

**Stabilisierung reaktiver
Haupt- und Nebengruppenverbindungen durch
Oligosilanylsubstituenten**

Dissertation

von

Diplom-Chemiker Henning Arp

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis Februar 2012 am
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz
durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung

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

EIDESSTATTLICHE 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)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Dr. Judith Baumgartner und Prof. Dr. Christoph Marschner für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die interessante Aufgabenstellung, die gewährte wissenschaftliche Freiheit, die sehr gute Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Dr. Judith Baumgartner danke ich ein weiteres Mal für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für das gute Arbeitsklima und die angenehme Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Thomas Müller und Dipl.-Chem. Patrick Zark, Universität Oldenburg, danke ich für die Durchführung von quantenchemischen Untersuchungen.

Dr. Kenneth Rasmussen danke ich für die Aufnahme von ESR-Spektren.

Dr. Burgert Blom, Dr. Thomas Mitterfellner und Dipl.-Ing. Thomas Kern danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts P21346 „Metallocene der vierten Gruppe in der Oxidationsstufe +3“.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	4
2.1 GRUPPE 4 METALLOCENE IN DER OXIDATIONSSTUFE +3	4
2.1.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	4
2.1.2 AUSGANGSSTOFFE	5
2.1.3 GRUPPE 4 METALLACYCLOPENTASILANE IN DER OXIDATIONSSTUFE +3	9
2.1.4 ANDERE METALLACYCLOSILANE IN DER OXIDATIONSSTUFE +3	15
2.1.5 AZYKLISCHE SILYLIERTE GRUPPE 4 METALLOCENE IN DER OXIDATIONSSTUFE +3	17
2.1.6 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN	22
2.1.7 BISSILYLIERTE TITANOCENE IN DER OXIDATIONSSTUFE +2	24
2.2 SILYLIERTE LANTHANOIDKOMPLEXE	27
2.2.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	27
2.2.1 DARSTELLUNG VON LANTHANOID-OLIGOSILYLKOMPLEXEN	29
2.2.3 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTUREN	34
2.2.4 SPEKTROSKOPIE	35
2.3 OLIGOSILANYLBORANATE UND –BORANE	37
2.3.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	37
2.3.2 DARSTELLUNG VON HYPERSILYLYLBORANEN UND –BORANATEN	37
2.3.3 DARSTELLUNG VON OLIGOSILANYLDIBORANATEN	40
2.3.4 SPEKTROSKOPIE	42
2.3.5 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTUREN	45
2.3.6 REAKTIVITÄT DER OLIGOSILANYLBORVERBINDUNGEN	47
2.4 BISSILYLIERTE TETRYLENE VON ZINN UND BLEI	49
2.4.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	49
2.4.2 DARSTELLUNG DER ZINN(II)VERBINDUNGEN	50
2.4.3 DARSTELLUNG DER BLEI(II)VERBINDUNGEN	58
2.4.4 SPEKTROSKOPISCHE BEFUNDE	61
2.4.5 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTUREN	65
2.4.6 THEORETISCHE UNTERSUCHUNG ZU DISTANNEN	30
2.4.7 THEORETISCHE UNTERSUCHUNG ZU PLUMBYLEN	39
2.5 KOORDINATIONSCHEMIE AN FRÜHEN ÜBERGANGSMETALLEN	74
2.5.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	74
2.5.2 DARSTELLUNG VON TETRYLENKOMPLEXEN FRÜHER ÜBERGANGSMETALLE	75
2.5.3 BIS(TETRYLEN)KOMPLEXE DER GRUPPE 4 METALLOCENE	81
2.5.4 NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	86
2.5.5 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTUREN	88
2.6 CHEMIE DER STANNYLENE AN SPÄTEN ÜBERGANGSMETALLEN	90
2.6.1 FORSCHUNGSSTAND UND AUFGABENSTELLUNG	90
2.6.2 SYNTHESSEN	91
2.6.3 DISKUSSION DER NMR-DATEN	100
2.6.4 DISKUSSION DER KRISTALLSTRUKTUREN	102
2.7 EIN N-CHELATISIERENDES BIS(SILYL)STANNYLEN	104
2.7.1 DARSTELLUNG	104
2.7.2 ANALYTISCHE BEFUNDE	105

3. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	106
3.1 ERGEBNISSE	106
3.2 AUSBLICK	109
4. EXPERIMENTELLER TEIL	111
4.1 ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK	111
4.2 ANALYTISCHE METHODEN	111
4.2.1 NMR-SPEKTROSKOPIE	111
4.2.2 INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	111
4.2.3 EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE	112
4.2.4 ELEKTRONENSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE	112
4.2.5 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	112
4.3 THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN	112
4.4 AUSGANGSSTOFFE	113
4.4.1 KOMMERZIELL ERHÄLTICHE AUSGANGSSTOFFE	113
4.4.2 NACH ETABLIERTEN LITERATURVORSCHRIFTEN HERGESTELLTE AUSGANGSSTOFFE	113
4.5 SYNTHESSEN	113
4.5.1 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$	113
4.5.2 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- \text{Li}(\text{tmeda})^+$ (1)	114
4.5.3 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (3)	114
4.5.4 $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (4)	114
4.5.5 Titana(III)cyclopentasilan (6)	114
4.5.6 Zirkona(III)cyclopentasilan (7)	115
4.5.7 Hafna(III)cyclopentasilan (8)	115
4.5.8 Titana(III)cyclotetrasilan (10)	115
4.5.9 Titana(III)cyclohexasilan (11)	116
4.5.10 Di(bis(trimethylsilyl)silyl)titanat(III) (12)	116
4.5.11 Dihypersilylhafnat(III) (13)	116
4.5.12 Hypersilylzirkonfulvalenkomplex (14)	117
4.5.13 Hypergermylzirkonfulvalenkomplex (15)	117
4.5.14 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PEt}_3)]$ (16)	118
4.5.15 Titana(II)cyclopentasilan (17)	118
4.5.16 $[\text{Cp}_3\text{TmSi}(\text{SiMe}_3)_3]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (19)	118
4.5.17 1,4-Bis(cera)-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (20)	119
4.5.18 $[\text{Cp}_3\text{CeSi}(\text{SiMe}_3)_2]^- \text{K}(18\text{-Krone-6})^+$ (21)	119
4.5.19 Kaliumhypersilylboranat (22)	119
4.5.20 Hypersilylboran (23)	120
4.5.21 Hypersilylboran-Triethylaminaddukt (24)	120
4.5.22 Diboranat (25)	120
4.5.23 Hypersilylboranat-Titanocenaddukt (26)	121
4.5.24 Bicyclo[4,4,0]-distannen (30)	121
4.5.25 Zyklisches Stannyleneamidaddukt (31)	121
4.5.26 Zyklisches Stannylenephosphanaddukt (32)	122
4.5.27 $\text{SnCl}_2\text{-PEt}_3$ (33)	122
4.5.28 Stannyleneboranaddukt (34)	123
4.5.29 Viergliedriges zyklischen Stannyleneamidaddukt 1,5 THF (35)	123
4.5.30 Bis(hypersilyl)zinn-Triethylphosphanaddukt (36)	124
4.5.31 Bis(hypersilyl)zinnamidaddukt (37)	124

4.5.32 Bis(silyl)plumbylen Phosphanaddukt (38)	124
4.5.33 Zyklisches Bis(silyl)plumbylen (39)	125
4.5.34 Titanocenmono(phosphan)monostannylenkomplex (41)	125
4.5.35 Zirkonocenmono(phosphan)mono(stannylen)komplex (42)	126
4.5.36 Hafnocenmono(phosphan)mono(stannylen)komplex (43)	126
4.5.37 Titanocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (44)	127
4.5.38 Zirkonocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (45)	127
4.5.39 Hafnocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (46)	127
4.5.40 Tantalstannylenkomplex (47)	128
4.5.41 Hafnocenbis(stannylen)komplex (48)	128
4.5.42 Titanocenbis(stannylen)komplex (49)	129
4.5.43 Hafnocenbis(plumbylen)komplex (50)	129
4.5.44 Zirkonocenmono(THF)mono(plumbylen)komplex (51)	129
4.5.45 Platinsilastannenkomplex (53)	130
4.5.46 Palladiumsilastannenkomplex (56)	130
4.5.47 Azyklischer Palladiumsilastannenkomplex (57)	132
4.5.48 Nickelstannylenkomplex (58)	132
4.5.49 Cyanobis(silyl)stannylgoldkomplex (59)	132
4.5.50 N-chelatisierendes Stannylen (62)	133

5. LITERATUR **134**

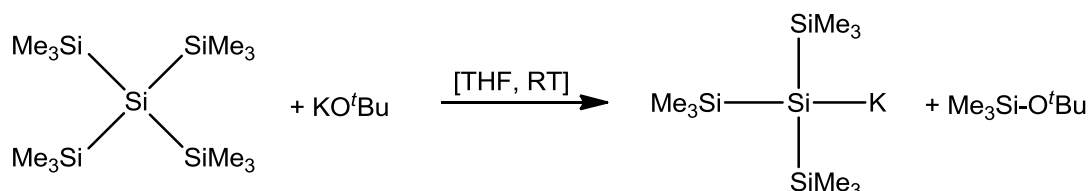
6. ANHANG **142**

6.1 KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	142
6.2 LEBENSLAUF	159
6.3 WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE	160
6.3.1 BEITRÄGE IN WISSENSCHAFTLICHEN ZEITSCHRIFTEN	160
6.3.2 BEITRÄGE AUF WISSENSCHAFTLICHEN KONFERENZEN	160

1. Einleitung

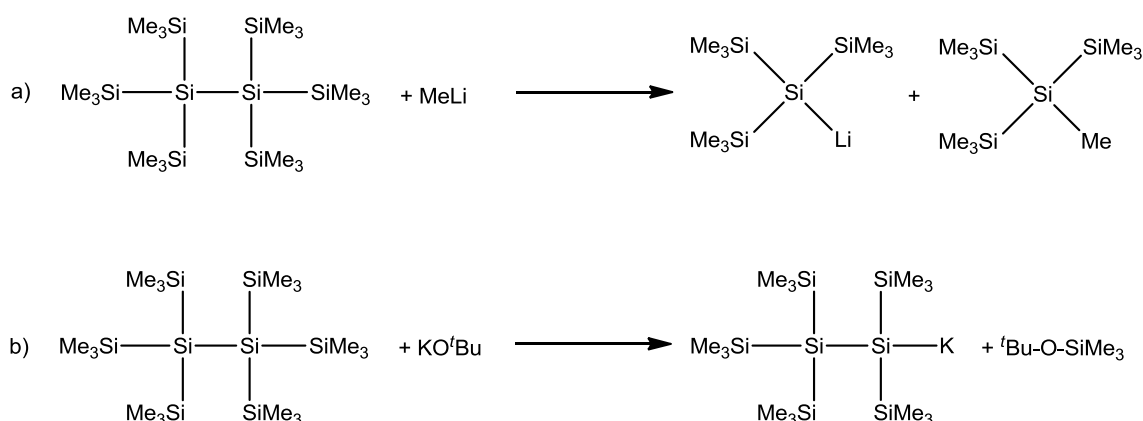
Die Forschung der Arbeitsgruppe Marschner/Baumgartner war in den letzten Jahren auf Methoden der Darstellung und Nutzbarmachung von Oligosilanylanionen fokussiert¹. Ausgangspunkt dieser Reise war Marschners Arbeit über die Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)silan mit Kalium-*t*-butanolat im Jahre 1998 [1].

Berichtet wurde über die Bildung von Tris(trimethylsilyl)silylkalium (die Tris(trimethylsilyl)silylgruppe wird im folgenden als Hypersilylgruppe bezeichnet) unter Ausbildung eines Silanoethers, wobei letzteres durch Bildung einer starken Si-O-Bindung die chemische Triebkraft für die Reaktion beisteuert (Schema 1.1).



Schema 1.1: Bildung von Hypersilylkalium aus luftstabilen Feststoffen nach Marschner.

Diese neue Methode zur Darstellung von Oligosilaniden bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Wegen. So wird z. B. der Umgang mit Lösungen von Methylolithium [2] oder Quecksilberverbindungen [3] vermieden. Der wahrscheinlich entscheidende Punkt ist jedoch die hohe Selektivität der Reaktion: Es werden in größeren Silanen ausschließlich endständige Me_3Si -Gruppen angegriffen, während interne Si-Si-Bindungen unangetastet bleiben[1]. Ein Beispiel zeigt Schema 1.2.

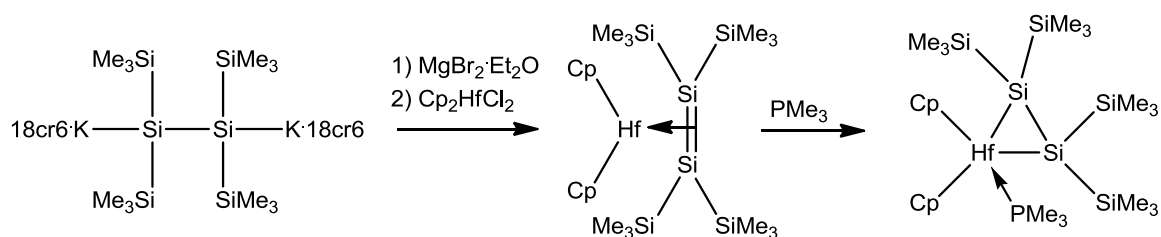


Schema 1.2: Selektivität von Metallierungsreaktionen an Oligosilanen im Vergleich.

¹ Diese Doktorarbeit verfolgt fünf auf den ersten Blick unverbundene Ziele. Eine besonders wichtige Klammer, die alle Ergebnisse der Dissertation zusammenhält, ist die Verwendung von Oligosilanylanionen als Synthesebausteine. Diese Einleitung enthält daher im Wesentlichen einen kurzen Abriss der Chemie von Oligosilanylanionen. Ein Überblick über den Forschungsstand in einem Kerngebiet der Dissertation wird im jeweiligen Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ gegeben.

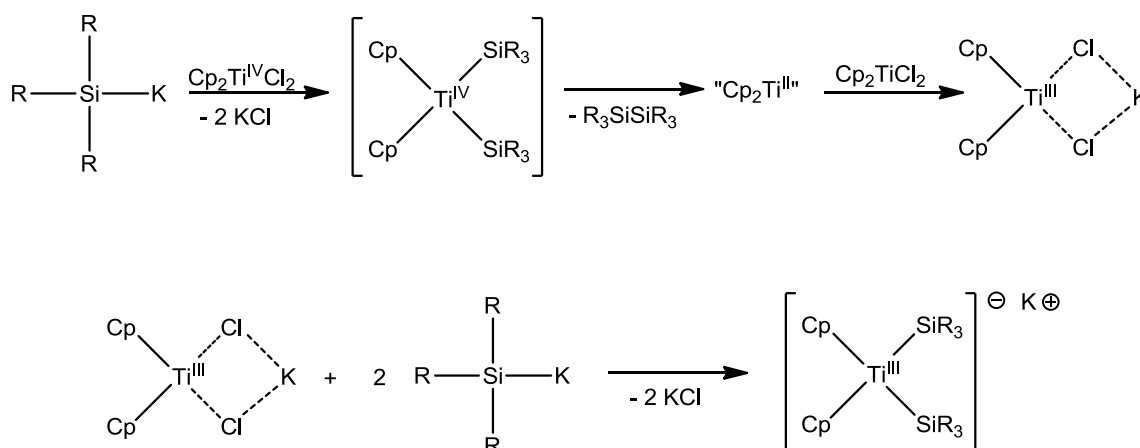
Im Folgenden konnte die Methode erweitert werden, so daß eine große Vielfalt an Oligosilanen mit maßgeschneiderten Kettenlängen, Verzweigungsstellen und auch Ringgrößen bequem zugänglich wurde [4]. Insbesondere verdient die Möglichkeit der Darstellung von Silyldianionen Beachtung [5]. Diese lassen sich als Kronenetherkomplexe auch als kristalline Feststoffe isolieren [6].

Als fruchtbar erwies sich ebenfalls der Ansatz die Chemie der Oligosilylanionen in Richtung Chemie des niedervalenten Siliziums weiter zu entwickeln. So gelang beispielsweise nach Schema 1.3 durch Umsetzung eines 1,2-Dianions mit Hafnocendichlorid die Synthese eines Übergangmetalldisilenkomplexes [7].



Schema 1.3: Synthese eines Hafnocendisilenkomplexes.

Schließlich führte das Studium der Reaktionen von Silylanionen mit Titanocendichlorid zur Isolierung silylierter Titankomplexe in der Oxidationsstufe +3 [8]. Die Bildung dieser Komplexe verläuft wahrscheinlich schrittweise mit Titan in wechselnden Oxidationsstufen und mit unterschiedlichen Koordinationszahlen (Schema 1.4).



Schema 1.4: Reaktion zur Bildung von Ti(III)-Silylkomplexen aus Cp_2TiCl_2 und Kaliumsilaniden.

Erstes Forschungsziel dieser Arbeit war die gezielte Darstellung und Charakterisierung von Metallocenkomplexen der Gruppe 4 Metalle in der Oxidationsstufe +3. Diese Arbeiten ergaben zwanglos Versuche zur Synthese analoger Komplexe mit Lanthanoiden.

Die erwähnte Silizium(II)-Chemie führte zur Frage, ob sich auch schwerere Gruppe 4 Elemente in dieser Oxidationsstufe durch zweizählige Silylsubstituenten stabilisieren lassen² und wie dies die Reaktivität der silylierten Carbenanaloge beeinflusst. Daraus ergab sich als viertes Thema die Untersuchung der Koordinationschemie an Übergangsmetallen der erzeugten Stannylene und Plumbylene.

Als letztes Thema dieser Dissertation wurden noch Möglichkeiten der Darstellung von Oligosilanylboranen und -Boranaten untersucht.

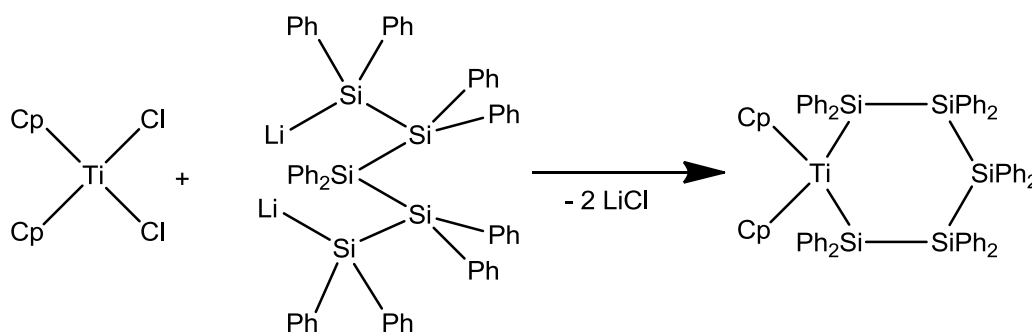
² Einzählige Silylliganden, darunter die Hypersilylgruppe (Klinkhammer [9]) und die ^tBu₂MeSi-Gruppe (Sekiguchi [10]) wurden bereits erfolgreich zu diesem Zwecke eingesetzt.-

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Gruppe 4 Metallocene in der Oxidationsstufe +3

2.1.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

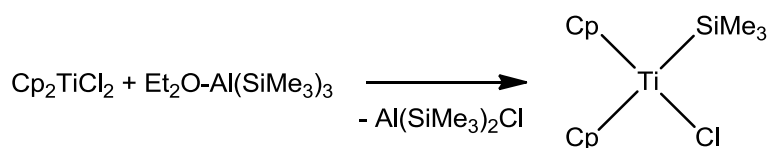
Ausgangspunkt dieses Teils der Arbeit war die Beobachtung, daß der breiten Entwicklung der Chemie der Metalle der 4. Gruppe zum Trotz praktisch keine Berichte über Oligosilanylkomplexe des Titanocens vorliegen. Die Ausnahmen bilden eine russische Arbeit über die Reaktion von Titanocendichlorid Cp_2TiCl_2 mit 1,5-Dilithio-dekaphenylpentasilan (siehe Scheme 2.1) [11] und eine frühere Synthese des analogen perphenylierten Titanacyclopentasilans [12].



Schema 2.1: Synthese eines Titanacyclohexasilans.

Auch die Titanocenchemie von Monosilylgruppen ist nur wenig entwickelt. Die Arbeitsgruppe Hengge berichtete Ende der 60er Jahre über die Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiPh}_3)_2$ [13]. Lappert und Kingston zweifelten allerdings die Identität dieser Verbindung an und vermuteten, daß in Wirklichkeit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OSiPh}_3)_2$ erhalten wurde [14].

Versuche zur Einführung der Trimethylsilylgruppe in Titanocene blieben lange Zeit erfolglos. Erst als die Alkalimetallsilanide in der Gruppe von Rösch durch die weniger basischen Aluminiumsilanide ersetzt wurden, gelang die Synthese von $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{SiMe}_3)$ (Schema 2.2) [15]. Auf ähnliche Weise erzeugte Tilley Trimethylsilylkomplexe von Zirconocen und Hafnocen [16].

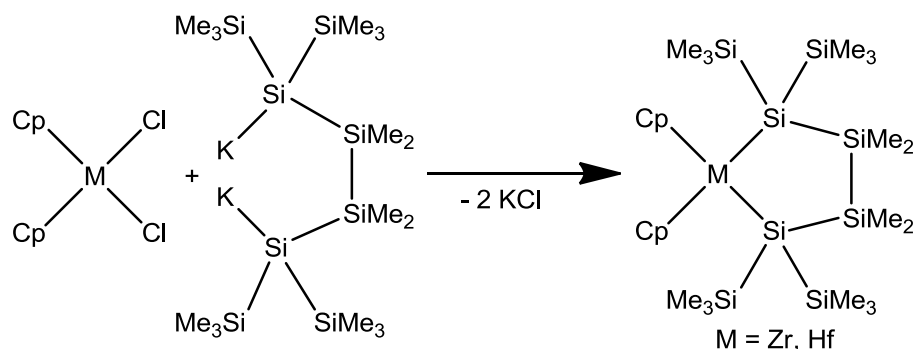


Schema 2.2: Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ nach Rösch.

Weiterhin berichteten Hencken und Weiß über die Darstellung eines dimeren Titanocen(IV)-komplexes mit zwei verbrückenden SiH_2 -Einheiten $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-SiH}_2)]_2$ durch Umsetzung von

KSiH_3 mit Titanocendichlorid [17]. Die Gruppe um Harrod konnte jedoch zeigen, daß Hencken und Weiß eine falsche Strukturzuweisung unterlief. Tatsächliches Produkt der Reaktion von Kaliumsilanid KSiH_3 mit Titanocendichlorid ist der verbrückte Titanocen(III)-silylkomplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SiH}_3)]_2$ [18].

Die Silylchemie der schwereren Elemente der Gruppe 4, namentlich Zirkonium und Hafnium, ist dagegen wohluntersucht. Sowohl ein- als auch mehrzählige Oligosilanylanionen reagieren mit Zirkonocen- und Hafnocendichlorid glatt zu den Metallocensilylkomplexen. Die Einführung der Hypersilylgruppe in Gruppe 4 Metallocene gelang in der Arbeitsgruppe von Tilley bereits 1987 [19]. 15 Jahre später publizierte die Arbeitsgruppe von Marschner die Umsetzungen von 1,4-Dikalium-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyltetrasilan mit Zirkonocen- und Hafnocendichlorid (Schema 2.3) [5].



Schema 2.3: Synthese von Hafna- und Zirkonacyclopentasilanen nach Marschner.

Bis vor kurzem blieben Versuche der Übertragung dieser Reaktionen auf Titanocendichlorid ergebnislos. Der Grund dafür wurde in der Arbeitsgruppe Marschner aufgeklärt. Die intermediär gebildeten Silylkomplexe eliminieren reduktiv das entsprechende Cyclosilan und das dadurch gebildete „freie“ Titanocen komproportioniert mit noch vorhandenem Titanocendichlorid in die Oxidationsstufe +3 (siehe Schema 1.4) [8].

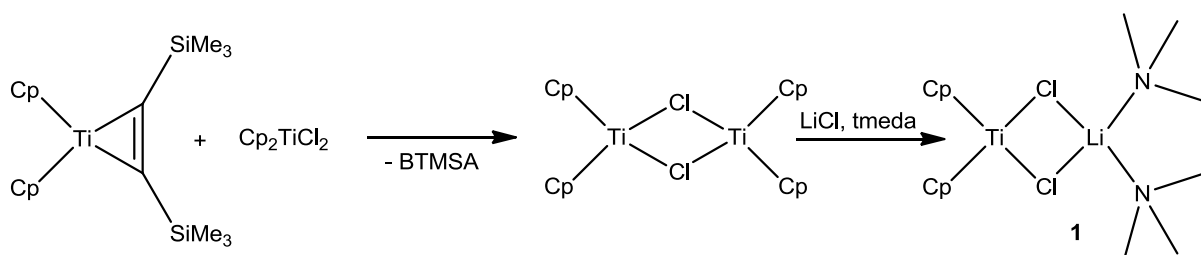
In der Folge wurde gefunden, daß auch Zirkonocen- und Hafnocendichlorid auf diesen Reaktionsweg ausweichen, wenn die Kettenlänge des α,ω -Silanyldianions vier überschreitet.³ Im Rahmen dieses Teils der Doktorarbeit sollte ein systematischer Zugang zu Gruppe 4 Metallocenen in der Oxidationsstufe +3 gefunden werden und diese charakterisiert werden.

2.1.2 Ausgangsstoffe

Die Darstellung von Titanocenkomplexen der Oxidationsstufe +3 erfolgte über eine Komproportionierungsreaktion. Dabei wurden Rosenthals Titanocenquelle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ ($\text{btmsa} = \text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{acetylen}$) [20] und Titanocendichlorid in THF gerührt. Es entstand binnen

³ M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, bisher unveröffentlichte Ergebnisse, jetzt bei JACS eingereicht.

Sekunden und in quantitativer Ausbeute grünes Titanocenmonochlorid. Titanocenchlorid bildet im Festkörper über Chloridionen verbrückte Dimere [21]. Durch Zugabe von Alkalimetallchloriden und Donorlösungsmitteln kann $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ in monomere At-Komplexe gespalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kombinationen LiCl/tmeda und KCl/18-Krone-6 verwendet. Die Reaktionssequenz zum tiefblauen Lithiumchloridaddukt **1** findet sich in Schema 2.4.



Schema 2.4: Darstellung des Lithiumchloridaddukts von Cp_2TiCl **1**.

Ein ähnlicher Komplex wurde von Pikies und Mitarbeitern gefunden; in diesem Falle wurde das Lithiumchloridaddukt jedoch durch zwei Moleküle THF stabilisiert [22]. In der Tat tritt die Blaufärbung der grünen THF-Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ bei längerem Rühren über Lithiumchlorid auch ohne Zugabe von TMEDA ein.

Die Festkörperstruktur von **1** konnte durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden (siehe Abb. 2.1).

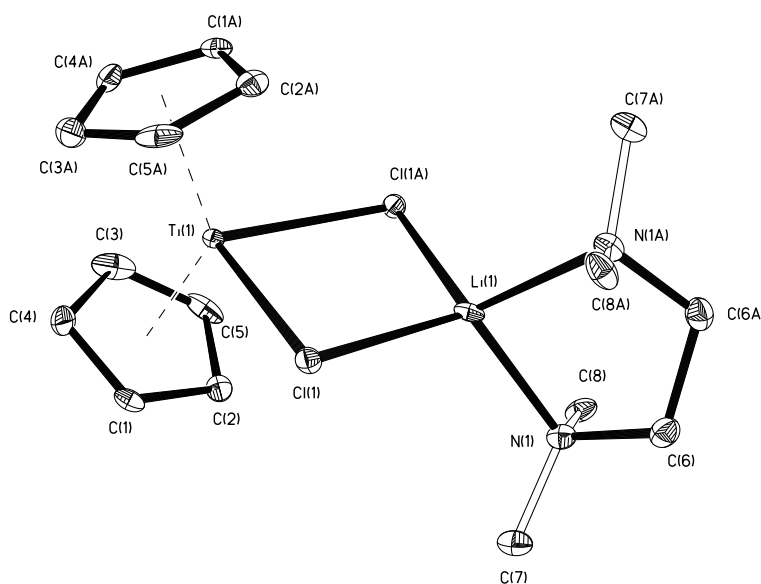


Abb. 2.1: Molekülstruktur im Festkörper von $\text{Cp}_2\text{TiCl}\cdot\text{LiCl}(\text{tmeda})$ (**1**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden für größere Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

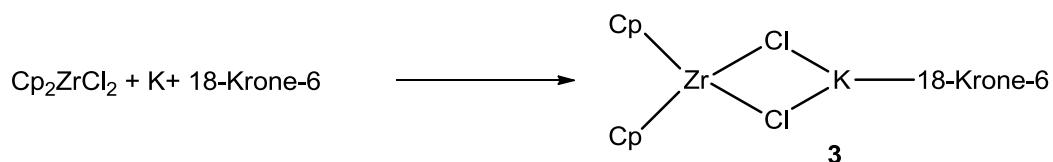
Im Zentrum von **1** findet sich ein planarer Vierring. Beide Metallatome sind tetraedrisch koordiniert. Die Ti-Cl Abstände in **1** sind im Vergleich zum Titanocendichlorid deutlich

verlängert. Sie betragen 255 pm anstelle von 236 ppm [23] und entsprechen in etwa jenen von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]_2$ [21].

Wird die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ statt mit LiCl/tmeda mit Kaliumchlorid in Gegenwart von 18-Krone-6 durchgeführt, so erhält man das entsprechende Kaliumchloridaddukt **2** als Kronenetherkomplex. Komplex **2** wurde bereits auf anderem Wege erhalten und seine Struktur diskutiert [8].

Mit **1** und **2** lagen Ausgangsstoffe für Syntheseveruche von silylierten Titanocenkomplexen in der Oxidationsstufe +3 vor.

Zum Erhalt von entsprechenden Dichloro-at-komplexen von Zirkonocen und Hafnocen wurde ein anderer Weg beschritten. Es zeigte sich, daß die Kronenether komplexierten At-Komplexe von Zirkonocen(III)- **3** und Hafnocen(III)chlorid **4** durch direkte Reduktion der Metallocendichloride mit Kalium in Gegenwart von 18-Krone-6 zugänglich sind (Schema 2.5).



Schema 2.5: Darstellung von **3** und **4** am Beispiel des Zirkoniumkomplex.

Im Verlauf dieser Reaktion entwickelt sich während ca. 16-stündigen Rührens in Benzol aus einer farblosen Suspension eine rote Lösung. Aus dieser können durch Pentanzugabe die reinen Verbindungen **3** und **4** ausgefällt werden. An roten Kristallen von Zirkonkomplex **3** wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Die Struktur enthält keine Überraschungen. Es liegt jedoch im Gegensatz zu **1** kein planarer Vierring vor, sondern eine Schmetterlingsstruktur, wobei eine Faltung um 30° vorliegt. Erneut sind die Metall-Chlorabstände mit 259 pm deutlich länger als in Zirkonocendichlorid [24], in welchem diese nur 245 pm betragen. Zusätzlich wurde **3** mittels ESR-Spektroskopie untersucht.⁴ Das erhaltene Spektrum ist in Abb. 2.3. zu sehen

Das ESR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur in Benzollösung aufgenommen. Dabei wurde für Verbindung **3** ein g-Wert von 1,970 ermittelt. Das Vorliegen von sechs Zr-Satelliten ($I = 5/2$) zeigt die Lokalisierung des freien Elektrons am Metallzentrum. Die Kopplungskonstante wurde zu 26,5 G bestimmt. Weiterhin zeigt das ESR Spektrum im Rahmen der Empfindlichkeit des Experiments das Vorliegen einer einzigen paramagnetischen Verbindung an.

⁴ Die Aufnahmen der ESR Spektren, sowie die Simulation erfolgte durch Dr. Kenneth Rasmussen, TU Graz.

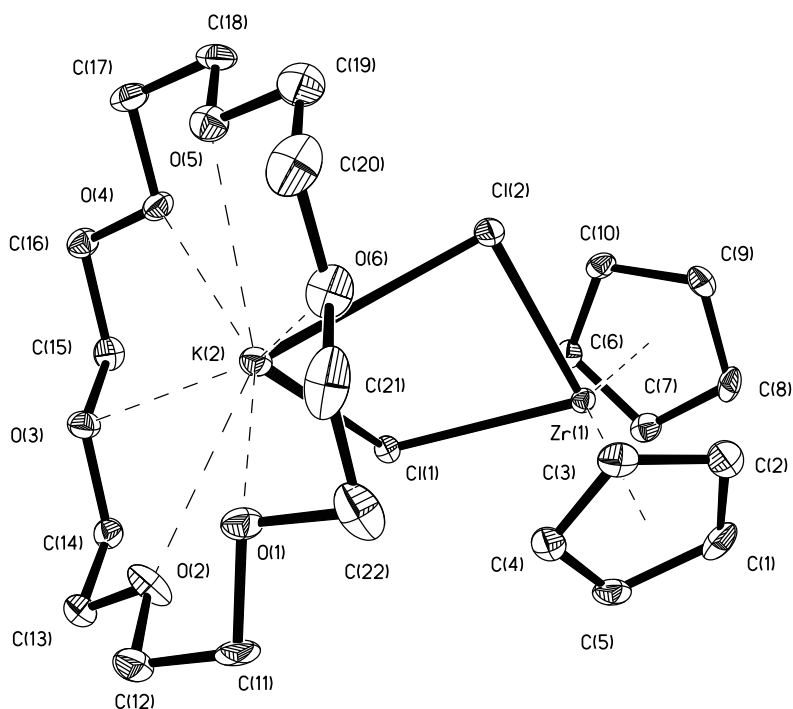


Abb. 2.2: Molekülstruktur im Festkörper von Dichlorozirkon(III)at-Komplex **3**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben das Niveau 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt.

Die Hafniumverbindung **4** konnte nicht in einkristalliner Form erhalten werden, aus allen Kristallisationsversuchen konnten nur Pulver isoliert werden.

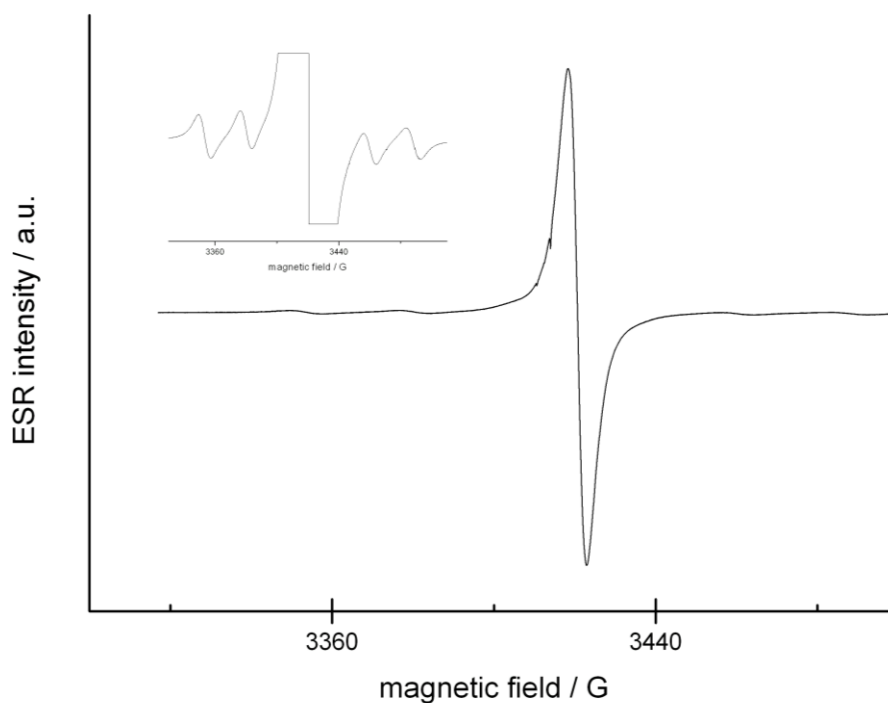


Abb. 2.3: ESR-Spektrum von Zirkoniumkomplex **3**. Übersichtsspektrum groß und ein Ausschnitt mit den Zr-Satelliten eingerückt.

Das ESR Spektrum der analogen Hafniumverbindung **4** (Abb. 2.4) sieht ähnlich aus, jedoch sind die Satellitensignale durch die Kopplungen zu den magnetisch aktiven Hafniumisotopen schlecht aufgelöst.

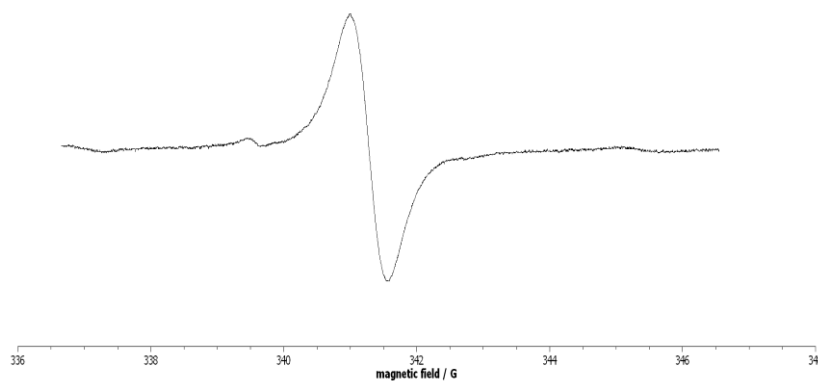
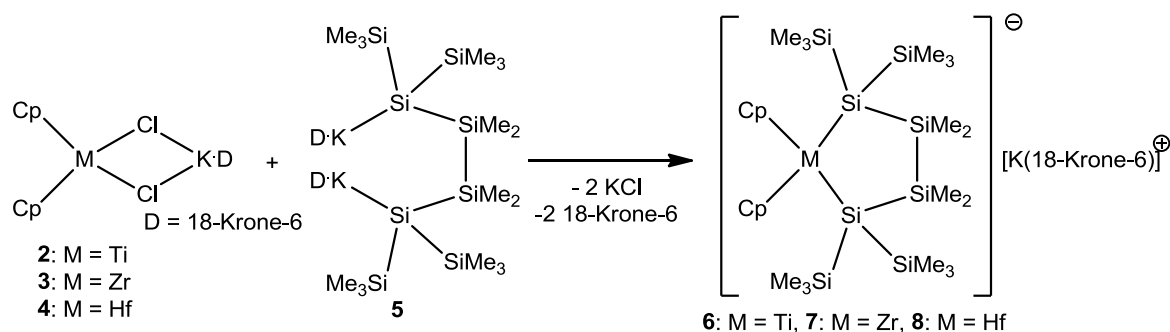


Abb. 2.4. ESR-Spektrum von Hafniumkomplex **4**.

2.1.3 Gruppe 4-Metallacyclopentasilane in der Oxidationsstufe +3

Mit den Dichlorometallaten **1**, **2**, **3** und **4** war es nun möglich, Silylierungsversuche zu unternehmen. Dabei wurden aufgrund der antizipierten höheren Stabilität der Metallkomplexe durch den Chelateffekt zunächst lineare Dianionen verwendet.⁵ Außerdem war die Existenz des Titana(III)cyclopentasilans bereits bekannt [8], so daß bei Verwendung des gleichen Dianions vergleichbare Verbindungen erhalten werden sollten.

Umsetzungen des 1,4-Dikalium-tetrakis(trimethylsilyl)-2,3-tetramethyl-tetrasilans (**5**) mit **2**, **3** oder **4** liefern tatsächlich die gesuchten Metallacyclopentasilane mit dem Metall in der Oxidationsstufe +3 (Schema 2.6). Bei Verwendung des Titanocenchlorid-lithiumchloridaddukts **1** wird der bereits bekannte Titankomplex **6** erhalten.

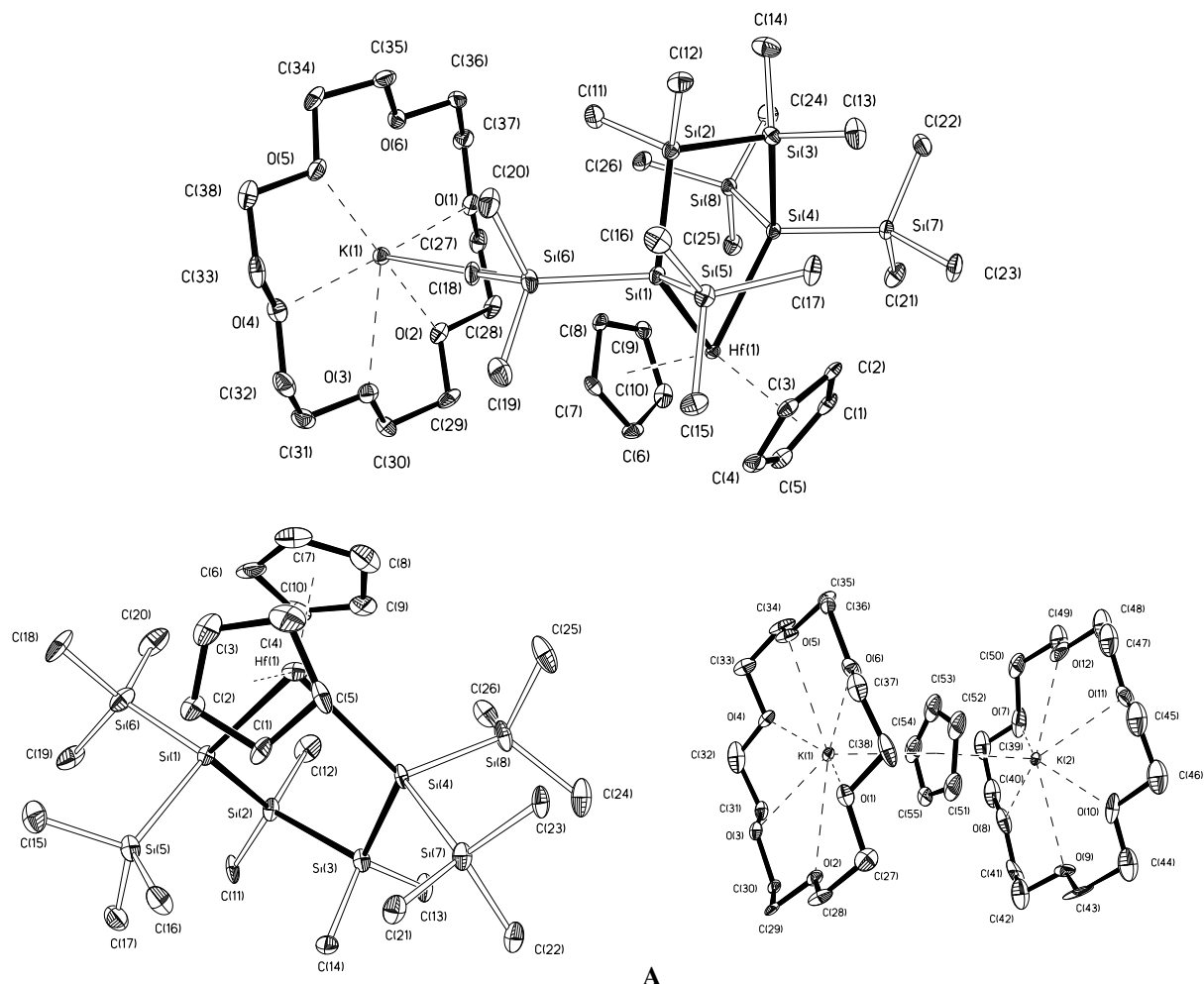


Schema 2.6: Darstellung der Metallacyclopentasilane **6**, **7** und **8** mit den Metallen in der Oxidationsstufe +3.

⁵ Für eine umfassende Darstellung der Chemie von Metallzyklen siehe: B. Blom, H. Clayton, M. Kilkenny, J. R. Moss, *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, *54*, 149.

Am Zirkoniumkomplex **7** wurde exemplarisch gezeigt, daß die Synthese auch den umgekehrten Weg beschreiten kann. Wird also neutrales Zirkonacyclopentasilan **9** in Gegenwart von 18-Krone-6 mit Kalium reduziert, so kann ebenfalls Zirkoniumkomplex **7** isoliert werden.

Die Kristallstruktur von **6** wurde bereits früher bestimmt [8], die Strukturen von **7** und **8** konnten durch Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt werden. Dabei stellte sich heraus, daß die in Schema 2.5 gezeigte Reaktion eine Vereinfachung des Geschehens darstellt, da in einigen Fällen nicht einfaches $[K(18\text{-Krone-6})]^+$ das Gegenion zum Metallat bildet, sondern ein komplexeres Kation aus zwei Teilen Kalium(18-Krone-6) und einem verbrückenden Cyclopentadienid vorliegt. Bei der Reaktion von **4** mit **5** wurden beide Verbindungstypen (**8a** und **8b**) nebeneinander gefunden (Abb. 2.5). Sie kristallisieren als makroskopisch unterscheidbare Kristalle (Stäbchen und Plättchen).



bb. 2.5: Strukturen im Festkörper der Hafna(III)cyclopentasilane **8**, Kontaktionenpaar **8a** oben, Solvens separierte Ionen **8b** unten. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vom chemischen Standpunkt her ist der Hauptunterschied zwischen beiden Formen, daß im Falle des einfachen Kalium(18-Krone-6)-Kations im Festkörper ein Kontaktionenpaar

realisiert wird, in dem eine Methylgruppe aus einer der Trimethylsilylgruppen zum Kalium koordiniert. Im Falle des komplexen Kations werden vollständig separierte Ionen gefunden, da das Kalium seinen Elektronenbedarf dann innerhalb des Kations am Cyclopentadienid-Ion decken kann. Auf die Struktur des Anions hat dies jedoch keinen großen Einfluß. Zwar werden für das getrennte Ionenpaar (283 pm, Durchschnitt) etwas kürzere Hafnium-Silizium-Bindungslängen gefunden als im Kontaktionenpaar (286 pm, Durchschnitt), der Si-Hf-Si-Winkel bleibt jedoch mit 86° und 89° immer knapp unterhalb von 90° .

Auch im Falle des Zirkoniums konnten beide Formen beobachtet werden, während jedoch die Reaktion nach Schema 2.5 von **3** und **5** selektiv zur Bildung von getrennten Ionen mit einfachem $[\text{K}(18\text{-Krone})]^+$ Ion führten, wurde im Zuge der Reduktion von **9** mit Kalium in Gegenwart von 18-Krone-6 ausschließlich **7** mit komplexem Kation $[\text{K-Cp-K}]^+$ gefunden. Das Anion aus Verbindung **7** zeigt Abbildung 2.6.

Einzig im Falle des Titans wurde bisher nur eine einzige Form des Titana(III)cyclopentasilans gefunden, obwohl für andere Silylgruppen auch im Falle des leichtesten der Gruppe 4 Metalle die Bildung des komplexen Kations $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Cp}$ gefunden wurde [8].

An allen Metalla(III)cyclopentasilanen wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt.⁶ Als erstes Ergebnis dieser Messungen bleibt festzuhalten, daß in allen Lösungen einheitliche paramagnetische Verbindungen vorlagen. Die Kopplungskonstanten konnten durch Simulation der Spektren bestimmt werden.

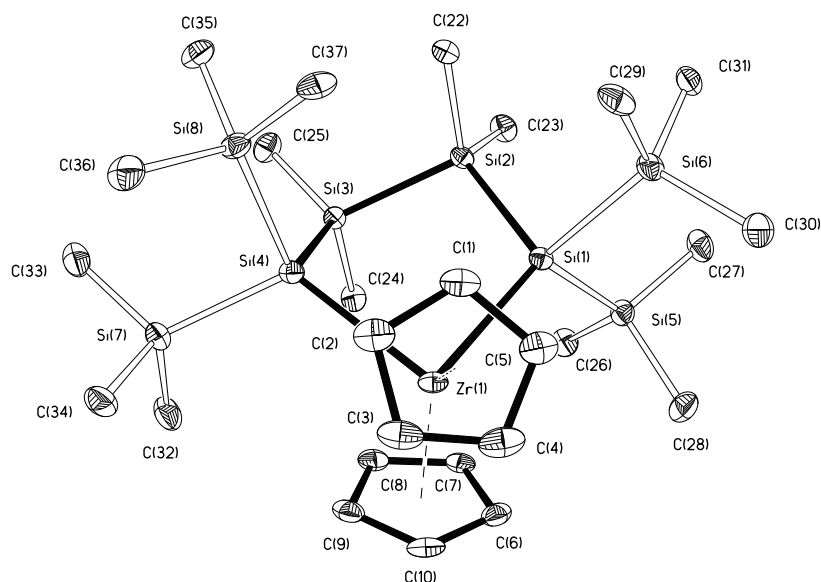


Abb. 2.6: Molekülstruktur im Festkörper des Anions des Zirkona(III)cyclopentasilans **7**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

⁶ Auch diese ESR Spektren wurden von Dr. K. Rasmussen, TU Graz, aufgenommen und zur Interpretation simuliert.

Weiterhin ist allen Spektren gemeinsam, daß sich anhand der Kopplungen des ungepaarten Elektrons zu den Metallisotopen die teilweise Zentrierung des Radikals am Übergangsmetall belegen läßt.

Zusätzlich treten im Spektrum von **6** (Abb. 2.7) zwei Kopplungen zu ^{29}Si -Kernen auf, die gleiche Intensität aufweisen. Dies zeigt, daß Kopplungen zu den quarternären Siliziumatomen und zu den SiMe_2 -Positionen im 5-Ring auftreten, nicht jedoch zu den SiMe_3 -Gruppen.

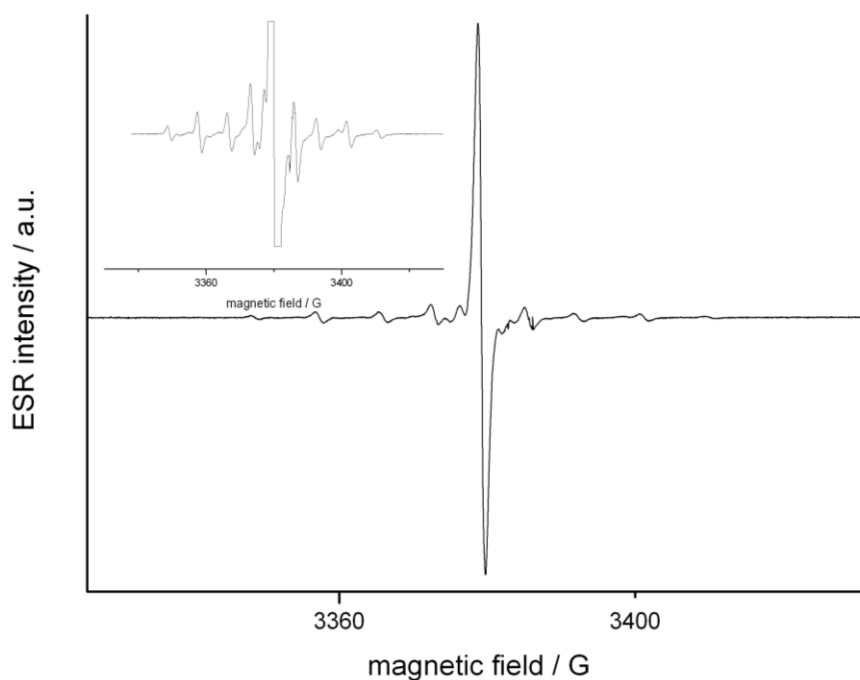


Abb. 2.7: ESR-Spektrum des Titana(III)cyclopentasilans **6**. Übersichtsspektrum im großen Bild, das kleine zeigt einen Ausschnitt mit den Kopplungen.

Durch Simulation konnten die spektroskopischen Daten extrahiert werden. Der g -Wert für Verbindung **6** liegt bei 1,992. Die Kopplungskonstanten zu Titanisotopen betragen $a = 8,82$ G für ^{47}Ti ($I = 5/2$) und $a = 8,78$ für ^{49}Ti ($I = 7/2$). Die Kopplungskonstanten für ^{29}Si betragen 12,6 G zu den quarternären Siliziumatomen und 4,77 G für die SiMe_2 Siliziumpositionen.

Dieser ESR-spektroskopische Befund steht im Widerspruch zu Untersuchungen am perphenylierten Titanacyclohexasilan [25]. In dieser Arbeit wird die zweite beobachtete Kopplung als Kopplung zu den ^{13}C -Kernen der *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen interpretiert. Dabei wird das Gesamtsystem als Spezialfall eines Cyclosilans aufgefaßt und es werden Vergleiche mit homozyklischen Cyclosilanen und deren Radikalanionen angestellt. In der vorliegenden Arbeit wird **7** im Wesentlichen als metallzentriertes Radikal aufgefaßt. Die Verkleinerung der Kopplungskonstante beim Übergang von den direkt metallgebundenen ^{29}Si -Kernen zu den Me_2Si -Positionen zeigt dann die dort geringere Elektronendichte an. Die Simulation belegt die Gültigkeit unserer Interpretation. Das Fehlen von ^{13}C -Kopplungen in den Chloriden zeigt darüber hinaus, daß keine Kopplungen zu den Cp-Liganden vorliegen.

Im ESR-Spektrum von Zirkona(III)cyclopentasilan **7** (Abb. 2.8) ist nur noch eine ^{29}Si -Kopplung zu beobachten. Dies läßt auf einen geringeren Grad an Spindichtelokalisierung in den 5-Ring schließen. Die Analyse des Spektrums ergab einen g-Wert von 1,993. Die Kopplungskonstante zu ^{91}Zr beträgt $a = 19,5\text{ G}$, zu ^{29}Si ist sie $a = 10,2\text{ G}$.

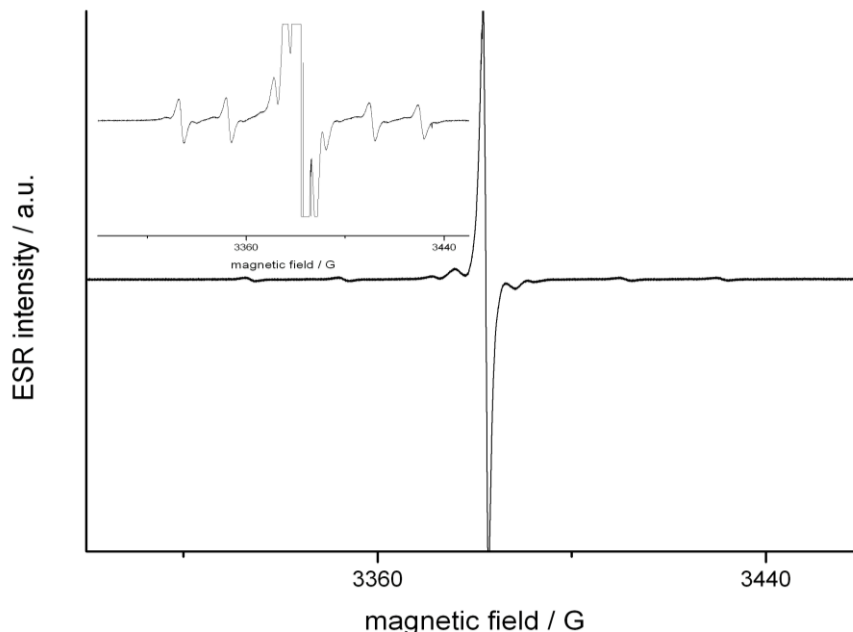


Abb. 2.8: ESR-Spektrum des Zirkona(III)cyclopentasilans **7**. Im großen Bild ist das Gesamtspektrum zu sehen, das kleine Bild zeigt einen Ausschnitt mit den Satelliten.

Im Falle des schwersten Elements der vierten Gruppe, sind im ESR – Spektrum keine Kopplungen mehr zu ^{29}Si zu beobachten. Auch die Kopplung zu den beiden Hafnium-Isotopen mit $I \neq 0$ ist nur schlecht aufgelöst. In der Folge konnte für **8** nur der g-Wert bestimmt werden, er beträgt 1,985 (Abb. 2.9).

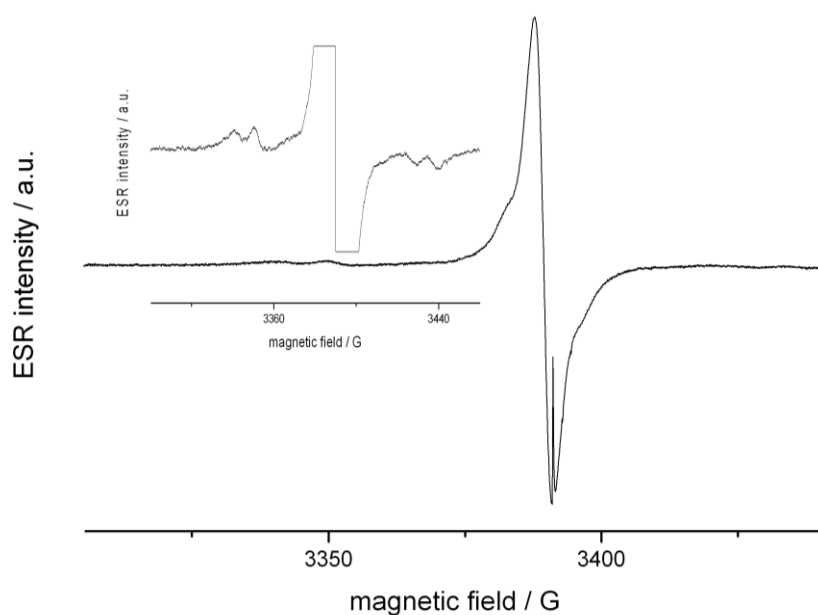


Abb. 2.9: ESR-Spektrum des Hafna(III)cyclopentasilans **8**. Übersichtsspektrum im großen Bild, Ausschnitt mit den Satelliten im kleinen.

Die Metalla(III)cyclopentasilane wurden weiterhin mittels Zyklovoltammetrie untersucht.⁷ Dabei wurden Lösungen von **6**, **7** und **8** unter Verwendung von $\text{NBu}_4^+\text{ClO}_4^-$ als Leitsalz in DME analysiert (Abb. 2.10).

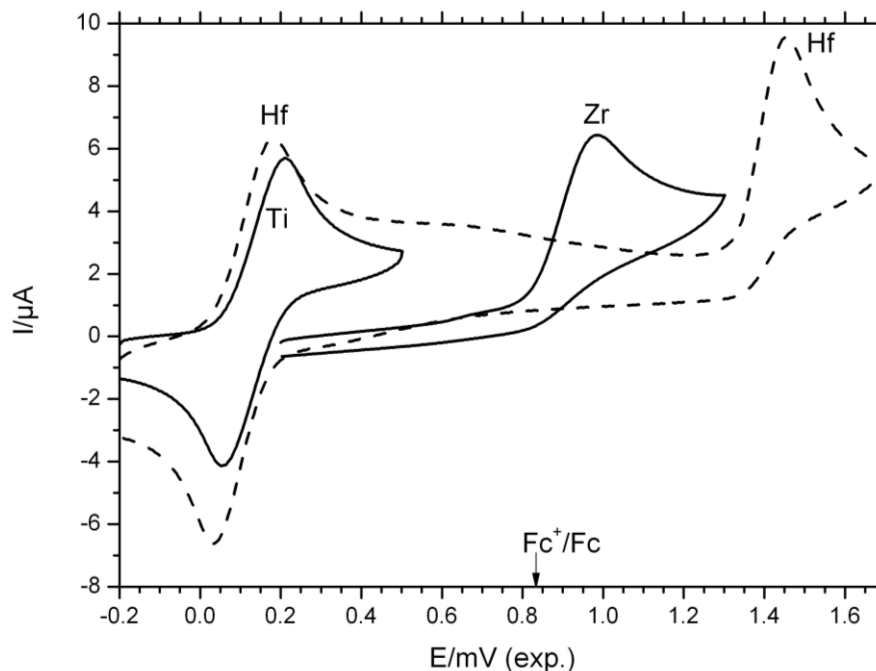


Abb. 2.10: Zyklovoltammogramme für die Metalla(III)cyclopentasilane **6**, **7**, und **8** in DME, Leitsalz: Tetrabutylammoniumperchlorat. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 200 mV/s.

Bei der Analyse der elektrochemischen Untersuchung werden für die Zirkonium- und Hafniumkomplexe **7** und **8** irreversible Oxidationen gefunden. Dies ist erstaunlich, da die entsprechenden Neutralverbindungen mit den Gruppe 4 Metallen in der Oxidationsstufe +4 dargestellt werden können. Die Oxidationspotentiale gegen das Ferrocenredoxpaar sind +0,05 V (**7**) und +0,55 V (**8**). Im Falle des Hafniumkomplexes **8** wird bei -0,74 V gegen Fc^+/Fc noch eine diesmal reversible Reduktionsstromwelle gefunden. Dieser Befund eröffnet eventuell die Möglichkeit zur Darstellung bissilylierter Hafnocene in der Oxidationsstufe +2.

Im Falle des Titankomplex **6** findet sich im Cyclovoltammogram eine reversible Stromwelle bei -0,7 V gegen Fc/Fc^+ . Diese beschreibt die reversible Reduktion zu Ti^{2+} . Die Oxidation zu Ti^{IV} wird nicht beobachtet. Dennoch legt dieses Ergebnis Experimente zur Darstellung bissilylierter Titanocene mit Titan in der Oxidationsstufe +2 nahe.

Nachdem nun Zirkonapentasilane und Hafnapentasilane in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, bietet sich der Vergleich einiger struktureller Parameter an. Die Metall-Siliziumabstände $d(\text{M-Si})$ und Si-M-Si-Bindungswinkel $\angle(\text{Si-M-Si})$ sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

⁷ Für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme sei Prof. Dr. S. Landgraf, TU Graz, gedankt.

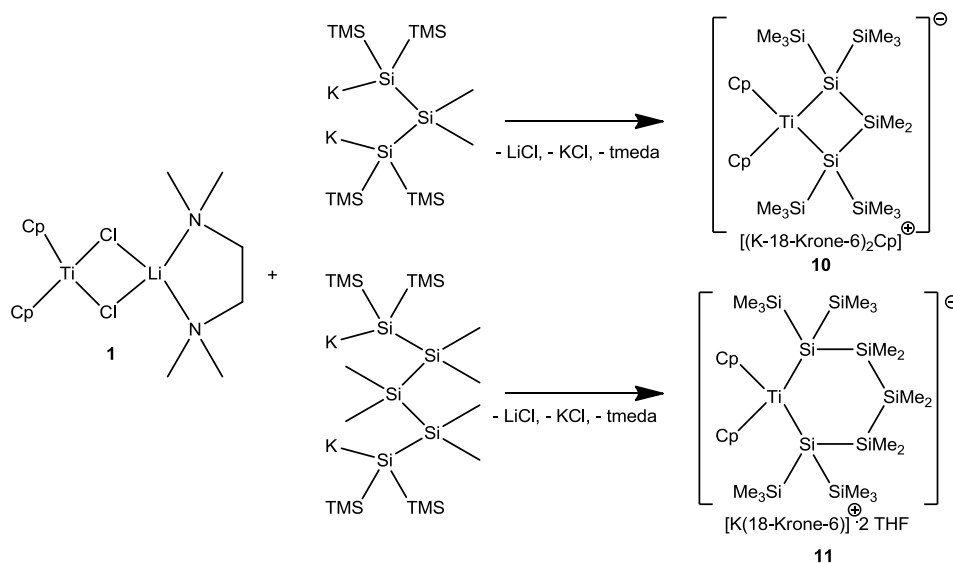
	Oxidationsstufe +4		Oxidationsstufe +3	
	d(M-Si)	∠(Si-M-Si)	d(M-Si)	∠(Si-M-Si)
Ti	-	-	277 pm	87,8
Zr	281 pm	96,4°	286 pm	89,1°
Hf	284 pm	97,7°	287 pm	85,7°

Tabelle 2.1: Strukturelle Parameter der Metallacyclopentasilane im Vergleich. Werte für Ti(IV) sind unbekannt, Werte für Ti(III) entnommen aus Lit. [8].

Erstaunlicherweise reagiert die Übergangmetallsiliziumbindungs­länge nur sehr wenig auf den Wechsel der Oxidationsstufe von +4 nach +3. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der Chlorverbindungen, in denen sich der größere kovalente Radius der $M^{(III)}$ - Ionen im Vergleich zu den vierwertigen Kationen deutlich bemerkbar macht. Allerdings verengen sich die Bindungswinkel um das Übergangmetallatom beträchtlich.

2.1.4 Andere Metallacyclosilane in der Oxidationsstufe +3

Nach dem gleichen Verfahren, aus dem tmeda-solvatisierten Lithiumchloridaddukt von Titanocenchlorid **1** und 1,3- bzw. 1,5-Oligosilanyldianionen, wurden Titana(III)cyclo­tetrasilan **10** und Titana(III)cyclohexasilan **11** dargestellt (Schema 2.7). Verbindung **11** wurde bereits mit dem Cyclopentadienid-haltigen Kation dargestellt [8], unter Verwendung von **1** gelingt jedoch die Reindarstellung von **11** mit einem Cp-freien Kation. Im Falle des im Rahmen dieser Arbeit dargestellten **11** wurde auch mit THF gearbeitet, so daß sich solvensgetrennte Ionenpaare bilden. Das Kalium ist von 18-Krone-6 umgeben und zusätzlich beidseitig von jeweils einem Molekül THF koordiniert. Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 2.11 gezeigt.



Schema 2.7: Darstellung von Titana(III)cyclo­tetrasilan **10** und -cyclohexasilan **11**.

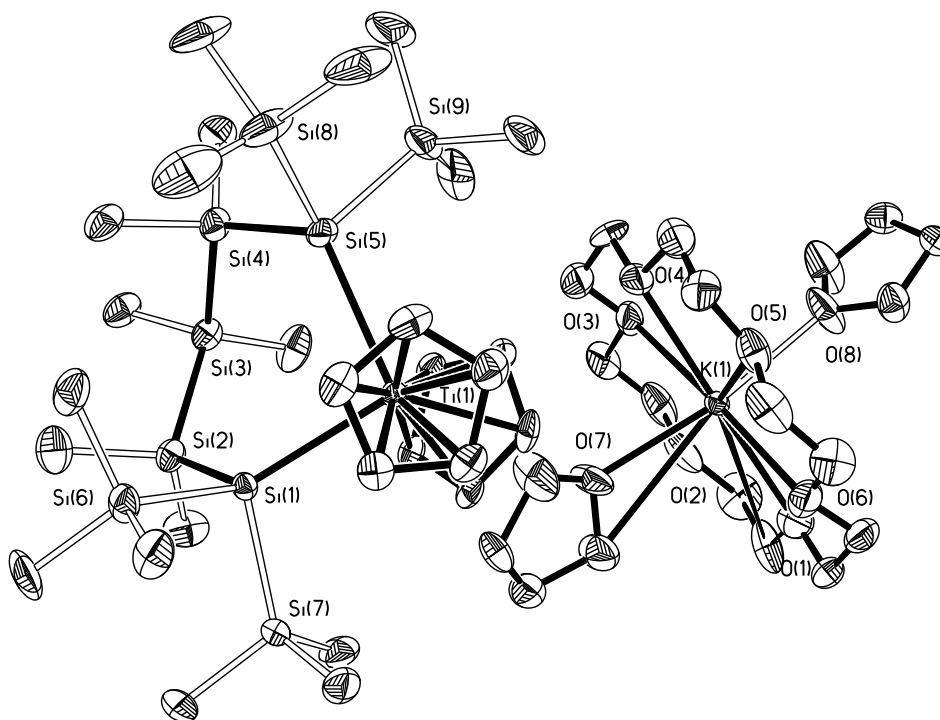


Abb. 2.11: Molekülstruktur im Festkörper von Titana(III)cyclohexasilan **11**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Vorliegen unterschiedlicher Kationen hat praktisch keinen Einfluß auf die Struktur des Anions. Allerdings ist der mittlere Ti-Si-Abstand mit 281 pm um 5 pm länger als im Cyclopentasilan **6** und auch der Si-Ti-Si-Winkel ist mit $95,6^\circ$ aufgeweitet im Vergleich zum Titana(III)cyclopentasilan **6**. Dies spricht für eine nochmals reduzierte Spannung im Gerüst im Vergleich zum 5-Ring.

Das gespanntere Titana(III)cyclotetrasilan **10** dagegen konnte auch unter Verwendung von **1** nur mit dem komplexen Kation $[(K\cdot 18\text{-Krone-}6)_2\text{Cp}]^+$ dargestellt werden. In **10** ist der Titan-Siliziumabstand mit 277 pm wieder kürzer als in **11**. Die deutlich vergrößerte Ringspannung im 4-Ring zeigt sich auch am kleinen Si-Ti-Si-Winkel von $76,3^\circ$. Die Molekülstruktur des anionischen Teils von **10** wird in Abbildung 2.12 gezeigt. Das komplexe Kation zeigt keine Unterschiede zu den vorherigen Fällen, in denen es auftrat.

