farblose Filtrat unter verminderten Druck auf 2mL eingeeengt. Durch lagern bei -90°C erhält man 220mg, farblose Kristalle. Das Produkt wird mittels NMR-Spektroskopie und GC charakterisiert.

**Ausbeute:** 0.22g (0.52mmol; 58%), farblose Kristalle.**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	40.02%	39.84%
H	10.71%	10.27%

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.17 (12H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.26 (1H, s, N-H), 0.30 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 (12H, s, N-Si-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -1.66 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.55 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.27 (-N-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.24 (Si-N-Si), -8.44 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -43.67 (SiMe<sub>2</sub>), -135.70 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 135 – 137.5°C.

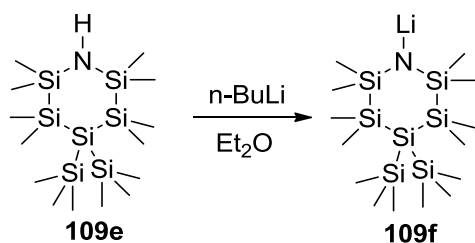
**MS (EI):** (m/z) = 423.2 (M<sup>+</sup>).

**GC-t<sub>R</sub>:** 18.73min.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 239 (20111).

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3349 (NH); 2944, 2887, 1398, 1236 (s, CH<sub>3</sub>); (Si-N-Si); 1155, 909, 819 (s, CH<sub>3</sub>); 792, 766, 742, 721, 683, 655, 622 (m, Si-Si).

### 5.3.31 N-Lithium-octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasilan (109f)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.46	422.10	x	x	0.19	<b>109e</b>
2	0.92	64.05	0.58	0.68	x	<i>n</i> -BuLi
x	x	x	10	x	x	Et <sub>2</sub> O

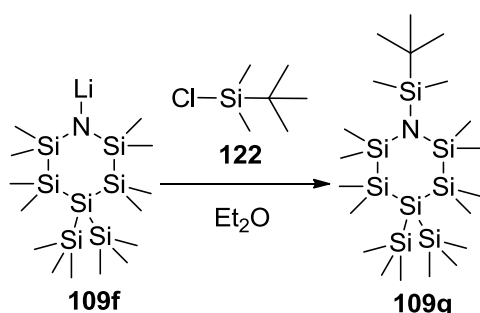
Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung, bestehend aus 194mg **109e** gelöst in 10mL Et<sub>2</sub>O, werden 0.58mL *n*-BuLi langsam zugetropft. Nach weiteren 10 Minuten wird das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung für 1h bei RT. gerührt. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels NMR-Spektroskopie. Die gelbliche Lösung wird ohne weitere Reinigungsschritte in die nächste Reaktion eingesetzt.

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.57 (12H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.73 (12H, s, N-Si-CH<sub>3</sub>), 0.76 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -7.98 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -48.76 (SiMe<sub>2</sub>).

### 5.3.32 *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-azacyclohexasilan (**109g**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.46	427.19	x	x	x	<b>109f</b>
1.5	0.7	150.72	x	x	0.1	<i>t</i> -BuSiMe <sub>2</sub> Cl
x	x	x	10	x	x	Et <sub>2</sub> O

0.1g *t*-Butyldimethylsilylchlorid (**122**) wird in 10mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Zu dieser farblosen, klaren Lösung wird **109f** langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch rührt 12h bei RT und wird anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Rückstand wird in 5mL Pentan suspendiert und durch einen Spritzenvorfilter filtriert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel auf 2mL reduziert und bei -90°C gelagert. Das Produkt kristallisiert als farbloser Feststoff aus.

**Ausbeute:** 0.04g (0.07mmol; 16%), farbloser Feststoff.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	45.04%	44.79%
H	11.16%	10.71%

**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.24 (12H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.25 (12H, s, N-Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.36 (18H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 (9H, s, N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.04 (SiMe<sub>2</sub>*tert*-butyl), -4.90 (Si-N-Si), -8.17 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -44.38 (SiMe<sub>2</sub>), -135.29 (Si<sub>q</sub>).

**MP:** T = 160.5 – 162°C.

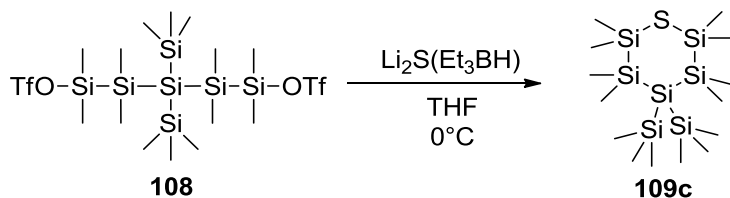
**MS (EI):** (m/z) = 464.2 (M<sup>+</sup>-TMS).

**GC-t<sub>R</sub>:** 21.03min.

**UV-VIS:** λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 237 (17100), 202 (66000).

**IR:** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2950-2850, 1243, 827-767, 430.

### 5.3.33 Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-thia-cyclohexasilan (**109c**)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	1.96	705.02	x	x	x	<b>108</b>
1	1.96	32.06	x	x	0.063	Schwefel
2	3.9	105.95	3.9	0.89	3.47	Li(Et <sub>3</sub> BH)
x	x	x	10	x	x	THF

Es werden 63mg Schwefel in 10mL THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 3.9mL einer 1M Li(Et<sub>3</sub>BH) THF Lösung langsam über einen Zeitraum von 6min zugetropft. Diese gelblich, klare Lösung wird bei RT für 30min gerührt. Danach wird die Reaktionslösung wieder auf 0°C gekühlt und **108** langsam über einen Zeitraum von 25min zugetropft. Nach weiteren 10min, wird die Eiskühlung entfernt und 12h bei RT gerührt. Der Umsatz der nun farblosen Lösung wird mittels NMR kontrolliert. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der farblose Rückstand mit Pentan suspendiert. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel auf 3mL eingengt. Das Produkt kristallisiert bei -30°C zu farblosen Kristallen aus.

**Ausbeute:** 0.81g (1.8mmol; 45%), farblose Kristalle.

**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	38.66%	38.29%
H	9.80%	9.64%



**NMR:**

$^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.29 (18H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.30 (12H, s,  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ), 0.42 (12H, s,  $\text{S}-\text{Si}-\text{CH}_3$ ), 2.39 (3H, s,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.45 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.80 ( $-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -1.39 ( $\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

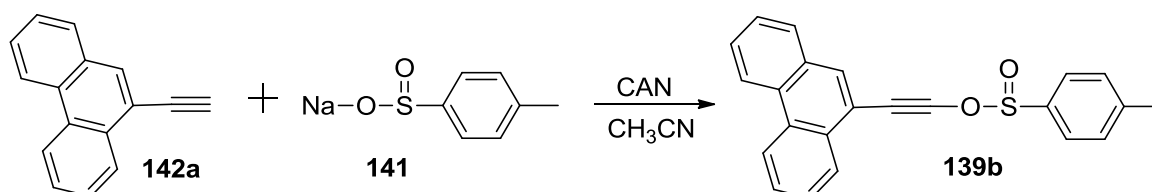
$^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -0.13 ( $\text{Si}-\text{S}-\text{Si}$ ), -8.41 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -41.13 ( $\text{SiMe}_2$ ), -134.02 ( $\text{Si}_q$ ).

**MP:** T = 161 – 164°C.

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 438.2 ( $\text{M}^+$ ).