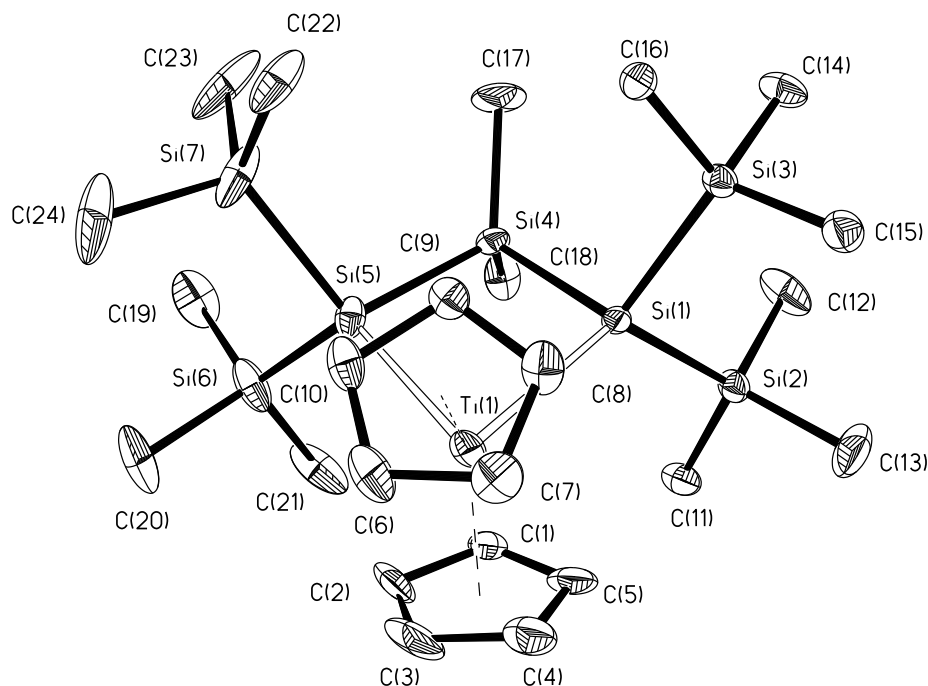
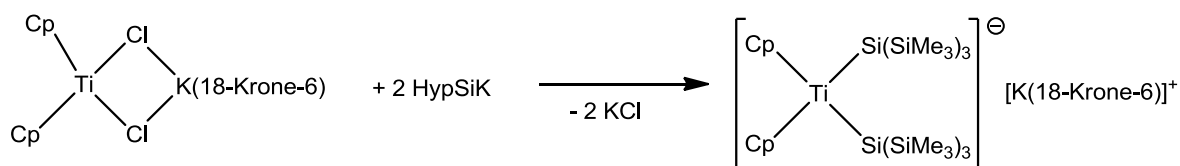


Abb. 2.12: Molekülstruktur im Festkörper des Titana(III)cyclotetrasilans **10**. Nur der anionische Teil ist gezeigt. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Erfolglos blieben die Versuche zur Darstellung von Metalla(III)cyclotrisilanen unter Verwendung von 1,2-Oligosilanyldianionen, sowohl bei Verwendung von Magnesium, als auch von Kaliumverbindungen.

2.1.5 Azyklische silylierte Gruppe 4 Metallocene in der Oxidationsstufe 3

Nach der Darstellung der zyklischen bissilylierten Metallocene in der Oxidationsstufe +3 stellte sich die Frage, ob die Stabilisierung durch den Chelateffekt notwendige Bedingung für den Erhalt dieses Komplextyps sei. Zur Beantwortung dieser Frage sollte versucht werden, die Kaliumchloridaddukte **2** und **4** zweifach mit Hypersilylkalium zu silylieren (Schema 2.8). Diese Versuche wurden zunächst mit dem Titankomplex **2** und zwei Äquivalenten Hypersilylkalium unternommen, nachdem einige Versuche mit **1** erfolglos verlaufen waren. Es stellte sich dann als entscheidend für den Syntheserfolg heraus, bei tiefer Temperatur zu arbeiten und vor der Umsetzung alle Donorlösungsmittel im Vakuum vollständig zu entfernen.



Schema 2.8: Versuch der Darstellung des At-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}[(\text{SiSiMe}_3)_3]^- \text{K}(18\text{-Krone-6})^+$

Nach Durchführung der Reaktion und Kristallisation des Reaktionsprodukts wurde jedoch nicht das erwartete Produkt erhalten, sondern der eng verwandte Komplex **12**. In **12** finden sich keine Hypersilylgruppen am Titan sondern stattdessen Bis(trimethylsilyl)silylgruppen. Der Komplex verliert also zwei Trimethylsilylgruppen und die freigewordene Valenz am Silizium wird mit Wasserstoff abgesättigt. Zum jetzigen Zeitpunkt ist sowohl der Verbleib der Trimethylsilylgruppen als auch die Herkunft der Wasserstoffatome unklar. Das Experiment wurde jedoch mehrfach wiederholt und immer das gleiche Ergebnis erzielt. Ein ähnliches Phänomen wurde von Marschner und Mitarbeitern auch bei der Synthese von Disilenkomplexen der Gruppe 4 Metallocene beobachtet [26]. Die Molekülstruktur des anionischen Teils von **12** im Festkörper zeigt Abb. 2.13. Das Kation bildet wiederum der Komplex $[(K18\text{-Krone-}6)_2Cp]^+$.

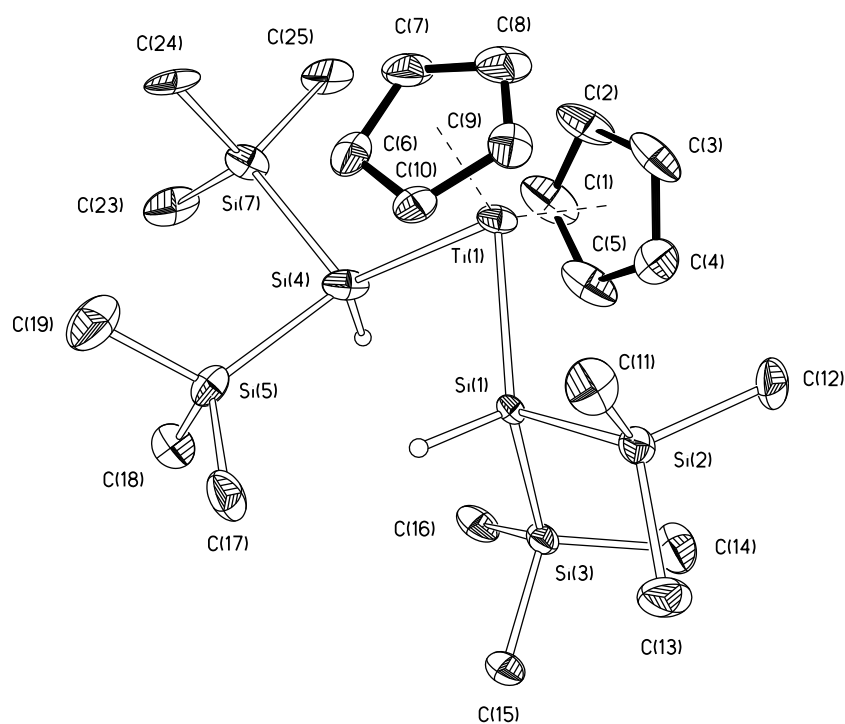
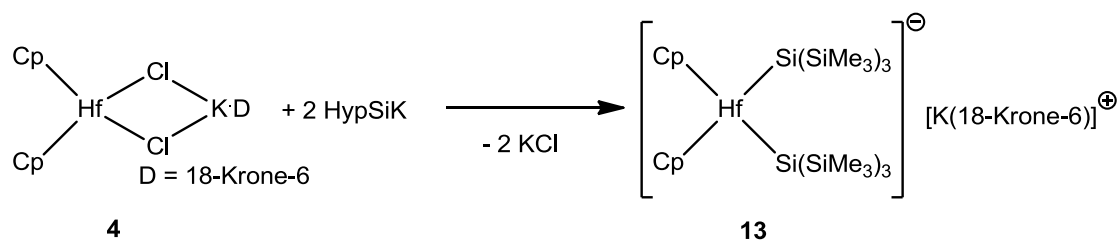


Abb. 2.13: Molekülstruktur im Festkörper von **12**, nur das Anion ist gezeigt. Die Wasserstoffatome der Bis(trimethylsilyl)silylgruppen wurden gefunden. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome (außer an Si1 und Si4) werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Falle der Darstellung des At-Komplexes Bis(hypersilyl)hafnocen(III)⁻ **13** bleibt eine solche Überraschung aus. Durch Reaktion von zwei Äquivalenten THF-freiem Hypersilylkalium mit **4** ist der gewünschte Komplex **13** zugänglich (Schema 2.9).



Schema 2.9: Darstellung des Bis(hypersilyl)hafnocen(III)-Komplexes **13**.

Dabei koordiniert im Festkörper eine Methylgruppe einer Hypersilylgruppe zum kronenether-komplexierten Kalium. Da nun auch Hafnocenbishypersilylkomplexe in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen bekannt sind, bietet sich wiederum ein Strukturvergleich an. Der neutrale Bis(hypersilyl)hafnium(IV)-Komplex wurde erstmals von Marschner und Mitarbeitern dargestellt [27]. Erstaunlicherweise wird in diesem Falle die Hf-Si-Bindungslänge beim Übergang von der Oxidationsstufe +4 auf +3 sogar leicht kürzer. Sie sinkt von 285 pm auf 283 pm. Im Gegensatz zu den Metallacyclopentasilanen wird im Falle der Hypersilylverbindungen eine Winkelaufweitung beim Verringern der Oxidationsstufe beobachtet. Der Si-Hf-Si-Winkel vergrößert sich von 118° auf 128° . Die Molekülstruktur im Festkörper von **13** zeigt Abbildung 2.14.

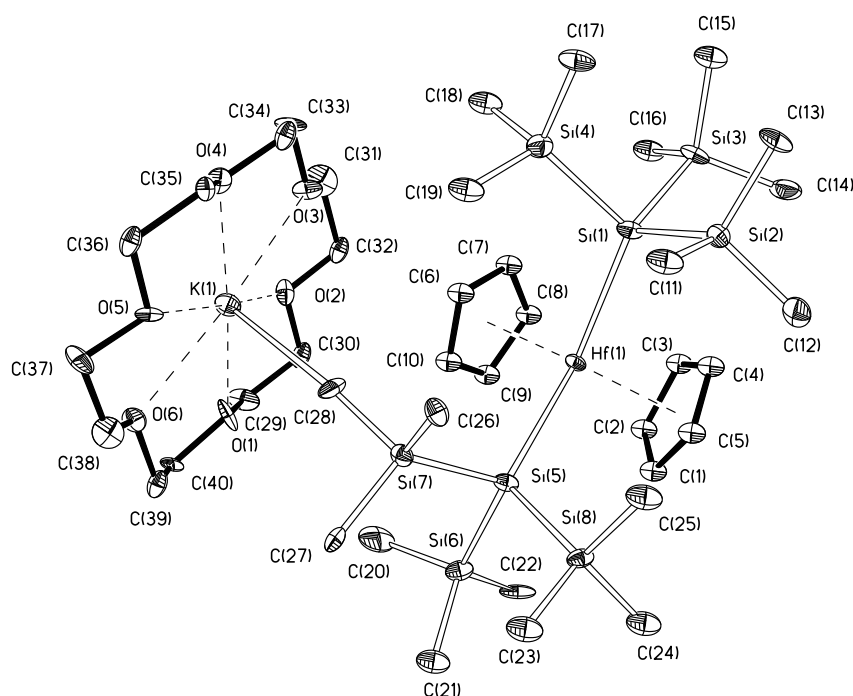


Abb. 2.14: Molekülstruktur im Festkörper von Bishypersilylhafnocen(III) at Komplex **13**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Beim Versuch der Darstellung eines analogen Zirkoniumkomplexes durch Reduktion von neutralem Bishypersilylzirkonocen mit Kalium in Gegenwart von Kronenether konnte eine solche Verbindung nicht erhalten werden. Stattdessen wurde ein monohypersilylierter

Zirkoniumfulvalenkomplex (**14**) isoliert, dessen Molekülstruktur im Festkörper Abb. 2.15 zeigt.

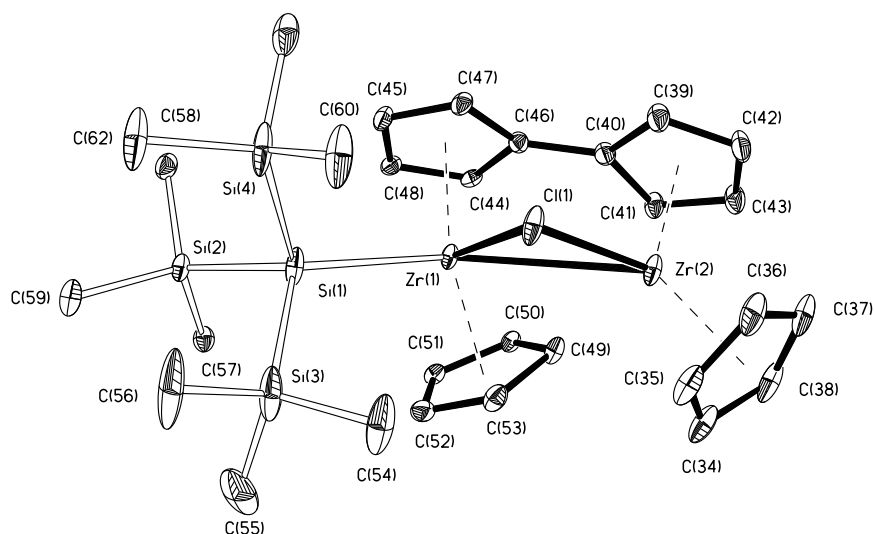


Abb. 2.15: Molekülstruktur im Festkörper von Komplex **14**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Bildungsmechanismus für **14** blieb unklar, doch scheint es sich um ein prinzipiell günstiges Strukturmotiv zu handeln, da eine analoge Hypergermylverbindung **15** als einziges isolierbares Produkt eines Versuchs zur Darstellung eines Digermenkomplexes von Zirkonium(III) aus **3** und 1,2-Dikalium-tetrakis(trimethylsilyl)disilan erhalten wurde. Auch von **15** konnte die Kristallstruktur bestimmt werden (Abb. 2.16).

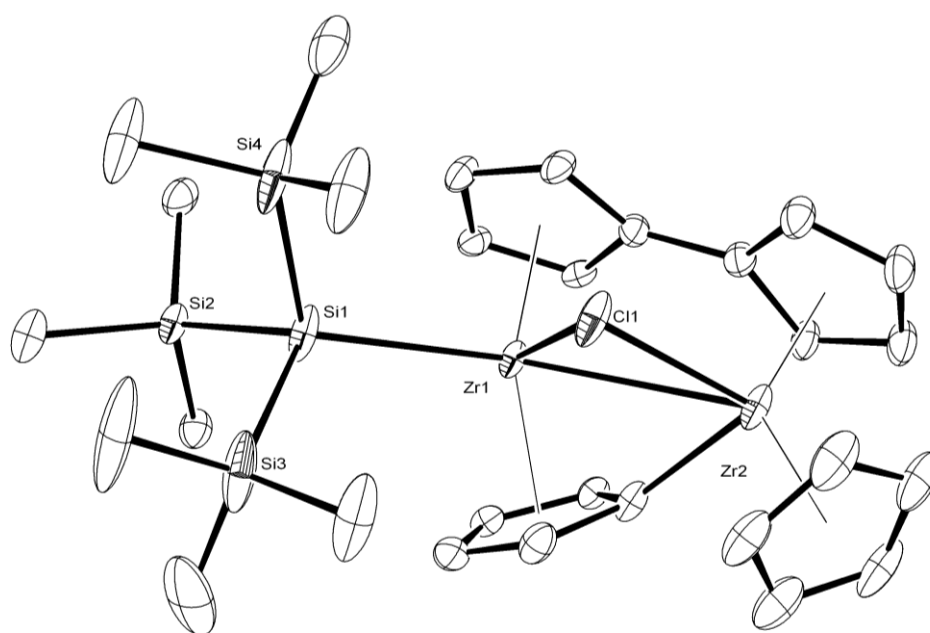


Abb. 2.16: Molekülstruktur im Festkörper des Hypergermylzirkoniumfulvalenkomplex **15**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Falle von **14** legt das Vorliegen eines Chloroliganden den Verdacht nahe, daß der Ausgangsstoff $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}[\text{SiMe}_3]_3)_2$ noch mit dem Zwischenprodukt $\text{Cp}_2\text{ZrClSi}(\text{SiMe}_3)_3$ verunreinigt war. Bei der Bildung von **15** könnte ein Digermen-Germylegleichgewicht eine Rolle spielen, belastbare Hinweise dafür liegen im konkreten Fall aber nicht vor. In Gruppe 4 Distannenkomplexen wurde deren Dissoziation in Stannylene jedoch beobachtet [26].

Weiterhin konnte aus **1** durch Zugabe von Triethylphosphan unter Koordination von PEt_3 ans Titan das Lithiumchlorid wieder entfernt werden. Das Resultat ist ein neutraler Komplex von Titan in der Oxidationsstufe +3, namentlich $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PEt}_3)$ (**16**). Diese Verbindung birgt keine Überraschungen, es handelt sich um einen engen Verwandten bekannter Titanocenmonochlormonophosphan-Komplexe. Als Beispiele seien $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ [28], sowie $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PPh}_2\text{Me})$ [29] und $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})$ [29] genannt. $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PMe}_3)$ wurde durch Reduktion von Titanocendichlorid mit einem halben Äquivalent Magnesium in Gegenwart von PMe_3 dargestellt. Die Diphenylmethylphosphan- und Dimethylphenylphosphan-Komplexe wurden dagegen durch Rühren von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ in phosphanhaltiger Lösung präpariert.

Dennoch handelt es sich bei **16** um eine neue Verbindung, die durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die Molekülstruktur im Festkörper wird in Abb. 2.17 dargestellt und entspricht in allen Parametern den Erwartungen.

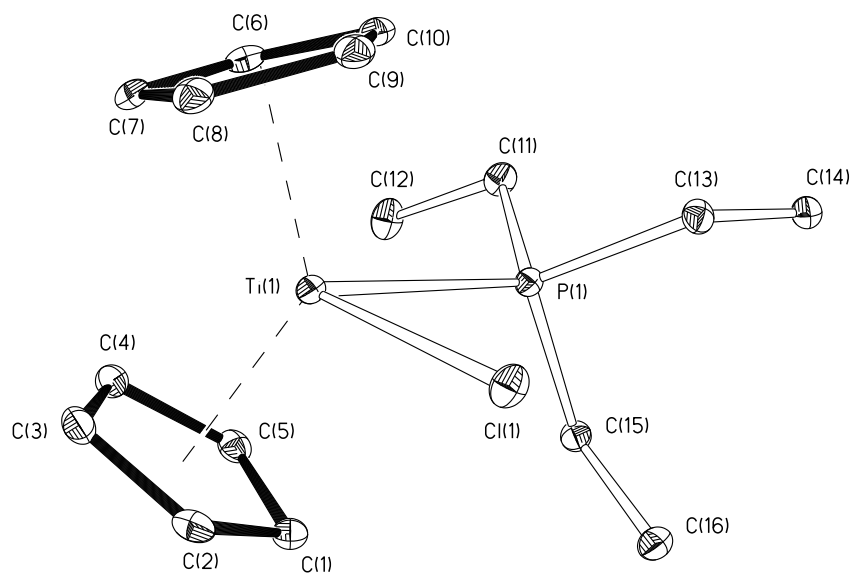
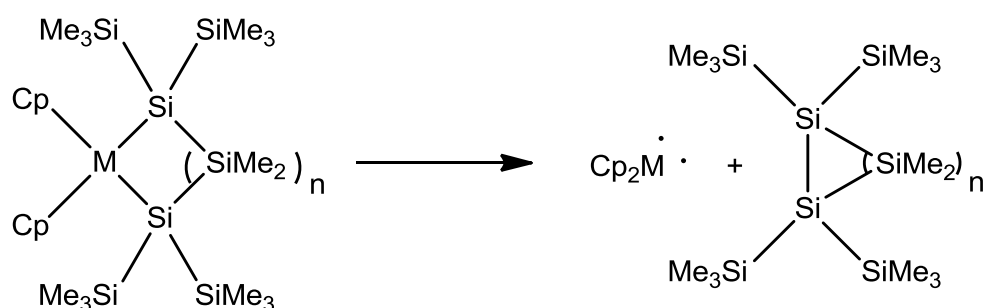


Abb. 2.17: Molekülstruktur im Festkörper von $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{PEt}_3)$ **16**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.1.6 Theoretische Untersuchungen⁸

Um zu verstehen, warum alle der untersuchten bissilylierten Titan(IV)-systeme aber nur manche Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)-komplexe über eine reduktive Eliminierung Disilan verlieren, wurden theoretische Berechnungen auf mPW1PW91 Niveau unternommen [30] und die Thermodynamik der Systeme untersucht.

Dabei gaben die Rechnungen am realen System tendenziell die Ergebnisse der Experimente wieder. Die realen Metallaheptasilane konnten aufgrund ihrer Größe nur mit Methylgruppen an den α -Silylatomen berechnet werden. Tabelle 2.2 zeigt die berechneten freien Reaktionsenthalpien für die reduktiven Eliminierungen gemäß Schema 2.10.



Schema 2.10: Darstellung der berechneten reduktiven Eliminierungsreaktionen.

	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
Cyclosilan	Disilan	Dreiring	Vierring	Fünfring
Metallacyclus	Dreiring	Vierring	Fünfring	Sechsring
Ti	3	-42	-121	-176
Zr	154	135	50	8
Hf	172	160	78	37

Tabelle 2.2: Berechnete freie Reaktionsenthalpien ΔG in kJ/mol für reduktive Eliminierungen gemäß Schema 2.8. In den grau hinterlegten Fällen wird die reduktive Eliminierung im Experiment gefunden.

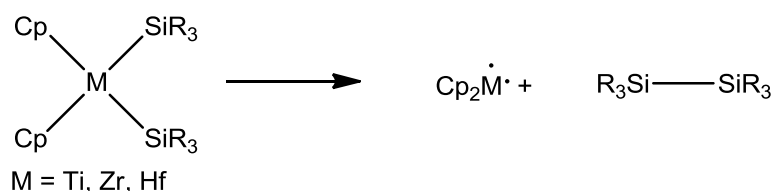
Tabelle 2.2 zeigt gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. So wird für alle Titanverbindungen, mit Ausnahme des Disilenkomplexes, die reduktive Eliminierung richtig vorausgesagt. In der Tat kann auch der Titandisilenkomplex in geringer Ausbeute isoliert werden (neben den Produkten der reduktiven Eliminierung, u. a. dem Cycloadditionsprodukt des freien Disilens) [26]. Im Falle der schwereren Homologen nimmt

⁸ Die theoretischen Berechnungen zu den Metallocenen wurden von Patrick Zark aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller, Universität Oldenburg, durchgeführt.

nach Vorhersage die Endothermie des Vorgangs massiv mit steigender Ringgröße ab, so daß auch hier prinzipielle Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht.

Zur Analyse dieses Befunds wurde die freie Reaktionsenthalpie in ihre Bestandteile aufgespalten. Dabei wurden als Parameter die Stärke der Übergangsmetall-Silizium-Bindung, die Ringspannung im Metallkomplex und die Ringspannung des als Eliminierungsprodukt gebildeten Cyclosilane betrachtet.

Dabei ergaben die Rechnungen, daß die Ringspannung der Metallacyclosilane keinen signifikanten Einfluß auf das Reaktionsgeschehen hat. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Stabilität der neutralen Metalla(IV)-cyclosilane gegenüber der reduktiven Eliminierung mit wachsender Ordnungszahl steigt. Dazu wurde die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Reaktion aus Schema 2.11 berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen finden sich in Tabelle 2.3.



Schema 2.11: Reaktionsschema der reduktiven Eliminierungsreaktion zur Bestimmung des Einflusses der Übergangsmetall-Silizium-Bindungsstärke auf das Reaktionsverhalten.

Die Daten in Tabelle 2.3 belegen eine deutlich höhere Labilität der Titankomplexe im Vergleich zu den Verbindungen der schwereren Homologen. Dies ist im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß Bis(hypersilyl)zirkonocen und -hafnocen isolierbare Verbindungen sind, Bis(hypersilyl)titanocen dagegen unbekannt ist. Weiterhin weist Tabelle 2.3 nach, daß nur für die Titankomplexe der sterische Anspruch der Silylgruppen eine signifikante Rolle spielt. Das läßt sich anhand der Ionenradien ($r_{\text{Ti}} < r_{\text{Zr, Hf}}$) leicht verstehen.

Entscheidenden Einfluß auf das Verhalten der Komplexe hat jedoch die Ringspannung im eliminierten Cyclosilan. Abbildung 2.18 zeigt den Verlauf der Ringspannung in Abhängigkeit von der Ringgröße von Cyclosilanen.

M	R ₃ =	Me ₃	(SiMe ₃) ₂ H	(SiMe ₃) ₂ SiMe ₂ H	(SiMe ₃) ₃
Ti		-93	-106	-126	-130
Zr		+33	+46	+40	+26
Hf		+62	+73	+66	+53

Tabelle 2.3: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in kJ/mol für reduktive Eliminierungen in Abhängigkeit von Übergangsmetall und sterischem Anspruch der Silylgruppen.

Wie leicht zu erkennen ist, spielt ab einer Ringgröße von 5 Gliedern die Ringspannung keine große energetische Rolle mehr. Dieser Wegfall der Ringspannung in den Cyclopentasilanen und -hexasilanen erklärt das Auftreten der reduktiven Eliminierung bei Zirkonium und Hafnium, wenn mit 1,5- oder 1,6-Dianionen silyliert wird.

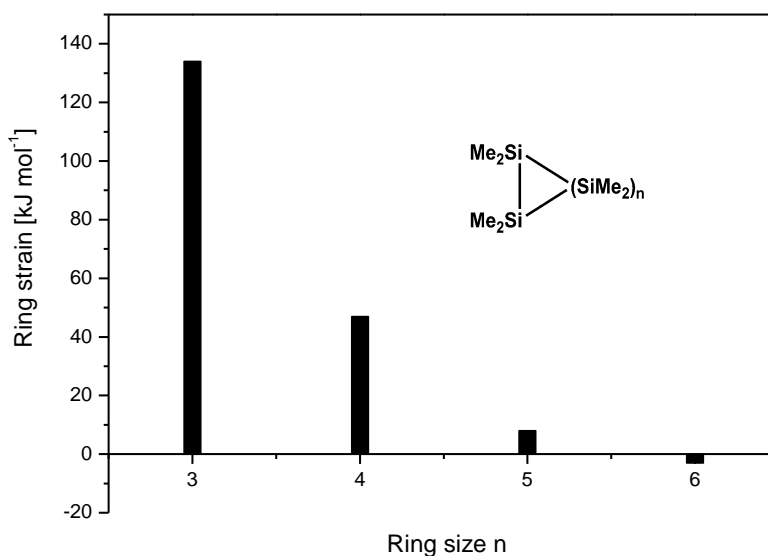
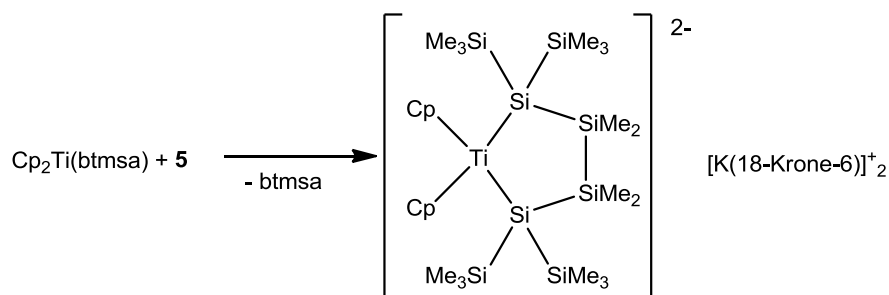


Abb. 2.18: Ringspannung in kJ/mol für Cyclosilane unterschiedlicher Ringgrößen.

2.1.7 Bissilylierte Titanocene in der Oxidationsstufe +2

Da im Cyclovoltammogramm des Titana(III)cyclopentasilans eine reversible Reduktion zum Titan(II) beobachtet wurde, lag die Frage nach der synthetischen Zugänglichkeit zweiwertiger bissilylierter Titanocene nahe. Zur Beantwortung wurde die Reaktion nach Schema 2.12 zwischen Rosenthals Titanocenquelle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ [20] und 1,4-Silyldianion **5** untersucht.



Schema 2.12: Antizipierte Darstellung eines Titana(II)cyclopentasilans. Btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Nach Aufarbeitung der Reaktion wurden schwarze Kristalle einer Verbindung **17** isoliert. Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 2.19) von **17** sind zwei Cyclopentadienylsignale gleicher Intensität bei 6,76 ppm und 6,10 ppm zu beobachten. Weiterhin sind eine Resonanz für den Kronenether bei 3,22 ppm und 4 Signale silylgebundener Methylgruppen zu erkennen.

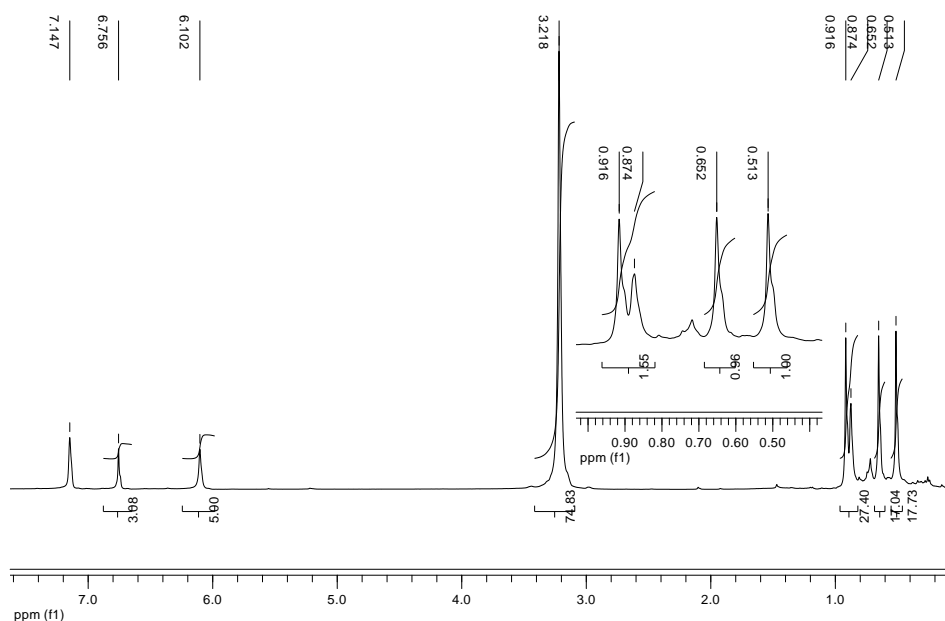


Abb. 2.19: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **17** in C_6D_6 .

Dieser NMR-spektroskopische Befund steht im Widerspruch zum Reaktionsschema 2.12. Das Spektrum spricht viel mehr für den Verbleib des Bis(trimethylsilyl)acetylen im Komplex. Dieses überraschende Ergebnis wird durch die Kristallstrukturanalyse gestützt. Die Kristallqualität verbietet eine detaillierte Diskussion metrischer Parameter, jedoch liefert sie einen Beweis für die Konstitution von **17**. Die Molekülstruktur des anionischen Teils von **17** im Festkörper zeigt Abb. 2.20. Als Gegenion wurde $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Cp}$ gefunden.

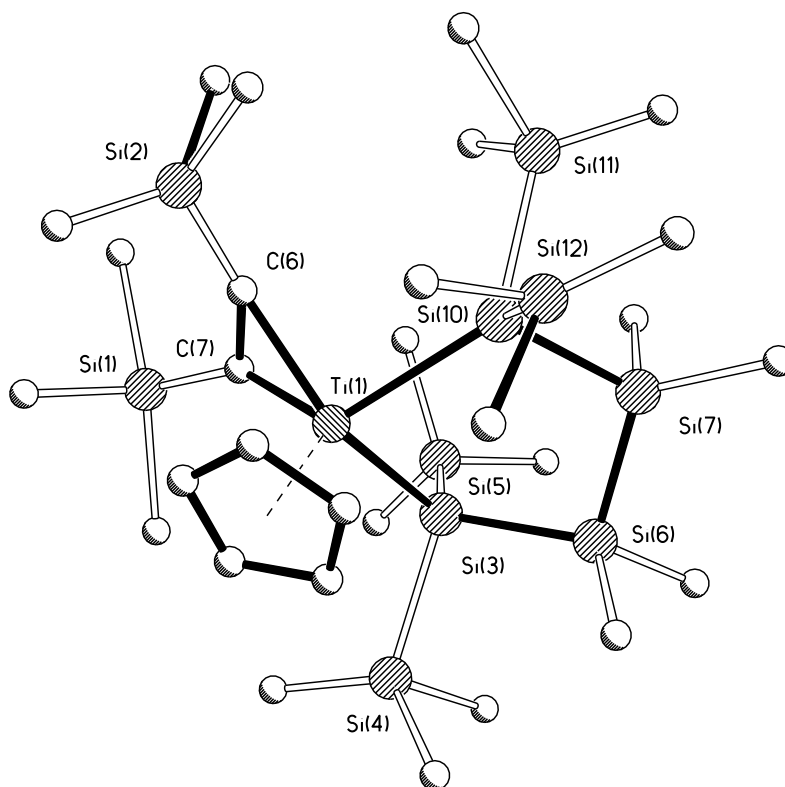


Abb. 2.20: Molekülstruktur im Festkörper des anionischen Teils von **17**. Dabei werden für bessere Übersichtlichkeit Wasserstoffatome nicht angezeigt.

Mit Kenntnis der Kristallstruktur lassen sich die NMR-Signale von **17** leicht zuordnen. Es liegen tatsächlich zwei Cyclopentadienidgruppen in **17** vor. Der btmsa-Ligand erscheint als Singulett (18H) bei 0,92 ppm. Die Trimethyl- und Dimethylsilylgruppen sind in Gruppen von oberhalb und unterhalb des Metallacyclopentasilanringes in jeweils zwei Sätze aufgespalten. Die Trimethylsilylsignale erscheinen bei 0,52 ppm und 0,65 ppm, während die SiMe₂-Gruppen bei 0,88 ppm und 0,87 ppm zu sehen sind.

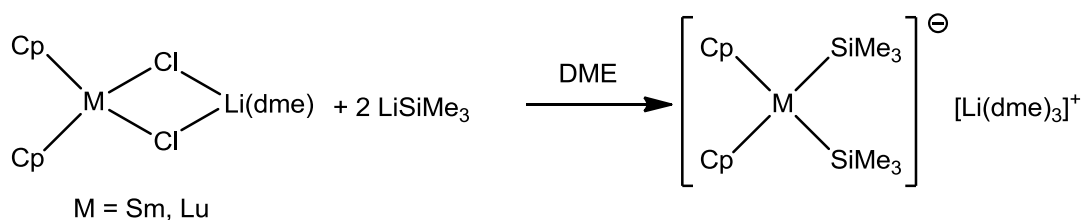
Bei **17** handelt es sich also tatsächlich um einen bissilylierten Komplex mit Titan in der Oxidationsstufe +2. Allerdings weicht das System der Bildung eines Titandianions aus, indem einer der Cp-Liganden durch eine Silylgruppe substituiert wird. Der Acetylenligand bleibt dabei zur Deckung des Elektronenbedarfs des Titankomplexes am Metall gebunden.

2.2 Silylierte Lanthanoidkomplexe

2.2.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

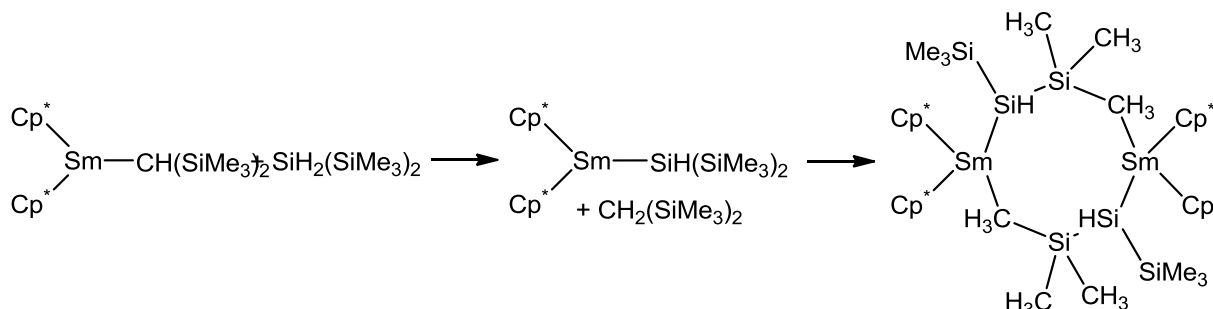
Nach der Synthese von bissilylierten Gruppe 4-Metallocenen in der Oxidationsstufe +3 stellte sich die Frage nach der Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse auf die Lanthanoide, deren Präferenz für die Oxidationsstufe +3 bekannt ist.

Den ersten strukturell charakterisierten Lanthanoidsilylkomplex $[\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{SiMe}_3)_2]^- [\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ stellten Schumann und Mitarbeiter angeblich 1985 dar [31]. Diese Arbeit verursachte eine große Diskussion um die Bindungsverhältnisse in diesem Komplex, da in der Kristallstrukturanalyse sehr kurze Bindungen gefunden wurden, was als Zeichen für einen deutlichen kovalenten Anteil interpretiert wurde. Beigelegt wurde die Kontroverse fünf Jahre später als der analoge Lutetiumkomplex $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{SiMe}_3)_2]^- [\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ in allen Parametern mit der Samariumverbindung übereinstimmte, und die Autoren zugeben mußten, daß sie 1985 versehentlich bereits die Lutetiumverbindung vermessen hatten [32]. Die Synthese erfolgte dabei nach einer nahezu identischen Reaktion wie die Darstellung der Bissilyltitanocen(III)-At-komplexe in Kapitel 2.1 (Schema 2.13).



Schema 2.13: Darstellung von anionischen Lanthanoidsilylkomplexen nach Schumann.

Neutrale Samarium(III)silylkomplexe konnten 1992 von Tilley und Mitarbeitern mittels σ -Bindungs-Metathese-Reaktionen dargestellt werden. Dabei aggregiert der nach Schema 2.14 gebildete Komplex $\text{Cp}^*_2\text{SmSiH}(\text{SiMe}_3)_2$ zu Dimeren, indem jeweils eine Methylgruppe einer Trimethylsilylgruppe zur freien Koordinationsstelle am Samarium koordiniert. [33]



Schema 2.14: Darstellung eines neutralen Samariumsilylkomplexes und dessen Dimerisierung nach Tilley.

Tilley und Mitarbeiter untersuchten ebenfalls die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{SmCH}(\text{SiMe}_3)$ mit Phenylsilan. Als Produkt wurde eine komplexe Mischung von Silanen neben drei unterschiedlichen dreikernigen Samariumsilylkomplexen gefunden (Abb. 2.21). [34]

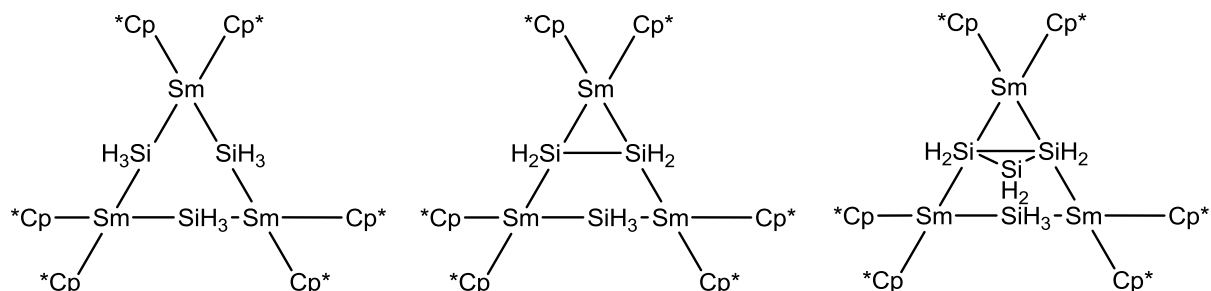
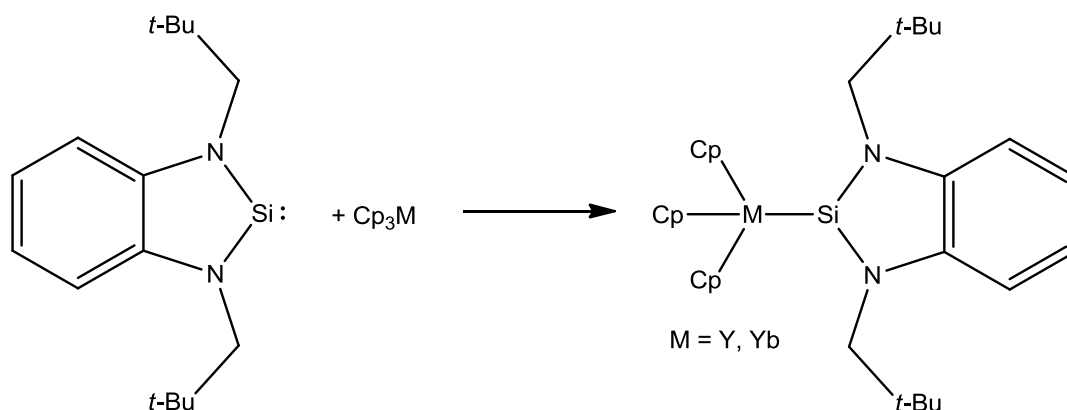


Abb. 2.21: Samariumsilylkomplexe aus der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{SmCH}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhSiH_3 .

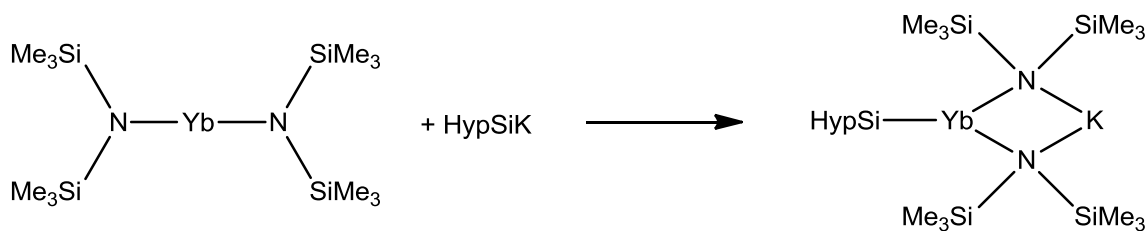
Einen neutralen, monomeren bis- Cp^* -Silylkomplex des dreiwertigen Lutetiums erhielten Tilley und Mitarbeiter durch Verwendung eines Silylliganden mit zusätzlicher neutraler Donorfunktion, konkret der 2-Methoxy-phenylsilylgruppe [35].

Lappert und Mitarbeiter berichteten über die Addition stabiler N-heterocyclischer Silylene an Triscyclopentadienyllanthanoide. Von Yttrium und Ytterbium wurden auf diesem Wege Silylenkomplexe der Lanthanoide erhalten (Schema 2.15) [36]. Weiterhin ist ein Komplex eines N-heterocyclischen Silylens mit dem zweiwertigen Cp^*_2Sm -Fragment bekannt [37].



Schema 2.15: Synthese von Lanthanoid Silylenkomplexen nach Lappert.

Recht vielfältig ist die Chemie des silylierten zweiwertigen Ytterbiums. 1994 wurde ein Tetrakis(THF)-Komplex des Bis(triphenylsilyl)ytterbiums isoliert [38]. Kurze Zeit später erfolgte auch die Einführung der Hypersilylgruppe in die Chemie der Lanthanoide, als Lappert und Mitarbeitern die Darstellung von $\text{Cp}^*\text{YbSi}(\text{SiMe}_3)_3$ gelang. [39]. Kürzlich beschrieb Niemeyer die Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Yb}$ und Hypersilylkalium (Schema 2.16) [40].

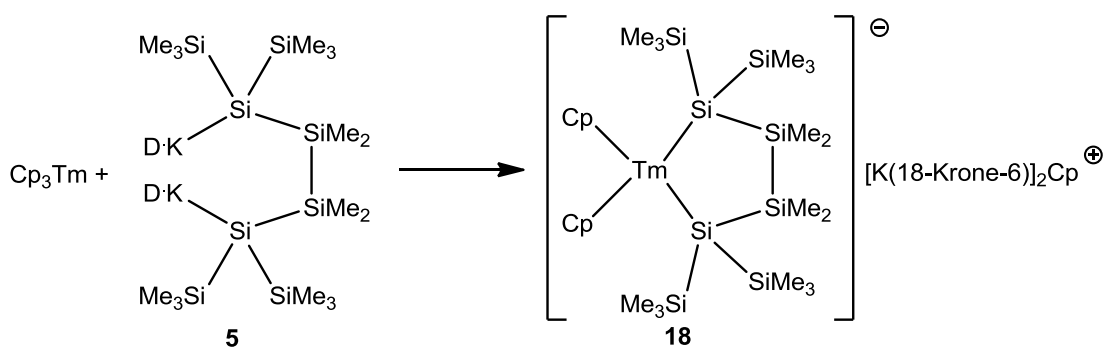


Schema 2.16: Umsetzung eines Ytterbium(II)diamids mit Hypersilylkalium.

Insgesamt konzentriert sich die Silizium-Chemie der Lanthanoide auf wenige Elemente mit deutlichem Fokus auf Ytterbium und Samarium. Besonders beliebt ist das Ytterbium in der Oxidationsstufe +2, da dieses mit seiner f^{14} -Elektronenkonfiguration diamagnetische Komplexe bildet.

2.2.1 Darstellung von Lanthanoid-oligosilylkomplexen

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen wurde kommerziell erhältliches Cp_3Tm gewählt. Mit der Erfahrung aus Kapitel 2.1 über die Bildung Cp-stabilsierter Kationen wurde die Reaktion in Schema 2.17 für die Umsetzung von 1,4-Oligosilanyldianion **5** und Cp_3Tm antizipiert.



Schema 2.17. Umsetzung von 1,4-Oligosilanyldianion **5** mit Cp_3Tm zur Darstellung des Thuliacyclosilapentans **18**.

Nach Durchführung einer Kristallstrukturanalyse an den gelben, plättchenförmigen Kristallen, die aus der Reaktion erhalten werden konnten, stellte sich heraus, daß Schema 2.17 das Geschehen richtig beschreibt.

Verbindung **18** ist der erste Thuliumsilylkomplex, dessen Kristallstruktur (Abb. 2.22) aufgeklärt werden konnte, und der erste Oligosilanylthuliumkomplex überhaupt.

Die Reaktion aus Schema 2.17 wurde mit 2 Äquivalenten Hypersilylkalium wiederholt. Dabei wurde gefunden, daß bei Raumtemperatur die Reaktion auf der ersten Stufe stehen bleibt und Cp nicht von Hypersilylkalium substituiert wird. Das isolierte Produkt ist also $[\text{Cp}_3\text{TmSi}(\text{SiMe}_3)_3][\text{K}(\text{18-Krone-6})]^+$ (**19**). Auch von **19** konnten wie im Fall der Gruppe 4 Elemente zwei Formen mit Unterschieden in den Kationen gefunden werden; von beiden Formen wurden die Molekülstrukturen im Festkörper bestimmt (Abb. 2.23 und 2.24).

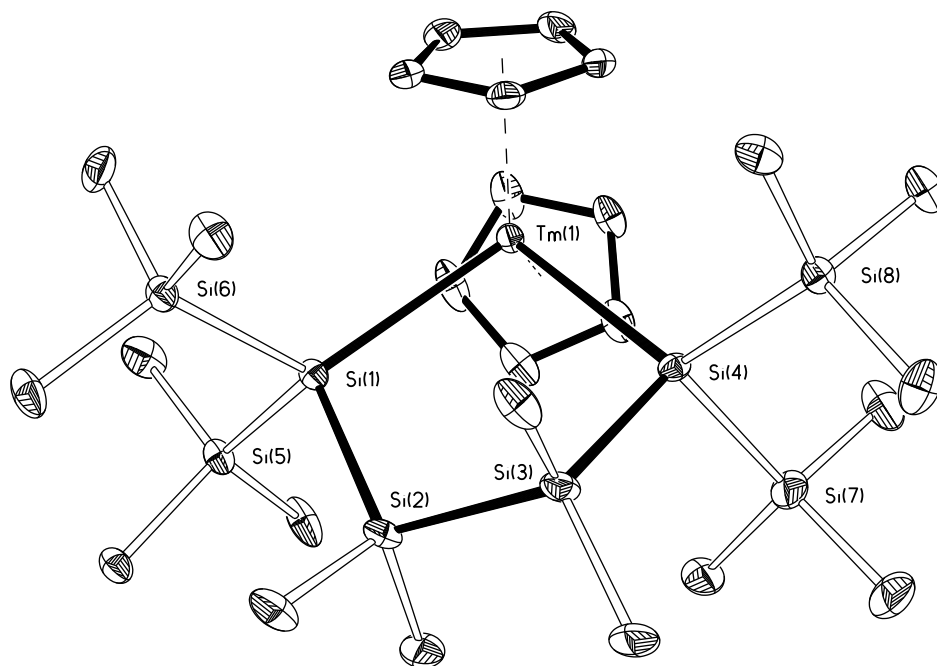


Abb. 2.22: Kristallstruktur des anionischen Teils von Thuliumcyclopentasilan **18**. Das Gegenion bildet $\text{Cp}[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2^+$. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Form **19a** bildet eine unendliche Kette. Die im Kation Cp-freie Form verbrückt die K(18-Krone-6) über Metallgebundene Cp-Liganden, so daß von den drei Cp-Ringen zwei zu Kalium-Ionen koordinieren (Abb. 2.23).

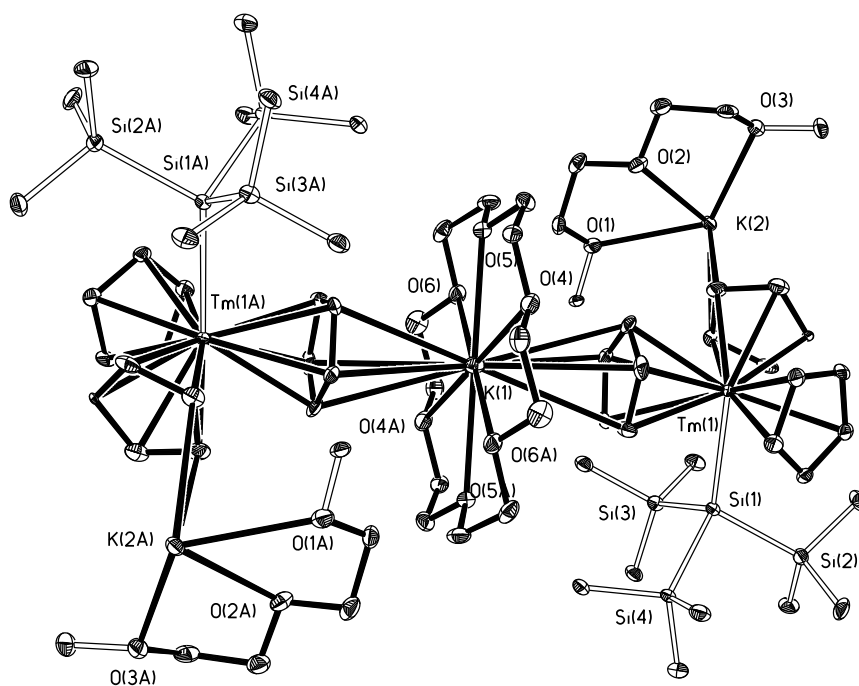


Abb. 2.23: Molekülstruktur im Festkörper von $\text{Cp}_3\text{TmSi}(\text{SiMe}_3)_3^- \text{K}(18\text{-Krone-6})^+$ (**19a**) mit einfachem Kation. **19a** bildet Cp-verbrückte Ketten.

In Abbildung 2.24 ist die zweite Form **19b** gezeigt. Es handelt sich ebenfalls um eine unendliche Kettenstruktur, in der zwei unterschiedliche Kationen vorliegen. In der Mitte der Abbildung findet sich ein einfaches $\text{K}(\text{18-Krone-6})^+$ -System, das wie in **19a** von zwei Cp-Liganden unterschiedlicher Cp_3Tm -Fragmente koordiniert wird. Im unteren Teil der Abbildung ist ein $\text{Cp}[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2^+$ -Ion zusehen, welches einen zusätzlichen Kontakt zu einer Trimethylsilylgruppe aufweist.

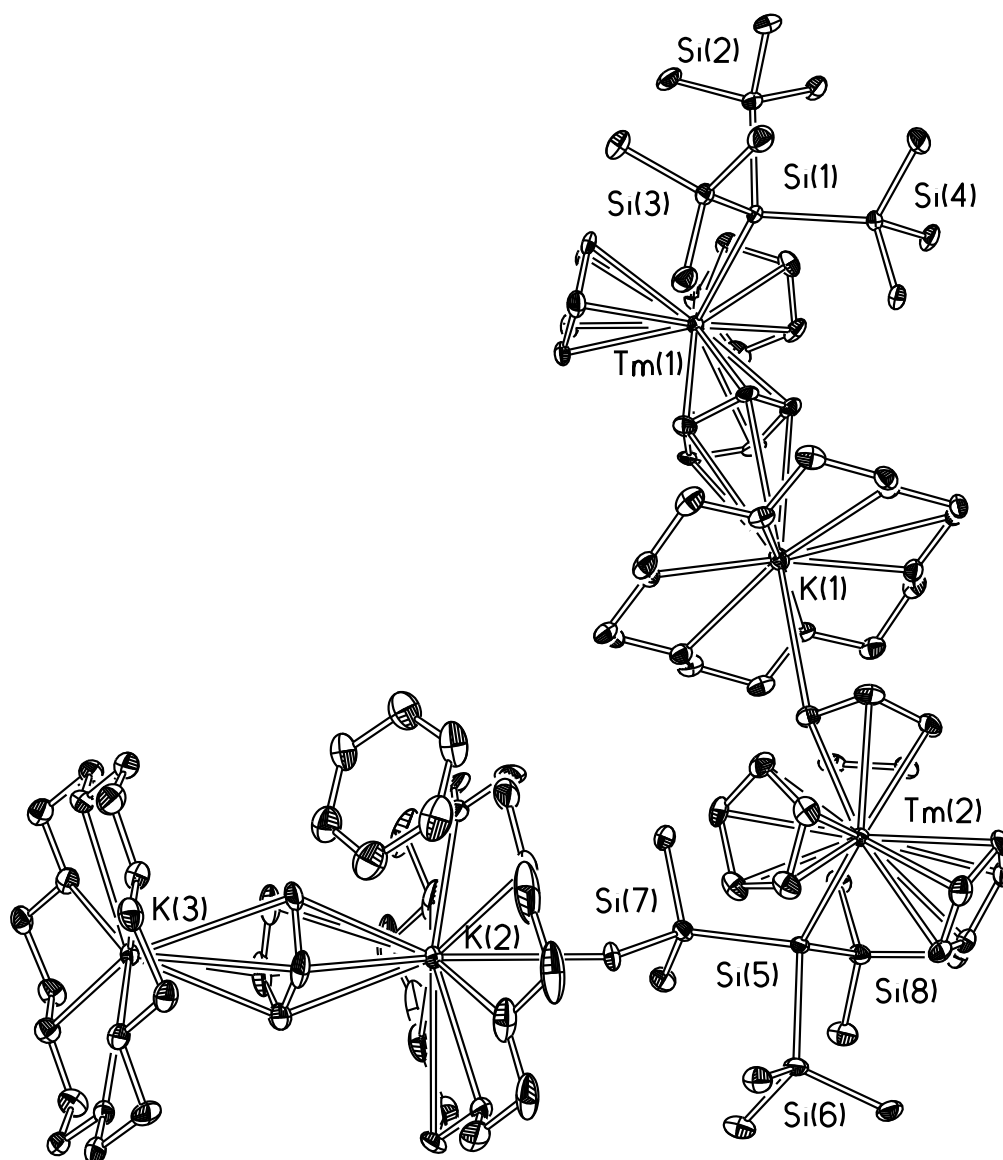
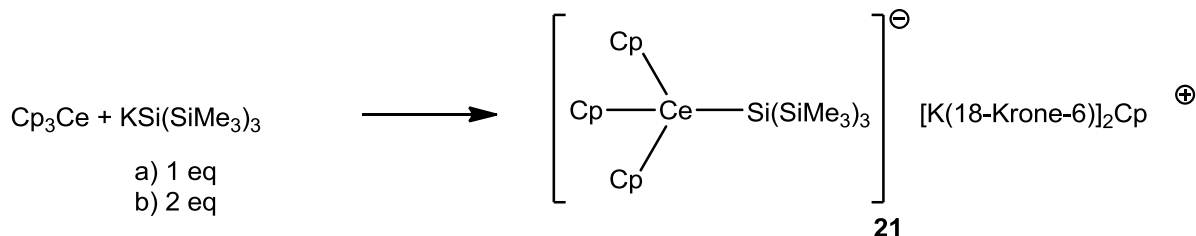


Abb. 2.24: Molekülstruktur im Festkörper von **19b**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Analyse der Reaktion von 2 Äquivalenten Hypersilkalium mit Cp_3Tm bei erhöhter Temperatur steht aus. Dabei ist davon auszugehen, daß durch die eingebrachte thermische Energie, der anionische Komplex $[\text{Cp}_2\text{Tm}(\text{Si}(\text{SiMe}_3))_2]^-$ dargestellt werden kann. Das Auftreten von **19b** weist die Möglichkeit, Cp in Thuliumkomplexen mit Hypersilylkalium zu

Nachdem nicht einmal das chelatisierende Oligosilanyldianion **5** Cp aus dem Cerkomplex zu verdrängen vermochte, war es folgerichtig, daß Reaktionen von Cp_3Ce mit Hypersilylkalium invariant gegenüber der Stöchiometrie zum Komplex $[\text{Cp}_3\text{CeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ (**21**) führten (Schema 2.19).



Schema 2.19: Darstellung von $\text{Cp}_3\text{CeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**21**) aus Hypersilylkalium und Cp_3Ce .

Allerdings erstaunlich ist der Umstand, daß in der Molekülstruktur im Festkörper von **21** Cp-haltige Kationen gefunden wurden (Abb 2.26). Die Struktur von **21** zeigt wiederum einen Kontakt zwischen einer Methylgruppe des Hypersilylliganden und einem Kalium des komplexen Kations.

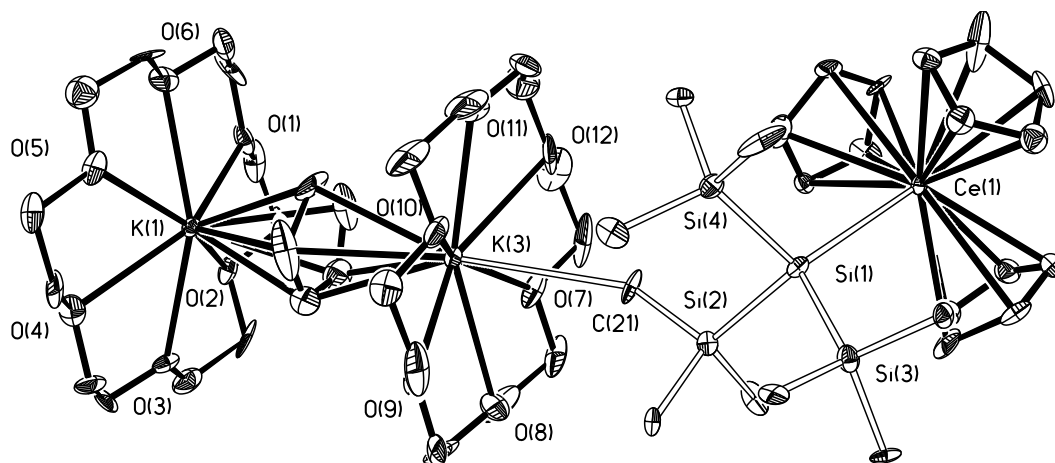


Abb. 2.26: Kristallstruktur von Cerhypersilylkomplex **21**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine mögliche Erklärung des Unterschieds in der Reaktivität von Cp_3Ce und Cp_3Tm bietet der unterschiedliche Elektronengehalt der Ce^{3+} - und Tm^{3+} -Ionen. In Ce^{3+} liegt ein f^1 -System vor, so daß Cer den $6-e^-$ Donor Cyclopentadienid festhält, während im Falle des Thuliums (f^{12}) Cp gegen eine Silylgruppe ausgetauscht werden kann. Die Gültigkeit dieser Interpretation ist jedoch zweifelhaft, da gemeinhin der Anteil der f-Elektronen an der Bindungsbildung als vernachlässigbar angesehen wird [42]. Eine systematische Studie der Reaktionen von Lanthanoidkomplexen des Typs Cp_3M mit **5** könnte zeigen, ob die Neigung zur Cp-Substitution wirklich von der Anzahl der f-Elektronen abhängt.

2.2.3 Diskussion der Kristallstrukturen

Das auffälligste Charakteristikum aller erhaltener Kristallstrukturen der Silyllanthanoidkomplexe sind extrem lange Lanthanoid-Silizium-Bindungslängen. Die Summe der Kovalenzradien⁹ ($\Sigma(r_{\text{Si}} + r_{\text{Ln}})$) von Silizium (111 pm) und Cer (204 pm) beträgt 315 pm, im Falle des Thuliums (190 pm) lautet die Summe der Kovalenzradien 301 pm. Die gefundenen Bindungslängen ($d(\text{Si-Ln})_{\text{exp}}$) stimmen mit diesen Vorhersagen recht gut überein. Die gefundenen Ce-Si-Abstände betragen 323 pm, Thulium und Silizium sind in $\text{Cp}_3\text{TmSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (**19**) 302 pm von einander separiert, im Thuliumcyclopentasilan **18** beträgt der Abstand immer noch 298 pm (Tabelle 2.4).

Verbindung	$\Sigma(r_{\text{Ln}}+r_{\text{Si}})$	$d(\text{Ln-Si})_{\text{exp}}$
18	301 pm	298 pm
19	301 pm	302 pm
20	315 pm	323 pm
21	315 pm	316 pm

Tabelle 2.4: Übersicht der aus den Kovalenzradien vorhergesagten und experimentell durch Einkristallstrukturanalyse bestimmten Silizium-Lanthanoid-Abstände.

Die großen Bindungslängen in den Komplexen **18**, **19**, **20** und **21** weisen in Übereinstimmung mit den Erwartungen für Lanthanoidkomplexe auf eine weitgehend ionische Wechselwirkung zwischen Lanthanoid und Silylsubstituent hin.

Diese Beobachtungen entsprechen größtenteils den Erwartungen. Im Falle des Thuliumcyclopentasilans **18** zum Beispiel wird der Erwartungswert der Bindungslänge leicht unterschritten. Dasselbe Phänomen wird im strukturell verwandten, sterisch jedoch bedeutend weniger anspruchsvoll substituierten $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachtet. Dort wird eine Bindungslänge von 288 pm gefunden, wobei die Summe der Kovalenzradien 298 pm beträgt. Die Si-M-Si-Winkel betragen in beiden Fällen annähernd 90°, konkret 94,2° in **18** und 90,8° in $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{SiMe}_3)_2$. In Verbindungen vom Typ $\text{Cp}_3\text{M}(\text{Silyl})$ ist die sterische Abstoßung zwischen Metallzentrum und Silylgruppe vergrößert, in der Folge erhöht sich auch der Bindungsabstand über die Summe der Kovalenzradien hinaus. Die einzige strukturell charakterisierte Verbindung dieses Typs ist Lapperts Addukt eines N-heterozyklischen Silylens an Cp_3Yb [36]. In diesem Fall beträgt der Abstand zwischen Ytterbium und Silizium 298 pm, was genau der Summe der Kovalenzradien entspricht. Mit dem N-heterozyklischen Silylene als Donor kann nicht von einer rein ionische Si-Yb-Bindung ausgegangen werden. Es tritt daher eine

⁹ Die Kovalenzradien entstammen der Arbeit „Covalent radii revisited“, die 2008 in Dalton Transactions erschienen ist [43].

kürzere Bindung mit deutlichen kovalenten Anteilen auf. In Lapperts Hypersilylkomplex $\text{Cp}^*\text{Yb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)](\text{thf})_2$ beträgt die Länge der ionischen Si-Yb-Bindung mit 303 pm wieder mehr als die Summe der Kovalenzradien [39], das Gleiche gilt für Niemeyers Hypersilylkomplex $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiYb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]^- \text{K}^+$ [40].

Ein weiteres strukturelles Feature, das **19**, **20** und **21** mit Lapperts Silylenaddukt an Ytterbium teilen, ist die Koordinationsumgebung des Lanthanoidatoms. Es liegen verzerrte trigonale monopyramidale Koordinationsgeometrien vor, in denen die Mittelpunkte der Cp-Liganden mit dem Zentralatom in einer Ebene liegen. Die Silylsubstituenten besetzen dann die apikale Position.

2.2.4 Spektroskopie

Trotz intensiver Versuche konnten von den paramagnetischen Oligosilanyllanthanoid-Verbindungen **18** bis **21** keine ESR-Spektren erhalten werden. Dieses Problem tritt häufig auf, da die Lanthanoide in das Regime starker Spin-Bahn-Wechselwirkungen fallen und so die ESR-Spektren wegen ihrer kurzen Relaxationszeiten erst unterhalb von 20K beobachtet werden können [44]. Von den f^1 -konfigurierten Cer-Verbindungen **20** und **21** konnten auch keine ^1H -NMR-Spektren detektiert werden. Dies gelang jedoch für die Thuliumverbindungen **18** und **19**. Das ^1H -NMR-Spektrum von **19** ist in Abbildung 2.27 gezeigt.

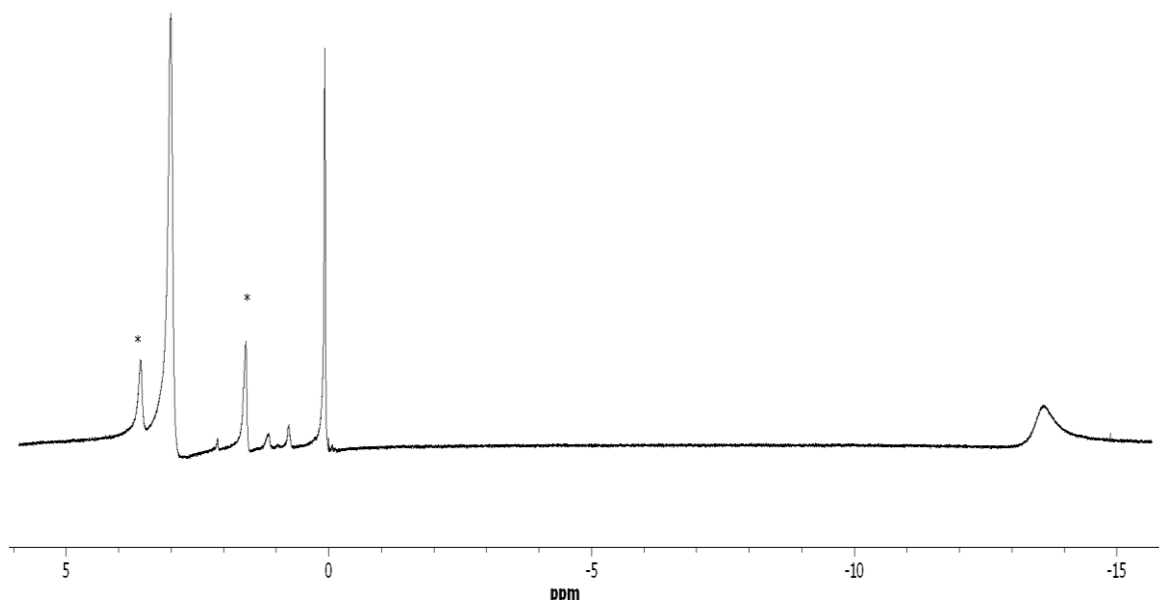


Abb. 2.27: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_3\text{TmSi}(\text{SiMe}_3)_3]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ (**19**). Die Sterne kennzeichnen die Signale des deuterierten Lösungsmittels (THF-d_8).

Das Spektrum zeigt einen paramagnetisch verschobenen, verbreiterten Peak bei -13,8 ppm für die Cp-Liganden. Die Hypersilylgruppe kommt bei ca. 0 ppm zur Resonanz, der Kronenether bei etwas über 3 ppm. Die ^1H -NMR-Spektroskopie ist also mit der gefundenen

Kristallstruktur konsistent. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum konnten nur die SiMe_3 -Gruppen beobachtet werden, sie erscheinen bei $-11,9$. Dies ist kein untypischer Wert für SiMe_3 -Gruppen, nur das direkt ans Thulium gebundene quarternäre Siliziumatom unterliegt dem Einfluß des paramagnetischen Zentrums zu stark, um beobachtet werden zu können.

Wie Abbildung 2.28 zeigt, hat das paramagnetische Zentrum in **18** größere Auswirkungen auf das ^1H -NMR-Spektrum als in **19**.

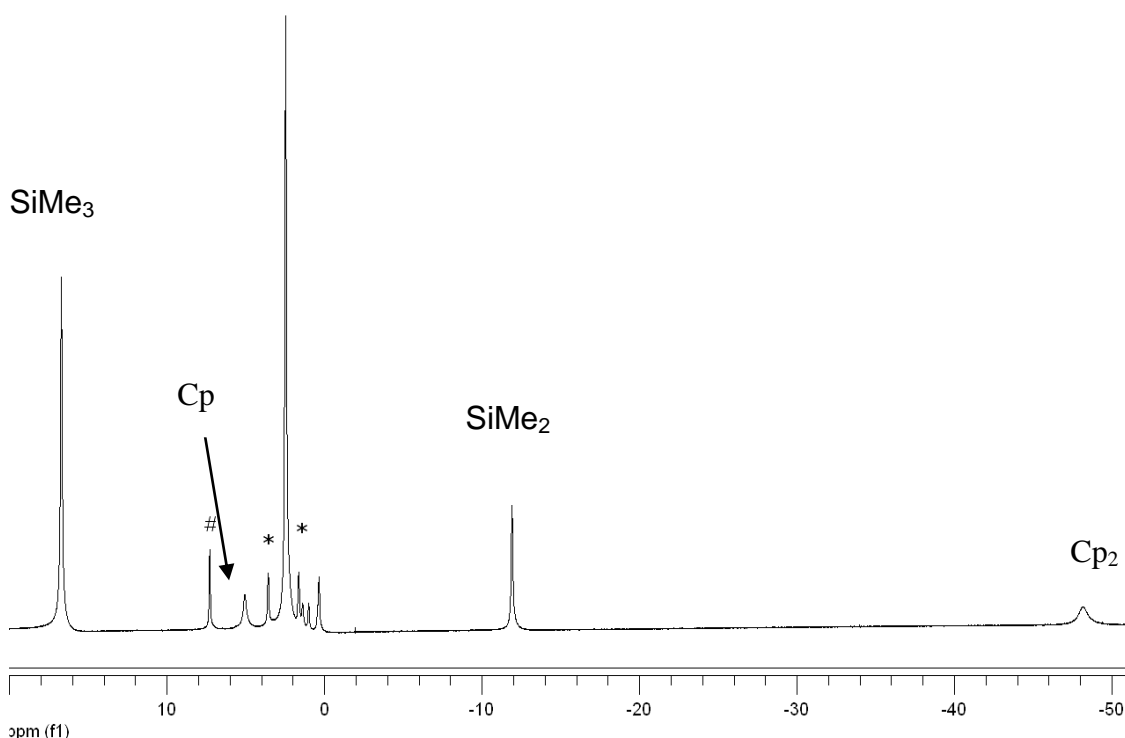


Abb. 2.28: ^1H -NMR-Spektrum von Thuliumcyclopentasilan **18**. Die Raute kennzeichnet ein Signal von in der Verbindung verbliebenem Benzol, die Sterne kennzeichnen die Restprotonensignale des deuterierten THF.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für Cyclopentadienylgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1. Bei $-48,3$ ppm erscheinen die Thulium gebundenen Cp (10H), bei $5,1$ ppm (5H) das Cyclopentadienid aus dem Kation. Damit erscheint das Cp-Signal des Kations an derselben Stelle wie in der Titan(II)verbindung **17**. Die Kronenetherresonanz des Kations erscheint in **18** bei $2,5$ ppm, also um 1 ppm Hochfeld verschoben im Vergleich zu freiem Kronenether oder **17**. Interessant sind die Verschiebungen der SiMe_3 - und SiMe_2 -Gruppen: Die SiMe_3 -Gruppen erfahren eine deutliche paramagnetische Tieffeldverschiebung auf $16,7$ ppm, während die SiMe_2 -Signale einer drastischen Hochfeldverschiebung auf $-11,9$ ppm unterliegen.

2.3 Oligosilanylboranate und -borane

2.3.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

Die Darstellung der ersten Verbindungen mit Silizium-Bor-Bindungen erfolgte bereits zu Beginn der 60er Jahre in den Laboratorien von Seyferth [45] und Cowley [46]. Im Anschluß wurde es wieder ruhig um dieses Gebiet, in jüngerer Zeit jedoch wurden Silylborane als Reagentien für die organische Synthese entdeckt [47]. Der Fokus der Forschung auf dem Gebiet der Silylborane lag dabei immer auf Verbindungen mit π -Donor Substituenten, also Alkoxy- und Dialkylaminogruppen. Die hier präsentierte Studie legt ihre Stoßrichtung auf die Synthese von Oligosilanylhydridoboranen [48].

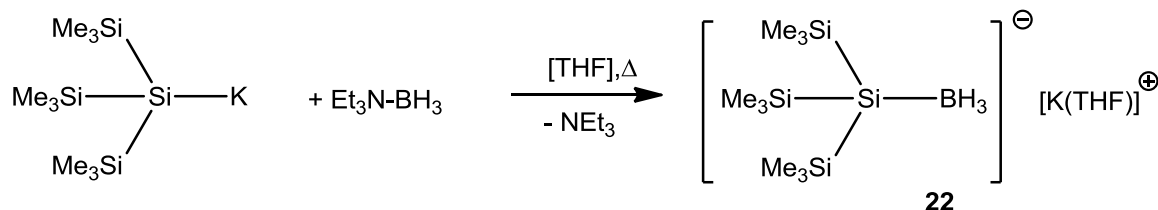
Auf diesem Gebiet sind durch Arbeiten von Nöth und Mitarbeitern einige Silylboranate $\text{Li}^+[\text{R}_3\text{SiBH}_3]^-$ bekannt [49]. Neutrale Silylborane des Typs R_3SiBH_2 waren dagegen bislang unbekannt, obwohl einige basenstabilisierte Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben wurden. Als Basen zum Einsatz kamen dabei Amine [50], Phosphane [51] und Isocyanide [52].

Besser erforscht ist dagegen die Chemie der Alkylborane. Hier erwähnenswert sind zwei Synthesen des Alkylborandimers $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBH}_2]_2$ mit der Tris(trimethylsilyl)methylgruppe, die mit der Hypersilylgruppe strukturell eng verwandt ist. Die beiden Studien stammen von den Gruppen um Earborn [53] und Paetzold [54] und bedienen sich unterschiedlicher Verfahren zur Darstellung der Zielverbindung. Earborn und Mitarbeiter nutzten eine Hydrierung mit LiBH_4 des Alkyldichlorborans; Paetzolds Strategie beruhte auf der Brönstedtsäure induzierten Hydridabstraktion aus dem Alkylboranat.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten war die Darstellung von Oligosilanylhydridoboranen unter Verwendung unterschiedlicher Oligosilanide.

2.3.2 Darstellung von Hypersilylylboranen und -boranaten

Die Darstellung des Kaliumhypersilylboranats*THF (**22**) erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Nöth und Mitarbeitern [49] aus Hypersilylkalium und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NEt}_3$ in siedendem THF (Schema 2.20).



Schema 2.20: Darstellung von Hypersilylboranat **22**.

Das Boranat (**22**) konnte mit einer Ausbeute von 87% kristallisiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde durch Integration der THF-Gehalt von **22** als 1 Molekül THF pro Kaliumhypersilanylboranat-Einheit bestimmt. Daraus konnte bereits auf eine ungewöhnliche Koordinationsumgebung geschlossen werden, da Kaliumionen normalerweise deutlich mehr Donoren als ein THF zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre benötigen. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte eine tetramere Struktur belegt werden (Abb. 2.29).

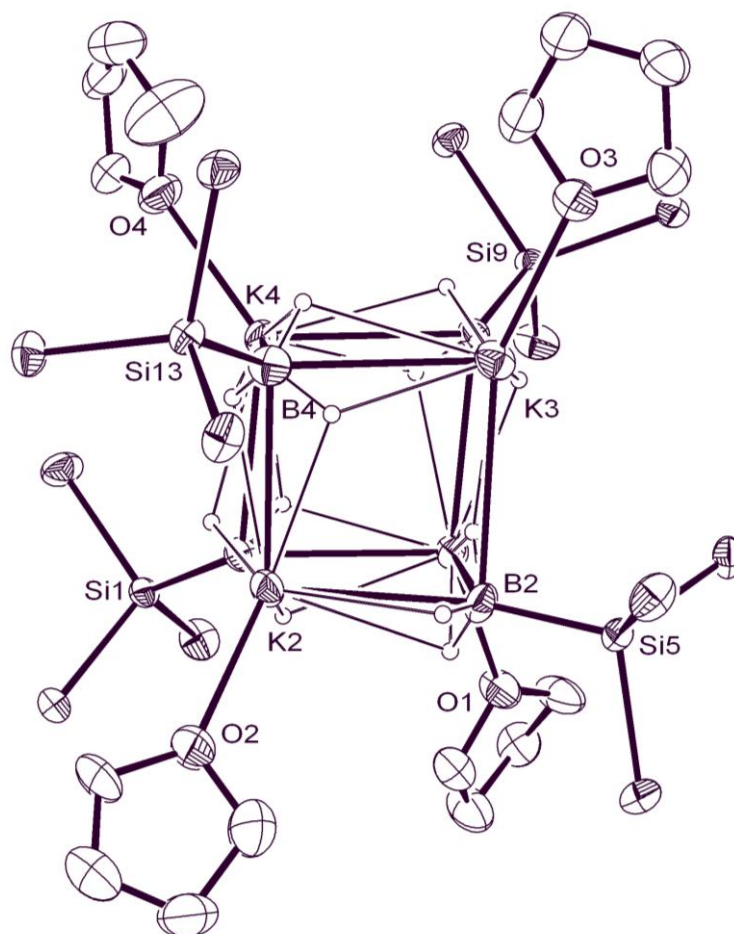
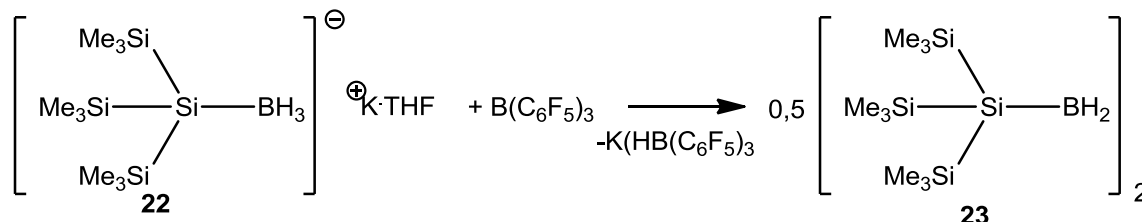


Abb. 2.29: Tetramere Struktur von Hypersilanylboranat (**22**). Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das THF-haltige Boranat **22** ist gut in gesättigten Kohlenwasserstoffen löslich. Dieses nicht salzartige Verhalten spricht für einen Erhalt der tetrameren Struktur in Lösung. Wird Hypersilylkalium unter Verwendung von Kronenether generiert, erhält man eine monomere, in Pentan unlösliche Form $[\text{HypSiBH}_3]^- [\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$.

Die Synthese eines neutralen Hypersilylborans **23** sollte durch Hydridabstraktion mit der starken Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ erfolgen (Schema 2.21). Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie zeigte nach Behandlung von **22** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Pentan tatsächlich die saubere Umsetzung zu einer neuen Verbindung **23** an, der aufgrund ihres $^{11}\text{B-NMR}$ -Signals (34 ppm, breit) das Dimer des

freien Hypersilylborans (**23**) zugeordnet wurde. Die Richtigkeit dieser Zuordnung konnte durch Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden (Abb. 2.30).



Schema 2.21: Darstellung von Hypersilylboran (**23**) durch Hydridabstraktion.

Verbindung **23** ist das erste bekannte Silylhydroboran. Es handelt sich um eine farblose, kristalline Verbindung, die sich bei Raumtemperatur in Pentan langsam zersetzt. Die Ausbeuten an kristallisierter Verbindung sind wegen der extremen Pentanlöslichkeit von **23** gering, spektroskopisch reine Proben werden jedoch in hoher Ausbeute durch vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

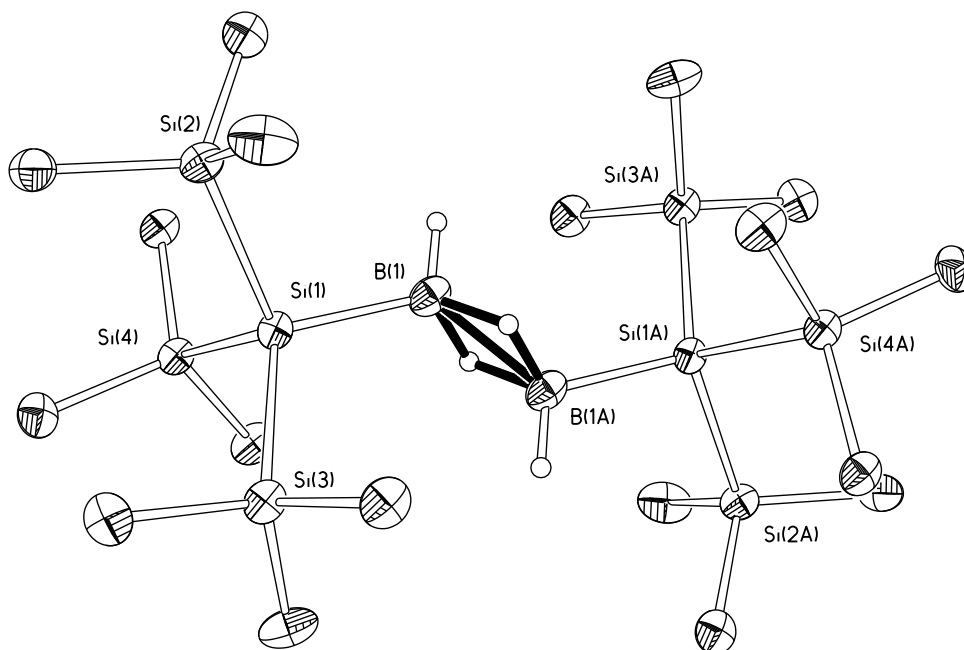
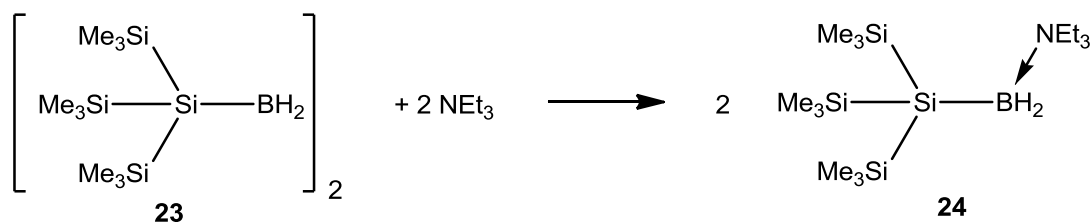


Abb. 2.30: Molekülstruktur im Festkörper von Hypersilylboran **23**, welches Wasserstoff verbrückte Dimere bildet. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome (außer borgebundene Hydride) wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Als erste Derivatisierungsreaktion von **23** wurde die einfache Addition von Triethylamin an **23** unter Spaltung des Dimers in monomere Bausteine ins Auge gefaßt (Schema 2.22).



Schema 2.22: Darstellung des basenstabilisierten Hypersilylborans **24**.

Das Aminaddukt **24** ist in Lösung bei Raumtemperatur über lange Zeiträume stabil. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint das zentrale Boratom nun im Vergleich zu **23** hochfeldverschoben bei -12,7 ppm und das ehemals breite Signal ist ein klar erkennbares Triplett. Die Bildung von **24** kann also als weiterer Strukturbeweis für Hypersilylboran (**23**) gewertet werden. Auch die Kristallstruktur von **24** konnte erhalten werden (Abb. 2.31).

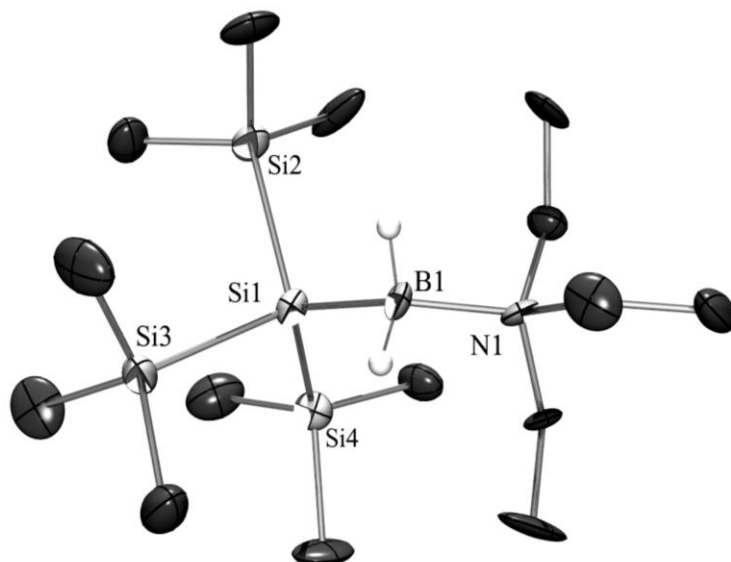
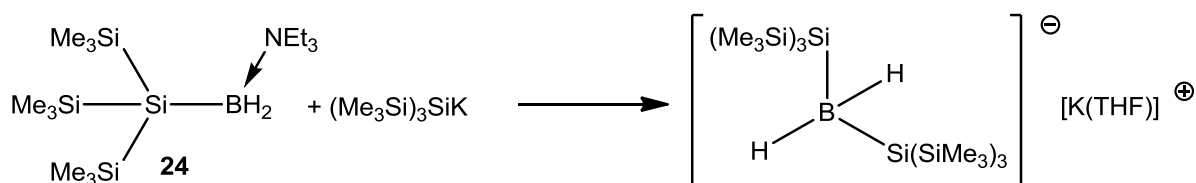


Abb 2.31: Molekülstruktur im Festkörper des basenstabilisierten Hypersilylborans **24**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der borgebundenen Hydride zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Mit **24** als Ausgangsmaterial wurde versucht das Boran mit einem weiteren Äquivalent Hypersilylkalium in ein Bis(hypersilyl)boranat zu überführen (Schema 2.23).



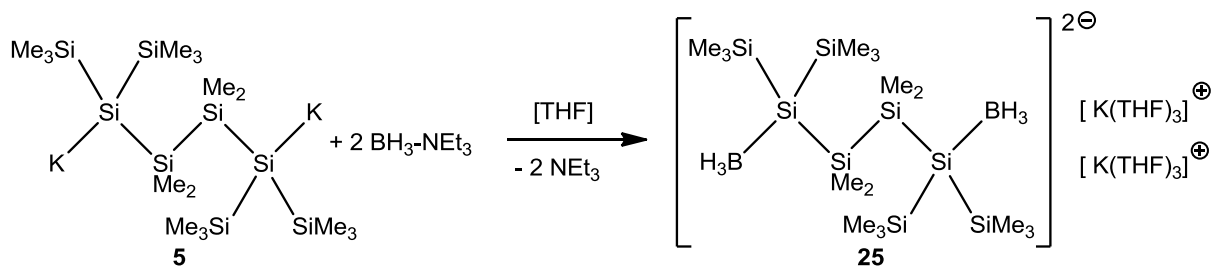
Schema 2.23: Antizipierte Darstellung eines Bishypersilylboranats.

Die Bildung des gewünschten Produkts in dieser Reaktion wird durch Auftauchen eines neuen Signals mit Triplett-Struktur bei -47 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum angezeigt. Dies beweist eindeutig das Vorliegen eines Boranats mit zwei Wasserstoffatomen am Borzentrum. Zum Vergleich: Die ^{11}B -NMR-Verschiebung des Monohypersilylboranats **22** beträgt -43 ppm. Je nach Reaktionsführung liegt die neue Verbindung in unterschiedlichen Anteilen vor; die Isolierung des gebildeten Bis(hypersilyl)boranats gelang jedoch nicht.

2.3.3 Darstellung von Oligosilanyldiboranaten

Nach erfolgreicher Synthese des Hypersilylboranats (**23**) stellte sich die Frage nach der Möglichkeit der Darstellung von Oligosilanyldiboranaten. Die naheliegende Synthesestrategie

beruht auf der Umsetzung des 1,4-Oligosilyldianions **5** mit zwei Äquivalenten $\text{BH}_3\text{-NEt}_3$ (Schema 2.24).



Schema 2.24: Darstellung des Oligosilyldiboranats **25**.

Die Synthese von **25**, eines extrem luftempfindlichen, kristallinen, farblosen Feststoffs, konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum erkannt werden. Bei Verwendung von Kronenether-freien Dianionen wird ein pentanlösliches Polymer **25** erhalten, dessen Kristallstruktur erhalten werden konnte (Abb. 2.32). Bei Verwendung von Kronenether wird wiederum eine monomere in Pentan unlösliche Variante erhalten.

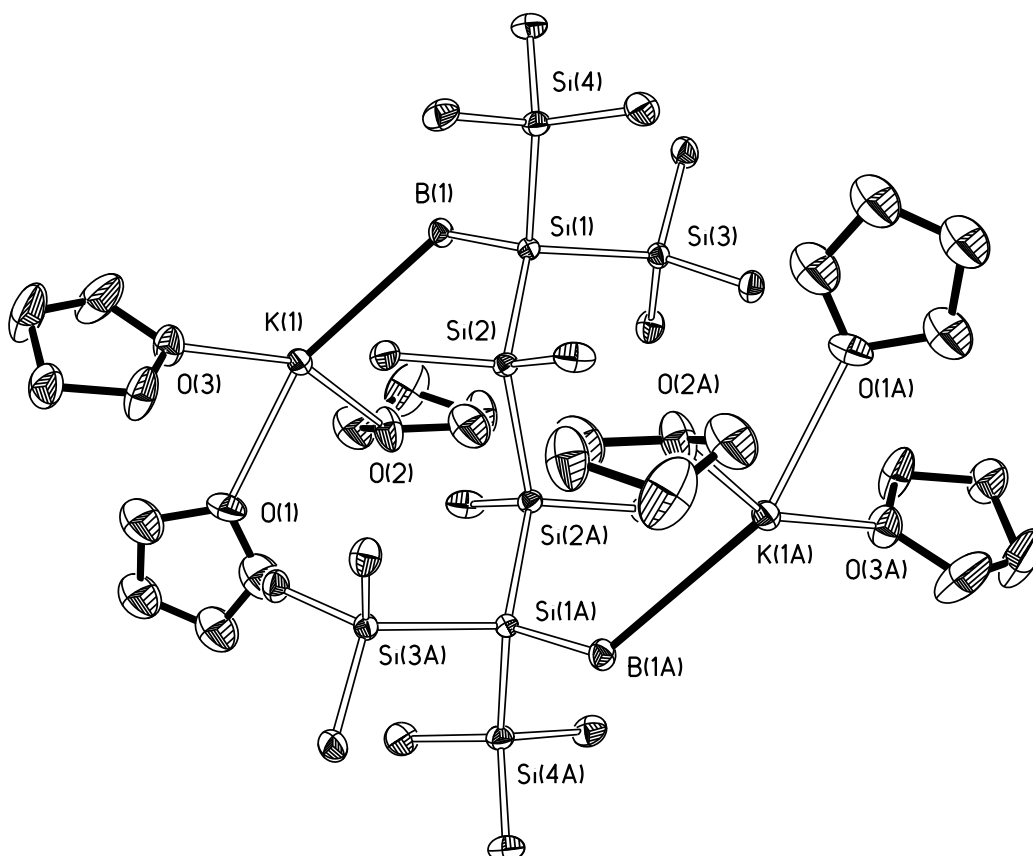


Abb. 2.32: Molekülstruktur im Festkörper des Oligosilyldiboranats **25**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Versuche **25**, in analoger Weise zu Hypersilylboranat **22** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in ein neutrales Oligosilyldiboran zu überführen, blieben erfolglos. Aus diesen Versuchen konnten keine

reinen Substanzen isoliert werden. In Anlehnung an Paetzolds Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBH}_2]_2$ unter Verwendung einer Bronsted-Säure [54] sollte der Versuch unternommen werden, jeweils eins der Hydride mit Trimethylammoniumhydrochlorid zu entfernen. Der Charme dieser Säure bestünde darin, daß die entstehende freie Base das gebildete Boran stabilisieren könnte. Diese Experimente stehen jedoch aus.

2.3.4 Spektroskopie

Die aussagekräftigste spektroskopische Methode zur Erhellung der Bindungssituation in den Verbindungen **22** bis **24** ist sicherlich ^{11}B -NMR-Spektroskopie, da sie sensibel auf Veränderungen der Borumgebung reagiert. Das protonengekoppelte ^{11}B -NMR-Spektrum von Hypersilylboranat **22** zeigt Abbildung 2.33.

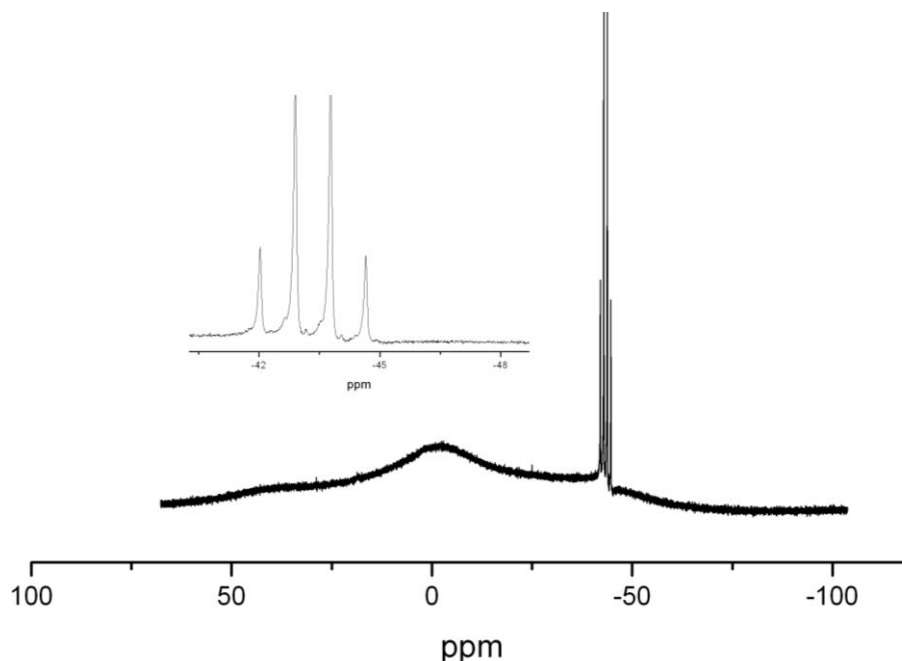


Abb 2.33: Protonengekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum von Hypersilylboranat **23**.

Im entsprechenden NMR-Spektrum tritt ein Quartett bei -43,4 ppm auf. Diese Verschiebung ist sehr ähnlich zu den Verschiebungen der Boranate aus der Arbeitsgruppe Nöth [49] und ebenfalls in der Nähe von $\text{Li}[\text{BH}_4]$ (-42,0 ppm) [55], aber deutlich ins Hochfeld verschoben im Vergleich zu verwandten Alkylboranaten, deren ^{11}B -Resonanzen zwischen -20 ppm und -30 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{HB}}$ für **22** beträgt 84 Hz.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **22** kommen die Me_3Si -Gruppen bei -10,0 ppm zur Resonanz, bei langer Messzeit kann auch das quarternäre Siliziumatom als Quartett mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{BSi}}$ von 51 Hz bei -125,2 ppm beobachtet werden. Die Schwierigkeit der Detektion dieses Signals beruht auf der starken Quadrupolverbreiterung, die es vom benachbarten Boratom erfährt. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich keine Abweichungen von

den Erwartungen für die Resonanzen des koordinierten THF und der Trimethylsilylgruppe. Die hydridischen Wasserstoffatome an den Borzentren werden als Quartett bei $-0,51$ ppm gefunden. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{HB}}$ wird auch im $^1\text{H-NMR}$ mit 84 Hz bestimmt. Im Infrarotspektrum einer Nujolverreibung von **22** wird die BH-Streckschwingung als sehr starke, breite Bande bei 2223 cm^{-1} beobachtet.

Nach der Umsetzung von Hypersilylboranat **22** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sieht der $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopische Befund völlig anders aus. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von Hypersilylboran **23** findet sich ein breites Signal bei $+34,4$ ppm ohne aufgelöste Kopplung zu den Wasserstoffen am Boratom (Abb. 2.34). Diese NMR-Verschiebung liegt um 10 ppm im Tieffeld verglichen mit Alkylboranen vom Typ RBH_2 , die typischerweise bei ca. 23 ppm gefunden werden [56]. Auch dimere Dialkylborane erscheinen in diesem Bereich der chemischen Verschiebung. Wenn durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkylreste die Spaltung der Dimere in monomere Borane erzwungen wird, so äußert sich dies NMR-spektroskopisch im Auftreten von ^{11}B -Resonanzen bei ca. 80 ppm [57]. Das für **23** gefundene Signal liegt nun mit $+34,4$ ppm zwischen Alkylboranen und den 57 ppm von reinem BH_3 [58]. Dies zeigt die elektropositivere Natur des Siliziums gegenüber Kohlenstoff sowie die dimere Struktur des Hypersilylborans **23**.

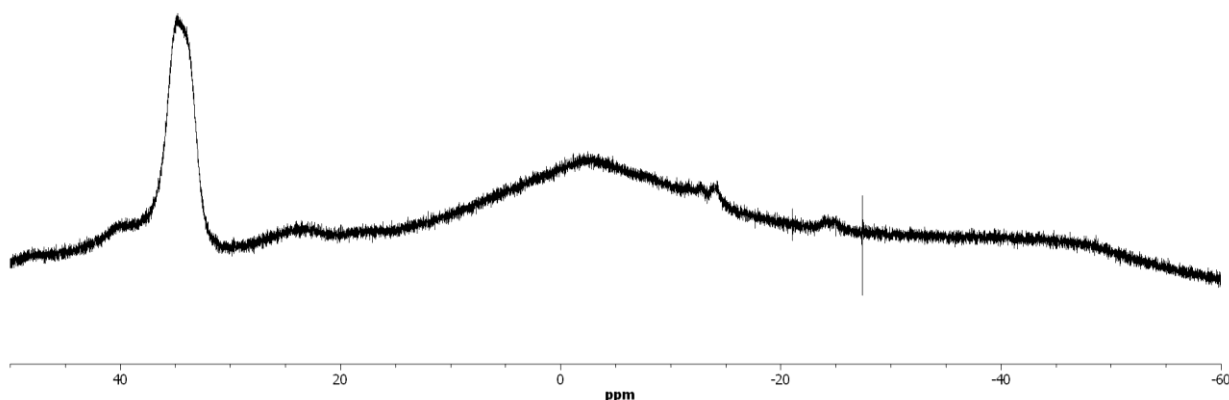


Abb. 2.34: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von Hypersilylboran **23**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** konnten nur die Trimethylsilylgruppen beobachtet werden; die hydridischen Wasserstoffe direkt am Bor wurden nicht gefunden. Dasselbe Bild findet sich auch im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum, in dem kein Signal des quarternären Siliziumatoms beobachtet werden kann. Ursache für dieses NMR-spektroskopische Verhalten ist wiederum das große Quadrupolmoment des Boratoms. Die Bande der B-H-Schwingung im Infrarotspektrum in **23** ist im Gegensatz zu **22** scharf bei 2489 cm^{-1} .

Durch Zugabe von Triethylamin wird das Dimer **23** in zwei basenstabilisierte Monomere mit vierfach koordiniertem Bor gespalten. Folgerichtig reagiert die $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung mit

einer deutlichen Hochfeldwanderung auf -12,7 ppm im basenstabilisierten **24** (Abb. 2.35). Dieser Wert findet sich nahe an dem der Stammverbindung $\text{BH}_3\text{-NEt}_3$ (-13,6 ppm) [59]. Das ^{11}B -NMR-Signal zeigt die erwartete Tripletstruktur mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{BH}}$ von 105 Hz.

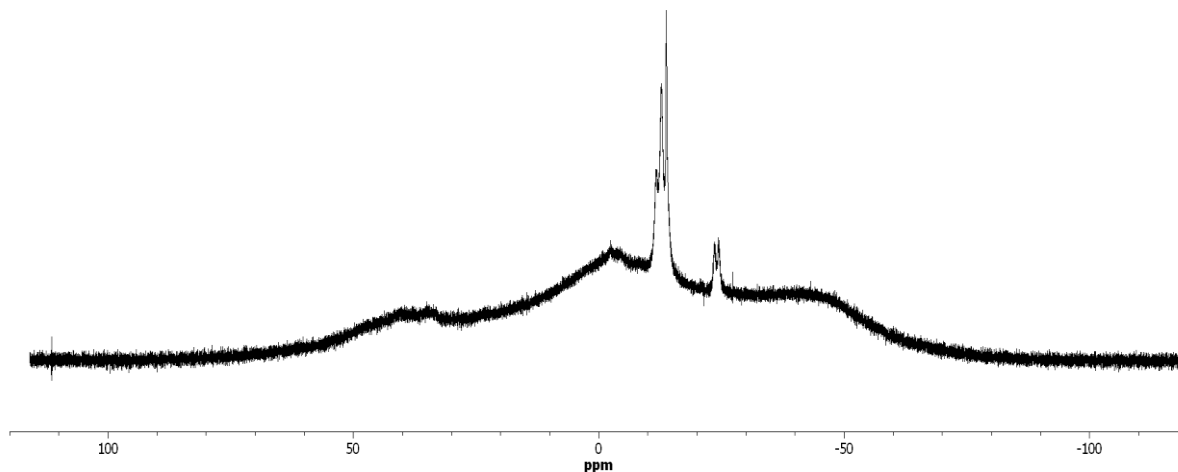


Abb. 2.35: Protonengekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum des basenstabilisierten Hypersilylboran **24**.

Auch in **24** konnten keine Signale für die Bor gebundenen Silizium- und Wasserstoffatome gefunden werden, während die übrigen Signale den Erwartungen entsprechen. Im Infrarotspektrum zeigt sich die BH-Schwingung bei 2388 cm^{-1} in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für Triethylaminaddukte von Boranen [60].

Das Diboranat **25** zeigt NMR-spektroskopisch große Ähnlichkeit zum Hypersilylboranat **22**. Im ^{11}B -NMR Spektrum findet sich ein Quartettsignal bei -41,8 ppm (Abb. 2.36). Auch die Kopplungskonstante $^1J_{\text{BH}}$ zeigt mit 86 Hz eine ähnliche Größenordnung.

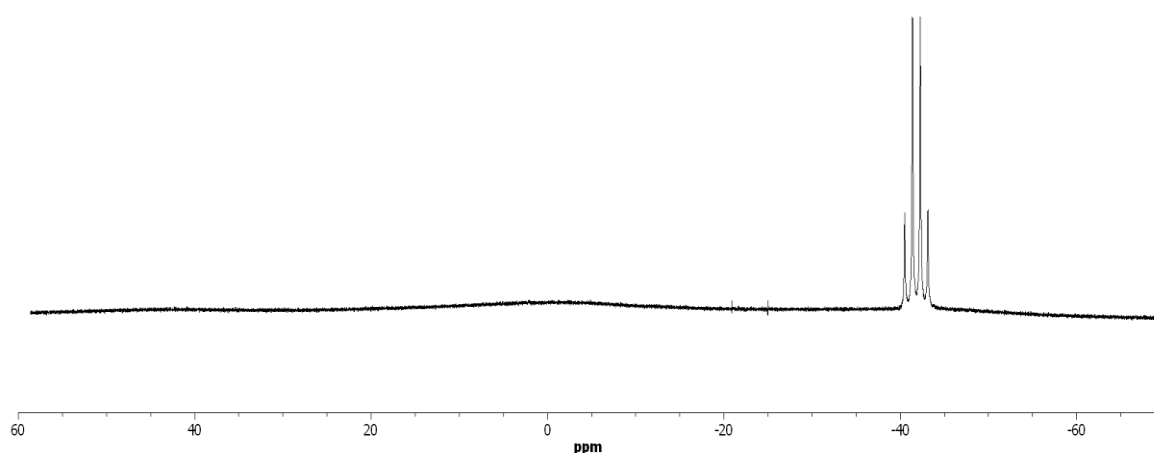


Abb 2.36: Protonengekoppeltes ^{11}B -NMR-Spektrum des Diboranats **25**.

Im ^1H -NMR von **25** (Abb. 2.37) findet sich das BH_3 -Fragment als Quartett bei -0,29 ppm, die SiMe_3 -Gruppen kommen bei 0,13 ppm zur Resonanz und die SiMe_2 -Gruppen erscheinen bei 0,56 ppm. Zusätzlich finden sich Resonanzen des koordinierten THF bei 1,44 und 3,56 ppm.

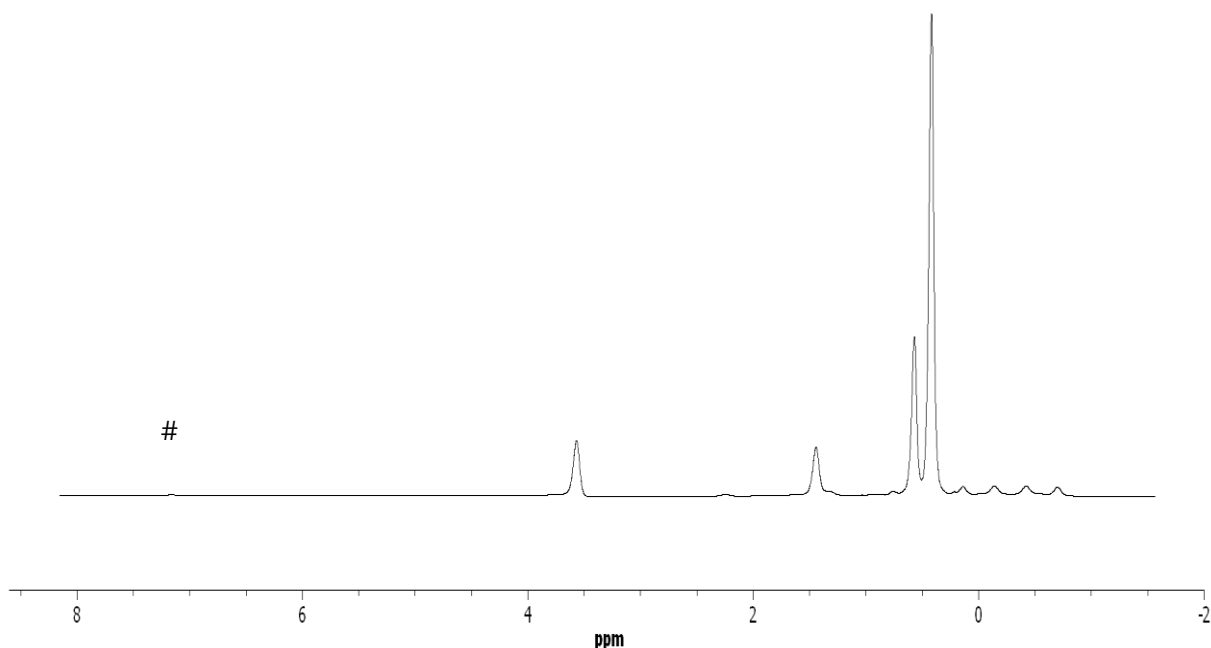


Abb. 2.37: ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 von Diboranat **25**. Die Raute kennzeichnet das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

Auch im ^{29}Si -NMR Spektrum zeigt sich die enge Verwandtschaft zwischen **25** und **22**. Die quarternären Bor gebundenen Siliziumatome kommen bei -122 ppm zur Resonanz. Dabei sind lange Messzeiten nötig, um diese beobachten zu können. Die Trimethylsilylgruppen erscheinen bei -9,3 ppm, die SiMe_2 -Gruppen bei -31,9 ppm.

2.3.5 Diskussion der Kristallstrukturen

Für Hypersilylboranat **22** wurde eine tetramere Struktur bestimmt (Abb. 2.29), in der vier Moleküle **22** einen verzerrten Würfel ausbilden, wobei die Kaliumionen jeweils zu zwei Hydriden eines jeden benachbarten Boranats koordinieren. Zusätzlich weist von außerhalb des Kubus ein Molekül THF auf jedes Kaliumion. Dies ist ein für Boranate einzigartiges Strukturmotiv.¹⁰ Die hydridischen Wasserstoffe wurden bei der Kristallstrukturanalyse gefunden und in die Verfeinerung einbezogen. Es wurden B-H-Bindungen unterschiedlicher Längen zwischen 107 pm und 116 pm gefunden. Ähnliche Fluktuationen der BH-Abstände fanden Nöth und Mitarbeiter in $\text{Li}[\text{Ph}_3\text{SiBH}_3]$ und $\text{Li}[\text{tBuPh}_2\text{SiBH}_3]$ [49]. Eine der Hypersilylgruppen in **22** ist stark fehlgeordnet. In den beiden anderen Hypersilylgruppen werden mit durchschnittlich 232 pm ungewöhnlich kurze Si-Si-Bindungslängen beobachtet. Andererseits sind die Si-B-Abstände mit 202 pm bis 204 pm länger als die von Nöth und Mitarbeitern berichteten 199 pm [49]. Die Verzerrung der Würfelanordnung in tetramerem **22**

¹⁰ Bei einer Suche mit Conquest 1.11 nach der Substruktur B-H-Alkalimetall in der Cambridge Structural Database wurde ein ähnliches Motiv nicht gefunden.

resultiert aus dem Aufbau des Würfels aus Parallelogrammen mit BKB-Winkeln um die 95° und KBK-Winkeln nahe 85° .

Dem Hypersilylboran **23** (Abb. 230) kommt im Festkörper eine dimere Struktur zu, mit einer verzerrt quadratisch planaren zentralen BH_2B -Einheit mit *trans*-Anordnung der sperrigen Hypersilylreste. Die gleiche Anordnung wurde ebenfalls für das strukturell verwandte Tris(trimethylsilyl)methylboran gefunden [53,54]. Erstaunlicherweise gibt es außer diesen beiden Arbeiten über dieses Alkylboran, in denen Strukturen mit deutlichen Unterschieden in der Beschreibung des Diboranzentrums erhalten wurden, nur einen weiteren strukturell charakterisierten Vertreter des Typs $(RBH_2)_2$, namentlich ein *m*-Terphenylboran [61]. Die Si-Si-Bindungslängen in **23** sind immer noch kurz mit durchschnittlich 234 pm allerdings länger als in **22**. Dafür sind die Si-B-Abstände im Hypersilylboran **23** mit 199 pm kürzer als die im Hypersilylboranat **22**. Im Kern der Diboraneinheit findet sich das erwartete Parallelogramm mit verbrückenden Hydriden. Der HBH-Winkel beträgt 78° und ist damit deutlich enger als in $[(Me_3Si)_3CBH_2]_2$ (85° bzw. 88°) und in der Stammverbindung B_2H_6 (96°) [62]. Der B-B'-Abstand beträgt 180 pm und ist wenig länger als im *m*-Terphenylboran [61].

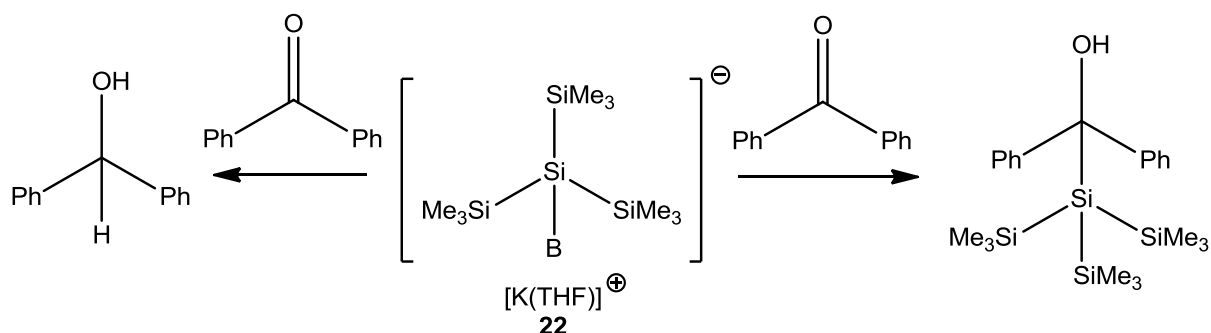
Auch am Triethylaminaddukt des Hypersilylborans **24** (Abb. 2.31) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die erhaltenen Kristalle waren pseudo-merohedrisch verzwillingt, wodurch die Verfeinerung erheblich erschwert wurde. Trotz des hohen R-Werts von 13,9 erscheint eine kurze Diskussion der Struktur gerechtfertigt. Eindeutig belegen läßt sich anhand der Festkörperstruktur die monomere Natur des Aminaddukts. Die Si-Si-Bindungslänge bleibt mit durchschnittlich 234 pm unverändert gegenüber **23**. Der Si-B-Abstand beträgt 205 pm und ist somit der längste in der hier untersuchten Serie von Hypersilylborverbindungen. Die B-N-Bindungslänge beläuft sich auf 160 pm und beträgt somit etwas mehr als die Summe der Kovalenzradien. Dies zeigt den dativen Charakter der Bindung an.

Im Diboranat **25** (Abb. 2.32) wird ein polymeres Arrangement der Diboratanatmoleküle gefunden. Dabei liegen die einzelnen Siliziumketten auf einer speziellen Lage, so daß nur ein kristallographisch unabhängiges Boranatfragment vorliegt. Bei Betrachtung eines Einzelmoleküls liegt eine gewinkelte Kette aus vier Siliziumatomen vor, an der in 1- und 4-Position die BH_3 -Einheiten positioniert sind. Die hydridischen Wasserstoffatome der BH_3 -Fragmente wurden bei der Kristallstrukturanalyse gefunden und in die Strukturverfeinerung einbezogen. Die mittlere Si-Si-Bindungslänge beträgt 234 pm und liegt damit im Rahmen der übrigen Oligosilylborverbindungen dieser Studie. Die Ausbildung der Polymerstruktur erfolgt dergestalt, daß zyklische $(BH_3)_2K_2$ -Einheiten geschaffen werden. Dabei koordiniert

jede BH_3 -Einheit zu einem der beiden Kaliumatome über zwei hydridische Wasserstoffe, das verbliebene Wasserstoffatom wird zur Koordination an das zweite Kaliumatom benutzt. Die Gesamtkoordinationssphäre für Kalium kann als verzerrt quadratisch pyramidal mit 3 Molekülen und der BH_2 -Koordinationseinheit in der Basis und dem BH-Kontakt in der apikalen Position beschrieben werden. Insgesamt ergibt sich eine unendliche Kette.

2.3.6 Reaktivität der Oligosilanylborverbindungen

Mit Hypersilylboranat **22** und Hypersilylboran **23** in der Hand wurde zunächst ihre Reaktivität in klassischen organischen Reaktionen untersucht. Das Boranat **22** wurde mit Benzophenon umgesetzt, um zu sehen ob Hydrid- oder Silyltransfer an Carbonylverbindungen stattfindet (Schema 2.25).



Schema 2.25: Umsetzung von Kaliumhypersilylboranat **22** mit Benzophenon. Hydrid- vs. Silyltransfer.

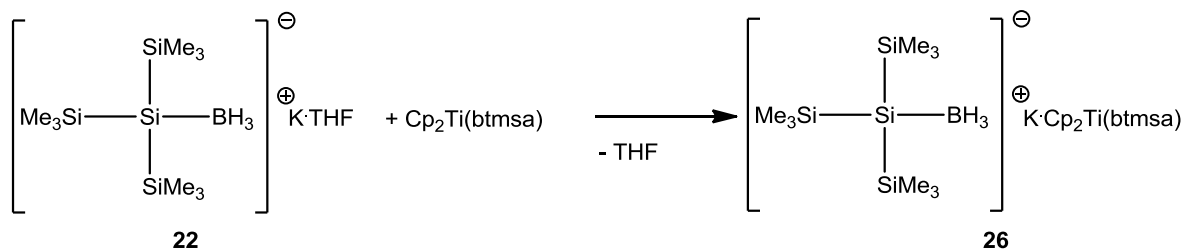
Nach wässriger Aufarbeitung zeigte die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse eindeutig das in der Abbildung links gezeigte Diphenylmethanol. Diphenylmethanol zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an der sehr charakteristischen Verschiebung des CH-Protons bei 5,49 ppm, die OH-Resonanz erscheint bei 2,53 ppm und verschwindet bei Behandlung der Probe mit D_2O . Damit ist diese Frage eindeutig zu Gunsten der Hydridübertragung geklärt.

Hypersilylboran **23** sollte unter Hydroborierungsbedingungen an Alkene addieren [63]. In der Tat wurde das Verschwinden des Ausgangsstoff **23** festgestellt, jedoch wurde keine selektive Umsetzung gefunden. Augenscheinlich stellt **23** trotz seines sterischen Anspruchs kein gutes Hydroborierungsreagenz dar.

Weiterhin wurde die Chemie der Boranate **22** und **25** mit Übergangsmetallen untersucht. Alle Versuche, unter Salzeliminierung von KCl Übergangsmetallchloride in Übergangsmetallboranate umzuwandeln, blieben erfolglos. Eine selektive Reaktion beobachtet wurde hingegen bei der Umsetzung von **22** mit Rosenthals Titanocenquelle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ [20]. Diese Reaktion war inspiriert von Berrys Darstellung von Boranatkomplexen des Tantalocens [64]. Bei der beobachteten Reaktion (Schema 2.26) wurde jedoch nicht wie erwartet das

Bis(trimethylsilyl)acetylen substituiert. Stattdessen wurde am Kaliumion von **22** das koordinierte THF gegen Cp-Gruppen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ getauscht.

Vom erhaltenen Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})\cdot(\text{H}_3\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3)\text{K}$ **26** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (Abb. 2.38). Verbindung **26** zeigt eine komplexe Struktur aus den Boranatgruppen die über die Cp-Liganden von Rosenthals Titanocen verbrückt sind. Eine genaue Ansicht entpuppt dies als Übervereinfachung, da die würfelartige Anordnung des Borananteils nur teilweise erhalten bleibt.



Schema 2.26: Austausch der Lewisbase THF gegen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ zur Darstellung von **26**.

Zwei Kaliumatome pro Kubus haben nun keinen zusätzlichen Donor mehr, die anderen beiden Kaliumionen werden von Cp-Ringen aus $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ koordiniert. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Typen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$, nämlich verbrückende, die beide Cp-Ringe zur Koordination einsetzen und so die Boranateinheiten miteinander verbinden, und andere, die mit ihrem zweiten Cp-Ring nicht zu tetrameren, sondern zu dimeren Boranateinheiten koordinieren. Im Zentrum dieser Dimere liegt das Inversionszentrum des supramolekularen Aggregats.

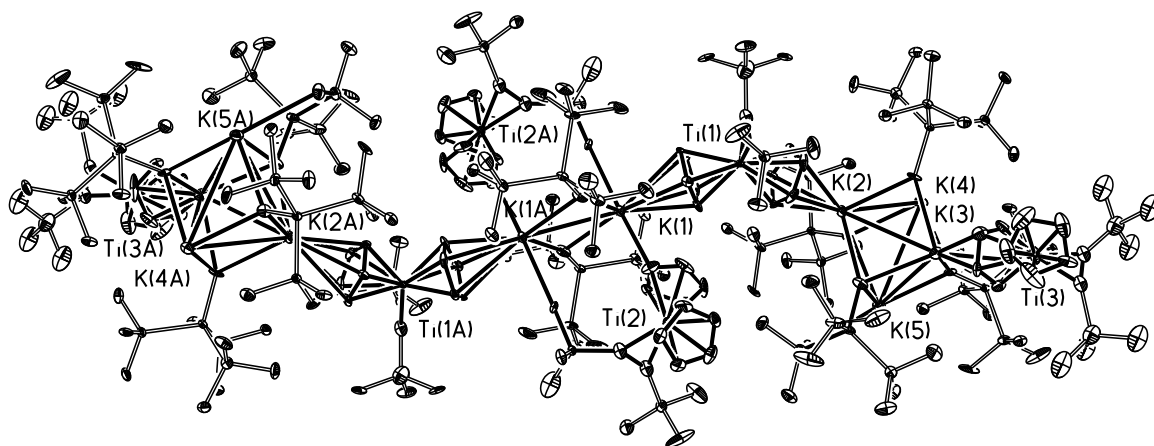


Abb. 2.38: Molekülstruktur im Festkörper von **26**.

2.4 Bissilylierte Tetrylene von Zinn und Blei

2.4.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

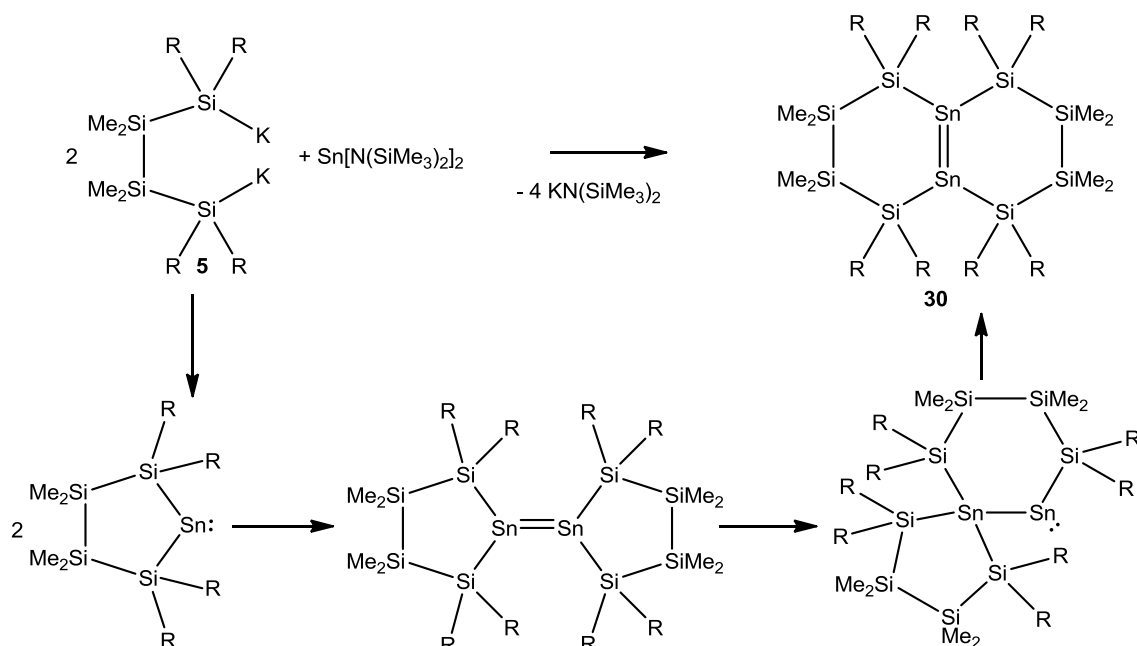
Carbene und ihre schwereren Homologen, die Tetrylene, wurden lange Zeit für transiente, nicht isolierbare Spezies gehalten, spielten aber als reaktive Zwischenstufen seit langem eine große Rolle in der Diskussion von Reaktionsmechanismen. Das gesamte Gebiet ist ein inzwischen gut erforschtes und viel bearbeitetes Feld, das auch häufig in Übersichtsartikeln gewürdigt wird. Zwei jüngere Übersichten aus Chemical Reviews seien in diesem Zusammenhang genannt. Zum einen Tokitohs Review mit dem Titel „Stable Heavier Carbene Analogues“ [65] und Powers „ π -Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds Involving Heavier Main Group Elements“ [66], in denen das Forschungsfeld umfassend beschrieben wird.

Grundsätzlich unterscheiden sich die Carbene von ihren schwereren Analoga im elektronischen Grundzustand: Während Carbene im Allgemeinen Triplett-Spezies sind, besitzen die schwereren Tetrylene einen Singulettgrundzustand. Eine wichtige Ausnahme von dieser Regel sind die N-heterozyklischen Carbene [67]. Generell gilt, daß elektronegative und π -Donor Substituenten den Singulettcharacter begünstigen, während Alkylsubstituenten die Triplettkonfiguration fördern [65]. In Stannylene und Plumbylene ist die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand jedoch intrinsisch zu groß, als daß Alkylsubstituenten eine Konfigurationsumkehr bewirken könnten [68]. Einen ähnlichen, jedoch stärkeren Effekt auf den Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett Zustand als Alkylgruppen üben die elektropositiveren Silylgruppen aus. Dies geht einher mit einer höheren Tendenz zur Bildung von Dimeren, also Distannenen und Diplumbenen. Der erste Versuch in diese Richtung stammt von Klinkhammer und Schwarz, denen nach Schema 2.27 die Synthese von Bishypersilylzinn (**27**) und Bishypersilylblei (**28**) gelang. [9]



Schema 2.27: Darstellung von Bishypersilylmetallylenen nach Klinkhammer. Im Festkörper liegt **27** dimer vor, in Lösung monomer; **28** bildet in Lösung und im Festkörper Monomere.

Ausgangsmaterial für die Darstellung von Klinkhammers Verbindung **27** ist Lapperts Bisamidostannylene [69]. Diese Verbindung, die in Festkörper und Lösung monomer vorliegt, illustriert gemeinsam mit dem strukturell verwandten $[(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}]_2\text{Sn}$, das im Festkörper als



Schema 2.30: Darstellung des bicyclischen Distannens **30**. $\text{R} = \text{SiMe}_3$.

Distannen **30** behält seine Struktur in Lösung aufrecht. Den Beweis dafür liefert das ^{119}Sn -NMR-Spektrum, in dem neben einer typischen Distannenverschiebung [10] von 545 ppm ^{117}Sn -Satelliten dieses Signals gefunden werden ($^1J_{\text{SnSn}} = 1240 \text{ Hz}$), was den Erhalt der Zinn-Zinn-Bindung beweist. Der in Schema 2.30 dargestellte Reaktionsmechanismus wird durch theoretische Berechnungen gestützt.¹¹ Die Festkörperstruktur von **30** konnte durch Röntgenbeugung am Einkristall¹² aufgeklärt werden (Abb. 2.39).

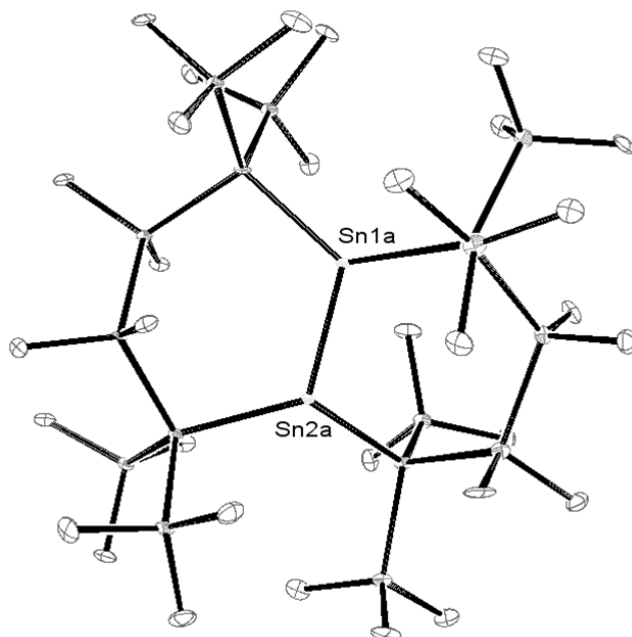
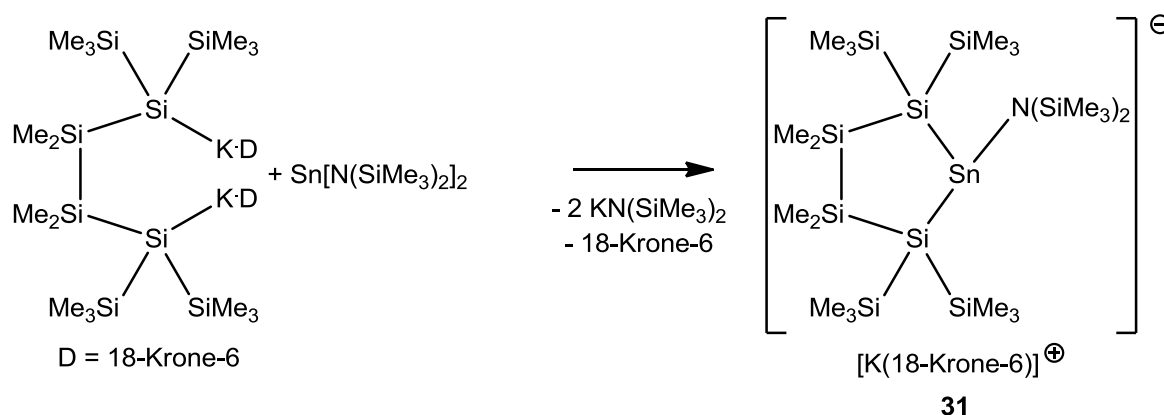


Abb. 2.39: Molekülstruktur im Festkörper von Distannen **30**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

¹¹ Diese Rechnungen wurden durchgeführt von Prof. Dr. Thomas Müller, Universität Oldenburg.

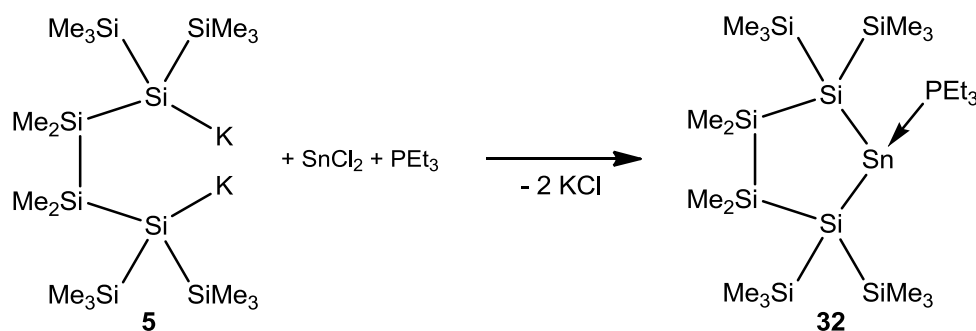
¹² Für die Aufnahme des Datensatzes für **30** geht Dank an Prof. Dr. Jörg Albering, TU Graz.

Durch Zugabe eines 2-Elektronen-Donors kann die Dimerisierungs-Umlagerungssequenz verhindert werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit auf zweierlei Weise realisiert. Wird die Reaktion mit dem Kronenether Komplex von **5** durchgeführt, so erhöht man die Nucleophilie des Amidanions derart, daß das gebildete Stannylen abgefangen und ein anionisches Stannylenamidaddukt **31** mit K(18-Krone-6)-Gegenion erhalten wird (Schema 2.31).



Schema 2.31: Darstellung des Stannylenamidaddukts **31**.

Bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Triethylphosphan erhält man ein neutrales Phosphanaddukt **32** des zyklischen bissilylierten Stannylens (Schema 2.32). Phosphanaddukte von Klinkhammers Verbindungen **27** und **28** wurden von Klinkhammer kurz erwähnt, jedoch ohne Angaben von Details zu Darstellung, Isolierung und Charakterisierung [73]. Stannylenphosphanaddukt **32** wurde ursprünglich ebenfalls aus Lapperts Bisamidostannylen erzeugt, wegen der einfacheren Abtrennung von Kaliumchlorid stellte sich jedoch die Verwendung von SnCl_2 als vorteilhaft heraus (Schema 2.32).



Schema 2.32: Darstellung des Stannylenphosphanaddukts **32**.

Die Verbindungen **31** und **32** haben ausweislich ihrer ^{119}Sn -NMR-Spektren eine ähnliche elektronische Struktur am zweiwertigen Zinnzentrum. Sie zeigen NMR-Verschiebungen in derselben Größenordnung (**31**: -256 ppm, **32**: -224 ppm), wobei das Signal für **32** in ein Dublett aufspaltet ($^1J_{\text{PSn}} = 2200$ Hz). Von beiden Verbindungen konnte die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden. Den anionischen Teil des Amidaddukts **31** zeigt Abbildung

2.40, das Kation bildet $K(18\text{-Krone-6})^+$. Abbildung 2.41 zeigt die Kristallstruktur des Phosphanaddukts **32**.

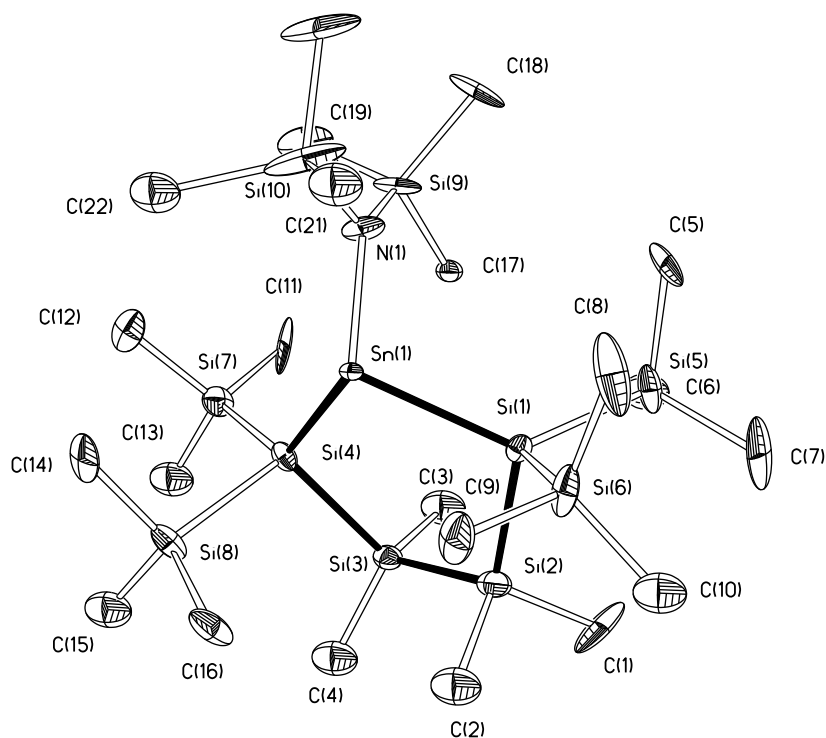


Abb. 2.40: Molekülstruktur im Festkörper des anionischen Teils des Amidaddukts eines Stannylens **31**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben das Niveau 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden für bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

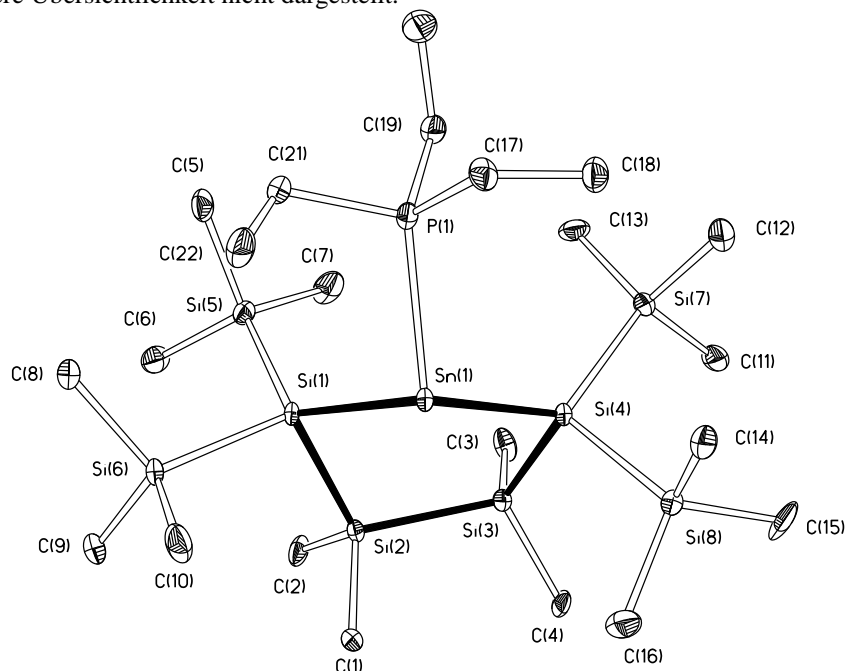


Abb. 2.41: Molekülstruktur im Festkörper des Stannylenephosphanaddukts **32**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit entfernt.