**GC- $t_R$ :** 20.05min.

### 5.3.34 Phenanthren-9-ylethynyl-(4-methylbenzolsulfinat) (139b)



Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	9.79	202.25	x	x	1.98	<b>142a</b>
1.2	11.75	178.18	x	x	2.1	<b>141</b>
1.2	11.75	149.89	x	x	1.78	NaI
2.5	24.5	548.26	x	x	13.62	CAN
2	19.58	138.20	x	x	2.74	$\text{K}_2\text{CO}_3$
x	x	x	100	x	x	$\text{CH}_3\text{CN}$
x	x	x	300	x	x	NaCl Lösung ges.
x	x	x	300	x	x	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
x	x	x	40	x	x	Aceton dry
x	x	x	x	x	x	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (anhydr.)

2.1g Natrium-*p*-toluolsulfinat (**141**), 1.78g NaI und 1.98g **142a** werden in 40mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  suspendiert. Zu dieser farblosen Suspension wird langsam über einen Zeitraum von 1.5h eine Lösung aus 13.62g CAN gelöst in 60mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , zugetropft. Die orange/braune Suspension rührt bei RT 12h und wird dann auf ein Gemisch, bestehend aus 150mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 150mL ges. NaCl-Lösung geschüttet. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die  $\text{H}_2\text{O}$  Phase wird 3 Mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (je 50mL) nachgewaschen. Die rotbraune organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der feste, braune Rückstand wird in 40mL trockenem Aceton und 3g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  für 12h refluxiert. Der Umsatz wird mittels GC, DC und NMR überprüft. Zu dieser braun/orangen Suspension wird ein Gemisch

aus 150mL H<sub>2</sub>O und 150mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50mL) nachgewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (anhydr.) getrocknet. Das Trocknungsmittel wird im Anschluss abfiltriert und die klare, orange Lösung bis zur Trockene einrotiert. Das beige Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: *n*-Heptan/EE (9:1)).

**Ausbeute:** 2.62g (7.34mmol; 75%), beige Feststoff.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.63-8.60 (2H, m, Ar-H), 8.12-8.05 (1H, m, Ar-H), 7.85 (1H, d, J<sub>H,H</sub>=7.9Hz, Ar-H), 7.73-7.58 (5H, m, Ar-H), 7.51-7.46 (1H, m, Ar-H), 7.13 (1H, d, J<sub>H,H</sub>=8.3Hz, Ar-H), 6.65 (1H, d, J<sub>H,H</sub>=8.4Hz, Ar-H), 2.09 (3H, s, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 144.46, 144.24, 135.94, 135.73, 134.65, 130.70, 130.38, 130.35, 130.08, 129.42, 149.24, 128.96, 128.05, 128.00, 127.53, 127.22, 127.05, 126.40, 126.36, 126.02, 122.66, 122.55, 111.23, 21.34.

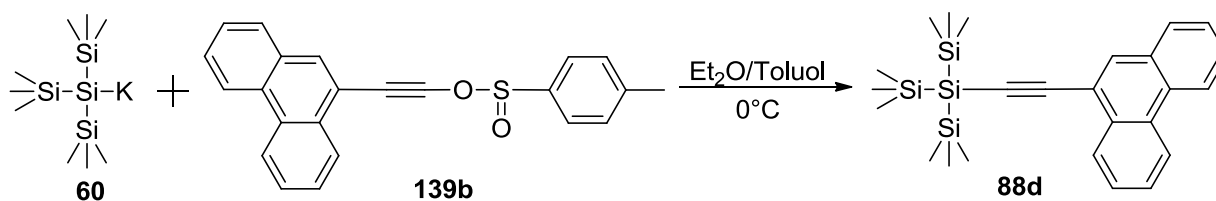
**EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	78.10%	77.50%
H	5.01%	4.52%

**MP:** T = 150 – 152°C.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.13 (Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)).

**5.3.35 Hexamethyl-2-(phenanthren-9-ylethynyl)-2-(trimethylsilyl)trisilan (88d)**



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	ρ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.6	286.75	x	x	x	<b>60</b>
1.1	0.68	356.34	x	x	0.25	<b>139b</b>
x	x	x	25	x	x	Et <sub>2</sub> O
x	x	x	25	x	x	Toluol

## Experimenteller Teil

260mg **139b** werden in einem Gemisch aus 25mL Et<sub>2</sub>O und 25mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser beigen, klaren Lösung wird langsam, in einem Zeitraum von 10min, **60** gelöst in 8mL Et<sub>2</sub>O, zugetropft. Nach 2h wird der Umsatz mittels DC und NMR kontrolliert. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der braune Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)).

**Ausbeute:** 151mg (0.34 mmol; 56%), farbloser Feststoff.

### **NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.69-8.63 (2H, m, Ar-H), 8.51-8.48 (1H, m, Ar-H), 7.95 (1H, s, Ar-H), 7.85 (1H, d, Ar-H), 7.69-7.58 (4H, m, Ar-H), 0.33 (27H, s, 3x Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 131.52, 131.34, 130.02, 128.33, 127.13, 126.86, 126.83, 122.65, 122.53, 106.34, 93.59, 0.53.

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -11.36 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -100.64 (Si<sub>q</sub>).

### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	67.02%	66.89%
H	8.21%	8.08%

**MS (EI):** (*m/z*) = 448.2 (M<sup>+</sup>), 433.1 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 375.1 (M<sup>+</sup>-TMS).

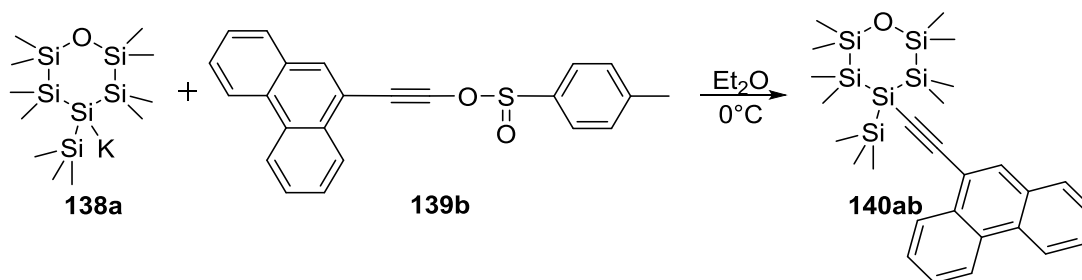
**GC-t<sub>R</sub>:** 27.21min.

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.58 (Eluent: *n*-Heptan).

**UV-VIS:** λ [nm] (ε [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 328 (5466), 310 (13933), 297 (10666), 286 (7000), 273 (13933), 270 (14467), 258 (29733), 255 (30267), 247 (25800), 234 (22333), 226 (18000), 213 (25200), 207 (24667).

**IR:** ν [cm<sup>-1</sup>] = 3072, 2950, 2893 (w, Si-CC), 2130, 2116 (m, CC), 1731, 1248, 826, 761, 743, 722, 692, 624 (s, CH<sub>3</sub>), 568, 509, 475, 422 (m, Si-Si).

### 5.3.36 Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan (140ab)



äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.59	388.99	x	x	x	<b>138a</b>
1.1	0.65	356.34	x	x	0.23	<b>139b</b>
x	x	x	35	x	x	Toluol

230mg **139b** werden in 35mL Toluol gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird **138a**, die in 15mL Toluol gelöst ist, langsam über einen Zeitraum von 10min zugetropft. Die braune Suspension rührt 12h bei RT. Der Umsatz wird mittels GC und DC kontrolliert. Anschließend wird die Suspension auf eine 0°C kalte Lösung, bestehend aus 50mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) und 20mL Toluol, geschüttet. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Toluol (2x20mL) nachgewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der orange/braune Rückstand wird mittels präparativer DC gereinigt (Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)). Das Produkt kristallisiert bei -90°C aus Pentan zu farblosen Kristallen aus.