Im Laufe dieser Synthesen stellte sich heraus, daß SnCl_2 und Triethylphosphan bereits ein stabiles monomeres Addukt bilden, das sehr nützlich als Ausgangsstoff eingesetzt werden kann. Die Verbindung $\text{SnCl}_2\cdot\text{PEt}_3$ **33** wurde von Du Mont bereits erwähnt, jedoch

unterblieben Angaben zu Darstellung und Charakterisierung [74]. Auch von **33** wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall die Molekülstruktur im Festkörper aufgeklärt (Abb. 2.42).

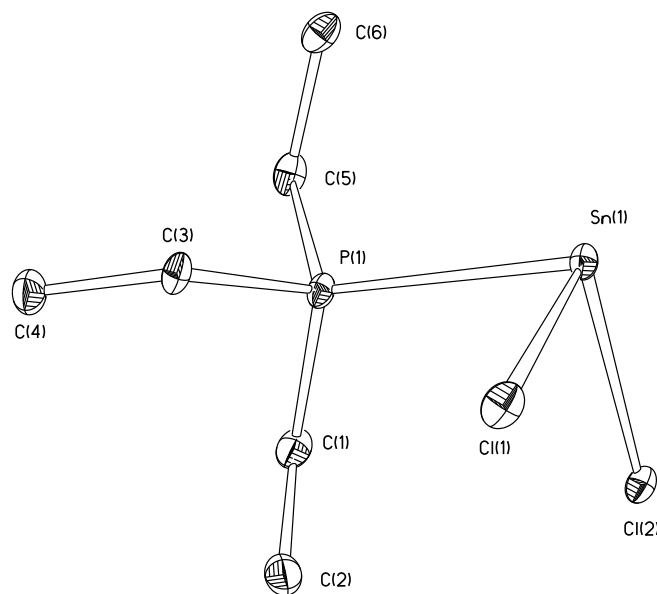
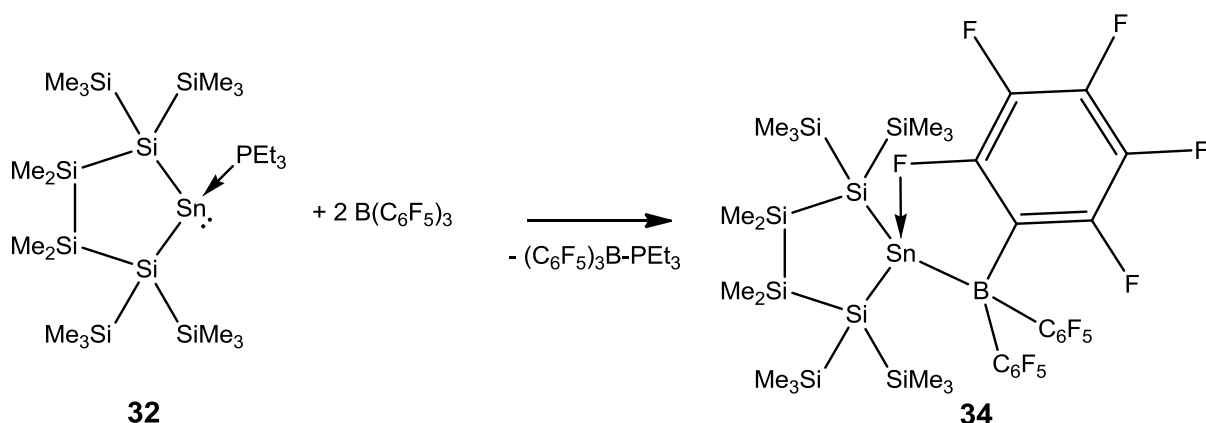


Abb. 2.42: Molekülstruktur im Festkörper des Triethylphosphanaddukts von SnCl_2 **33**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zur weiteren Illustrierung des Reaktionsverlaufs zum bicyclischen Distannen **30** über intermediär gebildete zyklische Stannylene gemäß Schema 2.30 sollte aus dem Phosphanaddukt **32** das Stannylene wieder freigesetzt werden. Zu diesem Zwecke wurde **32** mit der starken Lewisäure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ umgesetzt (Schema 2.33). Dabei bildet sich jedoch nicht wie erwartet das Distannen **30**. Statt dessen wird ein Lewisäurebase-Komplex mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **34** gefunden.



Schema 2.33: Darstellung von Stannyleneboranaddukt **34**.

Das in dieser Reaktion ebenfalls gebildete farblose Phosphan-Boran-Addukt konnte durch fraktionierte Kristallisation leicht abgetrennt werden, es wurde anhand seiner NMR-Spektren eindeutig identifiziert [75]. In Festkörper und Lösung gibt es bei Verbindung **34** einen Kontakt zwischen einem ortho-Fluoratom eines C_6F_5 -Rings und dem Zinnatom. Das

Stannylene fungiert also gleichzeitig als Lewisbase und -säure. Ein ähnlicher Fluor-Stannylene-Kontakt wurde von Grützmacher und Mitarbeitern beobachtet [76]. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 2.43).

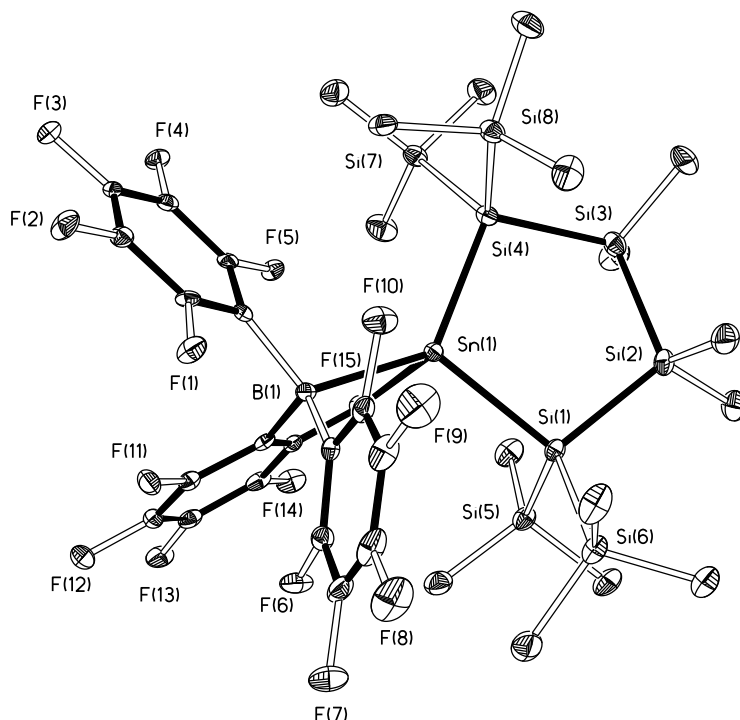
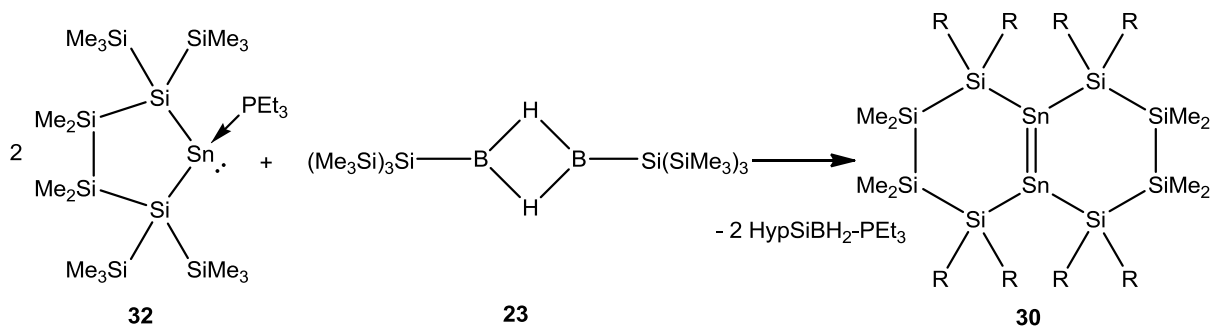


Abb. 2.43: Molekülstruktur im Festkörper von Stannyleneborankomplex **34**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

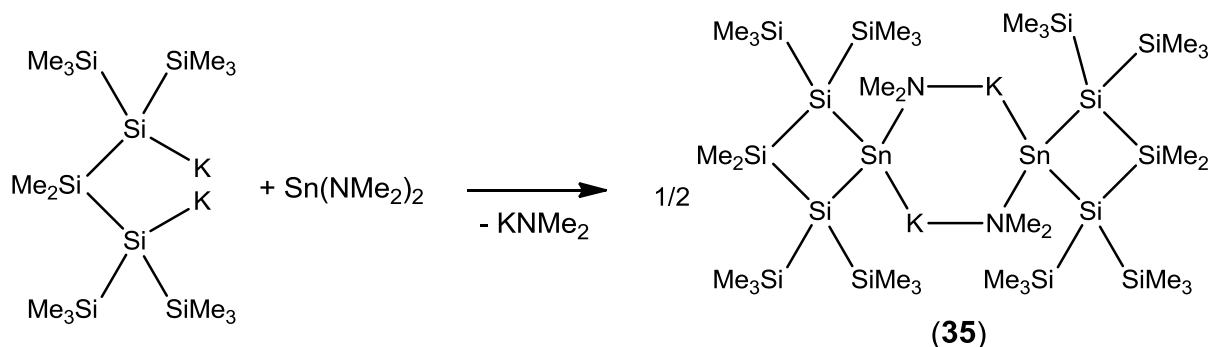
Die Bindung zwischen Bor und Zinn in **34** ist relativ schwach, Zugabe von THF führt zur Spaltung der Bindung und zur Bildung des bicyclischen Distannens **30**. Wird eine schwächere Lewisäure als $B(C_6F_5)_3$ eingesetzt, zum Beispiel Hypersilylboran **23**, so kann Distannen **30** auch direkt aus Stannylenephosphanaddukt **32** erhalten werden (Schema 2.34).



Schema 2.34: Direkte Darstellung von Distannen **30** ausgehend von Stannylenephosphanaddukt **32**. $R = SiMe_3$.

Beim Versuch, die Ringgröße des zyklischen bissilylierten um eine Einheit auf 4 zu verkleinern, konnte bei analogem Vorgehen (Schema 2.35) weder ein freies Stannylene noch ein Distannen isoliert werden. Es zeigte sich, daß das zu diesem Zweck eingesetzte 1,3-Oligosilanyldianion sein koordiniertes THF so stark festhält, daß es nicht vollständig im

Vakuum entfernt werden konnte. Produkt der Reaktion war demnach ein anionisches Amidaddukt mit THF-Donoren am Kalium **35**.



Schema 2.35: Darstellung eines Amidaddukts eines viergliedrigen zyklischen bissilylierten Stannylen **35**. Eines der beiden Kalium-Atome trägt im Festkörper zwei, das andere nur ein Molekül THF. Da in Lösung NMR-Spektren einer Verbindung mit höherer Symmetrie erhalten werden, ist anzunehmen, daß **35** in Lösung dissoziiert.

Von **35** wurde die Festkörperstruktur bestimmt (Abb. 2.44). Eine Lösung des Problems der Adduktbildung könnte die Verwendung weniger nucleophiler Abgangsgruppen am Zinn sein. Die direkte Umsetzung von SnCl_2 mit dem 1,3-Anion steht jedoch ebenso wie seine Umsetzung mit $\text{SnCl}_2 \cdot \text{PET}_3$ **33** mit anschließender Abstraktion des Phosphans noch aus.

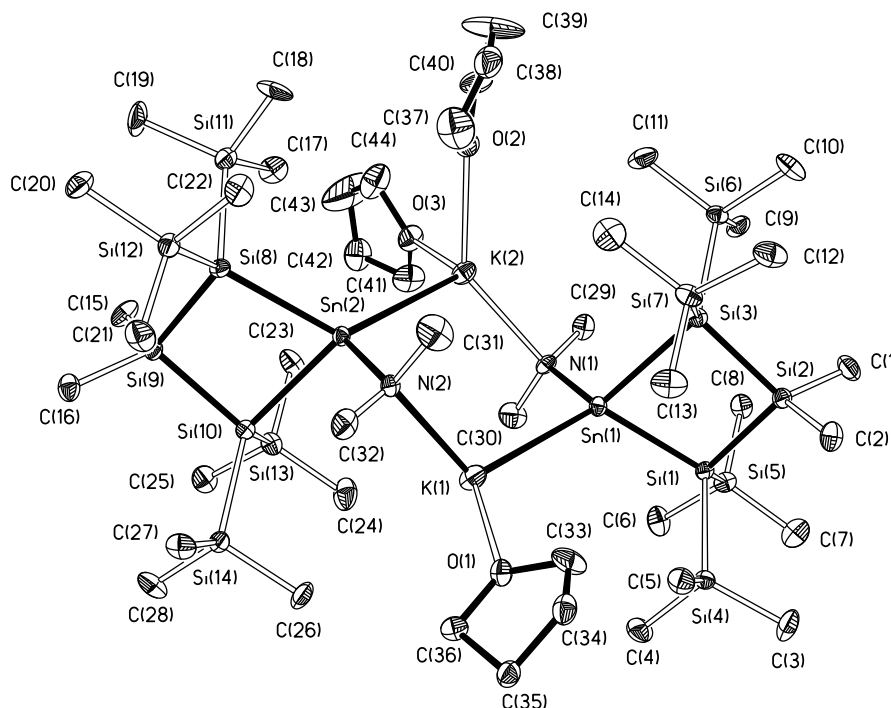
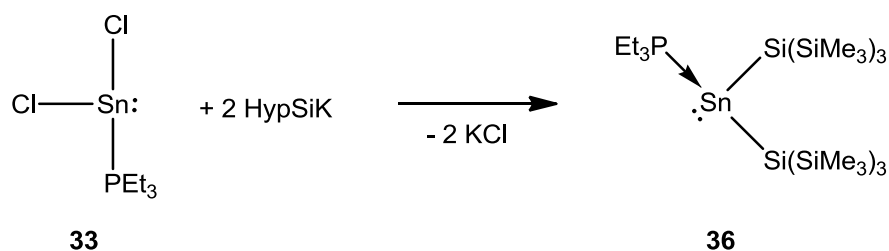


Abb. 2.44: Molekülstruktur im Festkörper des viergliedrigen zyklischen Stannylenamidaddukt **35**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Anlehnung an Klinkhammers Arbeiten [9] wurde noch die Hypersilylgruppe betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde das Triethylphosphan-Addukt von Bishypersilylzinn **36** durch

Umsetzung von $\text{SnCl}_2\text{PEt}_3$ **33** mit 2 Äquivalenten Hypersilylkalium dargestellt (Schema 2.36).¹³



Schema 2.36: Darstellung des Triethylphosphanaddukts von Bishypersilylzinn **36**.

Verbindung **36** zeigt ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch seine Verwandtschaft mit den zyklischen Addukten an Stannylene **31** und **32** mit einer Verschiebung von -113 ppm. Ebenfalls sehr ähnliche Eigenschaften zeigt ein NHC-Komplex des Bishypersilylzinn [77]. Von Triethylphosphanaddukt **36** konnte durch Einkristallstrukturanalyse die Molekülstruktur im Festkörper aufgeklärt werden (Abb. 2.45).

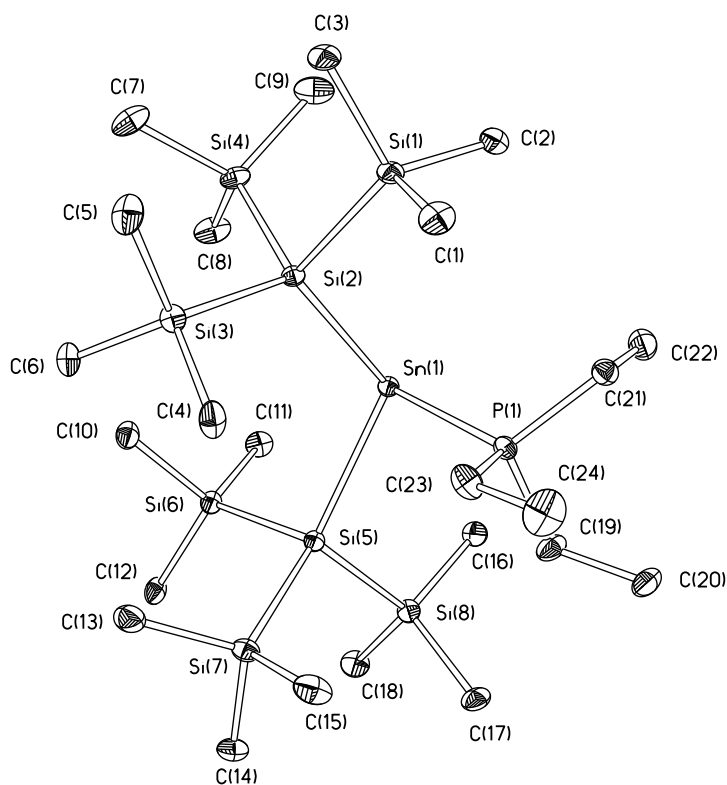
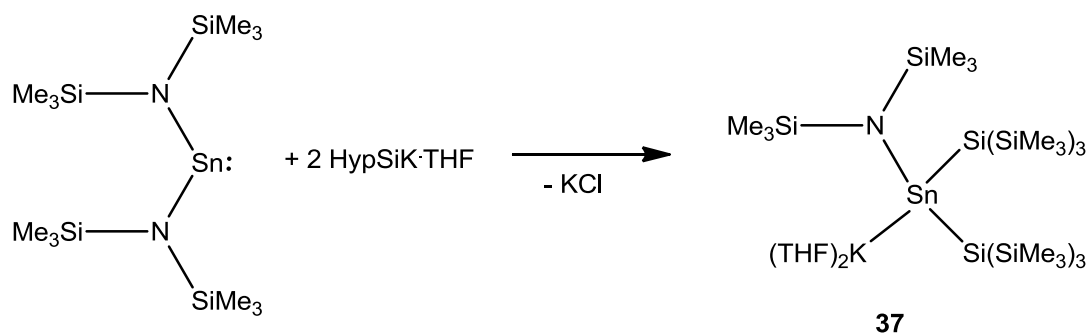


Abb. 2.45: Molekülstruktur im Festkörper des basenstabilisierten Bishypersilylstannylens **36**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Erwartungsgemäß kann **36** durch Abstraktion des Phosphanliganden mittels einer Lewisäure in Klinkhammers Bishypersilylzinn umgewandelt werden. Bei der Umsetzung von Lapperts Bisamidostannylene mit 2 Äquivalenten THF-komplexiertem Hypersilylkalium wurde auch

¹³ Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Sn-PMe}_3$ wird von Klinkhammer in Lit. [73] erwähnt, es finden sich jedoch in dieser Arbeit keine Angaben zur Charakterisierung dieses Trimethylphosphanaddukts.

von Bishypersilylzinn ein Amidaddukt **37** gewonnen (Schema 2.37), dessen Kristallstruktur Abbildung 2.46 zeigt.



Schema 2.37: Darstellung des Amidaddukts von Bishypersilylzinn **37**.

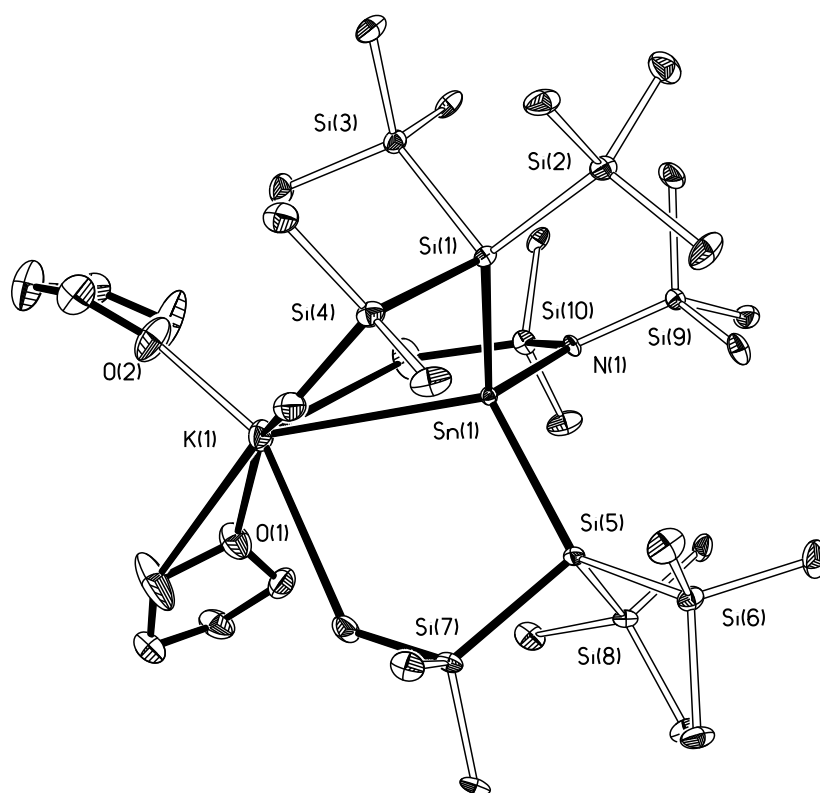
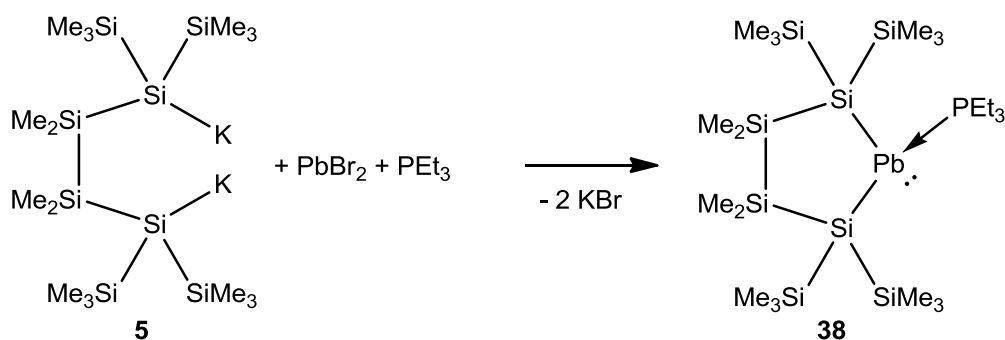


Abb. 2.46: Molekülstruktur im Festkörper des Amidaddukts von Bishypersilylzinn **37**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.4.3 Darstellung der Blei(II)verbindungen

Die Arbeiten mit Blei konzentrierten sich auf fünfgliedrige zyklische bissilylierte Plumbylene. Dabei wurde der indirekten Route zur Darstellung eines freien zyklischen bissilylierten Plumbylens über ein Phosphanaddukt gegenüber einer direkten Umsetzung von 1,4-Oligosilanyldianion **5** mit Lapperts Bis(amido)plumbylen in Anlehnung an Klinkhammer [9] der Vorzug gegeben.

Das Triethylphosphanaddukt eines zyklischen Bis(silyl)plumbylens **38** lässt sich darstellen, indem 1,4-Oligosilanyldianion **5** in Gegenwart von Triethylphosphan mit PbBr_2 umgesetzt wird (Schema 2.38).



Schema 2.38: Darstellung des Plumbylenphosphanaddukts **38**.

An geeigneten Kristallen von **38** wurde die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt (Abb. 2.47). Bei Verbindung **38** handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte Plumbacyclopentasilan. Es zeigt deutliche Ähnlichkeit zum homologen Stannylen **32**.

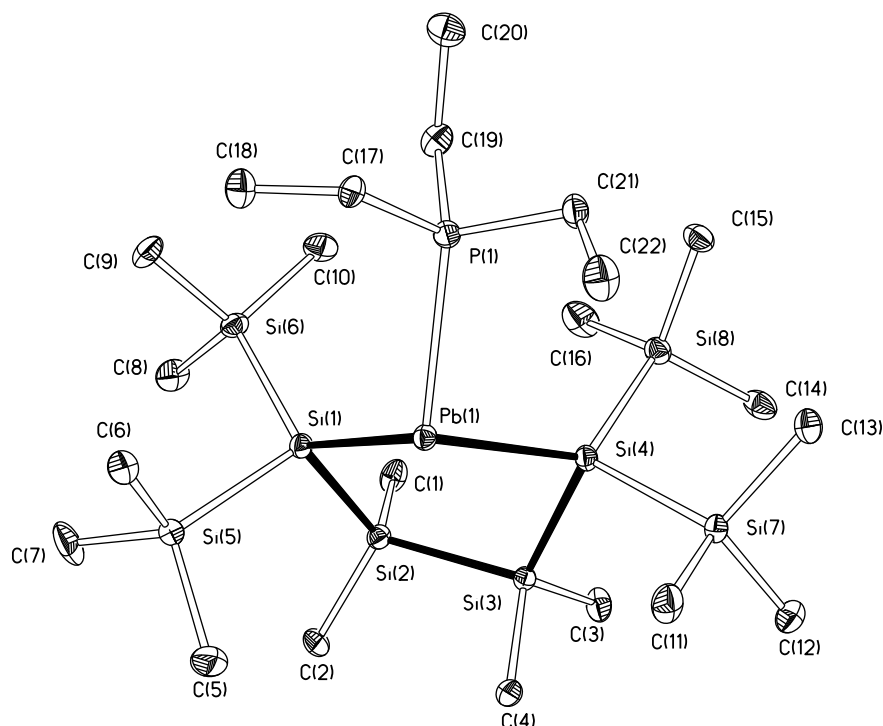
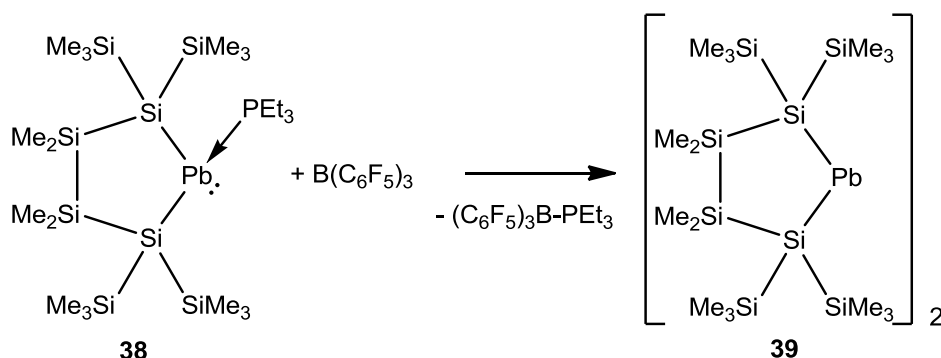


Abb. 2.47: Molekülstruktur im Festkörper des Plumbylenphosphanaddukts **38**. Die Schwingungsellipsoide wurden zur Beschreibung des Bereichs 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnet. Wasserstoffatome werden für größere Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Aus **38** konnte dann wiederum durch Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ unter gleichzeitiger Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PEt}_3$ das freie Plumbylen **39** freigesetzt werden (Schema 2.39).



Schema 2.39: Darstellung des freien bissilylierten zyklischen Plumbylens **39**.

Die Kristallstrukturanalyse von **39** zeigte ein im Festkörper dimeres Arrangement des Plumbylens (Abb. 2.48), bei dem die Bleiatome einander nahe kommen, die klassische Einfachbindungslänge jedoch überschritten wird. Zusätzlich finden sich die beiden Bleiatome in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen. Das Plumbylen **39** zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur im Sinne einer reduktiven Eliminierung zu elementarem Blei und 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,3,3-tetramethyl-cyclotetrasilan [78]. Ein ähnlicher Zersetzungsvorgang wird auch von Klinkhammer und Mitarbeitern für Bishypersilylblei beschrieben [9], jedoch hat **39** eine deutlich verminderte Halbwertszeit. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur in Benzollösung hat sich das Plumbylen vollständig zersetzt.

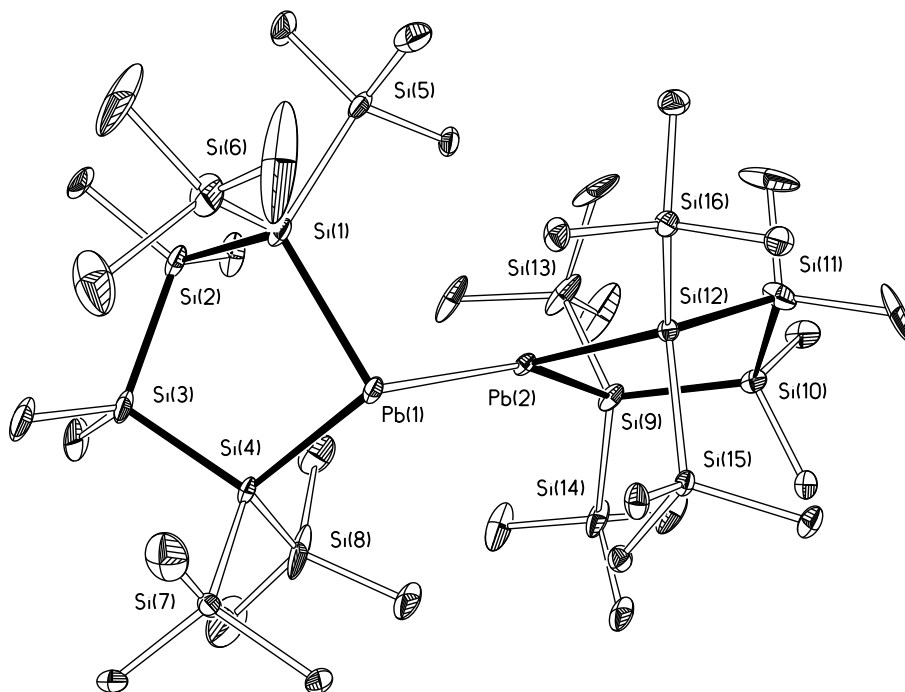


Abb. 2.48: Molekülstruktur im Festkörper des Plumbylens **39**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Reaktion zur Entfernung des Phosphans aus **38** zur Generierung des freien Plumbylens liefert das gewünschte **39** in ca. 95%iger Ausbeute. In der Restfraktion lassen sich vereinzelt

grüne Kristalle finden, an denen Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall durchgeführt wurden. Bei dieser Verbindung **40** handelt es sich ausweislich der Kristallstrukturanalyse um das Plumbylenaddukt an $B(C_6F_5)_3$ (Abb. 2.49). Dies ist eine prinzipiell völlig analoge Verbindung zum Stannyleneboranaddukt **34**, dennoch sind einige Unterschiede vorhanden. Verbindung **34** ist das erste Produkt der Umsetzung von Stannylenephosphanaddukt **32**, das auch bei Verwendung eines Überschusses an $B(C_6F_5)_3$ gebildet wird. Plumbylenboranaddukt **40** dagegen läßt sich auch bei Verwendung eines Überschusses an $B(C_6F_5)_3$ nicht in größeren Mengen darstellen. Daher ist auch die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **40** bis heute nicht gelungen, da es immer nur in Spuren gebildet wird. Auch in **40** gibt es, wenn auch weniger ausgeprägt als in der analogen Zinnverbindung **34**, im Festkörper einen Blei-Fluor-Kontakt.

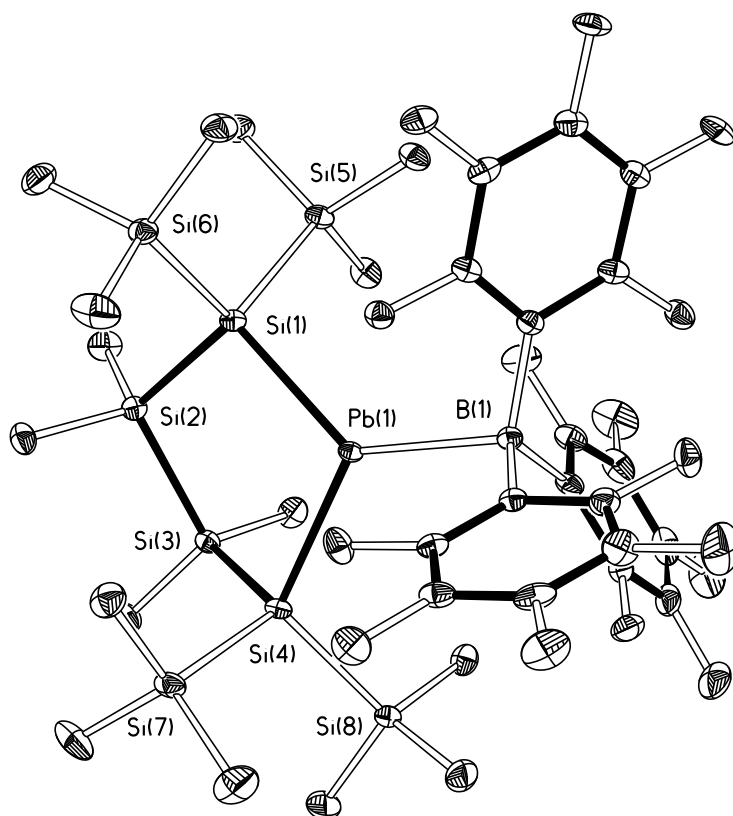


Abb. 2.49: Molekülstruktur im Festkörper des Plumbylenboranaddukts **40**. Die thermischen Schwingungsellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden für bessere Übersicht aus der Darstellung entfernt.

2.4.4 Spektroskopische Befunde

Das wichtigste einzelne NMR-spektroskopische Resultat für Distannen **30** ist sicherlich das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 2.50). Da in der bizyklischen Struktur von **30** die beiden Zinnatome zusammengehalten werden, tritt keine Dissoziation in Stannylene in Lösung auf. Das zeigt sich an der NMR-Verschiebung von 545 ppm, ein Wert in der Mitte zwischen Sekiguchis Distannen **29** (631 ppm) [10] und Masamunes Tetraaryldistannen (412

ppm) [79] und Wibergs Cyclotristannen (412 ppm) [80], von denen der Erhalt der Zinn-Zinn-Doppelbindung in Lösung belegt ist. Weiterhin treten im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **30** ^{117}Sn -Satelliten auf, die den Erhalt der Bindung belegen. Die Kopplungskonstante ist mit 1240 Hz relativ klein. Die Größe der Kopplungskonstante über eine solche Zinn-Zinn-Doppelbindung ist mit der Bindungsstärke korreliert, die kleine Kopplungskonstante spricht daher für eine relativ schwache Bindung vom Donor-Akzeptor-Typ [80].

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden wie erwartet drei Signale gefunden, bei -8,0 ppm für die SiMe_3 -Gruppen, -32,7 ppm für die SiMe_2 -Siliziumatome und bei -81,1 ppm für die quarternären Siliziumatome. Kopplungen zum Zinn werden nicht beobachtet.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit Sekiguchis Befund ist das Verhalten von **30** im UV/Vis-Spektrum. Die Absorption im sichtbaren Bereich der Wellenlängen hat ihr Maximum bei 626 nm, in der Nähe der 670 nm für **29** [81].

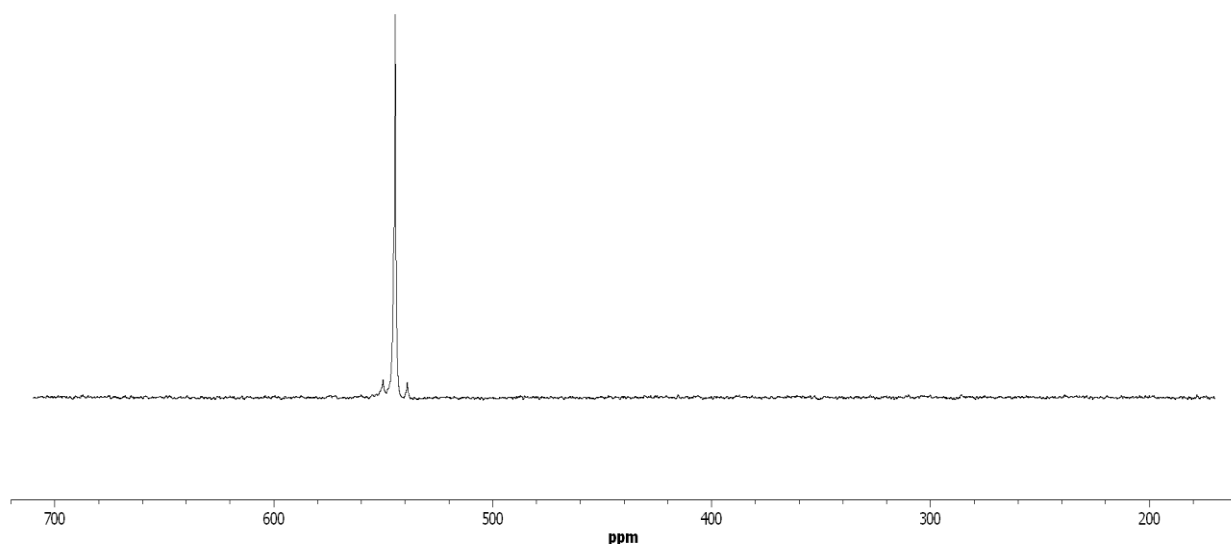


Abb. 2.50: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Distannen **30**. Hauptsignal bei 545 ppm, begleitet von ^{117}Sn -Satelliten. $^1J_{^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}} = 1240$ Hz.

Die Amid- und Phosphanaddukte des fünfgliedrigen zyklischen bissilylierten Stannylen **31** und **32** zeigen einander ähnliches Verhalten in den NMR-Spektren. Die ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen sind mit -257 ppm (**31**) und -224 ppm (**32**) in derselben Größenordnung. In **32** ist das Signal durch das benachbarte Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstante von 2200 Hz. Auch die Signale der quarternären Siliziumpositionen befinden sich mit 139,6 ppm (**31**) und 137,9 ppm (**32**) in extremer Nähe zueinander. Ein interessanter Unterschied in den ^{29}Si -NMR Spektren von **31** und **32** ist, daß im Phosphanaddukt **32** zwei Signale für die SiMe_3 -Gruppen beobachtet werden und im Amidaddukt **31** nur eines. Phosphanaddukt **32** ist also in Lösung im Gegensatz zu **31** konformativ stabil. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **32** beträgt -1,0 ppm.

Im Stannylboranaddukt **34** läßt sich die im Festkörper beobachtete Wechselwirkung zwischen *ortho*-Fluoratomen der C₆F₅-Ringe und dem Zinnatom auch in Lösung anhand der Zinnsatelliten in den ¹⁹F-NMR-Spektren belegen. Die Kopplungskonstanten für ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn betragen 113 Hz und 123 Hz. Das Vorliegen von nur drei Sätzen an Fluoratomen im ¹⁹F-NMR läßt auf schnelle Rotation um die Sn-B- und B-C-Bindungen schließen.

Die ¹¹⁹Sn-Resonanz bei 68,1 ppm ist durch den benachbarten Quadrupolkern (Bor) stark verbreitert und erst nach langer Messzeit zu beobachten. Die Verbreiterung des Signals verhindert auch die Beobachtung der Kopplung zu den ¹⁹F-Kernen.

Das Triethylphosphanaddukt des Zinn(II)chlorids **33** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum eine leicht verbreiterte Resonanz bei -3,7 ppm. Auch die ¹¹⁹Sn-Resonanz bei -81,5 ist verbreitert und zeigt nicht die erwartete Dublettstruktur. Die wahrscheinlichste Ursache dieses Verhaltens ist ein dynamischer Koordinations-Dekoordinationsprozeß in Lösung.

Beim Amidaddukt des viergliedrigen zyklischen Stannylens **35** zeigt die ¹H-NMR-Spektroskopie die Dissoziation der dimeren Festkörperstruktur in Lösung (Abb. 2.51). Bei Erhalt des dimeren Arrangements würde Differenzierung sowohl nach oberhalb und unterhalb der Ebenen der viergliedrigen Ringe als auch nach Seite auftreten. Da aber zumindest die Differenzierung nach oberhalb und unterhalb erhalten bleibt (jeweils 2 Signale für SiMe₃ und SiMe₂), sind die monomeren zyklischen Addukte in Lösung konformationsstabil. Auch wird nur ein Satz an Signalen für das koordinierte THF detektiert.

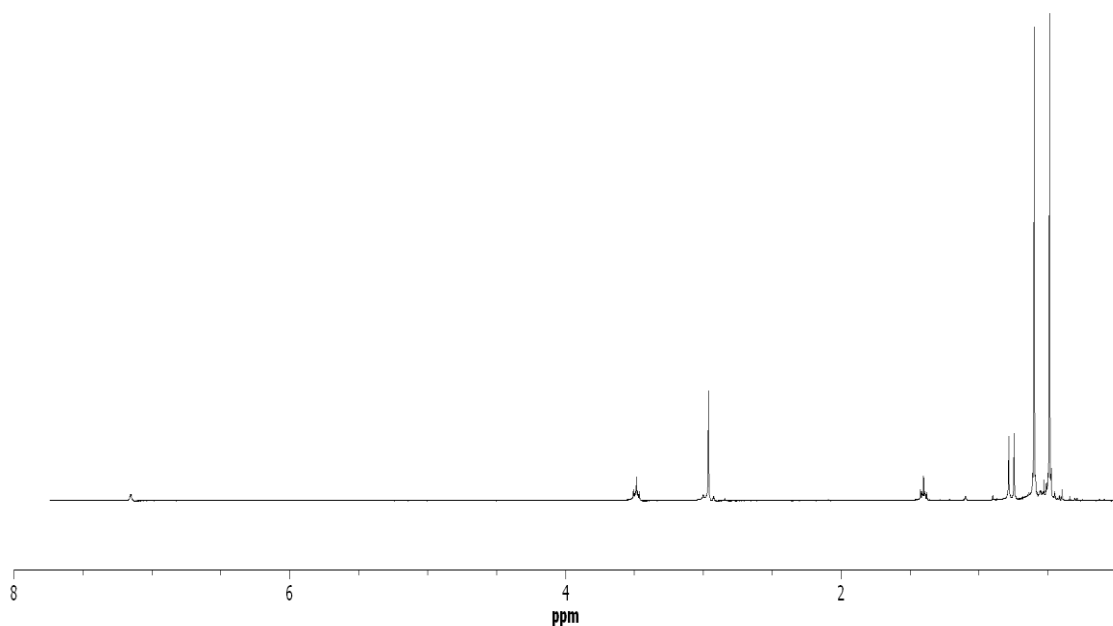


Abb. 2.51: ¹H-NMR-Spektrum des viergliedrigen zyklischen Stannylamidaddukt **35** in C₆D₆.

Im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **35** findet sich ein Signal bei +109 ppm, es liegt damit um ca. 250 ppm im tieferen Feld als die Donoraddukte des fünfgliedrigen Stannylens. Auch das ²⁹Si-

NMR-Spektrum stützt die Befunde aus der ^1H -NMR-Spektroskopie. Es findet sich jeweils ein Signal für die Siliziumpositionen im Ring bei -126,9 ppm für die quarternären Siliziumatome und -9,7 ppm für die SiMe_2 -Gruppe. Damit erfährt das SiMe_2 -Siliziumatom die für viergliedrige Ringe typische Verschiebung dieser Signale zu tieferem Feld.

Die Resonanz des Triethylphosphanaddukts des Bishypersilylzinn **36** wird im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bei -112,7 ppm beobachtet. Das Signal ist verbreitert und zeigt keine aufgelöste Kopplung zu ^{31}P . Die ^{31}P -Resonanz befindet sich bei -17,4 ppm und ist ebenfalls breit. Dieses NMR-spektroskopische Verhalten spricht für einen dynamischen Inversionsprozess am Zinnzentrum von **36**. Die ^{29}Si -NMR-Signale erscheinen bei -7,0 ppm und -127,7 ppm und liegen damit an den erwarteten Positionen.

Das Amidaddukt des Bishypersilylzinn **37** verliert seine Festkörperstruktur in Lösung. In C_6D_6 wird ^1H -NMR-spektroskopisch jeweils ein Signal für beide Hypersilylgruppen und die Amid-trimethylsilylgruppen beobachtet. Zusätzlich werden Signale für zwei Moleküle THF gefunden. Das gleiche gilt für die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren. Die ^{119}Sn -NMR-Resonanz erscheint mit +96 ppm in der Nähe des viergliedrigen zyklischen Stannylenamidaddukt.

Für das Plumbylentriethylphosphanaddukt **38** konnte bei Raumtemperatur kein ^{207}Pb -NMR-Signal gefunden werden. Dies liegt zum einen am dynamischen Charakter von **38**, der sich auch im breiten ^{31}P -NMR-Signal bei -60 ppm manifestiert. Zum anderen sind Bleiatome in niedrigen Oxidationszahlen wegen der damit verbundenen großen Asymmetrie der elektronischen Umgebung generell schwer zu detektieren [82]. Einen weiteren Hinweis auf den dynamischen Charakter der Verbindung **38** liefert das ^{29}Si -NMR-Spektrum. Während die Resonanzen der SiMe_2 - und quarternären Siliziumatome als scharfe Signale bei -10,7 ppm und -87,3 ppm auftreten, erscheinen die SiMe_3 -Gruppen als schlecht aufgelöstes koaleszenzverbreitertes Signal bei -1,5 ppm. In THF-d_8 wird bei Raumtemperatur ein einzelnes scharfes Signal mit $\delta = -1,6$ ppm für die SiMe_3 -Gruppen gefunden. Wird die Probe in deuteriertem THF auf -60 °C gekühlt so wird im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 2.52) die Kopplung zum ^{207}Pb Kern beobachtet. Dabei wird eine Kopplungskonstante von 3052 Hz gefunden.

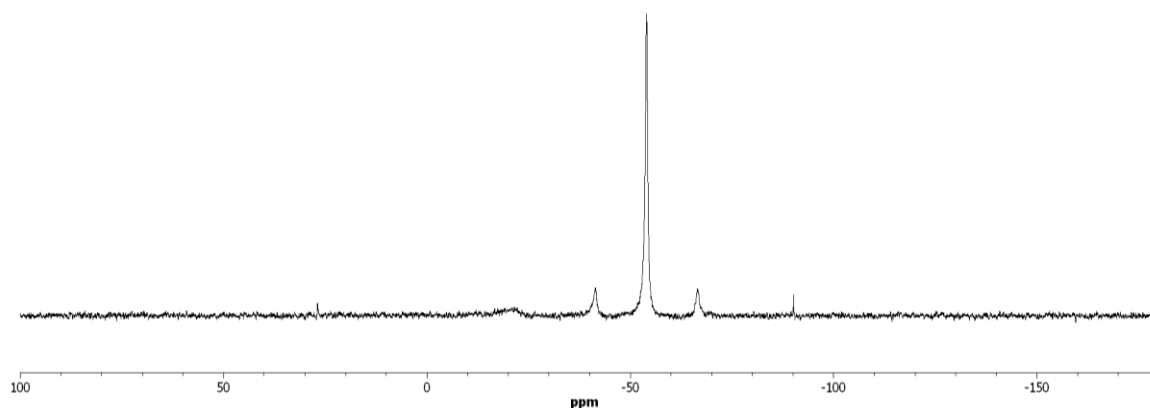


Abb. 2.52: ^{31}P -NMR-Spektrum von Plumblylenphosphanaddukt **38** in THF- d_8 bei -60 °C .

Bei -60 °C lässt sich dann auch ein ^{207}Pb -NMR-Spektrum detektieren. Das Signal erscheint mit der erwarteten Dublettstruktur ($^1J_{\text{PbP}} = 3052\text{ Hz}$) bei 1139 ppm (Abb. 2.53).

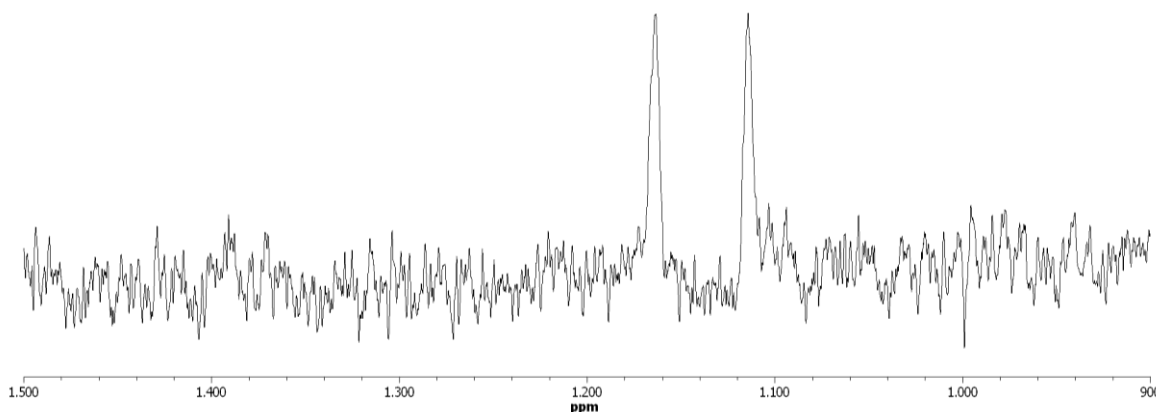


Abb. 2.53: ^{207}Pb -NMR-Spektrum bei -60 °C in THF- d_8 von Plumblylenphosphanaddukt **38**.

Das freie Plumblylen **39** kann bei Raumtemperatur nur ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet werden, da die Zersetzung in Lösung bei Raumtemperatur schneller ist als die Akquisition eines Heterokernspektrums. Im Raumtemperatur ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 werden zwei Signale bei $\delta = 0,24\text{ ppm}$ (s, 36H, SiMe_3) und $\delta = 0,47$ (s, 12H, SiMe_2) beobachtet. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **39** gelingt jedoch in Toluol- d_8 bei -40 °C . Im ^{207}Pb -NMR-Spektrum findet sich die Resonanz des Plumbylens bei $\delta = 19500\text{ ppm}$. Diese enorme Tieffeldverschiebung weist die Dissoziation des Dimers von **39** beim Auflösen nach. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden nur die Signale der SiMe_3 - und SiMe_2 -Gruppen gefunden.

2.4.5 Diskussion der Kristallstrukturen

Distannen **30** kristallisiert in Form sehr dünner Nadeln. Die erhaltene Kristallstruktur (Abb. 2.39) ist daher nicht von überragender Qualität mit einer Fehlordnung der beiden Zinnatome über vier Positionen. Die resultierenden beiden unterschiedlichen Moleküle haben jedoch einander sehr ähnliche Strukturen. Die beiden sich ergebenden Zinn-Zinn-Doppelbindungen

sind mit jeweils 269 pm kurz und in derselben Größenordnung wie Sekiguchis **29** mit 267 pm [10]. Klinkhammers im Festkörper dimeres Bishypersilylzinn kommt auf eine Zinn-Zinn-Bindungslänge von 283 pm [9].

Deutlich kürzer ist die Sn-Sn-Doppelbindung nur in Schnepfs $\text{Sn}_3[(\text{SiMe}_3)_3]_4$ mit 258 pm, in dem die Doppelbindung Teil eines Dreirings ist [83]. Diese Bandbreite der Doppelbindungslänge zwischen 258 pm und 283 pm zeigt bereits eine erstaunliche Flexibilität der Tetrakisilyldistannene. Diese Variabilität der zentralen Distanneneinheit wird auch beim Vergleich der *trans*-bent Winkel zwischen **29** und **30** gefunden. In **30** ist die *trans*-Abwinklung der Bindung deutlich ausgeprägt mit durchschnittlich $27,6^\circ$, während in Sekiguchis **29** mit $1,2^\circ$ praktisch kein *trans*-bending vorliegt. Dafür sind die beiden Si-Sn-Si-Ebenen in **29** mit $44,6^\circ$ extrem gegeneinander verdreht, diese Verdrillung liegt auch in **30** vor, ist jedoch mit gemittelten $27,8^\circ$ deutlich weniger ausgeprägt [10].

Vor der Isolierung von Stannylphosphanaddukt **32** (Abb. 2.41) war mit 1,1-Diphenyl-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-3,3,4,4-tetramethyl-1-stannacyclopentasilan nur ein einziges Stannacyclopentasilan bekannt [6]. In diesem betragen die Sn-Si-Bindungslängen 262 pm und 259 pm, der Fünfring zeigt eine verzerrte Halbsesselform. Ganz anders sieht die Situation in **32** aus. Der Fünfring liegt in einer Umschlagkonformation vor mit einer der $\text{Si}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppen an der Spitze. Die Sn-Si-Abstände sind auf jeweils 265 pm verlängert. Der Si-Sn-Si-Winkel verengt sich von 105° in der Diphenylverbindung auf 98° in **32**. Die Sn-P-Bindungslänge beträgt 261 pm und übersteigt damit bei weitem die Summe der Kovalenzradien (247 pm). Dies zeigt den dativen Charakter der Bindung an.

Die Struktur des Amidaddukts **31** (Abb. 2.40) besitzt nicht die notwendige Qualität, um eine detaillierte Diskussion metrischer Parameter zuzulassen.

Im Boranaddukt des zyklischen Stannylens **34** (Abb. 2.43) weist der Cyclopentasilanring die gleiche Sesselkonformation mit $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe an der Spitze auf wie in **32**. Die Si-Sn-Bindungslängen liegen bei 260 pm und 261 pm nahe an denen im Diphenylstannacyclopentasilan [6]. Das Gleiche gilt für den Si-Sn-Si-Winkel von $104,1^\circ$. Die Sn-B-Bindungslänge entspricht mit 236 pm den Erwartungen und die dative Sn-F Bindung ist erwartungsgemäß deutlich verlängert (249 pm vs. 208 pm).

Das Amidaddukt des viergliedrigen zyklischen Stannylens **35** (Abb. 2.45) nimmt eine interessante Festkörperstruktur ein. Die Mitte des Arrangements bilden die beiden Zinnatome auf gegenüberliegenden Ecken eines Sechsrings in Sesselform. Beide Zinnatome haben in diesem Sechsring ein Kalium- und ein Stickstoffatom als Nachbarn. Die beiden Kaliumatome unterscheiden sich in ihrer Koordinationsumgebung in der Anzahl der THF-Liganden. Die

Sn-Si-Bindungslänge beträgt im Mittel 269 pm und ist damit etwas größer als in **32**. Die Si-Sn-Si-Winkel betragen $79,6^\circ$ und $79,8^\circ$ und sind damit recht klein. Die Geometrie um die Zinnatome ist verzerrt tetraedrisch, die Vierringe sind mit einem Torsionswinkel von ca 14° annähernd planar.

Beim Triethylphosphanaddukt des Bishypersilylzinns **36** (Abb. 2.46) treten in der Festkörperstruktur keine Überraschungen auf. Die mittlere Si-Si-Bindungslänge beträgt 237 pm und ist damit ein wenig länger als die Standardlänge von 234 pm. Ebenfalls recht lang sind die Sn-Si-Abstände mit 269 pm und 272 pm. Sie überschreiten damit die Bindungslängen aus dem zyklischen Stannylphosphanaddukt **32**. Dasselbe Phänomen wird bei der Sn-P-Distanz beobachtet (265) pm, was wiederum den dativen Charakter der Bindung unterstreicht. Der Si-Sn-Si-Winkel liegt mit 114° im erwarteten Bereich.

Beim Amidaddukt des Bishypersilylzinns **37** wird im Gegensatz zu **35** eine monomere Struktur gefunden. Dabei wird das Kaliumion durch zwei Moleküle THF koordiniert, jedoch bestehen weiterhin drei Methylkontakte zum Kalium, wobei zwei von Methylgruppen der Hypersilylgruppen ausgehen und der dritte seinen Ursprung in einer Methylgruppe des Bis(trimethylsilyl)amids hat. Bei allen drei Kalium-Methyl-Kontakten entstehen auf diese Weise Fünfringe. Dies führt zu einer abermaligen Verlängerung der Si-Sn-Bindungslänge auf 271 pm und 275 pm. Auch die Sn-N-Bindungslänge ist mit 216 pm länger als in **35**, in dem sie im Mittel 214 pm beträgt. Der Sn-K-Abstand wird durch dieses Arrangement dagegen um 10 pm auf 356 pm verkürzt.

Im Triethylphosphanaddukt des Zinn(II)chlorids **33** (Abb. 2.42) ist das hervorstechendste strukturelle Merkmal die fast exakt rechtwinklige Geometrie um das zentrale Zinnatom. Alle L-Sn-L-Winkel liegen zwischen 87° und 91° . Dies läßt sich als Bindungsbildung über nahezu reine p-Orbitale des Zinns erklären, wobei das verbleibende freie Elektronenpaar am Zinn dann sehr hohen s-Charakter aufweist. Entsprechend ist der Sn-P-Abstand mit 270 pm der längste in dieser Serie. Die Sn-Cl-Bindungslängen betragen 252 und 253 pm.

Das fünfgliedrige Plumblylenphosphanaddukt **38** (Abb. 2.47) ist das erste strukturell charakterisierte Plumbacyclosilan und zeigt große strukturelle Ähnlichkeit mit dem leichteren Homologen **32**. Es liegt wiederum eine Umschlagkonformation mit einer $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe an der Spitze vor. Die Pb-Si-Bindungslänge beträgt gemittelt 273 pm, der Pb-P-Abstand hat mit 274 pm dieselbe Größenordnung.

Für das Plumbylen **39** (Abb. 2.49) wird eine sehr ungewöhnliche dimere Struktur gefunden, in der zwei unterschiedliche Bleiatome auftreten. Im Gegensatz dazu wird für Klinkhammers Bis(hypersilyl)blei eine einfache monomere Struktur gefunden [9]. Eines der Bleiatome (Pb1)

zeigt stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars und ist stark pyramidalisiert, so daß beide Si-Pb-Si-Winkel um dieses Bleiatom in der Nähe des Tetraederwinkels gefunden werden. Im Gegensatz dazu ist das Bleiatom Pb2 nahezu planar koordiniert, mit einer Summe der Bindungswinkel von $354,3^\circ$. Darüberhinaus überschreitet der Blei-Blei-Abstand in **39** mit 307 pm deutlich die klassische Pb-Pb-Einfachbindungslänge, z. B. der in Hexaphenyldiplumban von 284 pm [84]. Erklären läßt sich diese ungewöhnliche Anordnung als einfache Donor-Akzeptor-Bindung, wobei das planare Plumbylen um Pb2 als Donor, das pyramidalisierte Pb1 als Akzeptor fungiert. Ein ähnliches strukturelles Arrangement wurde von Weidenbruch und Mitarbeitern an einem Distannen [Tetrakis(2-*t*-butyl-4,5,6-trimethylphenyl)distannen] beobachtet [85]. Die Blei(II)-Si-Bindungen sind mit 270 pm bis 274 pm länger als als Pb(IV)-Si-Bindungen (265 pm) im Silaplumban $\text{Ph}_3\text{PbSi}^t\text{Bu}_3$ ¹⁴, aber vergleichbar mit den Pb(II)-Si –Abständen in **38** oder Klinkhammers Bishypersilylblei [9]. Zur Aufklärung der tatsächlichen Bindungssituation wurden intensive theoretische Untersuchungen durchgeführt, die im übernächsten Abschnitt detailliert besprochen werden.¹⁵ Mit dem Boranaddukt des Plumbylens **40** (Abb. 2.49) liegt ein formales Analagon des Stannylenboranaddukts **34** vor. Das Bleiatom ist annähernd trigonal pyramidal koordiniert mit einem Pyramidalisierungswinkel β von $7,9^\circ$.¹⁶ Die Pb-B-Bindungslänge übersteigt mit 244 pm die Summe der Kovalenzradien (229 pm) [86] bei weitem, in Übereinstimmung mit dem dativen Charakter der Bindung. Das Blei und ein *ortho*-Fluoratom kommen sich nahe, so daß das Plumbylen-Bleiatom gleichzeitig auch als Lewisäure fungiert. Dabei liegt der Abstand zwischen Blei und Fluor mit 278 pm genau zwischen den Summen der Kovalenz- und van-der-Waals-Radien [87].

2.4.6 Theoretische Untersuchung zu Distannen **30**

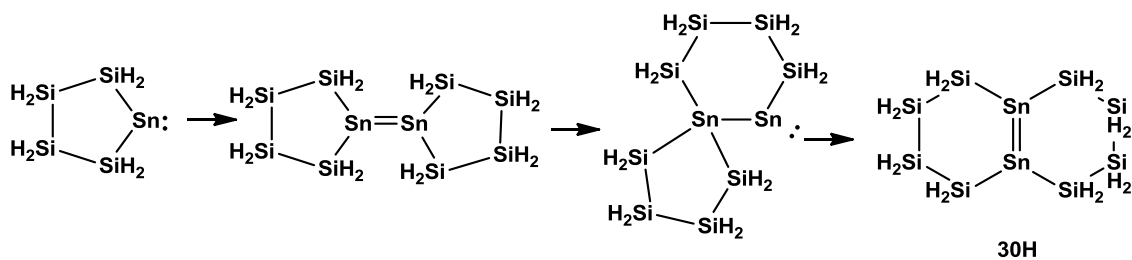
In Schema 2.30 wurde ein schrittweiser Reaktionsmechanismus für die Bildung des bizyklischen Distannens **30** über intermediäre Stannylenbildung, Dimerisierung und zwei aufeinanderfolgende 1,2-Silylmigrationen vorgeschlagen. Zur Verifizierung wurde der Reaktionspfad an leicht vereinfachten Modellverbindungen berechnet¹⁷ (Schema 2.40) [88].

¹⁴ W. Hochmuth, N. Wiberg, K. Polborn, *Private Communication CCDC 2005*, 262639.

¹⁵ Die Rechnungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller, Universität Oldenburg, durchgeführt: Patrick Zark, geplante Dissertation, Oldenburg, 2012.

¹⁶ Der Pyramidalisierungswinkel β ist definiert als Winkel zwischen dem Vektor der exozyklischen B-Pb-Bindung und der durch das Bleiatom und seine benachbarten Siliziumatome aufgespannten Ebene.

¹⁷ Die Berechnungen dieses Abschnitts stammen von Prof. Dr. Thomas Müller, Universität Oldenburg.



Schema 2.40: Modellierte Reaktion zur Bildung eines bicyclischen Distannens.

Ergebnis dieser Rechnungen sind niedrige Aktivierungsbarrieren für die 1,2-Silylwanderungen von jeweils ca. 30 kJ/mol.

Bei Verwendung der realen Verbindungen in Berechnungen der Thermodynamik des Systems zeigt sich, daß beide Formen des Distannens in Schema 2.30 (also exo- und endozyklische Variante) und auch das Stannylstannylene energetisch deutlich niedriger liegen als das zuerst gebildete fünfgliedrige zyklische Stannylene. Der Energiegewinn beträgt in der Reihenfolge des Auftretens der Intermediate 58,3 kJ/mol, 35,4 kJ/mol und 61,1 kJ/mol (Abb. 2.54).

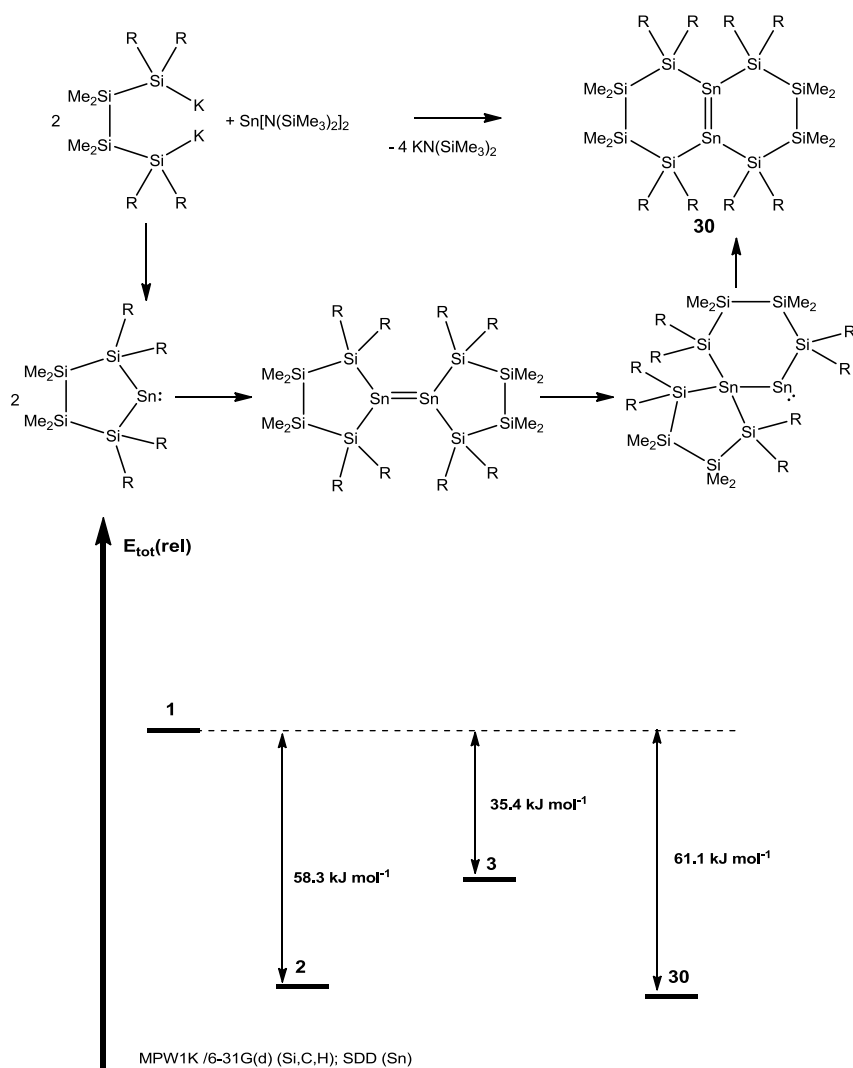


Abb. 2.54: Thermodynamik der Reaktion zur Bildung des bicyclischen Distannens **30** aus dem zunächst geformten Stannylene ($E = 0$, 1) über das exozyklische Distannens (hier mit 2 bezeichnet) und das intermediäre Stannylstannylene (3). $R = \text{SiMe}_3$.

Die Berechnung der Struktur des Distannens **30** in der Gasphase ergibt ein C_2 -symmetrisches Molekül, das in allen wesentlichen Parametern mit der experimentellen Festkörperstruktur übereinstimmt. Der Sn-Sn-Abstand wird zu 270,7 pm vorhergesagt, gefunden wurde 266,8 pm. Die NBO-Analyse [89] der mittels DFT gefundenen Elektronendichte schreibt der Zinn-Zinn-Bindung in Distann **30** basierend auf einem Wiberg-bond-index (WBI) von 1,66 einen Mehrfachbindungscharakter zu. Zum Vergleich bietet sich die Betrachtung des WBI der Stammverbindung Sn_2H_4 an, sowohl in der planaren Form (D_{2h}) als auch in der *trans*-bent Minimumstruktur mit C_{2h} -Symmetrie. Diese betragen 1,94 in der planaren und 1,55 in der Minimumstruktur.

Auch die beim Vergleich der Kristallstruktur von **30** mit Sekiguchis Distannen **29** und Klinkhammers Bishypersilylzinn aufgefallene Variabilität der zentralen Zinn-Zinn-Doppelbindungseinheit wurde in silico am Modellsystem $(\text{SiH}_3)_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{SiH}_3)_2$ untersucht (Abb. 2.55).

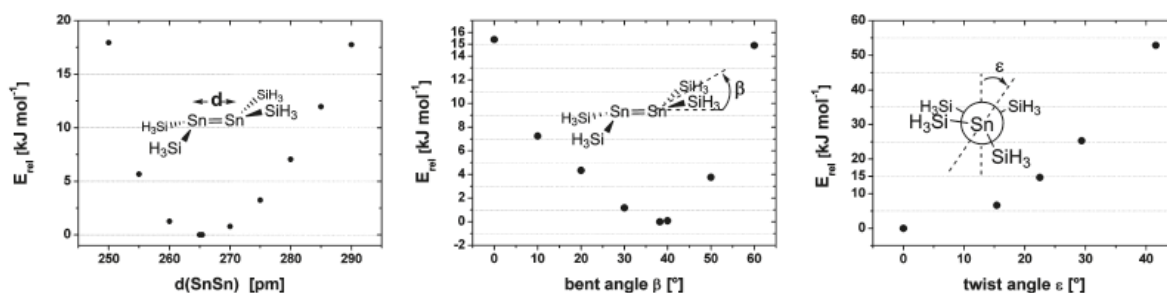


Abb. 2.55: Energieaufwand für Dehnung, *trans*-Abwinklung und Verdrillung der zentralen Sn-Sn-Doppelbindung im Modellsystem $(\text{SiH}_3)_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{SiH}_3)_2$

Abbildung 2.55 zeigt, daß eine Variation der Bindungslänge zwischen 250 pm und 290 pm, der *trans*-Abwinklung zwischen 0° und 60° oder der Verdrehung zwischen 0° und $22,5^\circ$ jeweils weniger als 15 kJ/mol erfordern.

2.4.7 Theoretische Untersuchung zu Plumbylen **39**

Als erstes Ergebnis der quantenchemischen Untersuchungen¹⁸ bleibt festzuhalten, daß die in der Gasphase frei optimierte Struktur des Dimers **39** die durch Röntgenkristallographie gefundene Struktur gut reproduziert (Abb. 2.56).

¹⁸ Die Berechnungen dieses Abschnitts wurden durchgeführt von Patrick Zark und Prof. Dr. Thomas Müller, Universität Oldenburg.

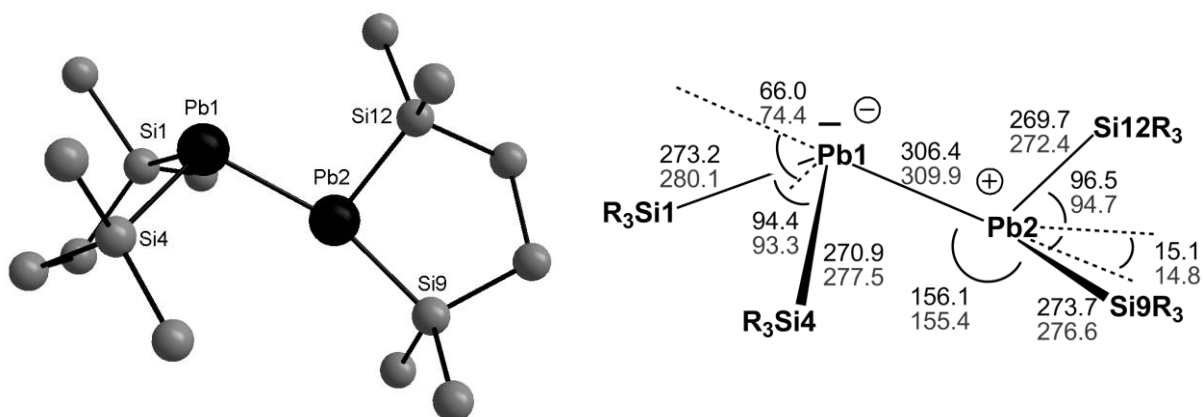


Abb. 2.56: Links: Berechnete Struktur für Plumbylendimer **39** ohne Methylgruppen. M062X/Pb: SDD; Si, C, H: 6-31G(d). Rechts: Bindungslängen und -winkel in **39**. Dabei werden die experimentellen Daten oben, die berechneten unten dargestellt. Für die experimentelle Struktur aus Röntgenbeugungsdaten siehe Abb. 2.48.

Weiterhin entsprechen beide Plumbylenfragmente in **39** für sich genommen recht gut der frei in der Gasphase optimierten Form des monomeren Plumbylens. Die Dimerisierung von zwei Teilen Plumbylen zu **39** hat quantenchemisch keinen Einfluß auf Bindungslängen und Winkel (Abb. 2.57).

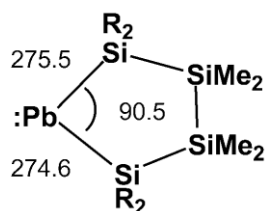


Abb. 2.57: Berechnete Struktur des monomeren Plumbylens, M062X/Pb: SDD; Si, C, H: 6-31G(d). Bindungslängen sind angegeben in pm, -winkel in °. R = SiMe₃.

Aus der experimentellen Struktur (Pyramidalisierung an Pb1, Planarität von Pb2) wurde ein stereogenes freies Elektronenpaar an Pb1 sowie ein unbesetztes p-Orbital an Pb2 abgeleitet. Die Analyse der Frontorbitale der berechneten Struktur von **39** weist das freie Elektronenpaar an Pb1 als HOMO aus. Das freie p-Orbital an Pb2 bildet dann das LUMO.

Ausweislich der NBO-Analyse [89] liegt zwischen den Atomen Pb1 und Pb2 eine schwache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vor. Eine solche Bindung ist stark polarisiert, für **39** kann die Bindung zu 25% an Pb1 und zu 75% an Pb2 lokalisiert werden.

Zusätzlich wurde der Wiberg-Bond-Index berechnet, um Aussagen über die Bindungsordnung machen zu können. Er beträgt in **39** 0,7014 und ist damit deutlich kleiner als in den Modellverbindungen Diplumban (H₃Pb-PbH₃) in gestaffelter Konformation (0,875) und Diplumben (Pb₂H₄) mit doppelter Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (0,8676). Somit ist der Bindungsgrad in **39** kleiner als im Falle einer klassischen Blei-Blei-Einfachbindung und ebenfalls kleiner als in bekannten Diplumbenen mit doppelter Donor-Akzeptor-Bindung [90]. Die folgende Abbildung 2.58 zeigt schematisch den Unterschied zwischen der doppelten

Donor-Akzeptor-Bindung in Diplumbenen (am Beispiel Pb_2H_4) und der einfachen Donor-Akzeptor Wechselwirkung in **39**.

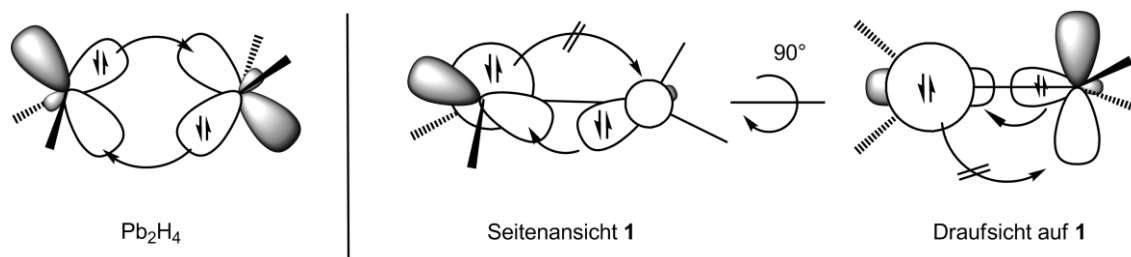


Abb. 2.58: Links: Doppelte Donor-Akzeptor Bindung in Diplumbenen (Pb_2H_4). Rechts: Einfache Donor-Akzeptor Wechselwirkung in **39**.

Die NBO-Analyse zeigt weiterhin, daß das freie Elektronenpaar an Bleiatom Pb1 nahezu reinen s-Charakter aufweist. Dies verhindert die sonst von Diplumbenen bekannte doppelte Donor-Akzeptor-Bindung, weil es mit dem potentiellen Akzeptororbital von nahezu reinem p-Charakter kaum in Wechselwirkung treten kann.

Als zusätzlichen schwachen Beitrag zur Blei-Blei-Bindung findet die NBO-Analyse eine negative Hyperkonjugation entlang des fast linearen Fragments Pb1-Pb2-Si9, als Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar an Pb1 und dem antibindenden Orbital zwischen Pb2 und Si9 (Abb. 2.59).

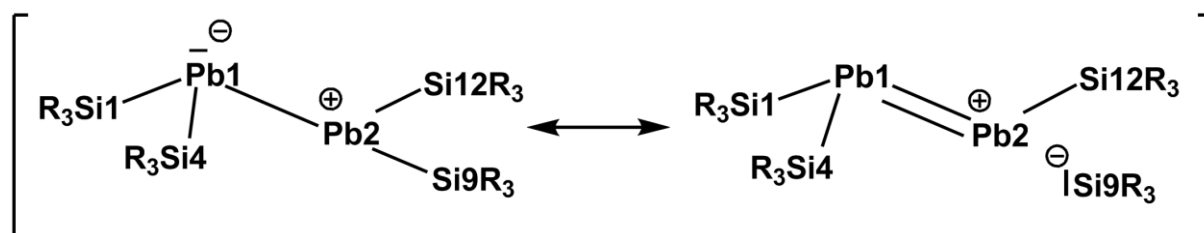


Abb. 2.59: Schematische Darstellung der negativen Hyperkonjugation entlang Pb1-Pb2-Si9.

Diese negative Hyperkonjugation schwächt die Pb2-Si9-Bindung, was sich quantenchemisch im verkleinerten Wiberg-Bond-Index dieser Bindung (0,637) gegenüber den drei anderen Pb-Si-Bindungen (0,708 bis 0,784) niederschlägt.

Auch die ebenfalls durchgeführte AIM-Analyse [91] ist konsistent mit den beschriebenen Ergebnissen und den experimentellen Befunden, jedoch stellt die AIM-Methode die Schwäche der Blei-Blei-Bindungen noch einmal heraus.

Alle theoretischen Analysen und der Vergleich mit experimentellen Strukturdaten bekannter Verbindungen sagen also für **39** eine besonders schwache Blei-Blei-Bindung voraus, die insbesondere schwächer ist als in Pb_2H_4 . Eine Berechnung der Bindungsdissoziationsenergie auf dem hohen M062X-Niveau [92] zeigt jedoch für **39** eine um 50% größere Bindungsdissoziationsenergie als für Pb_2H_4 . Ob dieses Widerspruchs wurde der Anteil der

Dispersionswechselwirkung an der Bindungsdissoziationsenergie untersucht. Dabei wurde in Anlehnung an ein Verfahren von Bühl und Mitarbeitern vorgegangen [93].

Die Auswertung dieser theoretischen Daten zeigt, daß sogar der überwiegende Teil der Bindungsenergie in **39** auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht und die von NBO- wie AIM-Analyse gefundene Blei-Blei-Bindung nur eine untergeordnete energetische Rolle spielt. Solche Bindungssituationen wurden bisher hauptsächlich für Disilane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten beschrieben. Zum Beispiel hat $\text{'Bu}_3\text{Si-Si'Bu}_3$ eine ungewöhnlich lange Si-Si-Bindung. Wibergs Erklärung dafür war die sterische Abstoßung zwischen den *tert.*-Butylgruppen [94]. Masters und Mitarbeiter zeigten später, daß dieses Disilan in der Gasphase exotherm dissoziiert [95]. In kondensierter Phase liegt jedoch das Disilan vor, eine Erklärung über Dispersionskräfte zwischen den *tert.*-Butylgruppen lieferte Bock [96]. Eine Arbeit zur Beteiligung von van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Bindung in der organischen Chemie erschien erst kürzlich in Nature [97]. Damit scheint das Thema der Dispersionswechselwirkung als Energiebeitrag zur Bindung allmählich die Beachtung zu finden, die ihm ob seiner Bedeutung zukommt [98]. Zusätzlich zeigt die hier vorliegende theoretische Studie exemplarisch, daß die unkritische Verwendung des populären Funktionals B3LYP [99] wegen der Vernachlässigung von van-der-Waals-Kräften problematisch ist.

2.5 Koordinationschemie an frühen Übergangsmetallen

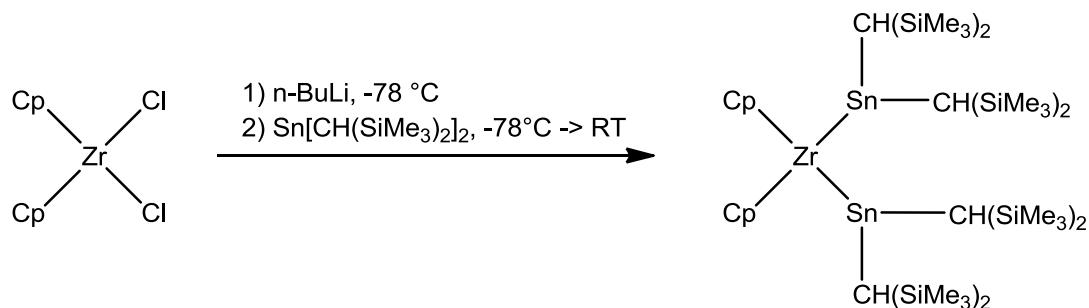
2.5.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

Die in Abschnitt 2.4. diskutierten Stannylene und Plumbylene sollten auf ihre Tauglichkeit als Komplexliganden für Übergangsmetalle untersucht werden. Primäres Syntheseziel war dabei die Darstellung terminaler Tetrylenkomplexe. Tetrylenkomplexe sind die schwereren Analoga der Carbenkomplexe, einer Substanzklasse mit Übergangsmetall-Kohlenstoff-Doppelbindung, die von Fischer und Maasböl im Jahre 1964 erstmals beschrieben wurde [100]. Später konnte durch Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden, daß in Fischers Verbindungen $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})$ und $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})(\text{OMe})$ planare Carben-Kohlenstoffatome vorliegen [101]. In diesen als Fischer-Typ bezeichneten Carbenkomplexen liegt das Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe vor und am Carbenkohlenstoff gibt es einen π -Donor Substituenten.

Zehn Jahre später gelang Schrock die Darstellung eines Carbenkomplexes mit einem Übergangsmetall in einer hohen Oxidationsstufe, namentlich $[\text{Ta}(\text{CH}_2^t\text{Bu})_3=\text{CH}^t\text{Bu}]$ [102].

Schwerere Tetrylenkomplexe erblickten das Licht der Welt im Jahre 1976, als die Gruppen um Jutzi und Lappert mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}(\text{SR}_2)_2]$ [103] und $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Ge}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$ [104] die ersten Germylenkomplexe beschrieben.

Die Entwicklung der Chemie der Tetrylenkomplexe ist seitdem auf die Übergangsmetalle der sechsten und späteren Gruppen fokussiert. In der 4. Gruppe sind nur wenige Beispiele bekannt, die ersten stammen von Piers und Mitarbeitern [105]. Sie erzeugten einen Zirkonocenbis(stannylene)komplex durch thermische Zersetzung von Negishis Zirkonocenquelle [106] in Gegenwart von Lapperts Stannylene $\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (Schema 2.41) [107].



Schema 2.41: Darstellung eines Zirkonocen(bisstannylene)komplex nach Piers.

Kürzlich benutzten Ruzicka und Mitarbeiter dieselbe Synthesestrategie zur Darstellung von Bis(stannylene)zirkonocenkomplexen mit ihrem C,N-chelatartigen Stannylene Bis(*o*-N,N-dimethylaminomethyl)phenylzinn [108]. Ihr Versuch, diese Methode auf Plumbylenkomplexe

auszuweiten, schlug fehl und generell sind Plumbylenkomplexe der Übergangsmetalle rar [109].

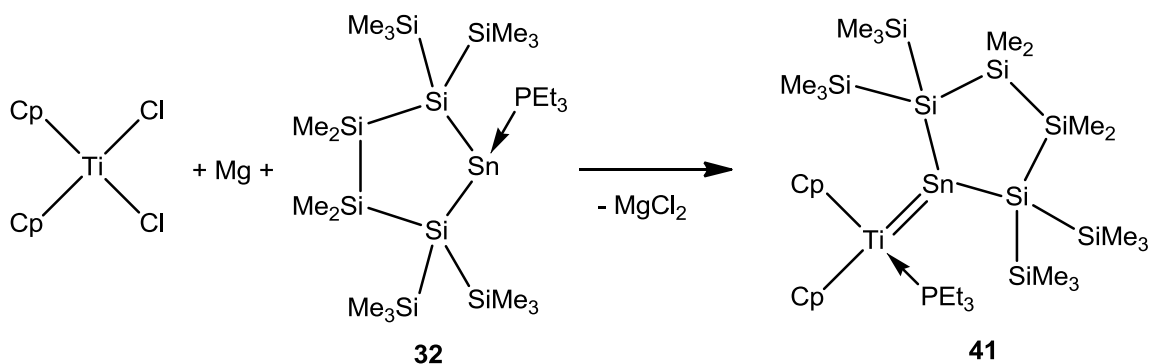
Bekannt ist durch Sekiguchi und Mitarbeiter ein Silylenkomplex des Hafnocens. Die Synthese gelang durch Umsetzung eines 1,1-Dilithiosilans mit Cp_2HfCl_2 unter Eliminierung von 2 Äquivalenten LiCl [110]. Gernylen- und Plumbylenkomplexe der 4. Gruppe waren bis dato unbekannt.

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Entwicklung einer neuen Methode zur Darstellung von Stannylen- und Plumbylenkomplexen früher Übergangsmetalle.

2.5.2 Darstellung von Tetrylenkomplexen früher Übergangsmetalle

Eine viel genutzte Methode zur Darstellung von Titanverbindungen in der Oxidationsstufe +2 ist die Reduktion von Titan(IV)verbindungen mit Magnesium. Beispiele sind die Darstellung von Rosenthals Titanocenquelle $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})$ [20] oder die Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ nach Thewalt [111].

Der Versuch zur Darstellung von Monophosphan-monostannylentitanocenkomplexen durch Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium in der Gegenwart von Stannylenphosphanaddukt **32** lag daher nahe (Schema 2.42).



Schema 2.42: Darstellung des ersten Titanstannylenkomplexes (**41**).

Wird nach Schema 2.42 Titanocendichlorid mit **32** und Magnesium in THF gerührt, so tritt nach ca. drei Stunden eine intensive Blaufärbung der Reaktionsmischung auf, in der Titanstannylenkomplex **41** die einzige pentanlösliche Verbindung bildet, die durch Kristallisation isoliert werden kann. Die Kristallstruktur konnte bestimmt werden (Abb. 2.60).

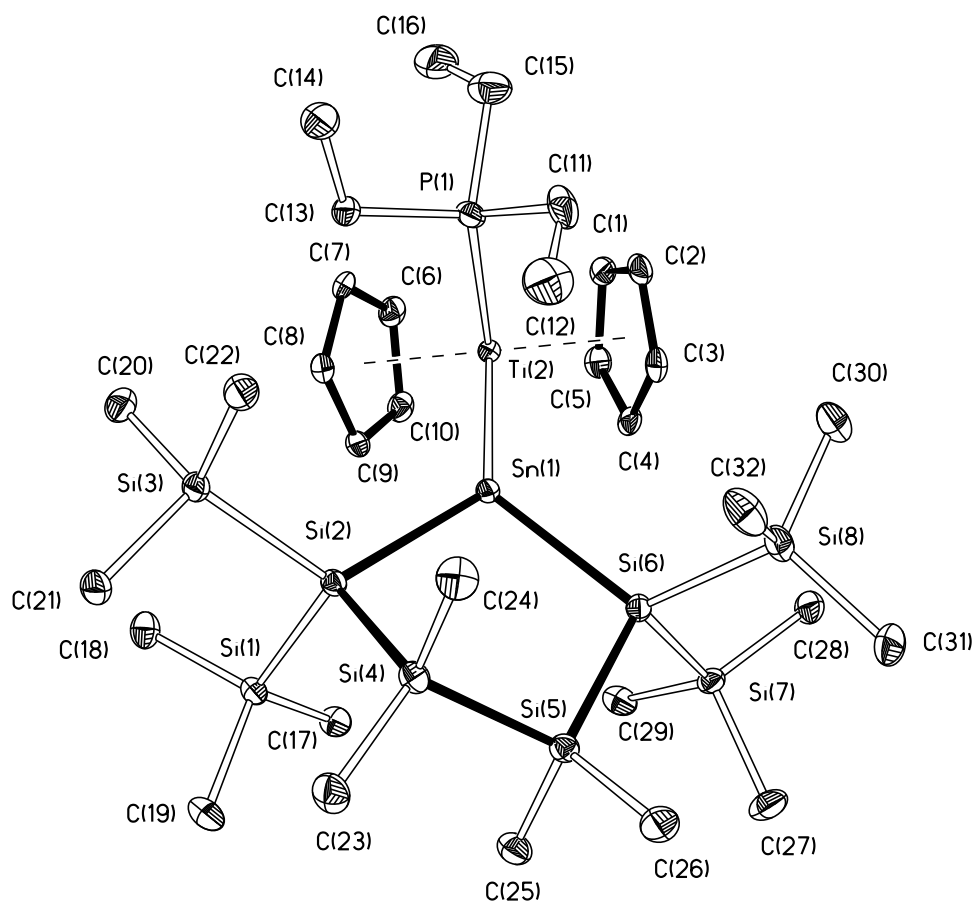


Abb. 2.60: Molekülstruktur im Festkörper des Titanstannylenekomplexes **41**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **41** findet man das Stannylzinnatom als Dublett bei 1635 ppm. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{PSn}}$ beträgt 266 Hz (Abb. 2.61)

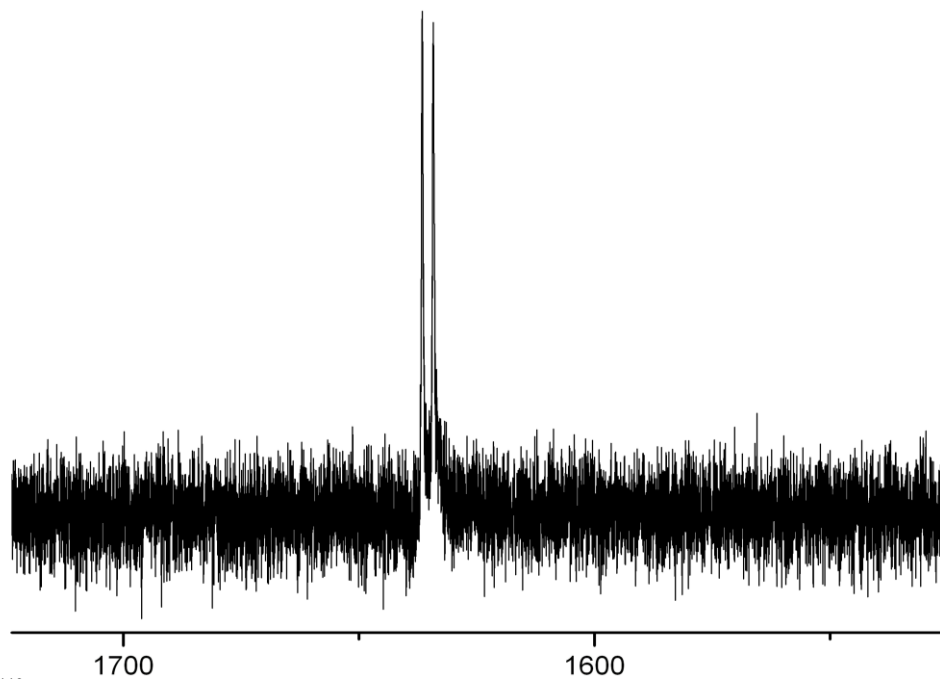
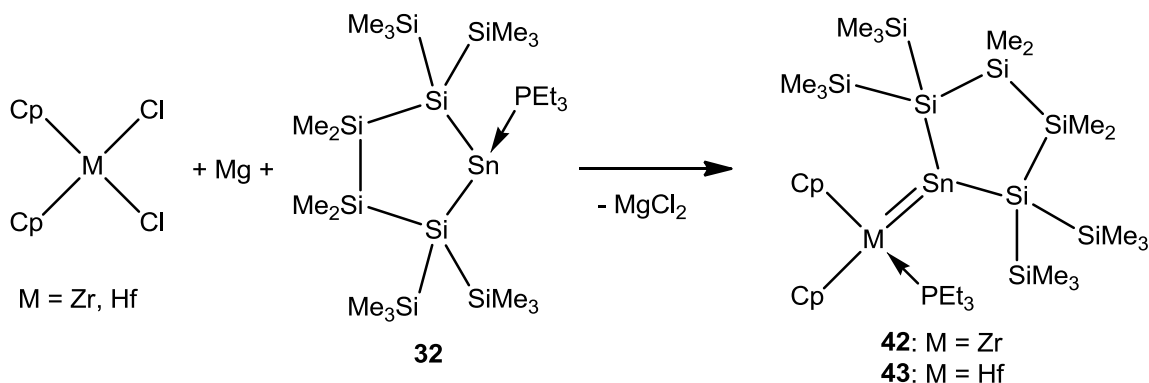


Abb. 2.61: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von Titanstannylenekomplex **41**.

Die Methode zur Darstellung von Stannylenkomplexen entpuppte sich als allgemein anwendbar für die 4. Gruppe. Bei Verwendung von Zirkonocendichlorid und Hafnocendichlorid konnten in hohen Ausbeuten die tiefvioletten Stannylenkomplexe des Zirkonocens (**42**) und Hafnocens (**43**) erhalten werden (Schema 2.43). Von beiden Verbindungen wurden die Molekülstrukturen im Festkörper bestimmt (Abb. 2.62 und 2.63).



Schema 2.43: Darstellung von Zirkonocen- und Hafnocenstannylenkomplexen.

Alle drei Gruppe 4-Metallocenstannylenkomplexe kristallisieren isotyp. Die Möglichkeit zur Darstellung von Monophosphan-monostannylenkomplexen des Zirkonocens durch Zugabe von PMe_3 zu Lösungen seines Bis(stannylen)komplexes wurde von Piers erwähnt, allerdings wurde die erhaltene Verbindung nicht näher beschrieben [112].

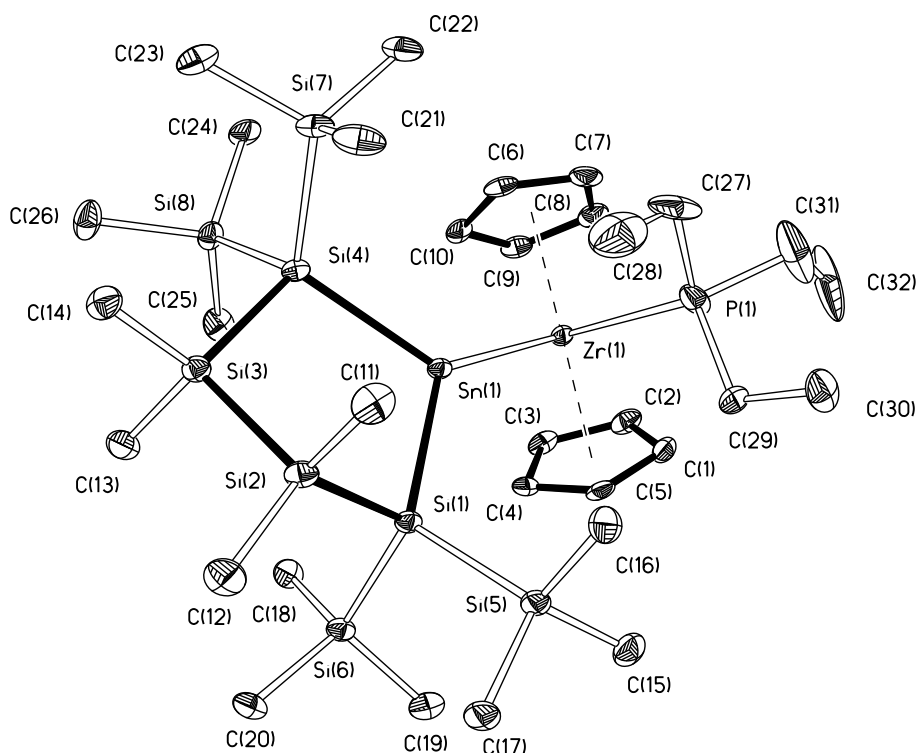


Abb. 2.62: Molekülstruktur im Festkörper von Zirkonocenstannylenkomplex **42**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Hafniumverbindung **43** repräsentiert den ersten bekannten Hafniumstannylenekomplex.

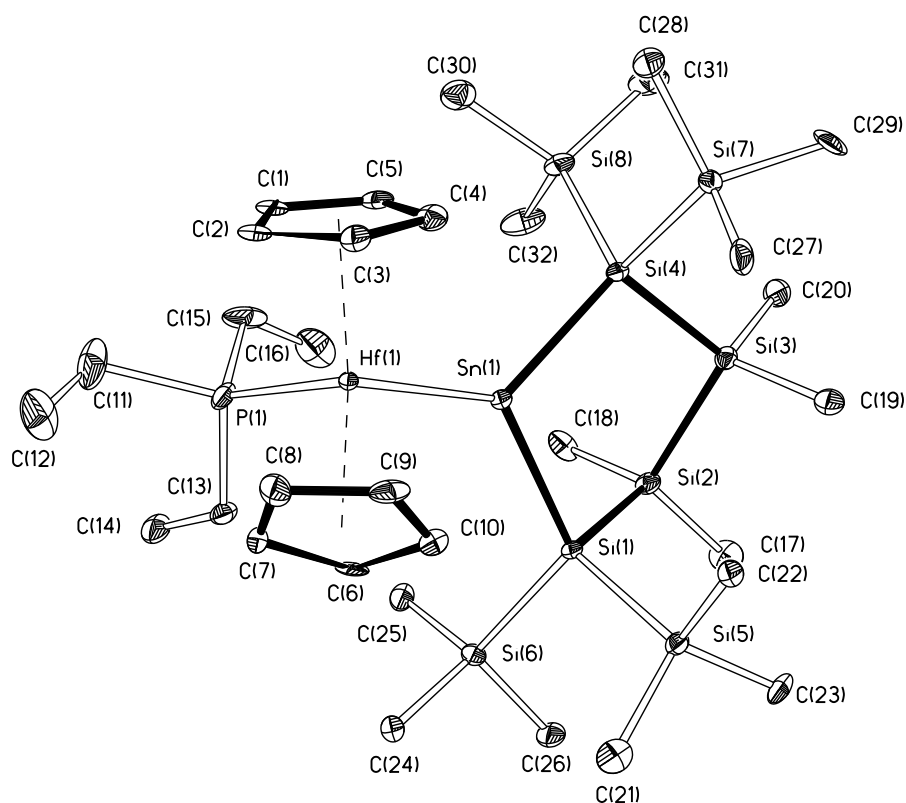
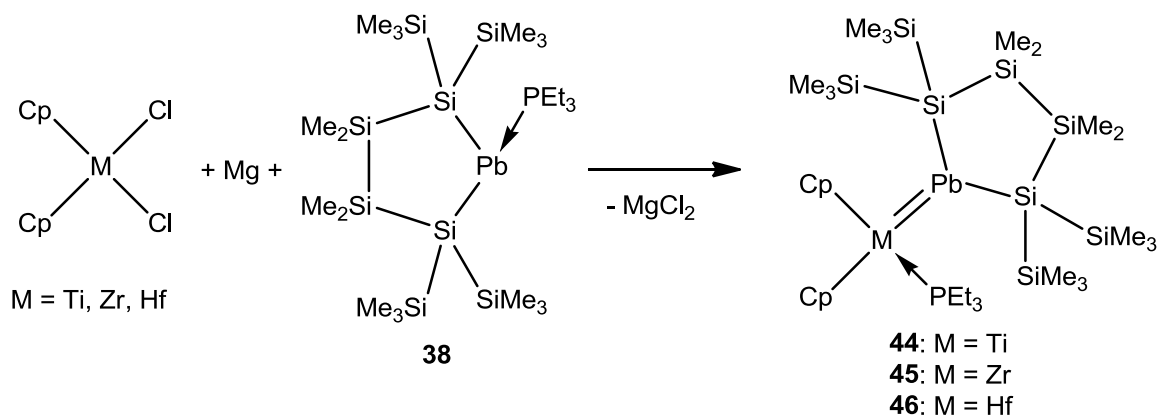


Abb. 2.63: Molekülstruktur im Festkörper von Hafnocenstannylenekomplex **43**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auch die Komplexe **42** und **43** zeigen mit $\delta = 1263$ ppm bzw. $\delta = 1080$ ppm Dubletts bei tiefem Feld im ^{119}Sn -NMR-Spektrum, allerdings im Vergleich zu **41** ins Hochfeld verschoben.

Im Anschluß an diese Experimente wurde der Versuch unternommen, die Synthese der Stannylenekomplexe auf Plumbylenekomplexe auszuweiten. Tatsächlich führt Reduktion der Gruppe 4-Metalloendichloride mit Magnesium in der Gegenwart von Plumbylenphosphanaddukt **38** selektiv zu den Metalloenplumbylenkomplexen (Schema 2.44).



Schema 2.44: Darstellung von Gruppe 4-Metalloenplumbylenkomplexen.

Die Titanverbindung **44** ist dunkelgrün, die Zirkonium- und Hafniumkomplexe sind beide tiefviolett und makroskopisch von ihren Zinnhomologen nicht zu unterscheiden. Auch kristallisieren alle sechs Verbindungen dieses Typs mit sehr ähnlichen Zellkonstanten in derselben Raumgruppe. Die Molekülstrukturen im Festkörper der Plumbylenkomplexe finden sich in den Abbildungen 2.64, 2.65 und 2.66.

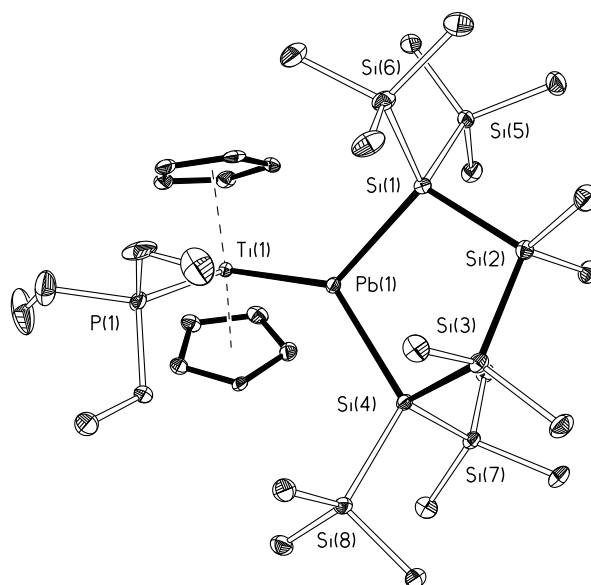


Abb. 2.64: Molekülstruktur im Festkörper des Titanplumbylenkomplex **44**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Verbindungen **44** bis **46** sind nicht nur die ersten Gruppe 4-Plumbylenkomplexe, sondern auch die ersten bekannten Verbindungen mit Gruppe 4-Metall-Blei-Bindungen überhaupt.

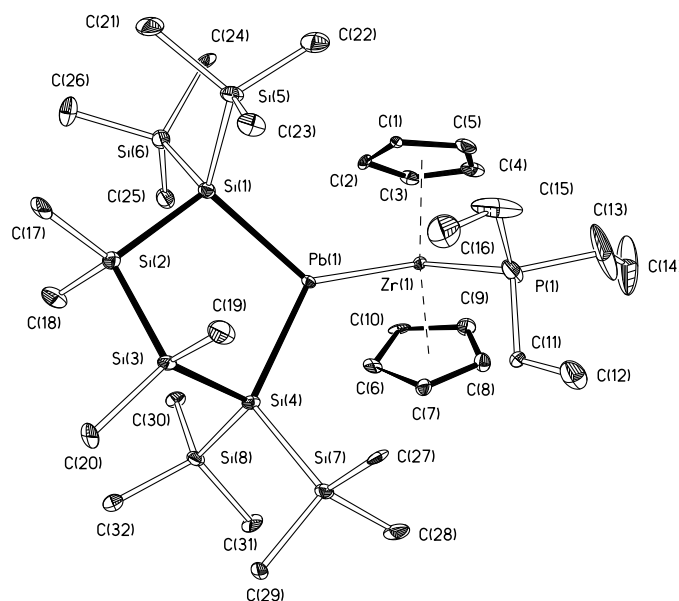


Abb 2.65: Molekülstruktur im Festkörper von Zirkoniumplumbylenkomplex **45**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie schon bei den Stannylenkomplexen im ^{119}Sn -NMR beobachtet, finden sich auch bei den Plumblylenkomplexen die ^{207}Pb -NMR-Resonanzen bei tiefem Feld. Der Verschiebungsbereich reicht von 5299 ppm im Titankomplex **44** bis 3462 ppm im Hafniumkomplex **46**.

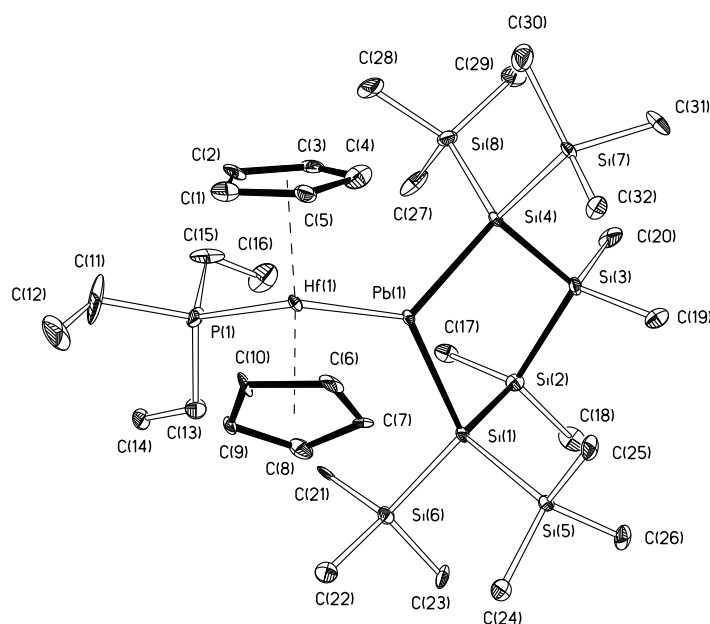
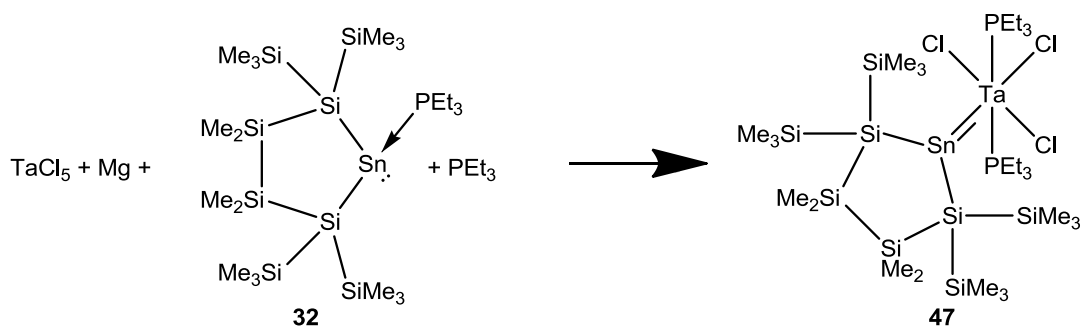


Abb 2.66: Molekülstruktur im Festkörper des Hafniumplumblylenkomplex **46**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In der Zwischenzeit wurde die Methode auch auf Germylenkomplexe übertragen, ausgehend von analogen fünfgliedrigen zyklischen Germylenphosphanaddukten.¹⁹ Weiterhin wurde anschließend versucht, das Verfahren auf Übergangsmetalle außerhalb der 4. Gruppe auszuweiten. Da die NMR-Spektroskopie (siehe übernächster Abschnitt) die Zunahme der Doppelbindungsstärke zwischen Übergangsmetall und Tetrylen mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetalls innerhalb einer Gruppe nahelegte, fiel die Wahl auf Tantal. Außerdem sind für Tantal eine Reihe von Carbenkomplexen bekannt, wurden die Schrock-Carbene doch erstmals am Tantal beobachtet [102]. Reduktion von TaCl_5 mit Magnesium in Gegenwart von Stannylen **32** und einem zusätzlichen Äquivalent Triethylphosphan führt tatsächlich zur Bildung von Tantalstannylenkomplex **47** (Schema 2.45).



Schema 2.45: Darstellung des Tantalstannylenkomplexes **47**.

¹⁹ Johann Hlina, laufende Dissertation, TU Graz.

Tantalstannylenkomplex **47** ist wiederum die erste Verbindung mit Ta-Sn-Doppelbindung. Eindeutiges Zeichen für das Vorliegen dieses Komplexes, dessen violette Kristalle nicht von hinreichender Qualität für eine befriedigende Strukturverfeinerung waren, ist das charakteristische ^{119}Sn -NMR-Spektrum (Abb. 2.67).

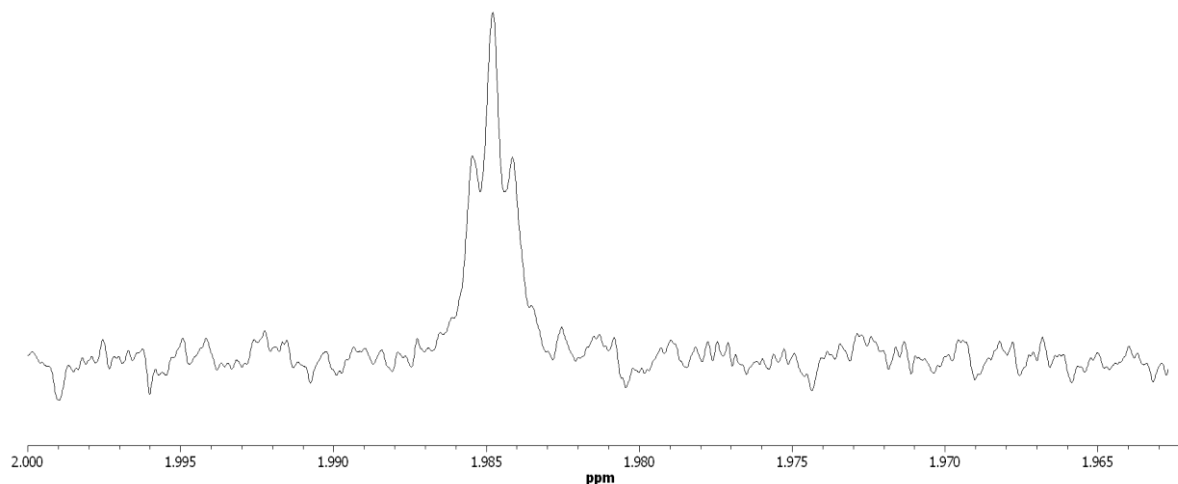
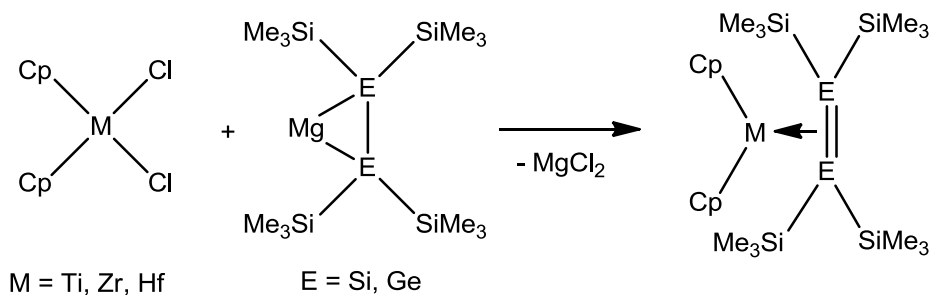


Abb 2.67: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Tantalstannylenkomplexes **47**.

Die Tripletstruktur belegt die Anwesenheit zweier äquivalenter Phosphoratome in 2J -Abstand, und die Verschiebung von 1985 ppm liegt im zuvor für Stannylenkomplexe etablierten Bereich. Dieselbe Kopplungskonstante $^2J_{\text{PSn}}$ von 73 Hz wird auch im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung gefunden. Weiterhin belegt die Singulettresonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum gemeinsam mit dem Triplettsignal des Zinnliganden die meridionale Anordnung der drei verbliebenen Chloride in Komplex **47**.

2.5.3 Bis(tetrylen)komplexe der Gruppe-4-Metallocene

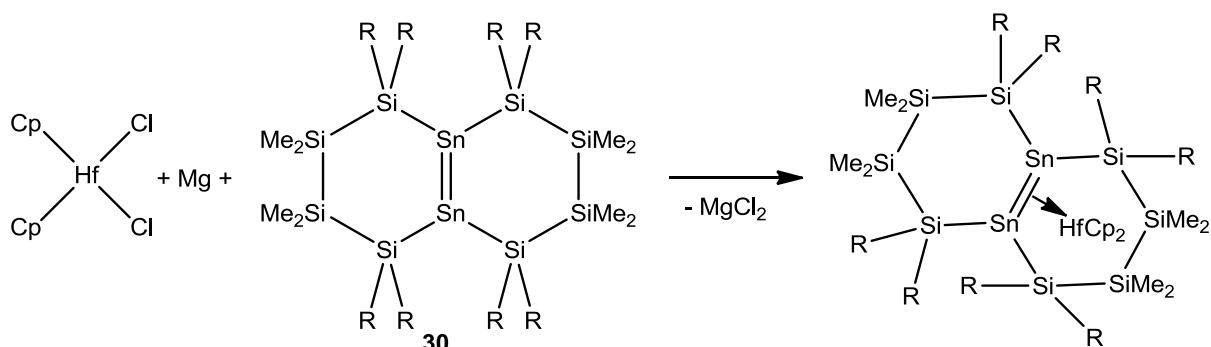
Marschner und Mitarbeitern gelang durch Reaktion von 1,2-Oligosilanyldianionen und 1,2-Oligogermanyldianionen mit Gruppe 4-Metallocendichloriden die Darstellung von Digermen- und Disilenkomplexen der Gruppe 4-Metalle (Schema 2.46) [26].



Schema 2.46: Darstellung von Disilen- und Digermenkomplexen von Gruppe 4-Metallen.

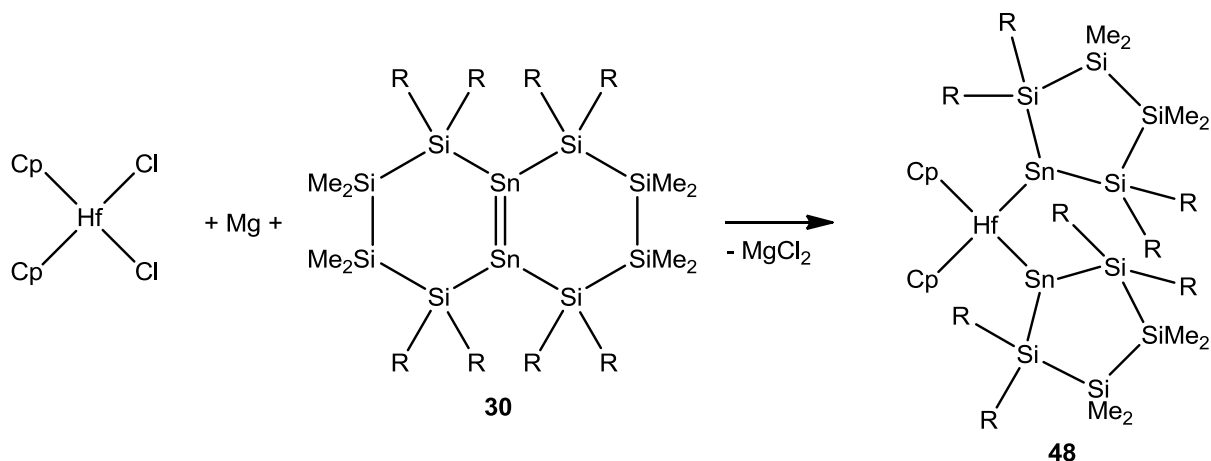
Bei Verwendung entsprechender 1,2-Distannanide wurden jedoch keine Distannenenkomplexe, sondern Metallacyclotetrastannane isoliert [26]. Da in Distannen **30** die zentrale

Sn-Sn-Einheit durch die bityklische Struktur zusammengehalten wird, sollte versucht werden unter reduktiven Bedingungen einen Hafnocendistannenenkomplex zu präparieren (Schema 2.47).



Schema 2.47: Versuchte Darstellung eines Hafnocendistannenenkomplexes. R = SiMe₃.

Zum Erhalt eines stabilen, isolierbaren Hafnium Disilen- und Digermenkomplexes mußten Marschner und Mitarbeiter Phosphan zugeben [26]. Nach Zugabe von Triethylphosphan zur Reaktionsmischung der Umsetzung nach Schema 2.47 wurde überraschenderweise der bereits bekannte Hafnocenstannylenekomplex **43** erhalten. Die Reaktion wurde also ohne Zugabe von Phosphan wiederholt (Schema 2.48). Reaktionsprodukt ist in guter Ausbeute der Hafnocenbis(stannylene)komplex **48**. Durch Zugabe von Triethylphosphan läßt sich, wie bereits von Piers an seinem Zirkonocenbis(stannylene)komplex beobachtet, einer der beiden Stannylene liganden substituieren [112].



Schema 2.48: Darstellung des Hafnocenbisstannylenekomplexes **48**. R = SiMe₃.

Bis(stannylene)hafnocenkomplex **48** bildet schwarze stäbchenförmige Kristalle. Diese wurden einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen. Leider war trotz mehrfachen Umkristallisierens die Kristallqualität recht niedrig. Als Konstitutionsbeweis ist Abbildung 2.68 aber sicherlich ausreichend.

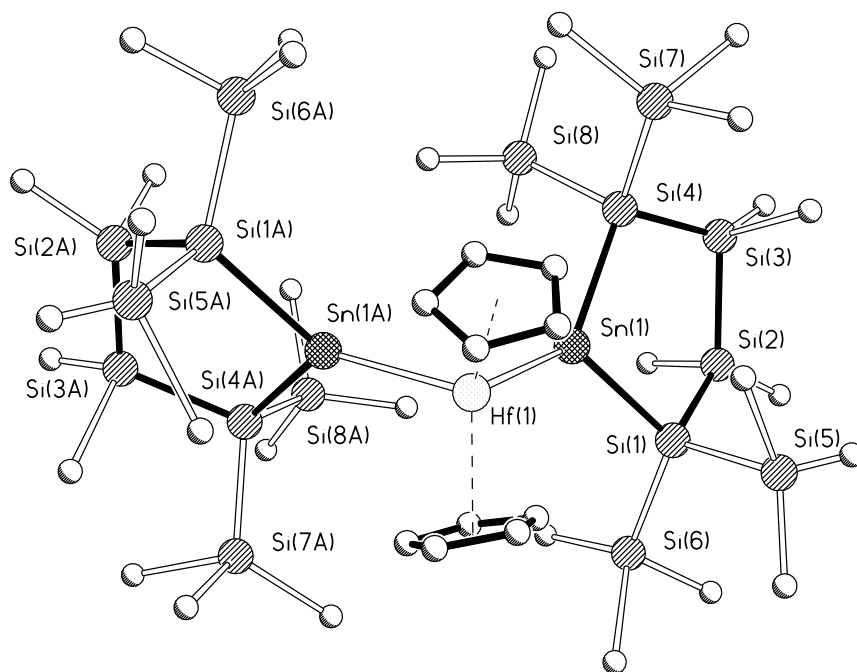


Abb. 2.68: Molekülstruktur im Festkörper des Bis(stannylen)hafnocenkomplexes **48**. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit Titanocendichlorid wurden bessere Kristalle erhalten, allerdings war in diesem Falle das Ausgangsmaterial **30** noch mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ verunreinigt, so daß ein 1:1 Kokristallisat aus Titanocen(bisstannylen)komplex **49** und $\text{Cp}_2\text{TiN}(\text{SiMe}_3)_2$ gefunden wurde (Abb. 2.69).

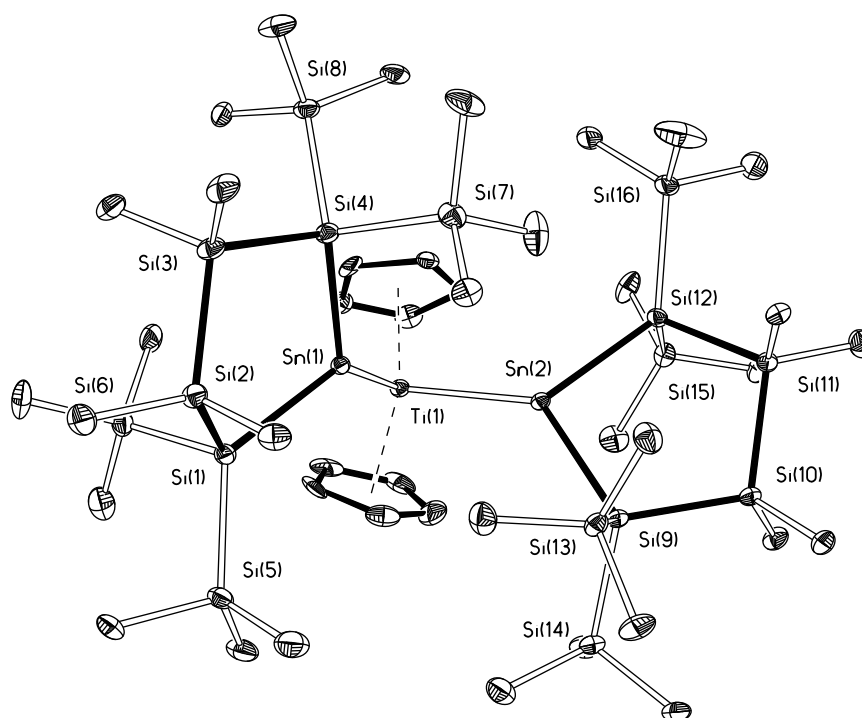
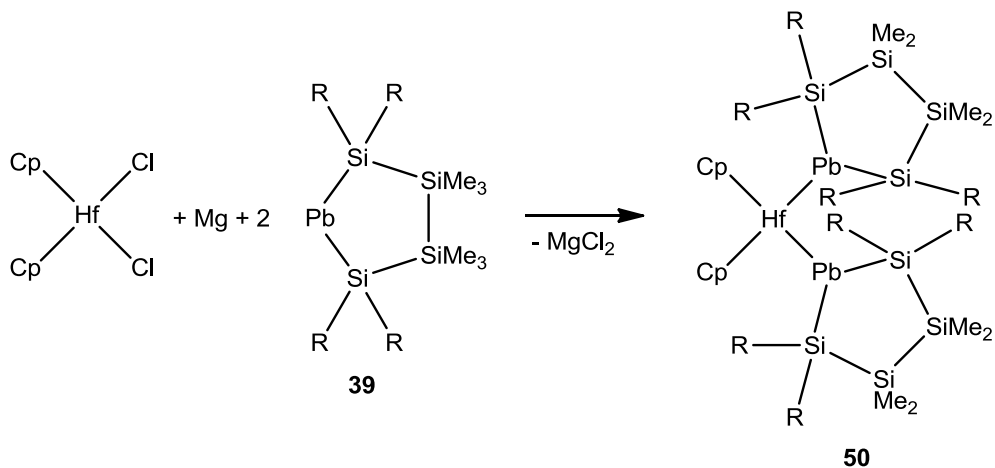


Abb. 2.69: Molekülstruktur im Festkörper des Bis(stannylen)titanocenkomplexes **49**. Das kokristallisierte $\text{Cp}_2\text{TiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ein weiterer Befund, in Übereinstimmung zur Reaktivität von Lapperts Distannen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSn}=\text{SnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Zirkonocen [105], ist daß auch bei Verwendung eines Überschusses von Hafnocen- oder Titanocendichlorid die Bis(stannylen)komplexe gefunden werden.

Im Anschluß wurde die Reaktion auch mit dem Plumbylen **39** durchgeführt. Nach Schema 2.49 führt die Reduktion von Hafnocendichlorid mit Magnesium in Gegenwart von zwei Äquivalenten Plumbylen **39**²⁰ zur Bildung des Bis(plumbylen)hafnocenkomplexes **50**.



Schema 2.49: Darstellung des Bis(plumbylen)hafnocenkomplex **50**. R = SiMe_3 .

Auch von Bis(plumbylen)hafnocenkomplex **50** wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 2.70). Die Struktur ist wegen der großen Absorption im Pb-Hf-Pb-Kern ebenfalls nur von mäßiger Qualität.

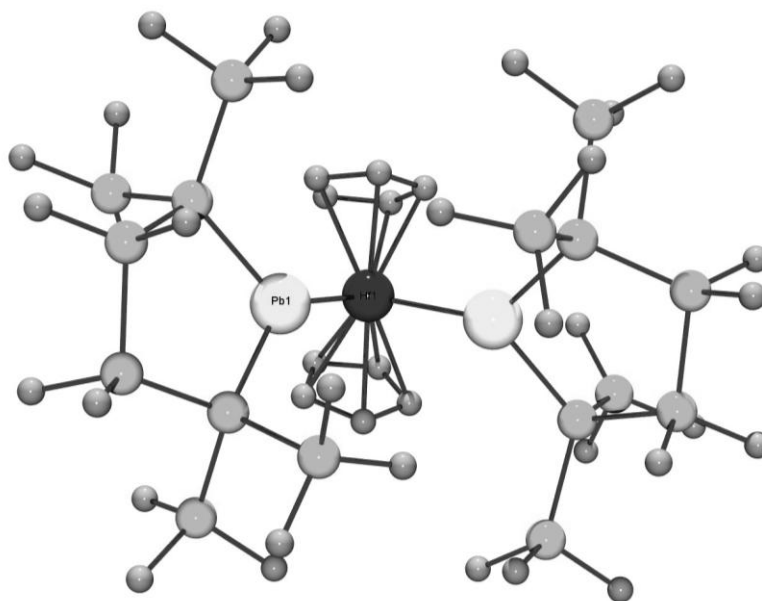
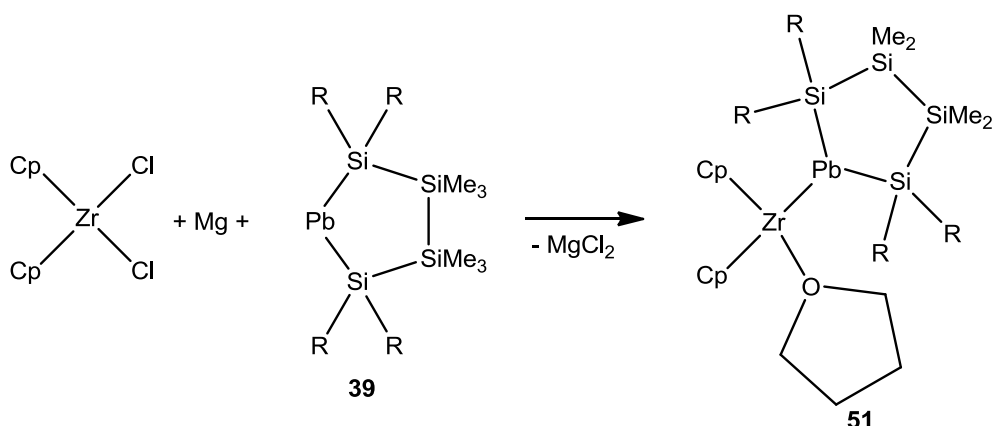


Abb. 2.70: Molekülstruktur im Festkörper des Bis(plumbylen)hafnocenkomplex **50**. Zur besseren Übersicht werden Wasserstoffatome nicht dargestellt.

²⁰ Plumbylen **39** liegt wie weiter oben diskutiert im Festkörper Dimer vor, jedoch besteht kein Zweifel an der Dissoziation in monomere Plumbyleneinheiten in Lösung. Daher wird hier zur Vereinfachung der Darstellung **39** als monomer angesehen.

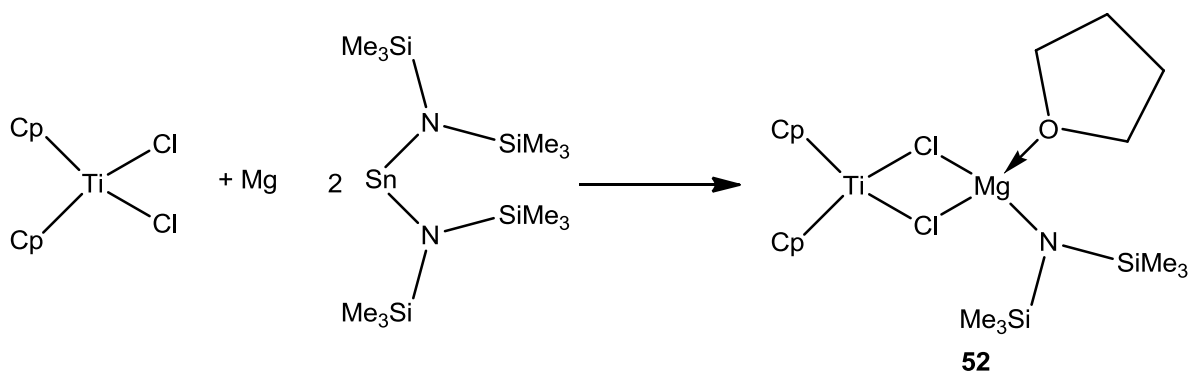
Beim Wechsel von Zinn zum Blei entfällt die Präferenz für die Bildung von Bis(tetrylen)-komplexen im Falle der Verwendung eines Überschusses an Metallocendichlorid. Es wurde Zirkonocendichlorid in Gegenwart eines Unterschusses an **39** reduziert und der erhaltene Komplex war ein Analogon zu Zirkonocenplumbylenkomplex **45**, in dem die zusätzliche Lewisbase PEt_3 am Zirkonium durch THF ersetzt ist (Schema 2.50). Ein Versuch zur Darstellung eines Bis(plumbylen)komplexes des Zirkonocen unter Verwendung eines Überschusses an Plumbylenphosphanaddukt **39** erfolgte nicht.



Schema 2.50: Darstellung des Monoplumbylen-THF-zirkonocenkomplexes **51**. R = SiMe_3 .

Nicht gelungen sind im Rahmen dieser Doktorarbeit Versuche, die Koordinationschemie von bissilylierten Stannylene und Plumbylenen an frühen Übergangsmetallen um die azyklischen Bishypersilylderivate zu erweitern.

Beim Versuch der Darstellung eines Titanocenkomplexes von Lapperts Bis(amido)stannylene durch Reduktion von Titanocendichlorid mit Magnesium in Gegenwart von zwei Äquivalenten $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (Schema 2.51) wurde kein Stannylenekomplex erhalten. Stattdessen gefunden wurden Kristalle eines Komplexes mit Titan in der Oxidationsstufe +3, in dem eine $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}_2$ - Einheit, ein Bis(trimethylsilyl)amid und ein Molekül THF ein Mg^{2+} -Kation koordinieren.



Schema 2.51: Darstellung von Titanatkomplex **52**.

Der grüne Komplex **52** ist gut löslich in Pentan und wegen seines paramagnetischen Ti(III)-Zentrums NMR-spektroskopisch nicht zu beobachten. Die Aufklärung der Identität des Reaktionsprodukts **52** gelang durch Einkristallstrukturanalyse (Abb. 2.71). Ursächlich für das unerwartete Ergebnis der Reaktion sind sicherlich zwei Effekte: Zum einen wird das Zinn(II)-Zentrum in Lapperts Bis(amido)stannylene von zwei elektronegativen Gruppen umgeben, so daß das stärker positivierte Zinn leichter reduziert wird als im Falle der disilylierten Stannylene, zum anderen ist Lapperts Stannylene kein guter π -Akzeptor-Ligand, so daß die Reduktion des Titans über die Oxidationsstufe +3 hinaus erschwert wird.

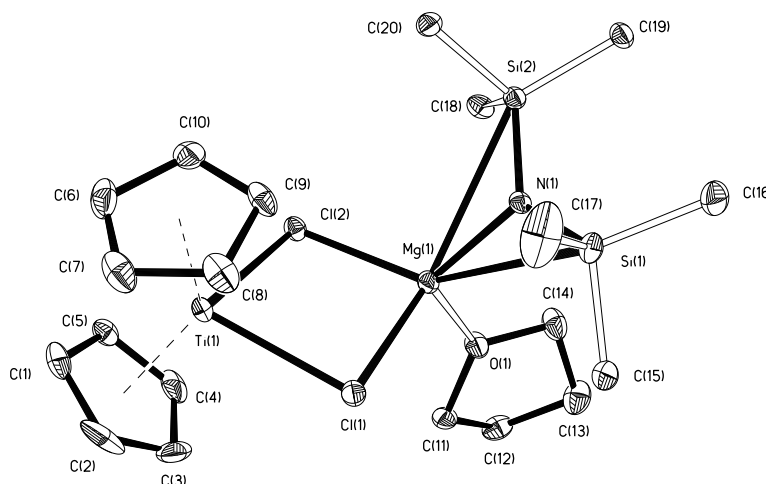


Abb. 2.71: Molekülstruktur im Festkörper des Magnesiumtitanats **52**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

2.5.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Für alle Tetrylenphosphanmetallocene dieser Serie lassen sich gemeinsame Trends beobachten: So sind die ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -Resonanzen der Titankomplexe am weitesten ins Tieffeld verschoben, um dann mit steigender Ordnungszahl zu tieferen Verschiebungswerten zu wandern. Für die ^{31}P -NMR-Verschiebungen gilt genau der gleiche Trend. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PSn}}$ schrumpfen in den Stannylenekomplexen mit der Ordnungszahl des Übergangsmetall, bei den Plumbylenkomplexen sind sie durchgängig zu klein, um beobachtet werden zu können. Dieser Teil der NMR-Daten ist in Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PSn}}$		$\delta^{207}\text{Pb}$	$\delta^{31}\text{P}$
41	1635 ppm	50,2 ppm	266 Hz	44	5299 ppm	57,6 ppm
42	1263 ppm	38,5 ppm	132 Hz	45	4165 ppm	46,3 ppm
43	1080 ppm	34,8 ppm	92 Hz	46	3462 ppm	45,5 ppm
48	1785 ppm	-	-	51	5770 ppm	-

Tabelle 2.5: Zusammenfassung von NMR-Daten der Tetrylenkomplexe. Für Hafnocenbis(plumbylen)komplex **50** konnte eine ^{207}Pb -Resonanz nicht gefunden werden.

Diese NMR-Daten lassen auf eine steigende Stärke der Rückbindung beim Übergang zu schwereren Übergangsmetallen schließen [113]. Mit 1080 ppm in Hafnocenstannylenkomplex **43** wird fast der Verschiebungsbereich von Distannen mit ausgeprägter Sn=Sn-Doppelbindung erreicht. Konsistent mit diesem Verhalten ist auch die Beobachtung, daß die ^{31}P -Verschiebung in gleicher Richtung sinkt und daß die Zinn-Phosphor-Kopplungskonstanten abnehmen. Wird dagegen, wie in Bis(stannylen)hafnocenkomplex **48** der σ -Donorligand gegen ein weiteres Stannylen ausgetauscht, so bewegt sich die ^{119}Sn -Resonanz wieder deutlich weiter ins Tieffeld, weil nun zwei π -Akzeptoren um das gleiche Elektronenpaar konkurrieren, wobei natürlich die Rückbindungsstärke pro Stannylen sinkt. Der gemessene Wert von 1785 ppm liegt von Piers Bis(stannylen)komplex aus betrachtet im Tieffeld (1677 ppm) [105]. In diesem Fall wird die eigentlich erwartbare bessere Rückbindung (von Hf vs. Zr) überkompensiert durch die inherent größeren Tieffeldverschiebungen von Silyl- gegenüber Alkylstannylenen.

Bei Plumbylen-THF-Hafnocenkomplex **51** liegt ebenfalls eine deutlich größere Tieffeldverschiebung vor als bei den analogen Phosphankomplexen. Dieser Befund ist jedoch wenig überraschend, da Phosphane bekanntermaßen bessere σ -Donor-Liganden sind als THF.

Ein weiteres Mal läßt sich bei Betrachtung der ^{29}Si -NMR-Spektren spektroskopisch die stärker werdende Rückbindung beobachten: Im Titanplumbylenkomplex **44** beträgt die ^{29}Si -NMR-Verschiebung der quarternären Siliziumatome -16 ppm. Diese direkt ans Blei gebundenen Siliziumkerne reagieren sensibel auf die geänderte elektronische Situation am Bleiatom mit einer stärkeren Hochfeldverschiebung auf -42 ppm im Zirkoniumkomplex **45** und -54 ppm im Hafniumkomplex **46**. In den Stannylenkomplexen ist dieser Effekt weniger ausgeprägt, aber immer noch zu sehen; die ^{29}Si -NMR-Verschiebung der quarternären Si-Atome ändert sich von -101 ppm im Titankomplex **41**, über -108 ppm im Zirkoniumkomplex **42** auf -110 ppm in der Hafniumverbindung **43**. Im Bis(stannylen)hafniumkomplex **48** ist in Übereinstimmung damit diese ^{29}Si -Resonanz bei -86 ppm zu finden. Ebenfalls in dieses Bild paßt das für Hafnocenbis(plumbylen)komplex **50** gefundene Verhalten, obgleich eine ^{207}Pb -Resonanz nicht gefunden werden konnte. Das ^{29}Si -Signal der quarternären Siliziumatome jedoch folgt dem dargestellten Trend zu Resonanzen bei höherem Feld mit Abnahme der Rückbindungsstärke. Mit $\delta = -16,6$ ppm erscheint das Signal in der Nähe des Signals von Titanocenplumbylenkomplex **44**.