**Ausbeute:** 15mg (0.03 mmol; 5%), farbloser Feststoff.

#### **NMR:**

<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.69-8.62 (2H, m, Ar-H), 8.52-8.49 (1H, m, Ar-H), 7.93 (1H, s, Ar-H), 7.84 (1H, dd, Ar-H), 7.71-7.55 (4H, m, Ar-H), 0.40 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 0.36 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 0.29 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 0.24 (6H, s, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 131.49, 130.00, 128.40, 127.23, 126.81, 122.63, 122.53 (Ar-C), 3.14, 2.39, 1.02, -4.29, -4.68 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 9.04 (Si-O-Si), -8.49 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -46.20 (SiMe<sub>2</sub>), -101.72 (Si<sub>q</sub>).

#### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	59.16%	58.84%
H	8.03%	7.68%

Experimenteller Teil

**MS (EI):** ( $m/z$ ) = 535.2 ( $M^+$ -CH<sub>3</sub>), 477.1 ( $M^+$ -TMS).

**GC-t<sub>R</sub>:** 29.67min.

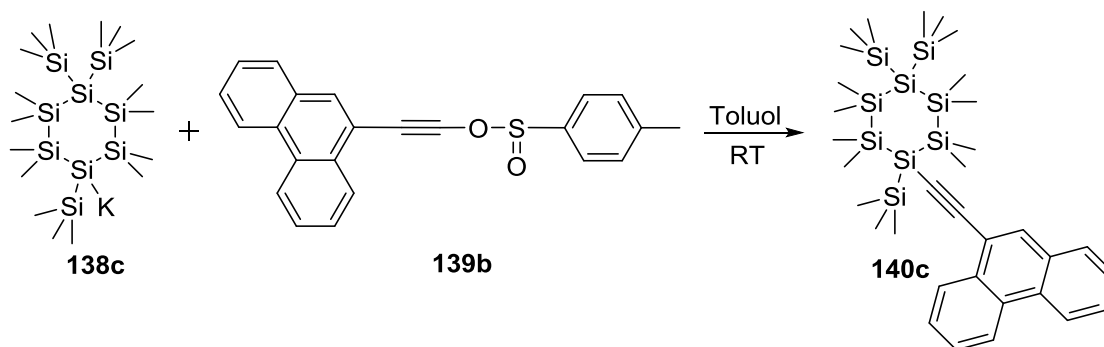
**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.73 (Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)).

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) = 328 (14307), 312 (13154), 298 (7769), 276 (13230), 267 (16461), 255 (26462), 247 (27846), 226 (21461), 212 (30308).

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2947, 2890 (w, CH<sub>3</sub>), 1732, 1243, 1190, 1028 (w, Si-O-Si), 799 (s, CH<sub>3</sub>), 771, 739, 654, 556 (m, Si-Si).

**MP:** 130-132°C.

### 5.3.37 Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-1,1,4-tris(trimethylsilyl)cyclohexasilan (140c)



Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	V [mL]	$\rho$ [g/mL]	m [g]	Substanz
1	0.86	547.45	x	x	x	<b>138c</b>
2	1.72	356.44	x	x	0.61	<b>139b</b>
x	x	x	20	x	x	Toluol

Zu einer Lösung, bestehend aus 613mg **139b** und 20mL Toluol, wird langsam **138c** zutropft. Die braune Suspension wird für 12h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel abkondensiert. Die Umsatzkontrolle erfolgt mittels DC und NMR-Spektroskopie. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über 2 hintereinander gekoppelte präparative DC's (1. Eluent: *n*-Heptan; 2. Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)).

**Ausbeute:** 50mg (0.07 mmol; 24%), farbloser Feststoff.

**NMR:**

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.68-8.48 (2H, m, Ar-H), 7.90-7.82 (2H, m, Ar-H), 7.68-7.55 (5H, m, Ar-H), 0.47 (6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.44 (6H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.35 (15H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.31 (6H, s, ), 0.26 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.25 (9H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 131.42, 129.97, 128.38, 127.24, 127.08, 126.81, 126.79, 122.52, 29.69, 3.76, 3.64, 1.03 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -1.47, -3.33, -3.35 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -6.80, -7.93, -8.66 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -36.11 ( $\text{SiMe}_2$ ), -39.06 ( $\text{SiMe}_2$ ), -97.05 ( $\text{Si}_q$ ), -130.85 ( $\text{Si}_q$ ).

### **EA:**

	Gefunden	Berechnet
C	56.14%	55.86%
H	9.17%	8.52%

**HRMS (DI-EI):** ( $m/z$ ) = 708.26 ( $\text{M}^+$ ).

**$R_f$ -Wert:** 0.30 (Eluent: *n*-Heptan), 0.77 (Eluent: *n*-Heptan/EE (10:1)).

**MP:** 131-134°C.

**UV-VIS:**  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 330 (22857), 313 (23571), 298 (20428), 277 (35000), 268 (39571), 256 (51285), 249 (48857).

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3060, 2947, 2887 (m,  $\text{CH}_3$ ), 1736, 1398, 1239 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1035, 827, 796, 739, 721, 683, 623 (s,  $\text{CH}_3$ ), 507, 470, 442, 422, 401 (m, Si-Si).

## 5.4 Kristallographische Daten

### 5.4.1 Octamethyl-4-(phenylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan (140aa)

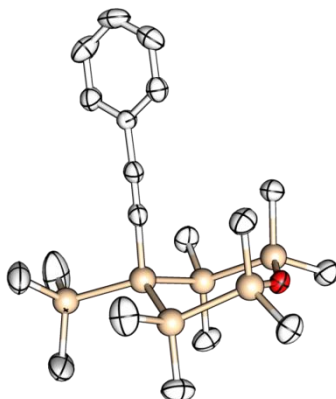


Tabelle 9: Kristallographische Daten von 140aa

Summenformel	$C_{19}H_{38}OSi_6$
Molekulare Masse [g/mol]	451.03
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/n
Zellparameter	$a = 15.5072(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.2590(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.844(2)^\circ$ $c = 17.5023(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2774.47(19)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.080
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.308
F(000)	976
Kristalldimensionen [mm]	0.09 x 0.06 x 0.03
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	2.30 - 27.12
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 18, -13 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$
Reflexe ges. / unabhängig	85594
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.12^\circ$	99.6 %
Daten / Einschränkung / Parameter	6102 / 0 / 246
Goodness-of-fit von $F^2$	1.016
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0376, wR2 = 0.0766$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0682, wR2 = 0.0872$
Restelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ]	0.728 und -0.235

## 5.4.2 Octamethyl-4-(phenanthren-9-ylethynyl)-4-(trimethylsilyl)-1-oxacyclohexasilan (140ab)

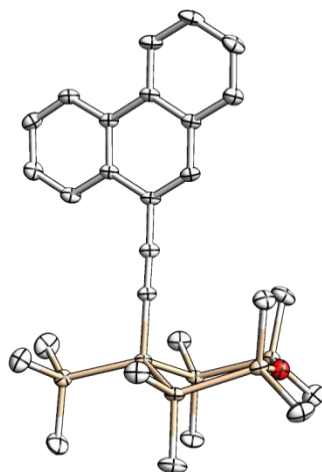


Tabelle 10: Kristallographische Daten von **140ab**

Summenformel	$C_{27}H_{42}OSi_6$
Molekulare Masse [g/mol]	551.15
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 9.0250 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.199^\circ$ $b = 10.4231 \text{ \AA}$ $\beta = 92.148^\circ$ $c = 19.4892 (7) \text{ \AA}$ $\gamma = 109.695^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1675.28 (10)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.093
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.27
F(000)	592
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.09 x 0.05
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	2.5 - 27.1
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 25$
Reflexe ges. / unabhängig	49763
Daten / Einschränkung / Parameter	7427 / 0 / 318
Goodness-of-fit von $F^2$	1.04
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.036$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.034, wR2 = 0.085$
Restelektronendichte [ $\text{e.\AA}^{-3}$ ]	0.33 und -0.24