2.5.5 Diskussion der Kristallstrukturen

Alle sechs Mono(phosphan)mono(tetrylen)komplexe der Gruppe 4-Metallocene kristallisieren mit nahezu identischen Gitterkonstanten in derselben Raumgruppe P-1. Weitere wichtige gemeinsame strukturelle Charakteristika treten auf. So sind in allen Vertretern dieses Typs die Gruppe 14-Atome planar koordiniert, mit Bindungswinkelsummen zwischen $359,5^\circ$ und $359,7^\circ$. Die Zinn-Übergangsmetall- und Blei-Übergangsmetallbindungsängen sind kurz, sowohl im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien [43] als auch im Falle des Zinns im Vergleich zu den Übergangsmetall-Zinn-Einfachbindungen (309 pm für Zr-Sn [114]). Für die Plumbylenkomplexe kann letzterer Vergleich nicht angestellt werden, da keine Gruppe 4-Plumbyl-Komplexe strukturell charakterisiert sind. Die metrischen Parameter der Mono(phosphan)mono(tetrylen)komplexe sind in Tabelle 2.6 zusammengefaßt.

	d(TM-E) Σ(KR)	Σ(Bindungswinkel um E)		d(TM-E) Σ(KR)	Σ(Bindungswinkel um E)
41	269 pm 299 pm	$359,6^\circ$	44	273 pm 306 pm	$359,6^\circ$
42	279 pm 314 pm	$359,5^\circ$	45	282 pm 321 pm	$359,6^\circ$
43	276 pm 314 pm	$359,6^\circ$	46	279 pm 321 pm	$359,7^\circ$

Tabelle 2.6: Übergangsmetall-Elementbindungsängen und Summe der Bindungswinkel um Zinn und Blei in den Mono(phosphan)mono(tetrylen)komplexen **41** bis **46**.

KR: Kovalenzradius, TM: Übergangsmetall, E: Gruppe-14-Element.

Bei der Betrachtung der Bindungsängen fällt auf, daß das Ausmaß der Bindungsverkürzung gegenüber der Summe der Kovalenzradien in der Reihenfolge Ti, Zr, Hf steigt. Die Kristallographie stützt also die auf Basis der NMR-Spektroskopie gemachte Aussage zur wachsenden Stärke der π -Rückbindung mit wachsender Ordnungszahl des Übergangsmetalls. In diese Sicht der Dinge fügt sich auch, daß im Zirkoniumstannylenkomplex **42** mit 279 pm die Bindungsänge von 287 pm in Piers Bis(stannylen)komplex deutlich unterschritten wird [112]. Ebenso ist im Titanmono(stannylen)komplex **41** der Sn-Ti-Abstand kleiner als im Titanbis(stannylen)komplex **49** (272 pm). Ebenfalls allen diesen sechs Komplexen gemeinsam ist der nahezu exakte 90° -Winkel zwischen Phosphan- und Tetrylenligand.

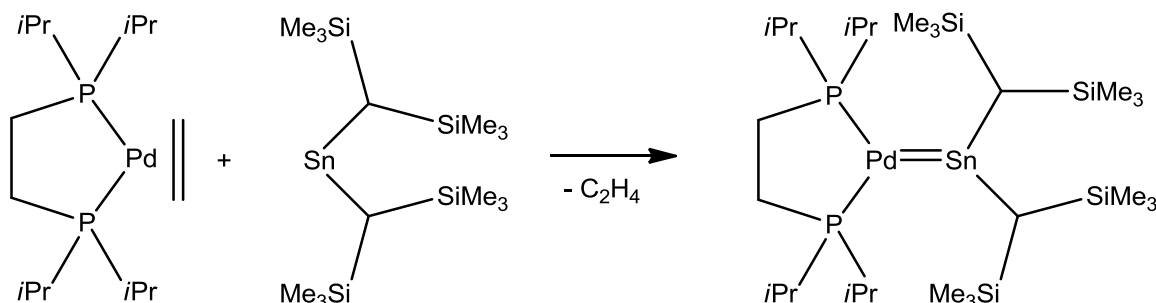
Die Strukturen der Hafnium(bisplumbylen)- und Hafniumbis(stannylen)komplexe sind nicht von ausreichender Qualität für detaillierte Diskussionen metrischer Parameter. Der

Titanbis(stannylen)komplex zeigt, wie bereits erwähnt, immer noch kurze, im Vergleich zum Phosphankomplex jedoch verlängerte Titan-Zinn-Abstände.

2.6 Chemie der Stannylene an späten Übergangsmetallen

2.6.1 Forschungsstand und Aufgabenstellung

Die Koordinationschemie von schwereren Tetrylenen an späten Übergangsmetallen, insbesondere der 10. Gruppe, ist ein viel erforschtes und recht gut verstandenes Gebiet. Bereits zu Beginn der 90er Jahre gelang der Arbeitsgruppe um Pörschke die Darstellung von Nickel- und Palladiumstannylenekomplexen. Die Darstellung des Palladiumstannylenekomplexes beruhte auf der Substitution eines labil gebundenen Ethylenliganden in einem Bis(phosphan)palladiumethylenkomplex durch Lapperts Stannylene $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$ (Schema 2.52) [115].



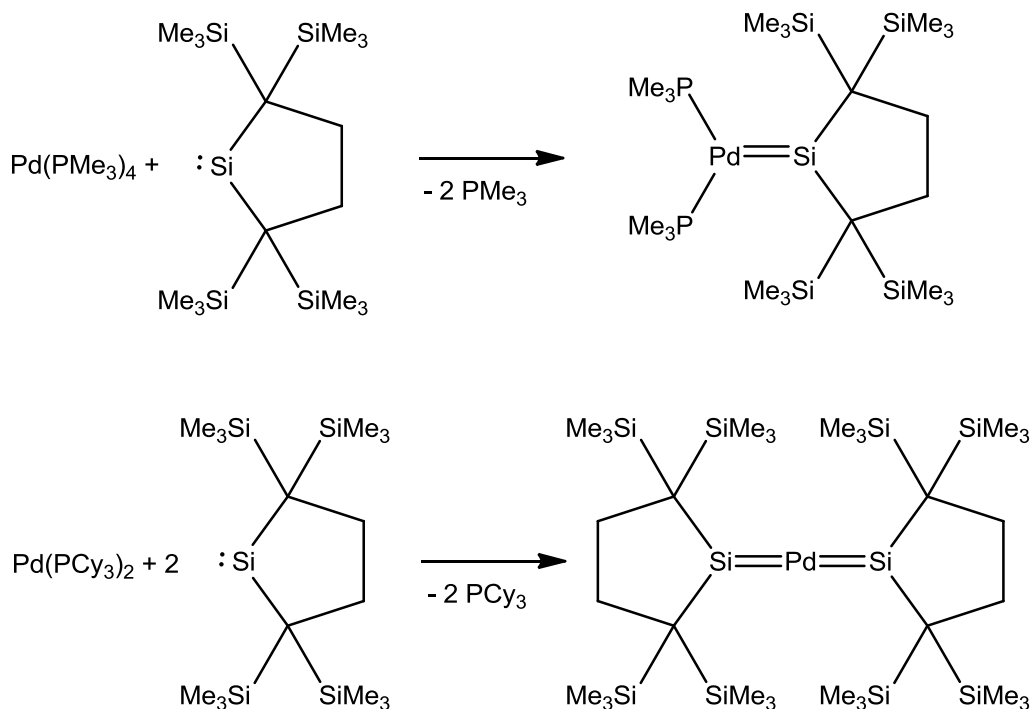
Schema 2.52: Darstellung eines Palladiumstannylenekomplex nach Pörschke.

Ein Nickelstannylenekomplex wurde ebenfalls durch Substitution von Ethylen dargestellt, diesmal jedoch ausgehend von einem Tris(ethylen)komplex des Nickels, so daß ein Bis(ethylen)mono(stannylene)nickelkomplex als Produkt isoliert wurde. Auch für diese Reaktion wurde dasselbe Stannylene wie in Schema 2.52 verwendet [116].

In jüngerer Zeit wurde von Kira und Mitarbeitern das Gebiet der Silylen- und Disilenkomplexe der Gruppe 10-Metalle intensiv bearbeitet. Bei den Disilenkomplexen konnten sie zeigen, daß je nach Anzahl zusätzlicher Liganden am Metall Metallazyklen oder π -Komplexe der Disilene erhalten werden können [117]. Dabei gilt, daß $14e^-$ Komplexe (= 1 Phosphanligand) im π -Komplex Zustand gefunden werden, während $16e^-$ Komplexe (= 2 Phosphanliganden) Metallazyklen bilden [118].

Kira und Mitarbeiter konnten durch Umsetzungen ihres stabilen Dialkylsilylens mit Palladium- und Platinphosphancomplexen Silylenkomplexe dieser Elemente darstellen [119]. Durch Reaktion des Silylens mit $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ konnte sogar ein homoleptischer Palladiumbis(silylen)komplex erhalten werden (Schema 2.53) [120].

Auch mehrkernige Komplexe mit verbrückenden Tetrylenliganden sind bekannt [121].

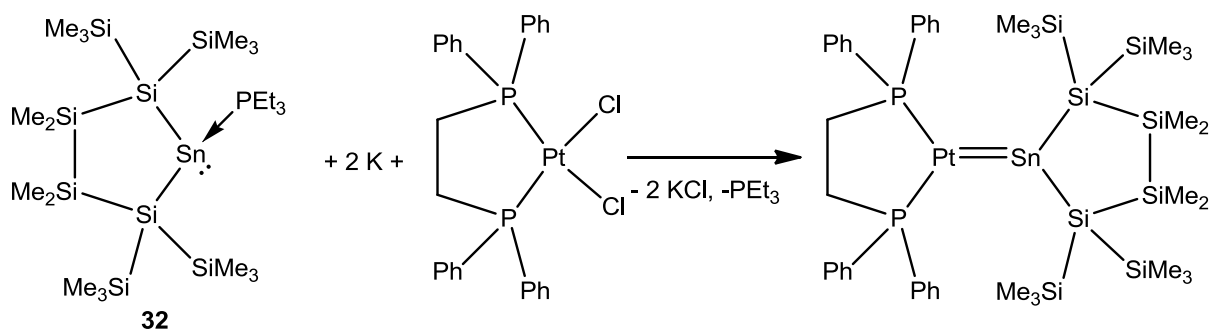


Schema 2.53: Synthese von hetero- und homoleptischen Palladiumsilylenen nach Kira und Mitarbeitern. Cy = Cyclohexyl.

Aufgabenstellung dieses Kapitels ist die Untersuchung der Reaktivität der bissilylierten Stannylene gegenüber den späten Übergangsmetallen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration. Dabei sollte die Frage im Vordergrund stehen, inwiefern sich die veränderte elektronische Situation der Tetrylene auf das Koordinationsverhalten gegenüber diesen Metallen auswirkt.

2.6.2 Synthesen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde also zunächst versucht, einen Platinstannylenkomplex darzustellen. Die gewählte Synthesestrategie beruhte auf der Reduktion von $(\text{dppe})\text{PtCl}_2$ mit 2 Äquivalenten Kalium in Gegenwart des zyklischen disilylierten Stannylenphosphanaddukts **32** (Schema 2.54).



Schema 2.54: Versuchte Darstellung eines Platinstannylenkomplexes.

Ein einheitliches Reaktionsprodukt **53** konnte in Form roter Kristalle isoliert werden, doch konnte es sich bei **53** ausweislich der NMR-Spektroskopie nicht um den gewünschten

Platinstannylkomplex handeln. Für diese hochsymmetrische Verbindung würde man im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein Triplett signal erwarten, das ^{29}Si -NMR-Spektrum sollte drei Signale das ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal aufweisen.

Stattdessen beobachtet wurde für **53** im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ein dublettisches Dublett, allerdings, wie erwartet, mit sichtbaren Kopplungen zu ^{195}Pt (Abb. 2.72) und zwei Dublett-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum in Begleitung von ^{195}Pt - und $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten (Abb. 2.73).

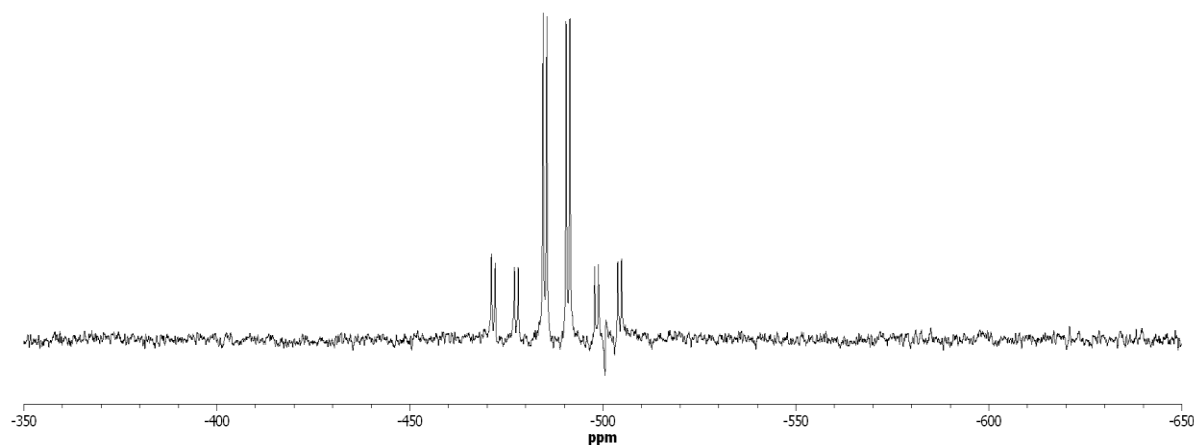


Abb. 2.72: ^{119}Sn -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts **53** der Reduktion von $(\text{dppe})\text{PtCl}_2$ mit Kalium in Gegenwart von Stannylphosphanaddukt **32**. Schön zu erkennen sind neben den großen dd-Hauptsignalen die ^{195}Pt -Satelliten.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **52** treten acht Signale auf, es sind also keine chemisch äquivalenten Siliziumatome mehr im Molekül. Eins dieser Signale (bei -62 ppm) weist ebenfalls eine dublettische Dublettform auf (Abb. 2.74).

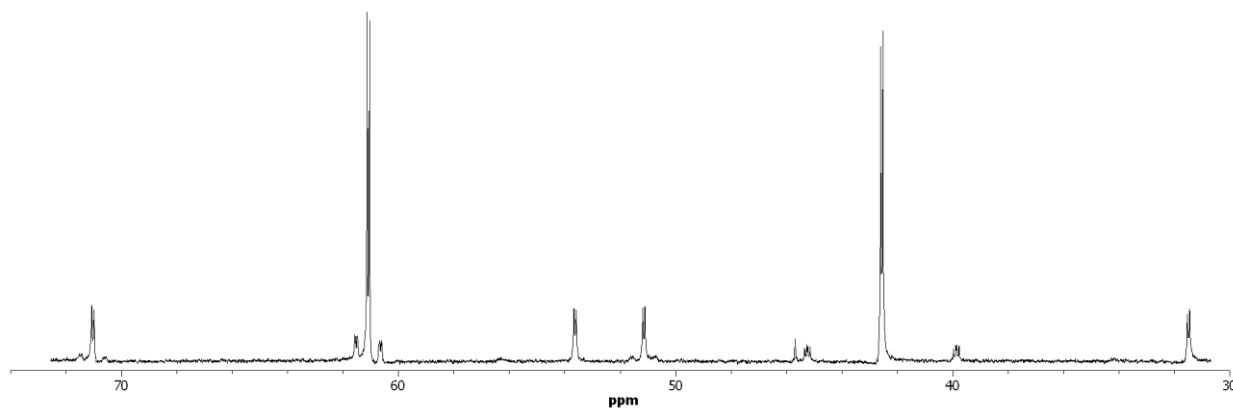


Abb. 2.73: ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **53**. Neben den Hauptsignalen sind jeweils $^{117/119}\text{Sn}$ - und ^{195}Pt -Satelliten zu sehen.

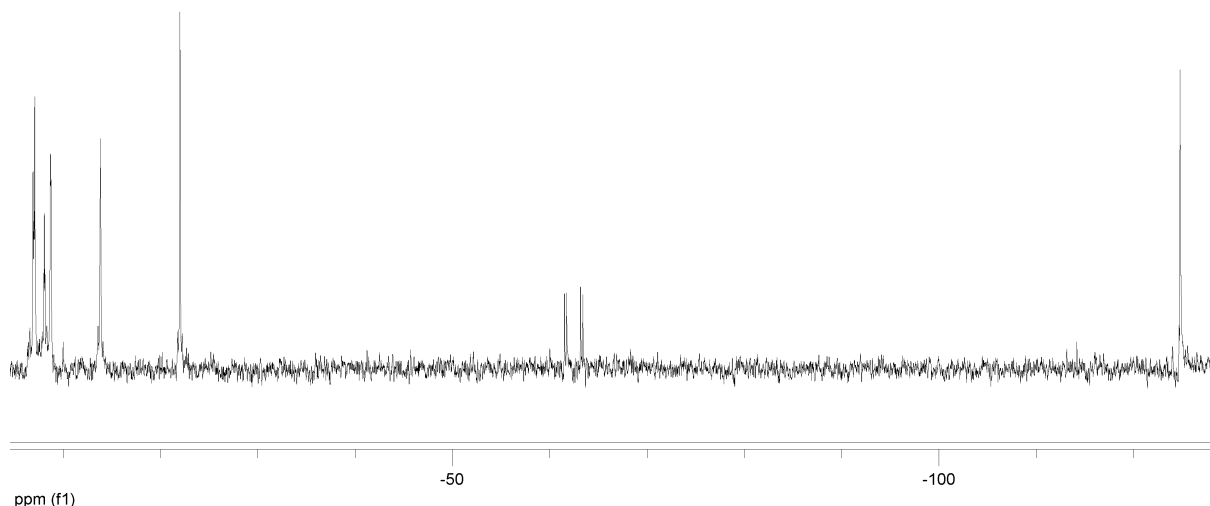


Abb. 2.74: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **53**. Das Signal bei -62 ppm zeigt eine dd-Struktur.

Aus den geschilderten NMR-Daten lässt sich ableiten, daß ein Platinkomplex vorliegt, bei dem neben dem chelatisierenden Phosphanliganden, dppe, ein Zinn- und ein Siliziumatom direkt an das Platinzentrum gebunden sind.

Eine an geeigneten Kristallen durchgeführte Einkristallstrukturanalyse bestätigt diese Vermutung: Bei **53** handelt es sich um einen cyclischen Platinsilastannenkomplex (Abb 2.75).

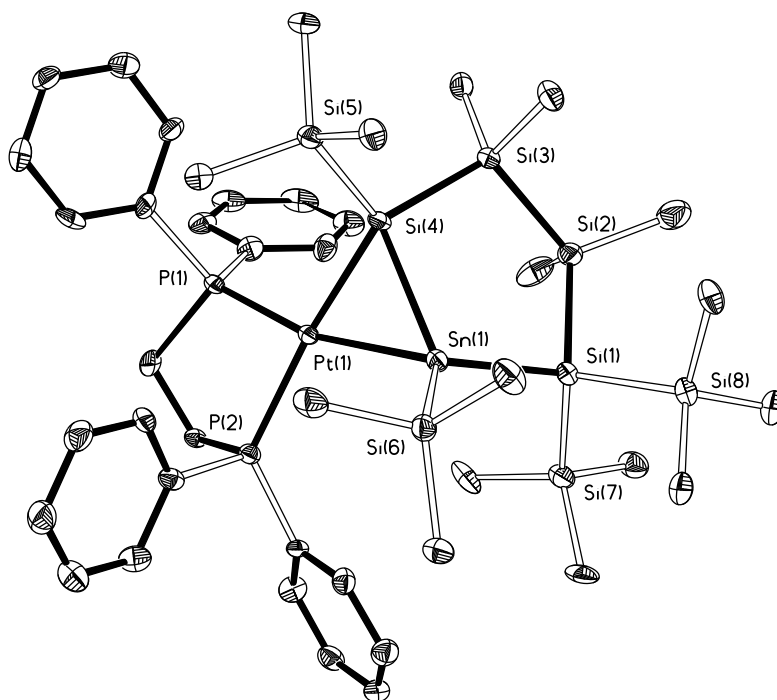
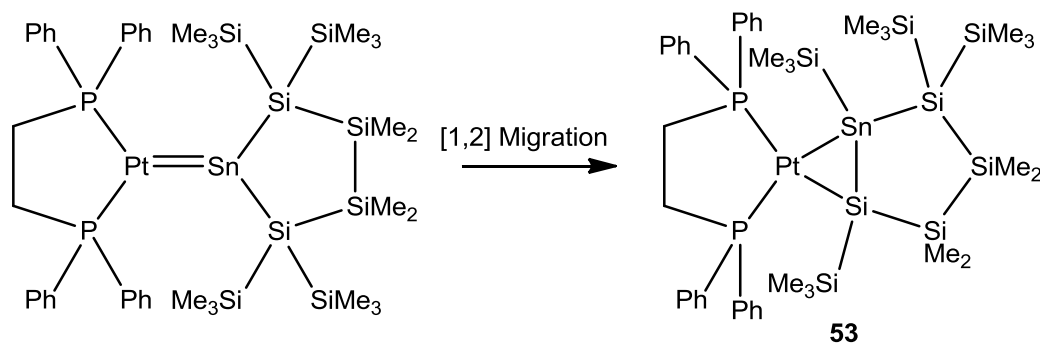


Abb. 2.75: Molekülstruktur im Festkörper des Platinsilastannenkomplexes **53**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Platinsilastannenkomplex **53** bildet sich sicherlich durch eine 1,2-Silylmigration einer Trimethylsilylgruppe aus dem intermediär gebildeten Platinstannylenkomplex (Schema 2.55).

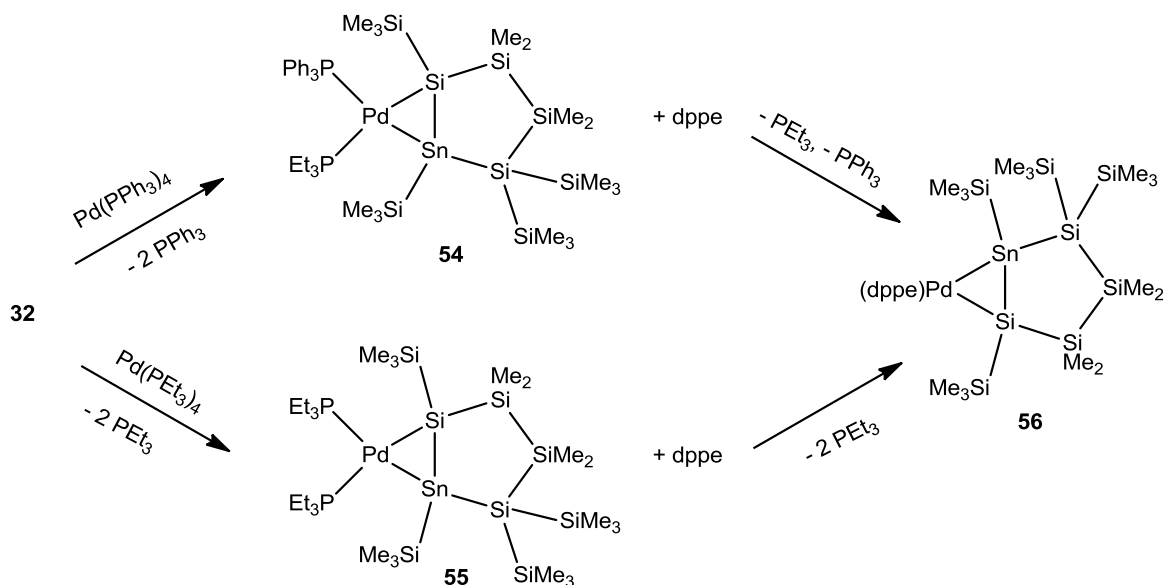


Schema 2.55: Umwandlung des intermediär gebildeten Platinstannylenkomplexes in den Platinsilastannenkomplex **53**.

Mit Kenntnis der Struktur von Platinsilastannenkomplex **53** sind die NMR-spektroskopischen Befunde leicht zu verstehen. Es liegen nun zwei unterschiedlich ^{31}P -Atome vor, in *cis*- und *trans*-Position zum Zinnatom. Daher treten zwei Signale im ^{31}P NMR Spektrum auf. Die Kopplungen zu diesen beiden chemisch nicht äquivalenten ^{31}P -Kernen verursacht dann die dublettischen Dublett-Signale in den ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren.

Silastannenkomplexe sind bisher nicht bekannt. Es gibt jedoch einen Bericht über ein freies Silastannen aus der Arbeitsgruppe von Sekiguchi [122].

Nach erfolgreicher Isolierung und Charakterisierung von **53** lag der Versuch zur Ausweitung der Silastannenkomplexe auf Palladium nahe. Zu diesem Zweck wurde Stannylenphosphanaddukt **32** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und in einem weiteren Versuch mit $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_4$ umgesetzt. Die Bildung der entsprechenden Silastannenkomplexe wurde anhand der ^{31}P -, ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren beobachtet (Schema 2.56). Allerdings gelang die Isolierung dieser Komplexe in reiner Form vorerst nicht.



Schema 2.56: Darstellung von Palladiumsilastannenkomplexen.

Nach Zugabe eines Äquivalents dppe konnte der Palladiumsilastannenkomplex **56** in Form roter Kristalle isoliert werden. Die Einkristallstrukturanalyse von **56** zeigt eine zu Platinsilastannenkomplex **53** analoge Struktur (Abb 2.76).

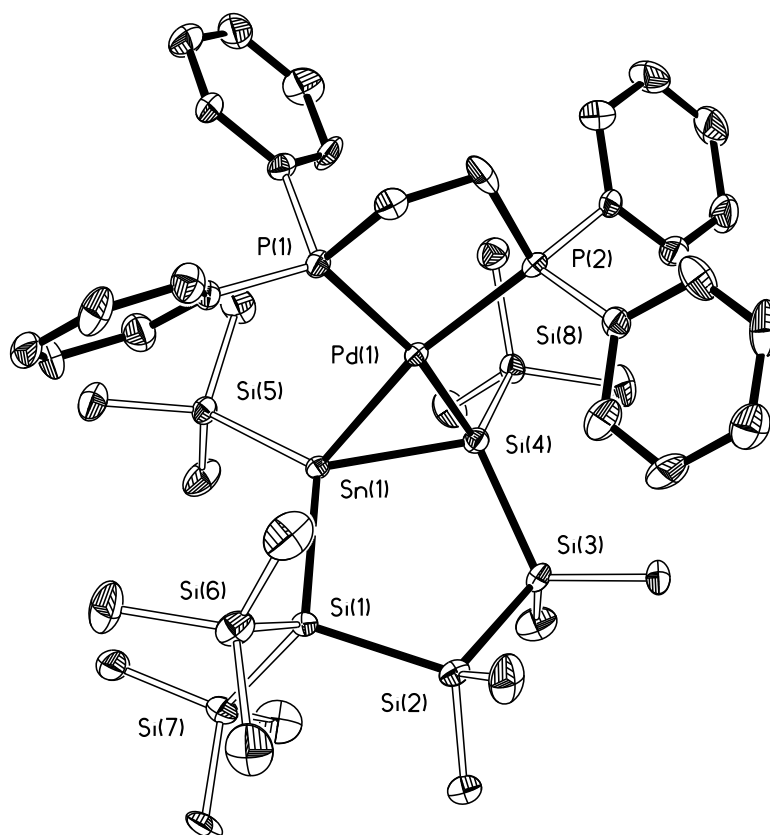
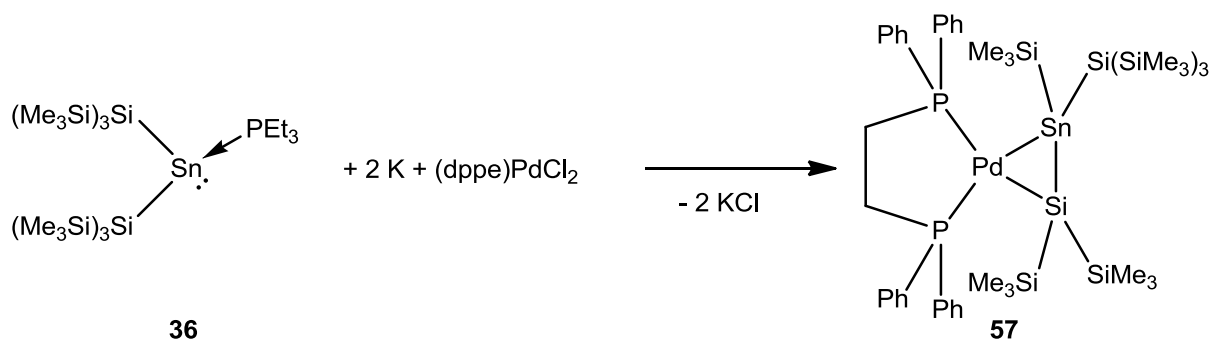


Abb. 2.76: Molekülstruktur im Festkörper des Palladiumsilastannenkomplexes **56**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um auszuschließen, daß es sich bei der Umlagerung der Platin- und Palladiumstannylenekomplexe zu Silastannenkomplexen um einen speziellen Effekt des zyklischen zweizähligen Silylliganden handelt, wurde als Kontrollexperiment die Reduktion von $(dppe)PdCl_2$ mit 2 Äquivalenten Kalium in Gegenwart des azyklischen Stannylenephosphanaddukts **36** durchgeführt (Schema 2.57). Erneut findet die Umlagerung statt, das einzige Produkt ist der Palladiumsilastannenkomplex **57**.



Schema 2.57: Darstellung des Palladiumsilastannenkomplexes **57** mit azyklischem Silastannen.

Auch **57** wird in Form roter Kristalle isoliert. Die Molekülstruktur im Festkörper konnte durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt werden (Abb. 2.77).

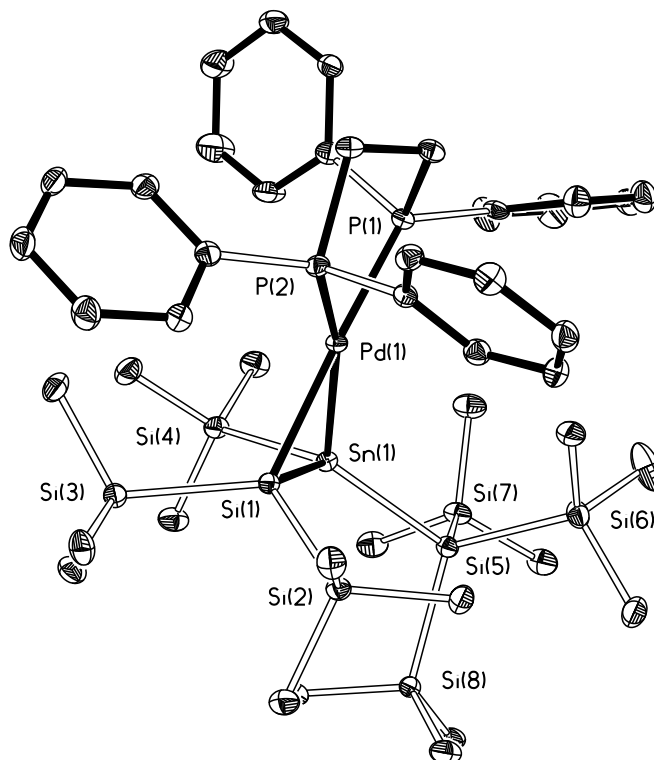
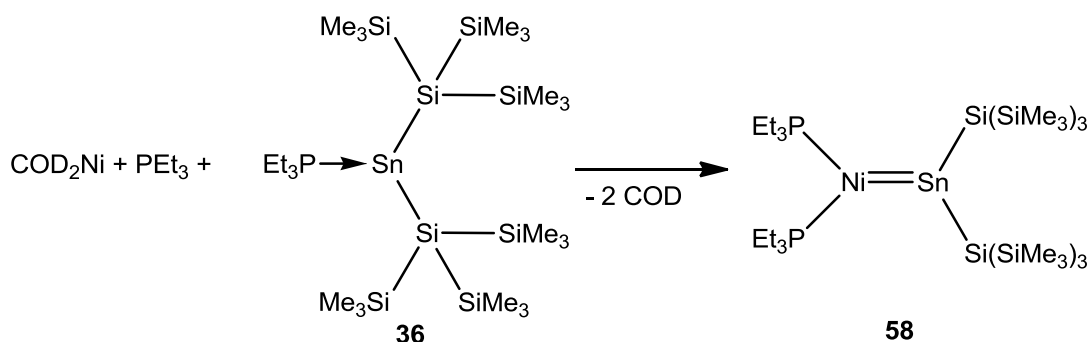


Abb. 2.77: Molekülstruktur im Festkörper des Palladiumsilastannenkomplexes **57**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Grundlegend verändert sich allerdings die Situation bei Verwendung des Gruppe 10-Metalls der ersten Reihe, dem Nickel. Wird $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit dem Phosphanaddukt des Bis(hypersilyl)zinns **36** und einem weiteren Äquivalent Triethylphosphan zur Reaktion gebracht (Schema 2.58), so erhält man mit Nickelstannylenkomplex **58** den ersten Nickelkomplex eines bissilylierten Stannylens.



Schema 2.58: Darstellung des Nickelstannylenkomplexes **58**.

Nickelstannylenkomplex **58** zeigt das erwartete NMR-spektroskopische Verhalten: Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Triplettssignal bei tiefem Feld gefunden ($\delta = 1314$ ppm), im ^{29}Si -NMR-Spektrum treten die beiden erwarteten Signale auf und im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt nur

ein Signal vor. Die Molekülstruktur im Festkörper wurde durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 2.78).

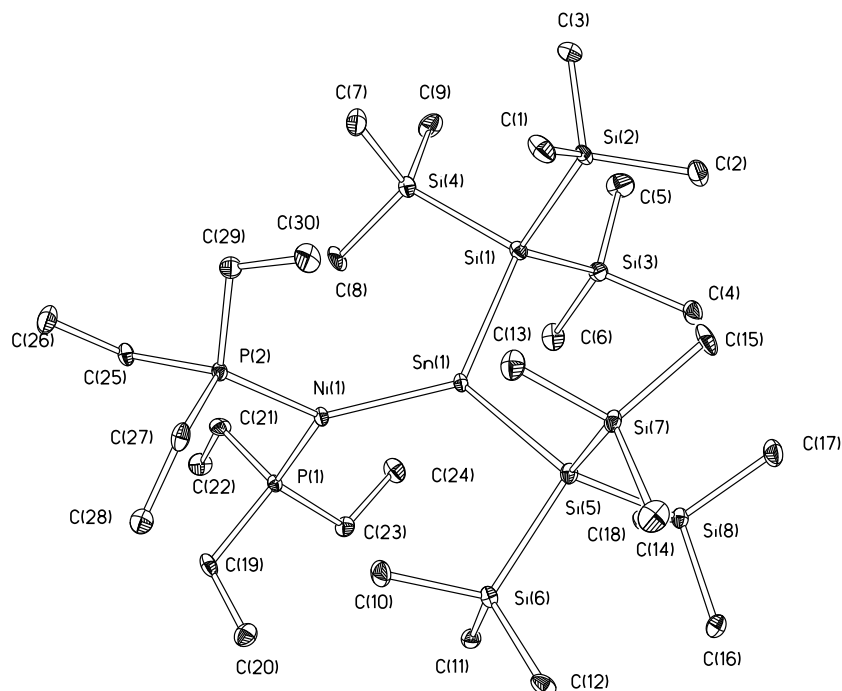
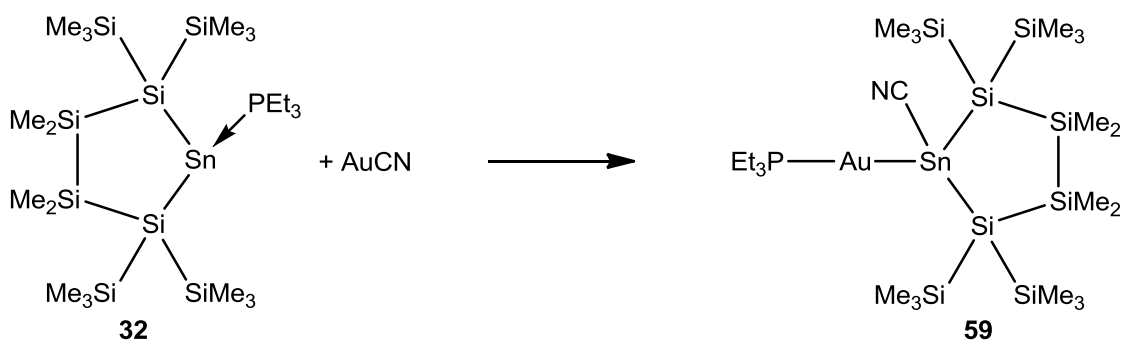


Abb. 2.78: Molekülstruktur im Festkörper des Nickelstannylenkomplexes **58**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Versuch wurde unter Verwendung des zyklischen Stannylenphosphanaddukts **32** wiederholt. Dabei konnte der analoge Nickelstannylenkomplex spektroskopisch beobachtet werden. Es stellte sich heraus, daß die Zugabe des fehlenden Äquivalents an Triethylphosphan vorsichtig erfolgen muß, da bei Vorliegen eines Überschusses an Phosphan homoleptische Nickelphosphan Komplexe gebildet werden.

Eine wiederum andere Reaktivität wurde beim Wechsel zum Gruppe 11-Metall Gold gefunden. Bei Reaktion des zyklischen Stannylenphosphanaddukt **32** mit Gold(I)cyanid wird eine Insertion der Stannyleneinheit in die Gold-Pseudohalogenidbindung und Koordination des Phosphanliganden direkt ans Gold gefunden (Schema 2.59).



Schema 2.59: Darstellung des Goldstannylenkomplexes **59**.

Insertionen von Germanium(II)- und Zinn(II)verbindungen in Gold(I)halogenidbindungen sind altbekannt. Bereits 1966 wurde über die Insertion von SnCl_2 in die Gold-Chlor-Bindung des Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$ zur Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuSnCl}_3$ berichtet [123]. In jüngerer Vergangenheit wurde eine Insertion eines Silylens in die Silber-Pseudohalogenidbindung von Silbertriflat gefunden [124]. Noch häufiger beobachtet wurden Insertionen dieser Spezies in Palladium(II)- und Platin(II)-Chlor-Bindungen. So wurde auch bereits 1969 die Insertion von SnCl_2 in eine der Pd-Cl-Bindungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ beschrieben [125]; vor wenigen Jahren wurden dann mit Lapperts Stannylenen $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ auch Organostannylene in Pd-Cl Bindungen von dppePdCl_2 insertiert [126].

Goldkomplex **58** wird in Form farbloser Kristalle isoliert, die Molekülstruktur im Festkörper wurde durch Röntgenstrahlenbeugung am Einkristall bestimmt (Abb.2.79).

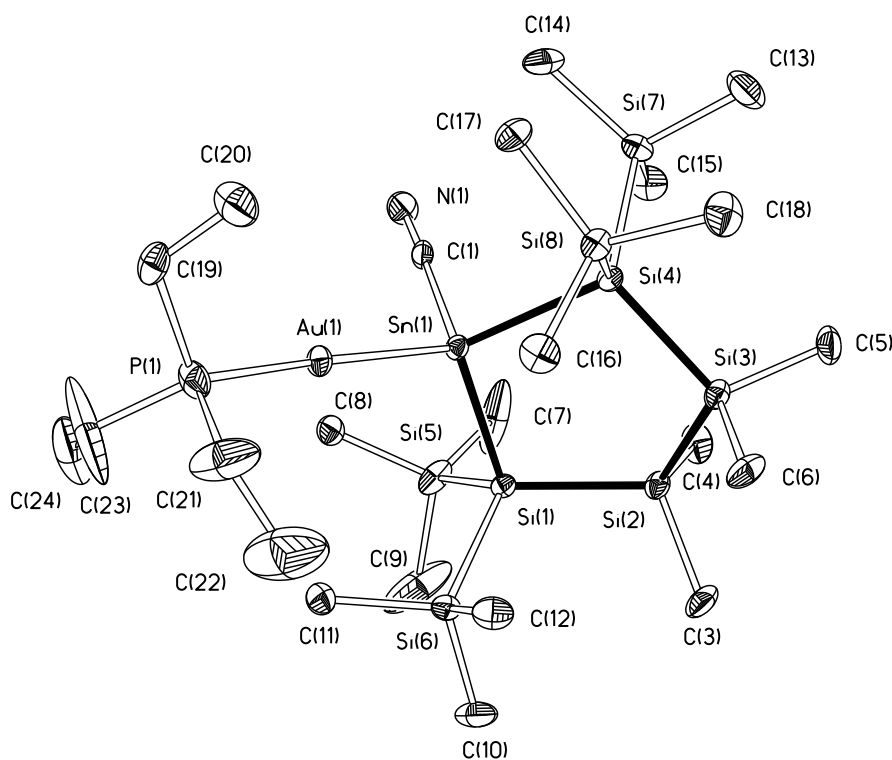


Abb. 2.79: Molekülstruktur im Festkörper des Goldkomplex **59**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Verbindung **58** wird die für zweifachkoordinierte Goldverbindungen typische lineare Anordnung der beiden Liganden gefunden. Die NMR-Spektroskopie spricht für einen Erhalt der Struktur in Lösung, da in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren jeweils zwei Signale für die Trimethylsilylgruppen gefunden werden.

Erfolglos blieben alle Versuche, durch Reaktion des Distannens **30** mit Palladium- oder Platinkomplexen in der Oxidationsstufe 0 Distannenkomplexe zu generieren. Als interessantes Produkt einer Umsetzung von Distannen **30** mit $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ wurde in einem Fall bei

tiefer Temperatur der Palladiumkomplex $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_3$ (**60**) kristallisiert (Abb. 2.80). Dieser Komplex wurde zuvor bereits bei tiefer Temperatur NMR-spektroskopisch beobachtet [127]. Mit der kristallographischen Charakterisierung hier besteht kein Zweifel mehr an der Existenz dieser Verbindung, tatsächlich jedoch ist **60** bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil, sondern dissoziiert vollständig zu $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ und PCy_3 .

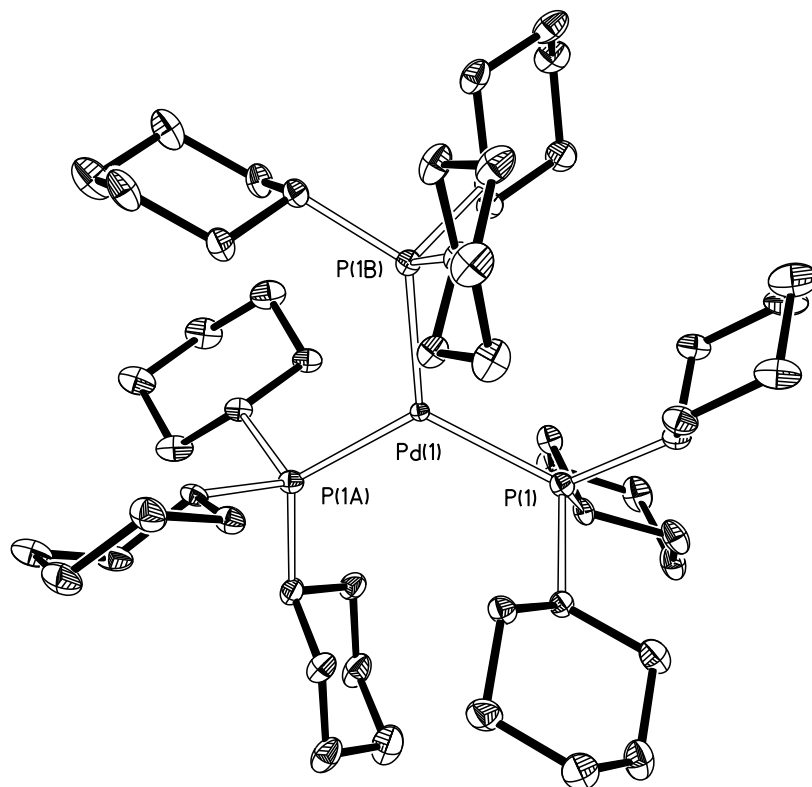


Abb. 2.80: Molekülstruktur im Festkörper des Komplexes Tris(tricyclohexylphosphan)palladium (**60**). Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Reaktion von Distannen **30** mit $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ wurde in einem Fall mit einer Probe von **30** durchgeführt, die aus der Synthese noch mit dem Kaliumamid $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ verunreinigt war. Aus diesem Ansatz wurden farblose Kristalle erhalten, denen die Zusammensetzung Kaliumamid- PCy_3 **61** zukommt, wie mittels Kristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte (Abb. 2.81).

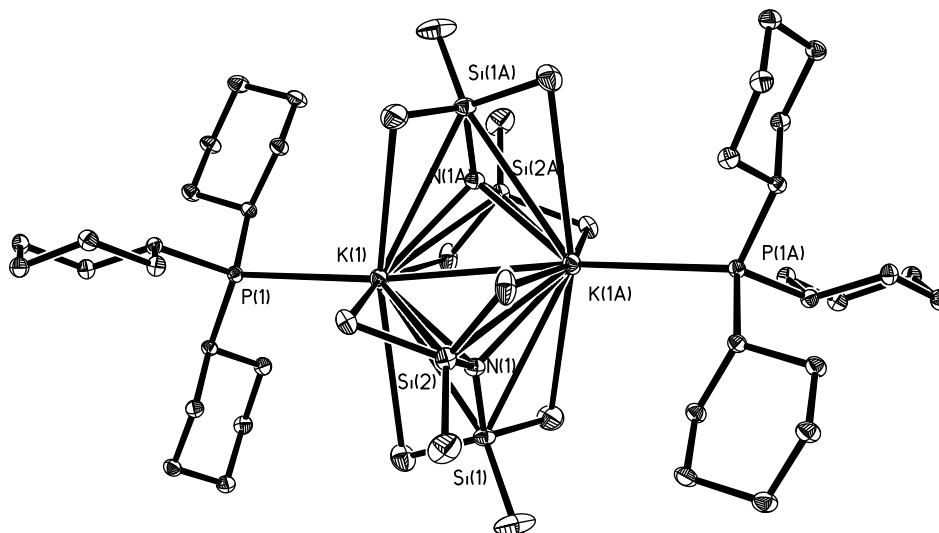


Abb. 2.81: Molekülstruktur im Festkörper des Kaliumamid-tricyclohexylphosphankomplexes **61**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Ebenfalls nicht von Erfolg gekrönt waren alle Versuche, eine Koordinationschemie der Plumbylene mit späten Übergangsmetallen zu entwickeln. In allen Fällen wurden die Reaktionsgefäße zügig von Bleisiegeln schwarz gefärbt. NMR-spektroskopisch ließen sich dann in den meisten Fällen nur 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylcyclotetrasilan und homoleptische Phosphankomplexe der Übergangsmetalle nachweisen.

2.6.3 Diskussion der NMR-Daten

Die Platin- und Palladiumsilastannenkomplexe zeigen alle ein charakteristisches Muster aus dublettischen Dublett-Resonanzen bei relativ hohem Feld ($\delta(^{119}\text{Sn})$ zwischen -280 ppm im $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}$ -Komplex und -488 ppm im Platinkomplex **52**) im ^{119}Sn -NMR-Spektrum (siehe Abb. 2.72 für das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **52**, sowie Abb. 2.83 und Abb. 2.84 für die ^{119}Sn -NMR-Spektren von **55**). Das einzige bekannte freie Silastannen wird im ^{119}Sn NMR bei +517 ppm gefunden [122]. In ähnlichem Kontrast zum Verhalten des Sekiguchi Silastannens sind auch die ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Beobachtungen an den Silastannen- ^{29}Si -Atomen. Während Sekiguchis Silastannen eine ^{29}Si -NMR-Resonanz bei +28 ppm aufweist [122], erscheinen die Silastannenkomplexe dieser Studie mit Werten zwischen -36 ppm und -62 ppm bei deutlich höherem Feld.

Diese Beobachtungen lassen bereits erste Rückschlüsse auf die Bindungssituation in den Silastannenkomplexen zu. Die Beschreibung der Koordination ungesättigter Verbindungen an Übergangsmetallen wird zweckmäßig mit dem Chatt-Dewar-Duncanson-Modell [128, 129] beschrieben mit der Unterscheidung in π -Komplexe und Metallazyklen (Abb.2.82).

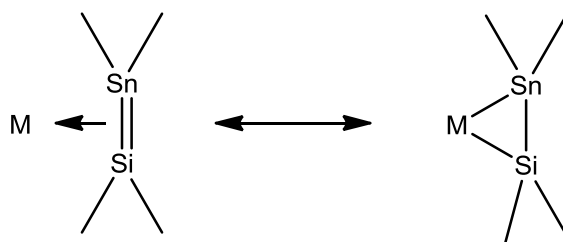


Abb. 2.82: Schematische Darstellung von π -Komplexen (links) und Metallazyklen (rechts) als unterschiedliche Koordinationsmodi von Silastannen an Übergangsmetalle.

Dabei wäre für π -Komplexe eine Ähnlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften mit der freien Stammverbindung zu erwarten. Der Umstand, daß die für ungesättigte schwerere Hauptgruppenverbindungen typischen Tieffeldverschiebungen der NMR-Signale nicht beobachtet werden, spricht also für das Vorliegen von Metallazyklen.

Ebenfalls in diese Richtung deutet ein Vergleich der NMR-Spektren der Komplexe **53** bis **57** mit Kiras Gruppe 10-Disilen-Komplexen. Für Disilenkomplexe des Palladiums konnten beide Koordinationsmodi gezielt erzeugt werden, indem durch Variation des sterischen Anspruchs der zusätzlichen Phosphanliganden, deren Anzahl im Komplex kontrolliert wurde [118].

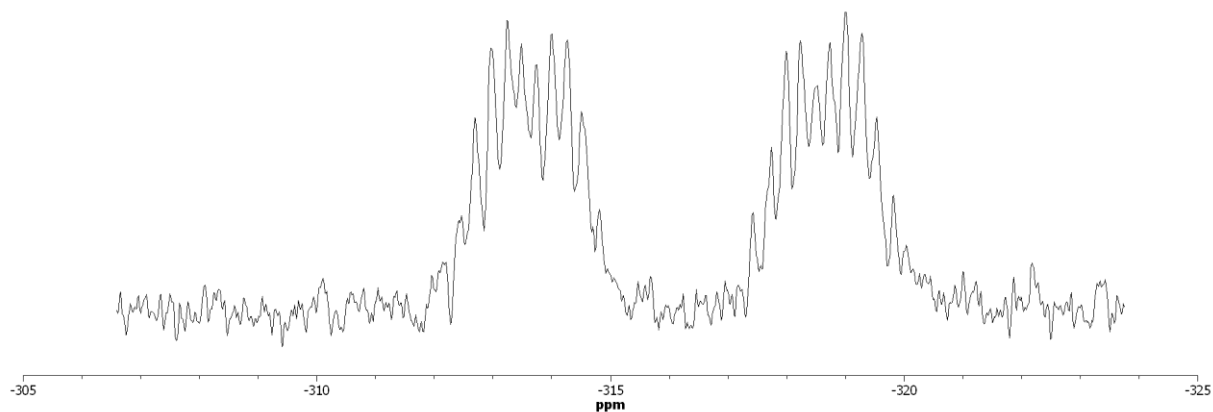


Abb. 2.83: Protonengekoppeltes ^{119}Sn NMR Spektrum des Palladiumsilastannenkomplexes **56**. Neben der dd-Struktur ausgelöst durch den bidentaten Phosphanliganden wird eine weitere Aufspaltung durch die neun Wasserstoffatome der zinngebundenen Trimethylsilylgruppe beobachtet. Die Kopplungskonstanten betragen: $\text{cis-}^2J_{\text{PSn}} = 113 \text{ Hz}$, $\text{trans-}^2J_{\text{PSn}} = 560 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{SnH}} = 83 \text{ Hz}$.

In den $14 e^-$ Komplexen vom π -Komplex-Typ findet sich die ^{29}Si -Resonanz der ungesättigten Siliziumatome bei ca. +65 ppm [117], in den $16 e^-$ Komplexen vom Typ Metallazyklus in der Größenordnung von -47 ppm [118]. Letzteres stimmt erstaunlich gut mit den ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Komplexe **53** bis **57** überein.

Bei Komplexbildung an Platin wurden von Kira ebenfalls Disilenkomplexe mit ausgeprägtem Metallazyklus-Charakter beobachtet [130]. Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen betragen in diesen ca. -80 ppm, sind also durchaus in der Nähe der hier beobachteten -62 ppm für **53**.

Anhand der NMR-Spektren lassen sich demnach die Bis(phosphan)silastannenkomplexe des Palladiums und Platins als Metallazyklen charakterisieren.

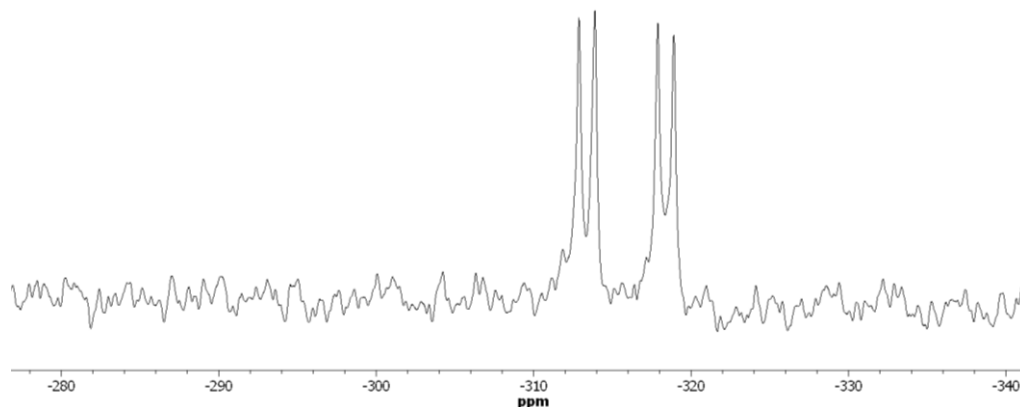


Abb. 2.84: Protonenkoppeltes ^{119}Sn NMR Spektrum des Palladiumsilastannenkomplexes **56**. Es wird das erwartete dublettische Dublettaufspaltungsmuster beobachtet. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PSn}}$ betragen 113 Hz für die *cis*-Kopplung und 560 Hz für die *trans*-Kopplung.

Der Nickelstannylenkomplex **58** zeigt NMR-spektroskopisch das erwartete Verhalten. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum liegt ein Triplettssignal bei 1314 ppm vor. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{PSn}}$ beträgt 611 Hz. Auch die beiden ^{29}Si -Resonanzen liegen mit -10 ppm und -94 ppm in den erwartbaren Bereichen für Hypersilylliganden. Beide Signale werden mit kleinen Kopplungskonstanten von 3,2 Hz und 1,6 Hz noch von den ^{31}P -Kernen am Nickel in Triplettss aufgespalten.

Der Goldkomplex **59** zeigt in den ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren keine Auffälligkeiten. Es liegen zwei Signalsätze für die Trimethylsilylgruppen ober- und unterhalb der Stannacyclopentasilan-Einheit vor. Dies spricht für den Erhalt der im Festkörper gefundenen Struktur in Lösung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann wegen des großen Quadrupolmoments des Kerns ^{197}Au kein Signal für das Cyanid-Kohlenstoffatom gefunden werden. Aus dem gleichen Grund erscheint auch das ^{31}P -NMR-Signal der Verbindung **59** stark verbreitert. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum wird ein Dublett-Signal mit großer Kopplungskonstante $^2J_{\text{PSn}}$ von 1581 Hz bei 3862 ppm gefunden. Diese Resonanz erscheint für ein vierfach koordiniertes Zinnatom extrem ins Tieffeld verschoben, ist aber konsistent mit der Beobachtung von ebenfalls stark ins Tieffeld verschobenen ^{29}Si -Signalen an strukturell verwandten Insertionsverbindungen von Silylenen in Silber-Triflat-Bindungen [124].

2.6.4 Diskussion der Kristallstrukturen

Das erste wichtige strukturelle Merkmal der Silastannenkomplexe **53** (Abb. 2.75), **56** (Abb. 2.76) und **57** (Abb. 2.78) sind ihre verkürzten Silizium-Zinn-Bindungslängen. Sie belaufen sich auf 250 pm (**56**), 252 pm (**57**) und 253 pm (**53**). Damit liegen sie genau in der Mitte zwischen der Silizium-Zinn-Doppelbindung in Sekiguchis Silastannen (242 pm) [10] und einer typischen Zinn-Silizium Einfachbindung (260 pm) [131]. Diese Beobachtung einer

deutlichen Bindungsverlängerung der formalen Si=Sn-Doppelbindung bei Metallkoordination stützt die bereits auf Basis der NMR-Daten vorgenommene Beschreibung der Komplexe als Metallazyklen. Ein weiterer struktureller Hinweis auf die Richtigkeit dieser Zuschreibung sind die Winkel zwischen den R₂E-Ebenen und der Si-Sn-Bindung von ca. 30°. Ebenfalls allen drei Komplexen gemeinsam ist die verzerrt quadratisch planare Koordination des Übergangsmetalls.

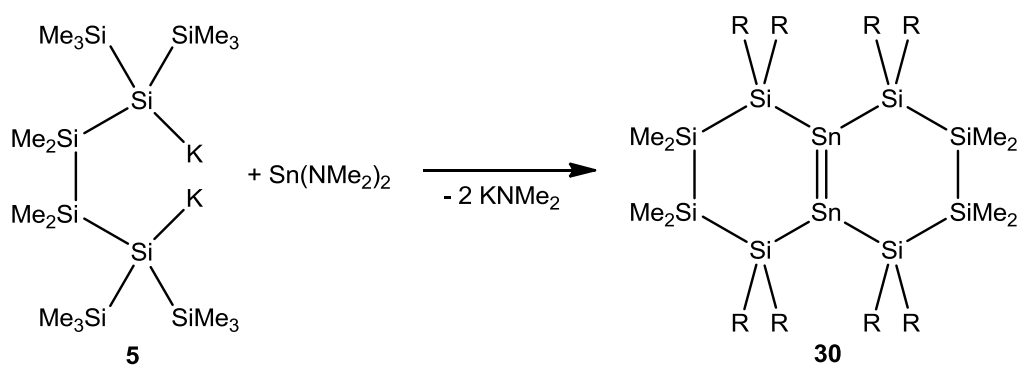
Im Nickelstannylkomplex **58** entspricht die Struktur (Abb. 2.78) den Erwartungen für einen Stannylkomplex. Mit 242 pm gegenüber einer Summe der Kovalenzradien von 263 pm liegt eine sehr kurze Nickel-Zinn-Bindung vor. Weiterhin sind die Si₂Sn-Ebene und die P₂Ni-Ebene senkrecht zueinander angeordnet. Damit wird strukturell das gleiche Verhalten wie in Pörschkes Nickelstannylkomplex beobachtet [116].

Goldkomplex **59** (Abb. 2.79) weist die für zweifach koordinierte Gold(I)komplexe typische lineare Anordnung der beiden Liganden auf. Der entsprechende Winkel PAuSn beträgt über die beiden kristallographisch unabhängigen, jedoch gleichartigen Moleküle gemittelt 176°. Die gefundene mittlere Au-Sn-Bindungslänge von 258 pm stimmt gut mit der Summe der Kovalenzradien nach Pyykkö [86] (254 pm) überein. Die Si-Si- und Si-C-Abstände entsprechen ebenso den Erwartungen wie die gemittelte Sn-P-Bindungslänge.

2.7 Ein N-chelatisierendes Bis(silyl)stannylene

2.7.1 Darstellung

Die in Kapitel 2.4 geschilderte Methode der Darstellung disilylierter Stannylene ausgehend von Oligosilanylkaliumverbindungen und $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bietet den Vorteil eines auch bei tiefer Temperatur in Pentan löslichen Zinn(II)-Ausgangsmaterials. Erkauft wird dies durch den Nachteil der schwierigen Abtrennung des generierten Kaliumamids. Ein Versuch der Umgehung des Trennproblems unter Erhalt der Löslichkeit bestand im Wechsel von Lapperts Bis(amido)stannylene zu $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ (Schema 2.60).



Schema 2.60: Antizipierte Darstellung von Distannen **30** ausgehend von Bis(dimethylamido)stannylene.

Nach Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion wurde jedoch nicht Distannen **30** isoliert. Statt dessen wurde ein disilyliertes Stannylene mit zwei unterschiedlichen azyklischen Silylgruppen **62** gefunden, deren eine über eine endständige Aminfunktion zum zweiwertigen Zinn koordiniert und so im Festkörper eine Dimerisierung zu einem Distannen verhindert (Abb. 2.85).

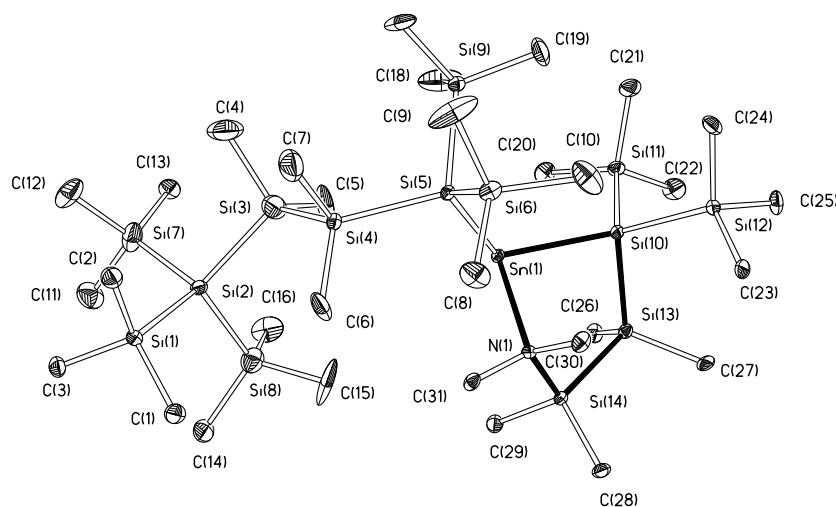
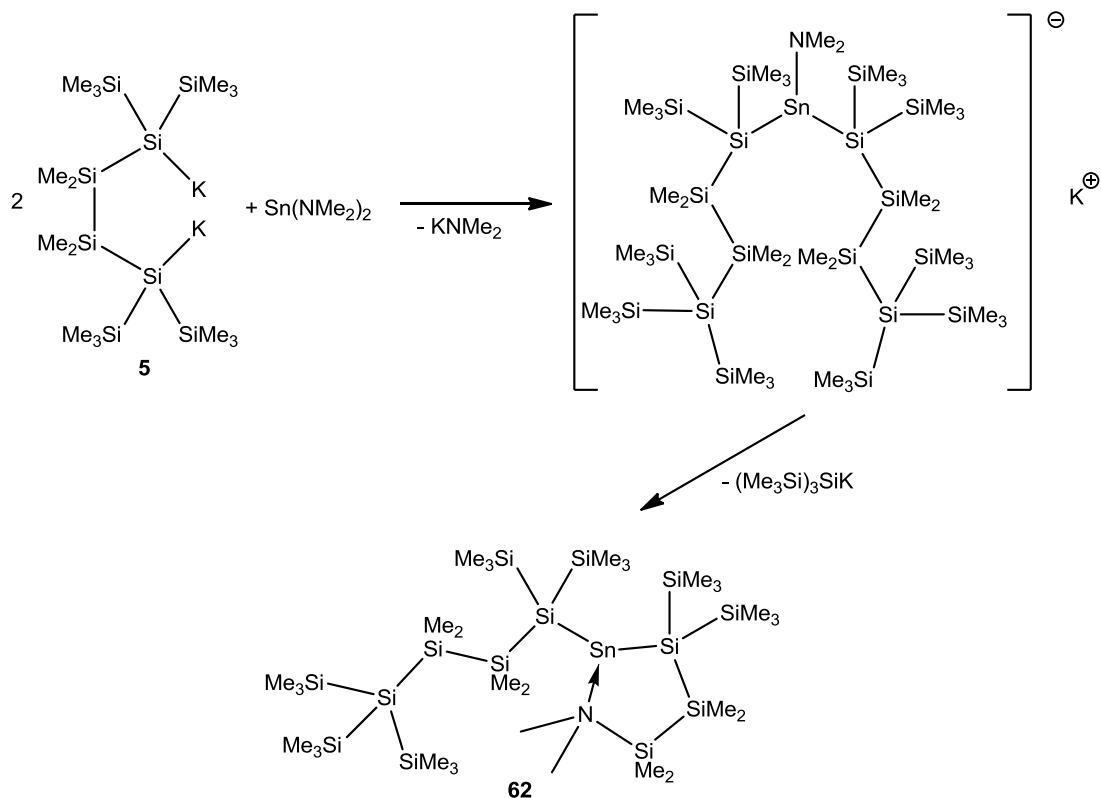


Abb. 2.85: Molekülstruktur im Festkörper des N-chelatisierenden Stannylene **62**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben den Bereich 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden für bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Ursache dieses Reaktionsverlaufs blieb ungeklärt, die wahrscheinlichste Hypothese ist ein versehentliches Verwenden von 1-Kalium-1,1,4,4,4-pentakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan anstelle von 1,5-Oligosilanylanion **5**. In diesem Falle könnte **62** gemäß Schema 2.61 durch intramolekulare nucleophile Substitution aus dem intermediär gebildeten Dimethylamidaddukt eines disilylierten Stannylens entstehen.



Schema 2.61: Bildung des N-chelatisierenden Stannylens **62** durch intramolekulare nucleophile Substitution.

Diese Reaktionssequenz wird wohl durch die Ausbildung eines fünfgliedrigen Rings kinetisch begünstigt.

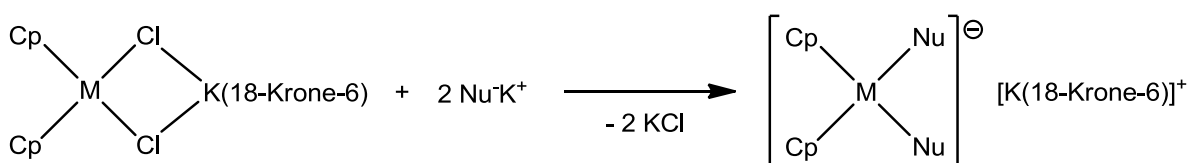
2.7.2 Analytische Befunde

Weder das ^{29}Si -NMR-Spektrum noch das ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden die Positionen der Trimethylsilyl- bzw. Methylgruppen ober- und unterhalb des fünfgliedrigen Rings. Dies belegt die Labilität des Ringschlusses zwischen Stickstoff- und Zinnatom. Auch die Kristallographie zeigt den dativen Charakter der Sn-N-Bindung an, da ein großer Abstand zwischen den beiden Atomen gefunden wird (237 pm gegenüber einer Summe der Kovalenzradien von 216 pm). Für die Si-N-Bindung wird dagegen mit 182 pm sogar eine Unterschreitung der Summe der Kovalenzradien von 186 pm gefunden. ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch zeigt sich der Stannylenecharakter von **62** an einer Tieffeldresonanz bei 848 ppm.

3. Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine einfache und zuverlässige Methode zur Generierung von Gruppe 4-Metalloenkomplexen in der Oxidationsstufe +3 entwickelt. Dabei wurden für Titan, Zirkonium und Hafnium jeweils effiziente Wege zu anionischen Komplexen vom Typ $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^- \text{M}^+$ gefunden. Die weitere Funktionalisierung erfolgt dann bequem durch Salzmetathese-Reaktionen mit Nucleophilen. Die breite Anwendbarkeit dieses Verfahrens wurde durch Reaktionen mit ein- und zweizähligen Oligosilanyl anionen demonstriert (Schema 3.1).

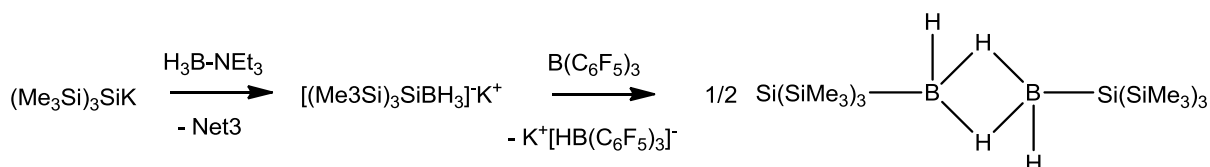


Schema 3.1: Darstellung funktionalisierter Gruppe 4-Metalloene in der Oxidationsstufe +3. M = Ti, Zr, Hf; Nu = Nucleophil.