### 5.4.3 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-oxaocetamethyl-cyclohexasilan (109a)

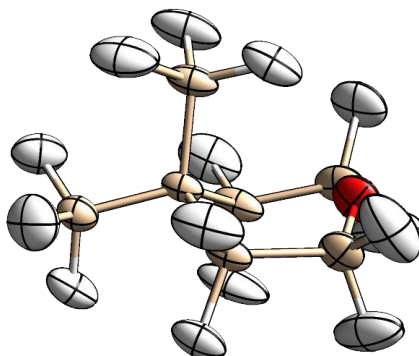
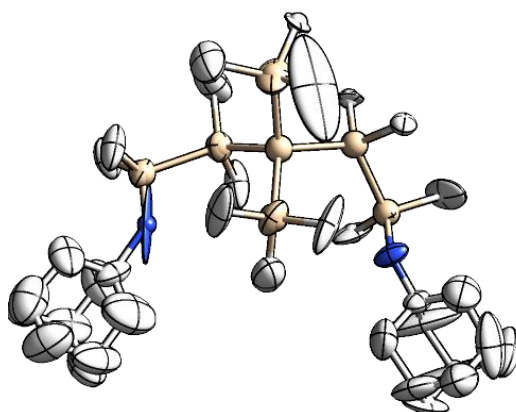


Tabelle 11: Kristallographische Daten von 109a

Summenformel	$C_{14}H_{42}OSi_7$
Molekulare Masse [g/mol]	423.11
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 9.6922(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 103.625(6)^\circ$ $b = 10.3547(10) \text{ \AA}$ $\beta = 92.936(6)^\circ$ $c = 15.700(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 115.412(4)^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1362.2 (3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.032
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.351
Kristalldimensionen [mm]	0.34 x 0.32 x 0.19
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	2.27 - 29.00
Reflexe ges. / unabhängig	7233
Daten / Einschränkung / Parameter	6102 / 0 / 246
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0216$ , $wR2 = 0.0569$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0278$ , $wR2 = 0.0626$

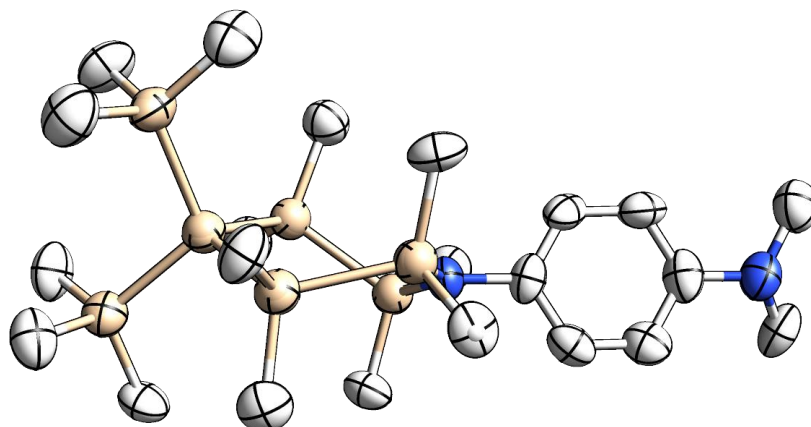
#### 5.4.4 $N^1, N^5$ -Di((3*S*,5*S*,7*S*)-adamant-1-yl)-octamethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)pentasilan-1,5-diamin (**121b**)



**Tabelle 12:** Kristallographische Daten von **121b**

Summenformel	$C_{34}H_{74}N_2Si_7$
Molekulare Masse [g/mol]	707.56
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	Pn
Zellparameter	$a = 14.9421(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.5488(15) \text{ \AA}$ $\beta = 100.058(4)^\circ$ $c = 14.9835(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	4309.4(6)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.087
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.245
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	2.06 - 27.12
Reflexe ges. / unabhängig	18806
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.1339$ , $wR2 = 0.3286$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1370$ , $wR2 = 0.3306$

### 5.4.5 *N,N*-Dimethyl-4-(octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-azacyclohexasil-1-yl)anilin (109b)

Tabelle 13: Kristallographische Daten von **109b**

Summenformel	$C_{22}H_{52}N_2Si_7$
Molekulare Masse [g/mol]	541.29
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	a = 17.368(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.2072(17) Å $\beta = 93.11(2)^\circ$ c = 41.475(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6623(2)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.086
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.301
F(000)	2368
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.10 x 0.09
$\Theta$ Bereich [°]	1.97 - 25.00
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -47 ≤ l ≤ 49
Reflexionen gesammelt	49152
Vollständigkeit bis $\Theta = 25.00^\circ$	100 %
Daten / Einschränkung / Parameter	5838 / 0 / 296
Goodness-of-fit von $F^2$	1.357
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.1790, wR2 = 0.4554
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1832, wR2 = 0.4594
Restelektronendichte [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.885 und -1.120

### 5.4.6 Octamethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-thia-cyclohexasilan (109c)

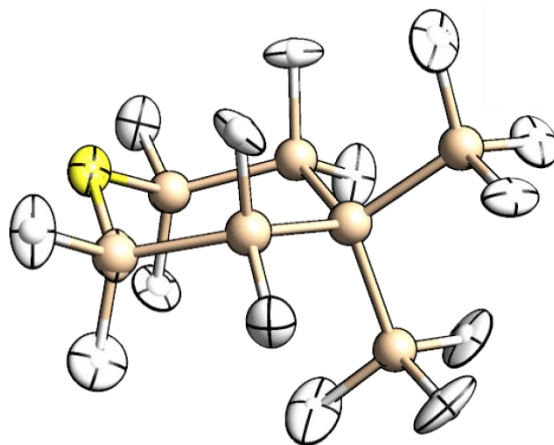


Tabelle 14: Kristallographische Daten von 109c

Summenformel	$C_{14}H_{42}SSi_7$
Molekulare Masse [g/mol]	439.17
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter	$a = 10.2400(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 61.206(2)^\circ$ $b = 16.9480(9) \text{ \AA}$ $\beta = 87.306(3)^\circ$ $c = 17.5846(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 83.516(29)^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2657.2(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	1.098
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.435
Kristalldimensionen [mm]	0.25 x 0.19 x 0.12
$\Theta$ Bereich [ $^\circ$ ]	1.32 - 26.00
Reflexe ges. / unabhängig	10242
R-Werte $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0560$ , $wR2 = 0.1498$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0923$ , $wR2 = 0.1711$

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedenste synthetische Routen zur Darstellung heterocyclischer Polysilane entwickelt und getestet (Abbildung 82). Beim ersten Syntheseweg wurde der Donor in einen permethylierten Cyclohexasilanring eingeführt, jedoch gestaltete sich das Upscaling als unmöglich. Da bei dieser Darstellung die Ausbeuten weit unter 5% lagen und das dabei erhaltene Produktgemisch nicht aufzureinigen war, wurde ein zweiter Syntheseweg entwickelt.

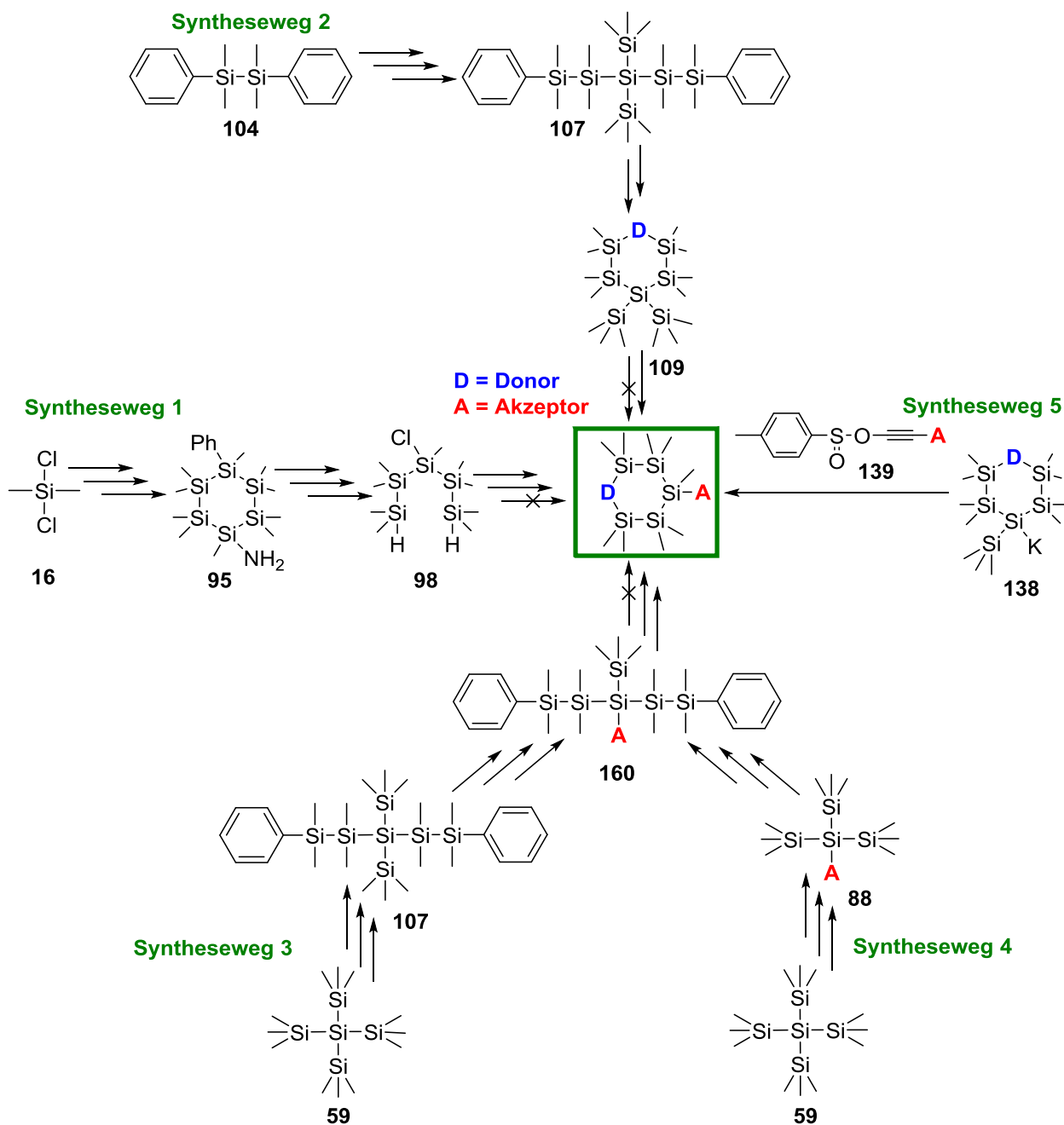


Abbildung 82: Entwickelte Synthesewege zur Darstellung von cyclischen D-Spacer-A Verbindungen

Im zweiten Syntheseweg wurde ausgehend von einem Disilan durch Salzeliminierungsreaktionen eine Kettenverlängerung zum Pentasilan durchgeführt. Bei der anschließenden Zyklisierung wurde der entsprechende Donor eingebaut. Die Kupplung des Ringsystems mit einem Akzeptor erwies sich als nicht möglich, da die elektronenschiebende Wirkung des Donors den nucleophilen Angriff des Akzeptors inhibierte.

Aus diesem Grund wurde beim dritten Syntheseweg zuerst der Akzeptor mit dem linearen Siliziumgrundgerüst gekuppelt und erst im Anschluß die Zyklisierung durchgeführt. Hierbei scheiterte jedoch die Kupplung des Akzeptors am linearen Silan, was zur Weiterentwicklung dieses Synthesepfades führte.

Im vierten Syntheseweg wurde der Akzeptor mit  $(\text{SiMe}_3)_4\text{Si}$  gekuppelt und erst danach das Pentasilan durch zwei Kettenverlängerungsreaktionen dargestellt. Die Darstellung erwies sich als schwierig, da die Isolierung der  $(\text{SiMe}_3)_4\text{Si}$ -Akzeptor-Verbindung nicht reproduzierbar war.

Im fünften Syntheseweg wurde das Ringsystem, welches den gewünschten Donor bereits enthielt, mit dem jeweiligen Akzeptor mittels Salzeliminierungsreaktion gekuppelt. Die Aufreinigung der dadurch gewonnenen Donor-Akzeptor-Verbindungen erwies sich als besonders anspruchsvoll, konnte aber durch präparative DC's und Umkristallisieren erreicht werden. Mit diesem fünften Syntheseweg wurde eine robuste und einfache Darstellungsmethode entwickelt, mit der es möglich ist unterschiedliche Donor-Akzeptor-Verbindungen herzustellen. In dieser Arbeit wurden erfolgreich acht cyclische Donor/Akzeptor-Verbindungen synthetisiert und isoliert (Abbildung 83).