Die Strukturen sowie das Redoxverhalten und die ESR-Spektroskopie dieser paramagnetischen Verbindungen wurden untersucht.

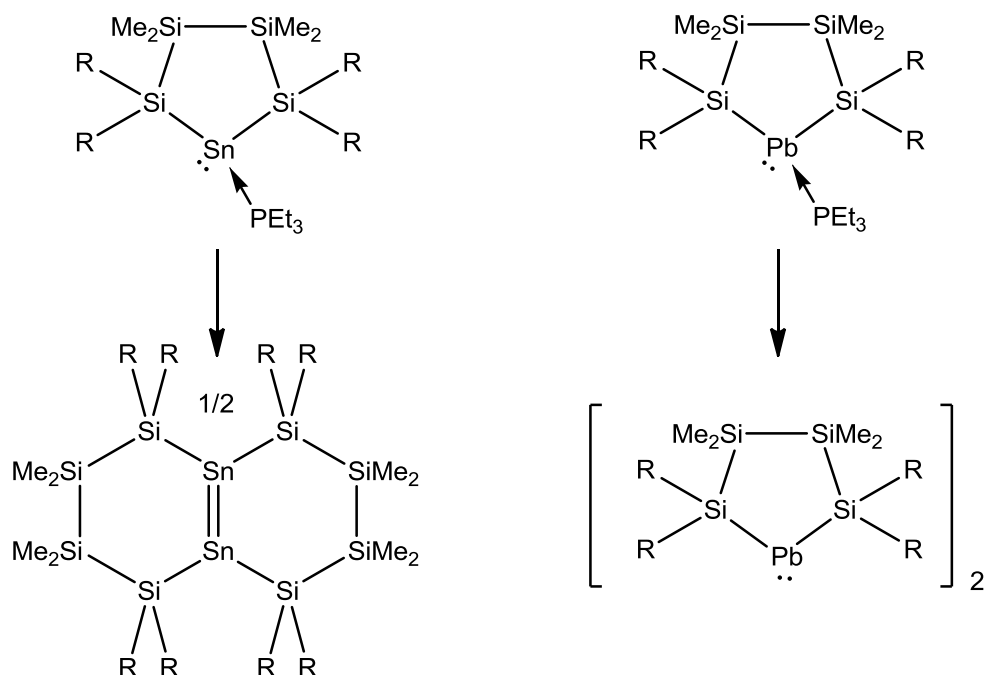
Im Anschluß gelang aufbauend auf den Erkenntnissen des ersten Teils die Übertragung dieser Synthesestrategie auf Lanthanoidkomplexe. Dabei wurden die ersten bekannte Oligosilanylthulium- und Oligosilylcerkomplexe dargestellt und strukturell charakterisiert.

Im dritten Teil der Arbeit wurde unter anderem das erste Silyldihydroboran synthetisiert und charakterisiert (Schema 3.2). Ebenso gelang die Darstellung des ersten über eine Oligosilanylbrücke verknüpften Diboranats.



Schema 3.2: Darstellung des ersten Oligosilanylhydroborans.

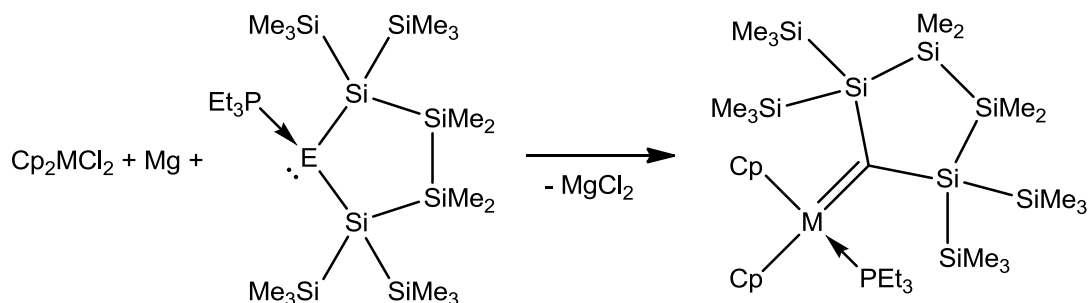
Im vierten Kapitel wurde die Einführung von zweizähligen Oligosilanylgruppen in die Chemie des Zinns und Bleis in der Oxidationsstufe +2 untersucht. So konnten unter Verwendung eines 1,4-Oligosilanyldianions neue Plumbylene und Stannylene dargestellt und charakterisiert werden (Schema 3.3), die sich in ihrer Reaktivität deutlich von ihren alkyl- und arylsubstituierten Geschwistern unterscheiden.



Schema 3.3: Isolierte basenstabilisierte zyklische bis(silylierte) schwere Tetrylene und ihr Verhalten bezüglich Phosphanabstraktion. R = SiMe₃.

Insbesondere das zyklische freie Bis(silyl)plumbylen zeichnet sich durch eine sehr ungewöhnliche dimere Struktur, mit einer einfachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Bleiatomen aus. Durch quantenchemische Untersuchungen auf hohem theoretischen Niveau konnte die Bedeutung von van-der-Waals-Wechselwirkungen für den Zusammenhalt des Diplumbylens gezeigt werden.

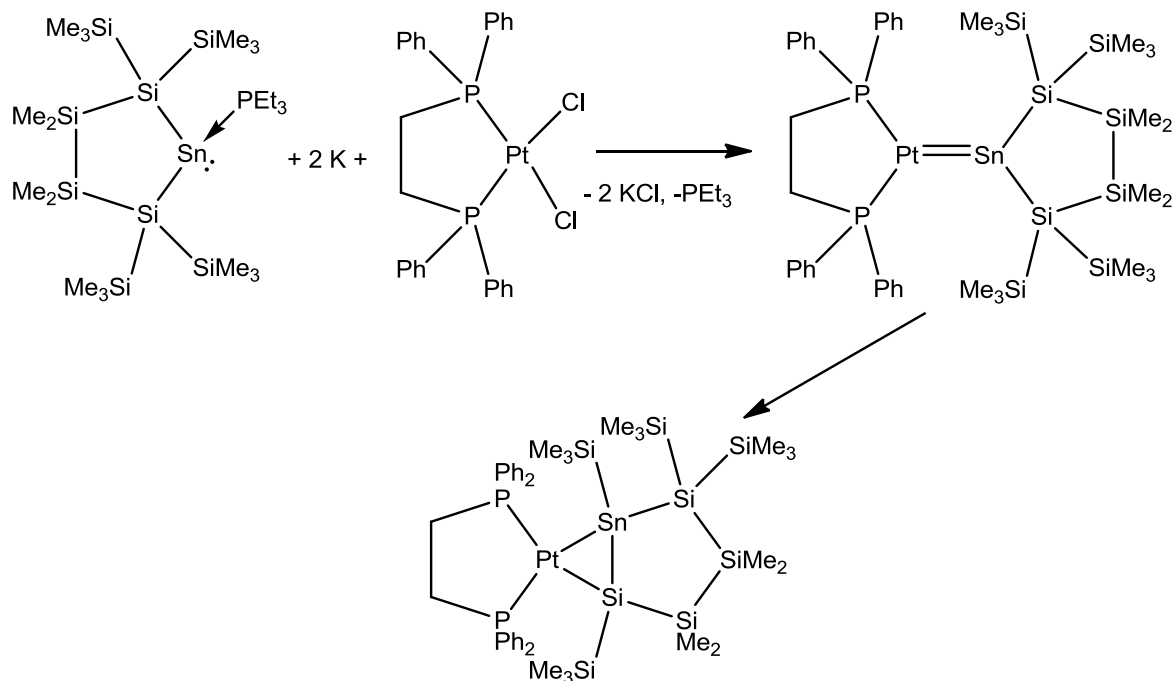
Im fünften Teil der Arbeit wurde ein neuer Zugang zu Stannylen- und Plumbylenkomplexen der Metalle der 4. Gruppe gefunden (Schema 3.4). Dabei wurden die ersten Verbindungen mit Blei-Gruppe-4-Metall-Bindungen überhaupt dargestellt und strukturell charakterisiert. Auch Bis(stannylen)- und Bis(plumbylen)komplexe sind mit dieser neuen Methode bequem zugänglich.



Schema 3.4: Darstellung von Gruppe-4-Metallocen Stannylen- und Plumbylenkomplexen durch Reduktion mit Magnesium. M = Ti, Zr, Hf. E = Sn, Pb.

Auch auf das Metall der fünften Gruppe Tantal konnte die Reaktion ausgeweitet werden. Mit dem Komplex *mer*-TaCl₃(PEt₃)₂=Sn(Si₂) wurde der erste Tantalstannylenkomplex dargestellt.

Das vorletzte Kapitel beschäftigte sich mit der Koordinationschemie der bissilylierten Stannylene mit späten Übergangsmetallen mit d^{10} -Elektronenkonfiguration. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die ersten Silastannenkomplexe erhalten und charakterisiert (Schema 3.5).



Schema 3.5: Darstellung eines Platinstannylenekomplexes und dessen Umlagerung in einen Silastannenkomplex.

Weiters wurde der erste Bis(silylstannlyen)komplex des Nickels erhalten und eine Stannyleneinsertionsreaktion an Goldcyanid beobachtet.

3.2 Ausblick

Nach der hier erfolgten Synthese von silylierten, dreiwertigen Gruppe 4-Metallocenen sollten intensivere Reaktivitätsstudien an diesen durchgeführt werden. Insbesondere Dehydrokupplungen von Silanen [132,133] wären in diesem Sinne von großem Interesse. Dasselbe gilt für die Lanthanoidkomplexe; des weiteren gibt es unter den f-Block-Elementen immer noch Vertreter, von denen Silylkomplexe bislang nicht bekannt sind. Eine größer angelegte systematische Studie dieser Verbindungsklasse würde sicher eine Reihe von interessanten neuen Komplexen und Reaktivitäten zutage fördern.

Bei den Borverbindungen wäre es sehr reizvoll, in den Bisboranaten die Kettenlänge der Oligosilanylbrücke zu variieren und die Auswirkungen dessen auf die Stabilität und Reaktivität der resultierenden Boranate zu studieren. Ebenso sollte erneut versucht werden, diese Diboranate in die korrespondierenden Borane zu überführen. Daraus könnten interessante zyklische Diboranstrukturen resultieren.

Auch bei den niedervalenten Hauptgruppenverbindungen ist die Variation der Kettenlänge des zugrundeliegenden Oligosilanyldianions eine naheliegende Erweiterung. Bei Verkürzung würde sich die Ringspannung im zuerst gebildeten Tetrylen deutlich erhöhen, eine Veränderung der Reaktivität ist daher sicherlich zu erwarten. Vorstellbar wäre in diesem Zusammenhang dann sicherlich die Ausbildung eines bicyklischen Diplumbens, mit der bekannten doppelten Donor-Akzeptor-Bindung.

Ein ebenfalls aussichtsreiches Feld wären Versuche zur Verwendung alternativer Donormoleküle an niedervalenten Hauptgruppenverbindungen abseits der üblichen Phosphane oder N-heterozyklischen Carbene. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde mittels Röntgenkristallographie einmal ein wohl radikalischer anionischer Zinn-N₂-Komplex **63** beobachtet (Abb. 3.1).

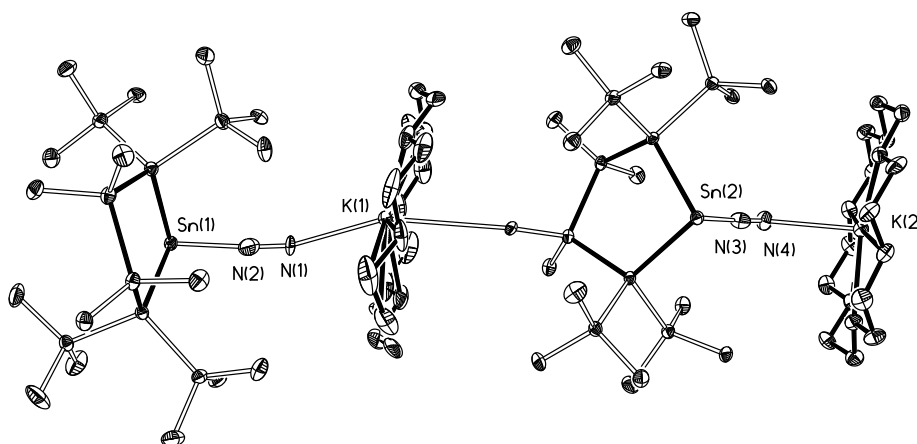
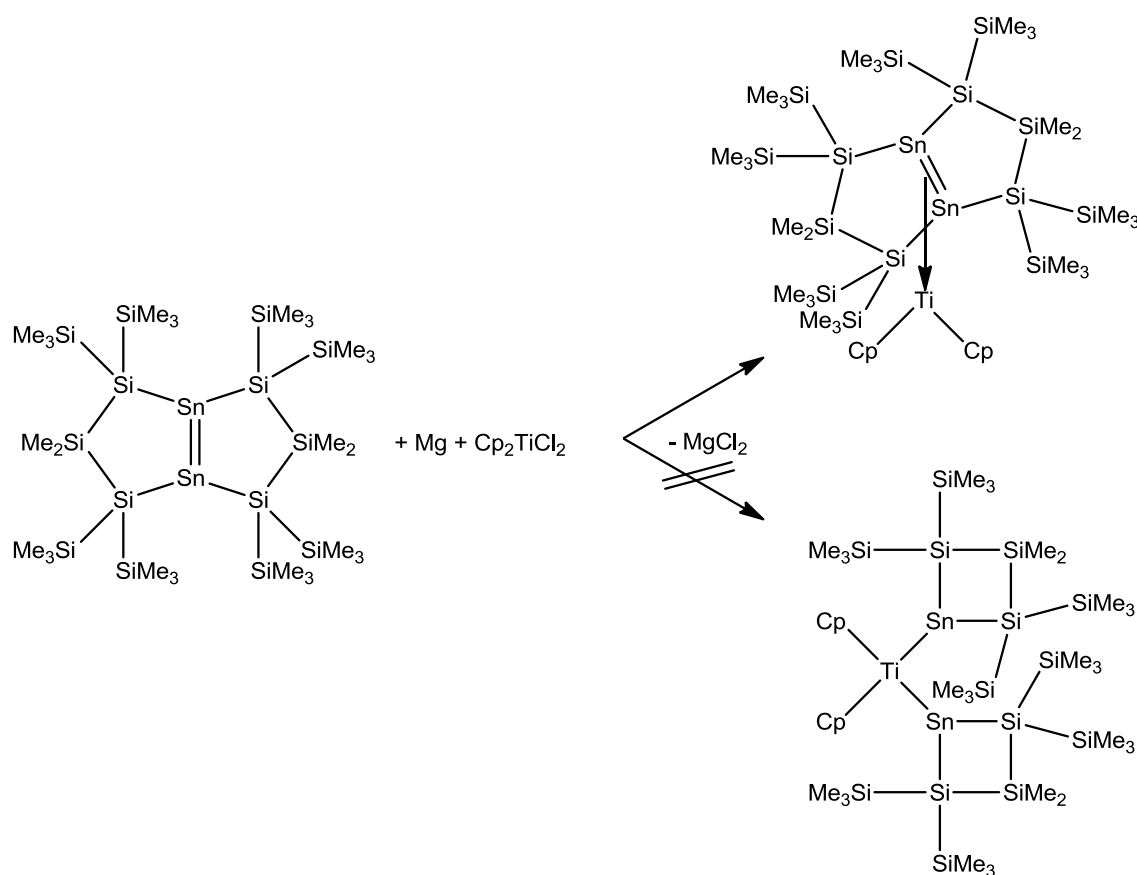


Abb. 3.1: Festkörperstruktur einer Sn-N₂ Koordinationsverbindung **63**.

Bei den Übergangsmetallkomplexen ist immer noch die Isolierung und Charakterisierung eines Distannenkomplexes ausständig. Diese stellt wegen der Tendenz der Distannene zur Dissoziation in Stannylene eine synthetische Herausforderung dar. Der Schlüssel zur Lösung könnte wiederum in der Kettenlänge des zweizähligen Oligosilanylsubstituenten liegen, da in der Reaktion nach Schema 3.6 die Ringspannung der dann zu bildenden viergliedrigen Ringe die Stannylbildung aus dem eingesetzten Distannen unterbinden sollte.

Auch die Synthesen von Titan- und Zirkoniumsilylenkomplexen sind sicher eine lohnende Richtung für zukünftige Untersuchungen.



Schema 3.6: Vorschlag zur Darstellung eines Titanocendistannenkomplexes.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Luft- und Feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden unter Stickstoff, der von flüssigem Stickstoff im Haus abdestilliert und mit P₂O₅ getrocknet wurde, durchgeführt. Dabei kam entweder Standard-Schlenk-Technik oder eine Glove-Box von Innovative Technologies zum Einsatz.

Glasgeräte wurden zur Reinigung für 16 h in Isopropanol/KOH-Bäder gelegt, durch kurzes Eintauchen in verdünnte HCl neutralisiert, mit destilliertem Wasser und Aceton nachgespült und dann bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Apparaturen zur Durchführung von Reaktionen wurden heiß zusammengesetzt, evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt. Der Zyklus aus Evakuierung und Begasung mit Stickstoff wurde dreimal durchlaufen, dabei wurde während des Evakuierens die Apparatur zweimal mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt. Reaktionen in der Glovebox wurden in 20 ml Schraubdeckelgefäßen durchgeführt.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden einer Säulenlösungsmitteltrocknungsanlage von Innovative Technologies entnommen [134].

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 NMR Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem *Varian INOVA 300*-Spektrometer aufgenommen (Meßfrequenzen: ¹H: 299,9 MHz, ¹³C: 75,4 MHz, ²⁹Si: 59,6 MHz, ³¹P: 124,4 MHz, ¹⁹F: 282,204 MHz, ¹¹⁹Sn: 111,8 Mhz, ²⁰⁷Pb: 62,8 MHz). Die Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und die Deuteriumresonanz zur internen Frequenzstabilisierung verwendet. Bei der Reaktionsverfolgung mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wurde eine D₂O-Kapillare als externer Standard verwendet. Um die geringe natürliche Häufigkeit des ²⁹Si-Kerns zu kompensieren, wurde eine INEPT-Pulssequenz zur Signalverstärkung genutzt [135]. Die Spektren sind auf die deuterierten Lösungsmittel referenziert und in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben.

4.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Infrarotspektren von Feststoffen wurden als Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten mit einem Perkin Elmer 883 Spektrometer aufgenommen. Das dazu verwendete Nujol wurde

durch Kaliumstücke trockengehalten und in der Glove-Box aufbewahrt. Zur Beschreibung der Bandenintensität werden die folgenden Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

4.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Einkristallröntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Bruker SMART Apex Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K\alpha$ Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) durchgeführt. Die Kristalle wurden auf die Spitze der Glasführung geklebt und bei einer Temperatur von 100 K vermessen. Die Daten wurden auf F^2 reduziert und mit SAINT [136] beziehungsweise SADABS [137] absorptionskorrigiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit der fullmatrix least-squares Methode verfeinert (SHELXL97) [138]. Alle Atome bis auf Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden soweit nicht anders angegeben in berechneten Positionen entsprechend den Standardbindungsängen und -winkeln positioniert.

4.2.4 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der ESR Spektren erfolgte bei Raumtemperatur in DME-Lösungen auf einem ELEXSYS Spektrometer der Firma Bruker im X-Band. Für die Simulation der ESR-Spektren kam die Software WinSim2002 zum Einsatz [139].

4.2.5 UV/Vis Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis-Spektrometer aufgenommen. Dabei wurde das Probenmaterial in Pentan gelöst und in Quartzküvetten bei einer Schichtdicke von 1 cm vermessen.

4.3 Theoretische Untersuchungen

Alle theoretischen Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Müller, entweder von Professor Müller persönlich oder von Patrick Zark, an der Universität Oldenburg mit dem Programmpaket Gaussian09 durchgeführt [140]. Dabei wurden Berechnungen unter Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen mit dem M062X Funktional [92] durchgeführt. Den Strukturoptimierungen lag bei allen Atomen außer Zinn und Blei der Basissatz Pople 6-31G(d) [141] zugrunde. Für Zinn und Blei wurde das quasi-relativistische Stuttgart Dresden pseudo potential SDD [142] eingesetzt.

4.4 Ausgangsstoffe

4.4.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsstoffe

Kalium-*t*-butylat wurde ausschließlich bei Merck kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die folgenden Stoffe wurden von verschiedenen Anbietern bezogen und ebenfalls genutzt wie erhalten:

Titanocendichlorid, Zirkonocendichlorid, Hafnocendichlorid, Magnesium, Boran-THF Komplex, Triethylamin, Triethylphosphan, *n*-Butyllithium, Bis(trimethylsilyl)ethin, Lithiumchlorid, Kalium, Tantalpentachlorid, Ni(COD)₂, Goldecyanid, Hexamethyldisilazan, BF₃-THF Komplex, 18-Krone-6, Kaliumchlorid, Siliziumtetrachlorid, Zinndichlorid, Bleidibromid, B(C₆F₅)₃, Tris(cyclopentadienyl)thulium, CeCl₃, Lithiumdimethylamid.

4.4.2 Nach etablierten Literaturvorschriften hergestellte Ausgangsstoffe

Die folgenden Verbindungen wurden gemäß etablierten Literaturvorschriften hergestellt: Tetrakis(trimethylsilyl)silan [143], Hexakis(trimethylsilyl)disilan [1], 1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan [144], 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan [145], 1,1,1,5,5,5-Hexakis(trimethylsilyl)hexamethylpentasilan [144], Cp₂Ti(btmsa) [146], (COD)PdCl₂ [147], dppePdCl₂ [148], dppePtCl₂ [149], Sn[N(SiMe₃)₂]₂ [150], Tetrakis(triphenylphosphan)palladium [151], Tetrakis(triethylphosphan)palladium [152], Bis(tricyclohexylphosphan)palladium [153], Tris(cyclopentadienyl)cer [154], Hexakis(trimethylsilyl)digerman [155], 1,4-Dikalium-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (**5**) [5], 1-Biscyclopentadienylzirkona-2,2,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-tetramethyl-cyclopentasilan (**9**) [5], Sn(NMe₂)₂ [156].

4.5 Synthesen

4.5.1 [Cp₂TiCl]₂

Gelbes Cp₂Ti(btmsa) (349 mg, 1,0 mmol) und rotes Titanocendichlorid (248 mg, 1,0 mmol) wurden gemischt und mit THF (ca. 5 ml) versetzt. Noch während der THF Zugabe wurde ein Farbumschlag nach grün beobachtet. Es wurde für 15 Minuten weitergerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand mit Pentan (2 x 1 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde Titanocendichlorid in quantitativer Ausbeute (427 mg, 1,0 mmol) als grünes Pulver erhalten.

4.5.2 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- \text{Li}(\text{tmeda})^+$ (1) und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- [\text{K}(\text{18-Krone-6})]^+$ (2)

$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]_2$ (427 mg, 1,00 mmol) und Lithiumchlorid (85 mg, 2,00 mmol) wurden in THF (ca. 5 ml) suspendiert. Zur grünen Suspension wurde TMEDA (0,5 ml) gegeben. Es entstand binnen 5 Minuten Rührens eine blaue Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der blaue Rückstand mit Pentan gewaschen (3 x 2 ml). Nach Trocknen im Vakuum wurde ein blaues Pulver erhalten. Ausbeute: 679 mg (1,96 mmol, 98%). Kristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten THF Lösung mit Pentan erhalten. Der Kaliumchlorid-Kronenetherkomplex **2** wurde in analoger Weise durch Zugabe von Kaliumchlorid (150 mg, 2,0 mmol) und Kronenether (529 mg, 2,0 mmol) dargestellt.

4.5.3 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]^- \text{K}(\text{18-Krone-6})^+$ (3)

In der Glovebox wurden in einem Schraubdeckelglas Kalium (19 mg, 0,49 mmol), 18-Krone-6 (130 mg, 0,49 mmol) und Zirconocendichlorid (143 mg, 0,49 mmol) vorgelegt. Toluol (ca. 5 ml) wurde zugegeben und die entstandene Suspension bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 1 h setzte eine Färbung der zunächst farblosen Reaktionsmischung ein. Dabei entstand im Verlauf von 24 h eine tiefrote Lösung. Die Verbindung wurde nach Überschichten der Toluollösung mit 10 ml Pentan als orange Kristalle erhalten. Ausbeute: 286 mg (0,48 mmol, 98%). Mp: 117-118 dec.

4.5.4 $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]^- \text{K}(\text{18-Krone-6})^+$ (4)

Kalium (20 mg, 0,51 mmol), 18-Krone-6 (135 mg, 0,51 mmol) und Hafnocendichlorid (194 mg, 0,51 mmol) wurden in ca. 5 ml Toluol suspendiert. Es wurde für 48 h gerührt. Währenddessen entwickelte sich die farblose Suspension zu einer violetten Lösung. Nach Zugabe von 5 ml Pentan fiel das Produkt als violettes Pulver aus. Ausbeute: 349 mg (0,51 mmol, 100%). Mp: 124-125 °C dec.

4.5.5 Titana(III)cyclopentasilan (6)

Zu einer blauen Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- \text{Li}(\text{tmeda})^+$ (**1**) (305 mg, 0,82 mmol) in THF (ca. 5 ml) wird tropfenweise bei RT eine Lösung von 1,4-Dikaliumsilanid **5** (868 mg, 0,82 mmol) in THF (ca. 3 ml) gegeben. Während der Zugabe tritt eine Farbänderung nach rot auf. Nach beendeter Zugabe wird weitere drei Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und durch Toluol (ca. 5 ml) ersetzt. Der unlösliche Rückstand wird durch Zentrifugation abgetrennt und die orangerote Lösung mit Pentan (ca. 8 ml)

überschichtet. Nach 12 h bei RT scheiden sich orangerote Kristalle von **6** ab. Ausbeute: 457 mg (0,71 mmol, 86%).

4.5.6 Zirkona(III)cyclopentasilan (**7**)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (263 mg, 0,43 mmol), Kalium-*t*-butylat (152 mg, 0,90 mmol) und 18-Krone-6 (238 mg, 0,90 mmol) wurden vorgelegt und mit ca. 3 ml Toluol versetzt. Nach 20 h Rühren wurde der gebildete gelbe Niederschlag durch Zugabe von ca. 3 ml THF in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde bei RT tropfenweise unter Rühren zu einer roten Lösung von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (**3**) (256 mg, 0,43 mmol) in Toluol (ca. 5 ml) getropft. Es entstand eine rote Suspension, die für 3 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Das THF wurde im Vakuum entfernt und die so erhaltene Suspension mit ca. 0.5 ml Pentan versetzt. Der hellbraune Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt. Die rote überstehende Lösung wurde mit 10 ml Pentan überschichtet. Nach 24 h schieden sich orange Kristalle ab. Ausbeute: 397 mg (0,35mmol, 82%). Mp: 127-128 dec.

4.5.7 Hafna(III)cyclopentasilan (**8**)

Eine Mischung von 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (312 mg, 0,51 mmol), 18-Krone-6 (286 mg, 1,08 mmol) und Kalium-*t*-butylat (122 mg, 1,08 mmol) wurde in ca. 3 ml Toluol gelöst und für 24 h gerührt. Es bildete sich eine gelbe Suspension, die durch Zugabe von ca. 3 ml THF in eine Lösung überführt wurde. Die blaßgelbe Lösung wurde bei RT tropfenweise zu einer violetten Lösung von $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (**4**) (349 mg, 0,51 mmol) in Toluol (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung nahm eine rote Farbe an. Es wurde 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt. Der braune Rückstand wurde mit insgesamt ca. 10 ml Toluol/Pentan 10:1 extrahiert. Die erhaltene orangebraune Lösung wurde im Vakuum auf halbes Volumen eingeeengt und dann mit 10 ml Pentan überschichtet. Es schieden sich während 24 stündigen Stehens zwei Formen von Kristallen ab. Die stäbchen- und plattenförmigen Kristalle hatten identische Anionen unterschieden sich aber im kationischen Teil. Mehrere Trennversuche durch Kristallisation waren nicht erfolgreich. Gesamtausbeute: 466 mg. Schmelzpunkt der Mischung: 164-170 dec.

4.5.8 Titana(III)cyclotetrasilan (**10**)

1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan (304 mg, 0,55 mmol), Kalium-*t*-butylat (130 mg, 1,16 mmol) und 18-Krone-6 (306 mg, 1,16 mmol) wurden in Toluol (ca. 5 ml)

gelöst und für 18 h bei RT gerührt. Die erhaltene gelbe Suspension wurde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer dunkelblauen Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- [\text{Li}(\text{tmeda})]^+$ (213 mg, 0,55 mmol) in THF (ca 5 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei tiefer Temperatur gerührt, auf RT erwärmt und weitere 15 h gerührt. Während des Rührens änderte sich die Farbe von blau nach dunkelrot. Es wurden 5 ml Pentan zugegeben und die Metathesesalze n durch Zentrifugation entfernt. Die Lösung wurde für 72 h bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Tiefrote Nadeln von **10** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 354 mg (0,26 mmol, 48 %). Mp: 132 dec..

4.5.9 Titana(III)cyclohexasilan (11)

Eine Mischung von 1,1,1,5,5,5-Hexakis(trimethylsilyl)hexamethylpentasilan (181 mg, 0,27 mmol), 18-Krone-6 (143 mg, 0,54 mmol) und Kalium-*t*-butylat (64 mg, 0,57 mmol) wurde in Toluol (ca. 4 ml) suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Die erhaltene Suspension wurde bei RT mit einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2][\text{Li}(\text{tmeda})]$ (**1**) (100 mg, 0,27 mmol) in THF (ca 2 mL) versetzt. Es wurde für 3 h gerührt und zur roten Suspension wurde Pentan (ca. 6 ml) gegeben. Die ausgefallenen Salze wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand in Toluol (ca. 5 ml) gelöst. Nach Überschichten dieser Lösung mit Pentan (ca. 9 ml) wurde die Mischung für 16 h bei RT gelagert. Es schieden sich rote Nadeln von **11** ab, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 218 mg.

4.5.10 Di(bis(trimethylsilyl)silyl)titanat(III) (12)

Zu einer grünen Suspension von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^- \text{K}(18\text{-Krone-6})^+$ (**2**) (453 mg, 0,82 mmol) in Toluol (ca. 10 ml) wurden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine farblose Lösung von Hypersilylkalium (1,64 mmol) in 10 ml Pentan getropft. Die rote Reaktionsmischung wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt, langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Es wurde filtriert und im Vakuum zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt. Das Produkt kristallisierte nach Überschichten mit 10 ml Pentan innerhalb von 24 h in Form rotbrauner Nadeln.

Ausbeute: 673 mg (0,56 mmol, 68%). Mp: 153-155 dec.

4.5.11 Dihypersilylhafnat(III) (13)

Aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan (347 mg, 1,08 mmol) und Kalium-*t*-butylat (127 mg, 1,13 mmol) in THF (ca. 5 ml) wurde Hypersilylkalium hergestellt. Das THF wurde vollständig im

Vakuum entfernt und durch Pentan (ca. 5 ml) ersetzt. Diese nahezu farblose Lösung wurde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (**4**) (in situ hergestellt aus Kalium, (21 mg, 0,54 mmol), Hafnocendichlorid (205 mg, 0,54 mmol) und 18-Krone-6 (143 mg, 0,54 mmol) in ca. 5 ml Toluol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei tiefer Temperatur gehalten, auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Das Pentan wurde von der rotbraunen Suspension entfernt, und die unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugation entfernt. Das Produkt wurde durch Überschichten der entstandenen Toluollösung mit Pentan kristallisiert. Es wurde $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{HypSi})_2]^- \text{K}(18\text{-Krone-6})^+$ (**13**) in Form blaßoranger Nadeln erhalten. Ausbeute: 354 mg (0,44 mmol, 81%). Mp: $173\text{-}175\text{ }^{\circ}\text{C dec}$.

4.5.12 Hypersilylzirkonfulvalenkomplex (14)

Es wurden Tetrakis(trimethylsilyl)silan (160 mg, 0,50 mmol) und Kalium-*t*-butylat (59 mg, 0,53 mmol) vorgelegt und in THF (ca. 2 ml) gelöst. Es wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann wurde das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (ca. 3 ml) gelöst und zu einer Suspension von Zirconocendichlorid (73 mg, 0,25 mmol) in Pentan (ca. 3 ml) gegeben. Die rote Reaktionsmischung wurde 5 h bei RT gerührt, der farblose Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurden Kalium (10 mg, 0,25 mmol) und 18-Krone-6 (66 mg, 0,25 mmol) hinzugefügt und die Mischung in Toluol (ca. 5 ml) suspendiert. Nach 16 h Rühren bei RT wurde der Niederschlag durch Zentrifugation getrennt und die rote Lösung mit ca. 10 ml Pentan überschichtet. Es wurden orange-rote Kristalle erhalten. Ausbeute: 65 mg (0,09 mmol, 36 %).

4.5.13 Hypergermylzirkonfulvalenkomplex (15)

Hexakis(trimethylsilyl)digerman (292 mg, 0,5 mmol) Kalium-*t*-butylat (124 mg, 1,05 mmol) und 18-Krone-6 (277 mg, 1,05 mmol) wurden für 15 h in Benzol (ca. 5ml) gerührt. Die erhaltene rote Suspension wurde bei RT tropfenweise mit einer Lösung von $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]^- \text{K}(\text{Krone})^+$ (298 mg, 0,5 mmol) in Benzol (ca. 5 ml). Nach vollendeter Zugabe wurde die rote Reaktionsmischung für 6 h bei RT gerührt. Der farblose Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und die rote Lösung auf ca. 5 ml konzentriert. Nach Überschichten mit Pentan schieden sich orange-rote Kristalle ab. Ausbeute: 430 mg (0,14 mmol, 56%).

4.5.6 [Cp₂TiCl(PEt₃)] (16)

Zu eine blauen Lösung von **1** (186 mg, 0,50 mmol) in THF (ca. 5 ml) wurde unter Rühren bei RT Triethylphosphan (59 mg, 0,50 mmol) gegeben. Es entstand eine grüne Suspension. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die klare grüne Lösung wurde im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt und für 15 h bei -60 °C gelagert. Grüne Kristalle wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 163 mg (0,49 mmol, 98%).

4.5.14 Titana(II)cyclopentasilan (17)

Zu einer Lösung von Cp₂Ti(btmsa) (348 mg, 1,0 mmol) in THF (ca. 4 ml) wurde bei RT eine Lösung von **5** (1072 mg, 1,0 mmol) in THF (ca. 4 ml) getropft. Während einstündigen Rührens entstand eine schwarze Suspension. Es wurde ca. 4 ml Pentan zugegeben und zentrifugiert. Die erhaltene schwarze Lösung wurde zur Trockne eingengt und der schwarze Rückstand in Benzol (ca. 5 ml) aufgenommen. Die Lösung wurde mit Pentan (ca. 8 ml) überschichtet. Es bildeten sich während 48 stündiger Lagerung bei RT schwarze stäbchenförmige Kristalle von **17**, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 1179 mg (0,83 mmol, 83%). ¹H-NMR: 6,76 (s, 5H, Cp), 6,10 (s, 5H, Cp), 3,21 (s, 48H, 18-Krone-6), 0,92 (s, 18H, btmsa), 0,88 (s, 6H, SiMe₂), 0,87 (s, 6H, SiMe₂), 0,56 (s, 18H, SiMe₃) 0,52 (s, 18H, SiMe₃).

4.5.15 Thuliacyclopentasilan (18)

Eine Suspension von Cp₃Tm (100 mg, 0,29 mmol) in Toluol (ca. 5 ml) wurde tropfenweise mit einer Lösung von **5** (311 mg, 0,29 mmol) in THF (ca. 2 ml) versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung entwickelte sich während einstündigen Rührens zu einer klaren gelben Lösung. Die Lösung wurde mit Pentan (8 ml) überschichtet. Nach 16 h Lagerung bei RT hatten sich blaßgelbe Plättchen gebildet. Ausbeute: 382 mg (0,27 mmol, 93%). ¹H-NMR (RT, THF-d₈): 16,7 (s, 36H, SiMe₃), 5,1 (s, 5H, Cp), 2,5 (s, 48H, Krone), -11,9 (s, 12H, SiMe₂), -48,3 (s, 10H, Cp).

4.5.16 [Cp₃TmSi(SiMe₃)₃]⁻ [K(18-Krone-6)]⁺ (19)

Eine Mischung aus Tetrakis(trimethylsilyl)silan (93 mg, 0,29 mmol), KO^tBu (35 mg, 0,31 mmol) und 18-Krone-6 (77 mg, 0,29 mmol) wurde in Toluol (ca. 4 ml) für 1h gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde zu einer Suspension von Cp₃Tm (100 mg, 0,29 mmol) in THF

(ca. 4 ml) gegeben. Nach 2 h Rühren hatte sich eine gelbe Lösung entwickelt, die mit Pentan (ca. 8 ml) überschichtet wurde. Nach 16 h Lagerung bei RT hatten sich gelbe Blöcke von **19** gebildet, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Aubeute: 231 mg (0,25 mmol, 87%). $^1\text{H-NMR}$ (RT, THF- d_8): 3,2 (s, 24H, 18-Krone-6), 0,2 (s, 27H, SiMe₃), -13,8 (s, 15H, Cp). $^{29}\text{Si-NMR}$ (RT, THF- d_8): -11,9 (SiMe₃), quarternäres Si nicht beobachtet.

4.5.17 1,4-Bis(cera)-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan(20)

Eine Suspension von Cp₃Ce (100 mg, 0,30 mmol) in THF (ca. 4 ml) wurde tropfenweise mit einer roten Lösung von **5** (156 mg, 0,15 mmol) in THF (ca. 4 ml) versetzt. Es entwickelte sich während zweistündigen Rührens bei RT eine gelbe Lösung, die mit Pentan (ca. 8 ml) überschichtet wurde. Während 16 stündiger Lagerung bei RT schieden sich gelbe Kristalle des silylverbrückten zweikernigen Cerkomplexes **20** ab, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 208 mg (0,11 mmol, 73%).

4.5.18 [Cp₃CeSi(SiMe₃)₂]⁻ K(18-Krone-6)⁺ (21)

Eine Mischung aus 18-Krone-6 (132 mg, 0,50 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)silan (160 mg (0,50 mmol) und Kalium-*t*-butylat (59 mg, 0,53 mmol) wurde in Toluol (ca. 3 ml) gelöst und für 0,5 h bei RT gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde zu einer gelben Suspension von Cp₃Ce (168 mg, 0,50 mmol) in THF (ca. 4 ml) gegeben. Es wurde eine Stunde bei RT gerührt und die erhaltene blaßgelbe Lösung mit Pentan überschichtet. Nach 24 h Stehen bei RT hatten sich gelbe Kristalle von [Cp₃CeSi(SiMe₃)₂]⁻ K(18-Krone-6)⁺ **21** abgeschieden, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 385 mg (0,44 mmol 87%).

4.5.19 Kaliumhypersilylboranat (22)

Tetrakis(trimethylsilyl)silan (321 mg, 1,0 mmol) und Kalium-*t*-butylat (118 mg, 1,05 mmol) wurden für 2 h bei Raumtemperatur in THF (ca. 5 ml) gerührt. Es wurde eine Lösung von BH₃NEt₃ (hergestellt aus BH₃·THF 1 molar von Aldrich und Triethylamin, 1 ml) hinzugegeben und die Mischung für 24 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die farblose Lösung wurde zur beginnenden Kristallisation (ca. 4 ml) konzentriert und für 16 h bei -60 °C gelagert. Das Boranat **22** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 324 mg (0,87 mmol, 87 %). NMR (RT, C₆D₆): ^1H (300 MHz): 3,52 (s, 4 H, THF), 1,41 (s, 4H, THF), 0,41 (s, 27 H, SiMe₃), -0,51 (q, $^1J_{\text{BH}} = 84$ Hz, BH₃); ^{11}B (96 MHz): -43,3 (q, $^1J_{\text{BH}} = 84$

Hz). ^{13}C : (75 MHz): 67,9 (THF), 25,6 (THF), 2,9 (SiMe_3). ^{29}Si : (59,6 MHz): -10,0 (SiMe_3), 125,2 (q, $^1J_{\text{SiB}} = 51$ Hz, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$).

4.5.20 Hypersilylboran (23)

Borant **22** (100 mg, 0,27 mmol) wurde in Pentan (ca. 3 ml) gelöst und bei RT gerührt. Dazu wurde tropfenweise eine Lösung von Tris(pentafluorphenyl)boran (138 mg, 0,27 mmol) in Pentan (ca. 5 ml) gegeben. Während der Zugabe trübte sich die zunächst farblose Lösung und wurde blaßgelbe. Nach 15 Minuten Rühren wurde der farblose Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Lösung wurde auf ca. 0,5 ml eingengt und für 24 h bei -60°C gelagert. Farblose Plättchen kristallisieren und können durch Dekantieren isoliert werden. Ausbeute: 7 mg (0,01 mmol, 10%) Die kristallisierte Ausbeute ist niedrig wegen der außerordentlichen Löslichkeit des Borans in Pentan. Durch Vollständiges Entfernen des Lösungsmittels wird eine quantitative Ausbeute an spektroskopisch reinem **23** erhalten. NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): ^1H : 6,6 – 4,5 (br, BH_2) 0,28 (s, SiMe_3); ^{11}B : 34,3 (breit, wird scharf beim Einschalten des Entkopplers). ^{13}C -NMR: 2,0. ^{29}Si : -10,5 (SiMe_3), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ nicht beobachtet.

4.5.21 Hypersilylboran-Triethylaminaddukt (24)

Eine farblose Lösung von Hypersilylboran **23** (52 mg, 0,10 mmol) in Pentan (ca. 4 ml) wurde mit 0,5 ml Triethylamin versetzt. Die farblose Lösung wurde eingengt auf ca. 2 ml und für 72 h bei -60°C gelagert. Farblose Kristalle von **24** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 362 mg (0,10 mmol, 100%). NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): ^1H : 2,35 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$), 0,70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 9H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$), 0,42 (s, 27 H, SiMe_3), BH_2 nicht gefunden. ^{11}B : -12,7 (t, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz). ^{13}C : 52,4, 8,7, 3,5. ^{29}Si : -9,8 (SiMe_3), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ nicht gefunden.

4.5.22 Diborant (25)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (361 mg, 0,59 mmol) und Kalium-*t*-butylat (137 mg, 1,22 mmol) wurden für 96 h in THF (ca. 5 ml) gerührt. Währenddessen färbte sich die Reaktionslösung grün. Zu dieser Lösung wurden 1,2 ml einer einmolare Lösung von BH_3NEt_3 (hergestellt aus BH_3THF (Aldrich) und Triethylamin) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 120 h bei 40°C gerührt, dabei trat weitgehende Entfärbung ein. Von wenig farblosem Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die erhaltene Lösung mit 3 Teilen Pentan versetzt. Nach Lagerung für 72 h bei -60°C wurden farblose

Kristalle von **25** erhalten. Ausbeute: 315 mg (0,39 mmol, 66%) NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): 1H : 3,56 (br, 4H, THF), 1,44 (br, 4H, THF), 0,56 (s, 12H, $SiMe_2$), 0,13 (s, 36H, $SiMe_3$), -0,29 (q, $^1J_{BH} = 84Hz$). ^{11}B : -41,8 (q, $^1J_{BH} = 84 Hz$). ^{13}C : 68,0 (THF), 25,7 (THF), 3,5 ($SiMe_3$), 1,5 ($SiMe_2$). ^{29}Si : -9,3 ($SiMe_3$), -31,9 ($SiMe_2$), -122,8 (quart. Si).

4.5.23 Hypersilylboranat-Titanocenaddukt (**26**)

Das Boranat **22** (186 mg, 0,5 mmol) und $Cp_2Ti(btmsa)$ (174 mg, 0,5 mmol) wurden in Pentan (ca. 5 ml) gelöst und 3 h bei RT gerührt. Die goldgelbe Lösung verfärbte sich dabei dunkler. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf halbes Volumen konzentriert und für 72 h bei $-60^\circ C$ gelagert. Die Verbindung **26** wurde in Form goldgelber Kristalle erhalten. Ausbeute (355 mg, 0,39 mmol, 78%) NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): 1H : 6,41 (s, 10H, Cp), 0,43 (s, 27H, $SiMe_3$), -0,32 (s, 18H, btmsa), -0,68 (q, $^1J_{BH} = 85 Hz$, 3H, BH_3). ^{11}B : -43,4 (q, $^1J_{BH} = 85 Hz$). ^{13}C : 117,9 (btmsa), 2,9 ($Si(SiMe_3)_3$), 0,6 ($SiMe_3$, btmsa). ^{29}Si : -10,0 ($SiMe_3$), -14,8 (btmsa), -125,3 (q, $^1J_{BSi} = 52 Hz$, quart. Si).

4.5.24 Bicyclo[4,4,0]-distannen (**30**)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (505 mg, 0,82 mmol) und $KOtBu$ (187 mg, 1,69 mmol) wurden in 5 ml THF für 96 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei $40^\circ C$ vollständig entfernt und durch Pentan (ca. 10 ml) ersetzt. Die erhaltene blaßgelbe Suspension wurde auf $-90^\circ C$ gekühlt. Mittels einer Spritze wurde eine orange Lösung von $Sn(N(SiMe_3)_2)_2$ (360 mg, 0,82 mmol) in Pentan (ca. 15 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich schlagartig grün und wurde für 1,5 h bei tiefer Temperatur gerührt. Es wurde langsam auf $-30^\circ C$ erwärmt. Farbloses Kaliumamid wurde durch Filtration bei $-30^\circ C$ entfernt. Das klare tiefgrüne Filtrat wurde bei RT auf ca. 5 ml eingengt und für 48 h bei $-60^\circ C$ gelagert. Die Verbindung **30** wurde in Form grüner Nadeln erhalten. Ausbeute: 327 mg (0,28 mmol, 68%). NMR (RT, C_6D_6 , δ in ppm): 1H : 0,43 (s, 24H, $SiMe_2$), 0,11 (s, 72H, $SiMe_3$). ^{13}C : 7,1 ($SiMe_3$), 4,6 ($SiMe_2$). ^{29}Si : -8,0 ($SiMe_3$), -32,7 ($SiMe_2$), -81,1 (quart. Si). ^{119}Sn : 544,5 ($^1J_{119Sn/117Sn} = 1239 Hz$). UV-vis (Pentan) (λ_{max}/nm (ϵ): 332 (15200), 451 (2800), 626 (5400).

4.5.25 Zyklisches Stannyleneamidaddukt (**31**)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (300 mg, 0,49 mmol), 18-Krone-6, (264 mg, 1,0 mmol) und $KOtBu$ (112 mg, 1,0 mmol) wurden in Toluol (ca. 5 ml) gelöst und für 15 h bei RT gerührt. Dabei trat ein Farbumschlag von farblos nach rot auf. Die rote

Lösung wurde auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer Lösung von $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (220 mg, 0,5 mmol) in Pentan (10 ml) versetzt. Es wurde 1 h bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 3 h bei RT gerührt. Es bildete sich eine gelbe Lösung über einem rotbraunen öligem Feststoff. Die gelbe Lösung wurde durch Zentrifugation abgetrennt und nach NMR Kontrolle (ohne ^{29}Si -NMR-Signale) verworfen. Der rotbraune Rückstand wurde in ca. 7 ml Toluol gelöst und die erhaltene orange Lösung mit ca. 12 ml Pentan überschichtet. Nach 12 h hatten sich rotbraune Kristalle von **31** abgeschieden. Ausbeute: 567 mg, 0,46 mmol, 92%. NMR (RT, C_6D_6 , δ in ppm): ^1H : 3,12 (s, 24H, Kronenether), 0,73 (s, 36H, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), 0,67 (s, 12H, SiMe_2), 0,61 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). ^{13}C : 69,8 (Kronenether), 5,7 (SiMe_3), 4,0 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0,1 (SiMe_2). ^{29}Si : -5,0 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), -7,5 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -16,9 (SiMe_2), -139,6 (quart. Si). ^{119}Sn : -256,5.

4.5.26 Zyklisches Stannylenephosphanaddukt (**32**)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (300 mg, 0,49 mmol) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (112 mg, 1,0 mmol) wurden für 96 h bei RT in THF (5 ml) gerührt. Dabei trat eine leichte Grünfärbung auf. Die erhaltene Lösung wurde bei RT in eine Suspension von Zinn(II)chlorid (95 mg, 0,5 mmol) Triethylphosphin-Lösung (1 molar, Aldrich, 2 ml) getropft. Dabei wurde ein Farbumschlag nach Braun beobachtet. Nach drei Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige braune Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Das Filtrat wurde auf ca. 4 ml eingengt und für 36 h bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Braune Kristalle von **32** konnten durch Dekantieren der überstehenden Lösung erhalten werden. Ausbeute: 302 mg, 0,43 mmol, 86%. NMR (RT, C_6D_6 , δ in ppm): ^1H : 1,47 (vt, $^2J_{\text{PH}} = 7,5\text{ Hz}$, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0,82 (m, 9H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0,50 (s, 18H, SiMe_3), 0,44 (s, 6H, SiMe_2), 0,41 (s, 18H, SiMe_3), 0,37 (s, 6H, SiMe_2). ^{13}C : 19,6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 13,2\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 9,2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2,2\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 5,2 (SiMe_3), 4,0 (SiMe_3), 0,35 (SiMe_2), -0,31 (SiMe_2). ^{29}Si : -4,2 (d, $^3J_{\text{Psi}} = 11,6\text{ Hz}$, SiMe_3), -7,4 (d, $^3J_{\text{Psi}} = 6,4\text{ Hz}$), -20,0 (d, $^3J_{\text{Psi}} = 3,2\text{ Hz}$, SiMe_2), -137,9 (d, $^2J_{\text{Psi}} = 16,7\text{ Hz}$, quart. Si). ^{31}P : -1,0 ($^1J_{^{119}/^{117}\text{Sn-P}} = 2220/2116\text{ Hz}$). ^{119}Sn : -224,4 (d, $^1J_{\text{PSn}} = 2220\text{ Hz}$).

4.5.27 $\text{SnCl}_2\text{-PEt}_3$ (**33**)

Zinn(II)chlorid (190 mg, 0,5 mmol) wurde in THF (ca. 5 ml) suspendiert. Es wurde unter Rühren Triethylphosphan (59 mg, 0,5 mmol) hinzugefügt. Es entstand eine farblose Lösung, die mit 5 Tropfen Pentan versetzt und zentrifugiert wurde. Zu der erhaltenen farblosen Lösung wurden ca. 3 ml Pentan gegeben, und die farblose Lösung wurde für 16 h bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die erhaltenen farblosen Stäbchen von **33** wurden durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 146 mg (0,48 mmol, 95%). NMR (RT,

THF-h₈ mit D₂O-Kapillare, δ in ppm): 1,87 (br, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 1,16 (br, 9H, P(CH₂CH₃)₃). ¹³C: 14,1, 7,7. ³¹P: -3,7 (breit, keine aufgelöste Kopplung zu ¹¹⁹Sn/¹¹⁷Sn). ¹¹⁹Sn: -81,8 (breit, keine aufgelöste Kopplung zu ³¹P).

4.5.28 Stannyleboranaddukt (34)

Eine Lösung des Phosphanaddukt **32** (200 mg, 0,28 mmol) in Pentan (ca. 3 ml) wurde bei RT zu einer Suspension von B(C₆F₅)₃ (287 mg, 0,56 mmol) in Pentan (ca. 3 ml) getropft. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot. Durch Kühlen auf 0 °C wird ein farbloser Feststoff ausgefällt ((C₆F₅)₃B-PEt₃ laut NMR [75], welcher durch Filtration abgetrennt wurde). Die erhaltene rote Lösung wurde auf ca. 3 ml konzentriert und bei -60 °C für 16 h gelagert. Die gebildeten roten Kristalle von **34** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 567 mg (0,46 mmol, 92%). NMR (RT, C₆D₆, δ in ppm): ¹H: 0,33 (s, 12H, SiMe₂), 0,09 (s, 36H, SiMe₃). ¹¹B: -11,6 (s, broad). ¹³C: 149,1 (d, ¹J_{CF} = 231 Hz), 140,7 (d, ¹J_{CF} = 209 Hz), 137,4 (d, ¹J_{CF} = 207 Hz), ipso-C direct am Bor nicht beobachtet, 3,7 (s, SiMe₃), -1,4 (s, SiMe₂). ¹⁹F: -135,3 (d, ³J_{FF} = 21 Hz, 6F, ortho-F; ¹J_{F(117/119Sn)}} = 123/113 Hz), -156,5 (t, ³J_{FF} = 22 Hz, 3F, para-F), -161,7 (m, 6F, meta-F). ²⁹Si: -2,2 (s, SiMe₃), -24,4 (s, SiMe₂), -79,4 (s, ¹J_{SnSi}} = 304 Hz, Satelliten für ¹¹⁷Sn and ¹¹⁹Sn als ein breites Signal). ¹¹⁹Sn: 68,1 (sehr breit).

4.5.29 Viergliedriges zyklischen Stannyleboranamidaddukt 1,5 THF (35)

1,1,1,3,3,3-Hexakis(trimethylsilyl)dimethyltrisilan (150 mg, 0,27 mmol) und Kalium-*t*-butylat (64 mg, 0,57 mmol) wurden in THF (ca. 4 ml) gelöst und für 96 h bei RT gerührt. Das THF wurde im Vakuum entfernt und der grünliche Rückstand in Pentan (ca. 8 ml) suspendiert und auf -90 °C gekühlt. Unter Rühren wurde tropfenweise bei tiefer Temperatur eine Lösung von Sn(NMe₂)₂ (56 mg, 0,27 mmol) in 10 ml Pentan zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich zuerst gelb und dann orange. Es wurde langsam auf RT erwärmt und die dann rote Suspension bei RT für 16 h gerührt. Durch Filtration wurde eine orangerote Lösung erhalten, die auf ca. 5 ml konzentriert und für 30 h bei -60 °C gelagert wurde. Die ausgefallenen roten Kristalle von **35** wurden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 122 mg (0,09 mmol, 63 %) NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H: 3,49 (m, 3H, THF), 2,96 (s, 6H, NMe₂), 1,40 (m, 3H, THF), 0,78 (s, 3H, SiMe₂), 0,75 (s, 3H, SiMe₂), 0,60 (s, 18H, SiMe₃), 0,49 (s, 18H SiMe₃). ²⁹Si: -7,9 (SiMe₃), -9,7 (SiMe₂), -10,3 (SiMe₃), -126,9 (quart. Si). ¹¹⁹Sn: 108.

4.5.30 Bishypersilylzinn-Triethylphosphanaddukt (36)

Zu einer Lösung von $\text{SnCl}_2\text{-PEt}_3$ **33** (308 mg, 1,00 mmol) in THF (ca. 3 ml) wurde eine Lösung von Hypersilylkalium (frisch hergestellt aus 642 mg (2,0 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)silan und 236 mg (2,1 mmol) Kalium-*t*-butylat in 4 ml THF) getropft. Während der Zugabe entstand eine rote Suspension, die für 3 h bei RT gerührt wurde. Alle flüchtigen Bestandteile der Mischung wurden im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand mit Pentan (3 x 4 ml) extrahiert. Nach Konzentration der Lösung auf ca. 4 ml und Lagerung bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ für 36 h wurden rote Kristalle von **36** erhalten, die durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 564 mg (0,77 mmol, 77%). NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): ^1H : 1,59 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7,2\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH}} = 7,0\text{ Hz}$, 6H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0,83 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7,2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 14,4\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0,44 (s, 54H, SiMe_3). ^{13}C : 18,9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 8,9 ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 5,3 (SiMe_3). ^{29}Si : -7,0 (SiMe_3), -127,6 (quart. Si). ^{31}P : -17,4 (br). ^{119}Sn : -113 (br).

4.5.31 Bis(hypersilyl)zinnamidaddukt (37)

Hypersilylkalium wurde frisch hergestellt aus 642 mg (2,0 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)silan und 236 mg (2,1 mmol) Kalium-*t*-butylat in 4 ml THF, im Vakuum zur Trockne eingengt und in Pentan (ca. 5 ml) gelöst. Diese Lösung wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Lapperts Bis(amido)stannylene (440 mg, 1,00 mmol) in Pentan (ca. 5 ml) getropft. Während des langsamen Erwärmens auf RT wurde die Reaktionsmischung erst grün und dann rot. Die rote Suspension wurde gefiltert, auf ca. 4 ml konzentriert und für 72 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es entstanden orange Kristalle von **37**, die durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 671 mg (0,7 mmol, 70%). NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): ^1H : 3,41 (m, 8H, THF), 1,38 (m, 8H, THF), 0,56 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0,15 (s, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$). ^{13}C : 67,9 (THF), 24,9 (THF), 6,5 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), 5,6 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). ^{29}Si : -6,6 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), -20,4 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -127,6 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$). ^{119}Sn : 96,1.

4.5.32 Bis(silyl)plumbylen Phosphanaddukt (38)

Eine Lösung von 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (612 mg, 1,0 mmol) und KO^tBu (236 mg, 2,1 mmol) in THF (5 mL) wurde für 18 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, auf RT gebracht und tropfenweise zu einer gerührten Suspension von PbBr_2 (367 mg, 1,0 mmol) und PEt_3 (120 mg, 1,0 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Während der Zugabe wurde ein Farbumschlag von grün nach rot beobachtet und die erhaltene rote Suspension wurde für 2 h

bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die rote Lösung wurde auf ca. 4 ml eingengt und für 36 h bei -60 °C gelagert. Rote Kristalle von **38** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 569 mg (0,72 mmol, 72%). NMR (RT, C₆D₆, δ in ppm): ¹H: 1,24 (pseudo quintet, $J = 7,5$ Hz, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,59 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{PH} = 15,1 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 0,50 (s, 12 H, SiMe₂), 0,46 (s, 36H, SiMe₃). ¹³C: 19,6 (d, ²J_{PC} = 4,5 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 9,9 (s, P(CH₂CH₃)₃), 5,1 (SiMe₃), 2,3 (SiMe₂). ²⁹Si: -1,7 (br, SiMe₃), -0,7 (SiMe₂), -87,3 (quart. Si). ³¹P NMR (δ in ppm): -60,0 (br, PEt₃). ²⁰⁷Pb: bei RT nicht detektiert. ²⁰⁷Pb NMR (THF-d₈, -60 °C, δ in ppm): 1140 (d, ¹J_{Ppb} = 3052 Hz).

4.5.33 Zyklische Bis(silyl)plumbylen (**39**)

Eine Mischung aus Plumbylenphosphanaddukt **38** (100 mg, 0.13 mmol) und B(C₆F₅)₃ (67 mg, 0.13 mmol) wurde in Pentan (10 mL) gelöst und für 5 Minuten gerührt. Es trat ein Farbumschlag von rot nach schwarz auf. Die schwarze Suspension wurde zentrifugiert und für 12 h bei -30 °C gelagert. Farbloses (C₆F₅)₃B-PEt₃ wurde durch Filtration entfernt, und die verbliebene schwarze Lösung im Vakuum auf ca. 4 ml konzentriert. Nach Lagerung bei -60 °C für 24 h wurden schwarze Kristalle von **39** durch Dekantieren isoliert. So erhaltene Proben enthalten ca. 4% des Plumbylenboranaddukts, das durch erneutes Umkristallisieren aus Pentan entfernt werden kann. Ausbeute: 84 mg (0,12 mmol, 96%) NMR (RT, C₆D₆, δ in ppm): ¹H: 0,47 (s, 12H, SiMe₂), 0,24 (s, 36H, SiMe₃). NMR (Toluol-d₈, -40 °C, δ in ppm): ¹H: 0,62 (s, 12H, SiMe₂), 0,42 (s, 36H, SiMe₃). ¹³C: 6,4 (SiMe₃), 5,0 (SiMe₂). ²⁹Si: 3,2 (SiMe₂), 1,5 (SiMe₃) -8.5 (quart. Si). ²⁰⁷Pb: 19516.

4.5.34 Titanocenmono(phosphan)monostannylkomplex (**41**)

Titanocendichlorid (124 mg, 0,5 mmol), Magnesiumspäne (12 mg, 0,5 mmol, Überschuß) und Stannylphosphanaddukt **32** (351 mg, 0,5 mmol) wurden in THF (ca. 5 ml) suspendiert und für 3 Minuten mit Ultraschall behandelt. Es wurde für 1 h gerührt. Während dieser Zeit schlug die Farbe der Suspension von rot nach blau um. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der blaue Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene blaue Lösung wurde im Vakuum zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt und für 16 h bei -60 °C gelagert. Blaue Kristalle von **41** wurden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 360 mg (0,41 mmol, 81%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H: 5,24 (s, 10H, Cp), 1,05 (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,88 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,59 (s, 18H, SiMe₃), 0,54 (s, 18H, SiMe₃), 0,48 (s, 6H, SiMe₂), 0,43 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C: 96,3 (Cp), 22,7

(P(CH₂CH₃)₃), 9,4 (P(CH₂CH₃)₃), 5,6 (SiMe₃), 5,4 (SiMe₃), 0,3 (SiMe₂), 0,1 (SiMe₂). ²⁹Si: -4,1 (SiMe₃), -5,0 (SiMe₃), -20,1 (SiMe₂), -101,4 (quart. Si). ³¹P: 50,2 (²J(¹¹⁷Sn/¹¹⁹Sn) = 232 Hz, 266 Hz). ¹¹⁹Sn: 1635 (d, ¹J_{SnP} = 266 Hz).

4.5.35 Zirkonocenmono(phosphan)mono(stannylen)komplex (42)

Zirkonocendichlorid (100 mg, 0,34 mmol), Magnesiumspäne (24 mg, 1,0 mmol) und **32** (239 mg, 0,34 mmol) wurden in THF suspendiert, für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und im Anschluß für 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung nahm währenddessen eine tief violette Färbung an. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene violette Lösung wurde zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt und für 16 h bei -60 °C gelagert. Violette Kristalle von **42** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 277 mg (0,29 mmol, 85%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): 5,41 (s, 10H, Cp), 1,05 (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,86 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,60 (s, 18H, SiMe₃), 0,50 (s, 18H, SiMe₃), 0,49 (s, 6H, SiMe₂), 0,36 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR: 96,7 (Cp), 20,2 (d, ²J_{PC} = 15,8 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 8,4 (P(CH₂CH₃)₃), 5,1 (SiMe₃), 4,7 (SiMe₃), 3,4 (SiMe₂). ²⁹Si NMR: -5,0 (d, ⁴J_{Psi} = 2,1 Hz, SiMe₃), -5,9 (d, ⁴J_{Psi} = 3,2 Hz, SiMe₃), -19,4 (SiMe₂), -108,2 (d, ³J_{Psi} = 1,6 Hz, quart. Si). ³¹P NMR: 37,5 (¹J_{PSn} = 133 Hz). ¹¹⁹Sn NMR: 1263 (d, ¹J_{PSn} = 133 Hz).

4.5.36 Hafnocenmono(phosphan)mono(stannylen)komplex (43)

Eine Suspension von Hafnocendichlorid (100 mg, 0,26 mmol), Magnesiumspänen (24 mg, 1,0 mmol) und **32** (183 mg, 0,26 mmol) in THF (ca. 4 ml) wurde für zwei Minuten mit Ultraschall behandelt und für eine Stunde bei RT gerührt. Die Farbe der zunächst braunen Reaktionsmischung änderte sich nach tiefviolett. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der violette Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene violette Lösung wurde im Vakuum zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt und für 24 h bei -60 °C gelagert. Tief violette Kristalle von **43** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 213 mg (0,21 mmol, 79%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): 5,29 (s, 10H, Cp), 1,13 (td, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{PH} = 13,0 Hz, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,88 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,62 (s, 18H, SiMe₃), 0,60 (s, 6H, SiMe₂), 0,52 (s, 6H, SiMe₂), 0,51 (s, 18H, SiMe₃). ¹³C NMR: 95,5 (Cp), 22,1 (d, ²J_{PC} = 18,9 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 9,3 (P(CH₂CH₃)₃), 5,5 (SiMe₃), 5,2 (SiMe₃), -0,3 (SiMe₂), -0,4 (SiMe₂). ²⁹Si NMR: -4,4 (d, ⁴J_{Psi} = 2,6 Hz, SiMe₃), -5,9 (d, ⁴J_{Psi} = 3,6 Hz, SiMe₃), -19,0 (SiMe₂), -110,8 (d, ³J_{Psi} = 3,1 Hz, quart. Si). ³¹P NMR: 34,8 (keine Zinnsatteliten beobachtet). ¹¹⁹Sn NMR (δ in ppm): 1079 (d, ²J_{SnP} = 92 Hz).

4.5.37 Titanocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (44)

Magnesiumspäne (24 mg, 1,0 mmol), Titanocendichlorid (62 mg, 0,25 mmol) und Plumbylenphosphanaddukt **38** wurden in THF (ca. 5 ml) suspendiert. Die rote Suspension wurde für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h bei RT gerührt. Die Farbe der Suspension änderte sich von rot zu grün. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene grüne Lösung wurde im Vakuum auf ca. 3 ml zur beginnenden Kristallisation eingengt und für 16 h bei -60 °C gelagert. Tiefgrüne Kristalle von **44** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 194 mg (0,2 mmol 80%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): 5,2 (s, 10H, Cp), 1,08 (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,85 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,62 (s, 18H, SiMe₃), 0,58 (s, 18H, SiMe₃), 0,52 (s, 6H, SiMe₂), 0,37 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR: 96,2 (Cp), 23,0 (d, ²J_{PC} = 5,4 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 9,3 (P(CH₂CH₃)₃), 6,7 (SiMe₃), 6,6 (SiMe₃), 4,0 (SiMe₂), 3,2 (SiMe₂). ²⁹Si NMR: -2,3 (d, ⁴J_{Psi} = 2,7 Hz, SiMe₃), -3,7 (d, ⁴J_{Psi} = 3,8 Hz, SiMe₃), -6,9 (SiMe₂), 15,6 (d, ³J_{Psi} = 2,5 Hz, quart. Si). ³¹P NMR: 57,5. ²⁰⁷Pb NMR: 5299.

4.5.38 Zirkonocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (45)

Zirkonocendichlorid (59 mg, 0,20 mmol), Magnesiumspäne (24 mg, 1,0 mmol) und **38** (158 mg, 0,20 mmol) wurden in THF (ca. 4 ml) suspendiert, 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h bei RT gerührt. Die violette Suspension wurde im Vakuum zur Trockne eingengt und der violette Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene tiefviolette Lösung wurde auf ca. 3 ml eingengt und bei -60 °C für 72 h gelagert. Tief violette Kristalle von **45** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 156 mg (0,15 mmol, 77%). NMR (RT, C₆D₆, δ in ppm): ¹H NMR: 5,36 (s, 10H, Cp), 1,08 (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,85 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,65 (s, 18H, SiMe₃), 0,62 (s, 6H, SiMe₂), 0,55 (s, 18H, SiMe₃), 0,53 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR: 96,5 (Cp), 19,9 (d, ²J_{PC} = 15,1 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 8,6 (P(CH₂CH₃)₃), 6,3 (SiMe₃), 6,2 (SiMe₃), 3,2 (SiMe₂), 2,4 (SiMe₂). ²⁹Si NMR: -3,7 (d, ⁴J_{Psi} = 2,0 Hz, SiMe₃), -4,1 (d, ⁴J_{Psi} = 3,1 Hz, SiMe₃), -7,1 (SiMe₂), -42 (d, ³J_{Psi} = 2,4 Hz, quart. Si). ³¹P NMR: 46,3. ²⁰⁷Pb NMR: 4165.