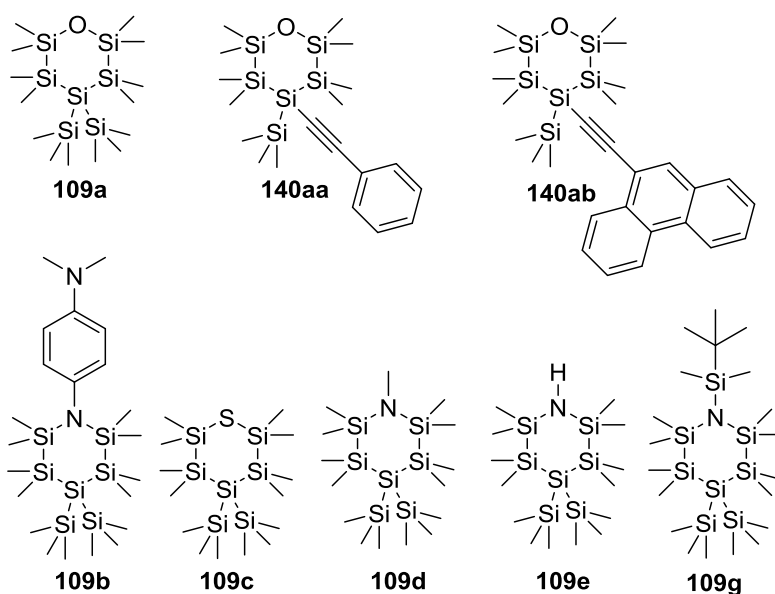


Abbildung 83: Synthetisierte und isolierte cyclische Donor/Akzeptor-Verbindungen

## 7 Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1: UV-Absorptionen diverser Silane .....	6
Tabelle 2: Absorptionsmaxima diverser Verbindungen .....	7
Tabelle 3: UV-Vis-Absorptionsmaxima Cyclischer Silane ( $\text{Si}_n\text{X}_{2n}$ ).....	7
Tabelle 4: Ausbeuten von Permethylcyclohexasilanen .....	12
Tabelle 5: Cyclisierungsreaktionen von <b>108</b> .....	30
Tabelle 6: UV-Vis-Daten von <b>88d</b> , <b>109a</b> , <b>109d</b> , <b>109e</b> , <b>109g</b> , <b>140ab</b> , <b>140c</b> und <b>143</b> .....	54
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von <b>109a</b> und <b>140aa</b> .....	55
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von <b>140ab</b> und <b>109c</b> .....	56
Tabelle 9: Kristallographische Daten von <b>140aa</b> .....	107
Tabelle 10: Kristallographische Daten von <b>140ab</b> .....	108
Tabelle 11: Kristallographische Daten von <b>109a</b> .....	109
Tabelle 12: Kristallographische Daten von <b>121b</b> .....	110
Tabelle 13: Kristallographische Daten von <b>109b</b> .....	111
Tabelle 14: Kristallographische Daten von <b>109c</b> .....	112

## 8 Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1: Donor-Spacer-Akzeptor Verbindung .....	1
Abbildung 2: Through bond interaction vs. Through space interaction.....	2
Abbildung 3: Through bond interaction .....	2
Abbildung 4: P-ε Verhältnis für ein lineares dielektrisches Medium .....	3
Abbildung 5: P-ε Verhältnis für ein nichtlineares dielektrisches Medium.....	3
Abbildung 6: NLO auf Siliziumbasis.....	6
Abbildung 7: Einige Donor-Akzeptor-Verbindungen von Mignani et. al.....	8
Abbildung 8: Donor-Akzeptor-Verbindungen von Hissink .....	8
Abbildung 9: TBI vs. TSI.....	9
Abbildung 10: Konformationssteuerung durch Alkylgruppen.....	9
Abbildung 11: Reaktionsprodukte bei der dehalogenierenden Kupplung von Diaryl- bzw. Dialkylhalogeniden mit reduktiven Kupplungsreagenzien .....	10
Abbildung 12: Darstellung von Cyclotrisilanen .....	11
Abbildung 13: Darstellung von Cyclotetrasilanen.....	11
Abbildung 14: Darstellung von Cyclopentasilanen .....	11
Abbildung 15: Darstellung von Dodecamethylcyclohexasilan .....	11
Abbildung 16: Darstellung des Si <sub>4</sub> B-Ringes.....	12
Abbildung 17: Ausgewählte, bekannte heterocyclische Sechsringe.....	13
Abbildung 18: Ausgewählte Germanium- bzw. Zinn-heterocyclische Verbindungen .....	13
Abbildung 19: Pyrolyse von Me <sub>3</sub> Si(NSiMe <sub>3</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NSiMe <sub>3</sub> Li zu (SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NSiMe <sub>3</sub> .....	13
Abbildung 20: Darstellung von N-heterocyclischen Silanen aus ClSiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> Cl bzw. aus NHMeSiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> NHMe.....	14
Abbildung 21: Darstellung von Ph <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> PPh .....	15
Abbildung 22: Darstellung von Si <sub>4</sub> Ph <sub>8</sub> O .....	15
Abbildung 23: Darstellung von Si <sub>4</sub> Me <sub>8</sub> O <sub>2</sub> .....	15
Abbildung 24: Oxidation von (SiMe <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> .....	15
Abbildung 25: Darstellung von <b>51</b> .....	16
Abbildung 26: Darstellung von Monothia- und Monoselenacyclohexasilan .....	16
Abbildung 27: Salzeliminierungsreaktion .....	16
Abbildung 28: Synthese von ((SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> (obere Route von Gilman, untere Route von Marschner) .....	17
Abbildung 29: Salzeliminierungsreaktionen mit Hypersilylkalium .....	17
Abbildung 30: Kettenverlängerung durch Salzeliminierungsreaktion.....	18
Abbildung 31: Darstellung von Hexamethyldisilan durch Elektrochemische Reduktion.....	18



Abbildung 32: Photolyse bzw. Thermolyse von Bis(cyclohexasilanyl)quecksilber .....	18
Abbildung 33: Dearylierung von <b>76</b> durch HCl bzw. TfOH .....	19
Abbildung 34: Stufenweise Chlorierung von Si <sub>4</sub> Me <sub>10</sub> mit SbCl <sub>5</sub> .....	20
Abbildung 35: Mono-, Di- und Trichlorierung von Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> mit SbCl <sub>5</sub> .....	20
Abbildung 36: Halogenierung von (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-H .....	21
Abbildung 37: Nucleophile Substitution mit Organolithiumverbindungen bzw. Grignardreagenzien .....	21
Abbildung 38: Darstellung von 1-Hydroxy- bzw. 1-Methoxycyclohexasilan .....	21
Abbildung 39: Nucleophile Substitution von 1-Bromcyclohexasilan zu 1-Aminocyclohexasilan .....	22
Abbildung 40: Derivatisierung von Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> Cl zu Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> OSiR <sub>3</sub> und Si <sub>6</sub> Me <sub>11</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	22
Abbildung 41: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum (a) und Gaschromatogramm (b) der nach NaNH <sub>2</sub> induzierter Ringöffnung von <b>95</b> erhaltenen Reaktionslösung .....	25
Abbildung 42: GC-Chromatogramm der Kupplung zum Hexasilan <b>106</b> .....	27
Abbildung 43: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>106</b> vor und nach säulenchromatografischer Trennung mit Heptan über Kieselgel .....	28
Abbildung 44: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von Kaliumsilanid <b>115</b> in DME .....	28
Abbildung 45: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>107</b> vor und nach säulenchromatografischer Trennung mit Heptan über Kieselgel .....	29
Abbildung 46: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von Silanylditriplat <b>108</b> .....	29
Abbildung 47: Cyclisierung von <b>108</b> zu <b>109a</b> .....	31
Abbildung 48: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>109a</b> vor und nach säulenchromatographischer Trennung mit Heptan über Kieselgel .....	31
Abbildung 49: Cyclisierung von <b>108</b> zu <b>109c</b> .....	32
Abbildung 51: Darstellung der Azacyclohexasilane <b>109d</b> und <b>109e</b> .....	32
Abbildung 52: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>109d</b> .....	33
Abbildung 53: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von Aminocyclohexasilan <b>109e</b> .....	33
Abbildung 54: Darstellung von <b>109g</b> aus <b>109e</b> .....	34
Abbildung 55: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>109g</b> .....	34
Abbildung 56: Gaschromatogramm der Reaktionslösung von <b>109g</b> .....	35
Abbildung 57: Umsetzung von <b>108</b> mit <i>tert</i> -Butylamin ( <b>120a</b> ) bzw. Adamantylamin ( <b>120b</b> ) ..	35
Abbildung 58: Stabilisierung der Si-Cl Bindung .....	38
Abbildung 59: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von <b>133</b> .....	39
Abbildung 60: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum der nach Schritt 1 erhaltenen Reaktionslösung von <b>88a</b> .....	41
Abbildung 61: Gaschromatogramm der nach Schritt 1 erhaltenen Reaktionslösung von <b>88a</b> .....	41

Abbildung 62: Gaschromatogramm von <b>88a</b> nach Säulenchromatographie über saurem Kieselgel.....	42
Abbildung 63: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum der nach Umsetzung von <b>88a</b> mit KO <sup>t</sup> Bu erhaltenen Reaktionslösung.....	42
Abbildung 64: GC-MS der nach Umsetzung von <b>88a</b> nach Schritt 2 erhaltenen Reaktionslösung.....	43
Abbildung 65: DC-Vergleich von <b>88c</b> vor und nach der Parameteroptimierung.....	45
Abbildung 66: Präperatives DC (erste Eluierung).....	46
Abbildung 67: GC-Spektrum von <b>140aa</b> (erste Extraktion).....	46
Abbildung 68: Präperatives DC (zweite Eluierung).....	46
Abbildung 69: GC-Spektrum von <b>140aa</b> (zweite Extraktion).....	46
Abbildung 70: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>140ab</b> nach der Polymerisation.....	47
Abbildung 71: <sup>1</sup> H-NMR Spektrum von <b>140ab</b> nach der Polymerisation.....	47
Abbildung 72: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum der nach Umsetzung von <b>109d</b> mit KO <sup>t</sup> Bu erhaltenen Reaktionslösung.....	48
Abbildung 73: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum der nach Kupplung von Kaliumsilanid <b>138b</b> mit Ethinylphenanthren <b>139b</b> erhaltenen Reaktionslösung.....	49
Abbildung 74: Vergleich der DC's von der Akzeptoreinführung zur Darstellung von <b>140ab</b> und <b>140c</b> .....	50
Abbildung 75: <sup>29</sup> Si-NMR-Spektrum von <b>140c</b> .....	50
Abbildung 76: Ladungstrennung nach elektronischer Anregung.....	51
Abbildung 77: UV-Vis-Spektren aller Ringsysteme ohne Akzeptor.....	51
Abbildung 78: UV-Vis-Spektren der Phenanthrenderivate ohne Ringsystem ( <b>88d</b> , <b>142a</b> und <b>143</b> ).....	52
Abbildung 79: UV-Vis-Spektren von <b>140ab</b> und <b>140c</b> .....	53
Abbildung 80: UV-Vis-Spektrum von <b>88d</b> und <b>140c</b> .....	54
Abbildung 81: Molekülstruktur von <b>109a</b> (a) und <b>140aa</b> (b).....	55
Abbildung 82: Molekülstruktur von <b>140ab</b> (a) und <b>109c</b> (b).....	56
Abbildung 83: Entwickelte Synthesewege zur Darstellung von cyclischen D-Spacer-A Verbindungen.....	113
Abbildung 84: Synthetisierte und isolierte cyclische Donor/Akzeptor-Verbindungen.....	114

## 9 Abkürzungsverzeichnis

---

$\mu$	Dipolmoment
$\mu\text{m}$	Mikrometer
A	Elektronenakzeptor
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
äq	Äquivalente
BuLi	Butyllithium
C8K	Kaliumgraphit
CAN	Cer(IV)ammoniumnitrat
CT	Charge Transfer
D	Elektronendonator
DC	Dünnschichtchromatografie
DI	Direkteinlass
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
EE	Essigester
EI	Elektronenstoß-Ionisation
$\text{Et}_2\text{O}$	Diethylether
GC	Gaschromatogramm
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
ges	gesättigt
h	Stunden
HCl	Salzsäure
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
ICT	Intramolecular Charge Transfer
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
IR	Infrarot-Spektroskopie
$\text{KO}^t\text{Bu}$	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
$\lambda$	Wellenlänge
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LM	Lösungsmittel
M	Molarität

## Abkürzungsverzeichnis

$m/z$	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
$m\text{CPBA}$	<i>m</i> -Chlorperbenoesäure
MeLi	Methylithium
min	Minuten
MS	Massenspektrum
$\nu$	Frequenz des Lichtes
$n$	Stoffmenge
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NLO	Nicht lineare Optik
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz
P	Polarisierung
PhLi	Phenyllithium
$P_M$	molekulare Polarisierung
ppm	parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
SHG	second harmonic generation
TBI	Through bond interaction
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
THG	third harmonic generation
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOS	Tosyl
$t_R$	Retentionszeit
TSI	Through space interaction
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbares Licht
X	Halogenid
$\alpha$	lineare Polarisierbarkeit
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\rho$	Dichte
$\chi$	lineare Suszeptibilität

## 10 Literaturverzeichnis

---

- [1] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics* **1990**, 9, 2640–2643.
- [2] G. Mignani, A. Kramer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics* **1991**, 10, 3656–3659.
- [3] G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics* **1991**, 10, 3660–3668.
- [4] M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2973–2979.
- [5] Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 356–367.
- [6] 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.
- [7] H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, 19, 770–774.
- [8] W. Nie, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 520-545.
- [9] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37-56.
- [10] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167-187.
- [11] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118-120.
- [12] R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291-361.
- [13] R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 349-405.
- [14] B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2464-2471.
- [15] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664-2668.
- [16] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446-457.
- [17] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1070-1074.
- [18] R.S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4541-4544.
- [19] H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 369-371.
- [20] H. Gilman, P. J. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 102-104.

- [21] H. A. Fogarty, D. L. Casher, R. Imhof, T. Schepers, D. W. Rooklin, J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 999-1020.
- [22] T. Schepers, J. Michl, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, 15, 490-498.
- [23] H. S. Plitt, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 400-405.
- [24] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041-1050.
- [25] H. Stueger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 873-887.
- [26] H. Bock, W. Ensslin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, 10, 404-405.
- [27] G. Mignani, A. Krämer, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soulat, *Organometallics* **1991**, 10, 3656-3659.
- [28] D. Hissink, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 25-34.
- [29] F.C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaerea, E. Herman, A. Onkelinx, J.W. Verhoeven, J. Gelan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 82, 171-179.
- [30] M. Sasaki, Y. Shibano, H. Tsuji, Y. Araki, K. Tamao, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2973-2979.
- [31] Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 356-367.
- [32] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc. Trans.* **1921**, 119, 830-847.
- [33] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1924**, 125, 2291-2297.
- [34] H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi, Y. Nagai, *Organometallics*, **1984**, 3, 141-147.
- [35] R. West, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1041-1050.
- [36] K. Matyjaszewski, D. Greszta, J. S. Hrkach, H. K. Kim, *Macromolecules* **1995**, 28, 59-72.
- [37] Schafer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311-312.
- [38] M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1479-1493.
- [39] Jarvie, H. S. Winkler, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1921-1924.
- [40] H. Gilman, D. J. Peterson, R. A. Tomasi, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 167-171.
- [41] M. Biernbaum, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, C13-C14.
- [42] C. W. Carlson, K. Matsumura, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, C5-C6.
- [43] H. Gilman, G. Schwebke, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2693-2699.
- [44] R. West, L. Brough, W. Wojnowski, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 265-268.
- [45] E. Carberry, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5440-5446.
- [46] L. F. Brough, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3049-3056.