4.5.39 Hafnocenmono(phosphan)mono(plumbylen)komplex (46)

Eine Mischung aus Hafnocendichlorid (50 mg, 0,13 mmol), Magnesium (24 mg, 1,0 mmol) und **38** (103 mg, 0,13 mmol) wurde in THF (ca. 4 ml) suspendiert, für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der tiefvioletten

Suspension wurden im Vakuum entfernt und der violette Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene tiefviolette Lösung wurde auf ca. 4 ml zur beginnenden Kristallisation eingengt und für 16 h bei -60 °C gelagert. Tiefviolette Kristalle von **46** wurden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 121 mg (0,11 mmol, 84%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): 5,24 (s, 10H, Cp), 1,15 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13,1$ Hz, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,87 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,67 (s, 18H, SiMe₃), 0,63 (s, 6H, SiMe₃), 0,62 (s, 6H, SiMe₃), 0,54 (s, 18H, SiMe₃). ¹³C NMR: 94,6 (Cp), 21,3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20,2$ Hz, P(CH₂CH₃)₃), 9,2 (P(CH₂CH₃)₃), 6,2 (SiMe₃), 6,1 (SiMe₃), 2,9 (SiMe₂), 2,2 (SiMe₂). ²⁹Si NMR: -2,5 (d, $^4J_{\text{Psi}} = 2,2$ Hz, SiMe₃), -4,3 (d, $^4J_{\text{Psi}} = 3,2$ Hz, SiMe₃), -7,7 (SiMe₂), -53,9 (d, $^3J_{\text{Psi}} = 3,7$ Hz, quart. Si). ³¹P NMR: 45,5. ²⁰⁷Pb NMR: 3462.

4.5.40 Tantalstannylkomplex (47)

Eine Mischung von Tantalpentachlorid (75 mg, 0,21 mmol), Magnesiumspäne (12 mg, 0,5 mmol), PEt₃ (50 mg, 0,42 mmol) und **32** (150 mg, 0,21 mmol) wurden in THF suspendiert und für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt. Währenddessen wurde die zunächst braune Suspension violett. Die Mischung wurde für weitere drei Stunden bei RT gerührt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Der violette Extrakt wurde auf ca. 4 ml konzentriert und für 48 h bei -60 °C gelagert. Tief violette Kristalle von **47** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 107 mg (0,10 mmol, 46%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H-NMR: 2,17 (m, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 1,05 (m, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,51 (s, 12H, SiMe₂), 0,47 (s, 36H, SiMe₃). ¹³C-NMR: 24,2 (P(CH₂CH₃)₃), 9,0 (P(CH₂CH₃)₃), 4,5 (SiMe₃), -0,9 (SiMe₂). ²⁹Si-NMR: +6,7 (SiMe₃), -18,6 (SiMe₂), -105,9 (quart. Si). ³¹P-NMR: 38,7 (s, $^2J_{\text{PSn}} = 73$ Hz). ¹¹⁹Sn-NMR: 1985 (t, $^2J_{\text{PSn}} = 73$ Hz).

4.5.41 Hafnocenbis(stannyl)komplex (48)

Eine Mischung aus Hafnocendichlorid (20 mg, 0,05 mmol), Magnesiumspänen (5 mg, 4,8 mmol) und Distannen **30** (61 mg, 0,05 mmol) wurde in THF (ca. 5 ml) suspendiert, für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h gerührt. Es bildete sich eine schwarze Suspension, von der alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden. Der schwarze Rückstand wurde mit Pentan (ca. 10 ml) extrahiert. Das Filtrat wurde auf ca. 2 ml eingengt und für 60 h bei -60 °C gelagert. Schwarze nadelförmige Kristalle von **48** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 40 mg (0,03 mmol, 54%). NMR

(C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H: 4,85 (s, 10H, Cp), 0,47 (s, 36H, SiMe₃), 0,46 (s, 36H, SiMe₃), 0,29 (s, 12H, SiMe₂), 0,25 (s, 12H, SiMe₂). ¹³C NMR: 96,3 (Cp), 13,9 (SiMe₂), 13,8 (SiMe₂), 4,9 (SiMe₃), 4,8 (SiMe₃). ²⁹Si NMR: -6,8 (SiMe₃), -10,8 (SiMe₃), -20,1 (SiMe₂), -85,3 (quart. Si). ¹¹⁹Sn NMR: 1785.

4.5.42 Titanocenbis(stannylene)komplex (49)

Eine Mischung aus Titanocendichlorid (25 mg, 0,10 mmol), Magnesiumspänen (6 mg, 0,25 mmol) und Distannen **30** (117 mg, 0,10 mmol) wurde in THF (ca. 4 ml) suspendiert, für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h gerührt. Es entstand eine violette Suspension. Alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der blaue Rückstand wurde mit Pentan extrahiert (3 x 2 ml). Das dunkelblaue Filtrat wurde eingeeengt auf ca. 2 ml und bei -60 °C für 16 h gelagert. Blaue Kristalle von **48** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 87 mg (0,07 mmol, 70%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H NMR: 5,36 (s, 10H, Cp), 0,46 (s, 72H, SiMe₃), 0,34 (s, 24H, SiMe₂). ¹³C-NMR: 94,6 (Cp), 4,7 (SiMe₃), -0,4 (SiMe₂). ²⁹Si-NMR: -1,7 (SiMe₃), -19,4 (SiMe₂), -79,0 (quart. Si). ¹¹⁹Sn NMR: 2172.

Die grünen Kristalle mit kokristallisiertem Cp₂TiN(SiMe₃)₂ wurden bei einer Reduktion von Cp₂TiCl₂ mit Magnesium in Gegenwart einer noch mit Kaliumamid verunreinigten Probe von Distannen **30** erhalten.

4.5.43 Hafnocenbis(plumbylen)komplex (50)

Eine Suspension von Hafnocendichlorid (20 mg, 0,05 mmol), Magnesiumspänen (4 mg, 0,16 mmol), und Plumbylen **39** (67 mg, 0,05 mmol) in THF (ca. 5 ml) wurde für 2 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 1 h gerührt. Die Farbe der Suspension änderte sich über rot nach schwarz, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Extraktion mit Pentan (3 x 3 ml), ergab eine schwarze Lösung, die auf ca. 2 ml konzentriert und für 36 h bei -60 °C gelagert wurde. Schwarze nadelförmige Kristalle von **50** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 33 mg (0,02 mmol, 40%). NMR (Pentanlösung mit D₂O Kapillare, RT, δ in ppm): ¹H NMR: 6,21 (10H, Cp), 0,81 (24H, SiMe₂), 0,74 (72H, SiMe₃). ¹³C-NMR: 96,9 (Cp), 6,9 (SiMe₃), 3,6 (SiMe₂). ²⁹Si-NMR: 1,0 (SiMe₃), -4,9 (SiMe₂), -16,6 (quart. Si). ²⁰⁷Pb-NMR: nicht detektiert.

4.5.44 Zirkonocenmono(THF)mono(plumbylen)komplex (51)

Zirkonocendichlorid (100 mg, 0,34 mmol), **39** (114 mg, 0,17 mmol (als Monomer betrachtet, sonst: 114 mg, 0,085 mmol) und Magnesiumspäne (24 mg, 1,0 mmol) wurden in THF (ca. 5

ml) suspendiert und für 5 min mit Ultraschall behandelt. Die Mischung wurde rot und für 1 h gerührt. Die rote Suspension wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Pentan (3 x 3 ml) extrahiert. Der Extrakt wurde zur beginnenden Kristallisation auf ca. 3 ml eingengt und für 72 h bei -60 °C gelagert. Rotviolette Kristalle von **51** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 106 mg (0,11 mmol, 63%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H: 4,82 (s, 10H, Cp), 2,68 (br, 4H, THF), 1,63 (br, 4H, THF), 0,44 (s, 12H, SiMe₂), 0,29 (s, 36H, SiMe₃). ¹³C: 95,6 (Cp), 60,6 (THF), 20,1 (THF), 3,5 (SiMe₃), 2,0 (SiMe₂). ²⁹Si: -10,0 (SiMe₃), -11,3 (SiMe₂), -36,7 (quart. Si). ²⁰⁷Pb: 5770.

4.5.45 Platinsilastannenkomplex (53)

Eine Mischung aus **32** (351 mg, 0,5 mmol), dppePtCl₂ (332 mg, 0,5 mmol) und Kalium (20 mg, 0,5 mmol) wurde in Benzol (ca. 5 ml) suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Während dieser Zeit entstand eine sehr dunkle Suspension. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit Pentan (3 x 5 ml) extrahiert. Die erhaltene tiefrote Lösung wurde auf ca. 5 ml eingengt und für 24 h bei -60 °C gelagert. Rote Kristalle von **53** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 341 mg (0,29 mmol, 58%). NMR (RT, C₆D₆, δ in ppm): ¹H NMR: 6,87-7,77 (20H, dppe-Phenyl), 1,69-1,90 (m, 4H, dppe-CH₂), 0,76 (s, 3H, SiMe₂), 0,54 (s, 9H, SiMe₃), 0,50 (s, 3H, SiMe₂), 0,44 (s, 9H, SiMe₃), 0,32 (s, 9H, SiMe₃), 0,28 (s, 3H, SiMe₂), 0,28 (s, 3H, SiMe₂), 0,23 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C-NMR: 133,4, 133,2, 133,1, 132,3, 129,6, 128,5, 127,3, 127,0, 125,8, 123,9, 26,9-28,9 (m, dppe-CH₂), 5,5, 4,6, 3,2, 2,7, 1,5, -0,1, -0,6, -1,7. ³¹P-NMR: 61,1 (d, ²J_{PP} = 10,0 Hz, ¹J_{Pt} = 2415 Hz, cis ²J_{PSn} = 108 Hz), 42,6 (d, ²J_{PP} = 10,0 Hz, ¹J_{Pt} = 2688 Hz, trans ²J_{PSn} = 668 Hz). ²⁹Si-NMR: -6,9 (SiMe₃), -7,1 (SiMe₃), -8,1 (dd, ³J_{PSi} = 3,1 Hz; 3,8 Hz, SiMe₃), -8,8 (dd, ³J_{PSi} = 0,7 Hz, 2,9 Hz, SiMe₃), -13,8 (pseudo-t, ³J_{PSi} = 2,6 Hz, SiMe₂), -22,0 (SiMe₂), -62,5 (dd, trans-²J_{PSi} = 99,7 Hz, cis ²J_{PSi} = 14,0 Hz), -124,8 (d, ³J_{PSi} = 1,1 Hz, ¹J_{SiSn} = 12,1 Hz, quart. Si). ¹¹⁹Sn-NMR: -488 (dd, trans-²J_{PSn} = 668 Hz, cis-²J_{PSn} = 108 Hz, ¹J_{PtSn} = 2990 Hz).

4.5.46 Palladiumsilastannenkomplex (56)

Methode A: Zu einer Lösung von (Ph₃P)₄Pd (80 mg, 0,07 mmol) in Benzol (ca. 2 ml) wird tropfenweise eine Lösung von **32** (49 mg, 0,07 mmol) in Benzol (ca. 3 ml) gegeben. Während einstündigen Rührens bei RT bildet sich eine rote Lösung. NMR – spektroskopisch wird der Palladiumsilastannenkomplex **54** nachgewiesen (NMR Daten in Benzol-h₆ mit D₂O Kapillare, δ in ppm: ²⁹Si: -4,2, -8,3, -8,5, -8,6, -18,5, -20,6, -35,8 (dd, cis-²J_{PSi} = 26,2 Hz, trans-²J_{PSi} =

97,0 Hz); -124,6. ^{31}P : 23,7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13,1$ Hz, $^2J_{^{119}\text{SnP}} = 161$, $^2J_{^{117}\text{SnP}} = 144$ Hz); -10,5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13,1$ Hz, $^2J_{\text{SnP}} = 641$ Hz). ^{119}Sn : -280,3 (dd, $\text{cis-}^2J_{\text{PSn}} = 161$ Hz, $\text{trans-}^2J_{\text{PSn}} = 641$ Hz).

Versuche zur Isolierung von **54** durch Kristallisation schlugen fehl. Es wurde dppe (28 mg, 0,07 mmol) zugegeben und für 1h bei RT gerührt. Aus Pentan konnten bei -60 °C nach 48 h Lagerung rote Kristalle von **56** erhalten werden. Ausbeute: 37 mg (0,034 mmol, 48%).

Methode B: Zu einer Lösung von **32** (100 mg, 0,14 mmol) in Pentan (ca. 3 ml) wurde eine Lösung von Tetrakis(triethylphosphin)palladium (83 mg, 0,14 mmol) gegeben. Es entstand eine rote Lösung die für eine Stunde bei RT gerührt wurde. NMR spektroskopisch konnte der Bis(triethylphosphin)palladiumsilastannenkomplex **55** nachgewiesen werden. (NMR Daten in Pentan mit D_2O Kapillare, δ in ppm: ^{29}Si : -3,8 (dd, $\text{cis-}^3J_{\text{SiP}} = 6,9$ Hz; $\text{trans-}^2J_{\text{SiP}} = 8,7$ Hz), -5,9 (pseudo-t: $^3J_{\text{PSi}} = 4,2$ Hz), -8,5, -8,7, -18,6 (pseudo-t, $^3J_{\text{SiP}} = 4,4$ Hz), -22,1, -42,2 (dd, $\text{cis-}^2J_{\text{SiP}} = 26,3$ Hz, $\text{trans-}^2J_{\text{PSi}} = 101,8$ Hz), -126,3. ^{31}P : 10,7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 14,5$ Hz, $^2J_{\text{SnP}} = 161$ Hz), -5,2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 14,5$ Hz, $^2J_{\text{SnP}} = 656$ Hz). ^{119}Sn : -310 (dd, $\text{cis-}^2J_{\text{SnP}} = 161$ Hz, $\text{trans-}^2J_{\text{SnP}} = 656$ Hz). Wegen der extremen Löslichkeit von **55** in organischen Lösungsmitteln schlugen alle Versuche zur Isolierung fehl. Nach Zugabe von dppe (56 mg, 0,14 mmol) und Lagerung bei -60 °C für 72 h wurden rote Kristalle von **56** erhalten. Ausbeute: 98 mg (0,09 mmol, 64 %).

Methode C: Eine Mischung von dppePdCl₂ (82 mg, 0,14 mmol), **32** (100 mg, 0,14 mmol) und Kalium (frisch geschnitten, 11 mg, 0,28 mmol) wurde in Benzol (ca. 5 ml) suspendiert, für 5 Minuten mit Ultraschall behandelt und für 24 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der erhaltenen schwarzen Suspension wurden im Vakuum entfernt, und der dunkle Rückstand wurde mit Pentan (3 x 4 ml) extrahiert. Das rote Filtrat wurde auf ca. 3 ml konzentriert und für 36 h bei -60 °C gelagert. Rote Kristalle von **56** wurden durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 84 mg (0,08 mmol, 56%). NMR (C_6D_6 , RT, δ in ppm): ^1H -NMR: 6,90 – 7,80 (m, dppe-Phenyl), 1,60 – 1,91 (m, 4H, dppe- C_2H_4), 0,51 (s, 3H), 0,49 (s, 9H), 0,45(s, 3H), 0,43 (s, 3H), 0,34 (s, 9H), 0,29 (s, 9H), 0,26 (s, 3H), 0,15 (s, 9H). ^{13}C -NMR: 133,9, 133,7, 133,2, 133,0, 132,4, 132,3, 128,4, restliche dppe-Phenylsignale überlagert vom Lösungsmittelsignal, 26-28 (m, dppe- CH_2), 4,6, 4,3, 3,3, 2,8, 1,0, -0,5, -1,4, -2,8. ^{29}Si -NMR: -2,1, -3,6 (dd, $^3J_{\text{PSi}} = 4,0$ Hz; $^3J_{\text{PSi}} = 10,9$ Hz), -6,5, -8,6, -15,5 (pseudo-t, $^3J_{\text{PSi}} = 4,1$ Hz), -22,9, -30,8 (dd, $\text{cis-}^2J_{\text{SiP}} = 17,9$ Hz, $\text{trans-}^2J_{\text{SiP}} = 91,1$ Hz), 121,8 (d, $^3J_{\text{SiP}} = 2,0$ Hz). ^{31}P -NMR: 40,4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13,1$ Hz, $^2J_{\text{PSn}} = 100,5$ Hz), 23,5 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 13,1$ Hz, $^2J_{\text{PSn}} = 546$ Hz). ^{119}Sn NMR: -316 (dd, $\text{cis-}^2J_{\text{SnP}} = 113$ Hz, $\text{trans-}^2J_{\text{SnP}} = 560$ Hz).

4.5.47 Azyklischer Palladiumsilastannenkomplex (57)

Eine Mischung aus Kalium (20 mg, 0,5 mmol), dppePdCl₂ (288 mg, 0,5 mmol) und **36** (366 mg, 0,5 mmol) wurde in Toluol (ca. 8 ml) suspendiert und für 16 h bei RT gerührt. Es entstand eine schwarze Suspension, die im Vakuum zur Trockne eingeeengt wurde. Der schwarze Rückstand wurde mit Pentan (3 x 4 ml) extrahiert. Das tiefrote Filtrat wurde im Vakuum auf ca. 5 ml konzentriert und für 36 h bei -60 °C gelagert. Rote Kristalle von **57** wurden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 353 mg (0,32 mmol, 63%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H: 7,03 – 7,55 (m, 20H, dppe-Phenyl), 1,62 – 1,93 (m, 4H, dppe-C₂H₄), 0,48 (s, 9H), 0,40 (s, 9H), 0,38 (s, 27H), 0,36 (s, 9H). ¹³C: 133,9, 133,7, 133,5, 133,4, 132,8, 132,7, 129,9, 129,7, 129,2, 27,1-28,4 (m, dppe-C₂H₄), 7,3, 5,9, 5,4, 4,3. ²⁹Si NMR: -4,2, -5,5, -9,2 (Si(SiMe₃)₃), -9,8, -40,8 (dd, *cis*-²J_{PSi} = 16 Hz, *trans*-²J_{PSi} = 89 Hz), -121,9. ³¹P NMR: 40,8 (d, ²J_{PP} = 9,4 Hz, ²J_{119/117SnP} = 108 Hz/124 Hz), 26,0 (d, ²J_{PP} = 9,4 Hz, ²J_{117/119SnP} = 612 Hz/635 Hz). ¹¹⁹Sn NMR: -430,2 (dd, *cis*-²J_{SnP} = 89 Hz, *trans*-²J_{PSn} = 635 Hz).

4.5.48 Nickelstannylkomplex (58)

Eine Mischung aus Ni(COD)₂ (30 mg, 0,11 mmol) und **36** (80 mg, 0,11 mmol) wurde in Benzol (ca. 4 ml) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Zur roten Lösung wurde ein Äquivalent Triethylphosphan (13 mg, 0,11 mmol) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der rote Rückstand wurde in Pentan (ca. 3 ml) gelöst. Nach Lagerung für 72 h bei -60 °C wurden tiefviolette Kristalle von **58** durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 30 mg (0,05 mmol, 43%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H NMR: 1,30 (m, 18H, P(CH₂CH₃)₃), 0,92 (dq, ³J_{HH} = 7,2 Hz, ²J_{PH} = 13,3 Hz, 12H, P(CH₂CH₃)₃), 0,37 (s, 54H, SiMe₃). ¹³C NMR: 19,1 (P(CH₂CH₃)₃), 7,8 (P(CH₂CH₃)₃), 2,8 (SiMe₃). ²⁹Si: -10,1 (t, ³J_{PSi} = 3,2 Hz), -94,0 (t, ⁴J_{PSi} = 1,6 Hz). ³¹P: 25,7 (²J_{SnP} = 611 Hz). ¹¹⁹Sn: 1314 (t, ²J_{SnP} = 611 Hz).

4.5.49 Cyanobis(silyl)stannylgoldkomplex (59)

Eine Mischung aus Goldcyanid (65 mg, 0,29 mmol) und **32** (204 mg, 0,29 mmol) wurde in Toluol (ca. 8 ml) suspendiert und für 2 h bei RT gerührt. Während des Rührens entwickelte sich die braune Suspension zu einer klaren braunen Lösung. Die Lösung wurde auf halbes Volumen konzentriert und für 36 h bei -60 °C gelagert. Goldkomplex **59** wurde durch Dekantieren in Form farbloser Kristalle isoliert. Ausbeute: 266 mg (0,28 mmol, 97%). NMR

(C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H NMR: 0,84 (dq, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ²J_{PH} = 8,1 Hz, 6H, P(CH₂CH₃)₃), 0,53 (dt, ³J_{HH} = 7,7 Hz, ³J_{PH} = 17,8 Hz, 9H, P(CH₂CH₃)₃), 0,42 (s, 18H, SiMe₃), 0,33 (s, 6H, SiMe₂), 0,27 (s, 18H, SiMe₃), 0,22 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR: 17,8 (d, ²J_{PC} = 25,2 Hz, P(CH₂CH₃)₃), 8,2 (P(CH₂CH₃)₃), 3,2 (SiMe₃), 2,9 (SiMe₃), -1,3 (SiMe₂), -1,6 (SiMe₂), CN nicht beobachtet. ²⁹Si NMR: -4,4 (SiMe₃), -7,4 (SiMe₃), -19,1 (SiMe₂), -125,8 (quart. Si). ³¹P NMR: 49,5 br. ¹¹⁹Sn NMR: 3862 (d, ²J_{PSn} = 1581 Hz).

4.5.50 N-chelatisierendes Stannylen (62)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)tetramethyltetrasilan (300 mg, 0,49 mmol), und KO^tBu (112 mg, 1,0 mmol) wurden gemischt, in THF (ca. 4 ml) gelöst und für 24 h bei 60 °C gerührt. Das THF wurde bei 40 °C im Vakuum entfernt und durch Pentan (ca. 5 ml) ersetzt. Die erhaltene graue Suspension wurde auf -90 °C gekühlt und tropfenweise mit einer farblosen Lösung von Sn(NMe₂)₂ (104 mg, 0,5 mmol) in Pentan (ca. 5 ml) versetzt. Es entstand zunächst eine lindgrüne Suspension, deren Farbe sich im Laufe dreistündigen Rührens bei -90 °C zu rot änderte. Die Mischung wurde auf RT erwärmt und filtriert. Das rote Filtrat wurde auf ca. 4 ml konzentriert und für 72 h bei -60 °C gelagert. Rote Kristalle von **62** wurden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 109 mg (0,11 mmol, 22%). NMR (C₆D₆, RT, δ in ppm): ¹H-NMR: 2,55 (s, 6H, NMe₂), 0,70 (s, 6H, SiMe₂), 0,69 (s, 6H, SiMe₂), 0,50 (s, 18H, SiMe₃), 0,48 (s, 6H, SiMe₂), 0,47 (s, 18H, SiMe₃), 0,45 (s, 6H, SiMe₂), 0,36 (s, 27H, SiMe₃). ²⁹Si-NMR: -7,1 (SiMe₃), -9,7 (SiMe₃), -9,8 (SiMe₃), -27,2 (SiMe₂), -27,5 (SiMe₂), -35,0 (SiMe₂), -35,8 (SiMe₂), -102 (quart. Si), -116,5 (quart. Si), -127,7 (quart. Si). ¹¹⁹Sn-NMR: 849.

4.5.51 Distickstoffkomplex (63)

Komplex **63** entstand bei einer Umsetzung des Kronenetherkomplex von **5** mit SnCl₂ in Toluol bei niedriger Temperatur. Es liegen neben der Kristallstruktur keine Daten zur Charakterisierung vor, ein Wiederholungsversuch brachte kein Ergebnis.

5. Literatur

- [1] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998) 221-226.
- [2] H. Gilman, W.H. Atwell, P.K. Sen, C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 163-167.
- [3] K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 1777-1789.
- [4] C. Marschner, *Organometallics*, 25 (2006) 2110-2125.
- [5] C. Kayser, G. Kickelbick, C. Marschner, *Angew. Chem.*, 114 (2002) 1031-1034.
- [6] R. Fischer, D. Frank, W. Gaderbauer, C. Kayser, C. Mechtler, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics*, 22 (2003) 3723-3731.
- [7] R. Fischer, M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 70-71.
- [8] M. Zirngast, U. Flörke, J. Baumgartner, C. Marschner, *Chem. Commun.*, (2009) 5538-5540.
- [9] K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1334-1336.
- [10] V.Y. Lee, T. Fukawa, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, B.L. Tumanskii, M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 11643-11651.
- [11] V. Igonin, Y.E. Ovchinnikov, V.V. Dement'ev, V.E. Shklover, T.V. Timofeeva, T.M. Frunze, Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 187-196.
- [12] M.S. Holtman, E.P. Schram, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 147-155.
- [13] E. Hengge, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 153.
- [14] B.M. Kingston, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 69-73.
- [15] L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickard, N. Bruncks, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 51-57.
- [16] T.D. Tilley, *Organometallics*, 4 (1985) 1452-1457.
- [17] G. Hencken, E. Weiss, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1747-1751.
- [18] L. Hao, A.-M. Lebuis, J.F. Harrod, L. Hao, E. Samuel, *Chem. Commun.*, (1997) 2193-2194.
- [19] B.K. Campion, J. Falk, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2049-2056.
- [20] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics*, 22 (2003) 884-900.
- [21] R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly, G. Stucky, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1645-1655.

- [22] E. Baum, E. Matern, J. Pikies, A. Robaszekiewicz, Z. Anorg. Allg. Chem., 630 (2004) 1090-1095.
- [23] A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, Can. J. Chem., 53 (1975) 1622-1629.
- [24] J.Y. Corey, X.H. Zhu, L. Brammer, N.P. Rath, Acta Cryst. C, 51 (1995) 565-567.
- [25] V.V. Dement'ev, S.P. Solodovnikov, B.L. Tumanskii, B.D. Lavrukhin, T.M. Frunze, A.A. Zhdanov, Metalloorg. Khim., 1 (1988) 1365-1369.
- [26] M. Zirngast, M. Flock, J. Baumgartner, C. Marschner, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 15952-15962.
- [27] C. Kayser, D. Frank, J. Baumgartner, C. Marschner, J. Organomet. Chem., 667 (2003) 149-153.
- [28] L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf, U. Thewald, J. Organomet. Chem., 297 (1985) 159-169.
- [29] M.L.H. Green, C.R. Lucas, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 1000-1003.
- [30] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., 108 (1998) 664-675.
- [31] H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M.J. Heeg, Organometallics, 4 (1985) 800-801.
- [32] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, F.E. Hahn, J. Organomet. Chem., 390 (1990) 301-308.
- [33] N.S. Radu, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 8293-8295.
- [34] N.S. Radu, F.J. Hollander, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, Chem. Commun., (1996) 2459.
- [35] I. Castillo, T.D. Tilley, Organometallics, 20 (2001) 5598-5605.
- [36] X. Cai, B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, Can. J. Chem., 78 (2000) 1484-1490.
- [37] W.J. Evans, J.M. Perotti, J.W. Ziller, D.F. Moser, R. West, Organometallics, 22 (2003) 1160-1163.
- [38] L.N. Bochkarev, V.M. Makarov, Y.N. Hrzhanovskaya, L.N. Zakharov, G.K. Fukin, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 467 (1994) C3-C5.
- [39] M.M. Corradi, A.D. Frankland, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, Chem. Commun., (1996) 2323.
- [40] M. Niemeyer, Inorg. Chem., 45 (2006) 9085-9095.
- [41] H. Schumann, S. Nickel, J. Loebel, J. Pickardt, Organometallics, 7 (1988) 2004-2009.
- [42] F. Cotton, *Advanced inorganic chemistry.*, 6. Aufl., Wiley, New York, 1999.
- [43] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Dalton Trans., (2008) 2832-2838.

- [44] M. C. Symons, J.M. Baker, *Electron Spin Resonance* 13B, 1993, 131-177.
- [45] D. Seyferth, H.P. Kögler, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 15 (1960) 99-104.
- [46] A.H. Cowley, H.H. Sisler, G.E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 501-502.
- [47] T. Ohmura, M. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 82 (2009) 29-49.
- [48] H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 9270-9274.
- [49] W. Lippert, H. Nöth, W. Ponikvar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 817-823.
- [50] E. Amberger, R. Römer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 1-8.
- [51] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 107-110.
- [52] T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics*, 23 (2004) 4723-4734.
- [53] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, K.K. Kundu, M.E. Molla, J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 13-21.
- [54] P. Paetzold, L. Geret, R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 1-11.
- [55] H.C. Brown, T.P. Stocky, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8218-8226.
- [56] T.E. Cole, R.K. Bakshi, M. Srebnik, B. Singaram, H.C. Brown, *Organometallics*, 5 (1986) 2303-2307.
- [57] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, W. McFarlane, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3172-3182.
- [58] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049-1067.
- [59] D. Wechsler, Y. Cui, D. Dean, B. Davis, P.G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 17195-17203.
- [60] C.L. McCormick, G.B. Butler, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2803-2808.
- [61] R.J. Wehmschulte, A.A. Diaz, M.A. Khan, *Organometallics*, 22 (2003) 83-92.
- [62] J.L. Duncan, J. Harper, *Mol. Phys.*, 51 (1984) 371-380.
- [63] H.C. Brown, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 675-683.
- [64] Q. Jiang, P.J. Carroll, D.H. Berry, *Organometallics*, 12 (1993) 177-183.
- [65] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 3479-3511.
- [66] R.C. Fischer, P.P. Power, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 3877-3923.
- [67] F.E. Hahn, M.C. Jahnke, *Angew. Chem.*, 120 (2008) 3166-3216.

- [68] S.E. Boganov, M.P. Egorov, V.I. Faustov, O.M. Nefedov, in: Z. Rappoport (Hrsg.), *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds Vol. 2*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester UK, S. 749-841.
- [69] D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 895-896.
- [70] P.J. Davidson, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 317a.
- [71] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7785-7787.
- [72] H. Kobayashi, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 15376–15377.
- [73] K. Klinkhammer, *Polyhedron*, 21 (2002) 587-598.
- [74] W.-W. Du Mont, B. Neudert, G. Rudolph, H. Schumann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 303.
- [75] G.C. Welch, R. Prieto, M.A. Dureen, A.J. Lough, O.A. Labeodan, T. Höltrichter-Rössmann, D.W. Stephan, *Dalton Trans.*, (2009) 1559-1570.
- [76] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F.T. Edelman, *Organometallics*, 10 (1991) 23-25.
- [77] N. Katir, D. Matioszek, S. Ladeira, J. Escudié, A. Castel, *Angew. Chem.*, 123 (2011) 5464-5467.
- [78] R. Fischer, T. Konopa, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics*, 23 (2004) 1899–1907.
- [79] S. Masamune, L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6390-6391.
- [80] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 1211-1218.
- [81] T. Fukawa, V.Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 11758-11759.
- [82] B. Wrackmeyer, in: *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, 2002, 1-37.
- [83] C. Schrenk, A. Schnepf, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 6756-6758.
- [84] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 92-96.
- [85] M. Weidenbruch, H. Kilian, K. Peters, H.G.V. Schnering, H. Marsmann, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 983-985.
- [86] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 12770-12779.
- [87] M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 5806-5812.
- [88] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 5632-5635.
- [89] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899-926.

- [90] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 145-147.
- [91] R.F.W. Bader, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 893-928.
- [92] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theo. Chem. Acc.*, 120 (2007) 215-241.
- [93] N. Sieffert, M. Bühl, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 4622-4624.
- [94] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100-101.
- [95] S.L. Masters (née Hinchley), D.A. Grassie, H.E. Robertson, M. Hölbling, K. Hassler, *Chem. Commun.*, (2007) 2618-2620.
- [96] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, 445 (1993) 19-28.
- [97] P.R. Schreiner, L.V. Chernish, P.A. Gunchenko, E.Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J.E.P. Dahl, R.M.K. Carlson, A.A. Fokin, *Nature*, 477 (2011) 308-311.
- [98] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 289-320.
- [99] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [100] E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645.
- [101] O.S. Mills, A.D. Redhouse, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142-1143.
- [102] R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6796-6797.
- [103] P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.*, 15 (1976) 684-685.
- [104] M.F. Lappert, S.J. Miles, P.P. Power, A.J. Carty, N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 458-459.
- [105] R.M. Whittal, G. Ferguson, J.F. Gallagher, W.E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 9867-9868.
- [106] E.-ichi Negishi, *Dalton Trans.*, (2005) 827-848.
- [107] D.E. Goldberg, D.H. Harris, M.F. Lappert, K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 261-262.
- [108] J. Bares, Z. Padelkova, P. Meunier, N. Pirio, A. Ruzicka, *J. Organomet. Chem.*, 694 (2009) 1263-1265.
- [109] H.K. Sharma, I. Haiduc, K.H. Pannell, in: Z. Rappoport (Hrsg.), *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds Vol. 2*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester UK, S. 1241-1332.
- [110] N. Nakata, T. Fujita, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 16024-16025.
- [111] L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425-426.

- [112] W.E. Piers, R.M. Whittal, G. Ferguson, J.F. Gallagher, R.D.J. Froese, H.J. Stronks, P.H. Krygsmann, *Organometallics*, 11 (1992) 4015-4022.
- [113] D. Agustin, M. Ehses, *Compt. Rend. Chim.*, 12 (2009) 1189-1227.
- [114] J.E. Ellis, K. Chi, A. Dimaio, S.R. Frerichs, J.R. Stenzel, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 196-197.
- [115] J. Krause, C. Pluta, K.-R. Pörschke, R. Goddard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1254-1256.
- [116] C. Pluta, K.R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1321-1325.
- [117] M. Kira, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 12778-12779.
- [118] T. Iwamoto, Y. Sekiguchi, N. Yoshida, C. Kabuto, M. Kira, *Dalton Trans.*, (2006) 177-182.
- [119] C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 9414-9420.
- [120] C. Watanabe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 5386-5389.
- [121] R.D. Adams, E. Trufan, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 6124-6129.
- [122] A. Sekiguchi, R. Izumi, V.Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 14822-14823.
- [123] J.A. Dilts, M.P. Johnson, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2079-2081.
- [124] T.G. Driver, K.A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 9993-10002.
- [125] M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, *Inorg. Nuc. Chem. Lett.*, 5 (1969) 427-431.
- [126] T.A.K. Al-Allaf, *J. Chem. Res. (S)*, (2003) 101-104.
- [127] E.A. Mitchell, M.C. Baird, *Organometallics*, 26 (2007) 5230-5238.
- [128] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) C79.
- [129] J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939-2947.
- [130] H. Hashimoto, Y. Sekiguchi, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics*, 21 (2002) 454-456.
- [131] K.M. Mackay, in: S. Patai (Hrsg.), *Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Volume 1, John Wiley, New York, S. 97-194.
- [132] J.Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.*, 51 (2004) 1-52.
- [133] J.Y. Corey, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 863-1071.

- [134] A.B. Pangborn, M.A. Giardello, R.H. Grubbs, R.K. Rosen, F.J. Timmers, *Organometallics*, 15 (1996) 1518-1520.
- [135] G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 760-762.
- [136] *SAINTPLUS: Software Reference Manual, Version 6.45, Bruker-AXS, Madison, WI, 1997-2003.*, Bruker-AXS, Madison, WI, 1997.
- [137] R.H. Blessing, *Acta Cryst. A*, 51 (1995) 33-38.
- [138] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 64 (2007) 112-122.
- [139] D.R. Duling, *J. Magn. Reson. Ser. B*, 104 (1994) 105-110.
- [140] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, D.J. Fox, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, C., J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [141] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 724-728.
- [142] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.*, 80 (1993) 1431-1441.
- [143] H. Gilman, C.L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 245-253.
- [144] C. Kayser, Dissertation TU Graz, (2001), Graz, Österreich.
- [145] S.M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K.H. Pannell, *J. Organomet. Chem.*, 499 (1995) 247-252.
- [146] V.V. Burlakov, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 197-206.
- [147] D. Drew, J.R. Doyle, A.G. Shaver, *Inorg. Synth.*, Vol 28, (1990) 346-349.
- [148] G.T.L. Broadwood-Strong, P.A. Chaloner, P.B. Hitchcock, *Polyhedron*, 12 (1993) 721-729.
- [149] A.R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1971-1976.
- [150] C.D. Schaeffer, L.K. Myers, S.M. Coley, J.C. Otter, C.H. Yoder, *J. Chem. Educ.*, 67 (1990) 347-349.
- [151] D.R. Coulson, L.C. Satek, S.O. Grim, *Inorg. Synth.*, Vol. 28 (1990) 107-109.

- [152] R.A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 208-212.
- [153] H. Li, G.A. Grasa, T.J. Colacot, *Org. Lett.*, 12 (2010) 3332-3335.
- [154] J.M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42-44.
- [155] A.G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 9-13.
- [156] M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 413-415.

6. Anhang

6.1 Kristallographische Daten

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten für **1**, **3** und **7**.

	1	3	7
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ LiN ₂ Ti	C ₂₂ H ₃₄ C ₁₂ KO ₆ Zr	C _{47.25} H ₉₈ KO _{7.5} Si ₈ Zr
Formula weight	372,13	595,71	1141,30
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size	0.44 x 0.32 x 0.24	0.30 x 0.26 x 0.12	0.38 x 0.29 x 0.19
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P4(3)2(1)2	P2(1)/c	P2(1)/c
a [Å]	8.2533(12)	11.539(2)	22.150(4)
b [Å]	8.2533(12)	11.888(2)	15.819(3)
c [Å]	27.378(6)	19.059(4)	18.277(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	95.56(3)	96.07(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1864.9(5)	2602.2(9)	6368
Z	4	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.325	1.521	1.190
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.742	0.822	0.430
F(000)	780	1228	2450
Θ range	2.58 to 25.15	1.77 to 26.37	1.58 to 26.35
Reflections collected/unique	13218 / 1668	13467 / 5257	50196 / 12942
Completeness to Θ [%]	99.9	99.0	99.6
Data/restraints/parameters	1668 / 0 / 104	5257 / 0 / 308	12942 / 0 / 649
Goodness of fit on F ²	1.251	1.072	1.033
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0566 wR2 = 0.1155	R1 = 0.0509 wR2 = 0.1031	R1 = 0.0494 wR2 = 0.1073
R indices (all data)	R1 = 0.0595 wR2 = 0.1168	R1 = 0.0706 wR2 = 0.1110	R1 = 0.0678 wR2 = 0.1150
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	0.475/-0.324	0.743/-0.378	0.754/-0.568

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten für **8a**, **8b** und **10**.

	8a	8b	10
Empirical formula	$C_{38}H_{81}HfKO_6Si$	$C_{69}H_{127}HfK_2O_{12}Si_8$	$C_{60}H_{113}K_2O_{12}Si_7$ Ti
Formula weight	1076.34	3260.23	1349.23
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size	0.38 x 0.24 x 0.24	0.44 x 0.33 x 0.18	0.36 x 0.30 x 0.24
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P1	P1	P2(1)/n
a [Å]	11.060(2)	13.444(3)	16.318(3)
b [Å]	13.291(3)	15.179(3)	17.650(4)
c [Å]	21.226(4)	21.460(4)	26.439(5)
α [°]	77.47(3)	87.80(3)	90
β [°]	81.03(3)	79.14(3)	91.53(3)
γ [°]	70.17(3)	83.65(3)	90
V [Å ³]	2853.7(10)	4273.8(15)	7612(3)
Z	2	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.253	1.267	1.177
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.103	1.481	0.383
F(000)	1120	1718	2908
Θ range	1.97 to 26.33	1.35 to 25.00	1.39 to 25.00
Reflections collected/unique	22736 / 11430	30623 / 14900	54133 / 13400
Completeness to Θ [%]	98.4	99.1	99.9
Data/restraints/parameters	11430 / 0 / 503	14900 / 0 / 769	13400 / 0 / 742
Goodness of fit on F ²	1.109	1.212	1.048
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0646 wR2 = 0.1233	R1 = 0.1460 wR2 = 0.3315	R1 = 0.1320 wR2 = 0.2545
R indices (all data)	R1 = 0.0883 wR2 = 0.1320	R1 = 0.1802 wR2 = 0.3542	R1 = 0.2034 wR2 = 0.2933
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	2.398/-1.882	19.040/ -1.370	0.971/-0.817

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten für **11**, **12** und **13**.

	11	12	13
Empirical formula	C ₄₈ H ₁₀₄ KO ₈ Si ₉ Ti	C ₅₁ H ₁₀₁ K ₂ O ₁₂ SiTi	C ₄₀ H ₈₈ HfKO ₆ Si ₈
Formula weight	1149.12	1200.96	1107.41
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.25	0.44 x 0.28 x 0.18	0.34 x 0.26 x 0.20
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Pbca	P2(1)/c	P2(1)
a [Å]	18.727(4)	20.315(4)	9.5305(19)
b [Å]	21.977(4)	15.911(3)	22.823(5)
c [Å]	31.883(6)	28.354(9)	13.374(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	131.857(13)	102.81(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	13122(4)	6826(3)	2836.6(11)
Z	8	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	81.163	1.169	1.297
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.401	0.402	2.118
F(000)	4984	2588	1158
Θ range	1.28 to 25.00	1.60 to 25.00	1.78 to 25.00
Reflections collected/unique	91417 / 11548	47512 / 11995	20399 / 9894
Completeness to Θ [%]	100	99.8	99.9
Data/restraints/parameters	11548 / 0 / 622	11995 / 0 / 748	9894 / 1 / 397
Goodness of fit on F ²	1.174	1.134	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1369 wR2 = 0.2492	R1 = 0.1154 wR2 = 0.2117	R1 = 0.1099 wR2 = 0.1906
R indices (all data)	R1 = 0.1938 wR2 = 0.2768	R1 = 0.1879 wR2 = 0.2389	R1 = 0.1596 wR2 = 0.2140
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	1.252/-0.452	0.580/-0.475	2.180/ -4.119

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten für **14**, **15** und **16**

	14	15	16
Empirical formula	$C_{68}H_{108}ClK_2O_{12}$ Si_4Zr_2	$C_{58}H_{97}ClGeK_2$ $O_{12}Si_3Zr_2$	$C_{16}H_{25}ClPTi$
Formula weight	1525.99	1439.31	331.68
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size	0.38 x 0.26 x 0.22	0.35 x 0.24 x 0.22	0.45 x 0.45 x 0.30
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2(1)/c
a [Å]	13.517(3)	13.538(3)	9.3264(19)
b [Å]	18.199(4)	18.226(4)	7.6729(15)
c [Å]	18.894(4)	18.977(4)	23.034(5)
α [°]	72.34(3)	72.56(3)	90
β [°]	81.77(3)	81.73(3)	101.46(3)
γ [°]	69.63(3)	69.53(3)	90
V [Å ³]	4148.3(14)	4181.2(14)	1615.6(5)
Z	2	2	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.222	1.143	1.364
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.492	0.820	0.779
F(000)	1606	1500	700
Θ range	1.43 to 26.37	1.13 to 26.37	1.80 to 26.31
Reflections collected/unique	33485 / 16750	33358 / 16836	11409 / 3262
Completeness to Θ [%]	98.7	98.5	99.1
Data/restraints/parameters	16750 / 0 / 855	16836 / 0 / 706	3262 / 0 / 175
Goodness of fit on F ²	1.054	1.117	1.102
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0876 wR2 = 0.2179	R1 = 0.0858 wR2 = 0.2407	R1 = 0.0273 wR2 = 0.0690
R indices (all data)	R1 = 0.1160 wR2 = 0.2357	R1 = 0.1172 wR2 = 0.2621	R1 = 0.0282 wR2 = 0.0696
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	2.826/-1.031	2.353/-1.211	0.375/-0.201

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten für **18**, **19a** und **19b**

	18	19a	19b
Empirical formula	C ₅₅ H ₁₁₁ K ₂ O ₁₂ Si ₈	C ₇₂ H ₁₃₂ K ₂ O ₁₂ Si ₈	C ₉₅ H ₁₆₇ K ₃ O ₁₈ Si ₈
	Tm	Tm ₂	Tm ₂
Formula weight	1436.29	1830.56	2277.17
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.38 x 0.38 x 0.22	0.30 x 0.25 x 0.20	0.46 x 0.34 x 0.20
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/n	P-1	P1
a [Å]	17.490(4)	11.117(2)	11.065(2)
b [Å]	17.847(4)	11.692(2)	13.046(3)
c [Å]	26.047(5)	17.276(3)	21.039(4)
α [°]	90	82.71(3)	107.15(3)
β [°]	93.13(3)	86.15(3)	91.31(3)
γ [°]	90	82.70(3)	105.63(3)
V [Å ³]	8119(3)	2206.4(7)	2777.4(10)
Z	4	1	1
Calculated density [gcm ⁻³]	1.175	1.387	1.361
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.358	2.252	1.844
F(000)	3024	948	1188
Θ range	1.37 to 26.34	1.77 to 26.49	1.71 to 26.27
Reflections collected/unique	62271 / 16508	16594 / 8731	22067 / 19727
Completeness to Θ [%]	99.8	95.6	98.3
Data/restraints/parameters	16508 / 26 / 747	8731 / 6 / 445	19727 / 3 / 1153
Goodness of fit on F ²	1,093	1,038	1.074
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0609 wR2 = 0.1708	R1 = 0.0715 wR2 = 0.1770	R1 = 0.0352 wR2 = 0.0844
R indices (all data)	R1 = 0.0685 wR2 = 0.1783	R1 = 0.0870 wR2 = 0.1844	R1 = 0.0375 wR2 = 0.0855
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	2.024/ -1.325	5.187/ -2.409	1.640/ -0.504

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten für **20**, **21** und **22**

	20	21	22
Empirical formula	C ₉₀ H ₁₅₄ Ce ₂ K ₂ O ₁₄ Si ₈	C ₅₃ H ₉₅ CeK ₂ O ₁₂ Si ₄	C ₅₂ H ₁₅₂ B ₄ K ₄ O ₄ Si ₁₆
Formula weight	2043.29	2509.94	1490.82
Temperature [K]	100	100	150
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.37 x 0.26 x 0.22	0.38 x 0.28 x 0.22	0.40 x 0.25 x 0.15
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	Pc	Pbca
a [Å]	13.057(3)	9.3018(13)	14.291(3)
b [Å]	14.966(3)	17.288(3)	26.470(5)
c [Å]	15.668(3)	20.938(6)	51.562(10)
α [°]	95.37(3)	90	90
β [°]	113.07(3)	106.85(3)	90
γ [°]	108.67(3)	90	90
V [Å ³]	2583.0(9)	3222.5(13)	19505(7)
Z	1	2	8
Calculated density [gcm ⁻³]	1.314	1.293	1.015
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.098	0.692	0.411
F(000)	1072	1322	6528
Θ range	1.46 to 26.37	1.56 to 25.00	0.79 to 25.00
Reflections collected/unique	20738 / 10389	22670 / 11073	135913 / 17161
Completeness to Θ [%]	98.4	100	100
Data/restraints/parameters	10389 / 0 / 531	11073 / 78 / 651	17161 / 84 / 912
Goodness of fit on F ²	1.009	1.037	1.221
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0394 wR2 = 0.0840	R1 = 0.1093 wR2 = 0.2153	R1 = 0.1045 wR2 = 0.2082
R indices (all data)	R1 = 0.0493 wR2 = 0.0872	R1 = 0.1549 wR2 = 0.2399	R1 = 0.1301 wR2 = 0.2212
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	1.173/ -0.890	1.901/ -3.015	0.761/ -0.329

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten für **23**, **24** und **25**.

	23	24	25
Empirical formula	$C_{18}H_{58}B_2Si_8$	$C_{30}H_{88}B_2N_2Si_8$	$C_{40}H_{102}B_2K_2O_6Si_8$
Formula weight	520.98	723.36	1003.76
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.44 x 0.16 x 0.16	0.35 x 0.23 x 0.18	0.30 x 0.30 x 0.22
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/c	P2(1)/n
a [Å]	9.2013(18)	26.264(5)	11.807(2)
b [Å]	12.502(3)	9.5377(19)	23.390(5)
c [Å]	15.972(3)	20.802(4)	12.511(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.60(3)	112.26(3)	115.63(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1811.6(6)	4822.6(17)	3115.0(15)
Z	2	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	0.955	0.996	1.070
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.302	0.243	0.341
F(000)	576	1616	1100
Θ range	2.08 to 25.00	0.84 to 25.00	1.74 to 26.38
Reflections collected/unique	12580 / 3179	33399 / 8466	24814 / 6377
Completeness to Θ [%]	100	99.5	100
Data/restraints/parameters	3179 / 0 / 144	8466 / 0 / 398	6377 / 0 / 252
Goodness of fit on F^2	0.997	1.029	1.098
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0957 wR2 = 0.1492	R1 = 0.1389 wR2 = 0.2957	R1 = 0.0819 wR2 = 0.1988
R indices (all data)	R1 = 0.2029 wR2 = 0.1839	R1 = 0.2547 wR2 = 0.3679	R1 = 0.0941 wR2 = 0.2076
Largest diff. peak/hole [$e^- \text{Å}^{-3}$]	0.346/ -0.348	0.862/ -0.672	1.360/ -0.948

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten für **26**, **30** und **31**.

	26	30	31
Empirical formula	$C_{198}H_{438}B_{10}K_{10}Si_{52}Ti$	$C_{16}H_{48}Si_8Sn$	$C_{48}H_{106}KNO_6SiSn$
Formula weight	5066.66	583.95	1232.03
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.44 x 0.22 x 0.18	0.38 x 0.04 x 0.02	0.32 x 0.22 x 0.18
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P1	P-1	P2(1)/c
a [Å]	14.835(3)	9.8295(11)	12.615(3)
b [Å]	21.470(4)	13.9276(13)	25.832(5)
c [Å]	28.542(6)	24.821(3)	24.001(5)
α [°]	109.50(3)	101.216(6)	90
β [°]	93.11(3)	91.136(7)	94.39(3)
γ [°]	97.90(3)	105.998(7)	90
V [Å ³]	8439(3)	3194.4(6)	7798(3)
Z	1	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	0.997	1.214	1.049
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.479	1.102	0.569
F(000)	2726	1224	2632
Θ range	1.02 to 25.00	1.61 to 25.00	1.58 to 25.00
Reflections collected/unique	60723 / 29469	27168 / 11051	55219 / 13706
Completeness to Θ [%]	99.1	98.1	99.9
Data/restraints/parameters	29469 / 1 / 1226	11051 / 0 / 491	13706 / 0 / 508
Goodness of fit on F ²	1.029	1.037	1.065
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.1300 wR2 = 0.3165	R1 = 0.1145 wR2 = 0.2667	R1 = 0.1566 wR2 = 0.3458
R indices (all data)	R1 = 0.2002 wR2 = 0.3573	R1 = 0.1596 wR2 = 0.2825	R1 = 0.2316 wR2 = 0.3890
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	4.358/ -2.896	4.111/ -1.322	2.040/ -3.180

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten für **32**, **33** und **34**

	32	33	34
Empirical formula	C ₂₂ H ₆₃ PSi ₈ Sn	C ₆ H ₁₅ Cl ₂ PSn	C ₃₄ H ₄₈ BF ₁₅ Si ₈ Sn
Formula weight	720.10	307.74	1095.94
Temperature [K]	100	100	120
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.33 x 0.22 x 0.22	0.28 x 0.22 x 0.18	0.35 x 0.10 x 0.10
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n	Pbcn
a [Å]	9.651(2)	11.310(2)	21.3164(4)
b [Å]	21.418(4)	8.9693(18)	25.165(5)
c [Å]	19.324(4)	11.403(2)	19.732(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.84(3)	90.92(3)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3879(2)	1156.6(4)	10585
Z	4	4	8
Calculated density [gcm ⁻³]	1.202	1.767	1.375
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.958	2.751	0.740
F(000)	1488	600	4432
Θ range	1.44 to 26.33	2.52 to 26.36	1.62 to 26.37
Reflections collected/unique	29133 / 7800	7108 / 2313	50224 / 10745
Completeness to Θ [%]	99.0	98.1	99.2
Data/restraints/parameters	7800/0/308	2313 / 0 / 94	10745/0/548
Goodness of fit on F ²	1.18	1.376	1.00
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.104 wR2 = 0.257	R1 = 0.0460 wR2 = 0.0985	R1 = 0.066 wR2 = 0.112
R indices (all data)	R1 = 0.124 wR2 = 0.267	R1 = 0.0480 wR2 = 0.0993	R1 = 0.095 wR2 = 0.121
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	2.70/ -2.40	0.964/ -1.362	1.24/ -0.85

Tabelle 6.10: Kristallographische Daten für **35**, **36** und **37**.

	35	36	37
Empirical formula	$C_{44}H_{102}K_2N_2O_3$ $Si_{14}Sn_2$	$C_{24}H_{69}PSi_8Sn$	$C_{32}H_{88}KNO_2Si_{10}Sn$
Formula weight	1416.12	732.17	957.72
Temperature [K]	100	100	120
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.32 x 0.28 x 0.18	0.37 x 0.31 x 0.21	0.28 x 0.22 x 0.18
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c
a [Å]	12.169(2)	12.122(2)	12.108(2)
b [Å]	17.153(3)	19.136(3)	21.981(4)
c [Å]	20.525(4)	18.629(3)	20.554(4)
α [°]	77.05(3)	90	90
β [°]	88.78(3)	102.855(3)	98.90(3)
γ [°]	74.81(3)	90	90
V [Å ³]	4026.3	4212.8(12)	5404.7(19)
Z	2	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.168	1.154	1.177
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.962	0.885	0.797
F(000)	1476	1560	2048
Θ range	1.26 to 26.31	1.55 to 25.00	1.37 to 25.00
Reflections collected/unique	31213 / 15977	9233 / 6818	38713 / 9518
Completeness to Θ [%]	97.6	91.9	100
Data/restraints/parameters	15977 / 0 / 630	6818 / 0 / 328	9518 / 0 / 448
Goodness of fit on F^2	0.914	1.084	1.380
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0921 wR2 = 0.1906	R1 = 0.0554 wR2 = 0.1274	R1 = 0.0994 wR2 = 0.1711
R indices (all data)	R1 = 0.1859 wR2 = 0.2210	R1 = 0.0685 wR2 = 0.1339	R1 = 0.1139 wR2 = 0.1765
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	1.709/ -1.310	1.837/ -2.224	1.366/ -1.868

Tabelle 6.11: Kristallographische Daten für **38**, **39** und **40**.

	38	39	40
Empirical formula	C ₂₂ H ₆₃ PPbSi ₈	C ₃₂ H ₉₆ Pb ₂ Si ₁₆	C ₃₄ H ₄₈ BF ₁₅ PbSi ₈
Formula weight	790.60	1344.91	1184.44
Temperature [K]	100	110	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.20 x 0.20	0.38 x 0.33 x 0.20	0.36 x 0.26 x 0.12
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)/c	P-1
a [Å]	9.7005(19)	15.913(3)	11.896(2)
b [Å]	21.430(4)	18.062(4)	12.182(2)
c [Å]	19.585(4)	23.793(5)	20.051(4)
α [°]	90	90	81.96(3)
β [°]	104.19(3)	98.49(3)	74.89(3)
γ [°]	90	90	61.25(3)
V [Å ³]	3947.1(14)	6764(2)	2459.1(8)
Z	4	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.330	1.321	1.600
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.569	5.274	3.707
F(000)	1616	2704	1172
Θ range	1.43 to 26.37	1.45 to 25.00	1.05 to 26.37
Reflections collected/unique	30192 / 7995	20053 / 11471	19515 / 9890
Completeness to Θ [%]	99.0	96.3	98.3
Data/restraints/parameters	7995 / 0 / 308	11471 / 0 / 483	9890 / 0 / 548
Goodness of fit on F ²	1.063	0.899	1.037
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0583 wR2 = 0.1594	R1 = 0.0695 wR2 = 0.1700	R1 = 0.0485 wR2 = 0.1129
R indices (all data)	R1 = 0.0634 wR2 = 0.1614	R1 = 0.1077 wR2 = 0.1884	R1 = 0.0562 wR2 = 0.1163
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	4.995/ -4.551	2.202/ -1.937	4.362/-1.771

Tabelle 6.12: Kristallographische Daten für **41**, **42** und **43**.

	41	42	43
Empirical formula	C ₃₂ H ₇₃ PSi ₈ SnTi	C ₃₂ H ₇₃ PSi ₈ SnZr	C ₃₂ H ₇₃ HfPSi ₈ Sn
Formula weight	880.18	923.50	1010.78
Temperature [K]	100	120	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.34 x 0.25 x 0.20	0.38 x 0.22 x 0.20	26 x 0.22 x 0.14
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a [Å]	11.937(2)	11.970(2)	11.903(2)
b [Å]	12.301(3)	12.369(3)	12.278(3)
c [Å]	19.403(4)	19.643(4)	19.495(4)
α [°]	84.41(3)	84.07(3)	84.47(3)
β [°]	84.81(3)	84.17(3)	84.22(3)
γ [°]	66.45(3)	66.45(3)	66.37(3)
V [Å ³]	2595.2(9)	2645.9(9)	2592.0(9)
Z	2	2	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.126	1.159	1.301
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.869	0.898	2.719
F(000)	928	964	960
Θ range	1.06 to 26.32	1.86 to 26.37	1.81 to 26.36
Reflections collected/unique	20612 / 10390	21156 / 10660	20260 / 10314
Completeness to Θ [%]	98.3	98.4	97.4
Data/restraints/parameters	10390 / 0 / 407	10660 / 0 / 407	10314 / 0 / 401
Goodness of fit on F ²	1.059	1.029	1.021
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0347 wR2 = 0.0891	R1 = 0.0569 wR2 = 0.1250	R1 = 0.0647 wR2 = 0.1432
R indices (all data)	R1 = 0.0411 wR2 = 0.0921	R1 = 0.0767 wR2 = 0.1321	R1 = 0.0939 wR2 = 0.1525
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	1.182/ -0.610	1.595/ -1.085	2.873/ -2.755

Tabelle 6.13: Kristallographische Daten für **44**, **45** und **46**.

	44	45	46
Empirical formula	C ₃₂ H ₇₃ PPbSiTi	C ₃₂ H ₇₂ PPbSi ₈ Zr	C ₃₂ H ₇₃ HfPPbSi ₈
Formula weight	968.68	1011.00	1099.27
Temperature [K]	100	118	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.42 x 0.28 x 0.28	0.38 x 0.22 x 0.16	0.40 x 0.20 x 0.18
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a [Å]	11.950(2)	11.983(2)	11.960(2)
b [Å]	12.274(3)	12.362(3)	12.314(3)
c [Å]	19.463(4)	19.723(4)	19.595(4)
α [°]	84.78(3)	84.33(3)	84.66(3)
β [°]	84.62(3)	84.13(3)	84.17(3)
γ [°]	66.66(3)	66.64(3)	66.45(3)
V [Å ³]	2605.0(9)	2662.7(10)	2627.5(9)
Z	2	2	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.235	1.261	1.389
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	3.613	3.581	5.405
F(000)	992	1026	1092
Θ range	1.86 to 26.37	1.86 to 26.00	1.86 to 25.00
Reflections collected/unique	20869 / 10478	20753 / 10321	19003 / 9187
Completeness to Θ [%]	98.3	98.6	99.3
Data/restraints/parameters	10478 / 0 / 407	10321 / 30 / 407	9187 / 24 / 407
Goodness of fit on F ²	1.061	1.048	1.135
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0410 wR2 = 0.1053	R1 = 0.0939 wR2 = 0.2090	R1 = 0.0893 wR2 = 0.1812
R indices (all data)	R1 = 0.0448 wR2 = 0.1088	R1 = 0.1243 wR2 = 0.2241	R1 = 0.1180 wR2 = 0.1936
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	2.499/ -1.293	3.677/ -3.829	4.139/ -5.260

Tabelle 6.14: Kristallographische Daten für **49**, **51** und **53**.

	49	51	53
Empirical formula	$C_{58}H_{134}NSi_{18}Sn_2$	$C_{20}H_{36}Cl_2MgNO$	$C_{42}H_{72}P_2PtSi_8Sn$
	Ti ₂	Si ₂ Ti	
Formula weight	1684.46	505.79	1177.44
Temperature [K]	100	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.36 x 0.30 x 0.21	0.34 x 0.20 x 0.20	0.38 x 0.28 x 0.26
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P2(1)/c	P2(1)2(1)2(1)	P-1
a [Å]	25.784(5)	10.720(2)	12.112(2)
b [Å]	27.759(6)	11.509(2)	13.471(3)
c [Å]	13.721(3)	21.104(4)	19.519(4)
α [°]	90	90	74.90(3)
β [°]	103.55(3)	90	75.07(3)
γ [°]	90	90	87.46(3)
V [Å ³]	9547(3)	2603.7(9)	2770.1(10)
Z	4	4	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.172	1.290	1.317
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.934	0.661	3.013
F(000)	3540	1068	1188
Θ range	1.09 to 26.37	2.02 to 26.36	1.12 to 26.67
Reflections collected/unique	76148 / 19464	18418 / 5287	23956 / 12194
Completeness to Θ [%]	99.6	99.6	97.2
Data/restraints/parameters	19464 / 0 / 768	5287 / 0 / 260	12194 / 0 / 503
Goodness of fit on F ²	0.997	1.146	0.954
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0737 wR2 = 0.1345	R1 = 0.0429 wR2 = 0.0942	R1 = 0.0779 wR2 = 0.1739
R indices (all data)	R1 = 0.1293 wR2 = 0.1520	R1 = 0.0466 wR2 = 0.0957	R1 = 0.1149 wR2 = 0.1900
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	1.080/ -0.715	0.525 / -0.233	4.103/ -2.469

Tabelle 6.15: Kristallographische Daten für **56**, **57** und **58**.

	56	57	58
Empirical formula	C ₄₂ H ₇₂ P ₂ PdSi ₈ Sn	C ₄₄ H ₇₈ P ₂ PdSi ₈ Sn	C ₃₀ H ₈₄ NiP ₂ Si ₈ Sn
Formula weight	1088.75	1118.81	909.03
Temperature [K]	200	110	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.32 x 0.28 x 0.21	0.26 x 0.26 x 0.17	0.38 x 0.24 x 0.24
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/n	P2(1)/c
a [Å]	12.226(2)	13.201(3)	13.447(3)
b [Å]	13.613(3)	21.731(4)	17.291(4)
c [Å]	20.105(4)	19.717(4)	21.445(4)
α [°]	71.61(3)	90	90
β [°]	74.94(3)	97.37(3)	93.93(3)
γ [°]	87.72(3)	90	90
V [Å ³]	3062.9(10)	5609.3(19)	4974.6(17)
Z	2	4	4
Calculated density [gcm ⁻³]	1.181	1.325	1.214
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.934	1.021	1.156
F(000)	1124	2320	1936
Θ range	1.11 to 25.00	1.40 to 26.58	1.51 to 26.37
Reflections collected/unique	22045 / 10701	44697 / 11625	38957 / 10165
Completeness to Θ [%]	99.2	99.2	99.9
Data/restraints/parameters	10701 / 0 / 503	11625 / 0 / 523	10165 / 0 / 403
Goodness of fit on F ²	1.109	1.269	1.367
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0977 wR2 = 0.2212	R1 = 0.0510 wR2 = 0.1042	R1 = 0.0885 wR2 = 0.1630
R indices (all data)	R1 = 0.1293 wR2 = 0.2371	R1 = 0.0559 wR2 = 0.1063	R1 = 0.0975 wR2 = 0.1669
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	3.763/ -2.050	1.447/ -0.662	1.723/ -1.350

Tabelle 6.16: Kristallographische Daten für **59**, **60** und **61**.

	59	60	61
Empirical formula	C ₄₆ H ₁₂₆ Au ₂ N ₂ P ₂ Si ₁₆ Sn ₂	C ₅₄ H ₉₉ P ₃ Pd	C ₂₇ H ₅₄ KNPSi ₂
Formula weight	1850.18	947.64	518.96
Temperature [K]	180	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.35 x 0.26 x 0.24	0.27 x 0.24 x 0.14	0.31 x 0.27 x 0.16
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal	Triclinic
Space group	P2(1)/c	P6(3)	P-1
a [Å]	32.214(6)	13.960(2)	9.5396(19)
b [Å]	12.094(2)	13.960(2)	13.153(3)
c [Å]	23.532(5)	18.694(4)	13.704(3)
α [°]	90	90	72.31(3)
β [°]	109.54(3)	90	80.45(3)
γ [°]	90	120	72.54(3)
V [Å ³]	8639(3)	3155.0(9)	1557.5(5)
Z	4	2	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.422	0.998	1.107
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.243	0.398	0.314
F(000)	3712	1028	570
Θ range	1.73 to 26.38	1.68 to 26.37	1.56 to 26.34
Reflections collected/unique	67557 / 17581	19718 / 2222	12499 / 6235
Completeness to Θ [%]	99.5	99.8	98.4
Data/restraints/parameters	17581 / 0 / 669	2222 / 0 / 111	6235 / 0 / 326
Goodness of fit on F ²	1.040	1.449	1.040
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0632 wR2 = 0.1659	R1 = 0.0845 wR2 = 0.1777	R1 = 0.0505 wR2 = 0.1155
R indices (all data)	R1 = 0.0851 wR2 = 0.1780	R1 = 0.0857 wR2 = 0.1783	R1 = 0.0620 wR2 = 0.1210
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	11.429/ -1.526	1.338/ -2.624	0.546 / -0.209

Tabelle 6.17: Kristallographische Daten für **62** und **63**.

	62	63
Empirical formula	$C_{31}H_{93}N_{si_{14}}Sn$	$C_{56}H_{144}K_2N_4O_{12}Si_{16}Sn_2$
Formula weight	992.01	1830.77
Temperature [K]	100	100
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073
Crystal size [mm]	0.40 x 0.20 x 0.16	0.36 x 0.28 x 0.22
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
a [Å]	9.7284(19)	13.814(3)
b [Å]	15.893(3)	17.142(3)
c [Å]	21.725(4)	22.527(5)
α [°]	79.04(3)	88.77(3)
β [°]	77.25(3)	87.78(3)
γ [°]	89.39(3)	68.16(3)
V [Å ³]	3214.7(11)	4947.4(17)
Z	2	2
Calculated density [gcm ⁻³]	1.025	1.229
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.677	0.828
F(000)	1064	1932
Θ range	0.98 to 26.36	0.90 to 26.37
Reflections collected/unique	25801 / 12935	39791 / 19921
Completeness to Θ [%]	98.5	98.5
Data/restraints/parameters	12935 / 0 / 455	19921 / 0 / 862
Goodness of fit on F ²	1.068	1.115
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0984 wR2 = 0.2582	R1 = 0.0986 wR2 = 0.1757
R indices (all data)	R1 = 0.1203 wR2 = 0.2766	R1 = 0.1512 wR2 = 0.1962
Largest diff. peak/hole [e ⁻ Å ⁻³]	8.162 / -2.024	1.582 / -0.804

6.2 Lebenslauf

Henning Arp,

geboren am 28.11.1979 in Mülheim an der Ruhr.

- 1986 – 1990 Katholische Grundschule Rheidt, Niederkassel
- 1990 – 1994 Kopernikus Gymnasium Lülsdorf, Niederkassel
- 1994 – 1999 Ernst-Moritz-Arndt Gymnasium, Bonn
- Juni 1999 Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
- 1999 – 2000 Wehrdienst im Wachbataillon BMVg, Siegburg
- 2000 – 2003 Grundstudium an der Rheinischen Friedrich – Wilhelms Universität, Bonn
- Sept. 2003 Vordiplom
- 2003 – 2007 Hauptstudium an der Rheinischen Friedrich- Wilhelms Universität, Bonn
- Sept. 2007 Diplom, Titel der Diplomarbeit: Auf dem Weg zu Ylidin-Komplexen des Tantal. Betreuer: Prof. Dr. A. Filippou.
- 2007 – 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bonn
- 2009 – 2012 Wissenschaftlicher Projektmitarbeiter und Dissertant an der Technischen Universität Graz.

6.3 Wissenschaftliche Beiträge

6.3.1 Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, „The quest for silylhydroboranes: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiBH}_2$ “, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9270.
2. H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, „A cyclic disilylated stannylene: Synthesis, dimerization and adduct formation“, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5632.

6.3.2 Beiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen

1. M. Zirngast, H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, „Disilylated group 4 metallocenes in the oxidation state +3“, 5th European Silicon Days, Wien, 2009 (Poster)
2. J. Baumgartner, H. Arp, C. Marschner, „Synthesis and structures of oligosilylboranates“, 239th ACS National Meeting, San Francisco, 2010 (Poster)
3. H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, „Gruppe 4-Metallocene in der Oxidationsstufe +3“, Workshop Anorganische Chemie in Österreich, Linz, 2010 (Vortrag)
4. H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, „Chemistry of cyclic bisilylated stannylenes“, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Graz, 2010 (Poster).
5. H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, „Synthesis of Palladium- and Platinum Silastannene complexes“, 16th International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, 2011 (Vortrag).
6. H. Arp, C. Marschner, K. Rasmussen, P. Zark, T. Müller, J. Baumgartner, „Synthesis of Disilylated group 4 metallocenes in the oxidation state +3“, 16th International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, 2011 (Poster).
7. C. Marschner, H. Arp, J. Baumgartner, T. Müller, „Coordination chemistry of bis(silyl)substituted stannylenes and plumblyenes“, 16th International Symposium on Silicon Chemistry, Hamilton, 2011 (Vortrag, gehalten von C. Marschner).