- [47] L. F. Brough, K. Matsumura, R. West, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 1022-1023.
- [48] M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2008**, 27, 6472-6478.
- [49] E. Hengge, D. Wolfer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 413-424.
- [50] E. Hengge, D. Wolfer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 304.
- [51] H. Stueger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 1-15.
- [52] H. Stueger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1043-1051.
- [53] C. Knopf, J. Wagler, E. Brendler, H. Borrmann, G. Roewer, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 1337-1347.
- [54] E. Carberry, B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, C43-C47.
- [55] E. Hengge, U. Brychcy, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 1309-1317.
- [56] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 720-723.
- [57] Geisler, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 13, 775-776.
- [58] U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 234-235.
- [59] U. Wannagat, O. Brandstätter, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 345.
- [60] J. W. Conolly, B. F. Stockton, C. M. Emerick, E. A. Bernheim, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 93-97.
- [61] U. Wannagat, S. Meier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 179-187.
- [62] D. J. Brauer, H. Bürger, H. H. Moretto, U. Wannagat, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 161.
- [63] U. Wannagat, R. Seifert, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 83-89.
- [64] H. Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 279-292.
- [65] U. Wannagat, H. Autzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 132-138.
- [66] U. Wannagat, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 87-92.
- [67] U. Wannagat, H. Autzen, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 41-47.
- [68] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, 119, 830-847.
- [69] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 2590-2597.
- [70] M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shiina, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1264-1268.
- [71] B. J. Hermer, R. West, *Organometallics* **1982**, 1, 1463-1466.
- [72] H. S. D. Soysa, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, C1-C4.
- [73] M. Wojnowska, W. Wojnowski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, C1-C2.
- [74] E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, C65-C69.
- [75] E. Hengge, H. G. Schuster, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, C17-C20.
- [76] E. Hengge, P. Gspaltl, A. Spielberger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 165-169.

- [77] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet.Chem.* **1968**, 14, 91–101.
- [78] H. Gilman, R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 67–76.
- [79] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- [80] Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, *Organometallics* **1997**, 16, 1265-1269.
- [81] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, C6-C8.
- [82] R. J. P. Corriu, C. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 168-169.
- [83] E. Hengge, G. Litscher, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 414.
- [84] C. Jammegg, S. Graschy, E. Hengge, *Organometallics* **1994**, 13, 2397-2400.
- [85] E. Hengge, R. Janoschek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1495–1526.
- [86] M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, C11-C12.
- [87] F. K. Mitter, G. I. Pollhammer, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 1–5.
- [88] B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32.
- [89] K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 7-12.
- [90] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 377-383.
- [91] E. Carberry, T. Keene, J. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 839.
- [92] H. Sakurai, I. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5493-5497.
- [93] T. Mitterfellner, Elektronische Eigenschaften sauerstoffsubstituierter Cyclohexasilane, *Dissertation TU Graz*, **2010**.
- [94] H. Rautz, Donor-Acceptor-substituierte Polysilane mit interessanten elektronischen und nichtlinearen optischen Eigenschaften, *Dissertation TU Graz*, **2000**.
- [95] V. E. M. Kaats-Richters, T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, C. A. van Walree, *Organometallics* **2003**, 22, 2249-2258.
- [96] A.I. Chernyavskii, D.Y. Larkin, N.A. Chernyavskaya, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 17-23.
- [97] E. Hengge, H. Siegl, B. Stadelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 187-192.
- [98] E. Hengge, M. Eibl, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 137-144.
- [99] B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 21–32.
- [100] H. Stueger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, 29, 618–623.
- [101] H. Stueger, G. Fuerpass, K. Renger, J. Baumgartner, *Organometallics*, **2005**, 24, 6374-6381.
- [102] P. Gspaltl, A. Zechmann, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 503, 129-133.



- [103] H. Stüger, G. Fuerpass, T. Mitterfellner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2010**, 29, 618-623.
- [104] Gazit, P. Yaish, C. Gilon, A. Levitzki, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2344-2352.
- [105] Wallner, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, H. W. Rohm, M. Köckerling, C. Krempner, *Organometallics* **2008**, 27, 5221–5229.
- [106] H. Stueger, M. Eibl, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 1-15.
- [107] T. H. Newman, R. West, R. T. Oakley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, 159-168.
- [108] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4917-4920.
- [109] Pande, K. Ganesan, A. K. Jain, P. K. Gupta, R. C. Malhotra, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 133-136.
- [110] V. Nair, A. Augustine, T. G. George, L. G. Nair, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 6763-6765.
- [111] L. Waykole, L. A. Paquette, *Organic Syntheses* **1989**, 67, 149-156.
- [112] V. Nair, A. Augustine, T. D. Suja, *Synthesis* **2002**, 15, 2259-2265.
- [113] S. Grunder, D. M. Torres, C. Marquardt, A. Blaszczyk, R. Krupke, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 478-496.
- [114] R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, 51, 33-38.
- [115] G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.10, Siemens Area Detector Absorption Correction*, Universität Göttingen, Germany **2003**.
- [116] G. M. Sheldrick, *Version 6.1, Bruker-AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA* **2002**.

# Lebenslauf

## ANGABEN ZUR PERSON

Name **Uwe Walter Groß**  
Adresse **Brucknerstraße 62b/10, 8010 Graz**  
Telefon **0043-(0)664/1330138**  
E-mail [u.w.gross@gmail.com](mailto:u.w.gross@gmail.com)  
Staatsangehörigkeit **Österreich**  
Geburtsdatum/ -ort **30. 05. 1984, Graz**  
Familienstand **Ledig**



## SCHUL- UND BERUFSBILDUNG

Seit 03/2010 **Doktoratsstudium in Anorganischer Chemie**  
*TU-Graz, Institut für Anorganische Chemie, Prof. Stueger*  
Thema der Doktorarbeit: "Synthese und Charakterisierung von Cyclohexasilan-basierenden Push-Pull Systemen"  
**Abschluß: 25 April 2014 mit der Promotion**

03/2009 – 03/2010 **Diplomarbeit**  
*TU-Graz, Institut für Organische Chemie, Prof. Wrodnigg*  
Thema: „Synthese von N-modifizierten 1-Desoxynojirimycin-Derivaten als potentielle active-site-spezifische Chaperone.“

08/2007 – 12/2007 **Auslandssemester in Schweden (Erasmus)**

10/2004 – 03/2010 **Studium der Technischen Chemie an der TU-Graz**

10/2003 – 05/2004 **Präsenzdienst**

09/1998 - 06/2003 **Höhere technische Bundeslehranstalt (HTBLA)-Weiz / Umwelttechnik-Maschinenbau**  
Abschluss: Matura mit Auszeichnung. Vertiefungsarbeit im Bereich Energie und Umwelttechnik zum Thema: „Brennstoffzellen“

09/1994 - 07/1998 **Hauptschule in Großsteinbach (Österreich)**

09/1990 - 07/1994 **Volksschule in Großsteinbach (Österreich)**

<p><b>ANGEWANDTE ARBEITSTECHNIKEN</b></p>	<p>NMR, GC-MS, UV-Vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Arbeiten in der Glovebox, analytische und präparative DC, Arbeiten unter Schutzgas (Schlenktechnik).</p>
<p><b>EDV-KENNTNISSE</b></p>	<p>MS Office, ChemOffice, SciDex CLAKS, ISIS Draw, SpinWorks, VNMRJ, MestReC / MestReNova, Origin, Beilstein / Reaxys, SciFinder</p>
<p><b>PERSÖNLICHE FÄHIGKEITEN UND KOMPETENZEN</b></p>	
<p>MUTTERSPRACHE</p>	<p><b>Deutsch</b></p>
<p>SONSTIGE SPRACHEN</p>	<p><b>Ausgezeichnete Englisch Kenntnisse in Wort und Schrift</b></p>
<p>SOZIALE FÄHIGKEITEN</p>	<p>Teamleader des Jazzensembles in Ilz Mitglied der Blasmusik Großsteinbach (10 Jahre lang) 1. Saxophon im Jugendorchester</p>
<p>ORGANISATORISCHE FÄHIGKEITEN</p>	<p>Einkauf, Verwaltung und Koordinierung der Chemikalien mittels CLAKS System Bau und Entwicklung sowie Reparatur diverser Laborgeräte</p>
<p>HOBBIES</p>	<p>Saxophon spielen, Kraftsport, Snowboarden</p>